Elaboration de céramiques pour prothèses dentaires usinées

Daniel Merle

▶ **To cite this version:**

Daniel Merle. Elaboration de céramiques pour prothèses dentaires usinées : Pas de sous-titre. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995. Français. NNT : . tel-01167260

HAL Id: tel-01167260

https://hal-emse.ccsd.cnrs.fr/tel-01167260

Submitted on 24 Jun 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
des MINES de SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE de GRENOBLE

N° d'ordre :134 TD

THESE

Présentée par

Daniel MERLE

ingénieur de l'ENSCI (Limoges)

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Eienne

spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Elaboration de céramiques pour prothèses dentaires usinées

soutenue à Saint-Etienne le 04 Décembre 1995

Composition du Jury

Président	M. CAILLET	Directeur de Recherches ENSEEG, Saint-Martin d'Hères
Rapporteurs	Messieurs	
	J.F. BAUMARD	Professeur, ENSCI Limoges
	D. TREHEUX	Professeur, Ecole Centrale de Lyon
Examinateurs	M. P. EXBRAYAT	Maître de Conférences, Faculté d'Ontologie de Lyon
	MME D. GOEURIOT	Maître de Recherches, ENSMSE
	M. F. THEVENOT	Directeur de Recherches, ENSMSE
Invité	M. O. BOUQUIN	Docteur, CTD Isolantite, Courtenay

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
des MINES de SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE de GRENOBLE

N° d'ordre :134 TD

THESE

Présentée par

Daniel MERLE

ingénieur de l'ENSCI (Limoges)

pour obtenir le titre de

DOCTEUR

de l'Institut National Polytechnique de Grenoble
et de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Eienne

spécialité : Sciences et Génie des Matériaux

Elaboration de céramiques pour prothèses dentaires usinées

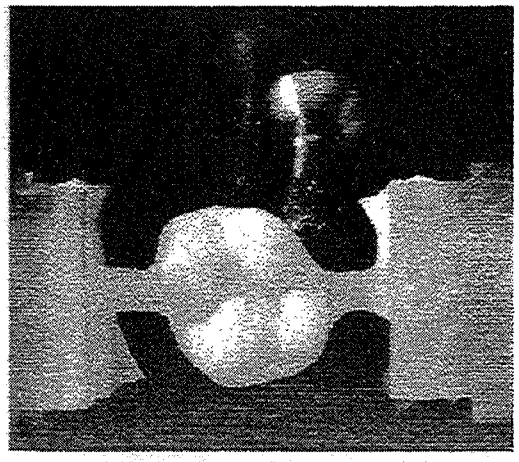
soutenue à Saint-Etienne le 04 Décembre 1995

Composition du Jury

Président	M. CAILLET	Directeur de Recherches ENSEEG, Saint-Martin d'Hères
Rapporteurs	Messieurs	
	J.F. BAUMARD	Professeur, ENSCI Limoges
	D. TREHEUX	Professeur, Ecole Centrale de Lyon
Examinateurs	M. P. EXBRAYAT	Maître de Conférences, Faculté d'Ontologie de Lyon
	MME D. GOEURIOT	Maître de Recherches, ENSMSE
	M. F. THEVENOT	Directeur de Recherches, ENSMSE
Invité	M. O. BOUQUIN	Docteur, CTD Isolantite, Courtenay

ELABORATION DE CERAMIQUES

POUR PROTHESES DENTAIRES USINEES



SOMMAIRE

INTRODUCTION ---- 1

A LES CERAMIQUES DENTAIRES ---- 3

I LES VITROCERAMIQUES DENTAIRES ---- 4
I-1 LES VITROCERAMIQUES ---- 4
I-2 LES DIFFERENTES VITROCERAMIQUES DENTAIRES 4
I-2-a le système K_2O-Al_2O_3-SiO_2 ---- 4
I-2-b le système SiO_2-K_2O-MgO-MgF_2 ---- 6
I-2-c le système CaO-P_2O_5-SiO_2-MgO ---- 7
I-3 ELABORATION DE COURONNES DENTAIRES EN VITROCERAMIQUE ---- 8
I-3-a le modelage ---- 8
I-3-b le coulage à chaud sous pression ---- 8
I-3-c le coulage à chaud par centrifugation ---- 9

II LES AUTRES CERAMIQUES DENTAIRES 9
II-1 LES PORCELAINES ALUMINEUSES ---- 9
II-2 LE CERESTORE ---- 9
II-2-a composition et mise en oeuvre ---- 10
II-2-b propriétés ---- 10
II-3 LE SLIP CASTING ---- 10
II-3-a composition et mise en oeuvre ---- 11
II-3-b propriétés ---- 11

III BIBLIOGRAPHIE 11

B POSITION DE L'ETUDE : PROBLEME D'UN MATERIAU ADAPTE A LA CFAO DENTAIRE ---- 14

I LA CFAO DENTAIRE ---- 14
I-1 PRINCIPE ---- 14
I-1-a La saisie d'information ou prise d'empreinte ---- 14
I-1-b Traitement des données et conception assistée par ordinateur de la couronne ---- 14
I-1-c L'usinage 15

II LES DIFFERENTS SYSTEMES ---- 15

III LES CERAMIQUES DENTAIRES FACE A L'USINAGE DE LA CFAO ---- 15
III-1 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ---- 15
III-1-a Matériaux DUCERA, IVOCLAR et OPTEC ---- 16
III-1-b Le DICOR ---- 16
III-2 PROPRIETES MECANIQUES ---- 17
III-3 OBSERVATIONS DES COURONNES USINEES 17

IV CHOIX DU MATERIAU ET PRESENTATION DE L'ETUDE ---- 18
IV-1 CERAMIQUE POLYCRISTALLINE ---- 18
IV-2 L'ENSTATITE ---- 19
IV-3 L'ETUDE ---- 19

V BIBLIOGRAPHIE ---- 19

C MATERIAU A BASE D'ENSTATITE ---- 20

I LE TALC ---- 20
I-1 ORIGINE ---- 20
I-2 STRUCTURES ET PROPRIETES ---- 20
I-3 TALCS UTILISES POUR L'ETUDE ---- 21

II OBTENTION DE L'ENSTATITE PAR DESHYDRATATION DU TALC ---- 21
II-1 NECESSITE DE DESHYDRATER LE TALC POUR NOTRE ETUDE ---- 22
II-2 DETERMINATION DES CYCLES DE DESHYDRATATION ---- 23

III LE POLYMORPHISME DE L'ENSTATITE ---- 23
III-1 LES FORMES POLYMORPHIQUES DE L'ENSTATITE ---- 23
III-2 STABILITE RELATIVE DES FORMES POLYMORPHIQUES DE L'ENSTATITE - 24

IV LES FORMES POLYMORPHIQUES AU COURS DE L'ELABORATION ---- 25
IV-1 LA DESHYDRATATION ---- 25
IV-2 L'ATTRITION ---- 25
IV-3 LE FRITTAGE 28
IV-3-a Caractérisation dilatomètrique - corrélation avec la DRX ---- 29

V CHOIX DES CONDITIONS DE FRITTAGE ---- 31
V-1 TEMPERATURES DE FRITTAGE ---- 31
V-2 DESCRIPTION DES MICROSTRUCTURES DES MATERIAUX OPTIMISES ---- 31
V-2-a Anisotropie - analyse par DRX ---- 31
V-2-b microstructure des matériaux optimisés ---- 32

VI- CARACTERISATION MECANIQUE 33
VI-1 MESURE DE LA TENACITE ---- 34
VI-2 RESULTATS ---- 36

VII CONCLUSIONS ---- 37

VIII BIBLIOGRAPHIE ---- 38

D LES "STEATITES DENTAIRES" ---- 40

I LA PHASE LIQUIDE ---- 40
I-1 CHOIX DES COMPOSITIONS ---- 40
I-2 PREPARATION DES POUDRES DE VERRE ---- 41
I-3 COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA POUDRE DE VERRE ---- 41

II LES "STEATITES DENTAIRES" ---- 43
II-1 REACTIVITE 15M1/VERRES ---- 43
II-2 CONDITIONS DE FRITTAGE ---- 45
II-2-a Influence des verres sur la transformation OE ⇨ PE 45
II-2-b Influence des verres sur la vitesse de frittage ---- 47

III CONDITIONS DE FRITTAGE ---- 49
III-1 TEMPERATURES DE FRITTAGE ET DESCRIPTION DES MICROSTRUCTURES OPTIMISEES ---- 49
III-2 PHASES PRESENTES ---- 51

IV PROPRIETES MECANIQUES ---- 52
IV-1 LES "STEATITES DENTAIRES" ---- 52
IV-2 COMPOSITES 15M1-SSC1-5%pds CPA2 ---- 53

V CONCLUSIONS ---- 54

VI BIBLIOGRAPHIE ---- 54

E L'USINABILITE ---- 56

I L'ABRASION [MAT85] ---- 56
I-1 USURE PAR ABRASION ---- 56
I-2 ABRASION DES MATERIAUX PRESENTANT UNE CERTAINE FRAGILITE - CONSIDERATIONS STATIQUES ---- 56
I-3 INFLUENCE DE LA FORME DE L'INDENTEUR ---- 57
I-3-a Indenteur à petit rayon de courbure [LAW75] ---- 58
I-3-b Indenteur à grand rayon de courbure 58
I-4 ABRASION DES MATERIAUX PRESENTANT UNE CERTAINE FRAGILITE - CONSIDERATIONS DYNAMIQUES ---- 59

II LE MONTAGE D'USINAGE ---- 60
II-1 LES PARAMETRES DE L'USINAGE ---- 60
II-2 LE MONTAGE ---- 60
II-3 PRINCIPE DU TEST - MODE OPERATOIRE ---- 62
II-4 ECHANTILLONS ET OUTILS ---- 63

III RESULTATS ---- 63
III-1 LES MATERIAUX A BASE D'ENSTATITE ET LES VITROCERAMIQUES DENTAIRES 63
III-2 INFLUENCE DE L'AJOUT DE VERRE - USINABILITE DE L'ALUMINE ---- 65

IV OBSERVATIONS MEB ---- 66

V CONCLUSIONS ---- 68

VI BIBLIOGRAPHIE ---- 69

CONCLUSION ---- 70

FICHE DE CODES DETACHABLE

Signification des codes utilisés dans le manuscrit.

Chapitre	Code	Signification
C	15M0	Talc 15M00 déshydraté, attrité 0.5h
	15M1	Talc 15M00 déshydraté, attrité 1h
	15M4	Talc 15M00 déshydraté, attrité 4h
	SSC0	Talc SS-C déshydraté, attrité 0.5h
	SSC1	Talc SS-C déshydraté, attrité 1h
	SSC4	Talc SS-C déshydraté, attrité 4h
D	CPA	Verre 80% mol. (CaO-P_2O_5)-20%mol. $AlPO_4$
	CPA2	97.5% pds. CPA + 2.5% Al_2O_3
	CPA5	95% pds. CPA + 5% Al_2O_3
	15MO5	15M1 + 5% pds. CPA
	15MO10	15M1 + 10% pds. CPA
	15MO15	15M1 + 15% pds. CPA
	15M25	15M1 + 5% pds. CPA2
	15M210	15M1 + 10% pds. CPA2
	15M215	15M1 + 15% pds. CPA2
	15M55	15M1 + 5% pds. CPA5
	15M510	15M1 + 10% pds. CPA5
	15M515	15M1 + 15% pds. CPA5

INTRODUCTION

Les prothèses dentaires, et plus particulièrement **les couronnes, existent depuis plusieurs décennies voire siècles**. Elles étaient, et sont toujours, élaborées par modelage au pinceau sur chape métallique ou céramique, coulage à chaud sous pression d'alliages précieux ou de verre basse fusion que l'on recristallise etc...

Depuis dix ans, l'idée d'un système de Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur (CFAO) pour la fabrication de couronnes, "inlays", "onlays" et facettes a fait son chemin puisque plusieurs systèmes ont vu le jour de par le monde. Si cette technique semble attrayante, il reste à résoudre le problème du matériau. En effet, le **développement** de ce procédé a surtout concerné le côté **technique** soit : la prise d'empreinte, le tracé de la prothèse et la technique d'usinage, **aux détriments de la mise au point d'une céramique usinable**. Effectivement, s'il est relativement facile d'usiner de la résine ou du métal, le caractère fragile et la grande dureté des céramiques en font, pour ce procédé, un candidat à faible potentiel. Pourtant, quelle que soit la technique d'élaboration des prothèses, les **céramiques sont très prisées par les patients** pour leurs côtés esthétique et biocompatible.

Une céramique adaptée à la CFAO dentaire est donc un passage obligé pour l'essor de ce procédé. C'est ce que la société **SOPHA-BIOCONCEPT** avait conclu et ce qui l'avait incitée à financer cette étude. En effet, cette société fabriquait et commercialisait des machines de CFAO dentaire pour l'usinage de couronnes en résine, titane ou céramique. Elle rencontrait de nombreux problèmes avec ce dernier matériau.

Bien sûr, de **nombreux matériaux céramiques pour le dentaire existent sur le marché**, mais ces matériaux ont été développés pour d'autres techniques et sont soit des vitrocéramiques, soit des céramiques à base d'alumines frittées ou infiltrées avec des verres basse fusion. **Dans un premier temps, nous avons jaugé le potentiel de certaines de ces céramiques, choisies par SOPHA-BIOCONCEPT**, comme le DICOR-MGC (CORNING), DUCERA, IVOCLAR et OPTEC. Tous ces matériaux sont des vitrocéramiques que nous avons caractérisées (microstructure et propriétés mécaniques) avant de les soumettre à la partie usinage de la CFAO dentaire. Les **couronnes usinées ont été observées. Cette expertise (chapîtres A et B) nous a guidé quant au cahier des charges du matériau à développer : ténacité plus élevée que celui des vitrocéramiques (0,8MPa$\sqrt{m}$) et une structure cristallographique en feuillets ou chaînes. Notre choix s'est alors porté sur l'enstatite ($MgSiO_3$), mise en forme par métallurgie des poudres**.

L'enstatite est le **constituant principal des stéatites** (enstatite avec flux vitreux) utilisées pour la fabrication d'isolateurs hautes fréquences. L'enstatite peut être **obtenue simplement par déshydratation du talc ($4SiO_2$-$3MgO$-H_2O)** ce qui nous permet d'avoir **deux morphologies de grains (lamellaires ou équiaxes)** selon que la génèse du talc se soit produite à haute ou basse pression. Jusque dans les années 60, de nombreux problèmes rencontrés lors de la fabrication d'isolateurs en stéatite ont fait que ce matériau, et surtout la phase enstatite, fut très étudiée du point de vue cristallographique, ce qui permit de mettre en évidence **le polymorphisme de cette céramique** avec les problèmes que cela pose (chapître C). Si bon nombre de publications concernent ce comportement, le frittage de l'enstatite seule n'a, à notre connaissance, pas été abordé. Nous allons donc étudier dans un premier temps la **faisabilité de préformes frittées à base d'enstatite obtenues par déshydratation de talcs, en fonction de la morphologie et de la taille des grains**. Les échantillons obtenus seront **caractérisés pour déterminer si leurs propriétés les rendent intéressants pour l'application dentaire**, et ce, en comparaison des céramiques dentaires expertisées et des propriétés obtenues sur d'autres matériaux (par recherche bibliographique).

Cette première étude nous a permis de choisir la microstructure de l'échantillon à base d'enstatite qui offre le meilleur compromis sur les propriétés mécaniques (notamment la résistance à la flexion et la ténacité). A partir de là, nous avons **ajouté une seconde phase à l'enstatite pour deux raisons : avoir un frittage en phase liquide qui abaisserait la température de frittage et augmenterait l'esthétique du matériau.** Nous appellerons cette famille de matériaux **les "stéatites dentaires"**. L'idéal serait d'avoir **un verre biocompatible qui ne détériore pas les propriétés mécaniques**. Nous avons donc choisi des **verres de compositions issues du système CaO-P_2O_5-$AlPO_4$-Al_2O_3** car en plus d'être **biocompatibles**, ces verres **recristallisent partiellement au refroidissement**. L'ajout d'Al_2O_3 nous permettra de faire varier la viscosité du verre. Nous avons étudié l'**influence du taux et de la composition du verre ajouté sur la température de frittage, la microstructure et les propriétés mécaniques (chapître D).**

Une fois les matériaux à base d'enstatite et les "stéatites dentaires" optimisés, nous avons **comparé leur usinabilité** à celle des vitrocéramiques dentaires observées en début d'étude. Notre collaboration avec SOPHA-BIOCONCEPT ayant été stoppée par la mise en faillite de la société, et ce après l'expertise initiale et initiatrice du développement du matériau, nous n'avons pas pu tester les matériaux sur le système réel. De toutes façons, ce test grandeur nature aurait pris trop de temps, et la nécessité d'un test plus rapide serait apparue. C'est pour cela que nous avons mis au point **un montage d'usinage simple** qui nous permet de reproduire les conditions réelles. Nous usinons des rainures à l'aide de microfraises diamantées. La **mesure du temps d'usinage associée à l'observation de l'état d'écaillage des traces nous permet de comparer les différents matériaux en terme d'usinabilité (chapître E).**

A LES CERAMIQUES DENTAIRES

L'idée d'utiliser la céramique comme matériau dentaire est attribuée à DUCHATEAU [BEH90], chimiste français, en 1776. C'est DUBOIS DE CHERMANT, dentiste parisien qui développe cette idée et c'est en 1788 qu'il confectionne la première couronne minérale.

Au début du siècle, LAND a présenté la couronne "jacket" en céramique pour la restauration de dents fortement altérées. Ce type de prothèses était largement répandu jusqu'à l'arrivée, dans les années 60, des systèmes céramo-métalliques. L'importance de l'aspect esthétique alliée à l'apparition de nouveaux matériaux fait qu'au début des années 80, la couronne toute céramique a connu un nouvel essor. Elle permet, en effet, d'éliminer les problèmes liés aux prothèses céramo-métalliques :

- masse grise transparaissant à travers la couronne
- corrosion métallique et allergie en milieu buccal
- effets de pile dus au bimétallisme (présence en bouche de métaux de potentiels différents).

Un matériau dit esthétique doit avoir les caractéristiques suivantes :

- reproduire parfaitement la couleur, la translucidité et l'indice de réfraction de la dent
- reproduire la forme de la dent (couronne)
- résister aux contraintes occlusales
- avoir une finition de surface qui empêche l'attaque des bactéries
- être biocompatible
- avoir un coût limité.

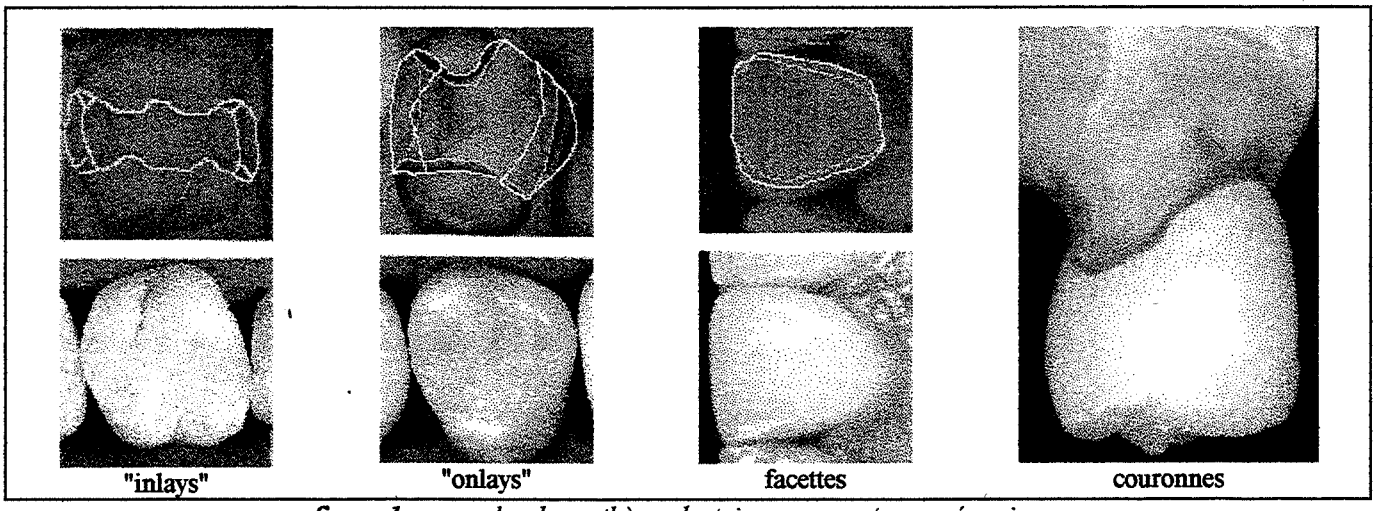


figure 1 : *exemples de prothèses dentaires apparentes en céramiques.*

Si la plupart des céramiques répondent à ces exigences, leur faiblesse reste la fragilité : elles sont sensibles à la fissuration. Malgré cela, les céramiques sont de plus en plus utilisées en odontologie pour de nombreux types de prothèses (figure 1) où l'esthétique est importante. Les nouvelles céramiques cherchent donc à allier la biocompatibilité et le potentiel esthétique des céramiques classiques tout en réduisant leur fragilité. La recherche est donc axée sur le renfort de ces matériaux pour augmenter principalement leur ténacité mais aussi le développement de matériaux adaptés aux nouvelles techniques comme, par exemple, le CAD-CAM. Pour le premier point deux voies ont été largement étudiées :

- une matrice vitreuse contenant une forte proportion de cristaux (les vitrocéramiques)
- **l'obtention de céramiques polycristallines servant d'infrastructure rigide comme les chapes métalliques (base alumine ou autre).**

✓Le second point sera largement développé dans les chapitres suivants puisqu'il constitue la motivation de cette étude.

I LES VITROCERAMIQUES DENTAIRES

I-1 LES VITROCERAMIQUES

Aboutissement des recherches de STOOKEY (CORNING) [DEG87], les vitrocéramiques sont des matériaux obtenus par dévitrification contrôlée d'un verre. Les verres sont fondus, mis en forme puis recristallisés par un traitement thermique approprié. Pour que la "céramisation" soit optimale, il convient au préalable de nucléer au maximum pour développer des cristaux fins, orientés aléatoirement dans une matrice vitreuse sans pore ni microfissure [BEA89].

Ces matériaux, par leur composition et leur microstructure, ont certains avantages :
- facilité de formage
- possibilité d'examiner la présence de défauts par transparence avant recristallisation
- propriétés uniformes et reproductibles
- possibilité d'obtenir des propriétés uniques résultant du matériau recristallisé (transparence, dilatation thermique nulle...)
- absence de porosité
- possibilité de renfort par précontraintes

mais subsistent quelques inconvénients :
- compositions réduites aux systèmes donnant des verres
- coût de production élevé pour de petites quantités

I-2 LES DIFFERENTES VITROCERAMIQUES DENTAIRES

I-2-a le système K_2O-Al_2O_3-SiO_2

Il y a environ 30 ans, WEINSTEIN introduit les premiers systèmes céramo-métalliques dans le domaine de la prothèse dentaire [TUC91]. Cette technique a connu, pendant 20 ans, une grande diffusion non seulement due à l'originalité de l'infrastructure mais aussi à son grand potentiel esthétique vis à vis des couronnes métalliques. Pour pouvoir associer ces deux matériaux, il faut que leurs coefficients de dilatation thermique soient en accord pour éviter l'écaillage ou le tressaillage de la couche céramique lors du refroidissement.

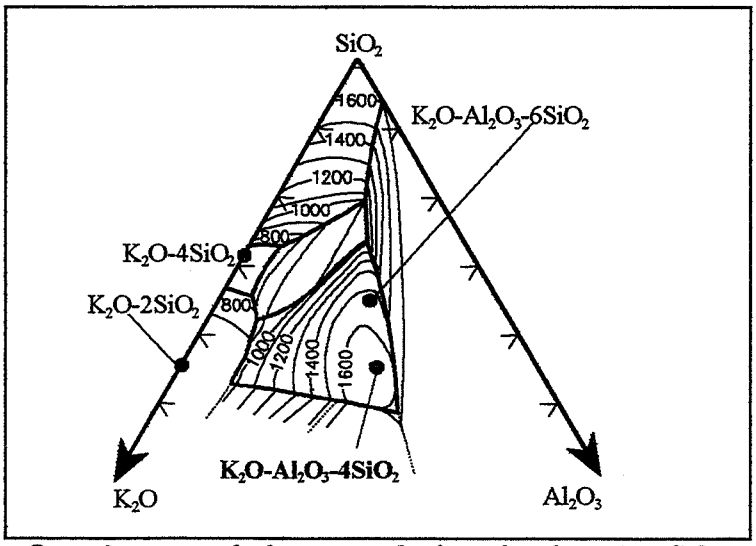


figure 2 : portion du diagramme de phase dans le système SiO_2-Al_2O_3-K_2O [ROD86].

Le coefficient de dilatation thermique élevé (environ de 15.10^{-6} °C^{-1} entre 20 et 500°C) que doit avoir la céramique, pour être compatible avec les alliages métalliques, est obtenu grâce à la leucite (K_2O-Al_2O_3-$4SiO_2$). En effet, que ce soit la forme haute température (cubique) ou basse température (quadratique), le coefficient de dilatation de ces cristaux se situe entre 15 et 20.10^{-6} °C^{-1}. Si l'on disperse cette phase dans une matrice vitreuse, le matériau final aura le bon coefficient de dilatation (réglable par le taux de cristaux) suivant l'alliage, et conservera ses qualités esthétiques. La leucite peut être développée in-situ dans des verres de compositions issues du diagramme de phases du système K_2O-Al_2O_3-SiO_2 (figure 2).

Devant la demande de plus en plus croissante de prothèses céramo-céramiques dont le potentiel esthétique est très important, la leucite fut alors considérée comme un renfort dispersé dans une matrice vitreuse [BEH90].

I-2-a-1 Obtention de la leucite

La recristallisation des verres dans le système K_2O-Al_2O_3-SiO_2 se produit dans un domaine de composition limité. La vitesse de recristallisation est très lente et il est nécessaire de parvenir à une optimisation en ce qui concerne les agents nucléants, la composition des verres et le traitement thermique.

Une étude menée par ROUFF, HERMANSSON et CARLSSON [ROU78] sur des mélanges élaborés à partir d'oxydes et de carbonates (K_2CO_3, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2...) a montré la nécessité d'utiliser des agents nucléants et que, dans ce rôle, TiO_2 était le plus performant. Ces observations ont été faites sur des poudres. Lorsque les auteurs ont voulu recristalliser des échantillons massifs, ils ont constaté que la recristallisation n'était effective qu'en surface et que seuls les échantillons de faible épaisseur recristallisaient dans tout le volume. Des fondants doivent être ajoutés pour abaisser la viscosité et faciliter la recristallisation. Pour des pièces massives le temps de céramisation doit être beaucoup plus long.

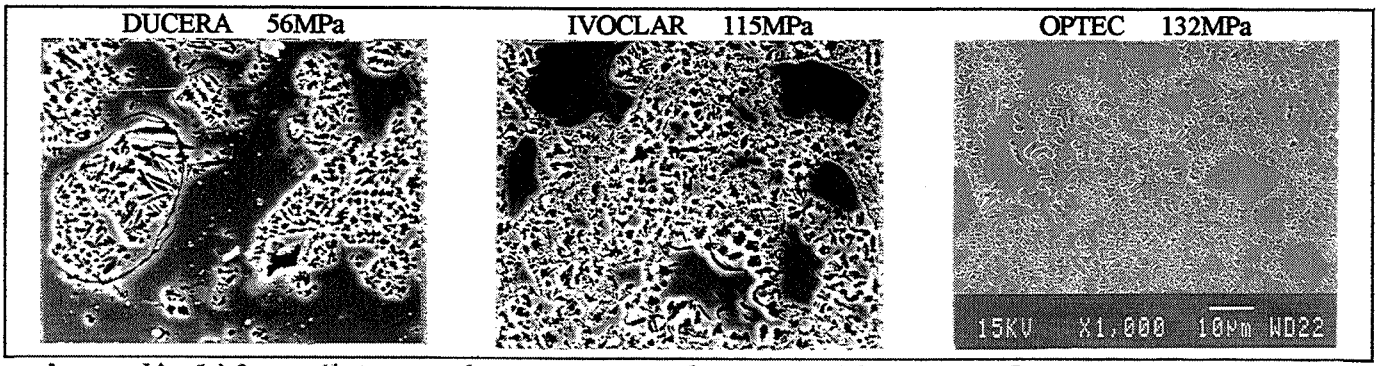
composition initiale	2%mol de	%pds de BL
	K_2O	67
	Li_2O	78
73.5%mol SiO_2,	Na_2O	57
10.3%mol Al_2O_3 +	Rb_2O	78
13.5%mol K_2O	Cs_2O	HL
	MgO	82
	CaO	67
	SrO	59
	BaO	65
	ZnO	92

tableau I : *influence de divers oxydes sur le taux de leucite recristallisée (BL : leucite basse température, HL : haute température) [HAH80].*

HAHN et TEUCHERT montrent, à partir d'une composition du système K_2O-Al_2O_3-SiO_2, qu'en substituant 2%mol de K_2O par d'autres oxydes on peut influencer la recristallisation dans un domaine de température de 870°C à 1000°C [HAH80]. Il apparaît clairement que ZnO et MgO permettent d'obtenir de forts taux de leucite basse température. Ce fort taux de leucite est à l'origine de l'apparition de microfissures autour des zones recristallisées dues au coefficient de dilatation élevé de cette phase (20.10^{-6} °C^{-1} pour la leucite et 7.10^{-6} °C^{-1} pour le verre).

Les produits dentaires à base de leucite sont obtenus à partir de deux feldspaths (orthose : K_2O-Al_2O_3-$6SiO_2$) et albite (Na_2O-Al_2O_3-$6SiO_2$) auxquels on ajoute divers fondants. Ils sont commercialisés sous forme de poudres (car les massifs sont trop difficiles à recristalliser) : une poudre recristallisée réfractaire que l'on mélange à une fritte de verre basse fusion. Avec l'apparition des couronnes pressées on peut aussi trouver ces matériaux sous forme de cylindres ou autres préformes obtenues en frittant sous vide le mélange cité ci-dessus.

I-2-a-2 Propriétés



micrographies 1 à 3 : *corrélation entre la microstructure et la contrainte à la rupture en flexion trois points de céramiques commerciales. Les échantillons sont attaqués 1min à 80°C dans une solution à 0.5%HF.*

Les "porcelaines dentaires" que l'on trouve sur le marché sont plus ou moins riches en cristaux comme le montrent les micrographies 1 à 3 (matériaux DUCERA, IVOCLAR et OPTEC). On observe donc une variation des propriétés et notamment la valeur de la contrainte à la rupture en flexion trois points (σ_f) qui

va de 50 à 130 MPa (mesurée au laboratoire) selon les fournisseurs. La ténacité (K_{Ic}) se situe aux alentours de 1 MPa$\sqrt{m}$ d'après la littérature [MOR86] (par indentation). La distribution en taille des cristaux et leur répartition dans la matrice influencent aussi les caractéristiques mécaniques.

Certaines méthodes ont été envisagées pour renforcer ces matériaux comme la trempe chimique dans NaCl [FIS92] ou par l'ajout de dispersoïdes (ZrO_2) [MOR86a]. Les résultats trouvés dans certains articles sont mentionnés dans le tableau II ci-contre. Si l'augmentation de la contrainte à la rupture par ajout de 15%ZrO_2 est effective, la valeur est encore relativement faible. La valeur atteinte par la trempe chimique est intéressante mais demande 8h de traitement effectué obligatoirement sur la couronne, le renfort ne se faisant qu'en surface. Cette opération augmente beaucoup trop le temps de fabrication de la prothèse.

renfort		
ZrO_2	%ZrO_2	σ_r (MPa)
	0	77
	7.5	81
	15	103
trempe	temps de trempe (h)	σ_r (MPa)
	0	72
	8	125

tableau II : valeur de la contrainte à la rupture en flexion trois points en fonction de différents modes de renforcement [FIS92][MOR86a].

I-2-b le système SiO_2-K_2O-MgO-MgF_2

élts	%pds	
	MACOR	*DICOR*
SiO_2	47.2	*56-64*
B_2O_3	8.5	-
Al_2O_3	16.7	*0-2*
MgO	14.5	*15-20*
K_2O	9.5	*12-18*
F	6.3	*4-9*
ZrO_2	-	*0-5*
CeO_2	-	*0.5*

tableau III : compositions de vitrocéramiques CORNING à cristaux micas [BEA86].

Cette famille de vitrocéramiques est basée sur la croissance des cristaux de mica dans une matrice de verre fluoré. Au départ, dans les années 70, une vitrocéramique du système SiO_2-Al_2O_3-K_2O-MgO-MgF_2 (le MACOR) a été développée pour obtenir un matériau usinable par les procédés classiques (tournage, fraisage...). Ce matériau contient des cristaux de fluorophlogopite ($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$) qui sont des plaquettes de grande surface et de faible épaisseur ce qui confère ses propriétés d'usinabilité au MACOR [BEA86].

Ayant observé que ce matériau possédait des qualités esthétiques (il ressemble à l'ivoire ou au jade) mais aussi mécaniques, P.ADAIR (BIOCOR) en collaboration avec CORNING élabore un nouveau matériau introduit sur le marché sous le nom de DICOR [MAL87]. L'évolution du MACOR vers le DICOR se fait par la suppression de B_2O_3 et d'Al_2O_3. La suppression du bore augmente la viscosité du verre et limite la croissance cristalline (on passe de cristaux de quelques dizaines de microns à des cristaux de quelques microns), la suppression de l'alumine permet l'obtention de cristaux de micas $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$.

La finesse des cristaux et leur indice de réfraction proche de celui de la matrice vitreuse font du DICOR un matériau dont la translucidité rappelle celle de la dent naturelle. Cet aspect est renforcé par l'ajout de CeO_2 [BEA86].

I-2-b-1 Obtention du DICOR

Le DICOR est obtenu par des techniques verrières [BEA86]. Les différents éléments sont fondus au-dessus de 1400°C et ce plusieurs fois pour homogénéiser le mélange. Le matériau contenant du fluor, élément volatil et toxique, des précautions sont prises (four Pt, lit de poudre) pour en éviter la perte. Lors de la dernière fusion, le verre obtenu est mis en forme (cylindre...).

Ces préformes sont utilisées à l'état vitreux et mises sous leur forme définitive (la couronne dentaire) par coulage. La prothèse est ensuite recristallisée par une nucléation à 960°C et une croissance cristalline à 1075°C durant 6h. Les cristaux de mica sont alors d'environ 2µm et orientés de façon aléatoire [ADA84][MAL87a].

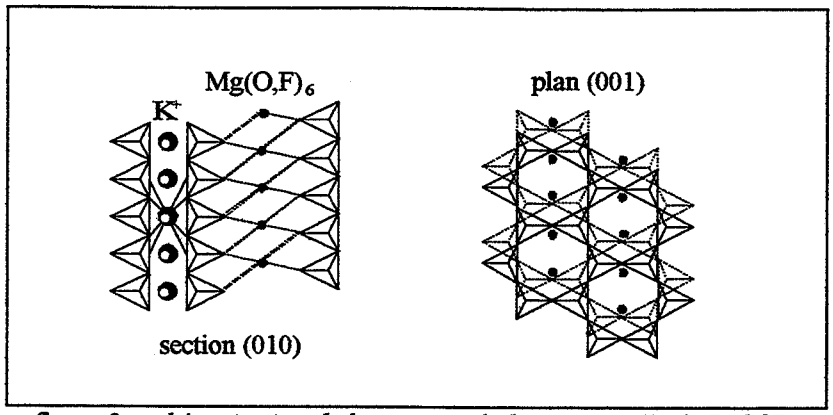


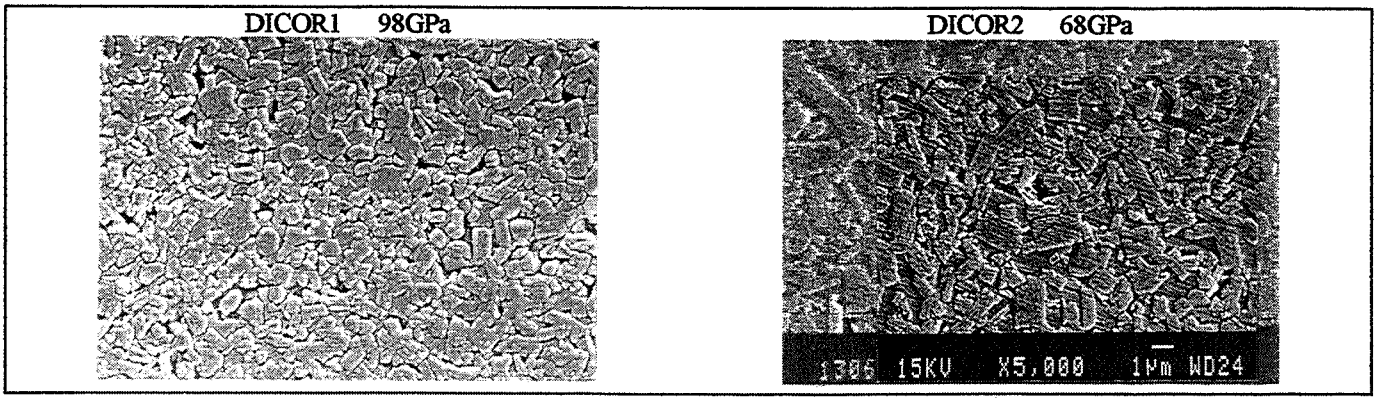
figure 3 : schématisation de la structure bidimensionnelle du DICOR.

C'est la structure lamellaire des plaquettes qui donne ses propriétés au DICOR. Elle est formée de couches de tétraèdres SiO_4 liés par leurs sommets (plan 001). Des ions F^- alternent avec des ions O^{2-} pour former une couche d'octaèdres $Mg(O,F)_6$ entre deux couches de tétraèdres. Ces "sandwichs" liés entre eux par des ions K^+ en coordinence [12] induisent le phénomène de clivage, ces liaisons K^+ étant les maillons faibles[BEA83].

I-2-b-2 Propriétés

Cette structure lamellaire aura tendance à dévier les fissures qui se propagent à travers le matériau. En effet il est plus facile pour la fissure de longer les plans que de les traverser, ce qui rend le matériau relativement usinable comme nous le montrerons plus tard. Tout comme le système précédent, les propriétés vont dépendre du taux, de la taille et de la répartition des cristaux. Les caractéristiques vont se situer entre 125 MPa [SEG90] et 250 MPa [ØIL88] pour σ_f et entre 1 MPa$\sqrt{m}$ [MOR86] et 2 MPa$\sqrt{m}$ [KVA92] pour K_{Ic}. Ces valeurs sont supérieures à celles données pour la leucite. Ceci est dû à la composition du verre de départ, à l'accord verre/cristal et à la structure des cristaux. Autre avantage du DICOR, selon les inventeurs, sa dureté (environ 340 VICKERS) qui est proche de la dureté d'une dent naturelle (environ 360 VICKERS) alors que les matériaux à base de leucite ont une dureté d'environ 550 VICKERS car la composition du verre de départ est riche en Al_2O_3 (# 17%pds). N'oublions pas, cependant, que toutes les chapes sont recouvertes d'une couche d'émail et que c'est cette couche qui frottera sur les dents naturelles voisines ce qui modère l'importance de cet argument.

Comme le montrent les micrographies 4 et 5 qui suivent, la microstructure intervient fortement sur les propriétés. Il s'agit de deux références de DICOR qui diffèrent par leur coloration. Ne pouvant tailler des barrettes de flexion à partir des préformes, nous avons mesuré le module de YOUNG par méthode ultrasonore. Il est évident qu'il existe une taille optimale des cristaux et il semble que les vitrocéramiques soient des matériaux dont l'élaboration doit être parfaitement maîtrisée pour avoir une reproductibilité de la microstructure. Ce n'est pas aussi aisé que cela.



micrographies 4 et 5 : *corrélation entre le module de YOUNG mesuré par ultrasons et la microstructure pour deux références de DICOR. Les échantillons ont été attaqués dans une solution 0.5%HF à 80°C durant 1min.*

I-2-c le système $CaO-P_2O_5-SiO_2-MgO$

Si HATCHETT est le premier à avoir étudié la microstructure de la dent, c'est BASSETT qui établit que l'apatite est l'élément principal de sa composition. On sait aujourd'hui que les dents sont composées de microcristaux d'hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. On peut donc penser que l'apatite reste le meilleur

matériau de substitution pour les restaurations dentaires mais malheureusement elle ne coule pas à l'état fondu. HOBO et le groupe KYOCERA Bioceram ont mis au point un verre de phosphate de calcium coulable, commercialisé sous le nom de CERAPEARL, qui sert à confectionner des couronnes dentaires à cristaux d'apatite [HOB85].

I-2-c-1 Obtention de vitrocéramiques à base de $CaO-P_2O_5$

Comme les deux matériaux précédents, c'est par des techniques verrières puis par le procédé de la cire perdue que la forme de la dent est obtenue. KIHARA et WATANABE ont montré que le rapport Ca/P pour une composition $CaO-P_2O_5$-1.5%pdsAl_2O_3 influence beaucoup la température de fusion et la viscosité du verre donc la précision finale de la couronne [KIH84]. La forme obtenue est ensuite recristallisée.

En ce qui concerne CERAPEARL, le verre fond à 1460°C puis cristallise en oxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6O_2$ à 870°C pendant 1h. Sous pression partielle d'H_2O, cette phase instable se transforme en hydroxyapatite avec des cristaux orientés aléatoirement [HOB85].

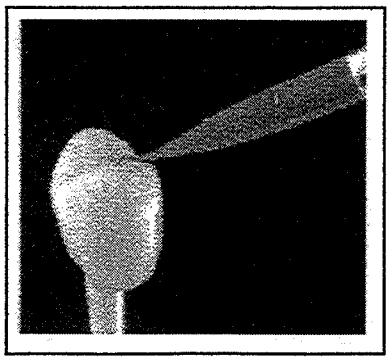
I-2-c-2 Propriétés

D'après le fabriquant, CERAPEARL présente un σ_f de 150 MPa et une dureté de 340 VICKERS ce qui reste comparable au DICOR. Aucune donnée n'est mentionnée à propos de la ténacité [HOB85].

I-3 ELABORATION DE COURONNES DENTAIRES EN VITROCERAMIQUE

En ce qui concerne ce type de matériau, il existe trois techniques de mise en forme des couronnes dentaires : la plus utilisée et "artisanale" reste le pinceau, mais sont apparus, avec les vitrocéramiques, le coulage à chaud sous pression et le coulage à chaud par centrifugation.

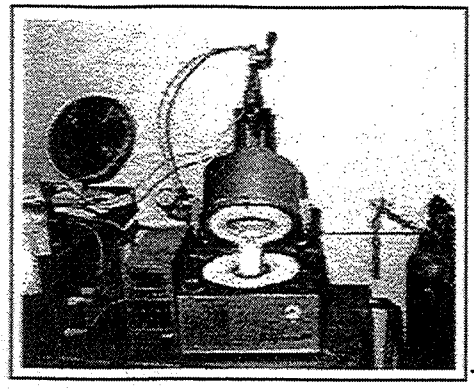
I-3-a le modelage



Ce procédé, illustré sur la figure 4 ci-contre, reste le plus utilisé par les prothésistes car il est très souple. A l'aide d'un pinceau, le prothésiste applique sur un support réfractaire (céramique ou platine) une pâte céramique (mélange de poudre céramique et d'un liquide de viscosité approprié). Le support réfractaire a la forme du moignon qui recevra la couronne et sert de support de cuisson. Plusieurs couches sont déposées : l'infrastructure ou chape, l'opaque, le maquillage et enfin la glaçure. Chaque couche est cuite séparément.

figure 4 : illustration de la technique de modelage.

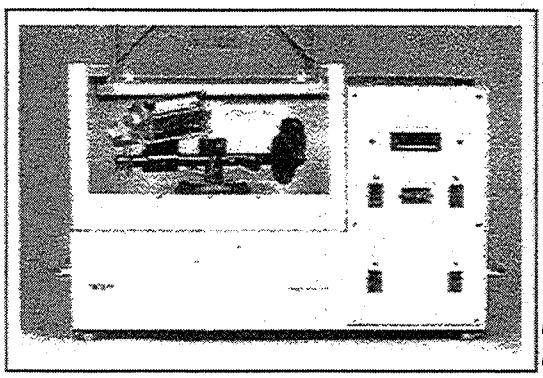
I-3-b le coulage à chaud sous pression



Cette technique mise au point par la société IVOCLAR en collaboration avec la faculté dentaire de ZURICH [BEH90] peut être considérée comme un compromis entre l'injection et le pressage à chaud. On noie un modèle en cire dans un réfractaire en prévoyant des trous de coulée. Ce moule est placé dans un four ainsi qu'un lingotin du matériau à couler et qu'un piston en alumine, le tout chauffé au-delà de 1100°C. Une fois ces conditions remplies, le pressage s'effectue à 35 bars sous vide. Une fois refroidie, la chape est retirée du réfractaire pour être sablée et ébavurée.

figure 5 : dispositif de coulage à chaud sous pression IVOCLAR.

I-3-c le coulage à chaud par centrifugation



Ce procédé a été commercialisé par la société CORNING pour mettre en forme le DICOR. Le principe reste le même que celui du procédé précédent mis à part que le piston est mis en mouvement par la force centrifuge à l'aide d'une fronde [KNE85]. Les étapes post-coulée sont aussi les mêmes.

figure 6 : *dispositif de coulage à chaud par centrifugation DICOR.*

Les étapes allant de la confection du modèle en cire à la couronne prête à être mise en bouche sont résumées sur la figure 7 ci-dessous.

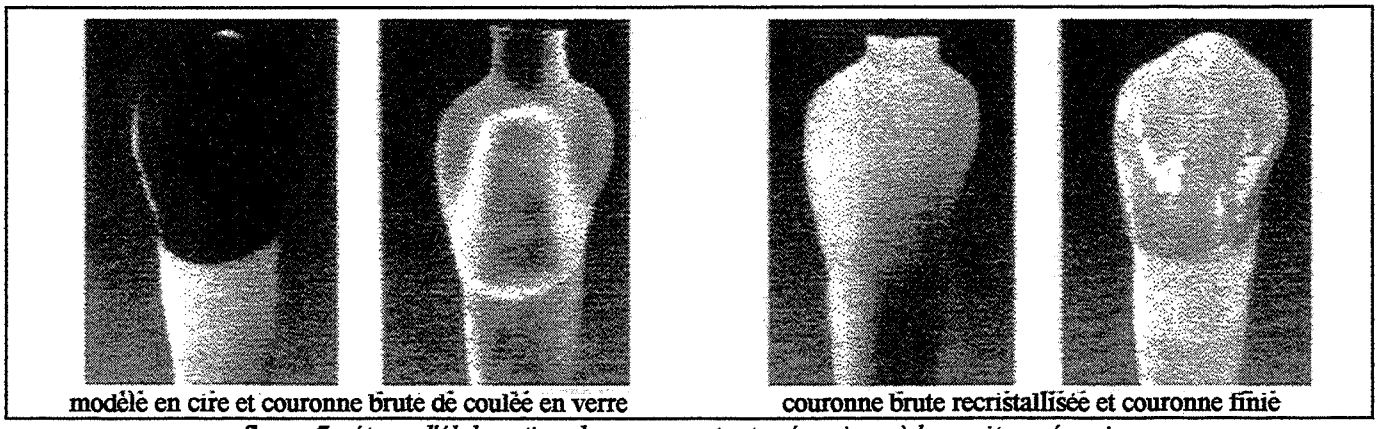


figure 7 : *étape d'élaboration de couronne toute céramique à base vitrocéramique.*

II LES AUTRES CERAMIQUES DENTAIRES

Face aux caractéristiques mécaniques relativement faibles des vitrocéramiques (maximum en σ_f atteint par le DICOR avec 250 MPa) et au faible potentiel esthétique des couronnes céramo-métalliques, l'idée de créer des chapes céramiques s'est développée. Il s'agit de céramiques polycristallines à base d'alumine, de magnésie avec une proportion de verre qui sert soit de liant, soit d'aide au frittage ou encore de matériau de remplissage (infiltration). Ces chapes sont ensuite maquillées et glacées à l'aide de produits courants pour obtenir la couronne finie.

II-1 LES PORCELAINES ALUMINEUSES

Ces produits résultent des idées de McLEAN et HUGUES [McL65]. Il s'agit de produits feldspathiques renforcés par l'ajout de grains d'alumine (5 à 30µm) dans des proportions de 40 à 50%pds. Si l'ajout d'alumine augmente les propriétés mécaniques (σ_f# 120 à 150MPa [ØIL88]) par rapport aux céramiques à base de leucite (σ_f# 50 à 130MPa) cela reste faible par rapport au DICOR (250MPa). Cette remarque vaut aussi pour la ténacité. Ces matériaux sont donc de sérieux concurrents vis à vis des céramiques à base de leucite. Parce que l'ajout d'alumine opacifie le matériau, les porcelaines alumineuses sont utilisées soit comme opaque sur les chapes métalliques soit comme chape céramique. Dans ce dernier cas la mise en forme se fera par modelage, méthode décrite dans le chapitre précédent.

II-2 LE CERESTORE

Mis au point par RILEY et SOZIO, en collaboration avec COOR MEDICAL Cie, cette céramique est mise en forme par injection [DAY85]. Ce procédé connu des céramistes pour mettre en forme des pièces

complexes, permet d'obtenir des côtes précises. Il nécessite cependant une forte proportion de plastifiants qui seront par la suite brûlés et dont il faut, dans le cas des couronnes, compenser le vide laissé par leur départ. C'est ici qu'intervient la composition du mélange.

II-2-a composition et mise en oeuvre

éléments	rôle	%pds
Al_2O_3	céramique	60.5
verre de baryum	-	13
MgO	-	8.5
résine silicone	plastifiant	12
"Edgar plastic kaolin	cire	4
stéarate de Ca	-	1
accraway	-	1

tableau IV : *compsition du mélange utilisé pour le CERESTORE [DEG87].*

Comme l'indique le tableau ci-contre [DEG87], le mélange est composé à 82%pds de céramiques et 18%pds de produits organiques. La partie céramique est riche en alumine (73.8%pds), comprend du verre , qui permettra de fritter à basse température, et du MgO dont le rôle est important. Lors du frittage MgO va réagir avec l'alumine pour former une phase spinelle $MgAl_2O_4$. La formation de cette phase s'opère avec un accroissement de volume et permet d'avoir un frittage réactif sans retrait.

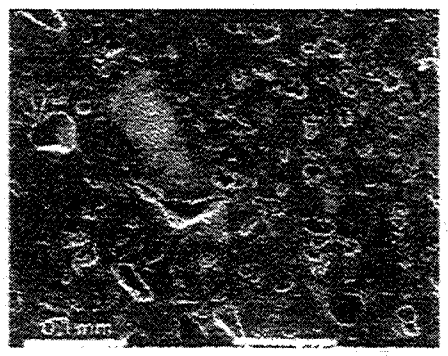
Les plastifiants permettent au mélange d'avoir, à 160°C, une viscosité adaptée à l'injection. Après cette étape, ils donnent une tenue en cru à la pièce obtenue ce qui permet sa manutention. La pièce est ensuite frittée selon un cycle qui comprend 2 paliers : 500°C-2h pour le brûlage des plastifiants et 1320°C-0.5h pour le frittage de la céramique. Les rampes de montée pour atteindre les différents paliers sont d'environ de 2,5°C/min.

Lors du brûlage, les cires sont totalement éliminées et subsistent des groupements Si-O gaz qui s'oxydent et participent à la formation de la phase liquide. La structure finale comprend un bon nombre de phases cristallines dont Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ et de la mullite ($2SiO_2$-$3Al_2O_3$) à un taux global de 65%. Les étapes d'élaboration sont les suivantes :

- préparation et mise en plâtre du modèle en cire
- chauffage du moule à 160°C
- injection
- séparation de la pièce et du plâtre
- cuisson de la chape.

Tout comme le procédé de la cire perdue pour les vitrocéramiques, les étapes sont nombreuses et mises bout à bout prennent un temps non négligeable.

II-2-b propriétés



micrographie 6 : *microstructure poreuse du CERESTORE [ØIL88].*

La céramique obtenue est opaque, son coefficient de dilatation thermique de 7.10^{-6} $°C^{-1}$ donc adapté à celui des céramiques de maquillage. Mécaniquement, contrairement aux attentes, la contrainte à la rupture en flexion trois points n'est que de 140 MPa [ØIL88] et le K_{Ic} de 1.4 $MPa\sqrt{m}$ [KVA92]. Ceci est sûrement dû à la forte porosité du matériau (#20% [ØIL88]). Cette porosité peut, elle-même, avoir plusieurs causes : rampe de montée pour le déliantage trop élevée, palier de brûlage trop court, palier de frittage trop court. Est-ce pour cela qu'il n'y a pas de retrait ?

II-3 LE SLIP CASTING

Inspiré des techniques d'élaboration des pièces céramiques à partir de barbotines, le procédé In-Ceram a été développé par M.SADOUN [DEG87]. Il consiste à plonger une préforme en plâtre dans une suspension de céramiques. Le plâtre absorbe l'eau par la capillarité de sa porosité et une couche de céramique se

dépose sur sa surface. Lorsque l'épaisseur désirée est atteinte, on retire la préforme de la barbotine, on sèche le tout avant de séparer le dépôt de céramique du modèle en plâtre.

II-3-a composition et mise en oeuvre

L'auteur donne peu de précision sur la composition de la céramique finale, si ce n'est qu'elle contient 85% d'alumine [DEG87]. La mise en forme est faite à partir d'une barbotine : suspension, souvent aqueuse, riche en poudre céramique (>60%pds), qui garde sa fluidité grâce à l'incorporation de défloculants. Ces composés, par leur charge de surface, rendent les grains céramiques répulsifs les uns par rapport aux autres et empêchent ainsi toute agglomération.

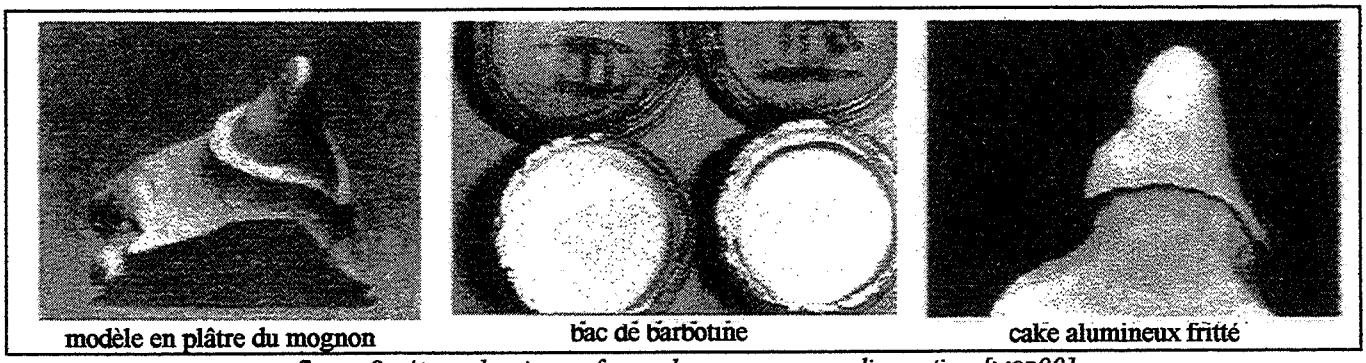


figure 8 : étape de mise en forme de couronne par slip casting [MOR90].

La mise en oeuvre demande la confection d'un modèle surdimensionné (comme pour les autres procédés), pour tenir compte du retrait de frittage [MOR90]. Ce modèle est ensuite plongé dans la barbotine et l'épaisseur du cake varie avec $\sqrt{t}$. Il est possible, et même nécessaire, de faire des retouches sur la pièce sèche ou humide avant frittage. On peut ainsi retirer ou rajouter de l'épaisseur à l'aide d'un pinceau ou d'une spatule. Après séchage du dépôt, la chape est séparée du plâtre et frittée en deux temps : 1150°C pour préfritter l'alumine et 1200°C pour infiltrer un verre qui permet de combler la porosité et de donner la coloration désirée.

II-3-b propriétés

Le coefficient de dilatation est adapté aux céramiques de maquillage. Des auteurs annoncent une contrainte à la rupture (σ_f) de 580MPa [DEG87] voir plus récemment de 620 MPa [PER93] sans préciser les caractéristiques de l'essai. Ces valeurs sont à prendre avec des réserves car elles sont supérieures à celle obtenue avec une alumine densifiée à 99%d_{th} en frittage naturel (environ 320MPa). Or ici on ajoute du verre qui normalement doit diminuer la contrainte par rapport à une alumine frittée sans ajout. SADOUN prévoit de réaliser par la même technique des chapes Al_2O_3/ZrO_2 avec, pense-t-il, un σ_f de 750 MPa [PER93]...

III BIBLIOGRAPHIE

[ADA84] - **P.J. ADAIR, D.G. GROSSMAN**
The castable ceramic crown
The International Journal of Periodontics and Restorative Dentistry
[2] 33-45 (1984)

[BEA83] - **G.H. BEALL**
Glass ceramic technology
Glass : science and technology
1 edited by Academic Press, Inc. (1983)

[BEA86] - **G.H. BEALL**
Glass ceramics
Advances in ceramics : commercial glasses
18, edited by the Am. Ceram. Soc., Inc. (1986)

[BEA89] - **G.H. BEALL**
Design of glass ceramics
Reviews of Solid State Science
3 [3-4] 333-54 (1989)

[BEH90] - **G. BEHAM**
IPS Empress : une nouvelle technologie en matière de céramique
IVOCLAR-VIVADENT REPORT
[6] (sept 90)

[DAY85] - **O. DAYEZ, R. VIDAL**
La céramique pressée (système CERESTORE). 1ère partie : description de la technique.
Les Cahiers de la Prothèse
[50] 111-19 (1985)

[DEG87] - **M.DEGRANGE, M.SADOUN, N.HEIM**
Les céramiques dentaires. 2ème partie : les nouvelles céramiques.
Journal des Biomatériaux Dentaires
3 [1] 61-69 (mars87)

[FIS92] - **J.FISHER, P.POPIECH, W. GERNET**
Chemical strengthening of leucite-containing dental ceramics
J. Eur. Ceram. Soc
10 221-27 (1992)

[HAH80] - **C.HAHN, K.TEUCHERT**
Importance of glass-ceramic system K_2O-Al_2O_3-SiO_2 in dental porcelain
Ber. Dt.Keram. Ges.
57 [9-10] 208-14 (1980)

[HOB85] - **S.HOBO, T.IWATA**
A propos d'un nouveau matériau prothétique biocompatible : la céramique d'apatite à couler - 1ère partie : considérations théoriques.
Les cahiers de prothèse
[50] 143-54 (1985)

[KIH84] - **S.KIHARA, A.WATANABE**
Calcium phosphate glass-ceramic crown prepared by lost-wax technique
J. Am. Ceram. Soc
67 [6] C100-C101 (1984)

[KNE85] - **C.KNELLESEN**
Une nouvelle céramique dentaire : la céramique de verre coulée
Les cahiers de prothèse
[50] 129-40 (1985)

[KVA92] - **K.KVAM**
Fracture toughness of dental materials
Biomaterials
3 [2] 101-4 (1992)

[MAL87] - **K.A.MALAMENT**
The cast glass-ceramic crown
Preston J.D. Prospectives of dental ceramics. Berlin : Quintessence Publishing Co Inc
331-42 (1987)

[MAL87a] - **K.A.MALAMENT, D.G.GROSSMANN**
The cast glass-ceramic restoration
The Journal of Prosthetic Dentistry
57 [6] 674-83 (1987)

[McL65] - **J.W.McLEAN, T.H.HUGUES**
The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides
British Dental Journal
119 [6] 251-67 (1965)

[MOR86] - **R.MORENA, P.E.LOCKWOOD, C.W.FAIRHUST**
Fracture toughness of commercial dental porcelains
Dental Materials
[2] 56-62 (1986)

[MOR86a] - **R.MORENA, P.E.LOCKWOOD,A.L.EVANS, C.W.FAIRHUST**
Toughening of dental porcelains by tetragonal ZrO_2 additions
J. Am. Ceram. Soc.
69 [4] C75-C77 (1986)

[MOR90] - **F.MORIN, X.DANIEL, C.M.VALENTIN**
Le slip casting : conception et mise en oeuvre
Les cahiers de prothèse
[70] 18-30 (1990)

[ØIL88] - **G.ØILO**
Flexural strength and internal defects of some dental porcelains
Acta Odontologica Scandinavia
46 313-22 (1988)

[PER93] - **S.PERELMUTER**
Evolution du concept "In Ceram"
Les cahiers de prothèse
[83] 87-93 (1993)

[ROU78] - **M.A.ROUF, L.HERMANSSON, R.CARLSSON**
Crystallization of glasses in the primary phase field of leucite in the K_2O-Al_2O_3-SiO_2 system
Trans. J. Brit. Ceram. Soc.
77 S36-S39 (1978)

[SEG90] - **R.R.SEGHI, T.DAHER, A;CAPUTO**
Relative flexural strength of dental restorative ceramics
Dental Materials
[6] 181-84 (1990)

[TUC91] - **A.TUCCI, L.ESPOSITO, C.PRATI, E.TOSCHI, A.SAVINO**
Clinical use of dental ceramics
Ceramica Acta
3 [6] 5-20 (1991)

B POSITION DE L'ETUDE : PROBLEME D'UN MATERIAU ADAPTE A LA CFAO DENTAIRE

I LA CFAO DENTAIRE

Le premier système de CFAO dentaire a été présenté aux Entretiens de Garancière en 1983 et la première couronne usinée en 1985 lors du congrès mondial de l'Association dentaire française à Paris [DUR88]. Depuis de nombreux systèmes ont été développés mais le coût, le changement de méthode et les matériaux existant font que ce concept est encore peu présent dans les cabinets de prothésistes.

I-1 PRINCIPE

Cette technique odontologique met en jeu le captage de données 3D, le traitement informatique et l'usinage (figure 9).

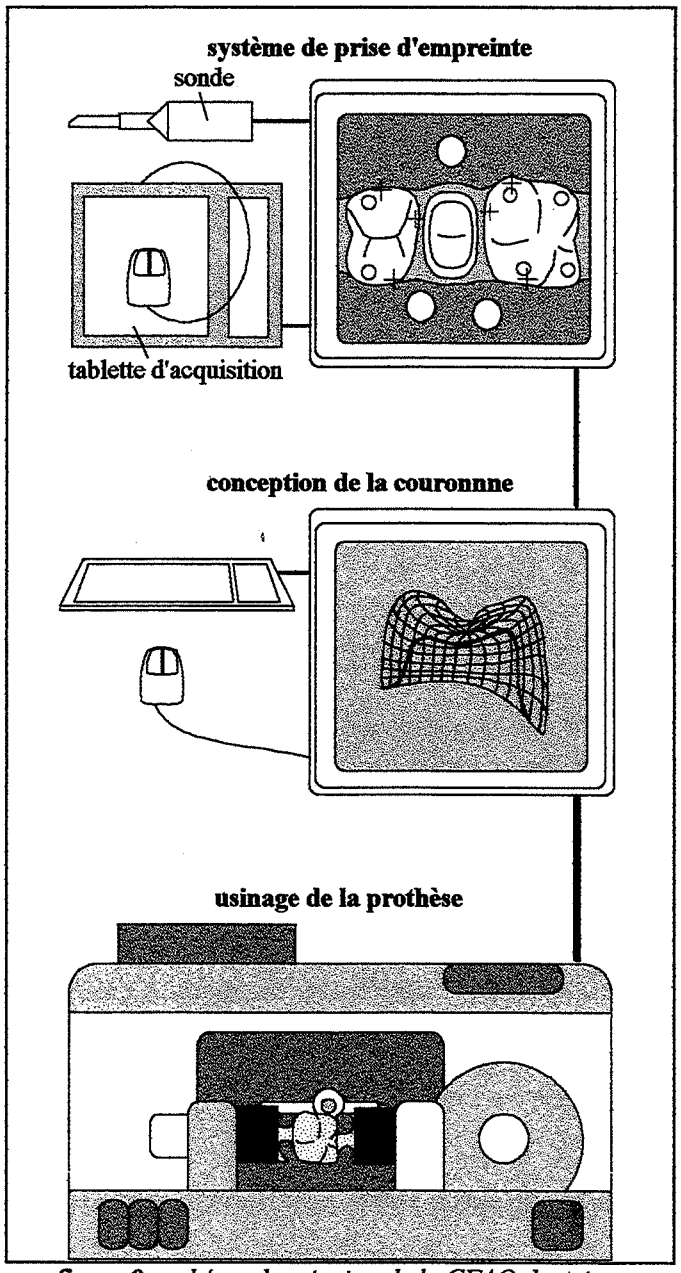


figure 9 : schéma de principe de la CFAO dentaire.

I-1-a La saisie d'information ou prise d'empreinte

Cette partie est la plus importante du système. Il s'agit de capter des données qui permettront, par la suite, d'avoir une image en 3D du volume libre destiné à recevoir la couronne, l'"inlay" ou l'"onlay". L'idéal serait de collecter ces données directement en bouche pour supprimer l'étape d'élaboration d'un modèle. Une fois l'acquisition terminée, il reste à ajouter sur l'objet obtenu à l'écran des points et des informations cruciaux pour une prothèse dentaire (contacts limites marginaux, déterminants occlusaux...) et à effectuer un calcul de relief.

I-1-b Traitement des données et conception assistée par ordinateur de la couronne

Il s'agit à partir des données collectées et d'un programme informatique, qui travaille suivant les trois axes, de tracer la prothèse la plus adapté au volume libre [DUR90]. Ces programmes sont destinés à des professionnels capables à partir des données buccales (environnement et moignon) de tracer la couronne adaptée au patient. Ces logiciels doivent donc être à la fois souples et très spécifiques au dentaire. Sur les systèmes les plus sophistiqués il existe une bibliothèque de couronnes pour chaque type de dent que le manipulateur peut transformer. Sur les systèmes les plus simples, on se contente souvent de reproduire le négatif de la cavité (ou du moignon) auquel on retranche une variation homothétique afin d'assurer le joint de ciment.

I-1-c L'usinage

Cette dernière étape permet d'obtenir la pièce proprement dite. Le système d'usinage peut aller du simple copiage pentographique au véritable centre d'usinage 4 axes avec changement automatique d'outils et contrôle informatique [DUR90]. Dans tous les cas, la finition est manuelle. Les outils peuvent être soit des disques à meuler ("inlays" ou "onlays") soit des fraises diamantées ou carbure (couronne).

II LES DIFFERENTS SYSTEMES

Le tableau qui suit mentionne les systèmes présents sur le marché et en cours de développement.

système	concepteur	acquisition	usinage	avantages	défauts
			sur le marché		
CELAY (Suisse)	Ecole dentaire de ZURICH et *MIKROMA*	palpage	CN 4 axes	coût rapidité	modèle seulement des inlays
PROCERA (Suède)	M.ANDERSSON et *Nobel Pharma*	palpage	pentographe et électroérosion (titane)	infrastructure en Ti	temps coût complexe
DCS-TITAN (Suisse)	GRABER, SCHLEGEL, TAVOR, ZABORSKY et *DCS Dental*	palpage	CN	simple évolutif infrastructure en Ti	taille modèle coût (1.8 à 2.2MF) uniquement coiffe Ti
CEREC (Suisse)	W.MOERMANN, M.DRANDESTINI et *SIEMENS dentaire*	optique	CN 2.5 axes	compact simple usinage rapide	occlusale en manuel seulement inlays onlays et veeners donc coût (0.25MF) peu évolutif
SOPHA CFAO (France)	F.DURET et *SOPHA*	optique	CN 3.5 axes	évolutif précision	coût (1MF)
			en cours de développement		
dentiCAM (USA)	D.REKOW	optique	CN semi-auto		
(Japon)	S.TSUTSUMI	optique	CN semi-auto		

***tableau V :** les différents systèmes de CFAO dentaires dans le monde [DUR90] (CN : commande numérique).*

✓Dans la suite de ce chapitre, après avoir décrit la CFAO dentaire, nous exposons les résultats d'une expertise que nous avons mené sur des matériaux existants et potentiels pour cette application : microstructure, propriétés mécaniques, observation de couronnes usinées. Cette expertise nous conduit au choix du matériau qui fera l'objet de notre étude : l'enstatite.

III LES CERAMIQUES DENTAIRES FACE A L'USINAGE DE LA CFAO

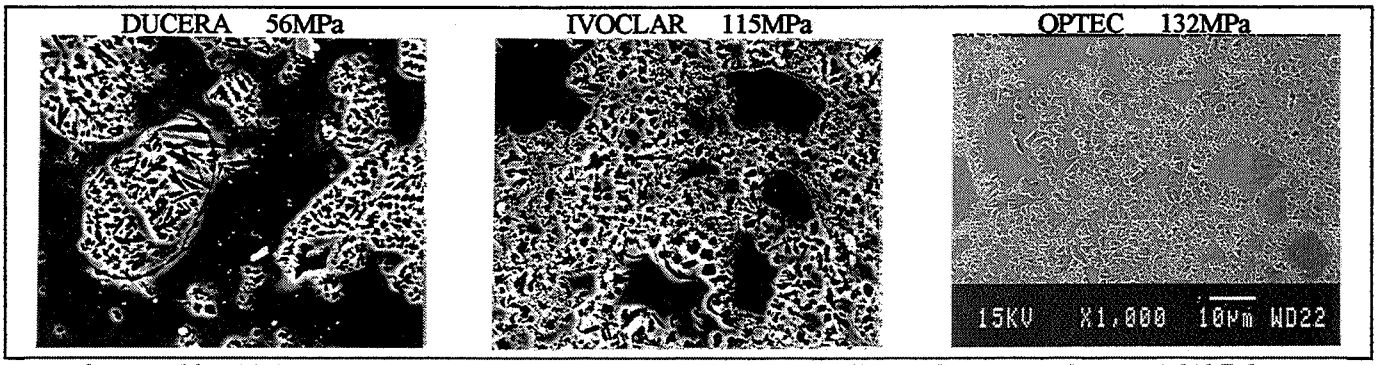
SOPHA-Bioconcept nous a demandé une expertise sur quelques matériaux du marché (DUCERA, IVOCLAR, OPTEC et DICOR) avant de décider de développer une céramique usinable. Les trois premiers sont donc des matériaux à base de leucite, le quatrième une vitrocéramique à cristaux tétrafluoromicas. Ces matériaux ont été caractérisés d'un point de vue microstructural et mécanique puis observés après usinage.

III-1 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

Tous les échantillons ont été polis et attaqués dans une solution à 0.5%HF portée à 80°C durant 1min.

III-1-a Matériaux DUCERA, IVOCLAR et OPTEC

Comme nous l'avons déjà indiqué dans un chapitre précédent (cf. § "Les vitrocéramiques dentaires"), ces matériaux sont obtenus en frittant un mélange de poudre recristallisée (leucite) et de fritte de verre basse fusion. On observe sur les micrographies 7 à 9 des microstructures inhomogènes et ce, quel que soit le fournisseur. On retrouve en effet soit des plages recristallisées dans une matrice vitreuse (DUCERA) soit des plages vitreuses dans une matrice recristallisée (IVOCLAR) soit, enfin, des plages vitreuses dans une matrice où les cristaux sont plus fins et séparés par le verre (OPTEC).



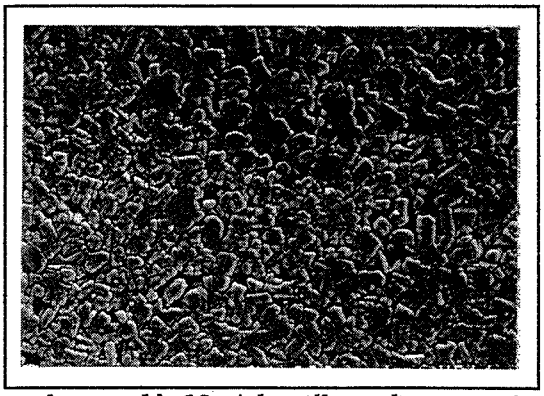
micrographies 7 à 9 : *microstructures des différents matériaux. Echantillons polis et attaqués 1min à 80°C dans une solution à 0.5%HF.*

On peut considérer pour le matériau DUCERA que chaque îlot de cristaux est un agrégat de grains de leucite. Autour de nombreux îlots (ceux dont le diamètre est de 20 à 30µm) on observe des fissures aux interfaces îlots recristallisés/matrice vitreuse. Ces fissures résultent de ce que l'interface est en tension car le coefficient de dilatation thermique des cristaux est supérieur à celui du verre. Ces fissures ont des longueurs d'environ 50µm (longueur de la périphérie des îlots) ce qui peut constituer un défaut critique et laisse entrevoir de faibles propriétés mécaniques.

Dans le cas d'IVOCLAR on peut considérer que l'on a une matrice de leucite avec quelques grains de verre. Dans ce cas l'interface est en compression et l'on n'observe pas de fissures ou bien de petite taille (<10µm) peut-être dues au rayon de courbure de l'interface.

Enfin, pour le matériau OPTEC, sa microstructure ressemble à celle d'IVOCLAR pour la répartition verre/cristaux. Cependant, les plages recristallisées contiennent du verre et l'on peut noter que les cristaux sont plus fins et pratiquement tous séparés par du verre. De ce fait, on peut penser que l'effet de la différence entre les coefficients de dilatation est atténué et il n'y a aucune fissure aux interfaces.

III-1-b Le DICOR



micrographie 10 : *échantillon poli et attaqué 1min à 80°C dans une solution à 0.5%HF.*

Le DICOR est une vitrocéramique donc un verre recristallisé (micrographie 10). L'avantage, par rapport aux matériaux précédents, c'est l'obtention d'une microstructure homogène, de cristaux fins dont le taux en volume peut atteindre, d'après le fabricant, jusqu'à 85% (soit 15% de phase vitreuse). Les propriétés mécaniques du DICOR doivent donc être supérieures à celles des matériaux à base de leucite pour lesquels on dépasse ce taux de phase vitreuse. Par conséquent on en augmente la fragilité. Autre avantage de cette vitrocéramique, l'accord dilatométrique entre les cristaux et la phase vitreuse ne provoque aucune fissuration ce qui doit encore accentuer la différence entre les propriétés mécaniques.

III-2 PROPRIETES MECANIQUES

Les matériaux ont été testés en dureté (microduromètre, charge 100g temps d'application 30s) et en flexion trois points (éprouvettes 4x3x18, vitesse de mise sous charge 0.01cm/min).Pour certains d'entre eux, le module de YOUNG a été déterminé par méthode ultasonore. Les résultats sont présentés dans le tableau VI ci-après. A propos de la dureté, certaines publications vantent la valeur de la dureté du DICOR qui est proche de celle de la dent naturelle, mais n'oublions pas que sur la couronne seront déposées des couches qui elles seront en contact avec les dents voisines. C'est donc la dureté de ces couches qui doit être adaptée.

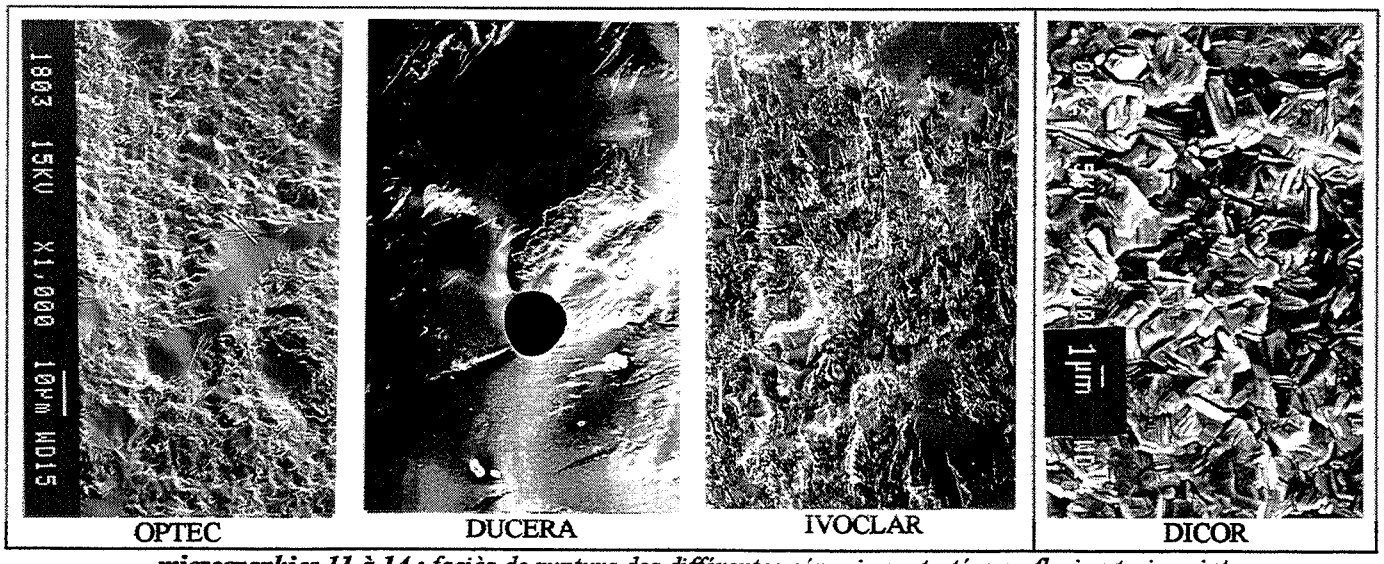
Matériau	ρ g/cm^3	H_v	σ_f MPa	E GPa
DUCERA	-	520	56	-
IVOCLAR	2.44	530	115	66
OPTEC	2.45	520	130	65
DICOR	2.77	360	240	70

tableau VI : *propriétés mécaniques des matériaux.*

Ces mesures sont en corrélation avec les observations microstructurales précédentes en ce qui concerne les trois matériaux à base de leucite.

Le DICOR présente des caractéristiques supérieures, ce qui en fait un candidat intéressant pour l'élaboration de chapes céramiques, inlays, onlays et autres veeners.

Pour les porcelaines dentaires (leucite), on observe différents faciès de rupture (voir micrographies de 11 à 14). Pour DUCERA on a une rupture fragile avec des surfaces sans rugosité et fissuration des interfaces îlots recristallisés/verre (avant ou après rupture ?). Ceci explique la faible valeur de σ_f avec une dureté du même ordre que les deux autres porcelaines. Il faudrait augmenter la proportion de cristaux et améliorer leur répartition. Pour IVOCLAR et OPTEC, les faciès ressemblent à ceux d'une céramique polycristalline avec quelques zones de verre. On remarque la présence de nombreuses petites fissures pour IVOCLAR. Les valeurs de σ_f associées à ces deux matériaux confirment la remarque faite pour améliorer les propriétés de DUCERA et ce peut-être au détriment de l'aspect esthétique (opacité). Le faciès de rupture du DICOR est celui d'un matériau polycristallin et des clivages au sein des grains se sont produits.



OPTEC DUCERA IVOCLAR DICOR

micrographies 11 à 14 : *faciès de rupture des différentes céramiques testées en flexion trois points.*

III-3 OBSERVATIONS DES COURONNES USINEES

Les observations sont faites sur des tranches de couronnes découpées à la scie à fil diamanté et polies. On évite ainsi de détériorer le profil de la coupe. Seuls IVOCLAR et DICOR sont observées.

Le profil de la couronne en DICOR est régulier et bien défini alors que le profil de la couronne en IVOCLAR est totalement irrégulier (micrographies 15 et 16). Il semble que dans le cas du DICOR on enlève des grains alors que dans le cas de l'IVOCLAR il y a arrachement de matière par écailles. Cette remarque est confirmée par l'observation des fonds de rainures (micrographies 17 à 19). En effet sur les

matériaux à base de leucite, très vitreux, on observe des écailles et des fissures alors que tous les fonds de rainures de la couronne en DICOR sont nets.

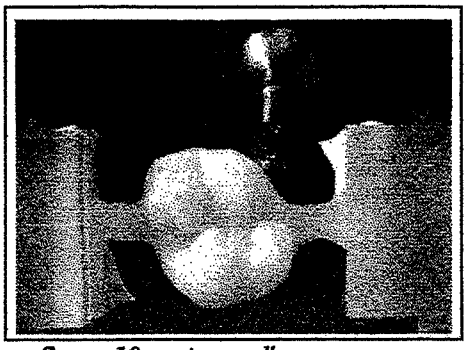
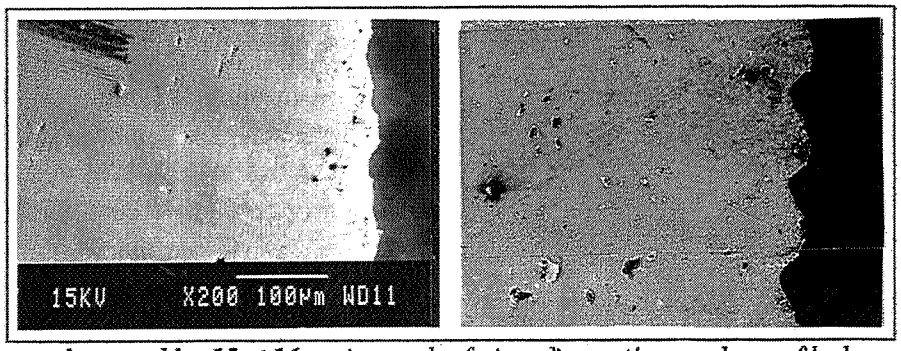
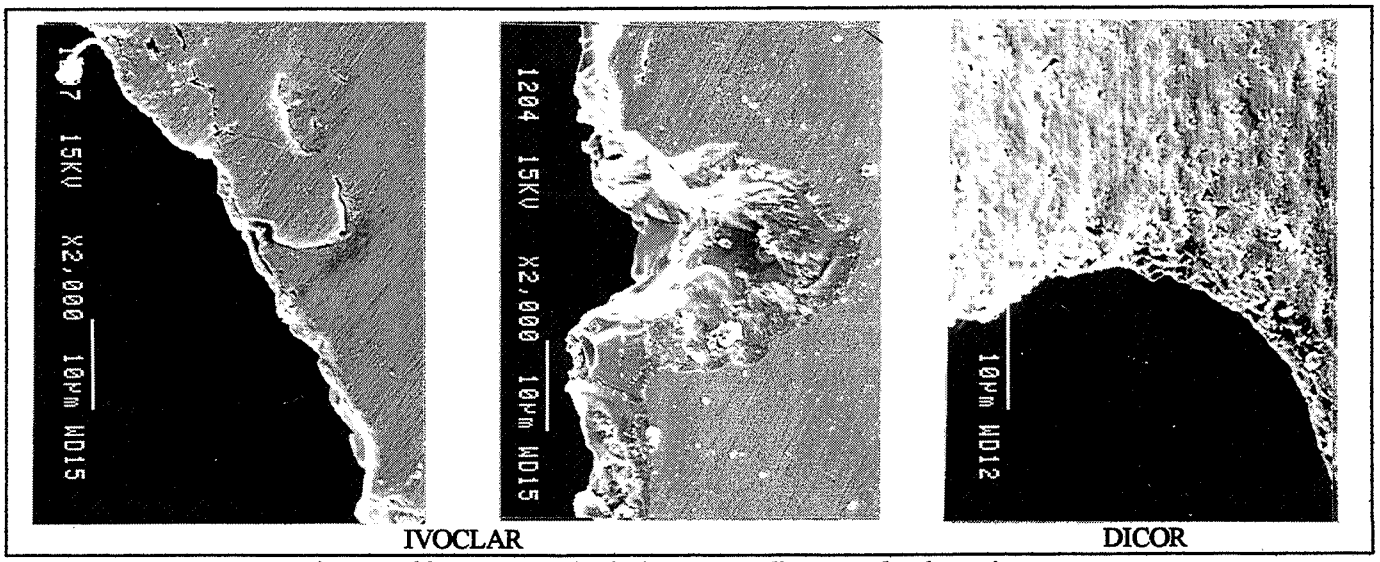


figure 10 : *usinage d'une couronne.*



micrographies 15 et 16 : *rainures des fraises diamantées sur des profils de couronnes IVOCLAR et DICOR.*



IVOCLAR DICOR

micrographies 17 à 19 : *fonds de rainures d'usinage des deux céramiques.*

✓D'après toutes ces observations, il semble que le DICOR, en plus de ses bonnes caractéristiques mécaniques, soit un matériau usinable par des fraises diamantées. Ceci doit être dû à sa structure en feuillets et à la finesse de ses cristaux. Les porcelaines dentaires sont trop riches en verre ce qui les fragilise (faible K_{Ic}) d'où l'écaillage et la fissuration. Ces défauts fragiliseront d'autant plus la couronne. La dureté doit intervenir, mais nous ne pouvons le montrer avec ces quelques observations.

IV CHOIX DU MATERIAU ET PRESENTATION DE L'ETUDE

Suite à l'expertise menée à la demande de SOPHA BIOCONCEPT, le choix du matériau s'est porté sur **une céramique polycristalline à structure en feuillet à base d'enstatite $MgO\text{-}SiO_2$.**

IV-1 CERAMIQUE POLYCRISTALLINE

Parce que la CFAO dentaire intervient sur des préformes auxquelles elle donne la forme définitive par enlèvement de matière, ce procédé permet l'utilisation de céramiques polycristallines. Les préformes ont une forme simple (cylindres, parallèlépipèdes, diamant...) dont les dimensions peuvent être optimisées pour avoir le moins de matière possible à retirer (diminution du temps d'usinage, augmentation de la durée de vie de l'outil...). Ces formes simples peuvent être obtenues par pressage, mise en forme retenue pour la suite de l'étude. Cette technique simple est facile à mettre en oeuvre, reproductible et permet de grandes séries. Lors de la préparation des poudres qui précéde la mise en forme, il est possible d'intervenir sur deux

paramètres : la taille des grains lors du broyage, le taux de phase vitreuse par mélange. Les pièces, une fois pressées, sont frittées dans des fours cellulaires classiques, sous air, en grand nombre.

IV-2 L'ENSTATITE

Le DICOR semblant avoir un bon comportement face à la CFAO dentaire, le choix s'est donc orienté vers un matériau à structure soit lamellaire soit en chaînes. G.H. BEALL (CORNING) propose des vitrocéramiques silicatées à structure en chaînes avec, entre autres, recristallisation d'enstatite [BEA91]. Cette vitrocéramique présente de bonnes propriétés mécaniques pour notre application : σ_f # 200MPa et surtout K_{Ic} # 4MPa$\sqrt{m}$ ce qui est élevé pour une vitrocéramique.

Dans le cas des céramiques polycristallines, l'enstatite sera obtenue par déshydratation du talc comme nous le préciserons dans le chapître suivant. Ce matériau est très utilisé pour la fabrication d'isolateurs haute fréquence en stéatite et semble avoir un certain potentiel pour l'application dentaire : structure en chaînes, caractéristiques mécaniques suffisantes (E # 100GPa, K_{Ic} # 2.1MPa$\sqrt{m}$ [FRI87]), couleur pouvant aller du blanc au crème foncé. Tous ces points seront développés ultérieurement.

IV-3 L'ETUDE

✓Le présent travail va donc porter sur :
- l'étude du frittage de l'enstatite en fonction du talc de départ, de la taille et de la morphologie des grains, du taux de phase liquide,
- l'étude des propriétés mécaniques (σ_f, K_{Ic}, E, H_V) en fonction de la taille et de la morphologie des grains, du taux de phase liquide,
- l'étude de l'usinabilité : conception d'un montage de test et comparaison de l'usinabilité du matériau mis au point avec celle des matériaux dentaires étudiés précédemment et de l'alumine.

V BIBLIOGRAPHIE

[BEA91] - **G.H. BEALL**
Chain-silicates glass-ceramics
Journal of non-crystalline solids
[129] 163-73 (1991)

[DUR88] - **F. DURET, J.L. BLOUIN, B. DURET**
CAD-CAM in dentistry
JADA
118 715-20 (1988)

[DUR90] - **F. DURET**
La CFAO dentaire - six ans après la première présentation au congrès de l'ADF de 1985.
Actualités Odonto-Stomatologiques
[175] 431-54 (1988)

[FRI87] - **V. FRITH, R.O. HECKROODT, K.H. SCHULLER**
Characterization of high voltage insulator materials
Ber. Dt. Keram. Ges.
64 [6-7] 216-19 (1987)

C MATERIAU A BASE D'ENSTATITE

Il existe dans le diagramme de phase du système binaire $MgO-SiO_2$, deux composés définis : la forstérite ($2MgO-SiO_2$) et **l'enstatite ($MgO-SiO_2$)**. Il est possible d'obtenir l'enstatite de trois façons :

- roche naturelle
- déshydratation du talc
- mélange stoechiomètrique MgO/SiO_2 et traitement thermique.

La deuxième solution, de par l'abondance des matières premières est de loin la plus utilisée et c'est celle que nous retenons pour la suite de l'étude.

I LE TALC

I-1 ORIGINE

D'origine hydrothermale, le talc se présente sous forme de masses lamellaires feuilletées, fibreuses ou compactes selon la génèse des gisements. Les minéraux associés modifient aussi la composition chimique théorique [GRO92]. Ces minéraux sont :

- les chlorites : silico-aluminates de magnésium hydratés dont la forme la plus courante dans le talc est la chlinoclore de formule pondérale ($30.3\%SiO_2$, $30.4\%MgO$, $2.1\%(Al/Fe)_2O_3$, $13\%H_2O$).
- les carbonates : la magnésite ($MgCO_3$), la calcite ($CaCO_3$) et la dolomie ($(Mg/Ca)CO_3$).

Les gisements de talcs sont distingués comme suit :

- roche mère carbonate (type I) : le talc se forme par apport de silice et d'eau
- roche mère silico-alumineuse (type II) : schiste ou gneiss
- roche mère serpentine (type III) : nombreux.

I-2 STRUCTURES ET PROPRIETES

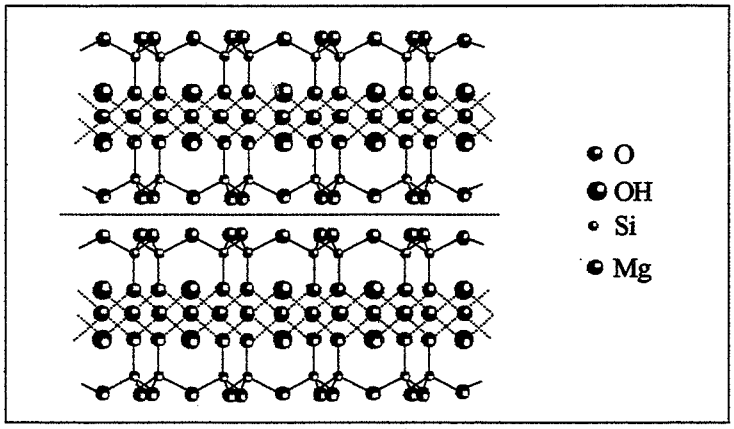


figure 11 : structure du talc [JOU84].

Le talc est un phyllosilicate à structure mica (structure en feuillets). Dans cette structure, seuls les oxygènes des pointes libres de chaque tétraèdre ne sont pas saturés. La neutralité électrique est obtenue par des octaèdres $[Mg(O,OH)_6]$ qui se placent de telle sorte que les pointes libres de $[SiO_4]$ coïncident avec les sommets de ces octaèdres. Une nouvelle couche de téraèdres, tournée vers le bas, peut se superposer à l'ensemble. Toutes ces couches constituent un feuillet (figure 11) [JOU84]. Si la cohésion est grande dans les feuillets elle reste faible entre.

De cette structure découlent quatre propriétés :

- inaltérabilité : insoluble dans l'eau et résistant aux attaques chimiques
- lamélarité des particules élémentaires
- douceur : le talc est le plus tendre des matériaux (dureté 1 sur l'échelle MOHS)
- propriétés de surface : le talc est organophile et hydrophobe.

En tant que matière première, le cristal élémentaire peut varier d'un micromètre à un centimètre et sa morphologie dépend des conditions de pression lors de la formation du gisement. Généralement, une forte pression favorise la lamélarité tandis qu'une faible pression donne un produit compact (dit

"microcristallin"). Après broyage, les microcristaux enchevêtrés donne des grains équiaxes alors que les grands cristaux donnent des lamelles.

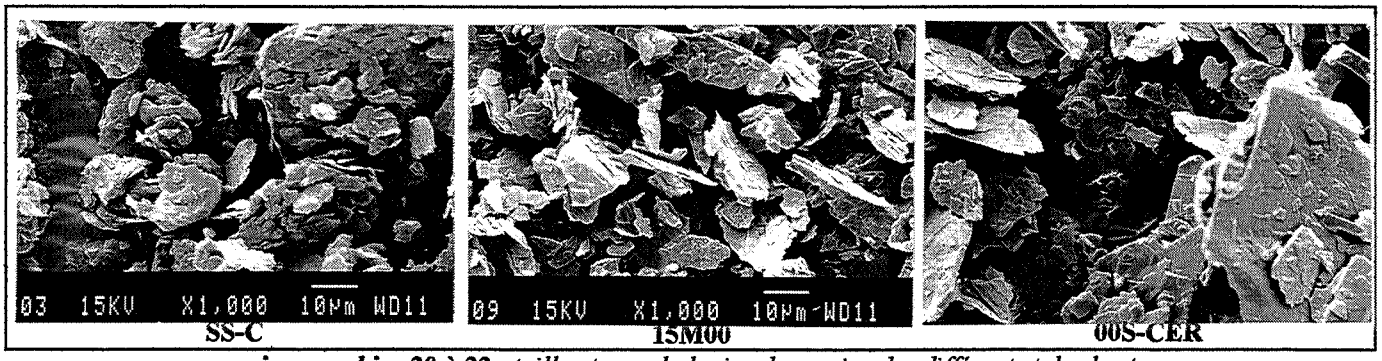
I-3 TALCS UTILISES POUR L'ETUDE

Tous les talcs utilisés lors de cette études nous sont fournis par *Les talcs du Luzenac*. Nous avons sélectionné trois talcs : le SS-C, le 15M00 et le 00S-CER. Ces talcs différent par le gisement, ce qui nous donne les compositions pondérales, en oxydes et en minéraux, présentées dans le tableau VII qui suit.

	talc		
	SS-C	**15M00**	**00S-CER**
oxyde		**%pds**	
SiO_2	61.8	60	57.8
MgO	31	32	31.9
Al_2O_3	0.2	2	2.8
Fe_2O_3	0.3	0.8	0.8
CaO	0.6	0.9	0.3
perte au feu (1050°C)	5.6	5.2	6.2
minéral		**%pds**	
talc	98	92	84
chlorite	trace	6	14
dolomie	1.5	1	1

tableau VII : *compositions pondérales en oxydes et en minéraux des trois talcs sélectionnés pour l'étude. Données des fiches techniques du fournisseur.*

Ces trois talcs ont été sélectionnés pour les raisons suivantes :
- le SS-C est un talc "microcristallin" (ce qui apparaît plus après déshydratation) alors que les deux autres sont lamellaires (micrographies 20 à 22 ci-dessous). Nous pourrons ainsi voir l'influence de la morphologie des grains sur nos différentes caractérisations.
- le 15M00 et le 00S-CER différent quant à eux par leur pureté (notamment le taux de chlorite).



micrographies 20 à 22 : *taille et morphologies des grains des différents talcs bruts.*

II OBTENTION DE L'ENSTATITE PAR DESHYDRATATION DU TALC

Les **stéatites** industrielles (enstatite avec flux vitreux) sont toutes élaborées avec le talc comme poudre de départ [THU42]. Le talc se décompose par déshydratation lors du frittage suivant la réaction :

$$\underbrace{3MgO\text{-}4SiO_2\text{-}H_2O}_{\text{talc}} \xrightarrow[900\text{-}1000°C]{} 3\ \underbrace{\mathbf{MgO\text{-}SiO_2}}_{\mathbf{enstatite}} + \underbrace{SiO_2}_{\text{cristobalite}} + H_2O\uparrow$$

Ce départ d'eau nécessite, lors du frittage,soit un ralentissement lors de la déshydratation entre 900°C et 1000°C, soit un palier vers 950°C pour que l'eau soit éliminée avant la fermeture de la porosité.

II-1 NECESSITE DE DESHYDRATER LE TALC POUR NOTRE ETUDE

Pour le présent travail, le choix de déshydrater les talcs avant toute autre opération a été dicté par les raisons suivantes :

- **faible quantité de poudre à traiter :** d'un point de vue industriel la déshydratation constitue un surcoût compte tenu des quantité à traiter. Dans le cadre du laboratoire, cette opération est d'un coût raisonnable car sur l'étude complète nous avons traité au maximum 10kg...

- **le broyage :** pour optimiser la densification et les propriétés mécaniques, nous voulons intervenir sur la taille des grains. Pour obtenir ces différentes granulomètries les poudres sont attritées. Parce qu'il est hydrophobe le talc est difficile à mettre en suspension dans l'eau. Industriellement la parade consiste à ajouter un pourcentage de bentonite gonflante (variété d'argile type montmorillonite) qui elle, est hydrophile. Lors du frittage cette dernière rentre dans le flux vitreux. Cet ajout ne nous intéresse pas.

S'il est possible de mettre le talc en suspension dans l'alcool, son caractère organophile lui fera absorber ce dernier. Les grains gonflent, la suspension voit sa viscosité augmenter et présente une forte thixotropie qui rend l'attrition inopérante. L'enstatite n'a pas ces comportements et se met en suspension aussi bien dans l'eau que dans l'alcool.

- **le frittage :** malgré les phénomènes exposés précédemment, nous avons cependant réussi à attriter du talc en milieu aqueux (faible concentration en matière séche, mise en suspension préalable en jarre, vitesse d'attrition élevée et temps important) nous avons pu obtenir des grains dont la granulomètrie était centrée autour du micron. Lors du frittage la structure s'est fermée très rapidement avant le départ de l'eau de cristallisation et les pièces étaient boursoufflées...

- **les propriétés mécaniques :** en ce qui concerne les isolateurs, ce sont les propriétés électriques qui prédominent : une porosité résiduelle même importante due au départ d'eau constitue une phase isolante, le matériau présentant encore des propriétés mécaniques suffisantes. En ce qui concerne l'application dentaire ce sont ces dernières qui sont importantes et que l'on doit optimiser. Il faut donc : éliminer au maximum la porosité, éviter le frittage différentiel, voir l'influence de la granulomètrie et de la morphologie des poudres sur les propriétés.

Pour le premier point il est évident qu'une déshydratation de la poudre avant élaboration éliminera toute porosité due au départ d'eau. En ce qui concerne le deuxième point, la texture d'une pièce élaborée à partir d'un talc très lamellaire sera anisotrope. Certains auteurs ont montré, dans le cas de l'extrusion, que cette anisotropie provoquait des microfissures et que les pièces élaborées avec du talc déshydraté présentaient de meilleures propriétés mécaniques (σ_f = 130MPa contre 78MPa) [NAN82]. Dans leur cas une déshydratation à 1380°C-6h faisait office de broyage et rendait le matériau plus isotrope. Une autre étude de HARTH et WAGNER [HAR70] sur l'influence du taux de talc calciné sur les propriétés mécaniques et électriques des stéatites va dans le sens de la déshydratation (tableau VIII ci-desous).

éch n°	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**
matière				**%pds**			
talc brut	80	70	60	50	40	30	20
talc déshydraté	-	10	20	30	40	50	60
feldspath	5	5	5	5	5	5	5
bentonite	5	5	5	5	5	5	5
argile	10	10	10	10	10	10	10
σ_f (MPa)	**131**	**137**	**139**	**144**	**156**	**169**	**184**

tableau VIII : *contrainte à la rupture en flexion trois points de stéatites en fonction du taux de talc déshydraté [HAR70].*

✓Pour toutes ces raisons nous travaillerons avec des poudres obtenues par déshydratation des différents talcs qui nous sont fournis.

II-2 DETERMINATION DES CYCLES DE DESHYDRATATION

La détermination de ces cycles est faite par analyse thermogravimètrique (ATG). En effet le départ d'eau de cristallisation correspond à une perte de masse qui doit correspondre à la perte au feu donnée dans le tableau. Les conditions d'analyse sont les suivantes :

- 2g de poudre
- rampe de montée : 2°C/min
- température de palier 1210°C
- temps de palier 2h

Les premières pertes de masse sont dues à la décarbonatation de la dolomie (#700°C) et à la déshydratation de la chlorite (550-600°C). La dernière grande perte de masse qui se situe entre 850 et 1000°C est la conséquence de la déshydratation du talc (figure 12).

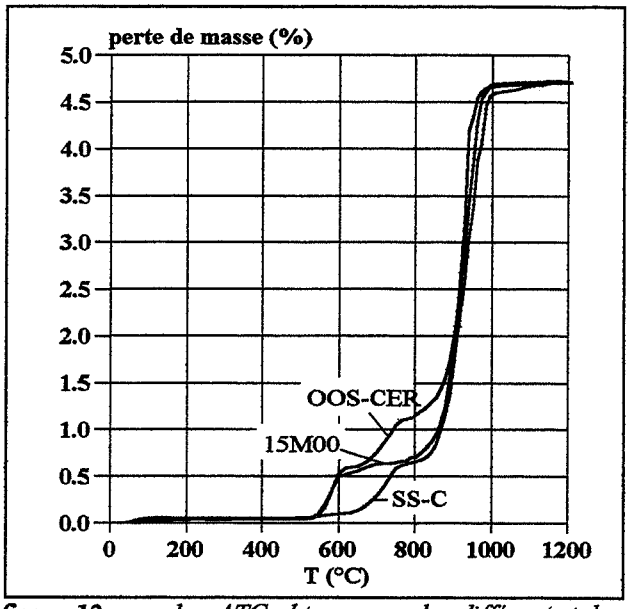


figure 12 : courbes ATG obtenues sur les différents talcs.

✓Le cycle de déshydratation sera donc le suivant : 1200°C-3h avec une rampe de montée de 2°C/min. Le temps de palier est de 3h car la déshydratation se fait dans un creuset en air statique et qu'il faut qu'elle soit effective sur toute la hauteur.

III LE POLYMORPHISME DE L'ENSTATITE

Comme nous l'avons déjà dit, l'enstatite est le constituant principal des stéatites. Ces dernières ont joué et jouent toujours un rôle important en tant qu'isolateur haute fréquence. Cependant leur fabrication posa quelques problèmes et leur détérioration mécanique après mise en service était souvent observée. Devant l'enjeu économique, de nombreuses études furent menées et les résultats les plus sérieux furent obtenus avec l'apparition de la diffractomètrie des rayons X (DRX). Ils montrèrent la **corrélation entre le polymorphisme de l'enstatite et les propriétés.**

III-1 LES FORMES POLYMORPHIQUES DE L'ENSTATITE

Au début du siècle, les premières publications concernant l'enstatite étaient confuses à propos de sa structure cristallographique. Certains auteurs firent état de nombreuses formes. Depuis les techniques de caractérisations ont évolué et l'on connait parfaitement les trois formes cristallographiques schématisées :

- l'orthoenstatite (OE) : forme tétragonale
- la protoenstatite (PE) : forme tétragonale
- la clinoenstatite (CE) : forme monoclinique.

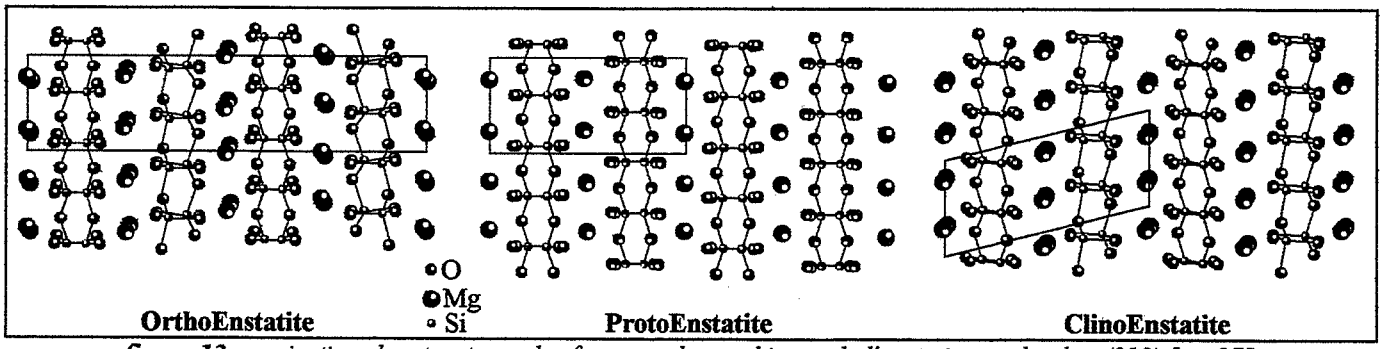


figure 13 : projection des structures des formes polymorphiques de l'enstatite sur le plan (010) [LEE87].

Les caractéristiques cristallographiques des formes polymorphiques sont rappelées dans le tableau IX ci-dessous et les structures schématisées par la figure 13.

forme polymorphique	groupe spacial	paramètre de maille a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (degré)	V_m (nm^3)
OE	Pbca	1.8225	0.88128	0.5180	90	0.8320
PE	Pbcn	0.9306	0.8892	0.5349	90	0.4426
CE	$P2_1/c$	0.9606	0.88131	0.5170	108	0.4155

tableau IX : *données cristallographiques sur les formes polymorphiques de l'enstatite [LEE87].*

Alors que ces paramètres structuraux sont maintenant validés, de grandes questions persistent à propos du domaine de stabilité et des transformations des différentes formes polymorphiques.

III-2 STABILITE RELATIVE DES FORMES POLYMORPHIQUES DE L'ENSTATITE

Comme dans le cas de la zircone (ZrO_2), les trois formes polymorphiques de l'enstatite ont des domaines de pression-température de stabilité. De nombreux auteurs ont recherché ces domaines et déterminé le type de transformation qui permet de passer d'une forme polymorphique à une autre (figure 14 ci-après).

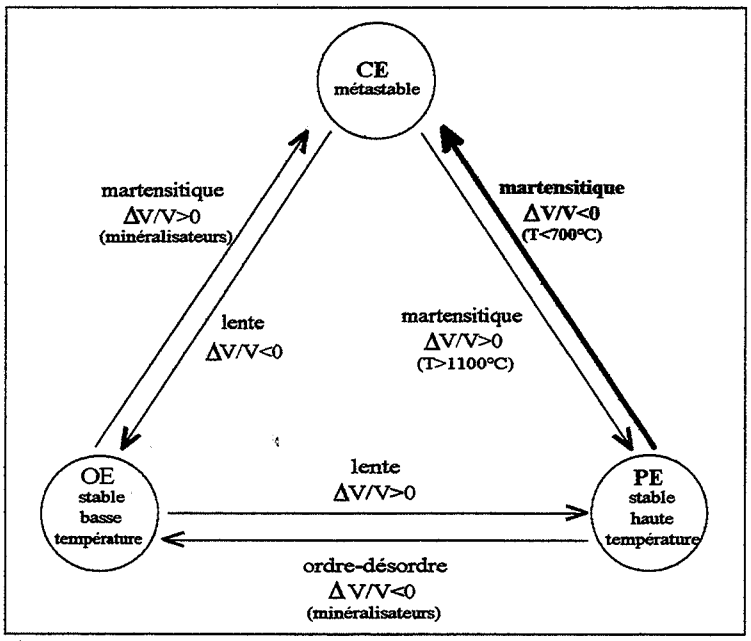


figure 14 : *type de transformation entre les formes polymorphiques de l'enstatite [LEE87].*

FORSTER qui étudia, entre autre, l'enstatite naturelle à l'aide de la DRX haute température, montre que l'OE est une forme stable basse température, la PE une forme stable haute température et la CE une forme métastable [FOR51]. Toujours selon FORSTER, le passage OE ⇨ PE est une transformation lente et reconstructive. La transformation inverse n'a lieu qu'en présence de minéralisateurs. Lors du refroidissement, PE se transforme en CE à une température inférieure à 700°C. Cette transformation est de type martensitique avec tous les problèmes que cela pose (dont la forte variation de volume). De même CE se transforme en PE lors d'une montée en température à partir de 1100°C et ceci rapidement. Le passage OE ⇨ CE n'existerait qu'en présence de minéralisateurs.

Les auteurs ne sont pas d'accord sur les températures de début et de fin de transformation, mais comme le rappellent BROWN, MORITO et SMITH, outre la température et la pression, ces transformations sont sensibles aux contraintes internes (induites par exemple par attrition) et aux défauts structuraux (méthode de synthèse) [BRO61]. D'autres auteurs ont montré l'influence de la taille des grains et des dopants [HUA94].

✓ Dans notre cas la morphologie des grains et les impuretés (fonction du talc de départ) doivent elles aussi influencer l'existence et la transformation des formes polymorphiques. Aussi à chaque étape de l'élaboration des échantillons (déshydratation, attrition et frittage) nous allons regarder quelle forme polymorphique de l'enstatite s'est formeé et, s'il se transforme, quelle est l'incidence de cette transformation sur l'étape suivante.

IV LES FORMES POLYMORPHIQUES AU COURS DE L'ELABORATION

Après les étapes de déshydratation et d'attrition, les poudres seront caractérisées par DRX ainsi que les échantillons frittés. Comme nous le verrons plus tard, un complément d'analyse DRX est effectué pour expliquer des phénomènes intervenant lors du frittage et observés lors de la caractérisation par dilatométrie.

IV-1 LA DESHYDRATATION

Comme nous l'avons déjà dit, la déshydratation va permettre de **décomposer le talc pour obtenir un mélange enstatite/cristobalite (environ 78/22%pds)**. Les poudres obtenues pour chaque talc sont analysées par DRX et présentent les diffractogrammes suivants (figure 15)

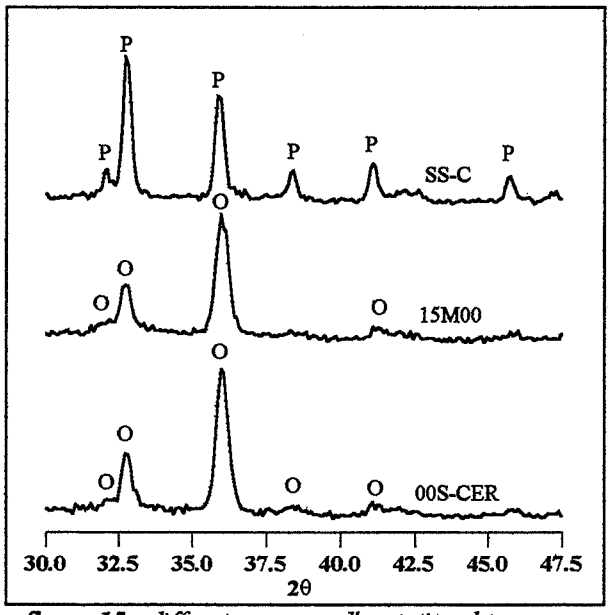


figure 15 : diffractogramme d'enstatite obtenu par déshydratation des différents talcs. P (PE), O (OE).

Nous constatons que le SS-C déshydraté se présente sous la forme PE métastable à température ambiante, alors que 15M00 et OOS-CER se décomposent en OE. Ce résultat est-il lié à la morphologie des grains de talc ? En effet celle-ci prouve que dans le premier cas la formation du gisement s'est faite à basse pression alors que la génèse des deux autres talcs s'est produite à haute pression ce qui peut induire des contraintes internes différentes et favoriser la formation d'une phase plutôt qu'une autre. On ne trouve aucun résultat dans la bibliographie sur l'influence de la morphologie des grains sur la stabilité des formes polymorphiques de l'enstatite pour deux raisons :

- les études sont souvent faites sur l'enstatite obtenue par synthèse chimique ou par recristallisation
- les études portent sur l'enstatite naturelle frittée (stéatite) avec donc présence de PE ou CE.

Ce résultat peut aussi indiquer que la chlorite a une influence sur la variété formée, puisqu'elle est présente dans 15M00 et OOS-CER qui conduisent à OE. Là aussi la bibliographie est pauvre, les auteurs travaillant sur de l'enstatite pure. Il serait donc osé de conclure quant à l'influence de ces paramètres et nous nous bornerons à constater ce résultat.

✓A partir de maintenant nous n'utiliserons que les talcs SS-C et 15M00 pour leur différence de morphologie. OOS-CER est écarté du fait de son taux de chlorite élevé.

IV-2 L'ATTRITION

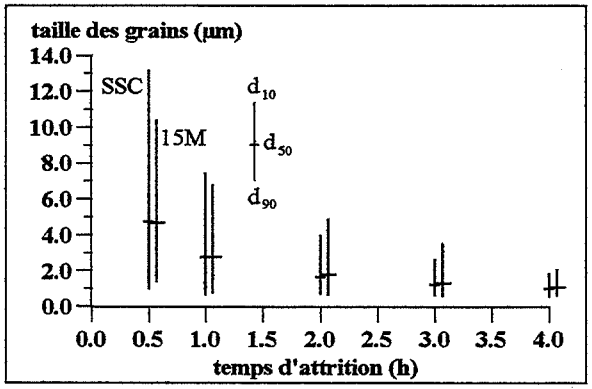


figure 16 : évolution de la granulométrie en fonction du temps d'attrition.

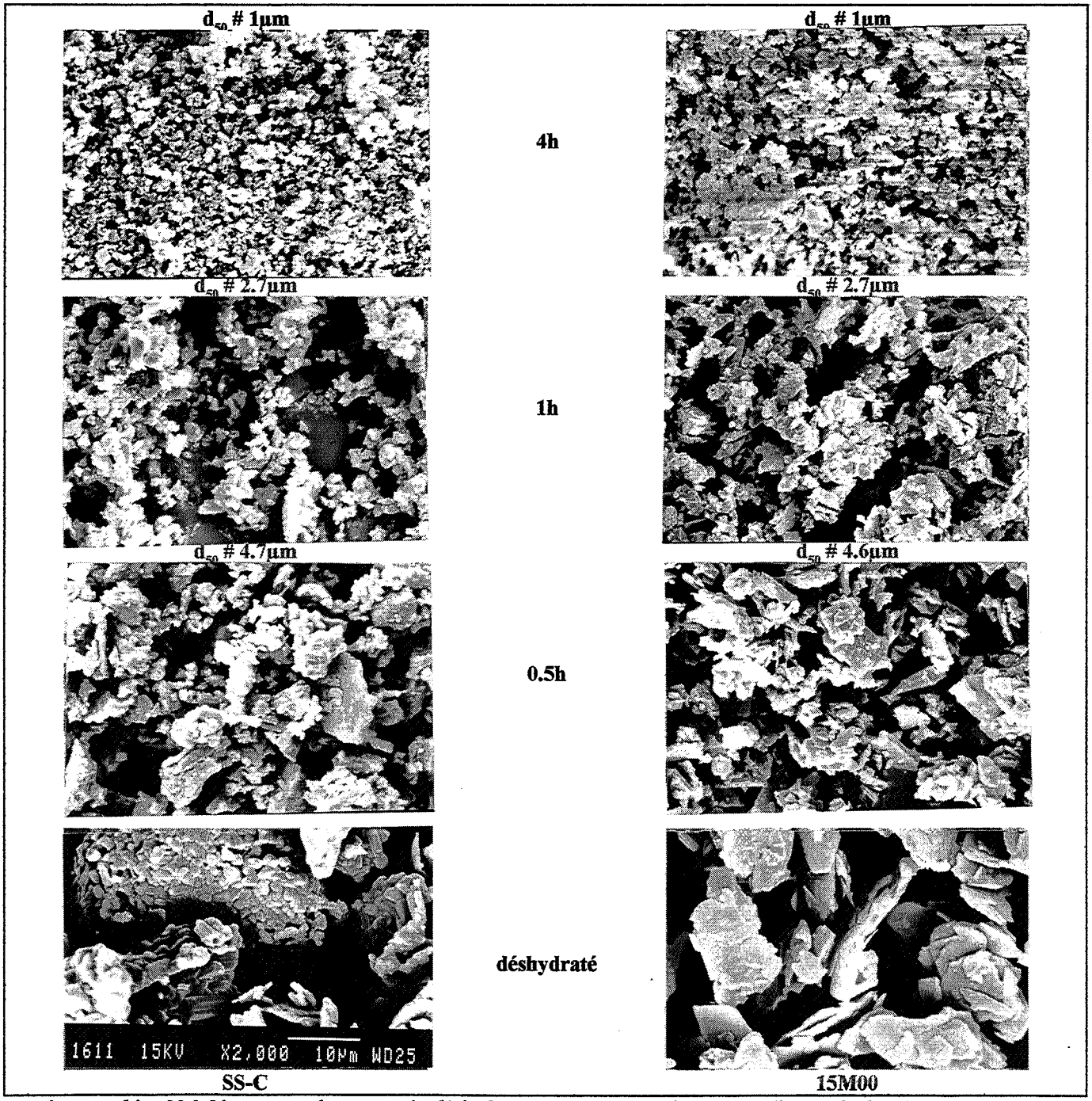
Les poudres obtenues après déshydratation sont attritées dans les conditions suivantes :

- 150g d'éthanol + 0.8g d'Ester Phosphorique
- 100g de poudre
- 900g de billes d'alumine
- cuve et bras d'attrition en nylon
- vitesse de rotation 400tr/min

Au vu des faibles quantités, nous avons choisi l'alcool comme milieu pour la rapidité du séchage, la facilité de granulation au tamis 200µm (pas d'agglomérats durs comme avec l'eau) et la réduction de la pollution par la toile inox du tamis.

Pour suivre l'évolution de la granulomètrie de nos poudres, nous prélevons un échantillon toutes les 30min que nous analysons au granulomètre laser *COULTER® LS particle size Analysis*. Les résultats sont résumés sur la figure 16 avec les micrographies présentées ci-après correspondant à 0.5, 1 et 4h d'attrition qui sont les temps que nous conservons pour la suite de l'étude.

Pour 15M00 le diamètre mesuré correspond à la surface et à l'épaisseur ce qui est lié à la technique de mesure. On peut noter sur les micrographies que la morphologie lamellaire est conservée pour 0.5 et 1h d'attrition avec, évidemment, diminution du rapport surface/épaisseur. Les plaquettes ne semblent donc pas se délaminer mais se cassent transversalement à la grande surface des grains. Après 4h d'attrition, les deux enstatites semblent donner des grains équiaxes. Cette observation est faite dans les limites de résolution du MEB mis à disposition (micrographies 23 à 30).



micrographies 23 à 30 : *grains obtenus après déshydratation et attrition de 0.5, 1 et 4h avec le diamètre moyen mesuré.*

Nous pouvons noter que 15M0 et SSC0 et à un degré moindre 15M1 et SSC1 ont de larges répartitions granulomètriques qui dans le cas de SSC correspondent à la taille d'agrégats et non de cristallites

individualisés comme le montrent les micrographies 23 à 30 ci-contre. Ces agrégats se forment dès la déshydratation et sont constitués de grains de quelques microns. Par contre 15M est formé d'agglomérats mous que l'on doit sûrement casser lors du pressage à 2000 bars. Le temps de 4h d'attrition quant à lui permet de resserrer la répartition par séparation des cristallites de SSC et broyage des gains de 15M.

Ces poudres ont été caractérisées par DRX. Les diffractogrammes obtenus (figure 17) montrent que les contraintes induites lors de l'attrition (contraintes de cisaillement) ont, dans le cas de SS-C, activé la transformation PE ⇨ CE dont l'avancement est fonction du temps d'attrition. Dans le cas de 15M00, la phase OE obtenue après déshydratation n'est pas sensible à ces contraintes.

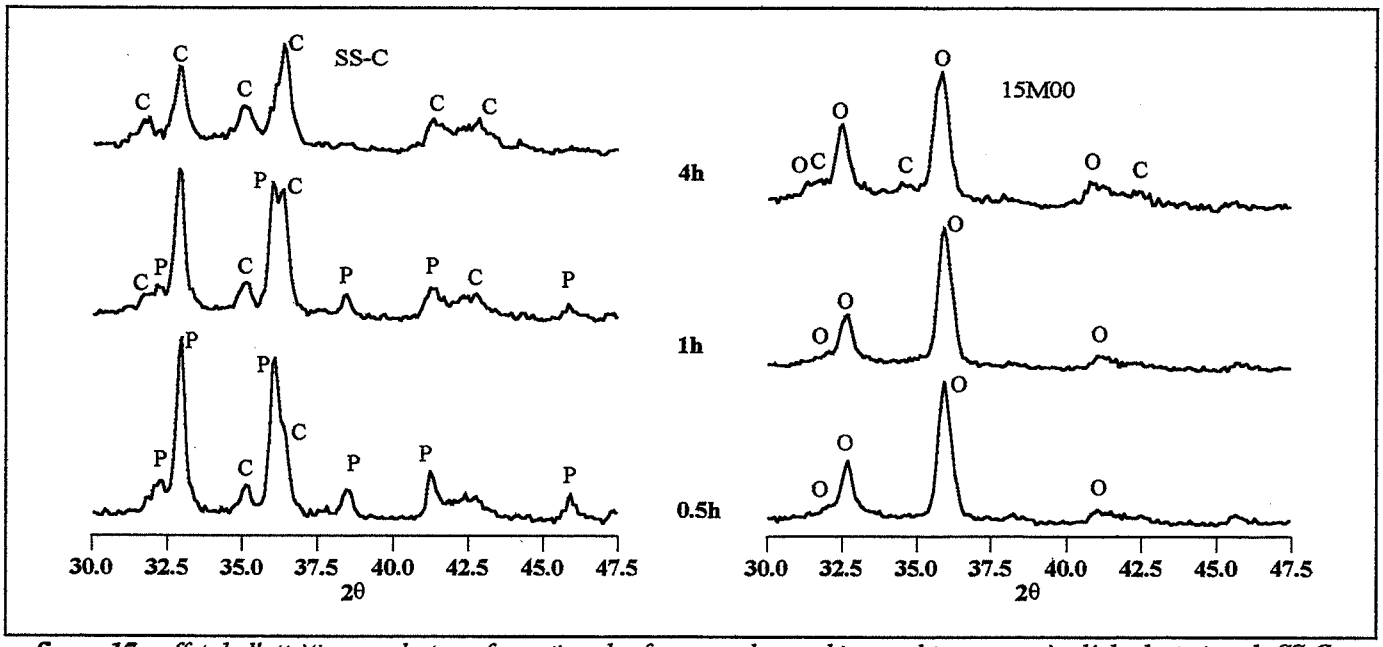


figure 17 : effet de l'attrition sur la transformation des formes polymorphiques obtenues après déshydratation de SS-C et 15M00. P (PE), O (OE) et C (CE).

Lors de l'attrition les grains sont soumis à des contraintes de cisaillement . CE est une phase dont la formation est facilitée par ce type de contraintes surtout à partir de PE [HUA94]. Dans le cas de SS-C où la phase initiale est PE, plus l'attrition est effective plus la taille des grains diminue, les contraintes augmentent ce qui favorise la formation de CE. Après 4h d'attrition seule CE existe. Dans le cas de 15M00, L'OE forme stable ne se transforme que très peu (apparition de CE pour 4h d'attrition). En fait la transformation OE ⇨ CE n'a lieu sous contraintes qu'à forte pression (quelques kbars) et à une température supèrieure à 500°C [COE75].

✓ L'échantillon de départ sera un mélange CE/PE dans le cas de SS-C et OE pour 15M00. Pour la suite de l'étude nous utiliserons les dénominations suivantes : 15MX et SSCX avec X = 0, 1 et 4 et correspondant respectvement à 0.5, 1 et 4 h d'attrition. 15M et SSC désignent les talcs de départ 15M00 et SS-C.

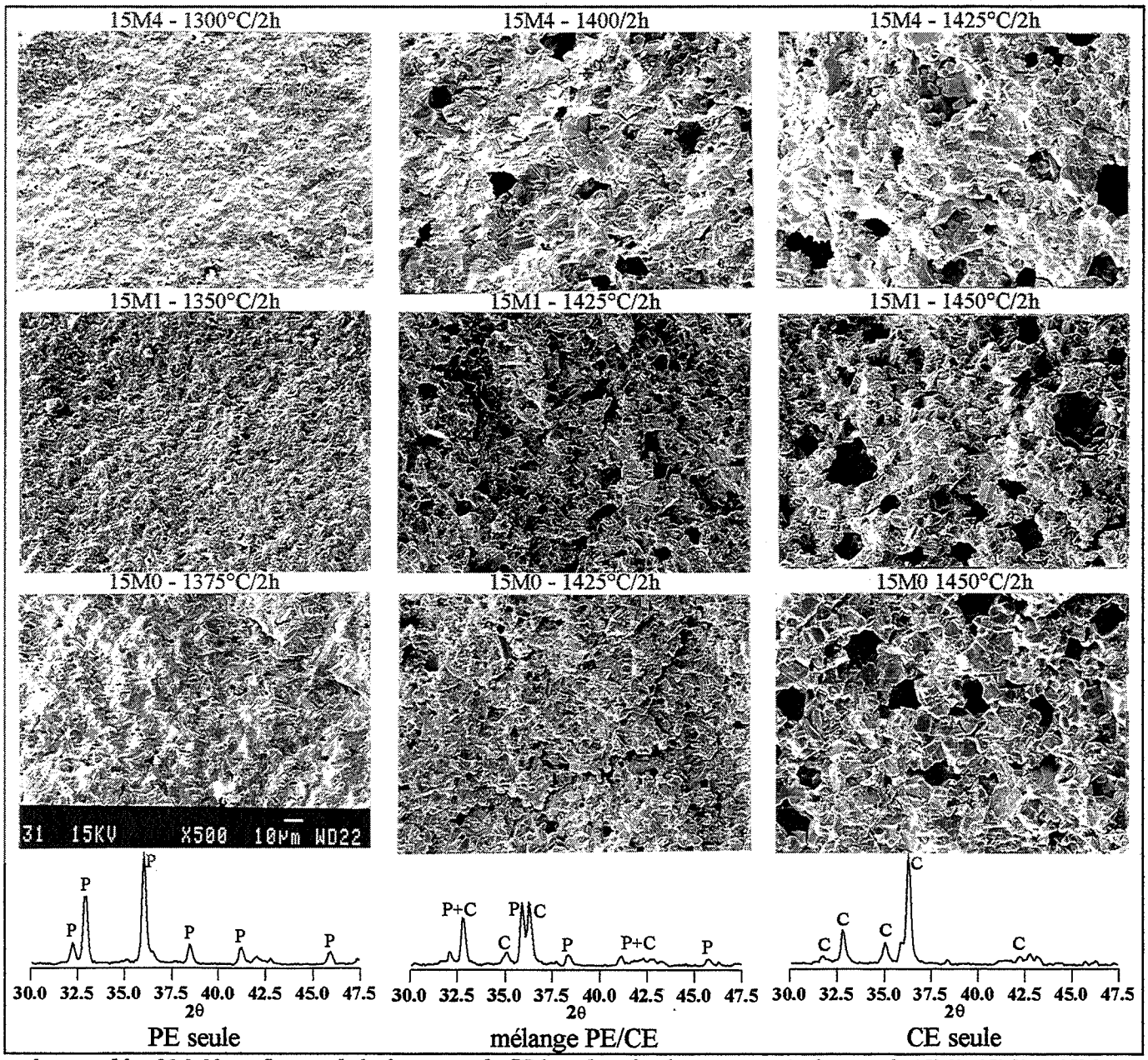
La mise en forme se fera par pressage uniaxial à 300 bars suivi d'un pressage isostatique à 2000 bars. Pour cela nous ajouttons 3%pds de liant de pressage (75%pds Polyvinyl Butyral/25%pds PolyEthylène Glycol de la manière suivante :

- ***mélange à l'agitateur magnétique éthanol/poudre attritée (50/50%pds) pendant 20 min***
- ***sonotrode (500W - 50% temps de repos) sous agitation magnétique pendant 4 min***
- ***ajout de 3%pds de liant***
- ***mélange à l'agitateur magnétique pendant 1h***
- ***séchage à l'évaporateur rotatif***
- ***granulation au tamis 200µm.***

Les échantillons sont ensuite pressés uniaxialement à 300bars-30s, isostatiquement à 2000 bars-30s puis déliantés à 600°C-3h (rampe de montée 0.5°C/min).

IV-3 LE FRITTAGE

De toutes les transformations entre formes polymorphiques, la plus critique reste PE ⇨ CE. Cette transformation est associée à la dégradation des propriétés mécaniques des stéatites [BLO64]. Elle est d'autant plus néfaste qu'elle se produit lorsque la microstructure est figée et qu'elle n'est plus déformable. Cette transformation est de type martensitique (donc très rapide) et s'accompagne, dans le cas de l'enstatite, d'une variation de volume de -3 à -6% selon les auteurs [SAR62][LEE87]. Nous avons pu observer cette dégradation sur des échantillons 15M0, 15M1 et 15M4 en fonction du taux de CE formé. Pour faire varier ce taux, nous avons fritté ces échantillons à différentes températures avec une rampe de montée de 2°C/min, un temps de palier de 2h, une rampe de descente de 5°C/min. Nous n'avons pas fait de caractérisation mécanique tant les microstructures mettent en évidence leur dégradation (micrographies 31 à 39).



micrographies 31 à 39 : *influence de la formation de CE lors du refroidissement après frittage de 15M0, 15M1 et 15M4 sur la dégradation des microstructures. Diffractogrammes obtenus après frittage.*

Nous pouvons remarquer que la formation de CE est liée, quelque soit la granulomètrie de départ, à l'augmentation de la taille des grains lors du frittage. Lorsque cette taille est de l'ordre de 10µm (15M0-1450°C, 15M1-1450°C et 15M4-1425°C) alors seule la CE existe et la microstructure laisse entrevoir de

pièrres propriétés mécaniques. Des études sur les stéatites font état de ces résultats et les auteurs ont déterminé, comme dans le cas de ZrO_2, une taille critique : 7µm [THU42][BLO64]. Tous les auteurs sont en accord pour affirmer que CE se forme lors du refroidissement [THU42][BLO64] et l'étude de FORSTER le met en évidence [FOR51]. SARVER et HUMMEL arrivent aux mêmes conclusions et expliquent la formation de CE par une germination-croissance qui provoque des contraintes internes et propage la formation de CE [SAR62].

✓Nous allons donc devoir déterminer, pour nos six poudres (15M0, 15M1, 15M4, SSC0, SSC1 et SSC4) une température de frittage pour laquelle la densification est avancée mais où nous n'avons pas de grossissement de grains donc pas de formation de CE qui ne produira pas de porosité supplémentaire. Les variations de composition en phases et formes polymorphiques ne permettent pas d'évaluer le taux de densification à partir de la mesure des masses volumiques. Pour ce faire nous allons utiliser la dilatométrie, la DRX et le MEB.

IV-3-a Caractérisation dilatométrique - corrélation avec la DRX

La préparation des échantillons est la même que celle décrite à la page précédente. Comme 15M0 et 15M1 présentent des grains à morphologie légèrement anisotrope, les échantillons peuvent présenter une texturation due au pressage. Cette orientation peut donner lieu à du frittage différentiel qui, si les contraintes sont importantes, peut provoquer une fissuration et par conséquent détériorer les propriétés mécaniques [NAN82]. Des mesures dilatométriques faites parallèlement et perpendiculairement à l'axe de pressage uniaxial nous ont permis de vérifier l'isotropie du frittage. Nous ne présentons que les courbes obtenues perpendiculairement. Les paramètres des essais dilatométriques sont les suivants : échantillons de 10 mm de long, rampe de montée de 2°C/min, temps de palier de 2h et rampe de descente de 5°C/min. Les courbes que nous présentons sur la figure 18 ci-dessous, sont obtenues après correction du support et associées à leurs dérivées en fonction de la température.

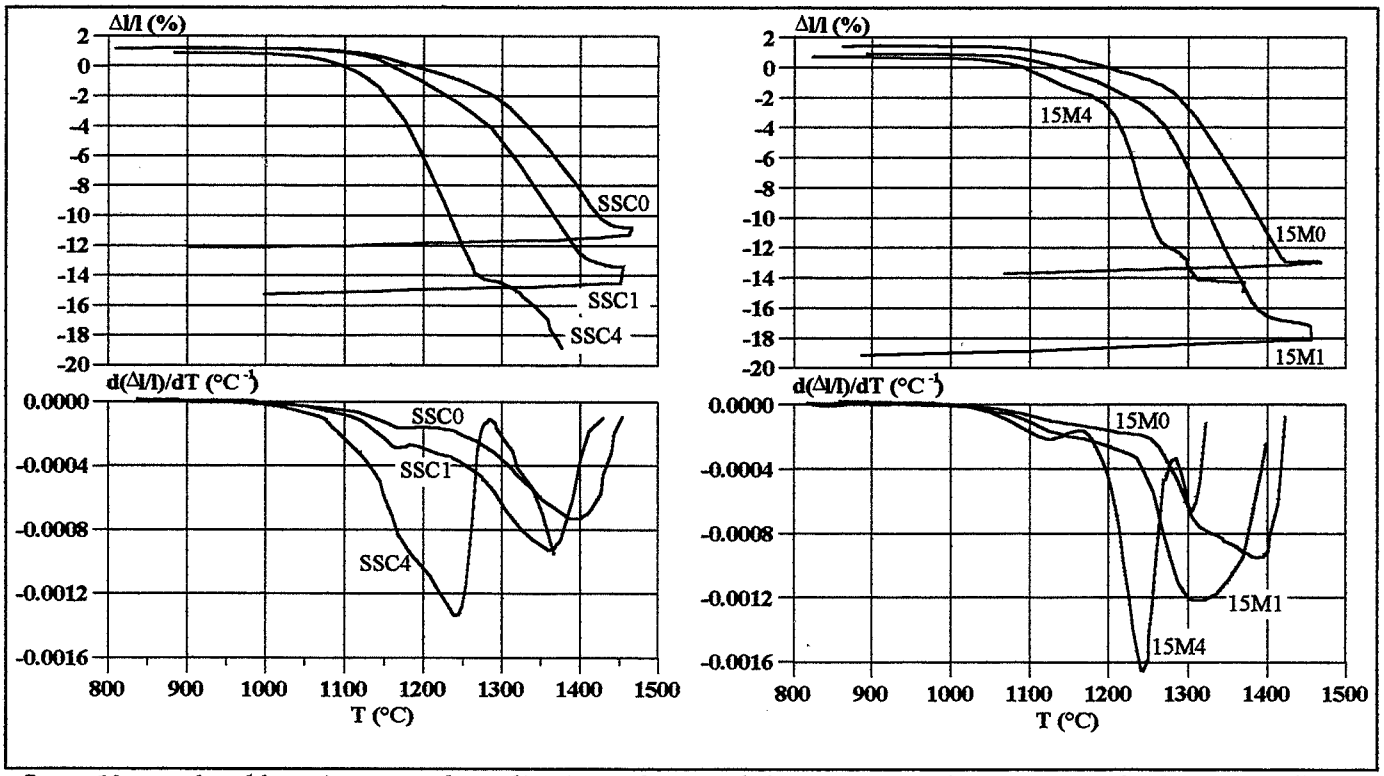


figure 18 : *courbes dilatométriques et leurs dérivées en fonction de la température obtenues perpendiculairement à l'axe de pressage en fonction de la taille de grains initiale.*

Quelque soit l'échantillon, on observe un début de retrait vers 1050°C, suivi d'un faible ralentissement du frittage, plus ou moins accentué, visible en particulier sur les courbes dérivées, dans un domaine de

températures [1100°C, 1275°C]. Le retrait s'accélère au-delà de cette température et ce jusqu'à environ 1400°C pour 15M1, 15M0, SSC1 et SSC0. Par contre, pour les échantillons 15M4 et SSC4, un nouveau ralentissement a lieu, fin du frittage vers 1250-1260°C, suivi d'un retrait dû à un début de fusion. La précharge du poussoir déforme l'échantillon ce qui amplifie ce retrait.

Le ralentissement du frittage peut être interprété par les transformations polymorphiques des échantillons. Dans le cas de 15M il est dû à la transformation OE ⇨ PE alors que dans le cas de SSC il est provoqué par la transformation CE ⇨ PE. Pour corréler ces ralentissements avec les transformations des formes polymorphiques, nous suivons en parallèle par DRX les poudres 15M0, 15M1 15M4, SSC0, SSC1 et SSC4 traitées thermiquement à 1100, 1150, 1200, 1250, 1300°C sans palier et refroidies rapidement. Nous ne présentons que les diffractogrammes obtenus pour 15M1 et SSC1 sur la figure 19 qui suit.

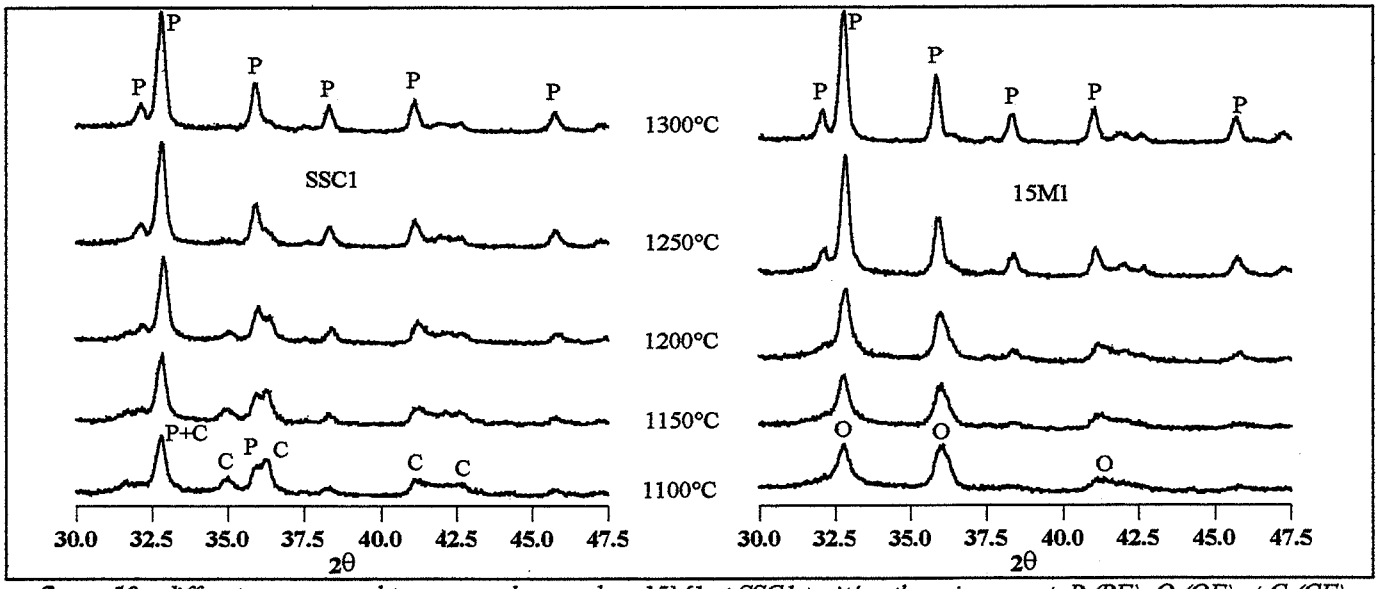


figure 19 : diffractogrammes obtenus avec les poudres 15M1 et SSC1 traitées thermiquement. P (PE), O (OE) et C (CE).

Les intervalles de températures durant lesquels s'opèrent les transformations de phase pour SSC0, SSC1, SSC4 d'une part et 15M0 15M1 d'autre part sont respectivement : [1150°C,1275°C] et [1125°C,1275°C] alors que 15M4 a un intervalle différent [1125°C,1175°C]. Tous ces domaines de températures correspondent au ralentissement observé par dilatomètrie.

Les masses volumiques des différentes formes polymorphiques ont été calculées par SARVER et HUMMEL [SAR62] d'après les données cristallographiques de la littérature, ce qui donne : 3.21g/cm³ pour OE, 3.1 g/cm³ pour PE et 3.19g/cm³ pour CE. Si l'on considère ces valeurs on note que l'on part d'un matériau initial (CE pour SSC et OE pour 15M) plus dense que le matériau final commun PE et le ralentissement correspond donc a une augmentation du volume des grains de l'échantillon qui s'oppose au retrait de frittage. **La partie retrait du cycle de frittage de nos enstatites se compose donc de trois étapes : densification de CE+PE pour SSC et de OE pour 15M, transformation CE ⇨ PE pour SSC et OE ⇨ PE et densification de PE.** La transformation OE ⇨ PE est lente, ce qui explique le palier étalé pour 15M0 et 15M1; la poudre 15M4 étant plus fine, la reprise du frittage intervient plus tôt. Dans le cas de SSC, plus la poudre est fine plus le rapport CE/PE augmente ce qui donne un ralentissement plus marqué pour SSC1 que pour SSC0. La poudre SSC4 est très fine (d_{50} # 1µm), le ralentissement est alors peu marqué.

On peut remarquer que les deux PE obtenues après transformation n'ont pas les mêmes vitesses de densification, celle issue de SSC frittant plus lentement que celle issue de 15M. Cette observation peut s'expliquer par les remarques faites concernant les poudres attritées. En effet la présence d'agrégats dans SSC0 et SSC1 va conduire à une faible vitesse de frittage car ces derniers vont d'abord fritter de façon interne ce qui donnera des grains de grand diamètre qui fritteront entre eux ou avec la matrice [BER93]. En parallèle, la densification de 15M est plus rapide car les agglomérats mous ont été cassés lors de la mise en forme et ce sont des grains quasiment dissociés qui frittent entre eux. D'autres paramètres sont à prendre

en compte, comme la morphologie des grains, qui influence le réarrangement des grains ainsi que les phénomènes de diffusion, ou encore les impuretés présentes dans 15M qui sont susceptibles de faire apparaître une phase liquide transitoire qui aiderait au frittage, hypothèses que nous n'approfondirons pas.

V CHOIX DES CONDITIONS DE FRITTAGE

V-1 TEMPERATURES DE FRITTAGE

La dilatomètrie nous ayant permis de déterminer la température pour laquelle la vitesse de frittage est maximale (T_M), nous élaborons des échantillons à T_M-50°C,T_M-25°C,T_M,T_M+25°C et T_M+50°C. Ces échantillons sont analysés par DRX et nous éliminons ceux qui contiennent CE.

échantillon	d_{eq} (µm)	température de frittage T (°C)	ρ (g/cm³)
15M0	4.6	1375	2.88
15M1	2.7	1350	2.88
15M4	1	1275	2.88
SSC0	4.7	1375	2.83
SSC1	2.7	1350	2.86
SSC4	1	1250	2.87

tableau X : *conditions de frittage des différentes nuances d'enstatite et masses volumiques correspondantes.*

Par MEB nous évaluons la taille des grains et la porosité pour sélectionner l'échantillon que nous estimons le plus dense. Les températures de frittage sont données dans le tableau X ci-contre. Quelque soit l'échantillon, le temps de palier sera de 2h. Dans ce tableau nous rappelons la taille des grains initiaux (poudre) et nous donnons les masses volumiques.

✓Les codes utilisés jusqu'alors correspondront dorénavant aux échantillons frittés dans les conditions énumérées ci-dessus.

V-2 DESCRIPTION DES MICROSTRUCTURES DES MATERIAUX OPTIMISES

Dans un premier temps, nous comparons le degré d'anisotropie des matériaux puis nous décrivons leurs microstructures en terme de porosité, tailles de grains...

V-2-a Anisotropie - analyse par DRX

Nous avons élaboré par pressage uniaxial un échantillon à base de talc 15M00 brut afin d'avoir de larges grains lamellaires orientés parallèlement à la surface. Cet échantillon est ensuite fritté à 1380°C/1h pour décomposer le talc et obtenir PE sous forme de grains allongés et orientés : la surface des grains est parallèle à la surface de l'échantillon. L'analyse DRX est menée sur la surface et la tranche de l'échantillon, les deux diffractogrammes étant présentés sur la figure 20 ci-dessous. On note sur ce diffractogramme que la raie 121 est représentative de la tranche des grains alors que la raie 310 représente la surface des grains.

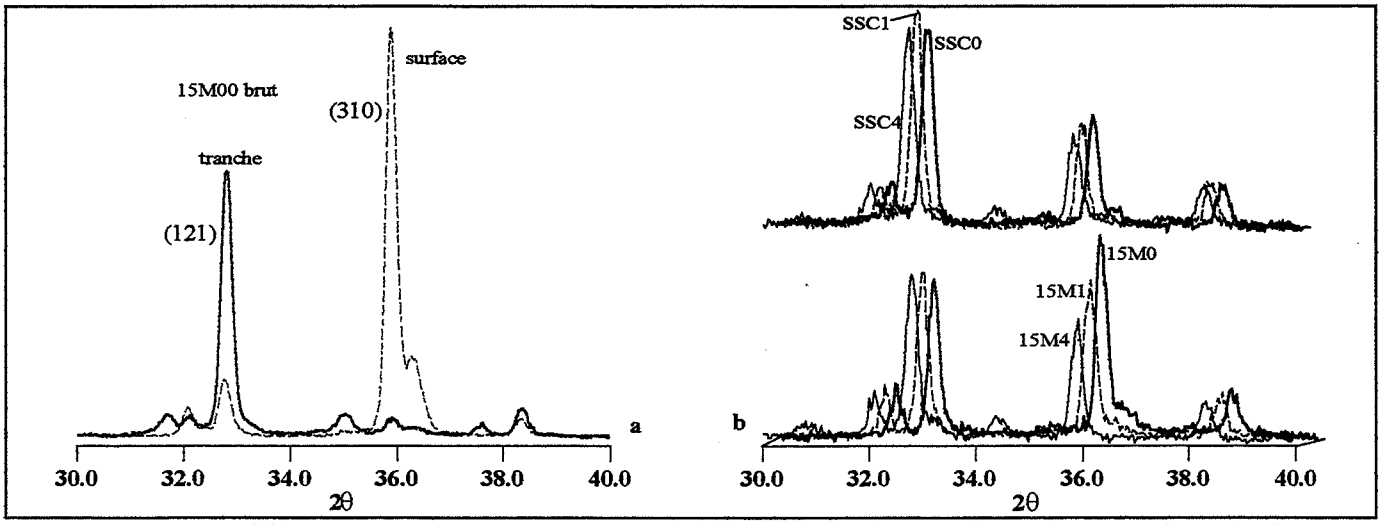
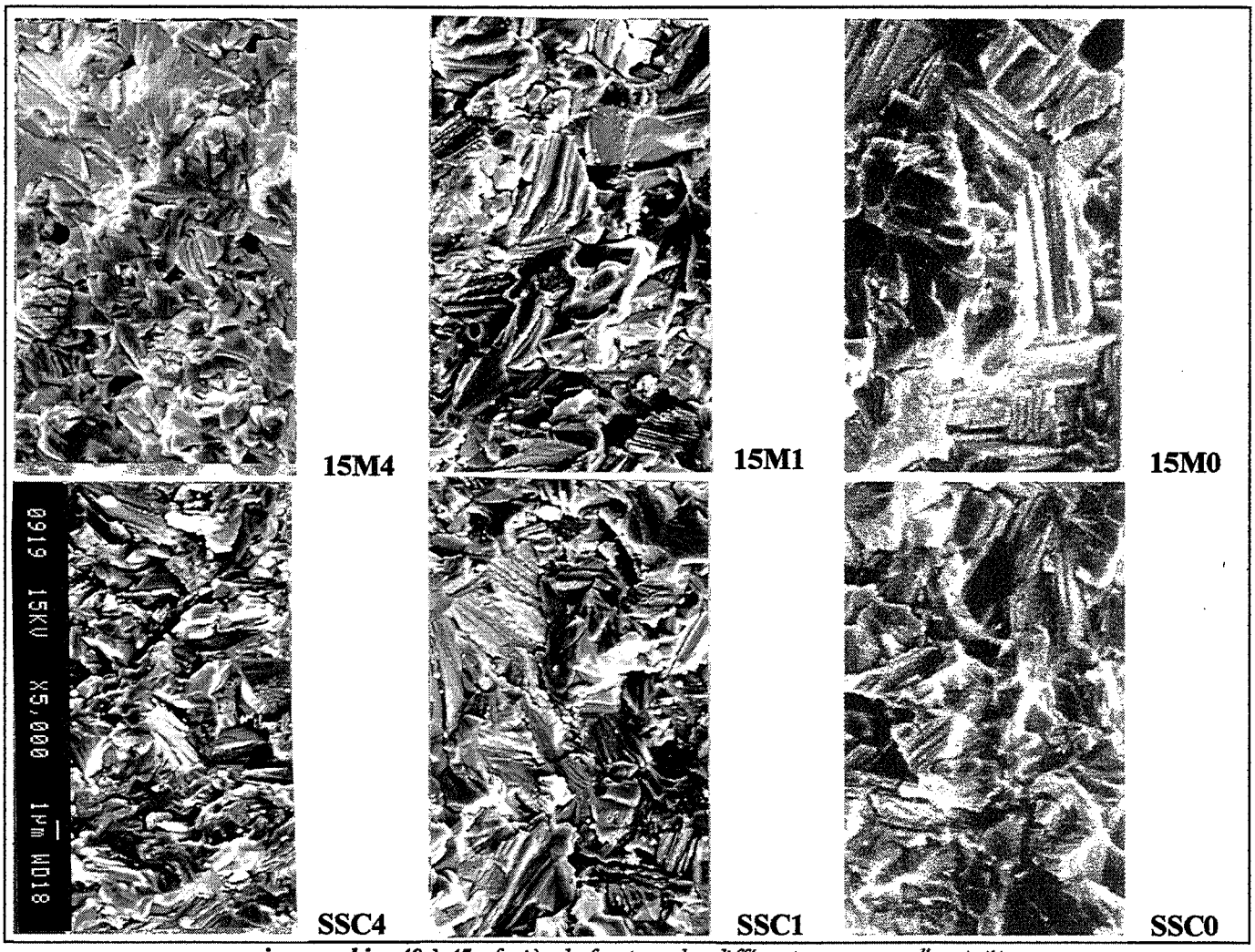


figure 20 : *a) diffractogrammes obtenus sur la tranche et la surface de l'échantillon élaboré avec le 15M00 brut*
b) diffractogrammes obtenus sur la surface des différentes nuances d'échantillons d'enstatite.

Sur cette même figure, sont représentés les diffractogrammes de SSC0, SSC1, SSC4 d'une part et 15M0, 15M1, 15M4 d'autre part obtenus par DRX sur la surface de l'échantillon perpendiculaire à l'axe de pressage uniaxial. Par le rapport des hauteurs des raies (121) et (310), nous pouvons dire que les matériaux 15M0, 15M1 et 15M4 ont une anisotropie beaucoup moins marquée que celle du talc brut 15M00, et que cette anisotropie diminue avec le temps de broyage. Ceci montre que les grains allongés s'orientent assez peu et d'autant plus faiblement que leur facteur de forme diminue. En liaison avec le caractère équiaxe des grains la nuance SSC est isotrope quelque soit la taille des grains.

Tous les matériaux sont constitués de PE et seuls SSC0 et 15M0 contiennent des traces de CE de par leurs distributions granulomètriques initiales dont le d_{10} est supérieure à 10µm (taille critique 7µm). D'après les micrographies des fractures (micrographies 40 à 45), 15M0 et 15M1 présentent bien des grains allongés, alors que les autres matériaux ont des grains plutôt pseudosphériques.



micrographies 40 à 45 : *faciès de fracture des différentes nuances d'enstatite.*

✓Bien que les deux nuances diffèrent par la morphologie de leurs grains, la quasi isotropie de leurs microstructures rend les futures propriétés elles aussi isotropes ce qui est souhaitable pour notre application.

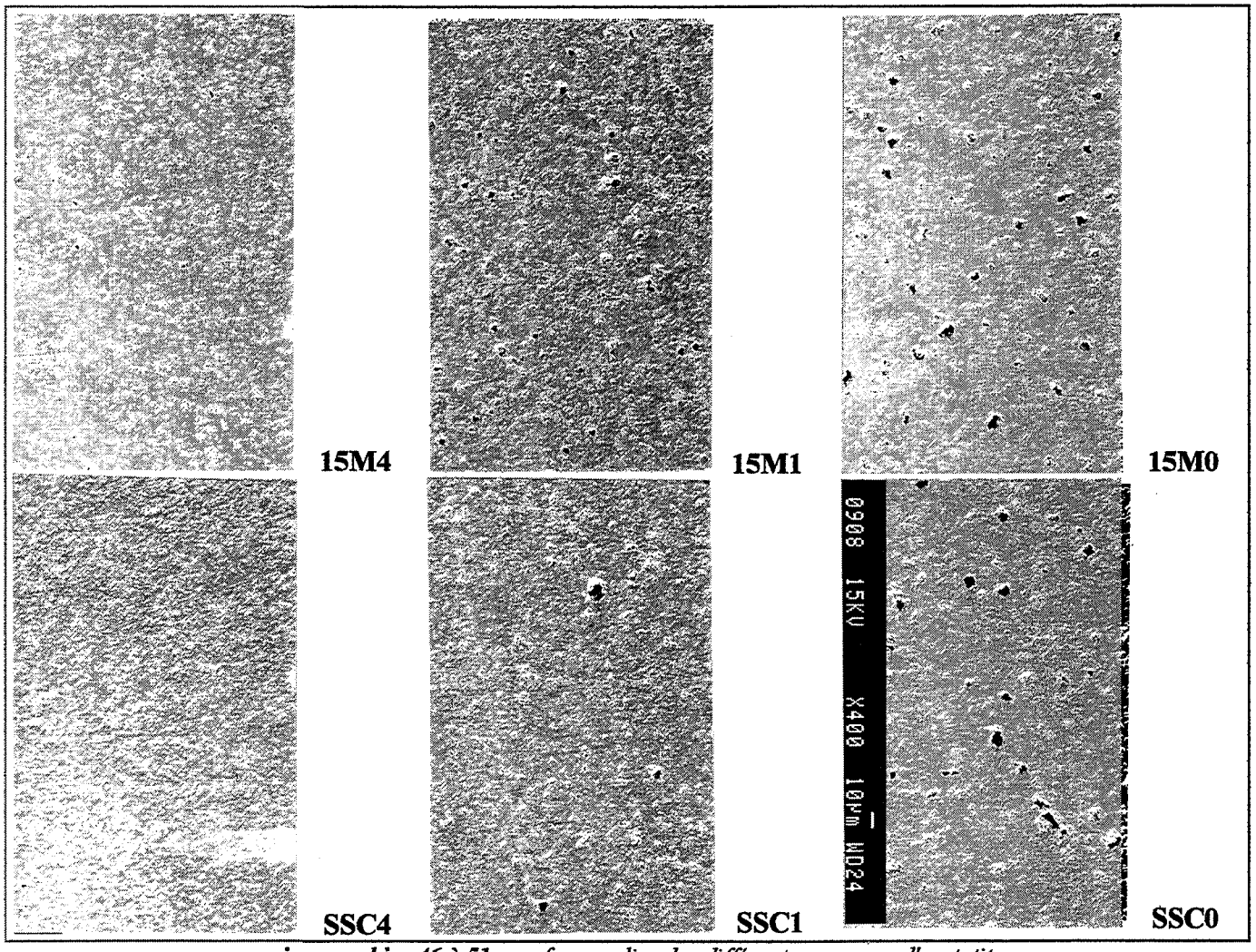
V-2-b microstructure des matériaux optimisés

L'observation des faciès de rupture nous informe sur **la taille et la morphologie des grains** en deux points :

- la taille des grains frittés est un peu plus élevée que celle des grains de la poudre initiale, en particulier pour 15M0, et l'on voit nettement sa diminution avec le temps de broyage

- les faciès de 15M1 et 15M4 ressemble assez à SSC1 et SSC4 respectivement alors que le caractère allongé des grains est très apparent pour 15M0 comparé à SSC0.

Si l'on considère maintenant les micrographies des surfaces polies (micrographies 46 à 51), il apparaît que les matériaux 15M0 et SSC0 présentent une **porosité** importante sous forme de larges pores pouvant dépasser les 10µm. Le broyage conduit à une densification plus poussée pour 15M1 , 15M4, SSC1 et SSC4 même si cela n'est pas visible par mesure de masse volumique (tableau XI) sur la nuance 15M. Ceci peut être dû aux impuretés susceptibles de former une phase secondaire dont le taux et la composition dépend de la température et de la réactivité de l'enstatite donc de la granulomètrie de la poudre.



micrographies 46 à 51 : *surfaces polies des différentes nuances d'enstatite.*

Les matériaux 15M1 et 15M4 présentent toutefois plus de porosité que les matériaux SSC1 et SSC4 : SSC1 contient encore quelques pores de l'ordre de 5-10µm mais beaucoup moins que 15M1 Sur le faciès de rupture, 15M4 possède une porosité inférieure au micron alors que SSC4 paraît dense.

VI- CARACTERISATION MECANIQUE

Les matériaux élaborés dans les conditions décrites précédemment ont été caractérisés par mesure de :

- la contrainte à la rupture en flexion trois points σ_f
- la ténacité K_{Ic}
- la dureté VICKERS H_V
- le module de YOUNG **E** par méthode ultrasonore.

Les vitrocéramiques DICOR et IVOCLAR ont été caractérisées par ces mêmes techniques afin de pouvoir réellement les comparer aux différentes nuances d'enstatite.

Nous ne rappelons que les caractéristiques des méthodes de mesures car ces techniques sont simples et couramment utilisées par de nombreux auteurs (tableau XI). Seule sera décrite la méthode de détermination de la ténacité.

méthode	caractéristiques	formule
flexion trois points	éprouvettes 3x4x20mm (axbxL) longueur entre appuis l = 15mm vitesse de déplacement 0.01cm/min *mesure de la force F*	$\sigma_f = 3\frac{3Fl}{2a^2b}$ (MPa) avec a =3, b = 4, l = 15
dureté VICKERS	charge 5-10kg temps de charge 15s	abaques
module de YOUNG	fréquence 1MHz *mesures des vitesses de propagation longitudinale (V_l) et transversale (V_t) et de la masse volumique ρ*	$E = \rho V^2$ (GPa) avec $V = Vt\sqrt{\frac{3Vl^2 - 4Vt^2}{Vl^2 - Vt^2}}$ (m/s)

tableau XI : *caractéristiques des différentes méthodes de caractérisations mécaniques.*

VI-1 MESURE DE LA TENACITE

La ténacité est la résistance qu'offre un matériau à la propagation des fissures. La mesure de cette grandeur, d'intérêt majeur pour les mécaniciens, pose des problèmes expérimentaux complexes et reste délicate.

L'endommagement, principal mode de ruine d'un composant sollicité mécaniquement, se traduit physiquement par l'apparition de discontinuités se présentant sous forme de cavités ou de fissures. La mécanique linéaire de la rupture a pour objet de déterminer le champ des contraintes et des déformations au voisinage d'un défaut afin de porter un jugement sur sa stabilité. Pour une fissure plane ayant un front rectiligne, on définit un facteur d'intensité de contraintes K_α, qui n'est fonction que du type de chargement σ_{ij} et de la configuration géomètrique $f_{ij\alpha}(\theta)$, permettant de décrire la distribution des contraintes en pointe de fissure de rayon r par la relation d'IRWIN :

$$\sigma_{ij} = \frac{K_\alpha}{f_{ij\alpha}(\theta)\sqrt{2\pi r}} + \varepsilon \qquad \text{avec } \varepsilon \# 0.$$

α se réfère au mode d'ouverture de la fissure décrit par la figure 21 ci-dessous. De tous les modes, le mode I est le plus critique et le plus souvent rencontré.

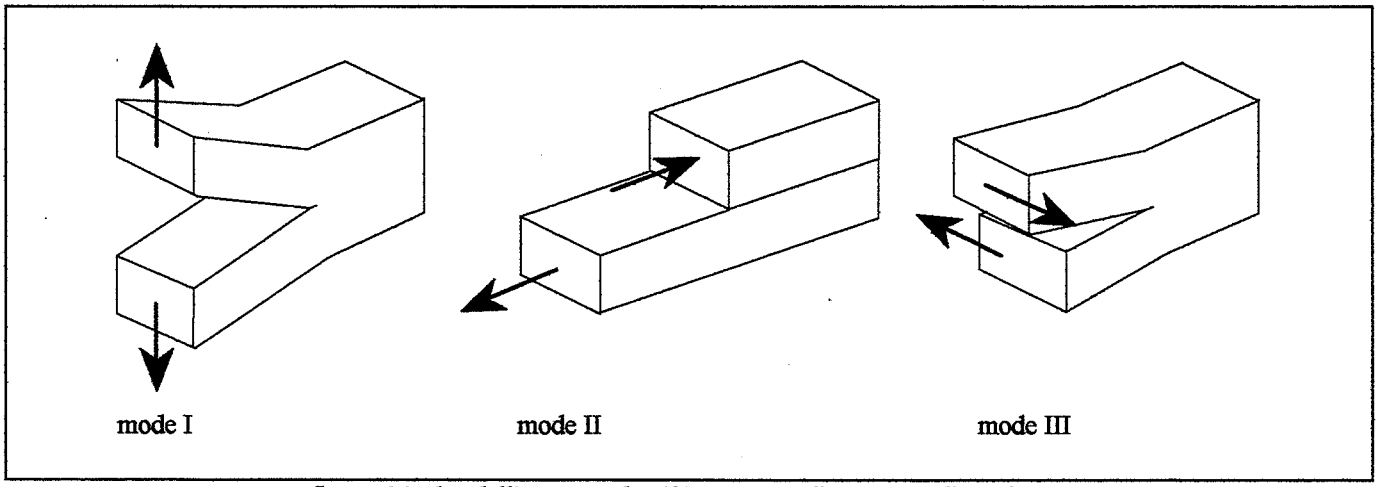


figure 21 : *les différents modes élémentaires d'ouverture d'une fissure.*

En général le facteur d'intensité de contraintes K_I peut s'exprimer en fonction de la contrainte macroscopique σ, de la longueur de fissure w et d'un facteur géomètrique Y par la relation :

$$K_I = Y\sigma\sqrt{w}$$

La rupture survient lorsqu'au voisinage d'un défaut, le facteur d'intensité de contraintes atteint une valeur critique $\mathbf{K_{Ic}}$, dépendant uniquement de la nature du matériau sollicité. Cette analyse est importante car elle établit une relation explicite entre contraintes de rupture et taille des défauts.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la ténacité, parmi lesquelles, la méthode par indentation (peu fiable et reproductible), la méthode par défaut contrôlé, la méthode SENB (Single-Edge-Notched-Beam) longue à mettre en oeuvre. Quelles que soient ces techniques par approche contrainte-déformation, la présence de contraintes résiduelles dans la zone endommagée, et plus localement au voisinage des fissures, complique grandement le comportement du matériau, ce qui rend les méthodes usuelles imprécises et peu reproductibles.

NOSE et FUJII [NOS88] ont proposé une nouvelle technique, reposant sur la réalisation préalable d'une fissure macroscopique dans le matériau : **la méthode SEPB** (Single-Edge-Precracked-Beam). La fissure créée étant très grande devant la zone d'influence des contraintes résiduelles, ces dernières n'ont alors qu'une faible incidence sur la mesure. La procédure expérimentale est composée de cinq phases principales :

- préparation d'éprouvettes 4x3x20mm avec une face polie miroir
- indentation des éprouvettes sur la face polie miroir : trois empreintes VICKERS équidistantes, au centre et suivant la largeur de l'éprouvette
- préfissuration des échantillons sur un montage constitué d'une enclume et d'un piston placés sur une presse asservie par un détecteur sonore à l'écoute du bruit émis lors de l'initiation de la fissure. Les éprouvettes préfissurées sont enduites d'un fluide pénétrant pour réssuage afin de faciliter la visualisation ultérieure du front de fissure
- rupture des éprouvettes en flexion trois points face indentée en tension
- mesure en six points de la profondeur de la fissure (w) réalisée lors de la troisième étape et qui doit satisfaire deux conditions :
  * la différence entre deux des quelconques mesures de profondeur de la fissure ne doit pas excéder 10% de la valeur moyenne de la profondeur
  * le plan de fissure ne doit pas s'écarter de plus de 10% d'un plan de section droite.

La ténacité est ensuite calculée par la formule de SRAWLEY [SRA76] :

$$K_{Ic} = \frac{3Fl}{2a^2b} F(x) \sqrt{w} \text{ avec } x = \frac{w}{a}$$

Le facteur géomètrique F(x) s'écrit :

$$F(x) = \frac{1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)}{(1+2x)(1-x)^{1.5}}$$

D'après les auteurs, cette méthode est reproductible et précise. Il faut reconnaitre qu'elle repose sur la création d'un défaut plan rectiligne, qui est à la base de la théorie de la ténacité. Si cette technique est précise, il faut reconnaitre que sa mise en oeuvre est fastidieuse et coûteuse (enclume et l'asservissement de la presse).

Nous avons donc utilisé **la méthode de KVAM** qui repose sur le même principe, à savoir la création d'un **défaut plan à front rectiligne créé par une succession d'indentations KNOOP se chevauchant**, d'un côté à l'autre de l'éprouvette, comme décrit sur la figure 22 [KVA92].

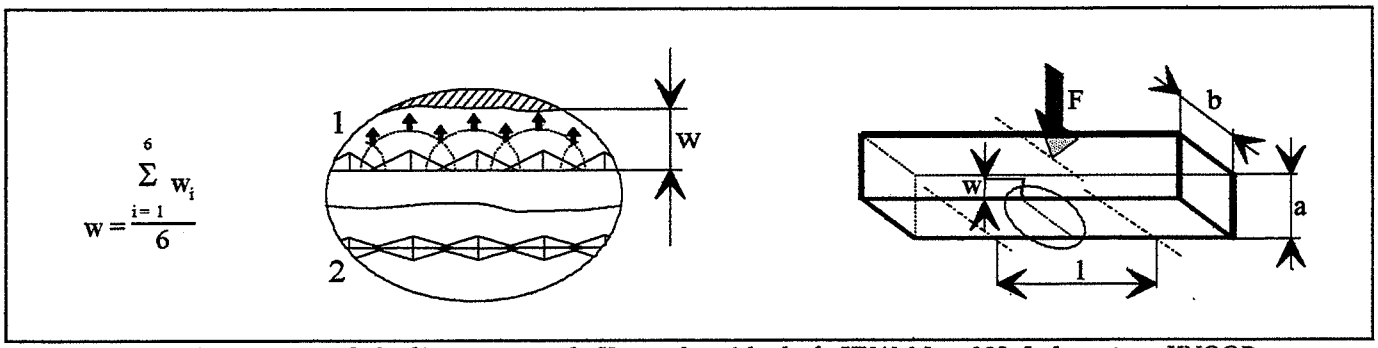


figure 22 : schématisation de la détermination du K_{Ic} par la méthode de KVAM [KVA92]. Indentations KNOOP vues en coupe (1) et en surface (2).

Cette technique a été développée par l'auteur pour une étude sur les céramiques dentaires et comprend les étapes suivantes :

- préparation d'éprouvettes 4x3x20mm avec une face 4x20mm polie miroir
- indentation et immersion des éprouvettes dans un produit de réssuage (ARDROX9VF1)
- rupture des éprouvettes en flexion trois points face indentée en tension, vérification de la validité des conditions sur la géomètrie du défaut, mesure de ce défaut, calcul par la formule de SRAWLEY.

VI-2 RESULTATS

Les essais ont été conduits sur cinq éprouvettes par nuance en ce qui concerne σ_f et K_{Ic}. Pour la dureté, nous avons effectué douze indentations par nuance sur six chutes d'éprouvettes de flexion. Les résultats sont présentés dans le tableau XII qui suit. Pour σ_f, K_{Ic} et H_V nous donnons la valeur moyenne et les écarts par rapport aux valeurs maximale et minimale.

réf	d_{50} poudre µm	σ_f MPa	K_{Ic} MPa$\sqrt{m}$	H_V	ρ g/cm^3	E GPa
15M0	4.6	185^{+15}_{-10}	$2.4^{\pm 0.1}$	490^{+10}_{-30}	2.88	180
15M1	2.7	200^{+10}_{-20}	$2.2^{\pm 0.1}$	520^{+20}_{-30}	2.88	180
15M4	1	190^{+10}_{-10}	$2^{\pm 0.1}$	590^{+20}_{-30}	2.88	185
SSC0	4.7	220^{+20}_{-10}	$1.7^{\pm 0.1}$	500^{+10}_{-10}	2.83	130
SSC1	2.7	250^{+20}_{-10}	$1.6^{\pm 0.1}$	580^{+30}_{-10}	2.86	130
SSC4	1	210^{+10}_{-40}	$1.2^{\pm 0.1}$	680^{+40}_{-20}	2.87	140
DICOR	-	240^{+10}_{-10}	$0.8^{\pm 0.1}$	360^{+20}_{-20}	2.77	80
IVOCLAR	-	115^{+5}_{-5}	$0.7^{\pm 0.1}$	530^{+50}_{-70}	2.44	60

***tableau XII :** caractéristiques mécaniques des différentes nuances d'enstatite.*

Globalement, on constate que les deux enstatites présentent deux comportements différents : pour 15M la ténacité K_{Ic} est favorisée, alors que pour SSC c'est la résistance mécanique σ_f qui est privilégiée. Ceci est en relation avec **la morphologie des grains**, allongée pour 15M et pseudosphérique pour SSC, et à la porosité des matériaux :

- on peut considérer que (comme dans le cas du nitrure de silicium Si_3N_4, par exemple [HAR92]) la présence d'un fort taux de grains allongés dans 15M0 et 15M1 conduit à des déviations de fissure favorables à la ténacité. La rupture se fait ici le long des feuillets plutôt que transversalement.
- par contre cette morphologie, ainsi que la porosité globalement plus importante (en pourcentage et en taille) dans 15M est défavorable à sa résistance à la flexion.

En ce qui concerne l'influence de **la granulomètrie des poudres de départ**, quelque soit la nuance, les variations vont dans le même sens :

- σ_f optimum pour 1h de broyage
- K_{Ic} augmente légèrement avec la taille des grains
- H_V augmente lorsque la taille des grains diminue
- E est peu sensible à la taille des grains mais est plus élevé pour 15M.

Les évolutions particulières de σ_f et K_{Ic} peuvent être interprétées par **les microstructures des matériaux** :

- **l'optimum de résistance mécanique pour 1h de broyage** peut s'expliquer par le fait que plus la taille des grains est fine, plus la résistance mécanique croît, en liaison avec un taux de densification plus important (évolution de 0.5 à 1h de broyage). La légère chute pour 15M4 et SSC4 peut être due au fait que ces matériaux sont frittés bien plus bas que les autres, les phases intergranulaires sont probablement différentes avec peut-être l'apparition d'une phase liquide, par réaction de l'alumine de pollution d'attrition avec les impuretés des talcs (dolomie et chlorite). Pour ces raisons, SSC4 et 15M4 présentent une cohésion intergranulaire moins importante, favorisant l'initiation (basse température de frittage) et la propagation (phase vitreuse) des fissures.
- **la légère diminution de la ténacité** du matériau 15M avec la taille des grains peut être due à la diminution de facteur de forme (passage de grains allongés à des grains équiaxes). Dans le cas de SSC, 4h de broyage favoriserait le caractère plus "fragile" des joints de grains.

Les propriétés mécaniques mesurées sur **les vitrocéramiques dentaires** sont en accord avec la plupart des auteurs et notamment les faibles valeurs de K_{Ic}. Ceci montre qu'un défaut des vitrocéramiques reste l'absence de joints de grains donc d'obstacle à la propagation des fissures. Ceci est apparu prévisible lors de l'indentation des éprouvettes destinées à la mesure de la ténacité. En effet, si une charge de 10kg fut nécessaire pour obtenir un défaut ≤ 1mm sur l'enstatite, une charge de 5kg suffit pour le DICOR et l'IVOCLAR.

✓Les propriétés obtenues avec les enstatites montrent leur aptitude pour l'application dentaire. En terme de σ_f, les enstatites devancent les céramiques dentaires, à l'exception du DICOR avec lequel seul SSC1 rivalise et du In-Ceram qui n'est pas destiné à l'usinage (squelette d'alumine imprégné de verre basse fusion). Si l'on considère le K_{Ic}, 15M0 et 15M1 sont supérieures aux céramiques dentaires courantes, dont le Hi-Ceram de VITA qui présente la valeur de ténacité maximale, soit $2.14^{\pm 0.14}$ MPa$\sqrt{m}$ [KVA92], pour une contrainte à la rupture en flexion trois points de σ_f # $155^{\pm 12}$ MPa [ØIL88]. Les matériaux 15M4, SSC0 et SSC1 ont un K_{Ic} supérieur ou égal à toutes les autres céramiques dentaires, seul SSC4 dépasse à peine le DICOR et l'IVOCLAR.

VII CONCLUSIONS

Il s'agissait, dans cette partie de l'étude, d'obtenir un matériau à base d'enstatite ayant des propriétés au moins égal au DICOR en ce qui concerne σ_f et très supérieur en terme de K_{Ic}, en partant de matières premières courantes (talc).

De par son polymorphisme, l'enstatite pose le même problème que la zircone, à savoir : stabiliser une forme métastable sans quoi, intervient une transformation martensitique qui détériore les propriétés mécaniques. Le parallèle va jusqu'à l'existance d'une taille critique des grains qui dans le cas de l'enstatite est facile à atteindre par des techniques simples de broyage (7µm contre 0.9µm pour ZrO_2). Pour cela nous avons montré l'intérêt de déshydrater les talcs de départ, de broyer la poudre d'enstatite. Ainsi nous avons pu déterminer la température de frittage en fonction de la taille et morphologie des grains par des caractérisations complémentaires : en dilatomètrie, en DRX et par observation au MEB. **Nous avons alors obtenu des échantillons ayant plusieurs tailles et morphologies de grains avec une microstructure isotrope optimale.** A chaque étape d'élaboration nous avons vu l'influence du polymorphisme.

A partir de ces échantillons, nous avons regardé l'influence de la taille et de la morphologie des grains sur les propriétés mécaniques. Nous en avons conclu que **les enstatites broyées durant 1h** (15M1 et SSC1) **offrent le meilleur compromis résistance à la flexion/ténacité pour chacune des morphologies, avec un avantage, pour la suite de l'étude, à 15M1** si l'on considère la ténacité comme la propriété la plus importante. Les enstatites broyées 0.5h (15M0 et SSC0) ont un faible taux de CE en plus des pores de grande taille ce qui semble préjudiciable à la tenue du matériau en service (notamment en fatigue

mécanique). Pour finir, les enstatites les plus fines (15M4 et SSC4) conduisent à des matériaux présentant en plus d'un faible K_{Ic} une grande dureté ce qui les rend peu attirants pour l'usinage et la fiabilité.

VIII BIBLIOGRAPHIE

[BER93] - **D. BERNACHE-ASSOLANT**
Chimie physique du frittage
Editions Hermès
ISBN 2-86601-343-3 (1993)

[BLO64] - **E.C. BLOOR**
Conversion in steatite ceramics
Proc. Br. Ceram. Soc.
[1-2] 320-25 (1964)

[BRO61] - **W.L. BROWN, N. MORIMOTO, et J.V. SMITH**
A structural explanation of the polymorphism and transitions of $MgSiO_3$
J. Geol
69 609-16 (1961)

[COE75] - **R.S. COE et S.H. KIRBY**
The orthoenstatite to clinoenstatite transformation by shearing and reversion by annealing : mechanism and potentiel applications
Contrib. Mineral. Petrol.
52 29-55 (1975)

[FOR51] - **W.R. FORSTER**
High-temperature X-RAY diffarction study of the polymorphism of $MgSiO_3$
J. Am. Ceram. Soc.
34 [9] 255-59 (1951)

[GRO92] - **P. GROSJEAN**
Le talc, une matière première multifonctions
L'Industrie Céramique
[870] 232-35 (1992)

[HAR92] - **M.P. HARMER, H.M. CHAN et G.A. MILLER**
Unique opportunities for microstructural engineering with duplex and laminar ceramic composites
J. Am. Ceram. Soc.
75 [7] 1715-28 (1992)

[HAR70] - **V.R. HARTH et M. WAGNER**
Einfluß von calciniertem australischem talk auf mechanische und elektrische Eigenschaften einer steatitmasse
Br. Dt. Keram. Ges
47 [2] 116-18 (1970)

[HUA94] - **C.M. HUANG, D.H. KUO, Y.J. KIM et W.M. KRIVEN**
Phase stability of chemically derived enstatite ($MgSiO_3$) powders
J. Am. Ceram. Soc.
77 [10] 2625-31 (1994)

[JOU84] - **C.A. JOUENNE**
Traité de céramiques et matériaux minéraux
Editions Septima, Paris
210-11 (1984)

[KVA92] - **K.KVAM**
Fracture toughness of dental materials
Biomaterials
3 [2] 101-4 (1992)

[LEE87] - **W.E. LEE et A.H. HEUER**
On the polymorphism of enstatite
J. Am. Ceram. Soc.
70 [5] 349-60 (1987)

[NAN82] - **P. NANDI, V.C.S. PRASAD et J.L. MULKHERJEE**
Influence of glass phase on texture effects in extruded steatite ceramics
Am; Ceram. Soc.Bull.
62 [6] 642-46 (1982)

[NOS88] - **T. NOSE et T. FUJII**
Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by a Single-Edge-Precracked-Beam method
J. Am. Ceram. Soc.
71 [5] 328-33 (1988)

[ØIL88] - **G. ØILO**
Flexural strength and internal defects of some dental porcelains
Acta Odontologica Scandinavia
46 313-22 (1988)

[SAR62] - **J.F. SARVER et F.A. HUMMEL**
Stability relations of magnesium metasilicate polymorphs
J. Am. Ceram. Soc.
45 [4] 152-56 (1962)

[SRA76] - **J.E. SRAWLEY**
Wide range stress intensity factor expressions for ASTM E 399 standard fracture toughness specimens
Int. J. Fract.
12 475-76 (1976)

[THU42] - **H. THURNAUER et A.R.RODRIGUEZ**
Notes on the constitution of steatites
J. Am. Ceram. Soc.
25 [15] 443-50 (1942)

D LES "STEATITES DENTAIRES"

Le terme de stéatite regroupe l'ensemble des matériaux ayant comme constituant principal la protoenstatite (PE) (obtenue par décomposition du talc) fritté en présence d'un flux vitreux [THU42]. Cette phase vitreuse joue un rôle d'aide au frittage et de phase isolante. Dans notre cas, cette phase pourrait avoir, en plus, un rôle esthétique. Comme l'ont montré THURNAUER et RODRIGUEZ [THU42] ainsi que BLOOR [BLO64], la composition de cette phase va influencer sa viscosité à la température de frittage et par conséquent le grossissement des grains de PE, dans le cas d'un frittage en phase liquide réactif (une faible viscosité favorise le grossissement). Si leur taille dépasse 7µm, valeur critique, alors ils se transforment en clinoenstatite (CE).

I LA PHASE LIQUIDE

Les stéatites industrielles ont un flux vitreux riche en baryum qui est un élément interdit pour la fabrication des prothèses. Le matériau que nous voulons développer doit être biocompatible en plus d'être usinable : notre choix s'est donc orienté vers une composition de phase liquide qui répond à cette attente.

Des travaux portant sur les vitrocéramiques biocompatibles nous ont guidés vers le système $CaO\text{-}P_2O_5$ (CP). En effet, les auteurs ont montré qu'il est possible d'obtenir des verres à base de phosphate de calcium coulables, en général à partir de phosphate acide de calcium hydraté. Ces verres peuvent recristalliser, ils contiennent alors de fins cristaux (ϕ1µm). Les vitrocéramiques obtenues ont un aspect ivoire et présentent des propriétés mécaniques assez intéressantes : dureté de l'ordre de celle d'une dent naturelle, ténacité de 0.9 à 1.1MPa$\sqrt{m}$ et σ_f # 116MPa [KIH84]. Nous nous proposons donc de faire un ajout de fritte de verre de phosphate de calcium à l'enstatite, qui peut conduire à un frittage en phase liquide (bas point de fusion de CP) avec recristallisation donnant un aspect (ivoire) et des propriétés (phase intergranulaire plus résistante car recristallisée) répondant à l'application visée.

I-1 CHOIX DES COMPOSITIONS

Pour choisir la composition de la phase liquide, nous tiendrons compte des **trois problèmes** :

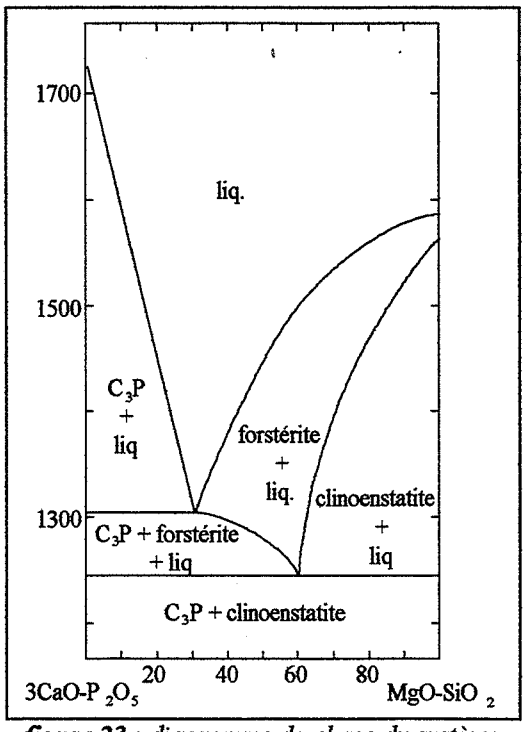


***figure 23** : diagramme de phase du système binaire $3CaO.P_2O_5$-$MgO.SiO_2$ [SAT58].*

- **la réaction possible CP/PE** : s'il n'existe aucun diagramme de phase du système binaire ($CaO\text{-}P_2O_5$)-(PE), nous avons trouvé celui concernant le système binaire ($3CaO\text{-}P_2O_5$)-(CE) [SAT58] représenté sur la figure 23 ci-contre. Ce diagramme de phase laisse augurer un frittage en phase liquide réactif ce que nous tenterons de mettre en évidence ultérieurement.
- **la recristallisation du verre** pouvant intervenir en montée de température ou/et au refroidissement. KIHARA et WATANABE. ont élaboré des vitrocéramiques dentaires à cristaux $\beta\text{-}Ca(PO_3)_2$, en recristallisant un verre $CaO\text{-}P_2O_5$. Ces mêmes auteurs observent qu'après recristallisation, la microstructure présente, outre des cristaux, de nombreux pores ce qui s'explique par la différence de densité entre le verre et les cristaux : $d_{verre} < d_{cristaux}$. Ainsi, le volume global de l'échantillon ne variant pas, il se crée des pores qui coalescent pour donner des pores de grande taille au centre de l'échantillon [WAT86].Même si dans notre cas, le verre sera incorporé à l'enstatite sous forme de poudre, par mélange avant mise en forme et frittage, les remarques précédentes restent valables si la phase vitreuse recristallise lors du refroidissement ce qui entrainerait une porosité supplémentaire.

Pour éviter ce défaut très critique, les auteurs préconisent deux solutions : faire coalescer les pores dans une partie inutile de l'échantillon ou ajouter des oxydes métalliques qui réagissent avec Ca et P pour former des composés dont la densité serait inférieure à celle de β-$Ca(PO_3)_2$. Nous retiendrons la deuxième solution que les auteurs ont développée en mettant au point une vitrocéramique obtenue par recristallisation d'un verre de composition molaire $40CaO\text{-}50P_2O_5\text{-}10Al_2O_3$ (fusion d'un mélange de $CaCO_3$, H_3PO_4, $Al(OH)_3$). Les phases $AlPO_4$ (2.59g/cm³) et β-$Ca(PO_3)_2$ (2.85g/cm³) recristallisent ce qui donne une vitrocéramique avec ρ = 2.67g/cm³ obtenue par recristallisation d'un verre de masse volumique ρ = 2.65g/cm³ [WAT89].

- **la viscosité de la phase liquide :** Comme nous l'avons fait remarquer au début de ce chapître, la viscosité du flux vitreux lors du frittage a son importance et il serait intéressant de pouvoir la faire varier. Pour ce faire nous avons fait des ajouts d'Al_2O_3 dans notre verre de base dont la composition molaire est $80(CaO\text{-}P_2O_5)\text{-}20AlPO_4$.

✓Pour la suite de l'étude nous allons donc utiliser trois verres dont les codes et les compositions sont résumés dans le tableau XIV qui suit.

code	composition
CPA	80%mol $CaO\text{-}P_2O_5$ + 20%mol $AlPO_4$
CPA2	97.5%pds CPA + 2.5%pds Al_2O_3
CPA5	95%pds CPA + 5%pds Al_2O_3

tableau XIV : *codes utilisés pour désigner les trois verres.*

I-2 PREPARATION DES POUDRES DE VERRE

En plus des raisons évoquées précédemment, la base $CaO\text{-}P_2O_5$ est aussi intéressante pour son bas point de fusion qui nous facilite l'élaboration des verres. Pour ce faire, nous avons utilisé trois poudres : $Ca(H_2PO_4)_2\text{-}H_2O$ déshydraté à 600°C/2h et broyé à l'AUREC, $AlPO_4\text{-}2H_2O$ déhydraté à 450°C/2h et Al_2O_3 à granulomètrie fine (d_{50} # 0.25µm). Ces poudres sont mélangées à l'agitateur magnétique dans l'éthanol pendant 2h (proportion éthanol/poudre de 50/50%pds) afin de minimiser le temps d'homogénéisation lors de la fusion, temps pendant lequel il risquerait d'y avoir une décomposition du phosphate et un départ de matière. Les mélanges sont ensuite séchés à l'évaporateur rotatif, puis fondus à 1200°C/2h avant d'être coulés dans de l'eau froide pour obtenir des frittes de verre grossières. Lors de cette opération on remarque l'influence de l'ajout d'Al_2O_3 sur la viscosité. En effet, si CPA s'écoule très facilement, il nous a fallu aider CPA5 alors que CPA2 avait un comportement intermédiaire.

Les frittes de verres ainsi obtenues sont séchées en étuve, broyées à l'AUREC à anneau et cylindre en agate. Nous obtenons, alors, une granulomètrie de l'ordre de 50µm. La poudre ainsi obtenue est broyée en jarre d'alumine avec des billes d'alumine dans l'éthanol. La suspension a la composition suivante : 100g de poudre, 110g d'alcool, 0.8g d'ester phosphorique. Le temps de broyage est de 24h. **Les poudres ainsi obtenues ont ainsi un d_{50} # 1.6 à 1.9 µm.**

I-3 COMPORTEMENT THERMIQUE DE LA POUDRE DE VERRE

Comme nous l'avons dit précédemment, ces poudres de verre vont recristalliser lors de la montée en température. Pour déterminer ces températures de recristallisation, nous avons analysé nos poudres par analyse thermique différentielle (ATD). Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 24 ci-contre.

Si l'on compare le comportement des trois verres à celui du verre $CaO\text{-}P_2O_5$ (CP) on remarque que l'ajout d'$AlPO_4$ diminue la température de recristallisation des verres. Ceci est en accord avec l'étude de PERNOT *et col* qui montrent qu'$AlPO_4$ est un agent nucléant très performant pour ce système [PER79]. En ce qui concerne la température de fusion, on voit que l'ajout d'$AlPO_4$ rend les verres CPA, CPA2 et CPA5 recristallisés plus réfractaires que CP recristallisé. Ceci paraît normal, lié au caractère réfractaire du phosphate d'aluminium (Tf # 1600°C).

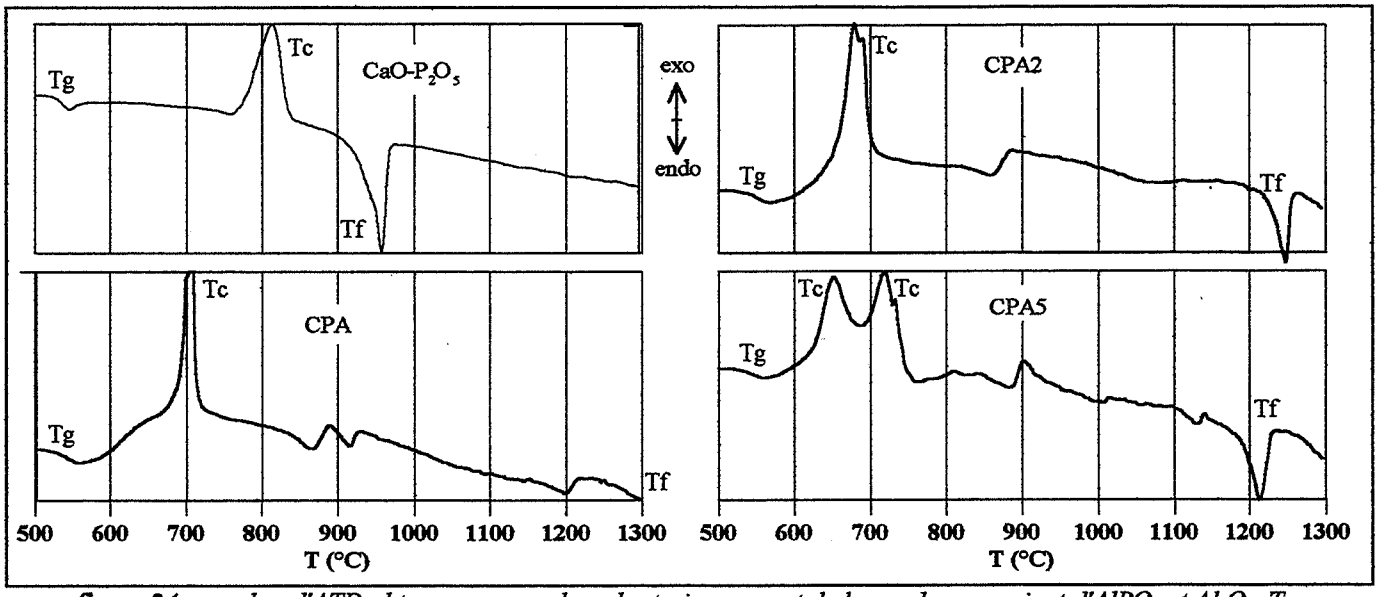


figure 24 : *courbes d'ATD obtenues par analyse des trois verres et de la poudre sans ajout d'$AlPO_4$ et Al_2O_3. Tg : température de transition vitreuse, Tc : température de recristallisation, Tf : température de fusion.*

Si maintenant on ne considère que les verres CPA, CPA2 et CPA5, on note qu'ils ont sensiblement la même température de transition vitreuse (Tg), quelque soit le taux d'alumine ajouté. Cet ajout d'alumine influence par contre la recristallisation des verres tant en température qu'a priori en phases recristallisées (DRX figure 25), ce qui, par voie de conséquence, influence la température de fusion. On constate, en effet, un dédoublement du pic de recristallisation, en particulier pour CPA5, et une légère diminution de la température de fusion. La dernière remarque que nous pouvons faire sur ces courbes est l'existence de pics endothermiques entre 850°C et 925°C que nous attribuons à la fusion de la phase vitreuse résiduelle.

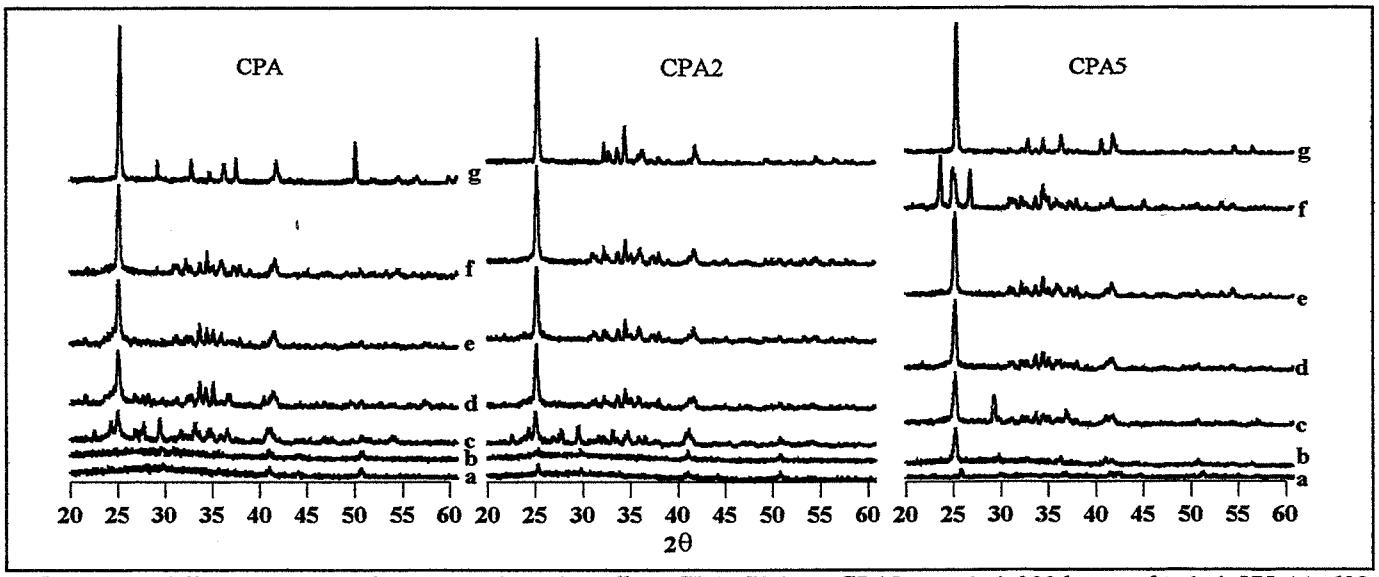


figure 25 : *diffractogrammes obtenus sur des échantillons CPA, CPA2 et CPA5 pressés à 300 bars et frittés à 575 (a), 600 (b), 700 (c), 850 (d), 900 (e), 1000 (f) et 1250°C (g).*

En parallèle à l'analyse par ATD, les poudres compactées à 300 bars en pressage uniaxial et frittées à différentes températures (sans palier avec une rampe de montée de 2°C/min) ont donc été caractérisées par DRX. Ces diffractogrammes sont en accord avec l'analyse par ATD quant aux températures de début de recristallisation. S'ils nous montrent bien qu'$AlPO_4$ recristallise lors du traitement thermique (pics 2θ.=25° et 2θ = 41°), ils ne nous ont pas permis de déterminer quelles étaient les autres phases présentes dans l'échantillon. Pareille mésaventure semble fréquente avec ce système, car d'autres auteurs obtiennent des phases cristallines qu'ils n'arrivent pas à déterminer. Cependant, il s'agit sûrement de phosphates de calcium. Ces phases évoluent avec le taux d'alumine ajoutée, car Al_2O_3 réagit avec P_2O_5 pour former $AlPO_4$ [NAN92]. Ceci implique donc la recristallisation de phosphates de calcium plus riches en Ca que le

métaphosphate $CaO-P_2O_5$ (cf. diagramme en annexe 1). Ceci peut expliquer le dédoublement des pics de recristallisation observés pour CPA5.

✓Quelque soit la poudre de verre considérée nous savons qu'elle recristallisera lors du frittage pour donner un mélange $AlPO_4$-phosphate de calcium-verre résiduel qui, nous l'espérons, réagira avec l'enstatite pour aider au frittage.

II LES "STEATITES DENTAIRES"

Pour cette partie, nous n'étudierons que des mélanges **15M1-verres**, d'une part pour diminuer le nombre d'échantillons et d'expériences, d'autre part parce que 15M1 offre le meilleur compromis (σ_f, K_{Ic}) ce qui nous permettra de voir l'influence de la phase vitreuse sur ces propriétés. Cependant, une fois que la composition du verre et le taux optimal seront déterminés, nous étudierons le comportement mécanique d'un composite 15M1-SSC1-verre afin de voir s'il est possible d'avoir à la fois σ_f maximal (SSC1) et K_{Ic} maximal (15M1). L'étude qui suit est faite avec des taux de **5, 10 et 15%pds de poudre de verre**.

II-1 REACTIVITE 15M1/VERRES

Si le diagramme de phases $(3CaO-P_2O_5)$-(CE) laisse penser que nous allons avoir frittage en phase liquide réactif, nous avons voulu le vérifier pour nos verres et PE. Pour savoir s'il y avait réaction 15M1/verre, nous avons **analysé à la microsonde la tranche d'échantillons de 15M1 de 3mm d'épaisseur, pressés à 300 bars, sur lesquels nous avons posé des pastilles de CPA, CPA2 et CPA5. Nous les avons frittés à 1350°C/2h**, température supérieure à la température de fusion des verres recristallisés. Première observation, d'ordre visuel, il y a bien eu formation d'une phase liquide à l'interface et diffusion en volume de cette phase sur toute l'épaisseur de l'échantillon 15M1, et ce, quelque soit la composition initiale du verre : **les phases liquides formées mouillent donc PE.** A la microsonde, nous avons analysé la surface et le fond des pastilles 15M1 sur une plage de $1mm^2$ et nous donnons les pourcentages atomiques des éléments Ca, P et Al représentatifs des verres ayant diffusé (tableau XV)

	surface			fond		
verre	Ca	P	Al	Ca	P	Al
		%atomique			%atomique	
CPA	35.18	54.58	10.24	22.95	43.38	33.67
CPA2	40.37	46.24	13.40	24.52	43.81	31.67
CPA5	43.94	40.47	15.58	26.58	29.59	43.83

***tableau XV :** %atomiques des éléments des verres ayant diffusé à travers 15M1.*

Ces valeurs montrent qu'en surface nous avons, en tenant compte des précisions de détection de la sonde, à peu près la même composition de phase vitreuse. Si par contre nous considérons les mesures faites en fond de pastilles, nous remarquons un appauvrissement de l'élément Ca pour tous les verres et surtout nous triplons la proportion d'Al. Il semble donc que cet élément diffuse plus que les deux autres. La présence de tous les éléments en fond de 15M1 confirme les observations visuelles.

Ayant dépassé la température de fusion des verres recristallisés, il nous est difficile de dire si la phase liquide formée est obtenue par réaction 15M1/verre ou fusion des cristaux. Nous avons donc **analysé par ATD, des mélanges 15M1/verres. Les échantillons seront nommés, en ce qui concerne les séries de courbes a et b, 15MXY avec X = 0, 2 ou 5 pour respectivement CPA, CPA2 ou CPA5 et Y = 5, 10 ou 15 désignant la quantité de verre ajouté en %pds**. Les échantillons analysés par ATD, et dont nous présentons les courbes sur la figure 26, sont obtenus par concassage de pastilles élaborées dans les conditions suivantes :

- mélange à l'agitateur magnétique éthanol/poudres pendant 20 min
- sonotrode (500W - 50% temps de repos) sous agitation magnétique pendant 4 min
- ajout de 3%pds de liant
- mélange à l'agitateur magnétique pendant 1h

- séchage à l'évaporateur rotatif
- granulation au tamis 200µm.
- pressage uniaxialement à 300 bars-30s
- déliantage à 600°C-3h (rampe de montée 0.5°C/min).

De cette façon, nous sommes dans les conditions de réactions qui sont celles du frittage des échantillons. L'étape de pressage isostatique est supprimée ici comme elle le sera pour l'étude de frittage puisque le verre ajouté est un aide à la densification. On élimine ainsi une étape qui coûte en temps et en énergie.

Nous ne présentons que les courbes des nuances 15M05, 15M010 et 15M015 (a) et des nuances 15M015, 15M215 et 15M515 (b). La première série nous montre l'influence de la quantité de verre, la deuxième celle de la composition du verre initial.

Quelque soit la série considérée, il apparait que le verre ajouté recristallise avant de réagir comme l'attestent les pics exothermiques aux alentours de 700°C. La première série, elle, nous montre que la quantité de verre ajouté influence la taille des pics endothermiques correspondant à la formation de la(les) phase(s) liquide(s) qui se forme(nt) par réaction 15M1/verres. Ces pics endothermiques apparaissent en effet à des température qui se situent en amont de la température de fusion de chacun des verres recristallisés. La deuxième série, que nous avons choisie pour amplifier les interactions 15M1/verres en prenant le taux d'ajout le plus élevé, nous permet de dire que la composition du verre de départ n'influence pas la formation de cette(ces) phase(s) vitreuse(s). Nous en concluons donc, que **si nous avons frittage en phase liquide il est réactif.**

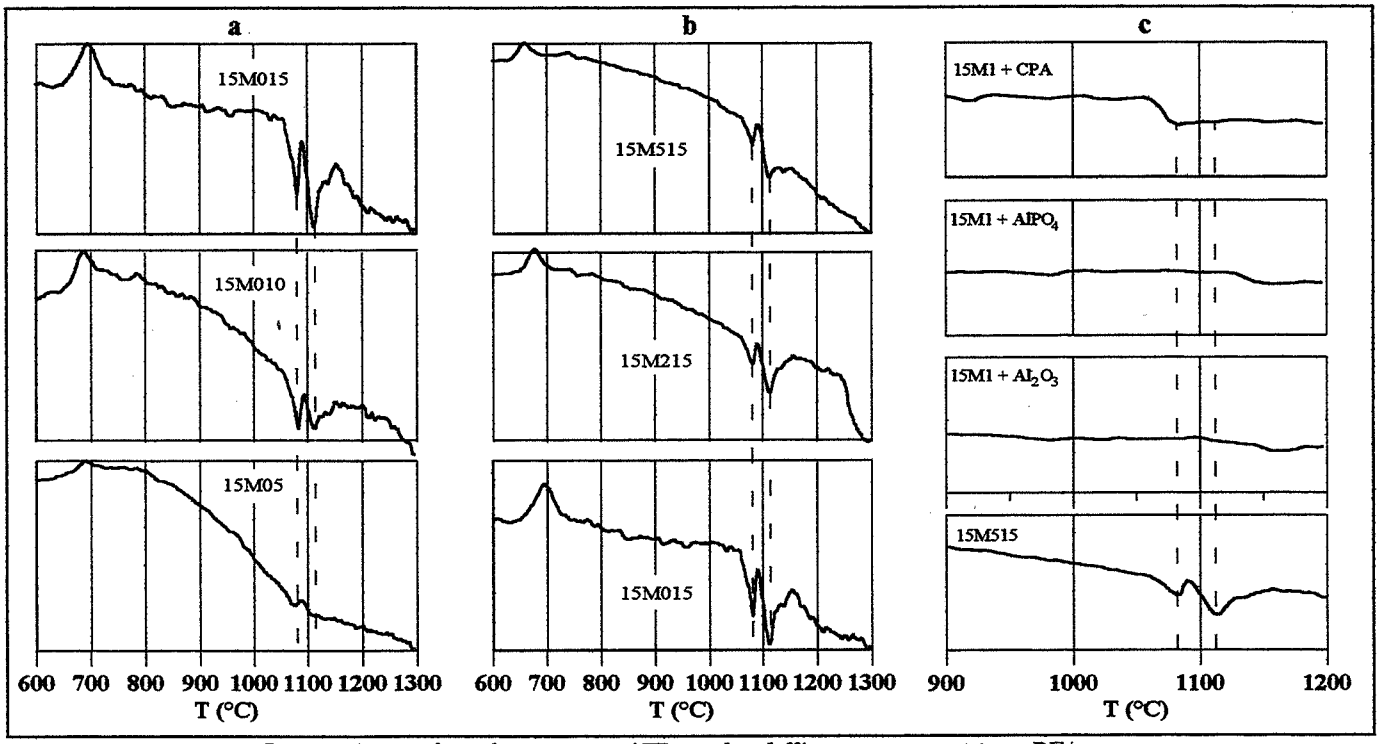


figure 26 : courbes obtenues par ATD sur les différentes compositions PE/verre.

Pour savoir quelle phase réagit avec 15M1 pour former une(des) phase(s) liquide(s), nous avons pris la composition 15M515, et nous avons préparé les mélanges 15M1+$AlPO_4$, 15M1+Al_2O_3 et 15M1+CP,.dans les proportions correspondantes à cette composition. 15M515 a été choisi car il permet d'ajouter la plus grande quantité des différentes phases à 15M1 et ainsi d'être plus précis tout en amplifiant, une fois encore, les phénomènes.

Les courbes obtenues (série c) sont présentées sur la figure 26 et montrent clairement que la réaction qui donne naissance à(aux) la phase(s) liquide(s) se passe entre 15M1 et CP. Ceci paraît d'autant plus

plausible que la composition (et par conséquent l'alumine) n'a pas d'influence sur la température de réaction.

II-2 CONDITIONS DE FRITTAGE

Nous avons montré que les verres que nous ajoutons à 15M1 recristallisent et réagissent, pour former une phase liquide qui mouille 15M1. Par dilatométrie nous mettons en évidence que ces verres constituent bien des aides au frittage en terme d'abaissement de température de densification.

L'élaboration d'échantillons préalables nous a permis de déterminer les températures à ne pas dépasser, suivant le taux de verre ajouté, afin de ne pas détériorer le dilatomètre. Les échantillons utilisés pour la dilatométrie sont élaborés dans les mêmes conditions données précédemment et ont 10mm de long. Le cycle de frittage sera le suivant : montée à 2°C/min, températures maximales 1250°C pour 15MX5, 1225°C pour 15MX10 et 1200°C pour 15MX15.

Nous ne mesurons les variations de longueur que suivant la direction perpendiculaire à l'axe de pressage, et nous comparons ces courbes à celles obtenues par la caractérisation dilatométrique de 15M1. Nous verrons ainsi l'influence du taux de verre ajouté et l'influence de la composition du verre initial. Les courbes de variation de longueur et leurs dérivées sont présentées sur la figure 27 ci-après.

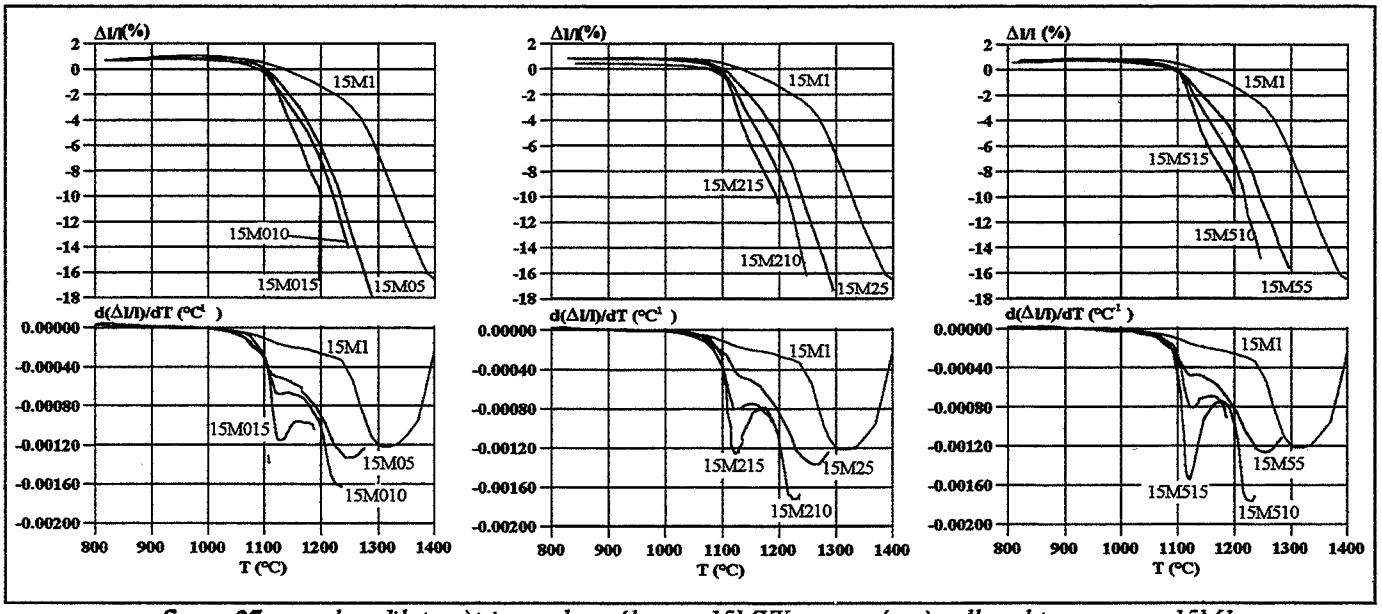


figure 27 : courbes dilatométriques des mélanges 15MXY comparées à celles obtenues avec 15M1.

Quelque soit la composition et le taux du verre ajouté nous pouvons prétendre, sans prendre de risque, que ce verre permet d'abaisser la température de frittage de 100°C et 125°C pour respectivement 5%pds et 15%pds d'ajout. Le début de frittage, déterminé par la dilatométrie (# 1075°C), correspond à la température d'apparition du premier pic endothermique observé par ATD et que nous attribuons à la formation d'une phase liquide. Nous pouvons donc dire que **nous avons frittage en phase liquide réactif**.

II-2-a Influence des verres sur la transformation OE ⇨ PE

Nous pouvons noter, sur les courbes dérivées, que le ralentissement au frittage qui intervenait pour 15M1 dans l'intervalle [1125°C,1275°C], et dû à la transformation OE ⇨ PE persiste. Cependant s'il débute à la même température l'intervalle de température entre le début et la fin de transformation en est réduit et devient [1125°C,1175°C]. Il semble donc que nos ajouts activent la transformation OE ⇨ PE. L'analyse par DRX d'une poudre 15M25 traitée thermiquement à 1000, 1050, 1100, 1150 et 1200°C sans palier met en évidence que cette transformation se termine bien à 1175°C (diffractogrammes présentés figure 28).

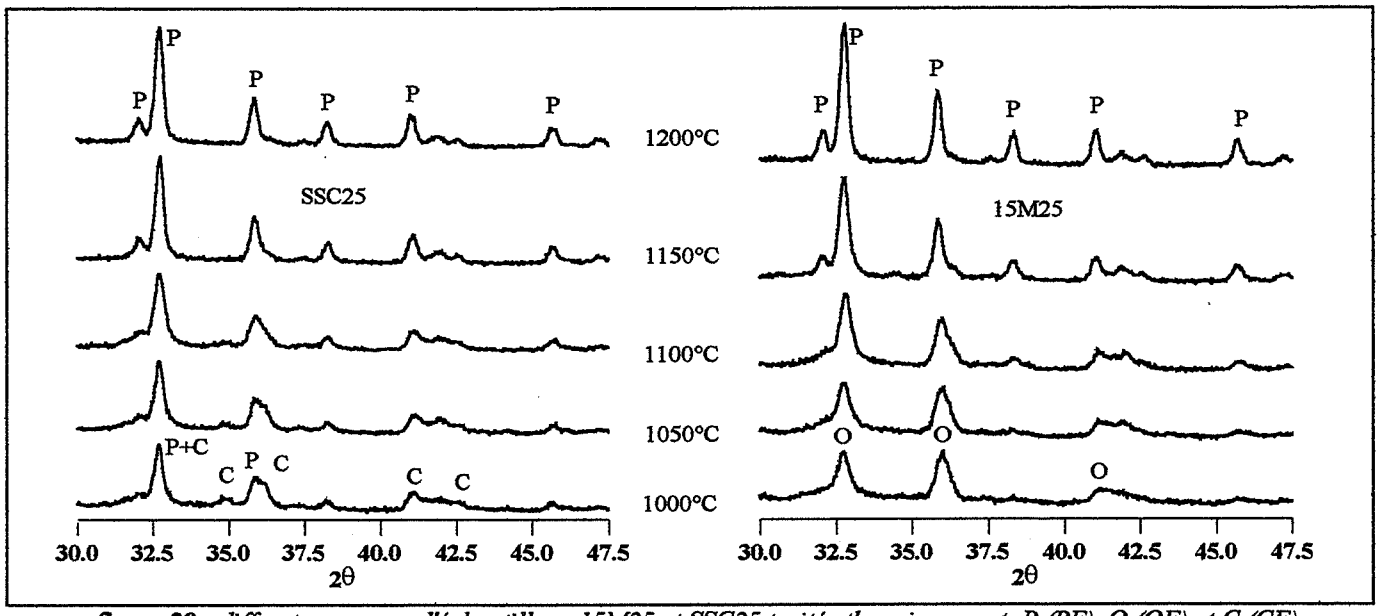


***figure 28** : diffractogrammes d'échantillons 15M25 et SSC25 traités thermiquement. P (PE), O (OE) et C (CE).*

Par curiosité, nous avons voulu voir si l'effet serait le même sur la transformation CE ⇨ PE. Pour cela un mélange SSC1+5%pds CPA2 (SSC25) a subi les mêmes traitements que 15M25. Les diffractogrammes obtenus sont eux aussi présentés sur la figure 28. Nous voyons que le verre active aussi la transformation CE ⇨ PE dans l'intervalle [1075°C,1175°C] au lieu de [1150°C,1275°C]. La phase liquide qui apparait peut induire la dissolution-reprécipitation de PE qui se forme au début de la réaction 15M1/verre.

Nous n'avons pas fait d'étude relative à cette observation car seul nous intéresse le fait de former PE le plus rapidement possible que ce soit à partir de OE (15M) ou CE (SSC). En effet ceci constitue aussi un aide au frittage, puisque la densification se réactive dès que la transformation est totale.

Le tableau XV (page 41) nous montre que l'aluminium est un élément qui semble diffuser très facilement dans 15M1. Ceci nous permet d'apporter un élément de réponse à l'influence du verre sur la transformation OE ⇨ PE. En effet, nous avions envisagé de faire des ajouts de plaquettes d'Al_2O_3 (p-Al_2O_3) comme renfort mécanique. Avant d'abandonner cette idée, nous avions suivi, par dilatomètrie, un composite 15M1+5%pds p-Al_2O_3 . On constate alors, sur la figure 29, que l'ajout d'alumine réduit, de façon moins spectaculaire, l'intervalle de température de la transformation. L'amplitude du ralentissement caractérise l'état de densification de l'échantillon, avant la transformation, associé à la rapidité de celle-ci. 15M1 voit son ralentissement très étalé alors que le composite qui, en début de transformation, est aussi dense se transforme plus rapidement.

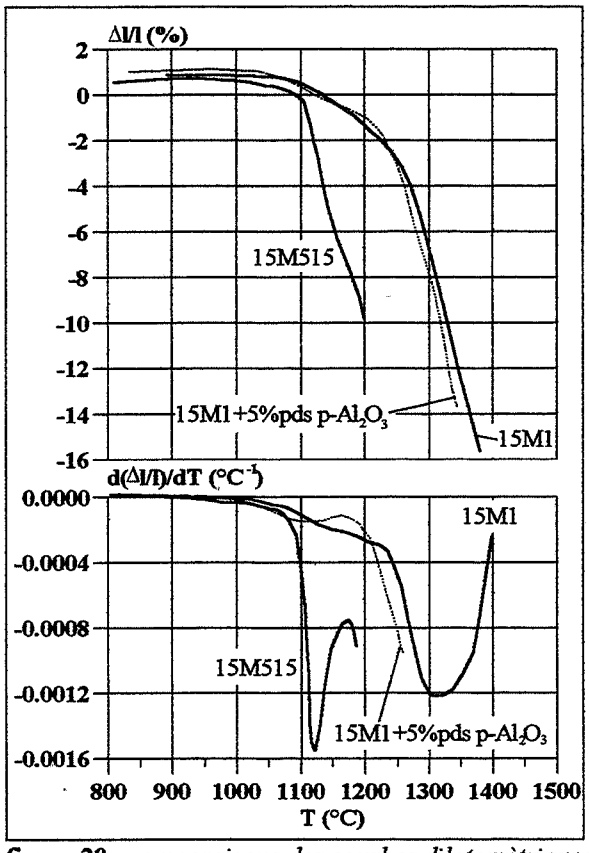


***figure 29** : comparaisons des courbes dilatomètriques de 15M1, 15M25 et 15M1+5%pds p-Al_2O_3*

Une fois que sa transformation est totale, le composite rattrape et dépasse 15M1, qui continue de se transformer, en terme de densification. Ces phénomènes sont amplifiés avec 15M515. L'ajout du verre fait apparaître une phase liquide à 1050°C. Cette phase liquide mouillant bien l'enstatite, le contact des grains

avec les phases contenant l'aluminium, Al_2O_3 ou $AlPO_4$ sera plus intime ce qui favorise la rapidité de la transformation si tant est que ce soit cet élément qui intervienne à ce niveau. *Ceci expliquerait, aussi, les différences observées sur 15M4 au niveau du ralentissement. Dans ce cas, Al peut être amené par pollution au cours de l'attrition avec des billes d'alumine.*

II-2-b Influence des verres sur la vitesse de frittage

Si l'on regarde les courbes dilatométriques dérivées à taux d'ajout constant, on peut noter que la vitesse de densification, avant ralentissement, dépend de la composition du verre. Le phénomène est très visible pour 15%pds d'ajout et la vitesse de densification est d'autant plus grande que le verre initial contient plus d'alumine. **Il est important de comprendre ce qui régit cette vitesse de frittage car elle conditionne les microstructures des échantillons frittés et donc leurs propriétés**. L'idée de mettre en cause la viscosité du verre est à rejeter car d'après l'ATD effectuée sur 15MXY la(les) phases(s) liquides qui se forme(nt) ont la même composition car le(s) mêmes points de fusion. Nous avons tenté d'expliquer ce phénomène à partir de l'interprétation des courbes dilatométriques des verres seuls.

Les échantillons de 10mm de long sont obtenus par pressage uniaxial à 300bars, pression à laquelle sont élaborés les échantillons 15MXY. Les courbes dilatométriques sont données figure 30, sur laquelle nous rappelons les courbes d'ATD des différents verres. En parallèle nous avons observé au MEB des échantillons frittés à 575, 600, 700, 850, 900, 1000 et 1250°C sans palier. Les micrographies représentant les séries CPA, CPA2 et CPA5 sont présentées ci-contre (micrographies 52 à 66).

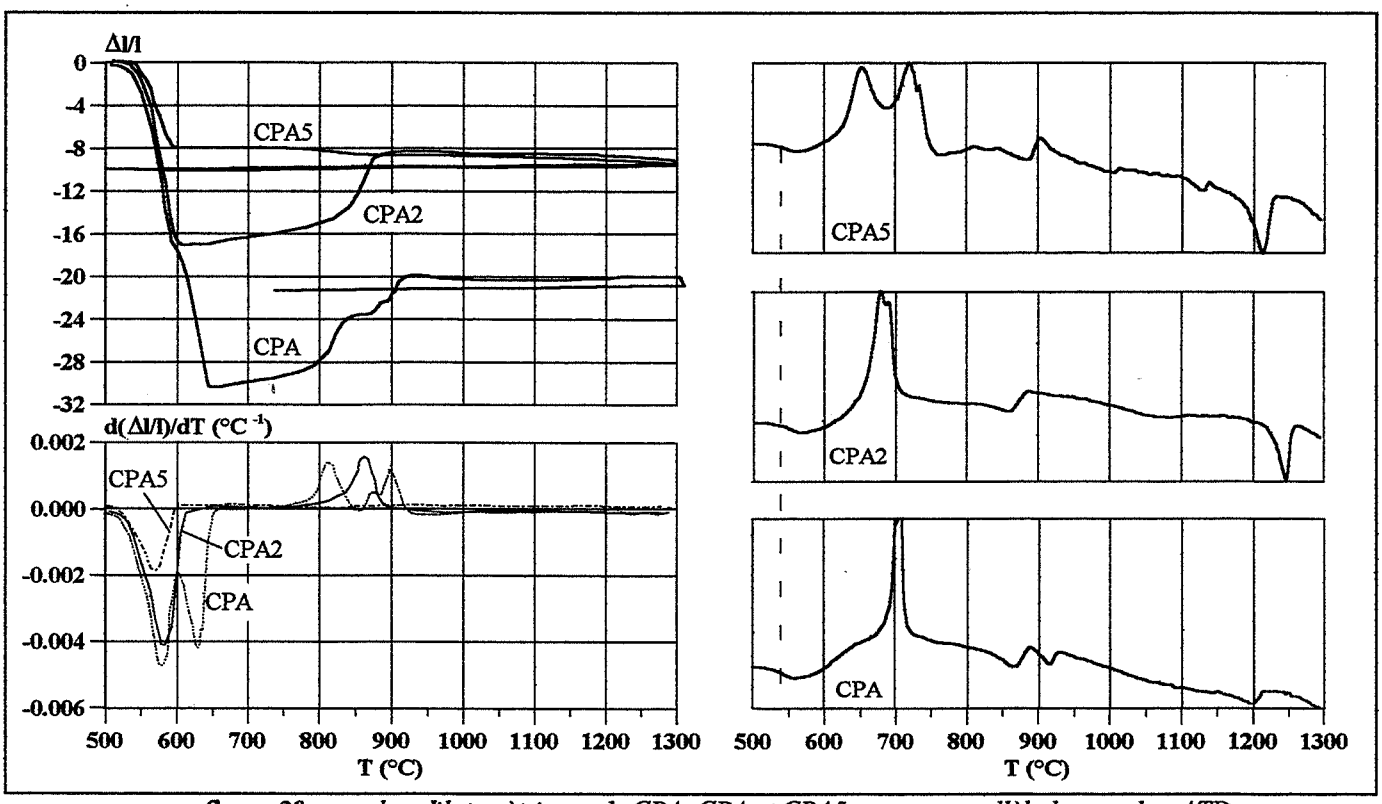
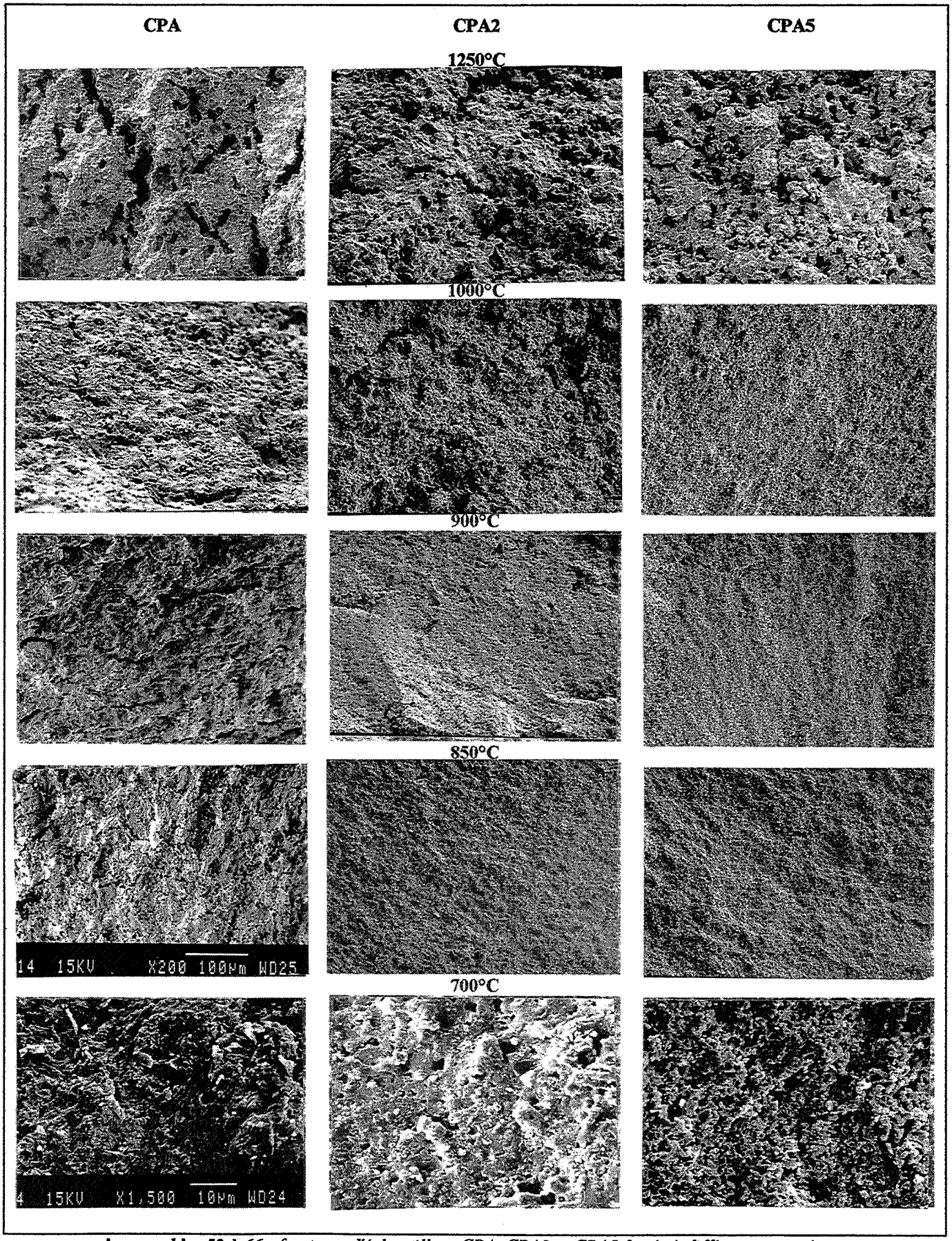


figure 30 : *courbes dilatométriques de CPA, CPA et CPA5 avec en parallèle les courbes ATD.*

D'après les courbes dilatométriques et ATD, le frittage concerne, au départ, des grains de verre. Il débute à la température de transition vitreuse (T_g) qui est la même quelque soit la composition initiale du verre. Ces verres frittent jusqu'à ce qu'ils commencent à recristalliser, ce qui stoppe la densification et empêche l'élimination totale des pores. On remarque sur les micrographies que seuls CPA et CPA2 ont une porosité fermée faible en proportion et taille alors que CPA5 a peu densifié et possède donc une porosité ouverte. Seul le taux de densification diminue avec l'ajout d'alumine : cet ajoût, qui favorise la formation d'$AlPO_4$ agent nucléant, abaisse la température de début de recristallisation tout en l'accélérant. CPA a donc un taux de phase vitreuse plus important et à plus haute température que CPA2 et CPA5.



micrographies 52 à 66 : *fractures d'échantillons CPA, CPA2 et CPA5 frittés à différentes températures.*

Un gonflement intervient dans l'intervalle [725°C-925°C] pour CPA et [750°C-900°C] pour CPA2 mais n'existe pas pour CPA5. Nous l'interprétons d'après les travaux de PERNOT *et col* qui ont utilisé des verres $CaO-P_2O_5-AlPO_4$ pour élaborer des vitrocéramiques biocompatibles poreuses. Pour ce faire, ils ajoutent $CaCO_3$ à leur poudre de verre et frittent le mélange à une température supérieure à T_g [PER79]. Ils emprisonnent ainsi $CaCO_3$ avant qu'il ne se décompose dans une masse hermétique de particules de verre qui ont fermé la porosité par frittage. Lorsque la décomposition du carbonate survient, le verre n'a toujours pas recristallisé et l'on a la réaction: $CaO-P_2O_5 + CaCO_3 \Rightarrow 2CaO-P_2O_5 + CO_2\uparrow$. Le dégagement gazeux intervient alors que la viscosité du verre est faible, il y a grossissement des pores, mais aussi activation de la recristallisation qui rigidifie la masse jusqu'à ce que les déformations ne soient plus possibles. Ceci se passe à 650°C.

Dans notre cas, nous n'avons pas utilisé d'agent moussant CaCO3, mais nous retrouvons le fait que la recristallisation bloque le frittage (comparaison des micrographies des verres frittés à 700°C) et un gonflement correspondant à la dilatation de l'air emprisonné. La recristallisation de CPA2 se produisant plus rapidement l'air emprisonné aura moins de facilité à se dilater qu'avec CPA. Il en résulte une forte porosité dans CPA fritté à 1000°C de même que, à un degré moindre, dans CPA2 (micrographies 47 à 61). Dans le cas de CPA5, la porosité lors du début de recristallisation étant ouverte, l'air n'y est pas emprisonné, il n'y a donc pas gonflement de l'échantillon à 1000°C. La porosité que l'on voit sur les échantillons frittés à 1250°C est due au grossissement des cristaux et ne nous intéresse pas directement puisque dans le cas du mélange 15M1-verre, la phase liquide apparait à 1050°C.

✓L'ensemble des observations faites sur le verre seul nous permet de dire que la phase vitreuse qui apparait à 1050°C lors de la réaction 15M1/verre doit résorber une porosité d'autant moins importante que le verre initial contient plus d'alumine. Ceci peut expliquer l'influence de la composition du verre sur la vitesse de densification avant la transformation OE ⇒ PE.

III CONDITIONS DE FRITTAGE

III-1 TEMPERATURES DE FRITTAGE ET DESCRIPTION DES MICROSTRUCTURES OPTIMISEES

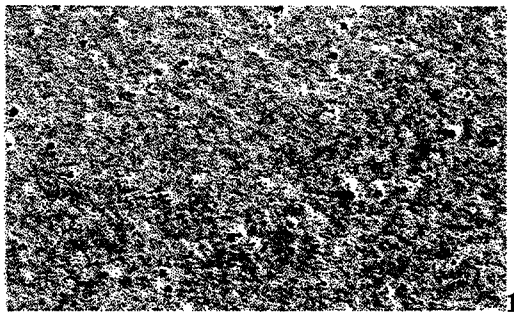
Dans ce chapitre, nous comparons nos "stéatites dentaires" à 15M1 et à une stéatite de composition industrielle fournie par la société KPCL et frittée dans les conditions optimales préconisées par le fabricant. Les températures de frittage ont été définies d'après les mêmes critères que pour les différentes nuances d'enstatite, à savoir faible taux de clinoenstatite (CE), porosité minimale, pas de grossissement de grains. Elles sont données dans le tableau XVI, ainsi que les masses volumiques, et les microstructures correspondantes sont présentées ci-dessous (micrographies 67 à 77).

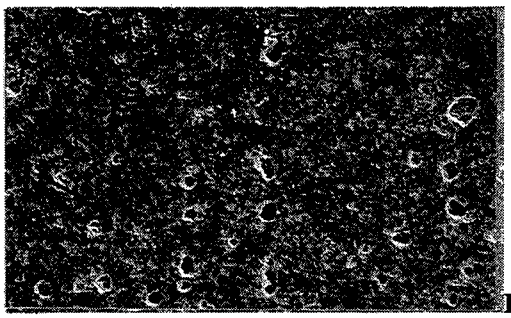
échantillon	température de frittage T (°C)	ρ (g/cm³)
15M1	1350	2.88
KPCL	1320	2.85
15M05	1250	2.82
15M010	1225	2.75
15M015	1200	2.68
15M25	1250	2.82
15M210	1225	2.76
15M215	1200	2.70
15M55	1250	2.82
15M510	1225	2.76
15M515	1250	2.71

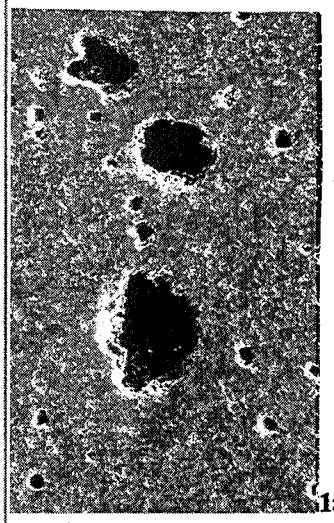
tableau XVI : *conditions de frittage des différentes nuances d'enstatite et masses volumiques correspondantes.*

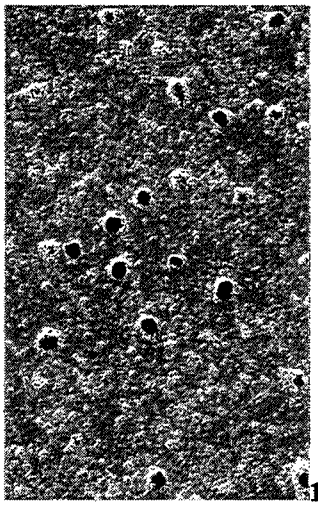
A taux de verre fixé, les températures de frittage sont les mêmes quelle qu'en soit la composition. Ceci est en accord avec la réactivité de 15M1 vis-à-vis des verres qui n'est pas influencée par la composition de ces verres. Par contre la quantité d'ajout de verre influence la quantité de phase liquide qui se forme lors de cette réaction et par conséquent la vitesse de densification des échantillons.

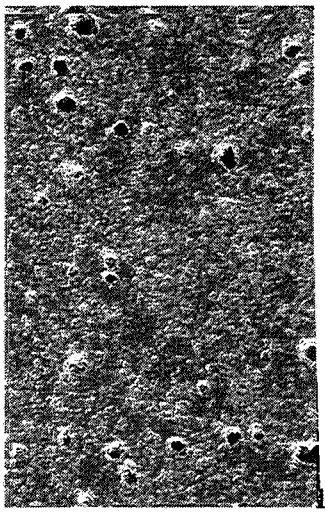
Si l'on considère les masses volumiques et les micrographies 62 à 72 des échantillons avec du verre, la porosité étant fermée, on voit que 5%pds de verre permet d'obtenir la meilleure densification. L'augmentation du taux d'ajout semble être à l'origine d'une porosité plus importante, ce phénomène étant encore plus marqué avec 15%pds d'ajout.

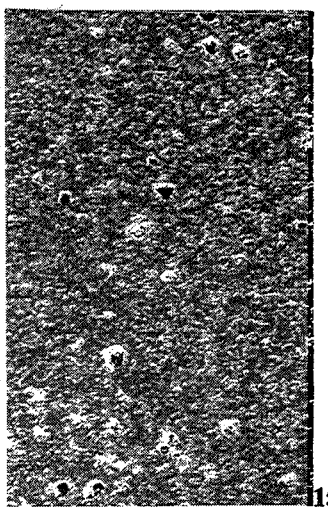

15M1

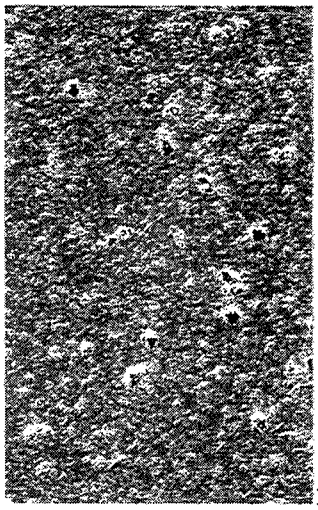

KPCL

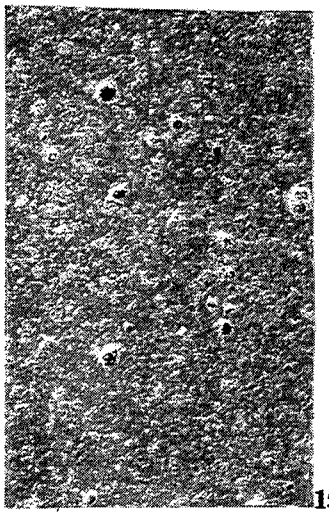

15M015

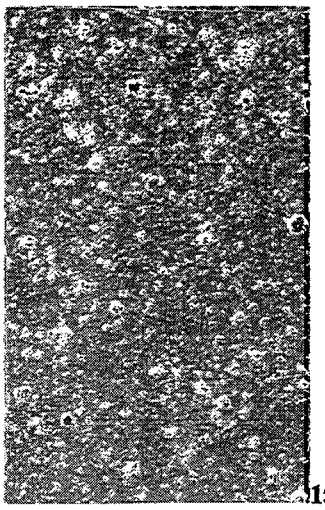

15M215

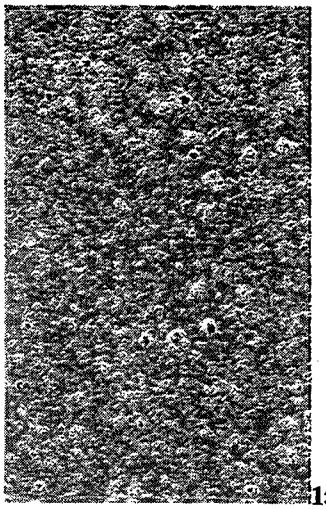

15M515

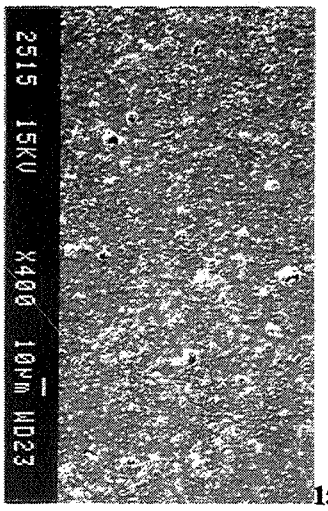

15M010


15M210


15M510


15M05


15M25



15M55

micrographie 67 à 77 : *surfaces polies des différentes nuances des stéatites dentaires.*

Dans ce cas, la dépendance de la densification des stéatites avec la composition du verre est marquée et très visible sur les micrographies. La zone de surface représentée sur la micrographie de 15M015 a été choisie pour montrer que cette nuance avait la même microstructure que 15M215 et 15M515 avec en plus des pores de très grande taille (plusieurs dizaines de microns). Ceci confirme les explications sur l'influence du verre sur la vitesse de densification des "stéatites" développées précédemment. Un autre facteur peut intervenir sur les microstructures : l'homogénéité du mélange 15M1/verre.

Si l'on considère les ajouts de 10 et 15%pds de verre, on observe une forte porosité de grande taille (>10µm) alors qu'avec une telle quantité d'ajout nous espérions un matériau dense. Ceci peut venir du **mélange des poudres**, qui, s'il est **hétérogène** (agrégats de verre ou d'enstatite) provoquera la migration, par capillarité, de la phase liquide dans des zones contenant du solide laissant derrière lui des porosités de grande taille correspondant aux agrégats de verre [BER93]. Si l'on considère, l'évolution de la taille des pores avec le taux de verre ajouté cette solution semble plausible mais n'expliquerait pas à elle seule la disparité en taille des porosités en fonction de l'ajout d'alumine dans le verre.

Si **le mélange** est plus **homogène** que ne le laisse paraître la microstructure du produit fritté, un autre phénomène peut être mis en cause, seul ou associé au précédent : le mûrissement d'OSWALD [BER93]. Ce phénomène, qui dans le cas d'un frittage en phase solide conduit à un grossissement des grains, peut provoquer, pour le frittage en phase liquide, simultanément un grossissement des grains mais aussi un grossissement de la porosité. Cette croissance de la taille des pores s'effectue par la coalescence de petits pores sur des pores de plus grande taille. Dans notre cas, les petits pores peuvent être la conséquence des phénomènes intervenant sur la poudre de verre avant le frittage et dont l'amplitude dépend du taux d'Al_2O_3 (décrit précédemment II-2-b : influence des verres sur la vitesse de frittage) et les plus gros d'une mauvaise dispersion des poudres avant mise en forme. Ce raisonnement semble en corrélation avec l'évolution de la porosité des stéatites en fonction de la composition et du taux de verre ajouté et en particulier les pores énormes dans 15M015.

Si l'on ne compare **"les stéatites dentaires"** qu'**entre elles**, il est évident qu'un taux d'ajout de 5%pds est le maximum si l'on tient compte de la porosité. En considérant ce taux, **nous retiendrons 15M25 ou 15M55** qui présentent, certes, autant de pores que 15M05 mais de taille légèrement inférieure avec une préférence pour 15M55.s

Si la comparaison s'étend à **15M1 et à la stéatite KPCL**, on voit qu'une densification de 15M1 avec nos ajouts est obtenue pour un maximum de 5%pds. Avec 15%pds d'ajout, on retrouve la même microstructure que la stéatite industrielle. La stéatite KPCL est obtenue par frittage d'un mélange de talc, de feldspaths, d'argiles... cobroyés, or en plus d'être difficile à mettre en suspension, le talc est un lubrifiant solide ce qui ne doit pas permettre de diminuer la taille des grains de façon suffisante. **On voit donc qu'une déshydratation préalable du talc autorise un broyage plus efficace ce qui permet d'atteindre une granulomètrie de poudre très inférieure à la taille critique 7µm. Dès lors, il est possible d'utiliser comme ajout des verres basse fusion, qui permettent d'abaisser la température de frittage tout en ayant une marge suffisante au niveau du grossissement des grains dû à la faible viscosité à haute température de ces verres.**

III-2 PHASES PRESENTES

Nous avons caractérisé les "stéatites dentaires" par DRX, d'une part pour voir si le frittage en phase liquide n'avait rien modifié quant à la présence ou l'orientation de grains allongés, d'autre part pour déterminer si la phase vitreuse avait recristallisé lors du refroidissement (figure 31).

Si l'on compare les diffractogrammes, on note un changement dans le rapport des raies caractéristiques de la surface (310) et de la tranche (121) des grains, qui montre que le frittage en phase liquide rend, de façon générale, les **grains légèrement moins anisotropes** par accomodation de forme, phénomène activé

par dissolution-reprécipitaton [BER93]. Ce changement de rapport peut aussi venir du fait que l'ajout de particules de verre ne permet plus la légère orientation des grains allongés due au pressage uniaxial.

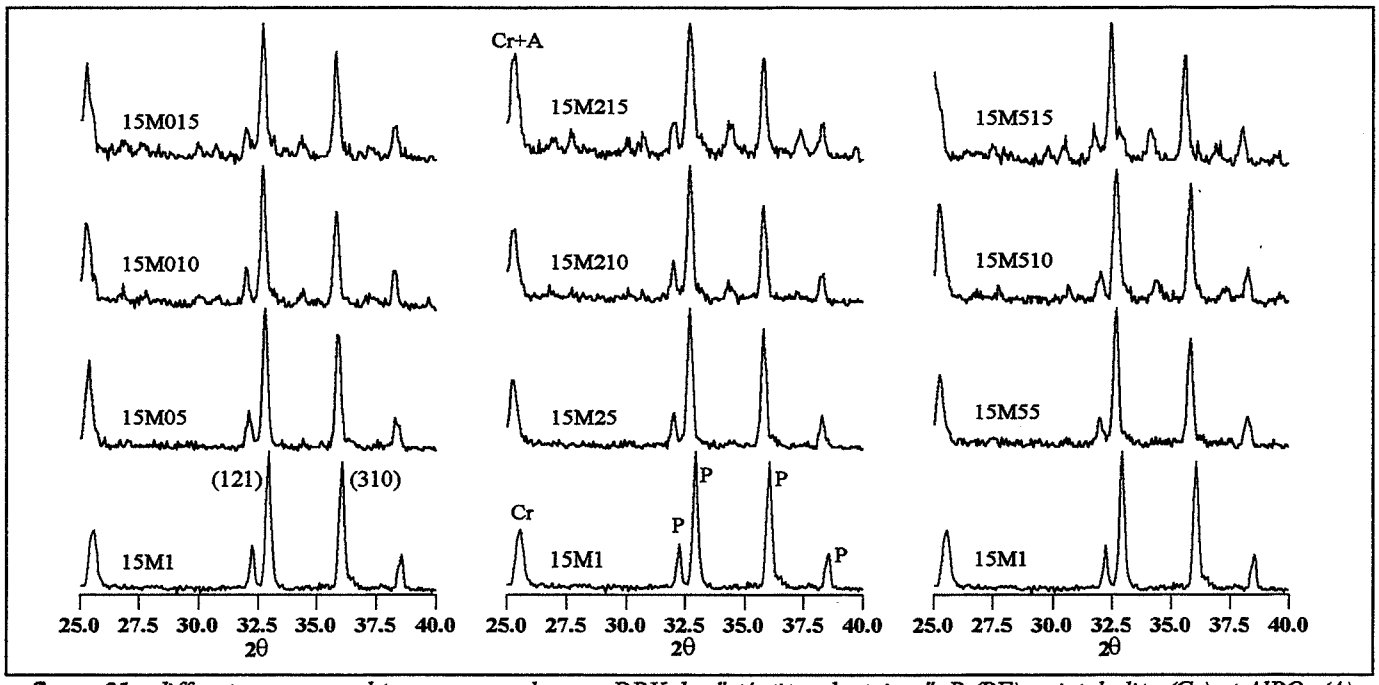


figure 31 : diffractogrammes obtenus par analyse en DRX des "stéatites dentaires". P (PE), cristobalite (Cr) et $AlPO_4$ (A).

Enfin, on voit apparaitre des pics supplémentaires à partir de 10%pds d'ajout et le pic de la cristobalite augmenter car s'y ajoute l'intensité de l'$AlPO_4$, quelque soit la composition et le taux de verre ajouté, ce qui laisse penser que **la phase vitreuse recristallise partiellement lors du refroidissement**. L'absence de pic pour 5%pds d'ajout ne veut pas dire que la phase vitreuse ne recristallise pas, mais peut-être que le taux de recristallisation est inférieur à la limite de détection de l'appareil. Cette recristallisation au refroidissement est de bonne augure car avec un verre recristallisé les propriétés mécaniques, et surtout σ_f, ne devraient donc pas chuter de façon catastrophique (cas des SiYAlON).

IV PROPRIETES MECANIQUES

IV-1 LES "STEATITES DENTAIRES"

Les "stéatites dentaires" ainsi que la stéatite KPCL ont été caractérisées par les mêmes techniques que les enstatites. Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau XVII qui suit.

réf	%pds-verre	σ_f MPa	K_{Ic} MPa$\sqrt{m}$	H_v	ρ g/cm^3	E GPa
15M1	0	200^{+10}_{-20}	$2.2^{\pm0.1}$	520^{+20}_{-30}	2.88	180
15M05	5-CPA	200^{+25}_{-15}	$1.6^{\pm0.1}$	500^{+10}_{-20}	2.78	130
15M010	10-CPA	170^{+20}_{-10}	$1.7^{\pm0.1}$	510^{+20}_{-20}	2.75	130
15M015	15-CPA	140^{+10}_{-10}	$1.7^{\pm0.1}$	490^{+10}_{-30}	2.68	120
15M25	5-CPA2	200^{+10}_{-10}	$1.7^{\pm0.1}$	520^{+20}_{-20}	2.82	130
15M210	10-CPA2	180^{+10}_{-20}	$1.8^{\pm0.1}$	510^{+10}_{-20}	2.76	120
15M215	15-CPA2	170^{+10}_{-20}	$2^{\pm0.1}$	470^{+20}_{-10}	2.70	110
15M55	5-CPA5	210^{+20}_{-20}	$1.8^{\pm0.1}$	560^{+10}_{-20}	2.82	130
15M510	10-CPA5	170^{+10}_{-10}	$1.8^{\pm0.1}$	520^{+20}_{-20}	2.76	120
15M515	15-CPA5	170^{+10}_{-10}	$2.1^{\pm0.1}$	500^{+10}_{-40}	2.71	120
KPCL	-	200^{+30}_{-10}	$1.7^{\pm0.1}$	540^{+20}_{-10}	2.85	160

***tableau XVII** : caractéristiques mécaniques des différentes nuances d'enstatite.*

C'est sans surprise que nous observons, globalement, **une baisse des proriétés mécaniques**. Si l'on considère la contrainte à la rupture en flexion trois points σ_f, sa variation avec l'ajout de verre est très marquée quelle que soit la composition de ce verre. Cette chute est alors à mettre sur le compte de la porosité qui augmente, en taille et nombre, avec le taux de verre. La chute la plus importante (30%) est observée pour 15M015, échantillon dans lequel on note la présence de grands pores. Par contre **5%pds d'ajout n'agit absolument pas sur cette propriété**, et ce, quelle qu'en soit la composition.

En terme de ténacité K_{Ic}, la baisse des propriétés intervient dès 5%pds d'ajout mais la valeur obtenue est stable ou augmente avec le taux de verre. Le fait que **K_{Ic} diminue** est certainement dû à la présence de phase vitreuse dans l'échantillon même si cette phase recristallise partiellement. En effet, dans un verre recristallisé le passage cristaux/phase vitreuse est continu : il n'y a pas de joint de grains (cas du DICOR dont le σ_f est élevé mais le K_{Ic} très faible). **C'est sans doute la présence de 95% de grains d'enstatite qui permet de conserver une valeur correcte au K_{Ic}**. Cependant, on pourrait penser que plus le taux d'ajout est important, plus cette propriété devrait diminuer. C'est sans compter avec la porosité, qui lorsque le taux de verre augmente joue le rôle de "renfort" pour cette caractéristique.

Si l'on se cantonne à 5%pds d'ajout qui permet le meilleur compromis (σ_f, K_{Ic}), on remarque une **très légère influence de la composition du verre** : 15M55 est légèrement plus tenace que 15M05 (baisse de 18.2% pour le premier contre 27.3% pour le second).

Comparé à **la stéatite KPCL**, nos matériaux ne font qu'égaler ses propriétés sans les dépasser. Cependant, étant donnée la porosité de ce matériau industriel, semblable à nos échantillons 15MX15, qui doit avantager le K_{Ic}, une amélioration de σ_f et K_{Ic} parait possible par amélioration de la microstructure (déshydratation préalable du talc, broyage...). Mais les propriétés de la stéatite KPCL sont peut-être suffisantes pour son application...

> ***✓Si nous devions retenir une "stéatite dentaire", elle ne contiendrait que 5%pds d'ajout ce qui permet d'abaisser la température de frittage de 100°C, en améliorant la microstructure tout en conservant la valeur de σ_f sans trop diminuer la ténacité. Si nous considérons K_{Ic} alors le choix de la composition de l'ajout doit se faire entre CPA2 et CPA5. Pour trancher, nous prenons en compte la dureté HV qui augmente dans le cas de CPA5, ce qui dans la perspective de l'usinage est préjudiciable. Nous retenons donc 15M25.***

IV-2 COMPOSITES 15M1-SSC1-5%pds CPA2

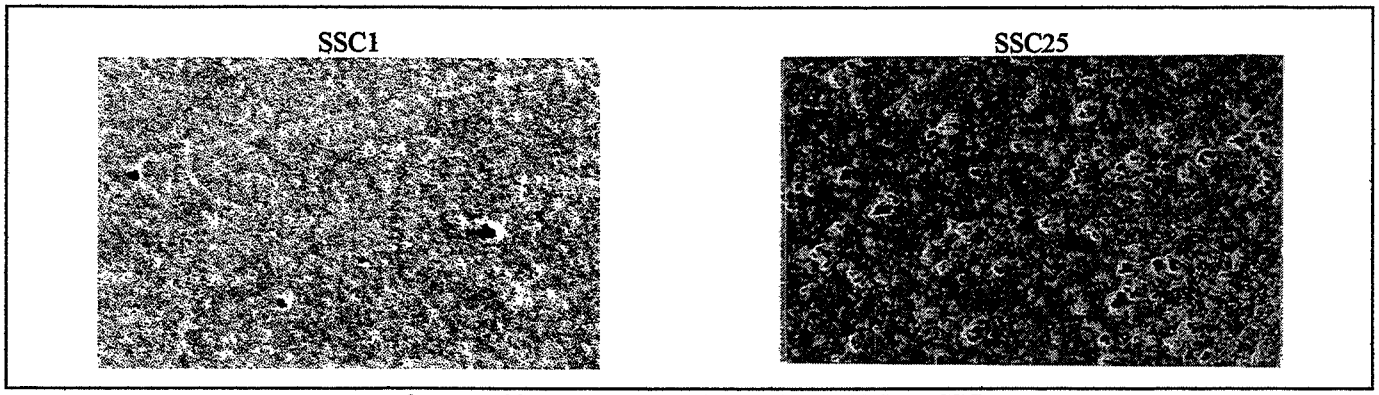
Lors de la caractérisation des matériaux à base d'enstatite, nous avions remarqué que 15M1 et SSC1 avaient deux tendances. En effet, le premier donne un K_{Ic} optimal (2.2MPa$\sqrt{m}$ pour un σ_f = 200MPa), le second un σ_f optimal (250MPa pour un K_{Ic} = 1.6MPa$\sqrt{m}$). L'idée est alors de voir si le mélange de ces deux enstatites ne permettrait pas d'optimiser simultanément σ_f et K_{Ic}. Pour ce faire nous avons élaboré des échantillons par **frittage à 1250°C/2h de mélanges 95%pds (x%pds 15M1/y%pds SSC1)-5%pds CPA2**. Ces matériaux ont été caractérisés uniquement en flexion et ténacité. Les résultats sont présentés dans le tableau qui suit.

	95%pds (x%pds 15M1/y%pds SSC1)-5%pds CPA2										
	x/y										
propriété	**100/0**	**95/5**	**90/10**	**85/15**	**80/20**	**50/50**	**20/80**	**15/85**	**10/90**	**5/95**	**0/100**
K_{Ic} MPa$\sqrt{m}$	$1.7^{\pm 0.1}$	$1.7^{\pm 0.1}$	$1.7^{\pm 0.1}$	$1.6^{\pm 0.1}$	$1.6^{\pm 0.1}$	$1.5^{\pm 0.1}$	$1.4^{\pm 0.1}$	$1.4^{\pm 0.1}$	$1.4^{\pm 0.1}$	$1.3^{\pm 0.1}$	$1.3^{\pm 0.1}$
σ_f MPa	200^{+10}_{-10}	190^{+10}_{-20}	210^{+20}_{-10}	200^{+20}_{-20}	200^{+20}_{-10}	190^{+10}_{-10}	190^{+10}_{-10}	210^{+20}_{-20}	210^{+30}_{-20}	210^{+10}_{-10}	200^{+20}_{-20}

tableau XVIII : propriétés mécaniques des composites 15M1-SSC1-CPA2.

La première remarque concerne l'ajout de **5%pds de CPA2 dans SSC1** (SSC25) qui diminue fortement le σ_f (-20%) alors que ce même ajout n'intervient pas sur cette propriété avec 15M1. En ce qui

concerne le K_{Ic} la diminution est du même ordre (18.8% contre 18.2% pour 15M25). Si l'on regarde la microstructure de SSC+5%pds CPA5 par rapport à SSC1,on observe l'apparition d'une forte porosité. Est-elle due à une température de frittage trop basse, à une coalescence des pores facilitée par la forme équiaxe des grains (en comparaison à 15M25) ?



***micrographies 78 et 79 :** surface polie de SSC1 et SSC25.*

Les propriétés des composites montrent que l'ajout de SSC dans 15M n'amèliore pas la contrainte à la rupture en flexion trois points et que l'ajout de 15M dans SSC ne provoque aucune augmentation du K_{Ic}. Il semble que le matériau majoritaire impose les propriétés. Seul un mélange 50/50 donne une valeur moyenne de la ténacité et de σ_f, ce qui, malheureusement pour cette dernière propriété n'apporte rien puisque SSC25 et 15M25 ont la même contrainte à la rupture en flexion trois points.

✓Nous abandonnons donc cette idée de composite qui n'est guère probante pour nos "stéatites dentaires".

V CONCLUSIONS

Dans ce chapître, nous avons élaboré des "stéatites dentaires" par ajout d'un verre biocompatible. Ce verre nous permet d'avoir un frittage en phase liquide réactif de l'enstatite du chapître précédent, ce qui abaisse de 100°C la température de densification. Nous avons étudié l'influence du verre sur la vitesse de frittage et la transformation polymorphique de l'enstatite, déterminé la température de réaction phase solide/verre. **L'ensemble des résultats nous conduit à ajuster la composition du verre avec 2,5% d'alumine et de limiter la teneur à 5%pds dans le mélange (15M25)**. Outre ce résultat, la phase liquide a le bon goût de recristalliser partiellement lors du refroidissement, ce qui nous permet de conserver en partie les propriétés mécaniques du matériau sans phase vitreuse. On déplore une légère baisse du K_{Ic}. Le matériau retenu, **15M25 présente tout de même des caractéristiques mécaniques qui le placent dans le haut du tableau des céramiques dentaires**. Reste à voir s'il ne les surpasse pas en terme d'usinabilité qui reste l'objectif de cette étude.

VI BIBLIOGRAPHIE

[BER93] - **D. BERNACHE-ASSOLANT**
Chimie physique du frittage
Editions Hermès
ISBN 2-86601-343-3 (1993)

[BLO64] - **E.C. BLOOR**
Conversion in steatite ceramics
Proc. Br. Ceram. Soc.
[1-2] 320-25 (1964)

[KIH84] - **S.KIHARA, A.WATANABE**
Calcium phosphate glass-ceramic crown prepared by lost-wax technique
J. Am. Ceram. Soc
67 [6] C100-C101 (1984)

[NAN92] - **Y. NAN, W.E. LEE et P.F. JAMES**
Crystallization of CaO-P_2O_5 glass with TiO_2, SiO_2 and Al_2O_3 additions
J. Am. Ceram. Soc.
75 [6] 1641-47 (1992)

[PER79] - **F. PERNOT, J. ZARZYCKI, F. BONNEL, P. RABISCHONG et P. BALDET**
New glass-ceramic materials for prosthetic applications
J. Am. Ceram. Soc.
14 [7] 1694-1706 (1979)

[SAT58] - **T. SATA**
Bull. Chem. Soc. Japan
31 410 (1958)

[THU42] - **H. THURNAUER et A.R.RODRIGUEZ**
Notes on the constitution of steatites
J. Am. Ceram. Soc.
25 [15] 443-50 (1951)

[WAT86] - **A. WATANABE, M. MITSUDO, S. KIHARA et Y. ABE**
Periodic accumulation of voids observed in calcium-phosphate glass-ceramics
J. Am. Ceram. Soc.
69 [2] C31-C32 (1986)

[WAT89] - **A. WATANABE, Y. IMADA et S. KIHARA**
Preparation of void free calcium-phosphate glass-ceramics
J. Am. Ceram. Soc.
72 [8] 1499-1500 (1989)

E L'USINABILITE

Les **matériaux élaborés** lors de l'étude sont destinés à être **usinés par des fraises diamantées**. Il nous faut donc les caractériser en terme d'usinabilité. Il n'existe pas, à ce jour, de caractérisation spécifique concernant cette propriété et permettant de déterminer si un matériau est usinable ou non par abrasion. Nous avons donc été amenés à mettre au point un montage d'usinage pour un test comparatif simple, afin de situer nos matériaux par rapport aux céramiques dentaires expertisées.

I L'ABRASION [MAT85]

L'usinage de chapes pour couronnes dentaires se fait, de par sa forme complexe, à l'aide de petites fraises diamantées (ϕ = 1,5mm dans notre cas). Nous pouvons donc considérer que **nous avons de l'enlèvement de matière par abrasion.**

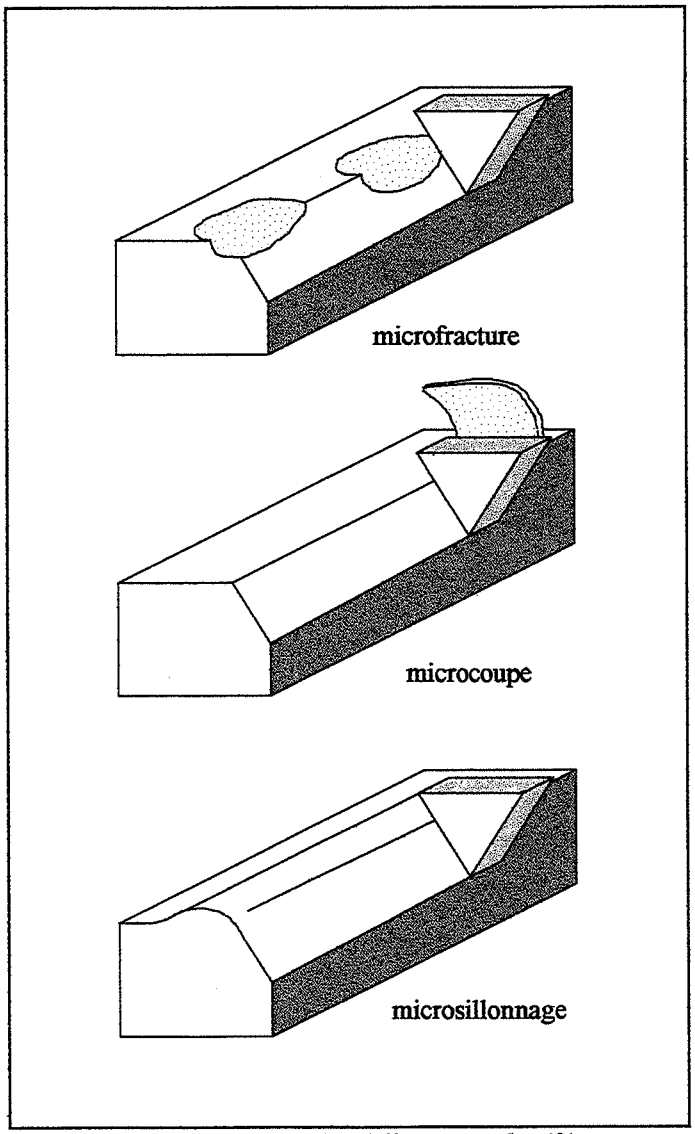


figure 32 : *schématisation des différents modes élémentaires d'usure abrasive.*

I-1 USURE PAR ABRASION

Si l'on considère deux pièces en contact de glissement, de roulement ou de pivotement de l'une sur l'autre, l'abrasion peut intervenir de différentes façons :

- une aspérité de la surface "dure" déforme la surface "molle",
- un fragment d'usure se détache de la surface "molle", est écroui par déformations successives ce qui le durcit et le rend abrasif,
- une particule étrangère se trouve à l'interface "dure"/"molle".

Dans tous les cas, l'usure abrasive constitue une déformation irréversible qui ne s'accompagne pas obligatoirement d'un enlèvement de matière. On distingue trois principaux types d'usure abrasive (figure 32) :

- **l'usure par microfracture** qui présente de nombreuses écailles et microfissures. Elle est caractérisée par un important enlèvement de matière,
- **l'usure par microcoupe** facilement identifiable par la présence de microcopeaux. Elle est aussi caractérisée par un fort départ de matière,
- **l'usure par microsillonnage** pour lequel la déformation plastique est le phénomène prédominant. Elle est caractérisée par un faible enlèvement de matière.

I-2 ABRASION DES MATERIAUX PRESENTANT UNE CERTAINE FRAGILITE - CONSIDERATIONS STATIQUES

En première approximation, on peut dire que la résistance à l'abrasion croît avec la dureté des matériaux. Si cela est vrai pour des métaux purs ou des aciers recuits, cette relation est fausse pour des matériaux polyphasés et/ou anisotropes et d'autres paramètres devront être pris en compte. Par exemple,

pour des polymères ou des élastomères, le comportement viscoélastique et en particulier la localisation de la transition vitreuse gouverne l'abrasion alors que pour les fontes ce sont la taille, la nature, la proportion et la distribution des phases qui jouent un rôle fondamental. Dans ce dernier cas, on constate que la résistance à l'abrasion est à peu près proportionnelle à la taille et au taux des carbures tant que les conditions tribologiques imposées ne conduisent pas à la fissuration ou l'écaillage.

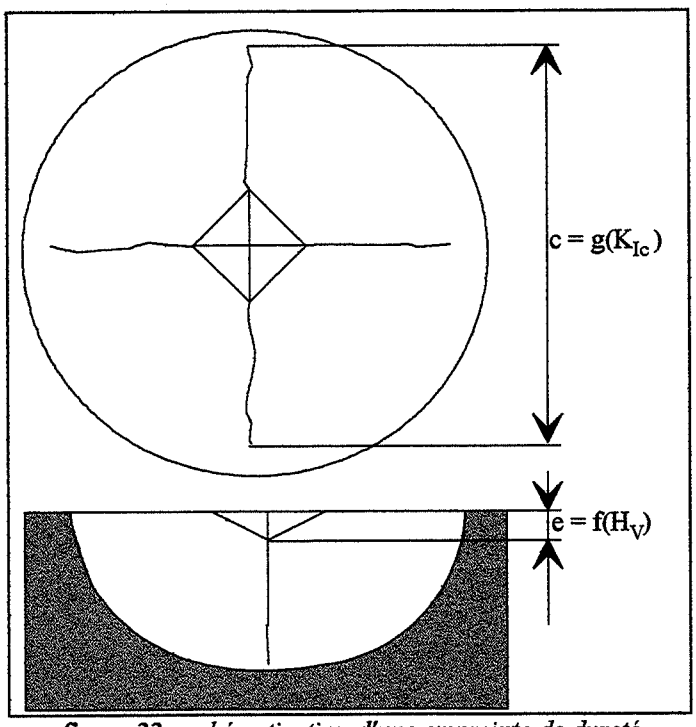


figure 33 : schématisation d'une empreinte de dureté VICKERS sur un matériau fragile.

Si l'on considère un essai de dureté VICKERS sur un matériau fragile (schématisé par la figure 33), on peut dire que la profondeur de pénétration de l'indenteur (e) caractérise la dureté H_V du matériau, alors que la taille des fissures radiales (c) est représentative de la ténacité K_{Ic} de ce même matériau. Si l'on considère maintenant ces deux caractéristiques, H_V donne une idée de la résistance à la déformation plastique du matériau, alors que K_{Ic} détermine la résistance à la fissuration et ce sous une charge donnée. En effet, un essai conduit sous 100g n'aura pas le même effet qu'un essai mené avec 10kg : dans un cas on favorise la déformation par plasticité dans l'autre la déformation par fracture. Ceci explique pourquoi il existe un processus de déformation par frottement des matériaux réputés fragiles sans formation de fractures, chaque fois que la pression appliquée n'excède pas une valeur seuil. Au-delà des fissures apparaissent qui traduisent le caractère fragile de ces matériaux.

A partir de la mécanique de la rupture, connaissant les valeurs de K_{Ic} et H_V d'un matériau fragile, on peut évaluer l'indice de fragilité. La **charge normale critique** F_N^c qui conduit à l'apparition des fissures est donnée par :

$$F_N^c = \lambda K_{Ic} \left(\frac{K_{Ic}}{H_V}\right)^3 \quad \text{avec } \lambda \text{ : facteur géométrique.}$$

Si le **matériau** est **soumis à une force normale** F_N alors on rencontre les comportements suivants :

- $F_N < F_N^c$: le matériau se déforme de manière ductile et la dureté régit le processus d'indentation,
- $F_N = F_N^c$: le matériau subit une déformation plastique accompagnée d'écaillage. C'est alors le rapport H_V/K_{Ic} (indice de fragilité) qui régit le mode ductile ou fragile de la déformation du contact lors d'une indentation quasi-statique,
- $F_N >> F_N^c$: le matériau ne subit que de la fissuration dont le type et le mode dépendent de la géométrie de l'indenteur. Le processus d'indentation est alors gouverné par K_{Ic}.

I-3 INFLUENCE DE LA FORME DE L'INDENTEUR

L'usinage par abrasion des matériaux fragiles résulte de l'effet cumulé des dommages créés par les contacts multiples et répétés des particules abrasives avec le matériau à usiner. Afin d'appréhender les comportements élémentaires mis en jeu, on étudie en général le contact orthogonal entre un indenteur dur unique de géométrie variable (cône, sphère, pyramide...) et le matériau. Cette géométrie influence la répartition de pression (figure 34).

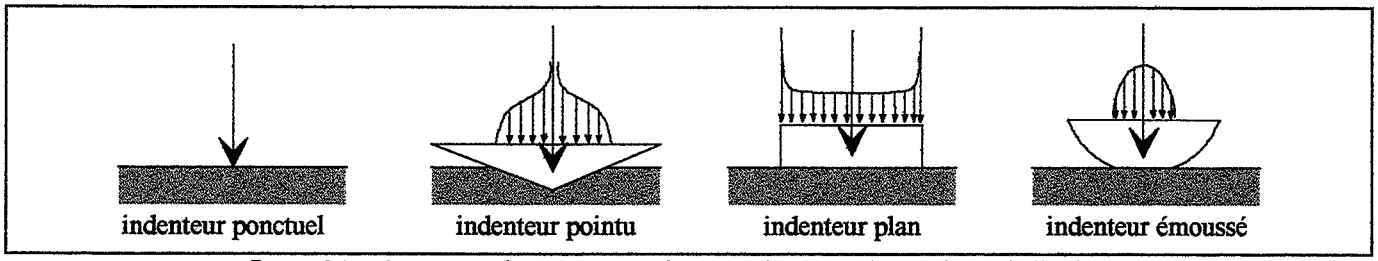


***figure 34** : répartition de pression en fonction du rayon de courbure de l'indenteur.*

Par cette méthode il est plus aisé de comprendre les processus d'apparition et d'évolution des fractures dont les origine, forme et localisation sont directement liées au rayon de courbure de l'indenteur. Pour une même charge normale on distingue les indenteurs "pointus" et les indenteurs "émoussés".

I-3-a Indenteur à petit rayon de courbure [LAW75]

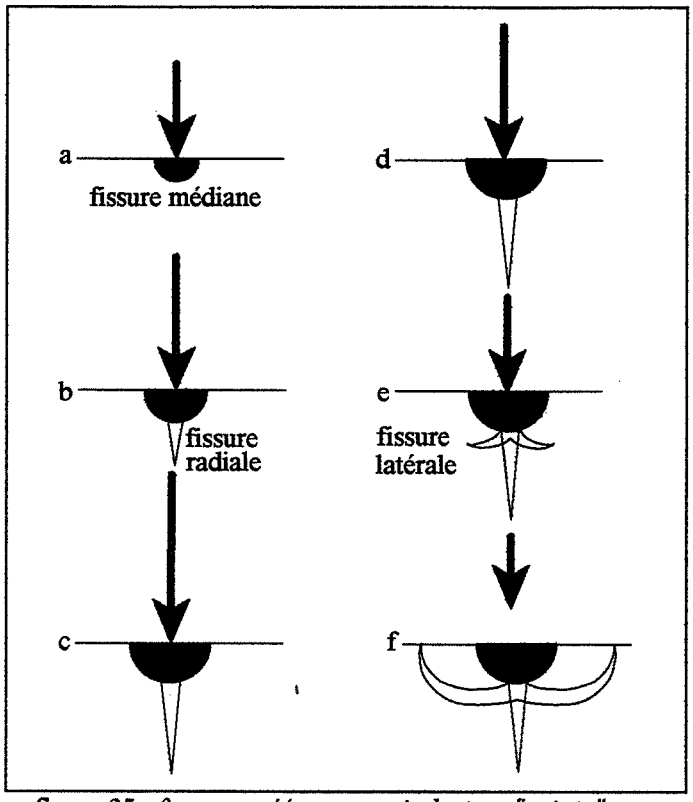


***figure 35** : fissures créées par un indenteur "pointu" sous l'action d'une force normale sur une surface fragile.*

Lors du **chargement**, la charge normale F_N est répartie sur une aire de contact de petite dimension de sorte qu'une déformation plastique apparaît instantanément. Si F_N augmente, des fissures médianes internes, initiées à partir de défauts localisés à la limite des domaines plastique et élastique, croissent en prenant une forme circulaire. Au delà, des fissures radiales créées à partir de défauts superficiels s'enfoncent au sein de l'échantillon pour, éventuellement, rejoindre les fissures médianes et former de larges fissures mixtes semi-circulaires. Lors du **déchargement**, les fissures mixtes s'étendent radialement en conservant une profondeur constante. Dès que la charge appliquée atteint la valeur de $F_{Nmax}/2$, les contraintes résiduelles sont suffisantes pour former un troisième type de fissures : les fissures latérales qui se propagent dans le volume à partir de l'empreinte en restant parallèles à la surface (figure 35). C'est l'**action conjuguée des fissures radiales et latérales qui provoque la dégradation** très accentuée de la surface par écaillage.

I-3-b Indenteur à grand rayon de courbure

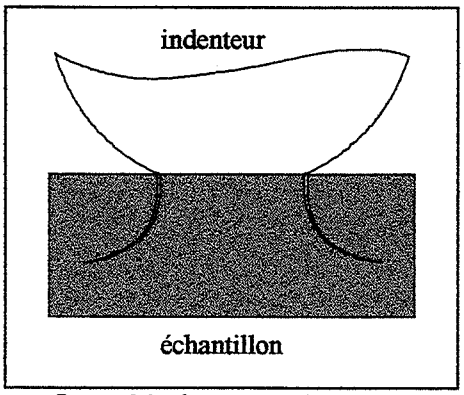


***figure 36** : fissures créées par un indenteur "émoussé" sous l'action d'une force normale sur une surface fragile.*

Lors du **chargement**, une fissure circulaire apparaît au voisinage du bord extérieur du contact. Cette fissure, initiée à partir des défauts de surface, pénètre dans l'échantillon, souvent sous l'action de la contrainte principale de traction en suivant les isostatiques des deux autres contraintes. Elle prend alors une forme cônique de révolution, géométrie altérée par une anisotropie (figure 36).

Si une force tangentielle est appliquée, le champ des contraintes devient dissymétrique : les contraintes de traction disparaissent en avant du contact mais persistent et s'amplifient sur le bord arrière du contact. Les fissures de surface prennent alors une forme arquée à concavité tournée dans le sens de progression de l'indenteur. Ces fissures sont initiées pour une charge moindre.

I-4 ABRASION DES MATERIAUX PRESENTANT UNE CERTAINE FRAGILITE - CONSIDERATIONS DYNAMIQUES

Dans la plupart des applications industrielles de l'abrasion, chaque contact élémentaire entre une particule et la surface de la pièce est soumis à un chargement qui varie avec le temps et se déplace à une certaine vitesse. Ces conditions réelles sont à peu près reproduites par les expériences de sclérométrie. Cette technique permet de contrôler le chargement/déchargement d'un indenteur qui se déplace à une vitesse réglable à la surface d'un échantillon. Ce cycle de chargement/déchargement va faire que le matériau présente un comportement cyclique ductile/fragile vis-à-vis de l'indenteur. C'est ce que montre la figure 37, qui schématise la trace laissée par un indenteur VICKERS, après un cycle chargement/déchargement sur un échantillon de verre sodocalcique avec un vitesse de déplacement située dans la gamme 1-200µm/s.

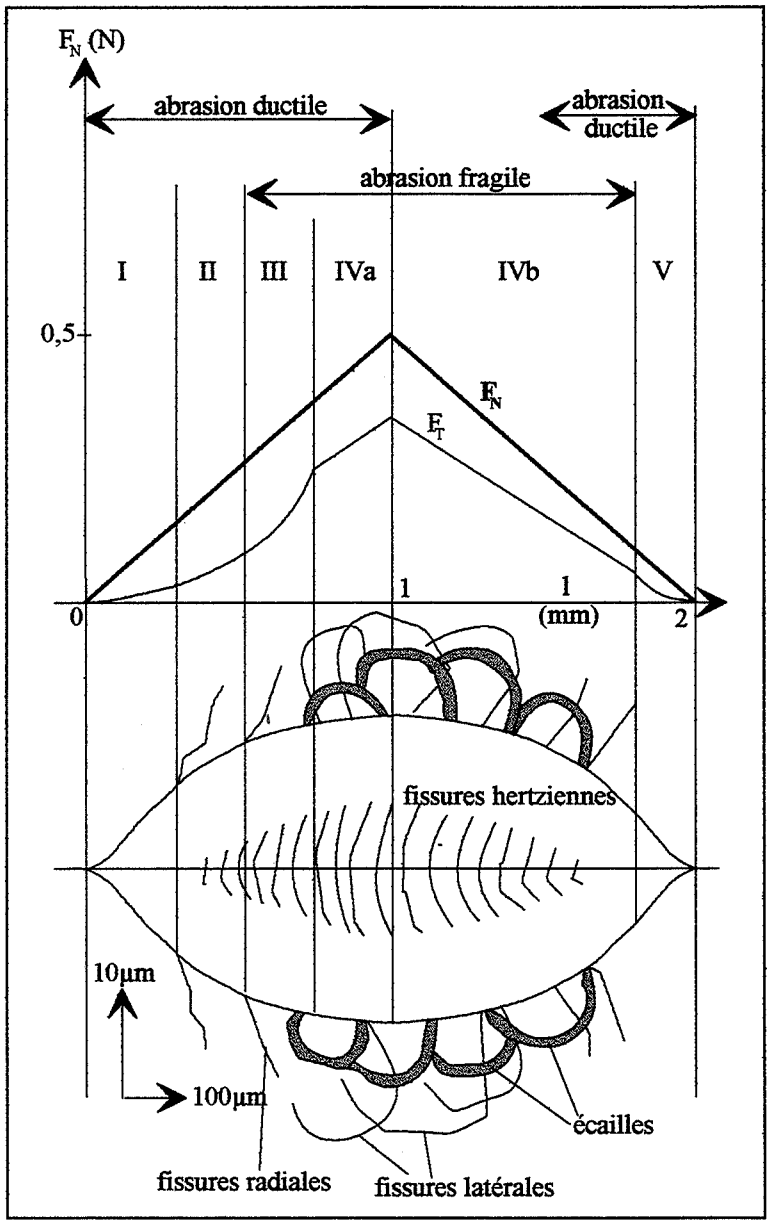


figure 37 : schématisation des différents types de déformations et les défauts associés suite à un essai de sclérométrie sur du verre sodocalcique [MAT85].

Sur cette figure, on schématise une trace de frottement associée aux variations de la force normale (F_N) imposée et de la résistance à l'avancement (force tangentielle F_T) mesurée. Le comportement ductile ou fragile du matériau se traduit par la présence de défauts dans les zones ayant subi une déformation par fracture. Cinq zones se distinguent par le changement de pente de F_T associé aux types de défauts. Ces zones (I, II, III, IVa, IVb et V) correspondent respectivement aux déformations plastique, élasto-plastique, élastique lors du chargement et élasto-plastique, plastique lors du déchargement. Par **sclérométrie**, les auteurs déterminent **une "dureté dynamique" (H_V^d) ainsi qu'une "ténacité dynamique" (K_{Ic}^d)** de la manière suivante :

- dans le **domaine de déformation plastique, H_V^d** est obtenue par le quotient F_N/section droite de l'empreinte. En maintenant F_N constante, les auteurs notent que H_V^d augmente avec la vitesse de déplacement. Ceci montre qu'à grande vitesse d'abrasion le matériau présente une plus grande résistance.
- **dans le domaine élasto-plastique**, la taille des fissures radiales permet de déterminer K_{Ic}^d. Sa valeur diminue lorsque la charge augmente à vitesse constante et augmente lorsque la vitesse diminue à charge constante.

Par ces mesures, il est possible de donner un **indice de fragilité dynamique H_V^d/K_{Ic}^d**, et les auteurs constatent que pour la plupart des céramiques cet indice augmente avec la vitesse de déplacement. La mesure de K_{Ic}^d et H_V^d permet aussi aux auteurs de déterminer une profondeur D_f de transition ductile/fragile

lors de l'abrasion qui permettrait de comparer les matériaux vis-à-vis de l'usinage par abrasion pour des paramètres vitesse-charge donnés. Tout ceci reste encore en voie de développement.

$$D_f = k \left[\frac{K_{Ic}^d}{H_V^d} \right]^m \quad \text{avec } 1<m<2$$

matériau	D_f µm
verre sodocalcique	0.25
Al_2O_3	0.36
quartz	0.39

tableau XIX : valeur de D_f pour différents matériaux fragiles.

✓Nous nous sommes tenus jusqu'ici à une description sommaire des phénomènes qui s'opèrent lors de l'usure par abrasion. Si la scléromètrie semble une technique de caractérisation attrayante pour l'étude de l'abrasion, il faut savoir qu'il existe sur le marché peu de scléromètres au point et que peu de laboratoires en possèdent un. D'autre part les plages de vitesses utilisées par la plupart des scléromètres autorisent de faibles vitesses de déplacement (1mm/s maximum) comparées à celles utilisées en rectification (en dizaines de mètres par seconde de vitesse périphérique) ou dans notre cas (jusqu'à quelques mètres par seconde de vitesse périphérique). Cependant la scléromètrie serait intéressante pour une étude plus fondamentale de l'usinage au niveau microscopique.

II LE MONTAGE D'USINAGE

Par rapport au but de cette étude, il nous est apparu important de placer les matériaux en conditions réelles d'usinage de chapes par microfraises diamantées, définies par la technique CFAO. Ceci a motivé la conception de notre montage test que nous décrivons par la suite.

II-1 LES PARAMETRES DE L'USINAGE

Les nombreux paramètres qui régissent l'usure par abrasion, et dont certains ont été évoqués dans le paragraphe précédent, sont à grouper selon trois considérations : la microstructure du matériau à usiner, ses propriétés mécaniques, les conditions tribologiques de l'usinage. Une liste non exhaustive de ces paramètres est donnée dans le tableau XX qui suit.

matériau		
microstructure	**propriétés**	**machine**
taille des grains	ténacité K_{Ic}	charge appliquée
morphologie des grains	dureté H_V	vitesse
phase secondaire		type d'outil
inclusions		*angle si fraise carbure*
		taille, forme et dureté si particules abrasives
		température
		lubrification

tableau XX : *liste non exhaustive de paramètres influençant l'usinage par abrasion.*

Si l'on considère les paramètres concernant le matériau à usiner, dans notre cas nous avons pu intervenir sur la taille des grains (attrition), la morphologie (15M ou SSC) et la phase secondaire (ajout de verre). Ces trois paramètres interviennent sur la porosité sans que nous ne puissions la maîtriser en taille et distribution sachant que le but était de l'éliminer au maximum. **La conception du montage d'usinage doit permettre de faire varier les paramètres tribologiques.**

II-2 LE MONTAGE

Le montage a été voulu simple tant dans l'utilisation que dans les mesures, pour pouvoir, en premier lieu le valider. Il y a deux façons d'aborder l'usinage : imposer l'avance de l'outil et mesurer les efforts de coupe

que cela engendre ou bien **imposer les efforts de coupe et mesurer l'avance de l'outil**. Pour des raisons pratiques, c'est cette seconde voie que nous avons choisie.

TANAKA *et col* ont étudié l'usinabilité de céramiques telles que AlN/BN, Si_3N_4/BN, CaO-SiO_2 et des vitrocéramiques à base de mica (MACOR de CORNING) par des microfraises en carbure [TAN91]. Pour ce faire ils ont utilisé le montage schématisé sur la figure 38 ci dessous. La meuleuse est déclenchée, lorsqu'elle a atteint sa vitesse de rotation maximale, l'échantillon est amené en contact puis est mis en mouvement par un système de balancier. L'usinage est de 5s, avec lubrification à l'eau et la charge P est de 20, 40, 60, 80 et 100g. Deux paramètres sont mesurés : la vitesse de rotation de la microfraise en charge à l'aide d'un tachymètre magnétique et le volume de matière enlevée en 5s pour chaque charge P.

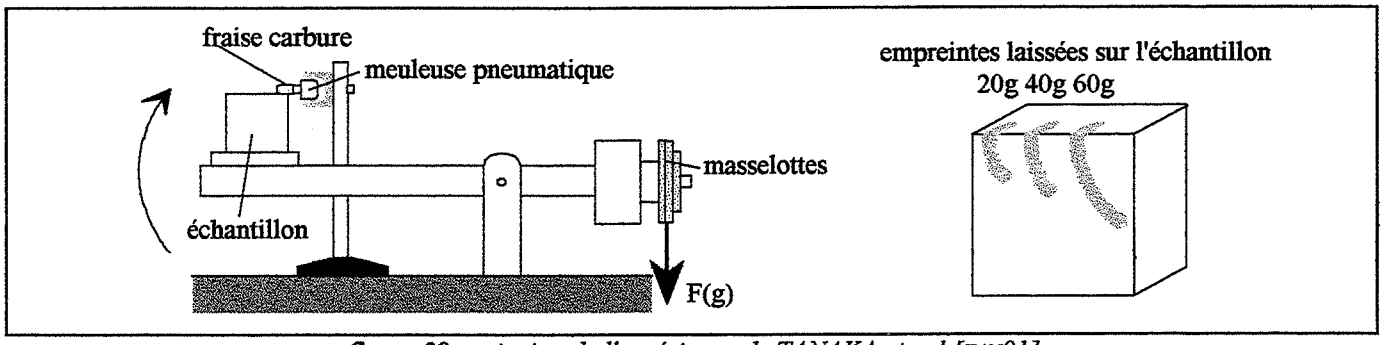
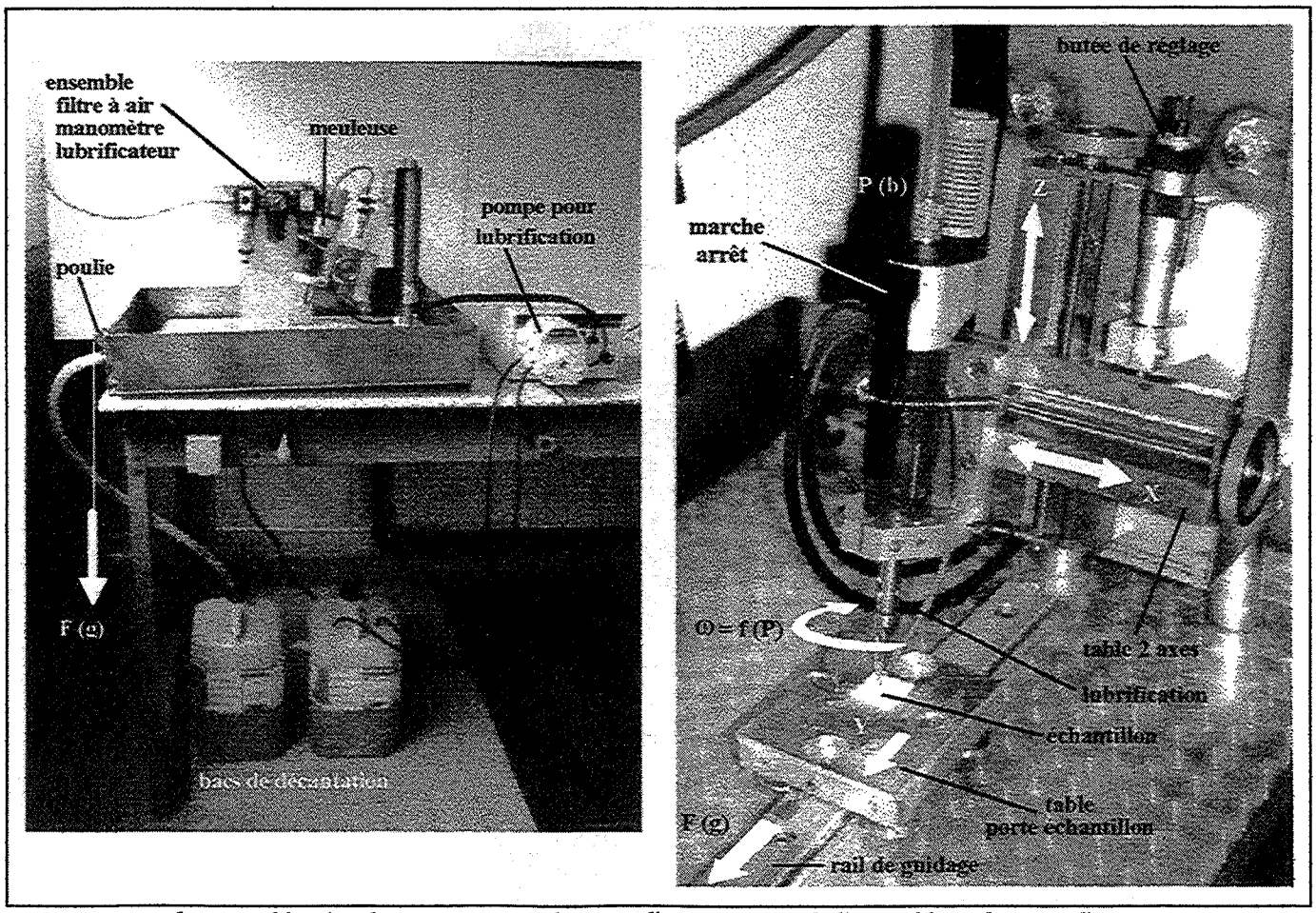


figure 38 : *principe de l'expérience de TANAKA et col [TAN91].*

Nous nous sommes légèrement inspirés de ce montage pour concevoir le notre. Pour simuler l'usinage des chapes, nous allons usiner des rainures rectilignes de profondeur e sur nos échantillons, à l'aide de microfraises diamantées mues par une meuleuse à turbine pneumatique (6bars) à la vitesse de rotation ω.



photographies 1 et 2 : *montage pour les tests d'usinage : vue de l'ensemble et du poste d'usinage.*

L'échantillon collé sur une table guidée par un rail est mis en mouvement par la charge F qui sera aussi la force de contact outil/échantillon. Nous voulons pouvoir faire varier ces différents paramètres ce qui fixe le cahier des charges de conception du montage présenté sur les photographies 1 et 2.

La meuleuse pneumatique est fixée sur une **table 2 axes** (X et Z). L'axe Z nous permet de faire varier la profondeur de passe e à l'aide de la **butée réglable** alors que l'axe X autorise le décalage de la fraise afin d'usiner une nouvelle rainure sous d'autres conditions (notamment F). L'air comprimé qui alimente la meuleuse passe à travers **un ensemble filtre à air-manomètre-lubrificateur à brouillard** ce qui nous permet de régler la vitesse de rotation de la fraise en agissant sur la pression.

L'échantillon est collé sur **une table montée sur un rail de guidage par l'intermédiaire de quatre roulements à billes** ce qui minimise les frottements. La charge F, permettant de mettre en mouvement l'échantillon tout en appliquant la pression de contact outil/échantillon, est obtenue à l'aide de **masselottes** posées dans un **panier** relié à la table par un **câble**. L'effort vertical est rendu horizontal par l'intermédiaire d'une **poulie**. Nous faisons varier F à partir de 100g par incrément de 25 ou 50g.

II-3 PRINCIPE DU TEST - MODE OPERATOIRE

Ce test se veut comparatif, nous **mesurons le temps Δt que met l'outil pour aller d'un bord à l'autre de l'échantillon soit pour parcourir la distance Δl**, pour une charge F, une profondeur de passe e et une vitesse de rotation ω de l'outil données. Nous en déduisons une **vitesse moyenne d'usinage v = Δl/Δt** du matériau par la fraise. **Plusieurs réglages** sont possibles :

- **la charge** est donnée par les masselottes calibrées
- **la profondeur de passe** est réglée à l'aide de la butée réglable de la manière suivante :
  * on tangente l'outil à la surface de l'échantillon puis on l'amène hors échantillon
  * on amène la butée contre la table X
  * on baisse l'outil à l'aide de la table Z
  * on baisse la butée de la valeur de la profondeur de passe
  * on remonte la table X en butée

  De par l'encombrement de la butée il ne nous a pas été possible de la placer sous la table X ce qui aurait permis un réglage avec moins d'opérations.
- **la vitesse de rotation de la microfraise** est réglée à l'aide du manomètre et mesurée par lampe stroboscopique.

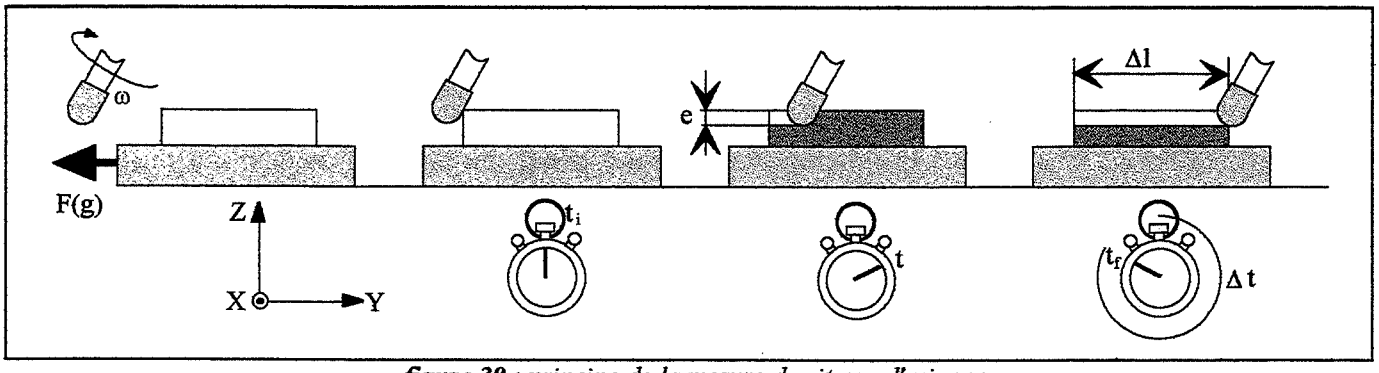


***figure 39** : principe de la mesure de vitesse d'usinage.*

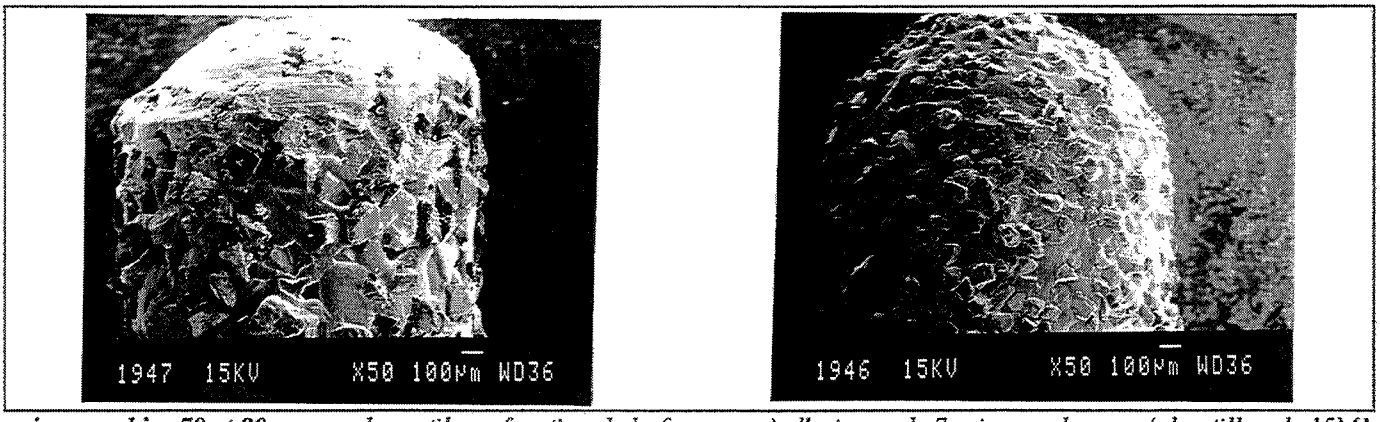
La manipulation est très simple : une fois la profondeur de passe réglée et la charge F placée dans le panier, la meuleuse est mise en route. Lorsqu'elle atteint sa vitesse maximale, l'échantillon est amené en contact et nous déclenchons le chronomètre. Lorsque l'outil a traversé l'échantillon sur toute sa longueur, le **chronomètre** est stoppé : nous obtenons **Δt** (figure 39). La longueur de la rainure **Δl** obtenue est mesurée à l'aide d'un **pied à coulisse** : nous avons Δl et nous pouvons calculer v.

Cette valeur v nous donne une idée de la **facilité avec laquelle l'outil enlève de la matière**, elle ne saurait à elle seule caractériser l'usinabilité. En effet, pour nous, usinabilité signifie bien sûr rapidité d'usinage mais aussi moindre détérioration de la microstructure qui dans le cas des céramiques se traduirait par une fragilisation du matériau. Par observation au **microscope optique**, nous regardons l'état du **bord supérieur de la rainure pour rendre compte de l'écaillage**.

II-4 ECHANTILLONS ET OUTILS

Les échantillons testés se présentent sous forme de plaques parallèlépipèdiques d'environ **20x40x4mm rectifiées suivant les grandes surfaces** pour avoir deux faces parallèles et éviter que la profondeur de passe varie au cours de l'usinage. Pour avoir une image correcte de l'écaillage post-usinage, ces faces sont **polies** à la pâte diamantée jusqu'à 1µm, et ce avant usinage.

Les outils sont des **microfraises diamantées à bout hémisphérique de rayon r = 0,75mm**. Le **diamant est serti dans une couche de nickel** déposée par électrophorèse. Lors d'essais préliminaires, nous avions utilisé un microfraise diamantée à bout droit, qui n'a pas survécu à 7 rainurages, les particules ayant été desserties au niveau de l'arête (micrographies 79 et 80). Ceci est sûrement la conséquence du dépôt par électrophorèse qui n'est pas optimum au niveau de l'arête par effet d'angle. Ce problème est donc résolu par l'utilisation de microfraises à bout hémisphérique.



micrographies 79 et 80 : *usure des outils en fonction de la forme après l'usinage de 7 rainures dans un échantillon de 15M1.*

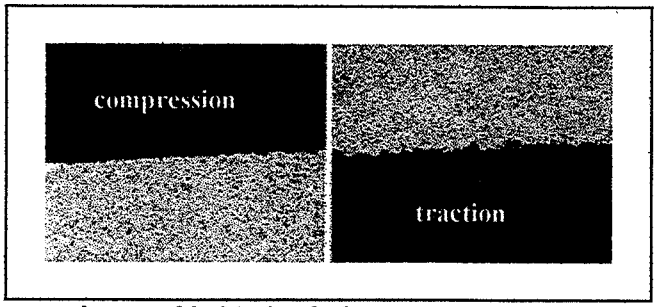
Nous n'utilisons qu'**une taille de diamant : 76µm** qui correspond à l'ébauche de la chape, opération qui doit induire plus de détériorations de par les profondeurs de passe et les avances utilisées. Etant donné le prix d'une microfraise (le bout hémisphérique est considéré pour ces rayons comme outillage spécial), **elle servira pour chaque échantillon mais usinera toute la série de rainures pour laquelle nous faisons varier la charge F.** L'idéal eût été une meule par rainure pour éviter l'usure mais...Comme on peut le remarquer sur les photographies 1 et 2, la meule est inclinée afin de ne pas avoir de point à vitesse nulle.

III RESULTATS

III-1 LES MATERIAUX A BASE D'ENSTATITE ET LES VITROCERAMIQUES DENTAIRES

Dans un premier temps, les tests ont été menés pour observer l'influence de la taille des grains (15M0, 15M1 et 15M4), l'influence de la morphologie des grains (SSC1 comparé à 15M1) et pour comparer le comportement de nos matériaux avec celui du DICOR et de l'IVOCLAR. Les **conditions d'usinage pour ces premiers essais** sont les suivant : vitesse de rotation de la microfraise ω = 36000tr/min, profondeur de passe e = 0,5mm, charge F variant de 100 à 250g par incréments de 25g, lubrification à l'eau + agent antirouille.

Lors de l'usinage, de par la rotation de l'outil, un côté de la rainure subit des contraintes de compression alors que l'autre côté est soumis à de la traction. Comme le montre la micrographie 81, ceci provoque un important écaillage côté traction. Il faut donc, comme pour la rectification, placer le matériau en compression ce qui dans notre configuration signifie usinage en bord comme le schématise la figure 40.



***micrographie 81** : bords de rainure en traction et compression.*

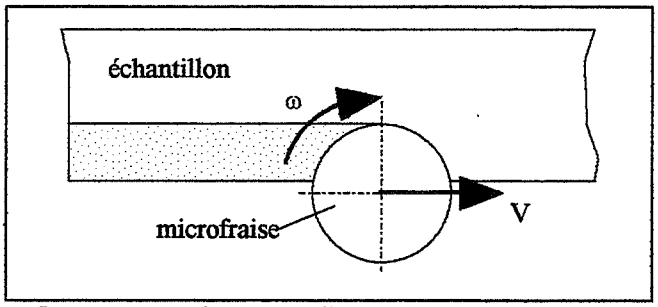


***figure 40** : configuration d'un usinage en compression pour une microfraise.*

Pour des raisons pratiques (utilisation d'une plaque céramique pour 7 rainures avec seulement 4 côtés), nous continuons à usiner des rainures, mais nous n'observons que l'arête en compression (figure 41).

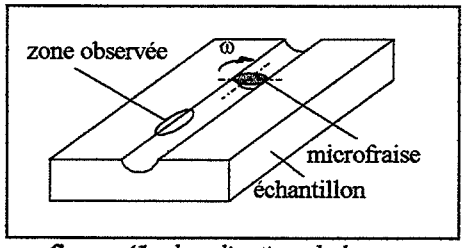


***figure 41** : localisation de la zone observée au microscope optique.*

Les résultats sont présentés sur la figure 42 sous la forme de courbes v = f(F) avec en parallèle les micrographies des arêtes de rainures côté compression. Quelque soit la charge appliquée, le profil du bord en compression présente le même profil. Sur la figure 42, nous montrons donc une partie représentative de la détérioration . Une seule mesure de temps est faite pour chaque charge ce qui fait que nous considérons nos courbes comme des tendances et que les différences nous semblent significatives à partir de 175g

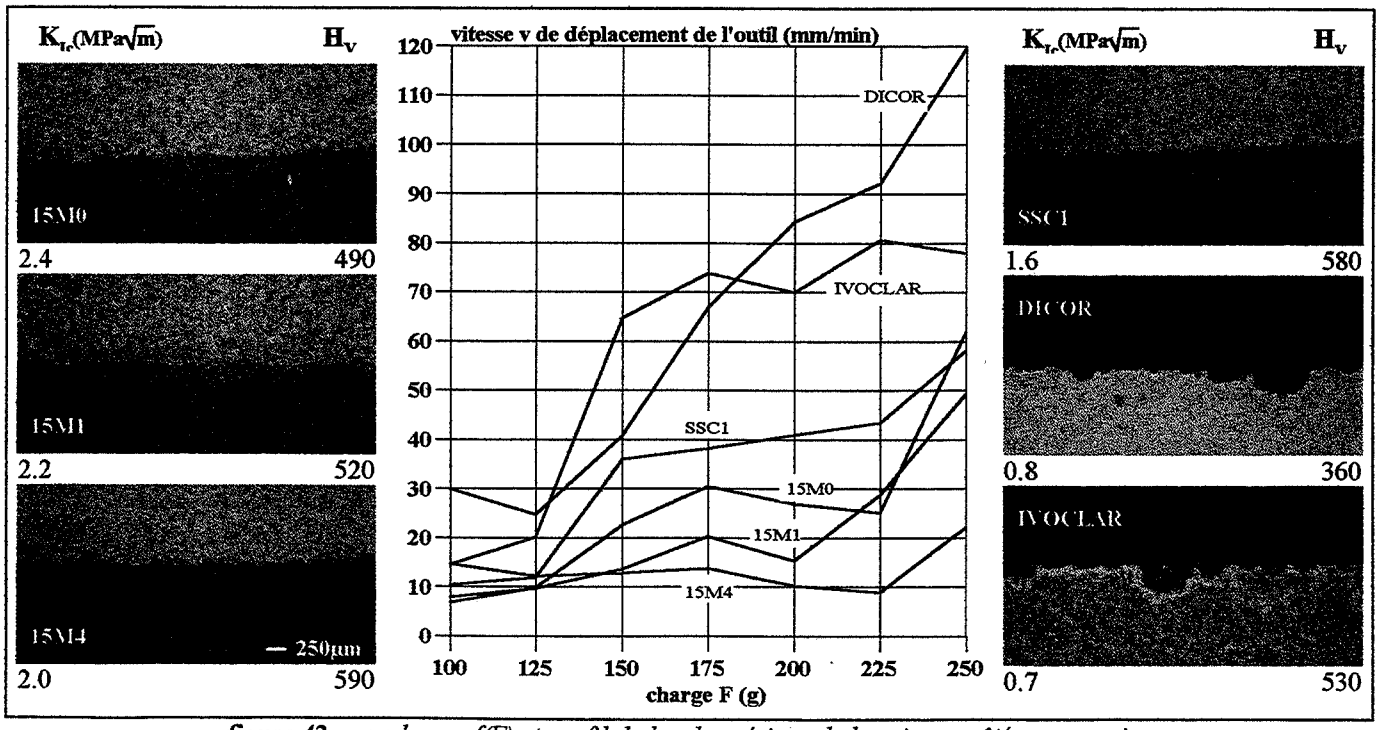


***figure 42** : courbes v=f(F) et profil du bord supérieur de la rainure côté compression.*

Dans un premier temps, si l'on regarde **les vitesses de déplacement** de l'outil, il est clair que les deux vitrocéramiques dentaires s'usinent beaucoup plus vite. En effet si l'on se place à F = 250g, il faut deux fois moins de temps pour usiner le DICOR que pour usiner 15M0 et SSC1. Cet écart diminue dans le cas d'IVOCLAR mais reste tout de même important.

De par la forme hémisphérique de l'outil, la vitesse périphérique linéaire de la microfraise varie du point bas de contact en fond de rainure au point haut (arête de la rainure) soit d'environ 0.75m/s à 2.83m/s pour le rayon maximum de la fraise (0,75mm). La vitesse v à laquelle se déplace l'outil à travers l'échantillon va de 166µm/s (10mm/min) et 1000µm/s (60mm/min) voir 2000µm/s (120mm/s) pour le DICOR. Enfin, la taille des grains de diamant est de 76µm. Toutes ces données sont très grandes par rapport à la taille des grains de nos échantillons (5µm maximum). Nous allons donc pouvoir exploiter les courbes en considérant les propriétés comme des caractéristiques macroscopiques.

Si l'on considère **la ténacité**, on note deux familles : les vitrocéramiques qui s'usinent très vite (K_{Ic} # 0.8MPa$\sqrt{m}$) et les enstatites qui s'abrasent moins vite (K_{Ic} > 1.6MPa$\sqrt{m}$). Au sein de ces familles, c'est en général le matériau présentant **la dureté** la plus faible qui s'usine le plus vite. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas des enstatites qu'une diminution de la dureté correspond à une augmentation de **la porosité**. C'est ce qui explique que 15M0 bien que très tenace s'usine vite. SSC1 s'usine, lui aussi, vite dès les faibles charges car il présente une ténacité plus faible. Les résultats concernant 15M4 montrent qu'un matériau dense à forte dureté est bien plus difficile à usiner.

Si l'on compare SSC1 et 15M1 il est difficile de dire quelle est la part de la morphologie des grains dans les différences observées pour plusieurs raisons : les matériaux n'ont pas les mêmes caractéristiques mécaniques et les phénomènes d'abrasion ne s'opèrent peut être pas à la dimension du grain. Cependant, la morphologie des grains influence la ténacité et donc indirectement l'usinabilité et l'on constate qu'à porosité équivalente, la ténacité influence plus l'usinage que la dureté pour l'enstatite dont la taille des grains est de 2,5µm (en effet le matériau ayant la dureté la plus faible mais la ténacité la plus forte s'usine le moins vite).

Lorsqu'on s'attache au profil des rainures, il est évident que la dégradation post usinage est plus catastrophique dans le cas des vitrocéramiques étant donnée la présence d'écailles de plus de 250µm. Ceci tient sûrement au fait que ces matériaux présentent des ténacités très faibles comparées à celles des enstatites qui, elles sont bien moins dégradées. Si l'on compare les échantillons d'enstatite entre eux, SSC1 présente des écailles visibles en microscopie optique tout comme 15M4 alors que 15M0 et 15M1 en sont exempts (les écailles à gauche de la micrographie concernant 15M0 sont des pores révélés par l'usinage).

III-2 INFLUENCE DE L'AJOUT DE VERRE - USINABILITE DE L'ALUMINE

L'ajout de phase vitreuse faisant baisser la ténacité, il est intéressant de comparer 15M1 à 15M25. En parallèle, des essais ont été réalisés sur de l'alumine ALCOA A16SG pressée. Pour ces essais, les conditions sont les suivantes : vitesse de rotation de la microfraise ω = 36000tr/min, profondeur de passe e = 0,3mm, charge F variant de 100 à 300g par incréments de 50g, lubrification à l'eau + agent antirouille. Nous obtenons les résultats présentés sur la figure 43 ci-contre.

Contrairement à ce que nous pensions, l'ajout de verre qui diminue la ténacité ne facilite pas l'usinage. Certes, il permet d'éliminer la porosité mais cela ne suffit pas pour créer une telle différence. Il se peut que le verre recristallisant au joint de grains modifie la cohésion intergranulaire voir intragranulaire (effet d'Al sur la transformation) ce qui le rend plus difficile à usiner.

En ce qui concerne l'alumine, elle ne présente aucun défaut post usinage mais il est très difficile de l'usiner dans nos conditions ce qui la rend peu intéressante.

✓Les défauts macroscopiques nous renseignent sur la qualité du pied de couronne que l'on pourrait obtenir et qui doit être le moins détérioré possible car en contact direct avec la gencive il pourrait blesser le patient. Ces écailles situées en pied de couronnes sont de plus de parfaites amorces de rupture. Si l'on tient compte de ce paramètre, de la vitesse d'usinage sans oublier les propriétés mécaniques, 15M1 sort encore une fois du lot.

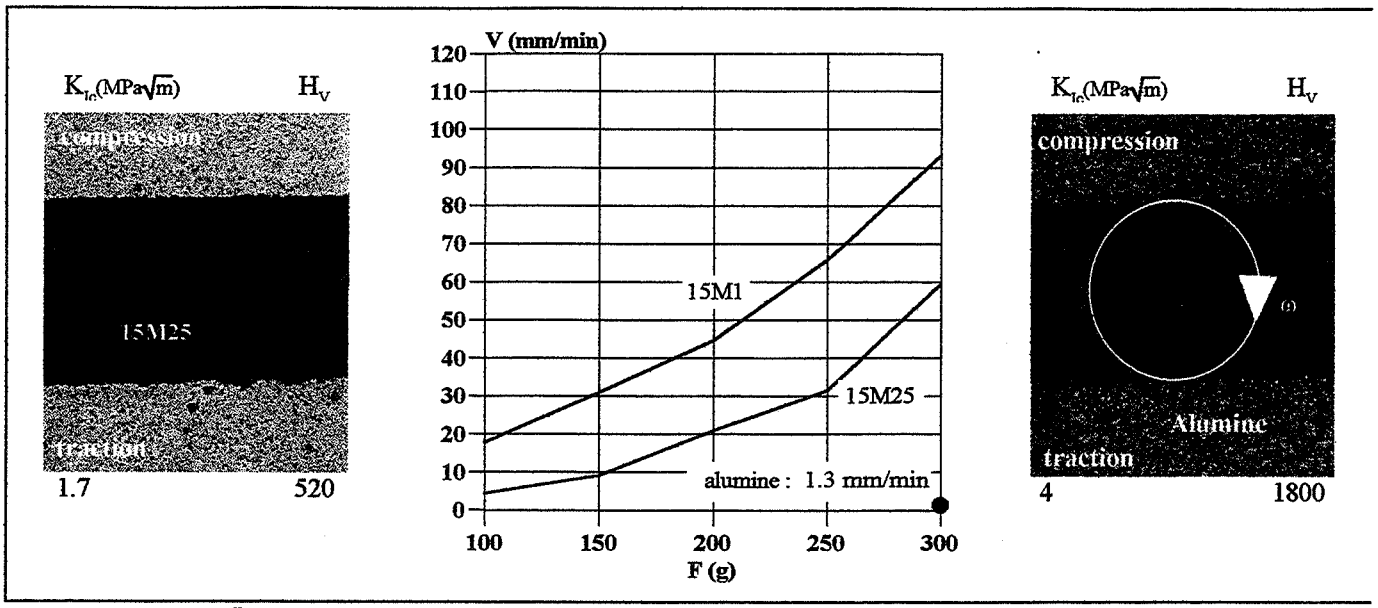
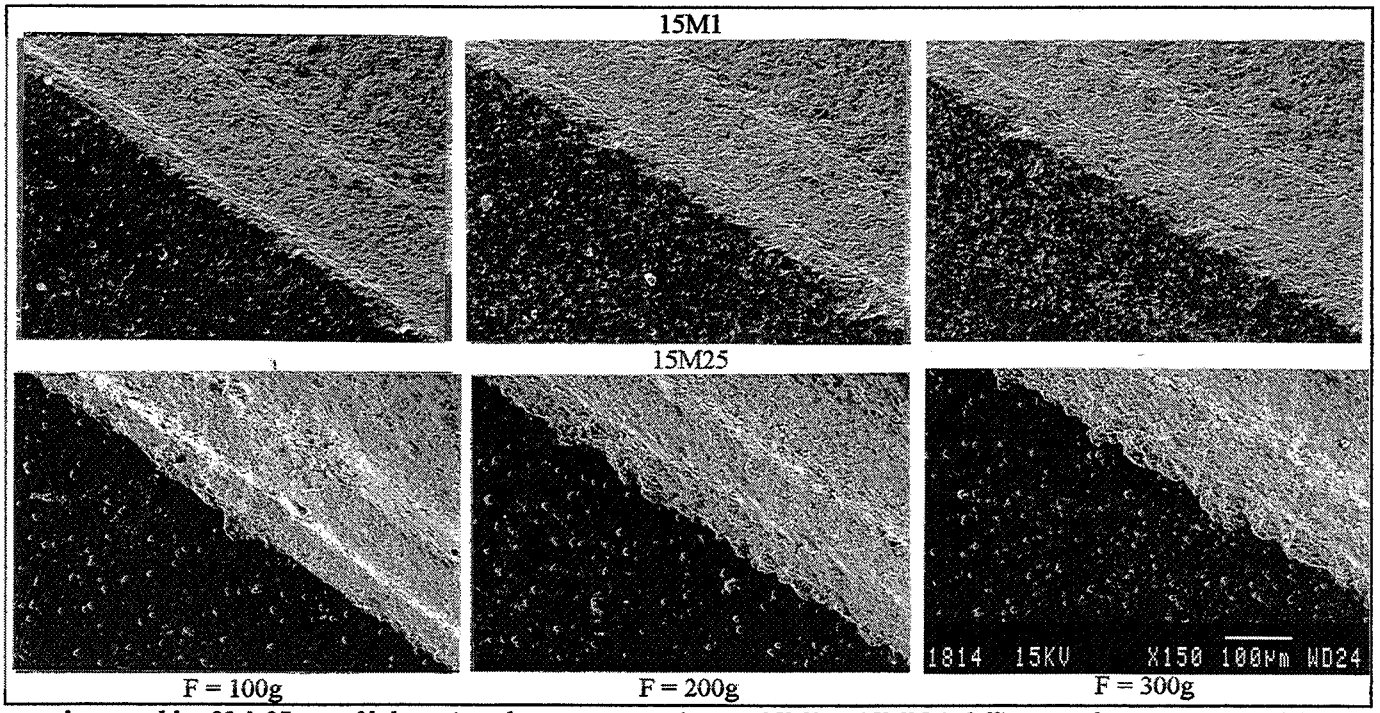


figure 43 : *courbes v=f(F) et profil du bord supérieur de la rainure côté compression.*

IV OBSERVATIONS MEB

Nous avons observé au MEB 15M1 qui semble le matériau le plus intéressant. Nous avons en parallèle observé 15M25, SSC1 et l'alumine.



micrographies 82 à 87 : *profil des arêtes de rainures usinées sur 15M1 et 15M25 à différentes charges avec e = 0,3mm et ω = 36000 tr/min(en foncé la surface polie, en clair la rainure).*

On voit sur ces micrographies que la taille des écailles est faible dans le cas de 15M1 (environ 20µm) et qu'elle augmente avec l'ajout de verre. On note dans le cas de 15M25 que la taille des écailles augmente avec la charge F, ce qui apparaît pour 15M1 qu'entre 100g et 200g, les écailles obtenues avec 300g ayant la même taille qu'avec 200g. Il apparaît donc que pour des charges importantes, 15M1 est moins sensible à l'écaillage.

Comme nous l'avons déjà dit précédemment, la vitesse linéaire des grains de diamant à la surface de contact outil/échantillon ($V_{gd/éch}$) est fonction de l'altitude du point M considéré (comprise entre le fond

de la rainure et la surface polie de l'échantillon). De même la répartition de pression de contact dépend elle aussi de cette altitude mais encore de la position du point M dans le plan (X,Y) (figure 44).

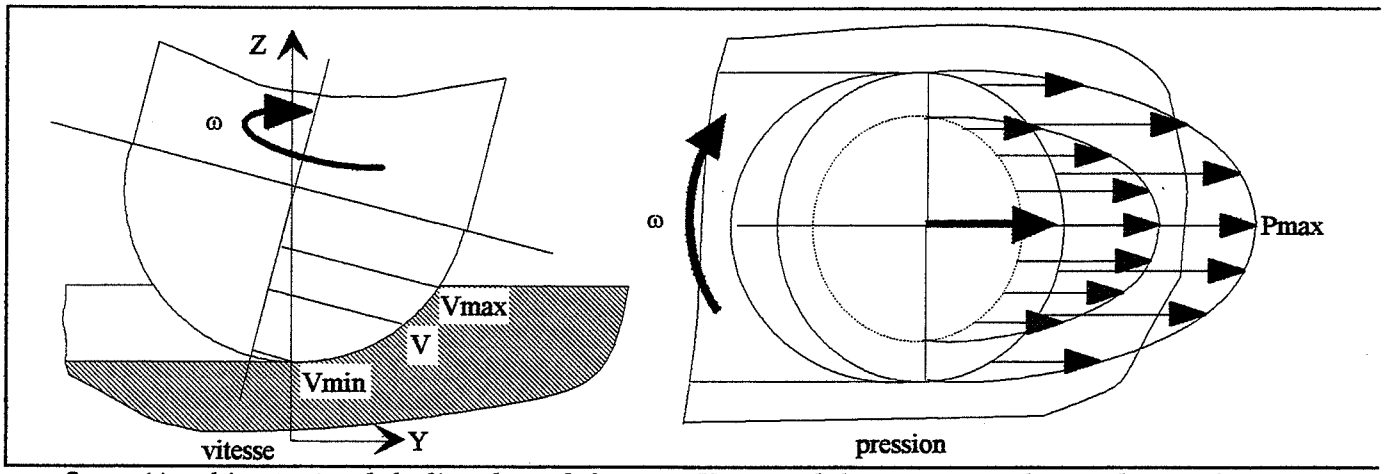
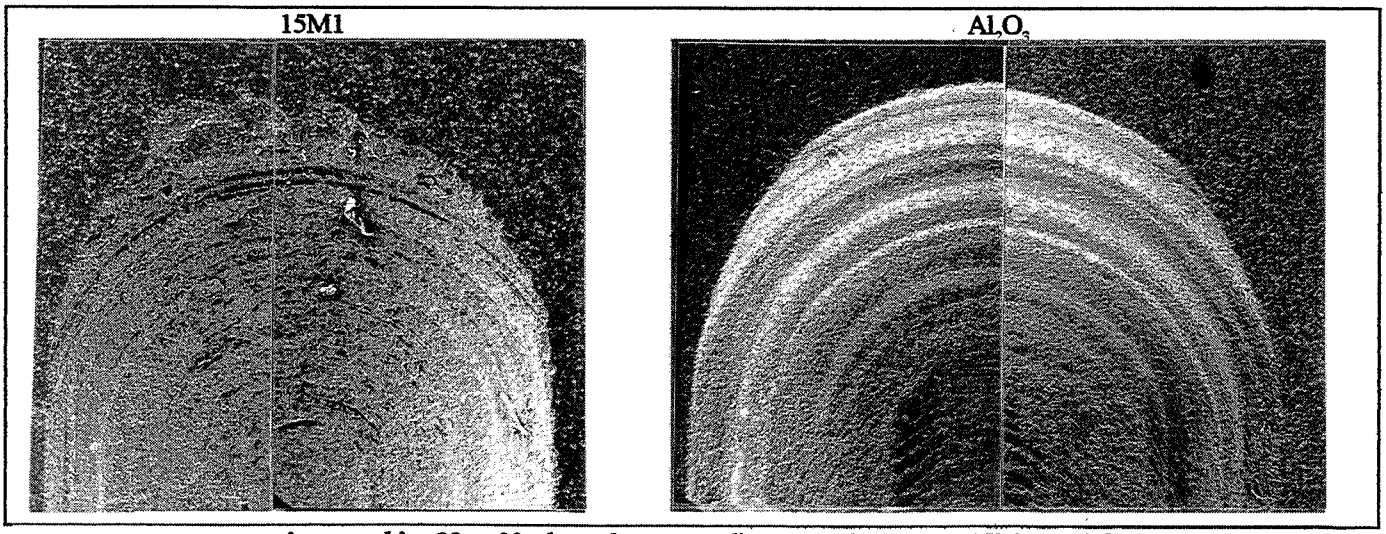


figure 44 : *schématisation de la dépendance de la vitesse $V_{gd/éch}$ et de la pression avec les coordonnées du point M.*

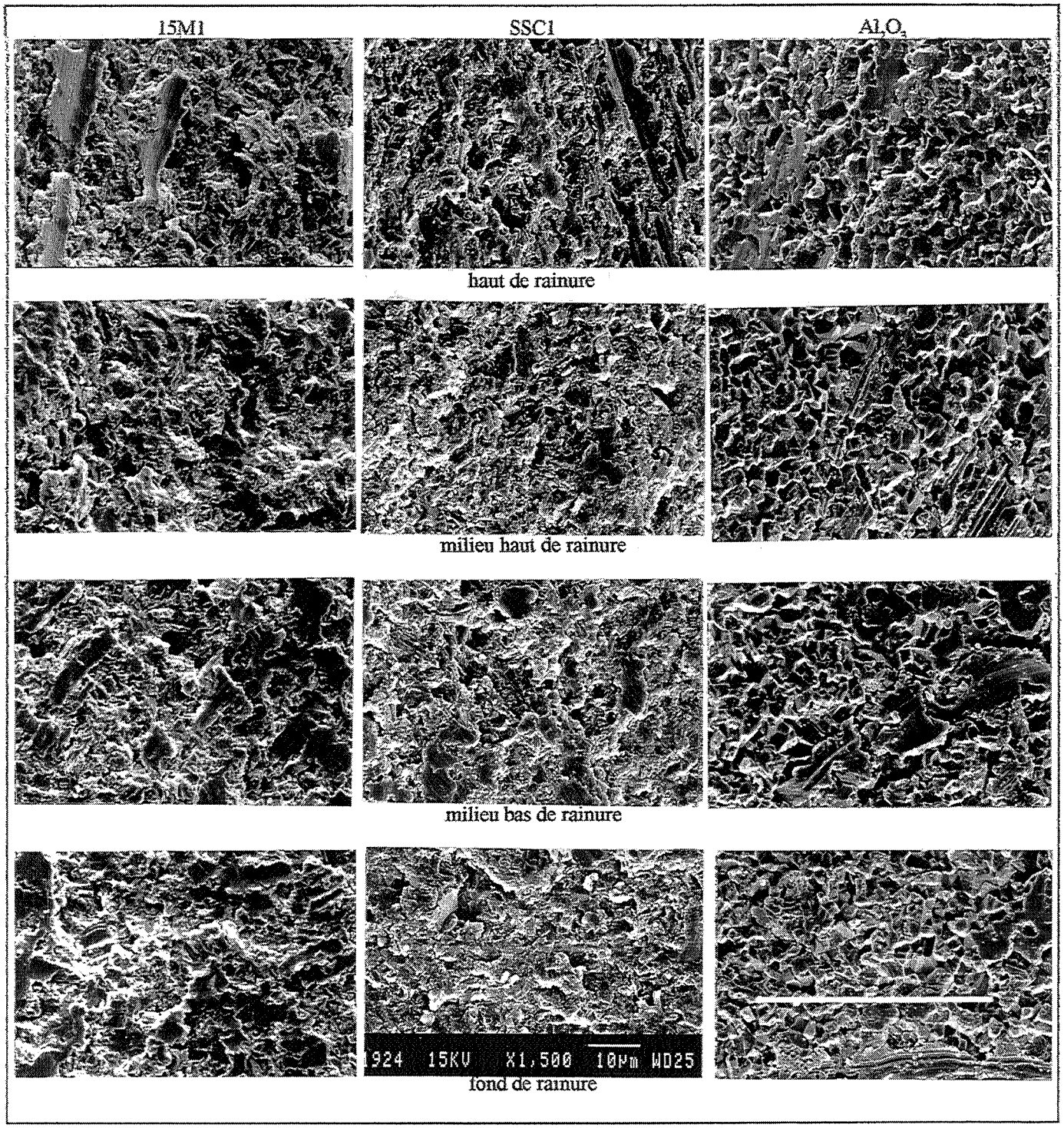
On voit donc que les conditions d'usinage varient sur toute la hauteur de la rainure, ce qui nous donne des comportements différents sur tout le flanc de la rainure, avec des zones de déformation plastique situées plutôt vers le milieu bas de la rainure. Quelle que soit la zone observée, il y a arrachement de grains. 15M1 présente les zones de déformations plastiques les plus importantes, ce qui laisse penser que les grains lamellaires se déforment plus facilement que les grains équiaxes (SSC1) (micrographies 90 à 101). Il est plus facile pour un grain de diamant de laminer un grain déjà plat qu'une bille.

Pour différentes raisons, nous avons été amenés à interrompre l'usinage de certaines rainures sur 15M1 et Al_2O_3. Nous avons, par curiosité, observé les bouts de rainures qui ne débouchent pas (micrographies 88 et 89). Les observations sur 15M1 nous permettent de dire que, dans nos conditions d'usinage, c'est en front dans l'axe de la rainure que les pressions de contact sont les plus fortes (ce que confirme la figure 44) et c'est donc à cet endroit que l'abrasion (par écaillage) est la plus importante. Sur les bords de rainure, les pressions sont beaucoup plus faibles ce qui laisse peu de détériorations en fin d'usinage (genre de finition).

Dans le cas de l'alumine, on ne note aucun écaillage ce qui explique les vitesses de déplacement très lentes de l'outil (1,3mm/min). La charge que nous imposons (300g) est trop faible par rapport à la ténacité et la dureté de ce matériau. Même si aucune observation n'a été faite sur le DICOR, on imagine aisément ce que l'on observerait en front d'usinage étant donné ses faibles propriétés mécaniques (surtout K_{Ic} et H_V) et les vitesses de déplacement de la microfraise mesurées (120mm/min).



micrographies 88 et 89 : *bout de rainure d'usinage obtenus sur 15M1 et Al_2O_3.*



micrographies 90 à 101: observations des rainures d'usinage

V CONCLUSIONS

Le montage que nous avons mis au point permet par un test rapide et simple de comparer des matériaux en terme d'usinabilité, soit par la rapidité avec laquelle ils s'usinent, soit par la non détérioration de la microstructure en cours d'usinage. Il est clair qu'un compromis doit être trouvé entre le temps d'usinage et la dégradation post usinage qui fragilise le matériau comme le montre l'étude de KELLY *et col* [KEL91]. Il faut minimiser les défauts mais aussi avoir un matériau insensible à ceux ci par une ténacité élevée. Selon ce critère, 15M1 offre plus de garanties que le DICOR-MGC et l'IVOCLAR qui s'usinent vite mais possèdent une ténacité trop faible. Si l'alumine a, quant à elle, une bonne ténacité, sa dureté la rend très difficile à usiner dans nos conditions. Il faudrait augmenter la charge mais nous risquons, alors, d'user plus rapidement l'outil ou de le déformer (étant donné le petit diamètre le l'âme métallique).

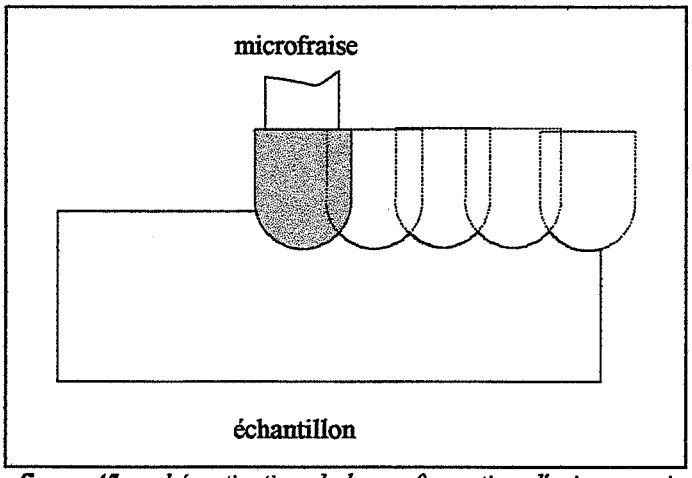


figure 45 : *schématisation de la configuration d'usinage qui provoque le moins de dégradation.*

L'observation des bords de rainures nous permet de déterminer des conditions d'usinage pour minimiser les défauts dans les chapes après ébauche, étape critique. Nous avons vu que dans nos conditions, l'usinage s'opère par écaillage en front. Il semble alors sage de faire déboucher systématiquement la fraise. Le matériau dans le cas de l'usinage de rainure étant soumis à des contraintes de traction et compression, il serait préférable d'usiner en bord pour n'avoir que des contraintes de compression. Pour cela il suffit peut être de faire se chevaucher les rainures afin d'éliminer le milieu haut qui s'écaille le plus et de conserver le milieu bas peu dégradé (figure 45).

VI BIBLIOGRAPHIE

[TAN91] - **N.TANAKA, M.TAIRA, K.WAKASA, H.SHINTANI, M.YAMAKI**
Cutting effectiveness and wear of carbide burs on eight machinable ceramics and bovine dentine
Dental Materials
[7] 247-53 (1991)

[LAW75] - **B.LAWN, R.WILSHAW**
Review - Indentation fracture : principles and application
J.Mater.Sci.
[10] 1049-1081 (1975)

[MAT85] - **T.MATHIA**
Abrasion des matériaux présentant une certaine fragilité
EuroTrib 1985, Elsevier, Amsterdam
2 1-18 (1985)

[KEL91] - **J.R.KELLY, A.GOUGOULAKIS, R.L.POBER, W.H.MORMANN**
Machining effects on feldspathic porcelain and glass ceramic : fractographic analysis
Proceedings of the International Symposiumon Computed Restorations
253-73 (1991)

CONCLUSION

La CFAO dentaire est une technique d'avenir dont l'essor est freiné par :

- les gros investissements nécessaires à l'acquisition d'une machine
- le fait que les machines sont encore en cours de développement technique
- le barrage des mentalités face à une technique sortant des sentiers battus ayant la prétention de concurrencer des techniques éprouvées
- le problème des matériaux céramiques non adaptés à cette technique qui les rend moins fiables après usinage.

Si le prix d'une machine peut baisser, si les techniques évoluent tous les jours et si les mentalités peuvent être changées, il est **urgent de s'attaquer au problème de la céramique usinable par abrasion. Ceci comprend une rapidité de fabrication des couronnes et une bonne fiabilité en bouche.**

S'il existe des matériaux dentaires commercialisés comme matériaux usinables comme le DICOR-MGC (CORNING) ou le Hi-Ceram (VITA utilisé par le système CEREC de SIEMENS), cette propriété leur est attribuée en regard à leurs caractéristiques mécaniques. Suite à l'expertise faite sur le DICOR-MGC et IVOCLAR (nous n'avons pas eu d'échantillon de Hi-Ceram à notre disposition), il est apparu que **la ténacité est une caractéristique importante pour la CFAO dentaire**. C'est en effet cette propriété qui conditionne en partie l'usinabilité et surtout la détérioration lors de l'usinage (écaillage, fissuration...) et la sensibilité du matériau face à ces défauts post usinage. Un fort K_{Ic} accroit la fiabilité de la couronne en bouche. C'est pour cela que les vitrocéramiques sont de piètres candidats pour la CFAO, car leur K_{Ic} ($<1MPa\sqrt{m}$) les rend peu fiables. Il semble par contre que **les céramiques polycristallines soient intéressantes car en plus de leur plus grande ténacité ($>1MPa\sqrt{m}$), il est aisé de fabriquer des préformes à microstructure et donc propriétés quasi constantes**, ce qui est plus difficile avec les vitrocéramiques. Si certains leur reprochent leur opacité, ils oublient que, dans le cas des couronnes céramo-métalliques, le prothésiste dépose une couche d'"opaque" (blanche) sur la chape métallique avant de la maquiller et d'obtenir de très bons résultas esthétiques...

L'éventail des céramiques polycristallines est très large, et **le matériau choisi doit présenter un compromis entre une bonne ténacité, une faible dureté, une bonne résistance mécanique, une bonne usinabilité et une couleur blanche ou crème**. Le critère de faible dureté exclut des céramiques comme la zircone et l'alumine dont les propriétés mécaniques sont pourtant intéressantes. L'observation du DICOR, dérivé du MACOR vitrocéramique usinable par les techniques classiques par la présence de cristaux micas à structure en feuillets, a en plus des autres propriétés fait porté notre choix sur **l'enstatite qui présente une structure en chaînes** (liaisons faibles plus nombreuses).

Par son polymorphisme, **l'enstatite présente un défaut : la transformation martensitique Proto ⇨ Clinoenstatite qui s'accompagne d'un $\Delta V/V$ de -3 à -6%**. Ce résultat connu provoque la dégradation des produit en stéatite lorsque cette transformation apparait lors du refroidissement après densification. Comme nous l'avons vu, ceci est lié au grossissement des grains lors du frittage. Si ces grains dépassent la taille critique de 7µm, ils se transforment. **Par déshydratation préalable du talc puis broyage**, nous obtenons une granulomètrie inférieure à cette taille critique, et **nous stabilisons facilement la phase protoenstatite par un cycle thermique approprié**. Si nous retenons la **morphologie lamellaire (talc 15M00)** et un **temps de broyage d'une heure** (code échantillon 15M1) nous avons un matériau qui présente un **bon compromis du point de vue des propriétés mécaniques : σ_f = 200MPa, K_{Ic} = 2.2MPa$\sqrt{m}$ et H_V = 520**. Ceci est **conforme à l'application dentaire**.

L'ajout à 15M1 de 5%pds d'un verre biocompatible, du système $CaO-P_2O_5-AlPO_4-Al_2O_3$, nous permet d'abaisser la température de frittage de 100°C, en densifiant un peu mieux, tout en conservant un bon niveau mécanique : σ_f = 200MPa, K_{Ic} = 1.7MPa$\sqrt{m}$ et H_V = 520 parce que le verre recristallise au refroidissement.

Le **montage test d'usinage** nous a permis de comparer ces matériaux entre eux. Il est apparu que le DICOR-MGC s'usine très vite et qu'il est possible d'obtenir, avec ce matériau, une couronne ayant un minimum de défauts. Cependant, vue la faible ténacité de ce matériau (0.8MPa$\sqrt{m}$ pour σ_f = 240MPa), les défauts post usinage ont une grande chance d'être critiques, ce qui rend le matériau peu fiable. **L'enstatite s'usine, certes, deux fois moins vite, mais se détériore bien moins, ce qui, ajouté à la ténacité d'environ 2.2MPa$\sqrt{m}$, en fait le matériau respectant le mieux le compromis usinabilité/propriétés mécaniques/fiabilité**. L'alumine présente des propriétés mécaniques très intéressantes mais sa grande dureté la rend très difficile à usiner dans nos conditions.

✓La suite de l'étude pourrait concerner deux volets :
- en ce qui concerne le matériau, les points à optimiser notamment en vue d'un transfert industriel du produit pourront porter sur la qualité de la dispersion de la poudre et de l'ajout du liant de pressage et sur l'atomisation de la poudre permettant d'accroître la densité en cru et de diminuer la présence de défauts d'élaboration.
- pour ce qui est de l'usinage, les paramètres sont nombreux : forme et taille de l'abrasif, composition du lubrifiant, vitesse de rotation, profondeur de passe... et restent à optimiser sur notre montage avant le passage à l'usinage de pièces par le système de CFAO dentaire.

BIBLIOGRAPHIE

[ADA84] - **P.J. ADAIR, D.G. GROSSMAN**
The castable ceramic crown
The International Journal of Periodontics and Restorative Dentistry
[2] 33-45 (1984)

[BEA83] - **G.H. BEALL**
Glass ceramic technology
Glass : science and technology
1 edited by Academic Press, Inc. (1983)

[BEA86] - **G.H. BEALL**
Glass ceramics
Advances in ceramics : commercial glasses
18, edited by the Am. Ceram. Soc., Inc. (1986)

[BEA89] - **G.H. BEALL**
Design of glass ceramics
Reviews of Solid State Science
3 [3-4] 333-54 (1989)

[BEA91] - **G.H. BEALL**
Chain-silicates glass-ceramics
Journal of non-crystalline solids
[129] 163-73 (1991)

[BEH90] - **G. BEHAM**
IPS Empress : une nouvelle technologie en matière de céramique
IVOCLAR-VIVADENT REPORT
[6] (sept 90)

[BER93] - **D. BERNACHE-ASSOLANT**
Chimie physique du frittage
Editions Hermès
ISBN 2-86601-343-3 (1993)

[BER93] - **D. BERNACHE-ASSOLANT**
Chimie physique du frittage
Editions Hermès
ISBN 2-86601-343-3 (1993)

[BLO64] - **E.C. BLOOR**
Conversion in steatite ceramics
Proc. Br. Ceram. Soc.
[1-2] 320-25 (1964)

[BLO64] - **E.C. BLOOR**
Conversion in steatite ceramics
Proc. Br. Ceram. Soc.
[1-2] 320-25 (1964)

[BRO61] - **W.L. BROWN, N. MORIMOTO, et J.V. SMITH**
A structural explanation of the polymorphism and transitions of $MgSiO_3$
J. Geol
69 609-16 (1961)

[COE75] - **R.S. COE et S.H. KIRBY**
The orthoenstatite to clinoenstatite transformation by shearing and reversion by annealing : mechanism and potentiel applications
Contrib. Mineral. Petrol.
52 29-55 (1975)

[DAY85] - **O. DAYEZ, R. VIDAL**
La céramique pressée (système CERESTORE). 1ère partie : description de la technique.
Les Cahiers de la Prothèse
[50] 111-19 (1985)

[DEG87] - **M.DEGRANGE, M.SADOUN, N.HEIM**
Les céramiques dentaires. 2ème partie : les nouvelles céramiques.
Journal des Biomatériaux Dentaires
3 [1] 61-69 (mars87)

[DUR88] - **F. DURET, J.L. BLOUIN, B. DURET**
CAD-CAM in dentistry
JADA
118 715-20 (1988)

[DUR90] - **F. DURET**
La CFAO dentaire - six ans après la première présentation au congrès de l'ADF de 1985.
Actualités Odonto-Stomatologiques
[175] 431-54 (1988)

[FIS92] - **J.FISHER, P.POPIECH, W. GERNET**
Chemical strengthening of leucite-containing dental ceramics
J. Eur. Ceram. Soc
10 221-27 (1992)

[FOR51] - **W.R. FORSTER**
High-temperature X-RAY diffarction study of the polymorphism of $MgSiO_3$
J. Am; Ceram. Soc.
34 [9] 255-59 (1951)

[FRI87] - **V. FRITH, R.O. HECKROODT, K.H. SCHULLER**
Characterization of high voltage insulator materials
Ber. Dt. Keram. Ges.
64 [6-7] 216-19 (1987)

[GRO92] - **P. GROSJEAN**
Le talc, une matière première multifonctions
L'Industrie Céramique
[870] 232-35 (1992)

[HAH80] - **C.HAHN, K.TEUCHERT**
Importance of glass-ceramic system K_2O-Al_2O_3-SiO_2 in dental porcelain
Ber. Dt.Keram. Ges.
57 [9-10] 208-14 (1980)

[HAR70] - **V.R. HARTH et M. WAGNER**
Einfluß von calciniertem australischem talk auf mechanische und elektrische *Eigenschaften einer steatitmasse*
Br. Dt. Keram. Ges
47 [2] 116-18 (1970)

[HAR92] - **M.P. HARMER, H.M. CHAN et G.A. MILLER**
Unique opportunities for microstructural engineering with duplx and laminar ceramic composites
J. Am; Ceram. Soc.
75 [7] 1715-28 (1992)

[HOB85] - **S.HOBO, T.IWATA**
A propos d'un nouveau matériau prothétique biocompatible : la céramique d'apatite à couler - 1ère partie : considérations théoriques.
Les cahiers de prothèse
[50] 143-54 (1985)

[HUA94] - **C.M. HUANG, D.H. KUO, Y.J. KIM et W.M. KRIVEN**
Phase stability of chemically derived enstatite ($MgSiO_3$) powders
J. Am; Ceram. Soc.
77 [10] 2625-31 (1994)

[JOU84] - **C.A. JOUENNE**
Traité de céramiques et matériaux minéraux
Editions Septima, Paris
210-11 (1984)

[KEL91] - **J.R.KELLY, A.GOUGOULAKIS, R.L.POBER, W.H.MORMANN**
Machining effects on feldspathic porcelain and glass ceramic : fractographic analysis
Proceedings of the International Symposiumon Computed Restorations
253-73 (1991)

[KIH84] - **S.KIHARA, A.WATANABE**
Calcium phosphate glass-ceramic crown prepared by lost-wax technique
J. Am. Ceram. Soc
67 [6] C100-C101 (1984)

[KIH84] - **S.KIHARA, A.WATANABE**
Calcium phosphate glass-ceramic crown prepared by lost-wax technique
J. Am. Ceram. Soc
67 [6] C100-C101 (1984)

[KNE85] - **C.KNELLESEN**
Une nouvelle céramique dentaire : la céramique de verre coulée
Les cahiers de prothèse
[50] 129-40 (1985)

[KVA92] - **K.KVAM**
Fracture toughness of dental materials
Biomaterials
3 [2] 101-4 (1992)

[KVA92] - **K.KVAM**
Fracture toughness of dental materials
Biomaterials
3 [2] 101-4 (1992)

[LAW75] - **B.LAWN, R.WILSHAW**
Review - Indentation fracture : principles and application
J.Mater.Sci.
[10] 1049-1081 (1975)

[LEE87] - **W.E. LEE et A.H. HEUER**
On the polymorphism of enstatite
J. Am; Ceram. Soc.
70 [5] 349-60 (1987)

[MAL87] - **K.A.MALAMENT**
The cast glass-ceramic crown
Preston J.D. Prospectives of dental ceramics. Berlin : Quintessence Publishing Co Inc
331-42 (1987)

[MAL87a] - **K.A.MALAMENT, D.G.GROSSMANN**
The cast glass-ceramic restoration
The Journal of Prosthetic Dentistry
57 [6] 674-83 (1987)

[MAT85] - **T.MATHIA**
Abrasion des matériaux présentant une certaine fragilité
EuroTrib 1985, Elsevier, Amsterdam
2 1-18 (1985)

[McL65] - **J.W.McLEAN, T.H.HUGUES**
The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides
British Dental Journal
119 [6] 251-67 (1965)

[MOR86] - **R.MORENA, P.E.LOCKWOOD, C.W.FAIRHUST**
Fracture toughness of commercial dental porcelains
Dental Materials
[2] 56-62 (1986)

[MOR86a] - **R.MORENA, P.E.LOCKWOOD,A.L.EVANS, C.W.FAIRHUST**
Toughening of dental porcelains by tetragonal ZrO_2 additions
J. Am. Ceram. Soc.
69 [4] C75-C77 (1986)

[MOR90] - **F.MORIN, X.DANIEL, C.M.VALENTIN**
Le slip casting : conception et mise en oeuvre
Les cahiers de prothèse
[70] 18-30 (1990)

[NAN82] - **P. NANDI, V.C.S. PRASAD et J.L. MULKHERJEE**
Influence of glass phase on texture effects in extruded steatite ceramics
Am; Ceram. Soc.Bull.
62 [6] 642-46 (1982)

[NAN92] - **Y. NAN, W.E. LEE et P.F. JAMES**
Crystallization of CaO-P2O5 glass with TiO2, SiO2 and Al2O3 additions
J. Am; Ceram. Soc.
75 [6] 1641-47 (1992)

[NOS88] - **T. NOSE et T. FUJII**
Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by a Single-Edge-Precracked-Beam method
J. Am; Ceram. Soc.
71 [5] 328-33 (1988)

[ØIL88] - **G. ØILO**
Flexural strength and internal defects of some dental porcelains
Acta Odontologica Scandinavia
46 313-22 (1988)

[ØIL88] - **G.ØILO**
Flexural strength and internal defects of some dental porcelains
Acta Odontologica Scandinavia
46 313-22 (1988)

[PER79] - **F. PERNOT, J. ZARZYCKI, F. BONNEL, P. RABISCHONG et P. BALDET**
New glass-ceramic materials for prosthetic applications
J. Am; Ceram. Soc.
14 [7] 1694-1706 (1979)

[PER93] - **S.PERELMUTER**
Evolution du concept "In Ceram"
Les cahiers de prothèse
[83] 87-93 (1993)

[ROU78] - **M.A.ROUF, L.HERMANSSON, R.CARLSSON**
Crystallization of glasses in the primary phase field of leucite in the K_2O-Al_2O_3-SiO_2 system
Trans. J. Brit. Ceram. Soc.
77 S36-S39 (1978)

[SAR62] - **J.F. SARVER et F.A. HUMMEL**
Stability relations of magnesium metasilicate polymorphs
J. Am; Ceram. Soc.
45 [4] 152-56 (1962)

[SAT58] - **T. SATA**
Bull. Chem. Soc. Japan
31 410 (1958)

[SEG90] - **R.R.SEGHI, T.DAHER, A;CAPUTO**
Relative flexural strength of dental restorative ceramics
Dental Materials
[6] 181-84 (1990)

[SRA76] - **J.E. SRAWLEY**
Wide range stress intensity factor expressions for ASTM E 399 standard fracture toughness specimens
Int. J. Fract.
12 475-76 (1976)

[TAN91] - **N.TANAKA, M.TAIRA, K.WAKASA, H.SHINTANI, M.YAMAKI**
Cutting effectiveness and wear of carbide burs on eight machinable ceramics and bovine dentine
Dental Materials
[7] 247-53 (1991)

[THU42] - **H. THURNAUER et A.R.RODRIGUEZ**
Notes on the constitution of steatites
J. Am; Ceram. Soc.
25 [15] 443-50 (1951)

[THU42] - **H. THURNAUER et A.R.RODRIGUEZ**
Notes on the constitution of steatites
J. Am; Ceram. Soc.
25 [15] 443-50 (1951)

[TUC91] - **A.TUCCI, L.ESPOSITO, C.PRATI, E.TOSCHI, A.SAVINO**
Clinical use of dental ceramics
Ceramica Acta
3 [6] 5-20 (1991)

[WAT86] - **A. WATANABE, M. MITSUDO, S. KIHARA et Y. ABE**
Periodic accumulation of voids observed in calcium-phosphate glass-ceramics
J. Am; Ceram. Soc.
69 [2] C31-C32 (1986)

[WAT89] - **A. WATANABE, Y. IMADA et S. KIHARA**
Preparation of void free calcium-phosphate glass-ceramics
J. Am; Ceram. Soc.
72 [8] 1499-1500 (1989)

ANNEXE

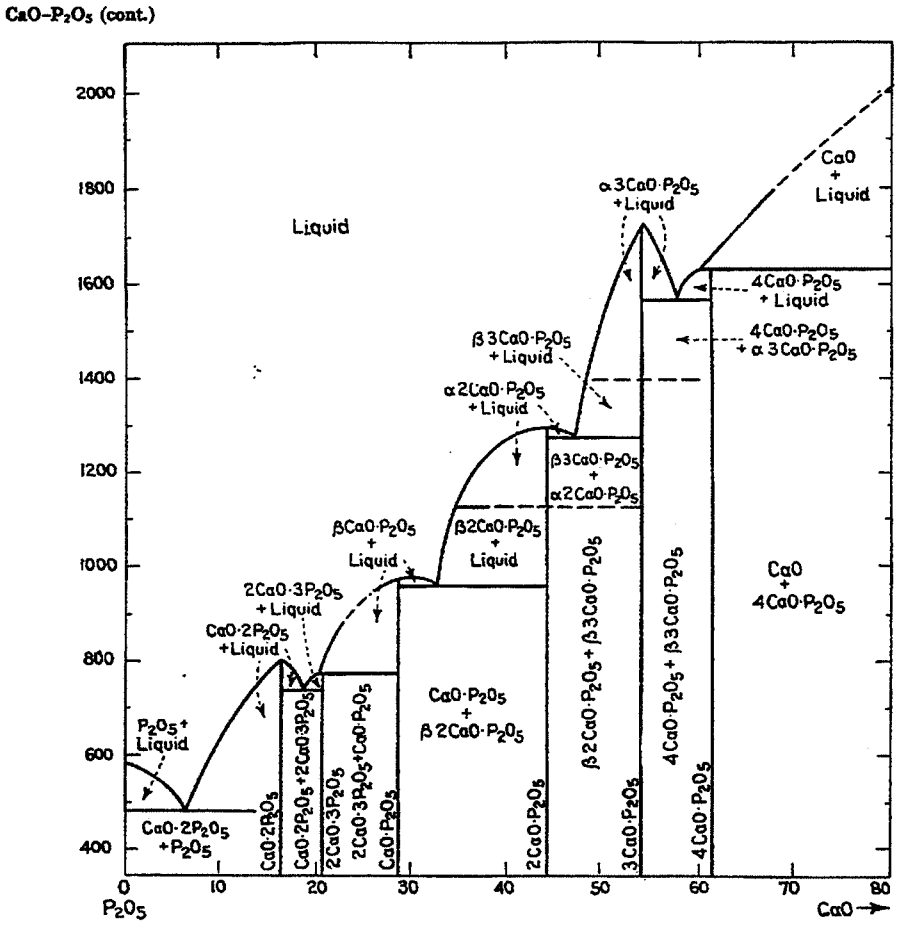


***figure 1** : Système $CaO-P_2O_5$*

Elaboration de céramiques pour prothèses dentaires usinées

mots-clés : céramique, enstatite, stéatite, frittage, usinage, CFAO dentaire

RESUME

Le développement de l'usinage de prothèses dentaires (technique CAD-CAM) nécessite l'emploi de matériaux céramiques adaptés. Une expertise (microstructure, propriétés mécaniques), de vitrocéramiques à base de leucite (K_2O-Al_2O_3 $4SiO_2$) ou de cristaux micas ($KMg_{2,5}$ $Si_4O_{10}F_2$) utilisées en dentaire est décrite, et montre la nécessité d'un matériau de meilleure tenue mécanique et reproductibilité. En parallèle, l'élaboration et les propriétés d'un nouveau matériau, polycristallin, à base d'enstatite ($MgO.SiO_2$) sont étudiées. La déshydratation du talc de départ (de morphologie lamellaire ou équiaxe), le broyage de l'enstatite obtenue, les cycles de frittage ont été optimisés de façon à éviter la transformation de la protoenstatite en clinoenstatite, qui s'accompagne d'une diminution de volume néfaste au matériau. L'ajout d'une phase vitreuse du système CaO-P_2O_5-$AlPO_4$-Al_2O_3 est une aide au frittage efficace. Les propriétés mécaniques de ces matériaux sont prometteuses pour l'application dentaire, en particulier leur ténacité qui peut atteindre 2,4 $MPa.m^{0,5}$ (comparée à environ 0,8 $MPa.m^{0,5}$ pour les vitrocéramiques). Des tests d'usinage de rainures à la fraise diamantée montrent l'intérêt des enstatites pour l'application CFAO, car si les vitesses d'usinage sont plus faibles que pour les vitrocéramiques, la qualité des bords des rainures est bien plus élevée (absence d'écaille).