

ZrO₂

CERAMIQUE ZIRCON ET CUBIC ZIRCONIA :
SIMILITUDES ET DIFFERENCES.

INTERETS ET APPLICATIONS EN BIJOUTERIE.

Julie GENET

Mémoire pour le
Diplôme de gemmologie

ATC Marseille

Gemmological association of Great Britain

JUIN 2012

INTRODUCTION

La formule chimique brute ZrO_2 définit l'oxyde de zirconium. Derrière cette dénomination se cachent plusieurs matériaux naturels et synthétiques d'aspects multiples.

Les propriétés physico-chimiques et optiques particulières de chacun entraînent leur utilisation dans des domaines différents : aérospatiale, industrie, horlogerie, bijouterie, médical, dentaire...

En temps que chirurgien dentiste, j'utilise la céramique zircone au quotidien puisqu'elle constitue désormais une bonne partie des armatures de couronnes et de bridges dits « tout céramique ». Les armatures que je reçois du laboratoire de fabrication sont blanches ou teintées, légèrement nacrées, très brillantes (indice de réfraction= 2,2) bien que de finition satinée. Très fines (en général 0,5 à 1mm d'épaisseur), elles masquent les imperfections et diffusent la lumière. Les propriétés mécaniques exceptionnelles de la zircone ont permis que cette céramique remplace les traditionnelles armatures de couronnes en métal. Ces armatures, relativement translucides, seront ensuite recouvertes de céramique « classique », dite cosmétique, à base d'alumine (Al_2O_3), de silice (SiO_2), aux propriétés mécaniques moindres, mais dont la translucidité et l'indice de réfraction ($n=1,8$) se rapprochent de celui de l'émail dentaire ($n=1,6$).

En temps qu'étudiante en gemmologie, je me penche aussi sur les propriétés optiques et physiques des gemmes, et les mêmes formules chimiques reviennent dans mes cahiers avec des noms différents: corindon (Al_2O_3), quartz et opale (SiO_2), cubic zirconia (ZrO_2)...

Il m'a semblé intéressant de faire le lien entre mon métier et ma passion pour les gemmes et la bijouterie en étudiant de plus près les similitudes et les différences entre ces espèces chimiques aux conformations atomiques spatiales multiples.

Plus particulièrement, l'utilisation récente et en plein essor de la céramique zircone en bijouterie a suscité mon intérêt pour la rédaction de ce mémoire. Utilisée depuis plus de 10 ans en horlogerie, (Chanel, Rado...), la céramique zircone se voit désormais portée en corps de bagues (Guy Laroche, Poiray, Jeel..) et même sertie en temps que gemme facettée (RehoConcept, vu au salon baselworld 2012).

Céramique zircone, matériau technique d'avant-garde et Cubic Zirconia, imitation du diamant : une même formule chimique ZrO_2 , deux gemmes synthétiques différentes.

Nous allons détailler ci-après les similitudes et les différences entre ces deux matériaux.



CHANEL , J12 ceramique



GUY LAROCHE, bague céramique noire



GUY LAROCHE, bague céramique blanche

Ci-dessus : 3 exemples d'utilisation de la céramique zircone en horlogerie-bijouterie

I. FORMULES CHIMIQUES

TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Le tableau périodique des éléments est divisé en périodes (numérotées 1 à 7) et groupes (numérotés IA à VIIA, VIII, IB, IIB, IIIA à VIIA). Les éléments sont classés par ordre croissant de leur nombre atomique. Les symboles chimiques sont placés dans des cases, avec le nom de l'élément en dessous et la masse atomique relative (Ar) à droite. Les lanthanides et actinides sont placés en dessous du tableau principal.

-L'élément Zirconium Zr est le quarantième de la classification périodique de Mendeleïev. C'est un métal de transition, de densité 6,45, de dureté 5, solide à température ambiante, d'aspect blanc argenté.

-Cet élément est combiné dans la nature avec un oxyde de silice pour donner un silicate connu des gemmologues sous le nom de zircon, ou orthosilicate de zirconium, de formule $ZrSiO_4$.

Le zircon est une gemme transparente naturelle utilisée en bijouterie. Cristal quadratique, prismatique, de section carrée ou rectangulaire, il a un éclat vitreux très brillant ou sub-adamantin (Indice de réfraction (noté IR)=1,78 à 1,99), une forte biréfringence, une densité de 4 environ et une dureté de 6,5 à 7,5.

On trouve du zircon gemme au Nigeria, en Australie, au Myanmar, en Thaïlande et au Vietnam.



Cristal brut de Zircon

-Le zirconium est plus rarement combiné à de l'oxygène pour former de l'oxyde de zirconium naturel, ZrO_2 , que l'on nomme baddeleyite, du nom de Joseph Baddeley qui découvrit le premier cristal en 1892 au Sri Lanka.

Le dioxyde (ou oxyde) de zirconium naturel a une structure monoclinique, un éclat adamantin avec un IR de 2,1 à 2,2, une densité de 6, une dureté de 6,5.

On a découvert récemment de la baddeleyite en URSS. Il existe de nombreux gisements en Afrique du Sud et au Sri Lanka.



Cristal brut de baddeleyite, Afrique du sud.

II. PARTICULARITE DE L'OXYDE DE ZIRCONIUM : CHANGEMENT STRUCTUREL EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Une particularité notable de l'oxyde de zirconium est le changement structurel qui se produit au sein de la maille cristalline en fonction de la température.

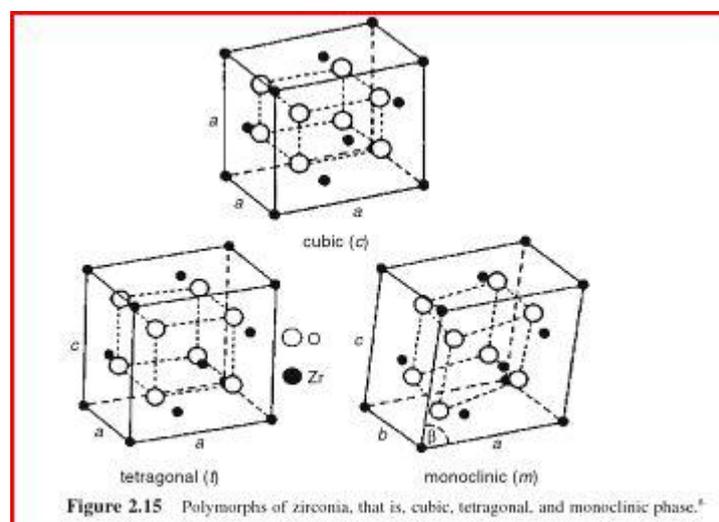
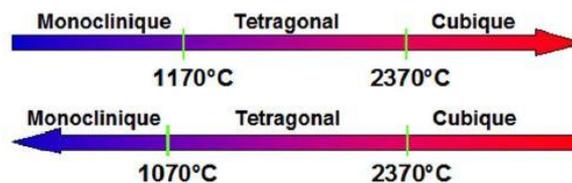
De 0 à 1170 degrés Celsius, l'oxyde de zirconium est monoclinique. C'est son état naturel à température ambiante. Ses propriétés mécaniques sont « classiques ».

De 1170°C à 2370°C, l'oxyde de zirconium se trouve en phase tétragonale ou quadratique. Sous cette forme allotropique, qu'il faut stabiliser dans le cas d'un emploi à basse température, l'oxyde de zirconium possède des propriétés mécaniques exceptionnelles (ténacité, dureté, résistance à la contrainte).

De 2370°C à 2680°C (point de fusion), l'oxyde de zirconium se trouve sous forme cubique. Dans les hautes températures, sous forme tétragonale ou cubique, les propriétés mécaniques ne sont plus déterminantes. Mais on utilise les matériaux de zircone comme réfractaires, dans le domaine de l'élaboration de l'acier et du verre.

Lors du refroidissement, la maille cristalline repasse à l'inverse par les mêmes structures d'abord cubique, puis quadratique, enfin monoclinique. Ce changement cristallographique s'accompagne d'une augmentation volumétrique de 3%, qui est dommageable au matériau et le rend instable.

Figure 4 : transformations allotropiques des cristaux de ZrO₂ au cours du réchauffement et du refroidissement.



(Noter que les températures de transformation allotropique diffèrent entre la montée et la descente en température).

Il découle des observations précédentes que :

- les cristaux d'oxyde de zirconium synthétique (CZ), imitant le diamant, fabriqués par la méthode de l'auto-creuset, résultent d'une fusion à 2600°C : ils se trouvent donc en phase cubique. Pour qu'ils soient de bonne qualité, de taille importante et ne se fissurent pas au refroidissement à cause de la variation volumétrique, il faut les stabiliser en phase cubique jusqu'à température ambiante.

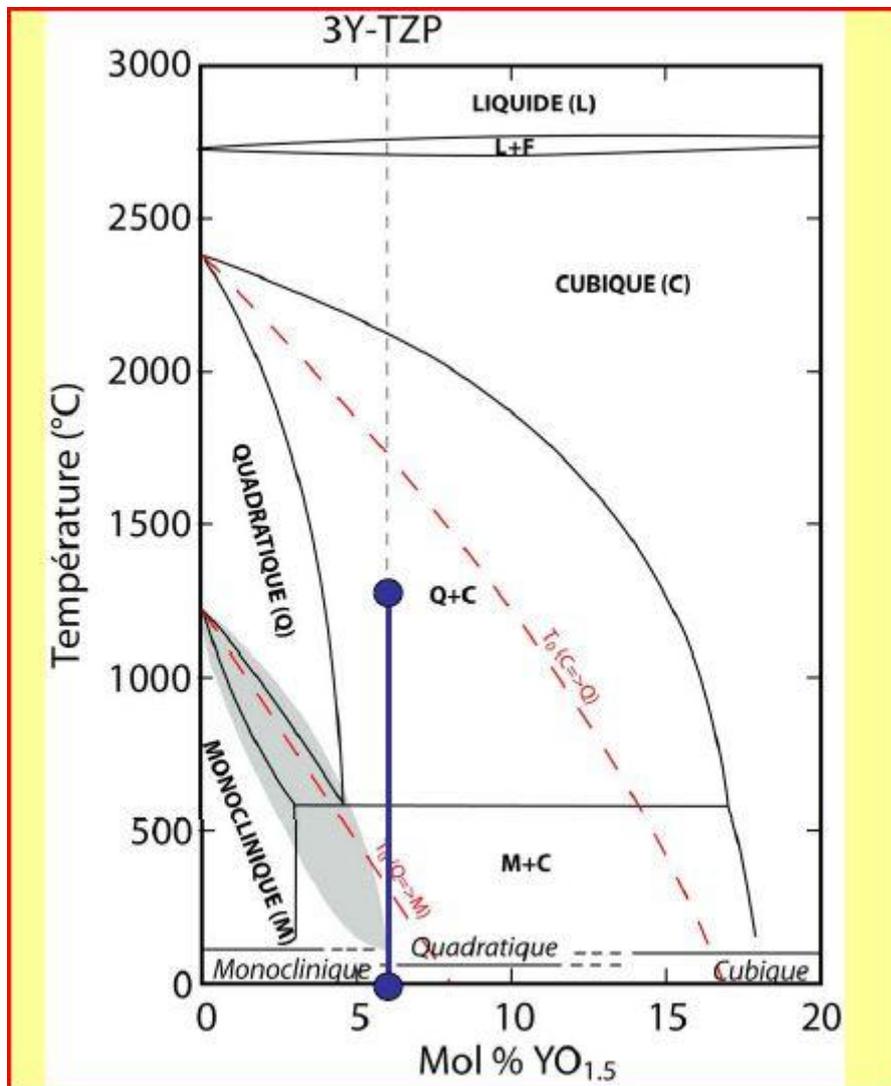
- la céramique zirconia a des propriétés mécaniques exceptionnelles parce qu'elle a été stabilisée en phase tétragonale à température ambiante. Son nom de « laboratoire » est TZP, initiales de Tetragonal Zirconia Polycrystal.

Dans les deux cas, l'élément stabilisateur est lui aussi un oxyde de métal de transition : c'est de l'oxyde d'yttrium Y₂O₃. L'yttrium est l'élément n°39 de la classification de Mendeleïev, il est très proche du zirconium. D'autres stabilisants des phases allotropiques existent (alcalino-terreux, en particulier Ca, mais aussi Ce).

Ci-dessous le diagramme de phase de la céramique zircon dopée à l'oxyde d'yttrium.

En ordonnée, on observe la température et en abscisse la concentration molaire de l'oxyde d'yttrium dans la composition du mélange ZrO_2/Y_2O_3 . Selon sa concentration et la température, il stabilise le ZrO_2 sous forme cubique dite YSZ, ou tétragonale dite YTZP.

On observe que la concentration en yttrium a une influence sur le type de phase à température ambiante. Le domaine d'existence de la phase tétragonale (dite aussi quadratique) étant fermé, cette variété ne devrait pas subsister à température ambiante. Mais la taille des grains très fine combinée aux très faibles vitesses de diffusion dans les solides à basse température ($>400^\circ C$) confèrent une certaine métastabilité aux céramiques YTZP.



III. LE CZ : FABRICATION, PROPRIETES

1) Fabrication :

Le CZ est fabriqué en grandes quantités, il est présent sur le marché de la bijouterie en tant qu'imitation du diamant.

Il est fabriqué à partir de poudres d'oxyde de zirconium stabilisées en phase cubique à température ambiante par 8 à 14% d'oxyde d'yttrium en poids, que l'on fond puis refroidit lentement pour faire apparaître de gros cristaux constituant des domaines monocristallins exploitables.

La méthode de production est dite de l'auto-creuset, ou skull melting en anglais.

La difficulté vient du fait de la très haute température de fusion du ZrO_2 (2680°C) : il a fallu trouver un contenant qui supporte ces températures élevées ! Aucun métal ne résiste à de telles températures. A titre de comparaison, l'iridium fond à 2400°C.

Le succès de l'opération réside dans le fait de faire fondre la poudre dans une calotte dure de même composition chimique, c'est-à-dire en oxyde de zirconium, calotte maintenue à une température légèrement inférieure au point de fusion par un système de refroidissement d'eau passant dans des tiges de cuivre, directement au contact de la calotte.

La fusion du mélange pulvérulent et isolant électrique est amorcée par un conducteur « non polluant », un morceau de zirconium métal qui, par sa surchauffe, brûle avec une forte exothermicité, ce qui propage la fusion rapidement à toute la poudre vers 2200°C.

L'énergie nécessaire à la fusion de la poudre est apportée par un champ inductif qui développe des courants induits dans la masse fondue, la zircone liquide étant un bon conducteur électrique (fusion par induction haute fréquence). Ce champ est obtenu grâce à une bobine en tube de cuivre qui sert aussi de refroidissement externe.

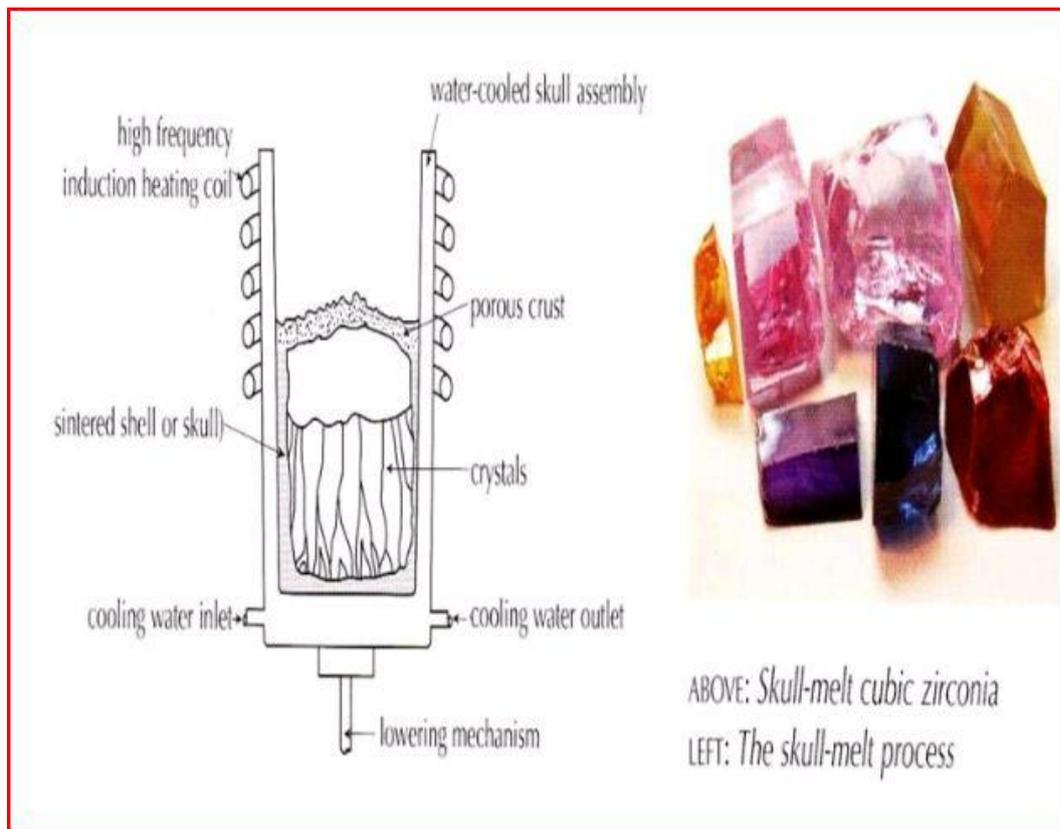
Le mélange est maintenu en fusion pendant plusieurs heures. Puis la température est légèrement abaissée dans la partie basse de la calotte ce qui amorce la cristallisation.

Puis les bobines de chauffage sont progressivement et lentement éloignées de la calotte, vers la partie supérieure, ce qui permet à la cristallisation de se faire « naturellement » de bas en haut.

Plusieurs cristaux se forment ainsi, collés les uns aux autres, qui grandissent verticalement côte à côte. On obtient de gros cristaux, de 3 à 6 cm de large sur 5 à 20 cm de haut.

Avant de les tailler et de les facetter, il faut éliminer les tensions internes en soumettant les cristaux à une température de 1400°C.

Par cette méthode rapide et peu coûteuse, on obtient des mono cristaux de CZ.



2) caractéristiques gemmologiques du CZ :

Gemme synthétique transparente mono cristalline, de structure cubique, donc isotrope.

IR 2,17 approximativement, éclat sub-adamantin.

Clivage : nul. Cassure : conchoïdale.

Densité de 5,5 à 6,13. Dureté de 8 à 8,5.

Opaque aux UVC quelque soit la couleur. Spectre des terres rares.

Le CZ est transparent et incolore « naturellement » (lorsqu'il n'y a pas d'adjuvants).

Le CZ parfaitement incolore correspond à la couleur « D » du diamant incolore.

On peut colorer le CZ par ajout d'atomes en solution solide.

Le CZ rouge est coloré par des oxydes de cérium et de fer.

Le CZ brun est coloré par des oxydes de praséodyme, nickel et titane.

Le CZ rose est coloré par des oxydes d'erbium, d'euporium et de holmium.

Le CZ vert est coloré par des oxydes de chrome, de thulium et de vanadium.

Le CZ bleu ou violet est coloré par des oxydes de chrome, de manganèse et de néodyme.

IV. LA CERAMIQUE ZIRCONIUM : PRODUCTION, MISE EN FORME, PROPRIETES.

1) Production de la poudre initiale :

Pour satisfaire à une demande de production industrielle en céramique zirconium, on a recours à la purification et transformation notamment des sables zirconifères d'Australie (composés de 67% de silicate de zirconium) ou de la baddeleyite de Russie.

Après de nombreux traitements chimiques et thermiques de purification, on obtient une poudre d'oxyde de zirconium que l'on additionne de sels d'yttrium. On procède ensuite à une hydrolyse, puis à un séchage et enfin une calcination pour obtenir un mélange qui sera broyé pour que la taille finale des grains soit comprise entre 200 et 800nm environ. Ces grains sont ensuite combinés en agglomérats plus gros, par atomisation de suspensions, pour faciliter la manutention. Chaque granulé de zirconium (environ 100µm) est formé de milliers de nano cristaux d'oxyde de zirconium.

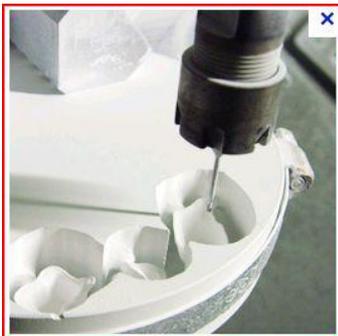
Cette poudre de zirconium va ensuite être conditionnée sous la forme appropriée à son utilisation, selon les besoins de chaque secteur d'activité.

2) Il existe plusieurs procédés de mise en forme de la céramique zirconium:

a) mise en forme par usinage au stade pré fritté : zirconium CIP (cold isostatic pressure)

La poudre est compactée dans des moules souples en élastomères, avec, le cas échéant, des colorants, et de faibles additions (2 à 3%) de plastifiants et liants, sous pression isostatique (1000 bars) dans le but de densifier au maximum le matériau cru. Il faut obtenir un bloc homogène sans défauts, qui subit un premier chauffage à 1000°C, lui conférant une solidité suffisante pour un usinage aisé. L'usinage est un travail mécanique réalisé avec des fraises par une machine : le design en 3D de la pièce à usiner a été préalablement réalisé sur ordinateur, et le fichier de l'objet a ensuite été communiqué à la machine.

Le bloc de zirconium est maintenu dans la machine de manière parfaitement stable et les fraises doivent travailler sans la moindre vibration et sans échauffement (sous irrigation) pour ne pas induire de fissures dans le matériau fragile. Une fois l'objet sculpté, il doit être manuellement dégagé du bloc ou il encore accroché par les connecteurs (petits bras résiduels qui relient l'objet au bloc). Certaines formes trop complexes ou de dépouille ne sont pas usinables.



Usinage de couronnes dentaires dans un bloc de zirconium préfritté.

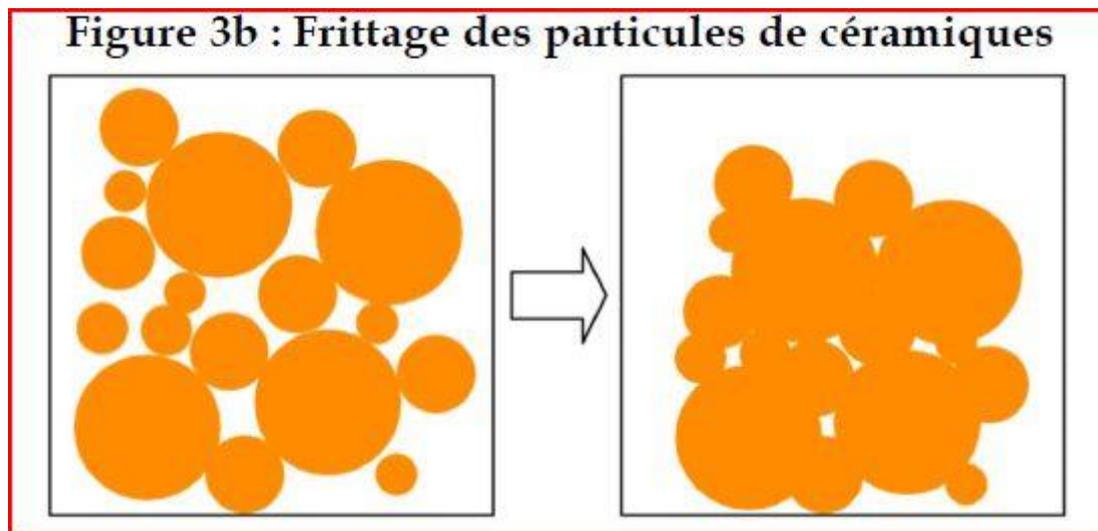
Ensuite on procède au « frittage », qui est une cuisson de cohésion réalisée à une température élevée mais cependant inférieure au point de fusion. Lors du frittage, les grains élémentaires d'oxyde de zirconium vont se joindre aisément s'ils ont été correctement compactés.

Il existe deux types de frittage :

-Le frittage à pression atmosphérique, dans l'air ou des gaz de combustion (fours électriques ou à gaz) à une température de 1350 à 1500°C. C'est le frittage le plus courant.

-Le frittage sous pression isostatique dit HIP (Hot Isostatic Pressure) : la cuisson est réalisée sous une pression d'argon allant jusqu'à 2000 bars, ce qui densifie encore plus le matériau. Ce traitement très efficace pour éliminer les derniers résidus de porosité fine. Mais il est aussi très coûteux est donc réservé aux pièces de haute technologie où la résistance mécanique doit être maximale (aéronautique, implants médicaux)...

Dans ces deux cas, le frittage entraîne un retrait linéaire du matériau de l'ordre de 18 à 20% (selon le degré de densification préalable et final souhaité). Ceci correspond à un fort retrait volumétrique de plus de 50%. En général, c'est le logiciel de la machine qui calcule l'augmentation de volume nécessaire lors de l'usinage pour que le produit fini après cuisson corresponde au design voulu. L'avantage est de pouvoir sculpter des détails avec une grande précision et d'obtenir une grande finesse dans l'épaisseur du matériau. Cependant les cuissons doivent être rigoureuses pour que la variation volumétrique soit constante et reproductible.



b) mise en forme par usinage dans de la céramique zircone déjà frittée, dite HIP :

La différence avec le cas précédent est que l'usinage se fait dans des blocs de céramique qui ont déjà subi un frittage HIP. La zircone possède alors sa dureté finale, l'usinage est donc beaucoup plus long et l'usure des fraises rapide. Cependant il n'y a pas de cuisson à réaliser après l'usinage. Il n'y a pas de rétraction volumétrique.

c) mise en forme par injection et/ou pressage à chaud :

L'objet à réaliser doit être préalablement confectionné en cire calcinable. On en réalise un moule en acier qui doit pouvoir s'ouvrir pour que l'objet puisse être retiré (attention aux formes rétentives). Le coût de fabrication du moule est extrêmement élevé : il faut pouvoir produire des pièces en série pour rentabiliser cette dépense (minimum 500 pièces du même type). L'oxyde de zirconium est fondu et injecté dans le moule sous haute pression isostatique.

e) mise en forme par impression 3D ou stéréolithographie (Technique FCP développée par la société 3D Ceram à Limoges)

Une poudre composée de zircone et de plastifiants est placée dans une cuve au sein de la machine laser. Couche après couche, le laser polymérise cette poudre photosensible et réalise l'agglomération de l'objet directement dans la cuve selon les instructions du fichier informatique. A l'issue de l'opération, l'objet se trouve mis en forme et entièrement inclus dans la poudre d'origine. Il faut le retirer de la poudre, le nettoyer. Puis on procède au déliantage (carbonisation de la résine) et au frittage dans des fours spéciaux, à haute température. Il y a une diminution volumétrique de l'objet de 20%, qui est compensée par le surdimensionnement de la pièce lors de la stéréolithographie.

Cette technique permet de réaliser des formes complexes, de dépouilles, totalement rétentives, et même creuses ou minuscules, avec une grande précision.



BIOMEDICAL

IMPLANTS ET SUBSTITUTS OSSEUX

3DCeram exploite sa technologie révolutionnaire (FCP) de production sur mesure ou en petites séries de substituts osseux et d'implants crâniens et maxillaires...



INDUSTRY

INDUSTRIE ET ELECTRONIQUE

3DCeram est le partenaire privilégié de grands groupes industriels, acteurs mondialement connus de la chimie, des télécommunications, de l'électronique et de l'aérospatial...



LUXURY

HORLOGERIE, JOAILLERIE, LUXE

3DCeram associe les avantages des céramiques aux bénéfices du prototypage rapide : en s'affranchissant de la nécessité de créer un moule, le procédé offre une grande liberté...

La technologie FCP est adaptée à la production de très haute qualité : du fichier CAO à l'objet final, toutes les étapes du process sont couvertes sans rupture de la chaîne numérique. Elle permet de produire des œuvres uniques ou plusieurs pièces uniques en une série, sans seuil minimum de quantité (différentes tailles de bagues produites en une fois, par exemple). 3DCeram vous propose des finitions sur mesure (poli/miroir par exemple) en fonction de votre cahier des charges.

Les productions réalisées avec FCP répondent aux cahiers des charges les plus exigeants. 3DCeram est certifié ISO 9001 et ISO 13485.

Procédé de production simplifié

1 – Création : esquisse de la pièce que vous souhaitez fabriquer

2 – Création du fichier CAO et exportation du fichier au format STL.

3 – Tranchage de la pièce à réaliser par logiciel (défini l'ensemble des couches à réaliser et calcule la trajectoire du laser) et production : couche par couche, le laser polymérise une pâte composée de résine photosensible et de céramique.

4 – **Déliantage** et **frittage** : traitement thermique qui élimine la résine nécessaire à la mise en forme de la pièce et densifie la céramique à 100%.

5 – Finitions



3) caractéristiques de la zircone :

Céramique poly cristalline (alors que le CZ est mono cristallin).

Densité : 6,05 à 6,1

IR : 2,18 éclat sub-adamantin.

Il existe de multiples qualités de zircons dont la structure, les propriétés mécaniques et physico-chimiques, la couleur et la translucidité dépendent de la présence d'adjuvants (stabilisateurs, opacifiants, fondants, colorants, plastifiants...) mais aussi du mode de mise en forme et du mode de cuisson (taux de compaction de la poudre, température de cuisson...etc.). L'appellation « céramique zircone » renseigne seulement sur le fait que l'on est en présence d'un matériau poly cristallin à base d'oxyde de zirconium.

Les applications de la céramique zirconie sont innombrables. Par exemple, de la zirconie en poudre de granulométrie calibrée est utilisée comme agent de broyage de minéraux et peintures et comme media de sablage dans l'industrie, car les grains durs et résistants ont une grande longévité. Dans le domaine biomédical, on l'utilise pour sa biocompatibilité, sa grande résistance aux fluides corporels et à la contrainte mécanique sur le long terme... En bijouterie, on l'utilise pour son éclat sub-adamantin et sa ténacité. Elle est utilisée dans d'autres secteurs pour son inertie thermique (refractaire) et sa faible conductivité électrique.

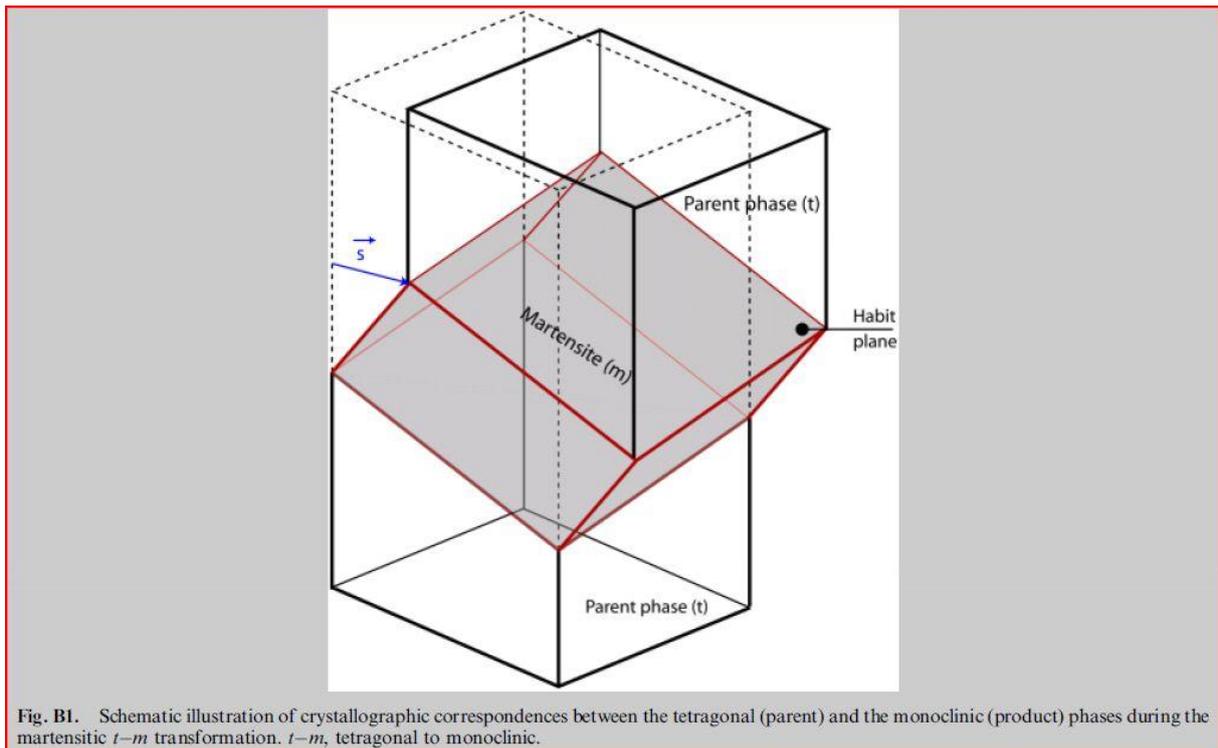
Selon la quantité d'oxyde d'yttrium introduite dans la formule, on aura des appellations différentes et surtout des structures différentes et des usages variés : par exemple la zirconie FSZ (fully stabilised zirconia) contient 8% en poids d' Y_2O_3 , sa structure est totalement cubique. En général, les produits à 8% d' Y_2O_3 sont utilisés pour des applications de conductivité ionique, due à la présence de lacunes dans le réseau des anions O^{2-} . Ces propriétés sont employées dans les applications d'électrolytes solides dans les analyseurs de gaz dits « sondes à oxygène » (automobile, industrie) et les piles à combustibles dites CFC (solid oxide fuel cell).

La zirconie PSZ (partially stabilised zirconia) contient 6% en poids d' Y_2O_3 , sa structure est essentiellement cubique avec des précipités nanométriques de phase quadratique et monoclinique. Cette céramique, aux propriétés physiques et mécaniques exceptionnelles de résistance à la propagation de fissures, est stabilisée par le magnésium (Mg).

Les zircons aux propriétés physiques et mécaniques les plus exceptionnelles sont les zircons YTZP (yttria tetragonal zirconia poly crystal), résultat de la stabilisation du matériau sous sa forme tétragonale (quadratique) à température ambiante grâce à 3,2 à 3,5 % en poids d'oxyde d'yttrium.

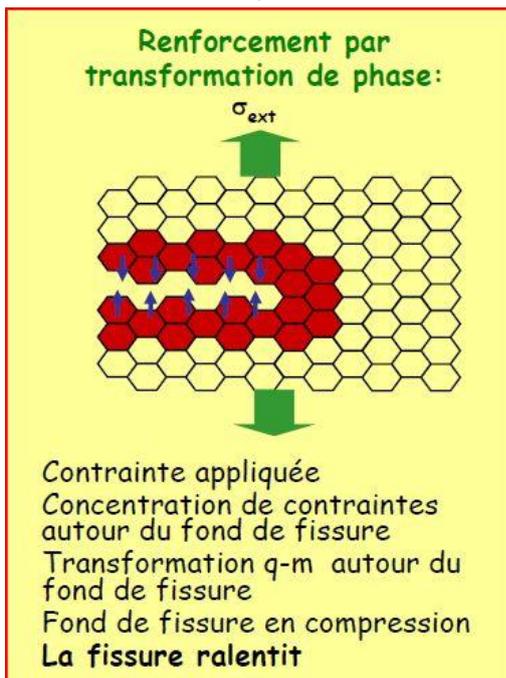
Pour développer la tenue mécanique et la stabilité, les YTZP doivent être parfaitement denses, être constituées à 100% de phase tétragonale et présenter une microstructure uniforme en taille des grains, entre 0,4 et 0,7 μm .

Ces propriétés mécaniques exceptionnelles viennent donc de la grande stabilité du matériau, ou plus exactement de sa METASTABILITE. Cette zirconie YTZP est thermodynamiquement métastable, ce qui veut dire qu'elle peut subir une transformation, à température ambiante, de phase tétragonale (t) en phase monoclinique (m) sous l'effet d'une contrainte mécanique. C'est cette caractéristique qui confère à cette céramique un comportement unique. La contrainte induit un cisaillement dans la maille cristalline tétragonale et la transforme en une maille monoclinique.

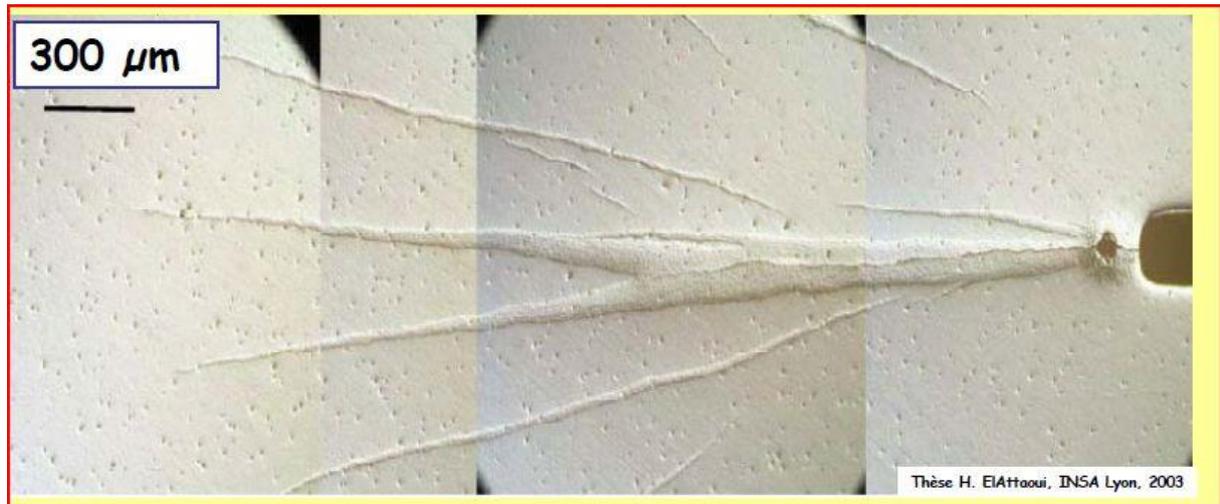


L'avantage de cette transformation $t-m$ à température ambiante est l'augmentation de la ténacité du matériau. Supposons qu'une fissure apparaisse dans le matériau : elle va entraîner une concentration de contraintes et cela va déclencher la transformation $t-m$, caractérisée par l'augmentation de volume des cristaux (3%), ce qui évite la propagation de la fissure. Ainsi dès qu'une fissure apparaît, elle est auto-bloquée par une réaction locale du matériau. Cette transformation est irréversible à température ambiante mais réversible vers 1000°C.

Illustration schématique ci-dessous, la lettre q signifie quadratique, équivalent de tetragonal.



Ci-dessous, photo au microscope électronique à balayage d'une fissure amorcée puis stoppée par la transformation t-m d'une céramique zircon Y-TZP.



Cependant, cette métastabilité a des inconvénients : elle peut aussi se manifester lors de l'exposition d'une zirconie YTZP à un environnement favorisant la déstabilisation de la forme tétragonale, par exemple en exposant les pièces à de l'eau chaude ou de la vapeur (eau bouillante ou autoclavage). La transformation en phase monoclinique s'initie à la surface, près de défauts (micropores par exemple) puis elle peut s'étendre de façon disruptive (la surface devient crayeuse puis la masse se désagrège) du fait de l'augmentation de volume lors de la transformation t-m. Par chance, à basse température, la cinétique est très faible (plusieurs dizaines d'années) si le matériau est bien dense.

Ainsi, il faut éviter de stériliser les objets à base d'YTZP (on fait des variétés plus résistantes à cette transformation en co-dopant les céramiques en Y et Ce). Fort heureusement, on ne stérilise pas les bijoux...

4) Couleur et translucidité

La couleur naturelle de la céramique zirconie varie du blanc à l'ivoire selon les méthodes d'élaboration de la poudre et le degré de densification avant et/ou pendant la cuisson.

Les zircons YTZP dentaires peuvent être colorés avant compaction, ou après usinage, en les trempant dans des solutions de sels de métaux comme le cérium, le bismuth ou le fer, ou des combinaisons de sels, et ce, avant le frittage final.

Contrairement au CZ qui peut être coloré par ajout d'atomes en solution solide, la zirconie de bijouterie doit être colorée par des constituants dits de « seconde phase », comme par exemple de l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 , qui colore en blanc la zirconie (horlogerie Chanel) et du spinelle noir $MgOAl_2O_3$ qui la colore en noir (horlogerie Rado).

Le Cz est naturellement transparent, du fait de son arrangement atomique et de sa structure monocristalline, alors que la céramique zircon est opaque ou translucide.

La translucidité de la zircon Y-TZP vient de la diffusion de la lumière, aux pores ou hétérogénéités aux joints de grains, et de la diffraction de la lumière par les grains. La présence de pores ou inclusions locales entraîne rapidement une forte opacité (forte différence d'indices de réfraction entre le matériau et l'intérieur de pore). La diffraction augmente quand le trajet des rayons lumineux dans les grains augmente car la structure tétragonale n'est pas isotrope. Plus les grains sont nombreux et petits, plus on limite ce phénomène et plus le matériau est translucide. Il convient donc d'éliminer les pores, d'éviter la présence de secondes phases aux joints de grain et de limiter la taille des grains pour augmenter la translucidité.

Des calculs ont montré qu'une zircon Y-TZP devrait présenter des grains de granulométrie inférieure à 200nm pour développer de la transparence. Or le frittage provoque un grossissement granulaire inévitable. Or, dans les zircons actuelles, on a, après frittage, des grains de 400 à 700nm. Des recherches sont en cours pour développer des poudres encore plus fines, et les fritter à des températures les plus basses possibles, compatibles cependant avec une forte densification.

La translucidité étant aussi influencée par la présence de résidus, la poudre de départ devra être la plus pure possible (impuretés inférieures à 1000ppm) si l'on veut obtenir une zircon translucide. Il faut utiliser le moins de liant organique possible du fait des impuretés intrinsèques des polymères et matériaux organiques. De ce fait, du fait de fortes de ce type d'additifs dans les zircons destinées à être injectées, il vaut mieux privilégier le pressage isostatique à froid (méthode utilisée pour la mise en œuvre des blocs de céramique destinés à être usinés).

Enfin la translucidité dépend encore de la porosité résiduelle du matériau. Un pressage isostatique final à chaud est recommandé.

CONCLUSION

Il est intéressant de faire le point sur ces deux matériaux que sont le CZ et la céramique zircon.

Tous deux composés d'oxyde de zirconium, ils sont synthétisés par l'homme à partir de composés naturels et ont en commun leur formule chimique et leur indice de réfraction élevé (2,2), qui justifie leur utilisation en bijouterie.

Le CZ est monocristallin et transparent, et il est l'imitation du diamant la plus courante grâce à son coût peu élevé. Son éclat est proche de celui du diamant ($n_{\text{IR du diamant}}=2,42$) et sa dispersion élevée lui permet de produire beaucoup de « feux » agréables à l'œil. Cependant ses propriétés mécaniques sont « banales », il s'abîme à l'usage.

La céramique zircon est la version poly cristalline du matériau, ce que l'agate blanche est au cristal de roche. Développée à l'origine pour ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques exceptionnelles, la céramique zircon est de plus en plus utilisée en horlogerie et bijouterie pour sa beauté, combinaison de sa translucidité et de son éclat.

Remerciements :

A monsieur Daniel URFFER, directeur scientifique, Société Saint-Gobain, pour sa disponibilité et ses précieux renseignements.

Contacts :



Références bibliographiques :

Bikramjit Basu, Kantesh Balani et coll. Advanced structural ceramics, Oct 2011

Les céramo-céramiques, dossiers de l'Association dentaire française, édition 2011

Baldissara P, Llukacej A, Ciocca L, Valandro FL, Scotti R. Translucency of zirconia copings made with different CAD/CAM systems. J Prosthet Dent. 2010 Jul;104(1):6-12.

Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia : Lessons learned and future trends. J Am Ceram Soc. 2009 sep;92(9):1901-20.

