

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

**N° d'ordre :28 / T.E / 2005  
Série : 06 / PHY / 2005**

**THESE**

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME  
DE DOCTORAT D'ETAT EN PHYSIQUE**

**THEME :**

**ETUDE ET CARACTERISATION DE LA LIAISON  
CERAMIQUE-METAL SUR DES ALLIAGES  
BASE Co-Cr (+W)**

**OPTION**

**SCIENCES DES MATERIAUX**

**PAR**

**KARAALI AHCÈNE**

**Soutenue le 20 Juin 2005**

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	<b>L. CHETOUANI</b>	<b>Pr.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>S. HAMAMDA</b>	<b>Pr.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>H. BELKHIR</b>	<b>Pr.</b>	<b>Univ. Annaba</b>
	<b>M. Y. DEBILI</b>	<b>Pr.</b>	<b>Univ. Annaba</b>
	<b>A. SAKER</b>	<b>Pr.</b>	<b>Univ. Annaba</b>
	<b>K. MIROUH</b>	<b>M.C.</b>	<b>Univ. Mentouri</b>

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Propriétés Thermodynamiques et Traitements de Surface des Matériaux du Département de Physique de l'Université de Constantine en collaboration avec le Département STMS (ex MMP) de l'Ecole Centrale de Lyon.

Je veux exprimer toute ma gratitude à l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour le plaisir qu'ils m'ont procuré à l'exposer devant eux.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Emérite P. GUIRALDENQ qui a dirigé cette étude durant plusieurs années avec un grand intérêt.

Je ne saurais trop dire, combien je lui suis redevable de m'avoir fait bénéficier de sa compétence indispensable à l'élaboration de cette thèse et de m'avoir fait partager sa passion pour la recherche.

J'exprime aussi ma grande reconnaissance à Monsieur le Professeur S. HAMAMDA, Directeur du Laboratoire des Propriétés Thermodynamiques et Traitements de Surface des Matériaux du Département de Physique de l'Université de Constantine, d'avoir accepté de co-diriger ce travail et qui m'a apporté tout son enthousiasme et sa compétence afin de faire aboutir cette recherche.

Mes sincères remerciements vont à Monsieur le Professeur L. CHETOUANI du Département de physique de l'Université de Constantine, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'adresse tout particulièrement mes sincères remerciements à Monsieur K. MIROUH, Maître de Conférences au Département de physique de l'Université de Constantine, qui a eu l'extrême gentillesse de me confier son savoir faire dans le domaine de la Microscopie Electronique à Transmission.

Je remercie très sincèrement Messieurs les Professeurs H. BELKHIR, M.Y. DEBILI, A. SAKER du Département de physique de l'Université Badji Mokhtar de Annaba, qui ont bien voulu accepter de juger mon travail, de m'avoir honoré par leur présence et par leurs questions pertinentes lors de la soutenance.

Je tiens également à remercier Monsieur A. BOUBERTAKH, Maître de Conférences au Département de physique de l'Université de Constantine, pour l'aide qui m'a apportée.

Mes remerciements vont également à tous mes amis et aux membres Laboratoire des Propriétés Thermodynamiques et Traitements de Surface des Matériaux.

# SOMMAIRE

	page
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I-1: Les alliages métalliques utilisés dans la technique céramique/ métal</b>	<b>3</b>
<b>I-1-1 : Introduction</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2 : Les alliages de métaux précieux</b>	<b>4</b>
<b>I.1.3 : Les alliages semi-précieux</b>	<b>4</b>
<b>I.1.4 : Les alliages non-précieux</b>	<b>5</b>
<b>I.1.5 : Composition et propriétés des alliages dentaires</b>	<b>7</b>
<b>I.1.6 : Biocompatibilité des alliages dentaires</b>	<b>10</b>
<b>I.1.7 : Comportement à chaud des alliages dentaires</b>	<b>11</b>
a) <b>Les facteurs influençant l'oxydation</b>	<b>11</b>
b) <b>Comportement à chaud des alliages Co-Cr.</b>	<b>12</b>
c) <b>Mécanismes d'oxydation des alliages dentaires</b>	<b>12</b>
<b>I-2: Les céramiques dentaires</b>	<b>13</b>
<b>1-2-1: Introduction</b>	<b>13</b>
<b>I.2.2 : Composition</b>	<b>15</b>
<b>I.2.3: Structure et propriétés</b>	<b>16</b>
<b>I.3: Liaison céramique/métal</b>	<b>19</b>
<b>I.3.1: Introduction</b>	<b>19</b>
<b>I.3.2: Mécanismes de la liaison</b>	<b>19</b>
<b>I.3.2.1: Liaison mécanique</b>	<b>19</b>
<b>I.3.2.2: Liaison physique</b>	<b>20</b>
<b>I.3.2.3: La liaison de type chimique</b>	<b>22</b>
<b>1.3.3: Tests caractérisant la liaison</b>	<b>26</b>

## **CHAPITRE II: MATERIAUX ETUDIES ET METHODES EXPERIMENTALES**

<b>II.1: Introduction</b>	<b>30</b>
<b>II.2: Elaboration des alliages</b>	<b>30</b>
<b>II.3: La céramique dentaire utilisée</b>	<b>31</b>
<b>II.4: Réalisation du couple métal- céramique</b>	<b>32</b>
<b>II.5: Caractérisation micromécanique de l'interface métal-céramique</b>	<b>33</b>
<b>II.6: Caractérisation physique et structurale</b>	<b>33</b>
<b>II.7: Etude dilatométrique</b>	<b>34</b>
<b>II.7.1 : Dépouillement des courbes de dilatométrie</b>	<b>34</b>
<b>II.7.2 : Calcul du coefficient de dilatation vrai</b>	<b>35</b>

## **CHAPITRE III: CARACTERISATION INTRINSEQUE DES MATERIAUX UTILISES**

<b>III.1: Microstructure et détermination des phases des alliages</b>	<b>37</b>
<b>III.2: Influence du tungstène sur la microstructure :</b>	<b>37</b>
<b>III.2.1: Détermination du taux de phase Co cfc</b>	<b>37</b>
<b>III.2.2: Détermination des phases par MET</b>	<b>41</b>
<b>III.3: Etude dilatométrique des matériaux utilisés</b>	<b>47</b>
<b>III.2.1 : Evolution dilatométrique de la céramique</b>	<b>47</b>
<b>III.2.2 : Influence du tungstène sur la dilatation des alliages</b>	<b>48</b>
<b>III.2.3 : Discussion</b>	<b>50</b>

## **CHAPITRE IV: COMPORTEMENT A CHAUD DES ALLIAGES**

<b>IV.1: Morphologie des couches d'oxydes</b>	<b>52</b>
<b>IV.2: Caractérisation des couches d'oxydes</b>	<b>54</b>
<b>IV.3: Cinétique d'oxydation</b>	<b>66</b>
<b>IV.4: Evolution des épaisseurs d'oxydes de la couche externe en fonction du temps</b>	<b>69</b>
<b>IV. 5: Discussion</b>	<b>72</b>

## **CHAPITRE V: CARACTERISATION DES INTERFACES METAL-CERAMIQUE**

<b>V.1 : Caractérisation physico-chimique</b>	<b>74</b>
<b>V.2 : Caractérisation mécanique</b>	<b>78</b>

<b>CONCLUSIONS GENERALES</b>	<b>85</b>
------------------------------	-----------

<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>87</b>
----------------------	-----------

## INTRODUCTION GENERALE

L'assemblage métal céramique est aujourd'hui une technique couramment utilisée dans plusieurs domaines tels que : Electricité, Electrotechnique, Mécanique, aéronautique, Nucléaire, Biomédical, etc.

Les procédés d'assemblage ( brasage, thermocompression, dépôt par projections, méthode de la barbotine ...) ainsi que la nature des matériaux à unir diffèrent d'une application à une autre. Il est clair, que pour toute application le problème principal est la liaison céramique- métal. Par conséquent, une meilleure connaissance des mécanismes de liaison métal- céramique est essentielle pour appréhender la réalisation de liaisons adéquates.

Dans le domaine de la prothèse dentaire conjointe, les premiers alliages utilisés étaient à base d'éléments nobles, qui sont très coûteux. Dans le but de donner une large utilisation à cette technique, de nombreux alliages semi- précieux et non précieux, plus économiques ont été développés permettant la substitution des alliages précieux. Cependant, les progrès réalisés d'une manière générale pour tous les alliages dentaires (précieux, semi- précieux et non précieux ) soulèvent encore le problème délicat de la connaissance des facteurs importants et des mécanismes élémentaires qui contribuent à une bonne liaison. Les alliages base Co-Cr sont utilisés de plus en plus en odontologie en raison de leur bonne biocompatibilité. Cependant, ils présentent de sérieux problèmes au niveau de la qualité de la liaison avec la céramique, et de ce fait, leur composition n'a pas reçu jusqu'ici de définition précise. C'est en particulier le cas pour certaines additions mineures comme le molybdène, le tungstène et le manganèse. Par conséquent, notre étude portera plus particulièrement sur le rôle joué par l'élément tungstène à la fois sur l'état microstructural des alliages base Co-Cr et sur la liaison céramique- métal.

Le plan de notre travail répond à une approche complémentaire des différentes propriétés recherchées :

- Dans le premier chapitre, nous serons conduits à analyser la bibliographie concernant les matériaux utilisés dans la liaison céramique-métal et sa caractérisation.
- Le chapitre II portera sur le choix des matériaux et les méthodes expérimentales utilisées.
- Dans le chapitre III, nous traiterons les alliages Co-Cr-W et la céramique du point de vue structural et dilatométrique.

- Le chapitre IV sera consacré au comportement à chaud des alliages, particulièrement sur le plan morphologique et la nature des oxydes formés en surface, qui conditionnent les réactions interfaciales avec la céramique, ceci dans des domaines de températures recouvrant les cycles standard de céramisation.
- Enfin, le dernier chapitre (chap. V) où seront mis en évidence les comportements physico-chimique et mécanique de l'interface céramique- métal.

# CHAPITRE I

## ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

### I-1: Les alliages métalliques utilisés dans la technique céramique - métal

#### I-1-1 : Introduction

Les alliages métalliques utilisés en art dentaire sont en contact permanent avec les fluides et les tissus vivants de la bouche, de plus ils subissent des contraintes complexes au cours de la mastication. A cet effet, ces alliages dentaires doivent posséder certaines qualités qui sont nécessaires à leur utilisation

- l'absence de toxicité et une bonne résistance à la corrosion
- une dureté modérée (180-220 Hv) pour pouvoir résister à l'usure sans pour cela altérer les dents antagonistes naturelles ou artificielles.
- une limite élastique élevée (400 MPa min.) et une grande rigidité pour que l'alliage ne subisse pas en bouche des déformations permanentes.
- une température de fusion inférieure à 1400 °C, permettant ainsi l'utilisation de moyens classiques de laboratoire.
- les céramo - métalliques doivent en plus avoir un coefficient d'expansion thermique adapté aux porcelaines à bas point de fusion et être capables d'engendrer des liaisons fortes (70 MPa min.)

L'alliage sur lequel Silver et coll. [1] réussirent en 1956 à faire adhérer la porcelaine était à base de platine. Depuis, les alliages dentaires ont connu un développement remarquable sur les plans: composition, propriétés mécaniques et électrochimiques.

A l'heure actuelle, trois grandes familles sont utilisées dans la technique céramique - métal :

- les alliages de métaux précieux
- les alliages semi-précieux
- les alliages non précieux



### **I.1.2 : Les alliages de métaux précieux**

Ils sont constitués essentiellement d'or, de platine de palladium avec de petites quantités de fer, d'indium et d'étain agissant comme éléments durcissants.

### **I.1.3 : Les alliages semi-précieux**

Ces alliages ont été développés afin de réduire la teneur en or, dont le coût est très élevé. On distingue:

- les alliages or -palladium-argent (Au -Pd - Ag): ils sont apparus sur le marché en 1972, leur composition est généralement la suivante:

Au : 49 - 55%	Pd : 25 - 32%	Ag : 12 – 16%
In : 0 - 7%	Sn : 0 - 4%	

Civjan et coll. [2] ont mené une étude sur les caractéristiques de ces alliages dans laquelle ils ont montré qu'une différence minime de composition influe sur la coulabilité, la taille des grains et les propriétés mécaniques et que les traitements thermiques effectués après la cuisson des porcelaines n'ont pas d'effets durcissants sur ces alliages.

- les alliages palladium-argent: Ils contiennent du palladium et de l'argent comme éléments de base avec des additions mineures d'étain et d'indium. La dureté de ces alliages croit proportionnellement à la teneur d'étain et d'indium, d'après Tucillo [3] , mais leur inconvénient tient à la présence d'argent qui décolore la porcelaine au niveau du bord cervical des éléments céramo - métalliques.

Le tableau I.1 donne la composition de quelques alliages commerciaux précieux et semi-précieux [4].

- les alliages de palladium sans argent: ces alliages sont riches en palladium et exempts d'argent avec des additions mineures d'or, de zinc, d'indium, d'étain et de gallium.

En regardant la composition de ces alliages, donnée dans le tableau I-2, on trouve la présence du cuivre. Or, sa présence dans les alliages céramo - métalliques est néfaste, car il diffuse sur des distances considérables en provoquant des colorations non recherchées des porcelaines.

### I.1.4 : Les alliages non-précieux

Les alliages les plus utilisés dans la liaison céramique - métal sont à base de cobalt et de chrome. Leur développement en odontologie est une des applications les plus récentes en raison de leur bonne tenue en milieu salivaire et physiologique en général.

		Elément						
		Alliage	Au	Pd	Ag	Sn	In	Pt
Alliages semi-précieux	CAMEOLITE	0,95	49,95	42,20	6,66	—	—	-
	CERAMCO WHITE	50,09	30,28	14,73	2,26	2,34	—	-
	S.M.G.W	49,06	31,61	14,98	4,14	—	—	-
Alliages précieux	CAMEO	51,50	29,50	12,10	—	6,80	—	-
	VIVOSTAR	54,20	25,40	15,70	4,60	—	—	-
	CERAMCO	87,70	4,60	1,00	—	0,60	6,10	0,20
	CERAMCO N°1	84,00	2,00	2,70	0,40	0,50	10,0	0,20

Tab. I.1: Composition de quelques alliages précieux et semi - précieux.

SIGNAL	75% Pd; 14% Cu; 8% Zn; 2% Au
NATURELLE	77-80% Pd; 8-11% Cu; 1-4% Au; Ga
OPTION	79% Pd; 2% Au; Cu; Ga
NATURELLE LITE	70-75% Pd; 4-9% Cu; Ga; In; Sn; B

Tab. I.2: Composition des alliages riches en palladium [5].

Ce sont en général des alliages complexes dont il est difficile d'établir une classification pratique d'après leur composition. Leurs domaines d'applications sont très larges, on peut citer:

- a - les superalliages (aéronautique)
- b - les alliages à propriétés magnétiques spéciales
- c - les alliages pour outils et pour résistance à l'abrasion
- d - les alliages aux applications spécifiques, tels que ceux utilisés en odontologie.

Notons ici que la distinction n'est pas toujours très nette et qu'un même alliage peut éventuellement servir dans plusieurs domaines d'applications. Notre objectif n'est pas de traiter en détail toutes ces applications: nous nous limiterons aux alliages de cobalt dans le domaine des prothèses en particulier nous citerons en tout premier lieu le vitallium ( Co: 64%; Cr : 30%; Mo : 5%). Ce dernier n'est absolument pas attaqué en milieu physiologique et répond à des critères de biocompatibilité [6], bien que sa microstructure soit complexe. En effet, elle comprend généralement :

- une solution solide Co-Cr-Mo, de structure hexagonale compacte ( $\epsilon$ ) ou cubique à faces centrées ( $\alpha$ ) ou bien un mélange de ces deux structures ( $\alpha + \epsilon$ ), et de paramètres voisins de ceux du cobalt hexagonal ( $a = 2,501 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,06 \text{ \AA}$ ) et cobalt cfc ( $a = 3,537 \text{ \AA}$ )

- des composés intermétalliques: par exemple;  $\text{Co}_3\text{W}$  (hexagonal);  $\text{Co}_3\text{Mo}$  (hexagonal). Les phases formées dépendent de la composition et des traitements thermiques subis par l'alliage. Dans l'alliage à 12% Cr et 17,5 % Mo, il peut se former un composé intermétallique  $\text{Co}_3\text{Mo}$ . Soulignons que cette précipitation entraîne une instabilité à basse température (760 -870°C), qui peut conduire à une fragilisation de l'alliage.

- d'autres composés intermétalliques, de structure plus complexe, peuvent se former dans ces alliages: phases de Laves,  $\sigma$ , phase  $\mu$ , phase complexe (Co, Cr, W) [7].

- enfin des carbures: malgré une assez faible teneur en carbone, de nombreux types de carbures peuvent se former à l'état brut de coulée. Leur présence et leur morphologie dépendent beaucoup de la composition de l'alliage et des traitements thermiques. Ils sont présents à la fois dans les grains et aux joints de grains:

- carbures de type  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  et  $\text{M}_7\text{C}_3$  dans lesquels M est principalement le chrome.

- carbures de type MC où M est soit le Ti, Ta ou Nb.

- carbures de type  $\text{M}_6\text{C}$ , où M est Mo ou W, surtout rencontrés lorsque les teneurs en molybdène et tungstène sont élevées.

Ces alliages sont presque toujours caractérisés par une grande stabilité à chaud en présence de 2 à 3% de carbone. Leur dureté élevée est due à un réseau très dense de carbures

complexes (carbures de chrome et de tungstène) dans la matrice Co-Cr. De telles propriétés ne sont évidemment pas recherchées pour les applications odontologiques, surtout pour la liaison céramique – métal.

### I.1.5 : Composition et propriétés des alliages dentaires

Le tableau I.3 donne la composition chimique de quelques alliages dentaires classiques. Ces alliages ont une température de fusion comprise entre 1290 et 1395°C. La surchauffe de ces alliages entraîne un grossissement des grains et une diminution des propriétés mécaniques. C'est pour cette raison que l'on doit contrôler exactement la température de fusion pendant la coulée. Du point de vue pratique, les propriétés les plus importantes sont la limite élastique, l'allongement et le module d'élasticité. De ce fait, les tests de traction et de dureté constituent la base de comparaison des propriétés mécaniques des alliages dentaires. En général, les alliages dentaires répondent aux traitements thermiques de durcissement. En effet, un traitement thermique entre 350 et 500°C pendant 15 minutes est suffisant pour améliorer la dureté des alliages précieux et semi-précieux. Pour les alliages non précieux, les températures atteintes sont voisines de 700°C et les temps de maintien sont de l'ordre de 15 minutes. Quelques propriétés mécaniques des alliages cités précédemment sont données par le tableau I.4.

	Vitallium	Nobilium	Wisil	Croform	Virillium	Ticonium	Witpam
Co	62,5	65,0	66,2	60,0	67,9	28,7	45,5
Cr	30,8	28,0	27,0	30,0	24,1	27,4	28,3
Mo	5,1	5,0	4,5	5,0	5,3	4,6	-
Ni	-	0,1	-	-	1,4	37,5	24,4
C	0,4	0,4	0,35	n.d	n.d	0,2	0,1
Si	0,3	0,05	0,4	n.d	n.d	0,2	1,1
Mn	0,5	0,1	1,0	n.d	n.d	-	0,7
Fe	0,7	0,5	<1,0	n.d	n.d	-	-

Tab. I.3. : Composition chimique de quelques alliages dentaires (% poids)

Alliage	Etat	Dureté Vickers	Limite Elastique (MPa)	Charge à la rupture (MPa)	Allongement (%)
Vitallium	brut de coulée	388	400	670	4,1
Nobilium	brut de coulée	---	607	1160	3,8
Wisil	brut de coulée	362	600	849	10,2
Croform	brut de coulée	390	345	690	5,0
Virillium	brut de coulée	295	442	676	10,0
Ticonium	brut de coulée	336	324	504	0,8
Wiptam	brut de coulée	378	511	621	1,2

Tab. I. 4. : Propriétés mécaniques de quelques alliages dentaires

La connaissance des propriétés physiques et thermiques est d'une grande importance, car, elle permet une bonne élaboration des pièces prothétiques. Les facteurs qui influent sur la coulabilité des alliages et la précision des pièces coulées sont:

- l'intervalle de fusion: ce facteur détermine l'aptitude au moulage. La coulabilité varie en sens inverse de l'intervalle fusion.

- la conductivité thermique: influe également sur la coulabilité et l'aptitude au soudage. Elle est élevée pour les alliages contenant une teneur assez élevée d'argent, puisque ce dernier est le métal qui possède la meilleure conductivité thermique

- la masse volumique: La pression d'injection des alliages est fonction de leurs masses volumiques. Les alliages Co-Cr sont considérés comme des alliages légers par rapport aux alliages précieux et semi-précieux. De ce fait, il faut prévoir une masse d'alliage Co-Cr plus importante que nécessaire pour obtenir lors de la centrifugation une pression d'injection suffisante donnant alors une coulabilité satisfaisante.

- le coefficient de dilatation thermique: il a un rôle important dans la liaison céramique-métal. Ce coefficient doit être adapté à celui des porcelaines dentaires qui est de  $14 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  entre 20 et  $620^\circ\text{C}$ .

Les tableaux I. 5 et I. 6 montrent une comparaison des alliages Co-Cr, Ni-Cr avec les alliages d'or [8], et le tableau I. 7 donne les propriétés des tissus dentaires et de la céramique comparées à celles d'un alliage Co-Cr [8, 9].

	Co-Cr	Ni-Cr	Or	Alliages d'or
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	8,3	8,1	19,3	15
Température de fusion (°C)	1400	1350	1063	950
Retrait à la coulée (%)	2,1	1,88	1,67	1,4
Coeff. de contraction ( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	15,5	13	14,4	14

Tab. I. 5. : Caractéristiques physiques des alliages Co-Cr, Ni-Cr et ors dentaires .

Propriétés	Co-Cr	Ni-Cr	Alliages d'or
Résistance à la traction (MPa)	780	550	560
Limite d'élasticité (MPa)	500	410	340
Module d'élasticité (MPa)	206 000	166 760	103 000
Allongement (%)	4 à 5	20	30
Dureté	90HR <sub>B</sub>	35HR <sub>C</sub>	25HR <sub>C</sub>

Tab. I. 6 : Caractéristiques mécaniques moyennes des alliages Co-Cr, Ni-Cr et des alliages d'or.

	Contrainte à la rupture mesurée en		Module d'élasticité mesurée en	
	traction	compression	traction	compression
Dentine (MPa)	41	297		18 300
Email (MPa)	10	384		84 100
Alliage Co-Cr (MPa)	780		206 000	
Porcelaine (MPa)	61		82 800	

Tab. I. 7. : Propriétés mécaniques des tissus dentaires et de la porcelaine comparées à celles d'un alliage Co-Cr.

### I.1.6 : Biocompatibilité des alliages dentaires

Parmi les propriétés biologiques [3,10-11], il faut tenir compte simultanément de la corrosion et des effets toxicologiques. La figure I.1 montre l'évolution du potentiel de dissolution de quelques alliages dentaires dans une solution de salive synthétique. Dans toute restauration dentaire, la salive doit être considérée comme un électrolyte et l'on peut déterminer expérimentalement la valeur du potentiel métal - solution.

La résistance à la corrosion électrochimique des alliages Co-Cr, principalement étudiée in vitro, s'est révélée assez bonne dans des solutions de salive artificielle. Notons que les alliages Co-Cr ont un meilleur comportement en bouche que les aciers inoxydables.

De Micheli et coll. [12] ont constaté sur les alliages Co-Cr que pour des proportions en chrome inférieures à 11,4 % en poids, l'attaque en présence de salive artificielle est importante et de grandes quantités de Co et de Cr passent en solution. Si les teneurs en chrome et molybdène augmentent, la dissolution est plus faible. Pour ces alliages, une faible teneur en nickel est un atout supplémentaire sur le plan de la toxicité. Les éléments qui jouent un rôle favorable sont : le molybdène à des potentiels très négatifs, le tungstène et le niobium qui interviennent pour limiter la corrosion intergranulaire. Outre le milieu agressif, il faut tenir compte aussi d'autres paramètres liés à l'emploi : sollicitations mécaniques externes, milieu buccal en présence de la plaque dentaire et le rôle très important des microorganismes.

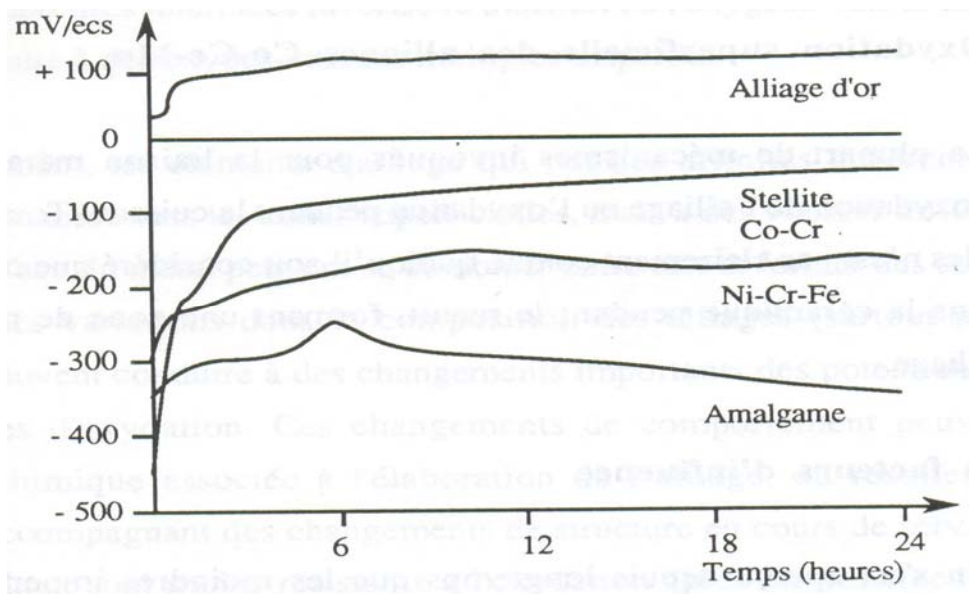


Fig. I. 1 : Evolution du potentiel de dissolution de quelques alliages dentaires dans une solution de salive artificielle [8].

### I.1.7 : Comportement à chaud des alliages dentaires

La plupart des mécanismes invoqués pour la liaison métal-céramique font intervenir la préoxydation de l'alliage ou l'oxydation pendant la cuisson. Toutefois, le véritable rôle de ces oxydes n'est pas clairement connu, quoiqu'il soit considéré que ces films d'oxydes sont dissous dans la céramique pendant le recuit, formant une zone de transition entre la céramique et l'alliage.

#### a) Les facteurs influençant l'oxydation

On s'est aperçu depuis longtemps que les moindres imperfections, qu'elles soient d'ordre chimique ou d'ordre cristallographique, pouvaient altérer la cinétique d'oxydation. Les différents éléments réagissant avec l'oxygène à des vitesses très différentes ; un élément présent dans l'alliage en très faible quantité, peut se trouver concentré dans les produits de réaction par effet d'oxydation sélective. La concentration d'un élément présent dans l'alliage



en très faible quantité dans l'une des phases métalliques peut être, au voisinage de la surface, très supérieure à ce qu'elle est dans la matrice, par la présence des dendrites et des effets de ségrégation. Enfin, il est bien connu que les propriétés physiques des oxydes, en particulier leur perméabilité à la diffusion peuvent être modifiées par des traces d'éléments étrangers. Cette perméabilité détermine dans une large mesure la cinétique de la réaction d'oxydation. Il n'est pas surprenant que les impuretés de l'alliage exercent parfois une influence considérable sur l'ensemble du processus.

L'analyse fine d'un processus d'oxydation superficielle requiert donc en premier lieu la connaissance aussi complète que possible non seulement des caractéristiques physiques et chimiques de la surface de chaque alliage, mais aussi celles des additions principales et secondaires présentes. A ce titre, il est intéressant de mieux connaître le comportement des alliages Co-Cr-W.

### **b) Comportement à chaud des alliages Co-Cr.**

Les alliages base Co-Cr ont fait l'objet de nombreuses études [13 –21] sur le plan cinétique et la morphologie des couches d'oxydes formées, et étaient orientées principalement vers l'amélioration des propriétés de l'alliage Co-Cr. Il a été montré que, d'une part, la teneur en chrome est un facteur déterminant quant à la résistance à la corrosion et d'autre part, la présence de certains oxydes en surface est bénéfique pour une bonne adhésion de l'alliage à la céramique [22-25].

### **c) Mécanismes d'oxydation des alliages dentaires**

Les mécanismes d'oxydation des alliages dentaires sont beaucoup plus complexes que ceux des métaux purs, car les oxydes formés sont souvent un mélange de plusieurs oxydes. La création de nombreuses interfaces favorise le transfert de l'oxygène vers la masse de l'alliage et peut ainsi conduire à des oxydes internes multiples dispersés.

Inversement, les éléments d'alliage qui ont des affinités différentes pour l'oxygène diffusent de la matrice vers les zones superficielles, mais à des vitesses différentes. Les oxydes formés à la surface du métal peuvent se combiner entre eux et former des solutions solides. En outre, de faibles variations dans la composition des alliages (surtout pour une structure dendritique) peuvent conduire à des changements importants des potentiels chimiques et agir sur les vitesses d'oxydation. Ces changements de comportement peuvent être liés à la composition

chimique associée à l'élaboration de l'alliage, ou résulter de variations de composition accompagnant des changements de structure en cours de service. C'est ainsi que certains matériaux sont moins résistants à l'oxydation après un traitement de vieillissement qu'après un recuit de mise en solution. Ceci peut-être dû, soit à une migration vers les précipités des éléments d'addition ajoutés dans le but de diminuer la solubilité de l'oxygène dans la matrice ou d'augmenter la résistance à l'oxydation de cette dernière, soit à la ségrégation d'éléments facilement oxydables aux joints des grains. Même dans les cas où, ni la matrice, ni les précipités ne sont facilement oxydables, il peut se former, lors des changements structuraux, de nouvelles interfaces à structure fortement perturbée, qui facilitent la diffusion de l'oxygène. L'oxydation des alliages Co-Cr-Mo (avec quelques éléments d'addition mineurs) répond typiquement à un cas complexe, puisque plusieurs oxydes peuvent se former:  $\text{CoO}$ ,  $\text{CO}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ) [26]. En particulier, la formation de l'oxyde de chrome ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et la migration des ions  $\text{Cr}^{3+}$  dans la céramique modifient son coefficient de dilatation thermique, ce qui par suite est défavorable sur la liaison [27]. En revanche, la présence de certains oxydes est utile pour avoir une bonne mouillabilité sur le support métallique.

## **I-2 : Les céramiques dentaires**

### **1-2-1: Introduction**

Les matériaux argileux appelés aussi céramiques traditionnelles (du grec Keramos signifiant terre cuite) ont été utilisés depuis longtemps et le sont encore aujourd'hui dans d'importantes applications quotidiennes: vaisselle, émaux, etc.

Durant les cinquante dernières années, les besoins technologiques trop spécifiques pour ces céramiques traditionnelles ont entraîné le développement de nouveaux matériaux ayant des qualités adaptées à leurs utilisations. Parmi ces derniers, on distingue:

- des céramiques oxydes tels que:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,...
- des céramiques magnétiques:  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_9$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Y}_6\text{Fe}_{10}\text{O}_{24}$ .
- des céramiques ferro-électriques:  $\text{BaTiO}_3$ .
- des céramiques à usages nucléaires:  $\text{UO}_2$  et UN.
- des nitrures, carbures, borures:  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{TiB}_2$ .

Les divers domaines d'applications sont:

- l'électronique: éléments chauffants, diélectrique, isolants.

- l'espace et l'automobile: protection thermique, composant de turbine, échangeurs de chaleur.
- médical: prothèse.
- nucléaire: combustibles.
- technique: aimants, fibres optiques, laboratoires.

La figure I-2 représente le diagramme de composition des céramiques blanches, dont les porcelaines dentaires. Ces dernières peuvent être classées soit selon leur domaine d'utilisation soit selon leur température de maturation (température à laquelle elles doivent être cuites pour former un agglomérat possédant la teneur voulue en phase vitreuse).

On distingue:

- les céramiques à haut point de fusion (1290-1260°C) pour la confection des dents artificielles.

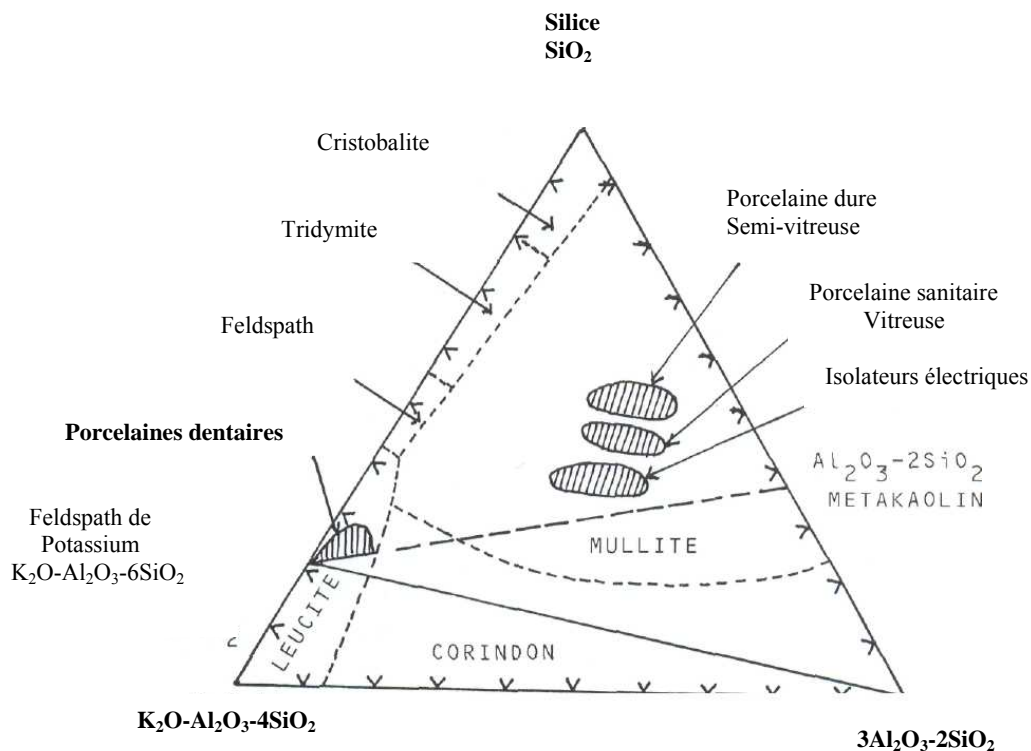


Fig. I.2 : Diagramme de composition des porcelaines blanches [28].

- les céramiques à température de fusion moyenne (1090-1260°) pour les couronnes "Jacket".

- les céramiques à bas point de fusion (870-1065°C) pour les composés céramo- métalliques.

### I.2.2 : Composition

La céramique dentaire est utilisée, seule ou associée à un alliage métallique pour ses qualités esthétiques incomparable dans la restauration des dents visibles (couronne "Jacket" et couronnes céramo- métalliques). Elle est obtenue par La fusion plus ou moins incomplète d'un mélange de substances minérales (kaolin-feldspaths sodique et potassique) préalablement frittées, c'est à dire que Le mélange est chauffé jusqu'à son état fondu, puis refroidi dans l'eau, puis broyé et tamisé avant de constituer la poudre prête à l'emploi. Les différentes teintes des céramiques sont obtenues par addition de poudres d'oxydes métalliques (colorants, quant à leur opacité, elle est réalisée par les oxydes de zirconium d'étain ou de titane ajoutés secondairement (opacifiants).

Les poudres de porcelaine dentaire sont commercialisées en plusieurs formules, selon leur translucidité: opaque, dentine, émail. Selon Y.SIMONPAOLI [29], les poudres sont composées de grains dont les dimensions s'échelonnent entre 4 et 100 µm, et leur composition est variable:

SiO <sub>2</sub> .....	55 à 78%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	12 à 55%
Oxydes alcalins (Na <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O, Li <sub>2</sub> O) + CaO.....	15 à 17%
Opacifiants (ZrO <sub>2</sub> , SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> ).....	6 à 15%
Fondants (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZnO) .....	0 à 5%

La composition chimique de l'opaque utilisée (VITA VMK 68) [30] et de quelques poudres opaques analysées chimiquement par J. POGGIOLI [31] ainsi est donnée dans Le tableau I.8.

COMPOSE	STERN	THERMOCRAFT	CERAMCO	VITA	BIODENT	VITA VMK 68
SiO <sub>2</sub>	58,00	58,00	60,86	55,14	55,91	<b>50</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,24	13,13	12,20	12,10	14,44	<b>16</b>
TiO <sub>2</sub>	2,94	3,07	traces	traces	traces	<b>13</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,20	0,18	traces	traces	traces	<b>traces</b>
CaO	0,75	0,27	2,00	1,32	0,50	<b>1,5</b>
MgO	traces	0,30	traces	traces	traces	----
K <sub>2</sub> O	8,58	9,25	9,98	8,64	11,39	<b>9</b>
Na <sub>2</sub> O	6,49	5,06	5,22	4,10	4,45	<b>7</b>
Li <sub>2</sub> O	0,08	0,15	0,26	1,32	0,19	----
SnO <sub>2</sub>	5,04	6,88	6,20	14,32	—	<b>1,5</b>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,85	2,90	3,21	2,72	5,04	<b>traces</b>
ZrO <sub>2</sub>	N. D	N. D	—	—	8,38	<b>1</b>
ZnO	—	—	—	0,40	—	----
Perte au feu	0,35	0,30	0,48	0,18	0,13	----
TOTAL	99,52	99,49	100,41	100,24	100,43	<b>99,00</b>
Fluor	0,24	0,24	—	—	—	----

Tab. I.8: Résultats de l'analyse chimique de quelques frittés opaques

### I.2.3 : Structure et propriétés

Les céramiques dentaires sont constituées d'une matrice vitreuse dans laquelle sont dispersées des phases cristallines. Dans les céramiques classiques, la matrice vitreuse est largement dominante. C'est elle qui leur confère les propriétés de fusion pâteuse, d'isotropie et de transparence, de rigidité et de faible réactivité chimique. Le rapport matrice-phases

dispersées dépend à la fois de la composition initiale qui modifie la germination des phases cristallines, et de la température et du temps de cuisson. Les propriétés des céramiques sont déterminées par les propriétés de chaque phase en présence.

Les céramiques dentaires classiques sont peu résistantes aux efforts de traction et de flexion (généralement la charge à la rupture est déterminée par un test de flexion trois points ; elle est en moyenne de 70 MPa pour une céramique feldspathique). Par contre, elles possèdent des résistances plus élevées en compression (300 - 350 MPa). Leur module d'élasticité est de l'ordre de 70 GPa. Les propriétés mécaniques d'une céramique sont donc sous la dépendance des défauts qu'elle contient, notamment en surface. Elles sont très variables en fonction des conditions de mise en œuvre. Parmi les facteurs influençant la résistance mécanique citons:

- le taux de porosité (ceci dépend de la mise en forme et de l'atmosphère)
- la température de cuisson
- les contraintes internes
- la microstructure
- la composition de la matrice et l'état de surface.

Les céramiques dentaires possèdent une dureté nettement supérieure à celle de l'émail naturel (460 daN/mm<sup>2</sup> contre 343 daN/mm<sup>2</sup>). La dureté de la dentine est 68 daN/mm<sup>2</sup>. Les céramiques dentaires présentent une résistance à l'usure 10 à 20 fois supérieure à celle des acryliques, ce qui explique leur choix préférentiel en prothèse adjointe.

Dans une étude récente menée par PETER [32] sur la résistance à la flexion trois points des porcelaines, plusieurs facteurs capables d'influer sur cette propriété ont été mis en évidence: La porosité, le glaçage et la pression d'oxygène lors des cuissons. Ses conclusions furent les suivantes:

- les porcelaines alumineuses sont plus résistantes que les porcelaines siliceuses.
- la présence de pores diminue davantage la résistance.
- l'opération de glaçage augmente la résistance de 10 à 20 % pour des cuissons à l'air et de 30 à 40% pour des cuissons sous vide en diminuant le taux de porosité.

Les tableaux I.9 et I.10 illustrent quelques propriétés citées précédemment.

Type	Résistance à La flexion (MPa)	Résistance à la compression (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Résistance au cisaillement (MPa)
Porcelaine type émail	90	345	38	111
Porcelaine alumineuse	138	—	--	147

Tab. I.9 : Résistance des porcelaines [33].

Traitement	Etat	Masse noyau	Masse dentine	Masse émail
Sous a i r	non glacé	74	51	48
	glacé	82	55	55
Sous vide	non glacé	82	61	54
	glacé	117	70	70

Tab. I.10: Résistance (en MPa) à la flexion [32].

La porcelaine présente des qualités chimiques et biologiques insurpassables, du fait de sa faible réactivité avec les acides usuels, les fluides buccaux, et de sa tolérance par les tissus dentaires.

Les propriétés optiques des porcelaines sont très intéressantes pour l'esthétique des restaurations qui doivent être compatibles avec l'apparence et la couleur des dents naturelles. A cet égard, les porcelaines présentent des possibilités de coloration illimitées, grâce à l'addition d'oxydes colorants. Quant à leur apparence, qui dépend de la quantité de lumière réfléchie, elle est réalisée d'une part par la présence des oxydes opacifiants qui possèdent des indices de réfraction élevés, et d'autre part par la diminution du taux de porosité à la surface, obtenue par des cuissons faites sous vide.

## **I.3 : Liaison céramique-métal**

### **I.3.1 : Introduction**

La céramique dentaire est un matériau qui présente d'excellentes qualités biologiques et esthétiques, mais sa fragilité en a limité son emploi à des restaurations mécaniques peu sollicitées. L'idée de la renforcer au moyen d'une armature métallique remonte au début du siècle passé. Cependant, le véritable début de la technique céramo - métallique fût en 1954, lorsque PENTEL et Coll. [34] réalisèrent une couronne coulée (en platine iridié) recouverte complètement d'une couche de porcelaine cuite. Depuis, le procédé de dépôt de céramiques a été amélioré ainsi que de nouveaux alliages ont été développés donnant de meilleures liaisons céramique-métal.

### **I.3.2 : Mécanismes de la liaison**

L'analyse des différentes méthodes expérimentales, ainsi que de leurs résultats, ont conduit à penser que la liaison entre la céramique et son support peut avoir une triple origine:

- une liaison mécanique.
- une liaison physique.
- une liaison chimique.

#### **I.3.2.1: Liaison mécanique**

Elle se ferait sans échange entre les deux constituants. Due aux irrégularités de surface du métal emprisonnant la céramique fondue au moment du refroidissement, VICKERY et coll. [35] estiment à 68% son rôle au niveau de l'interface. Néanmoins, LAVINE et coll. [36] ainsi qu' ADAMSON [37] pensent que l'état initial de surface du métal ne joue pas un rôle prépondérant.

Les coefficients de dilatation thermique du métal et de la céramique doivent être aussi voisins que possible, pour éviter tout risque d'apparition de tensions entre les deux matériaux.



Le scellement idéal s'obtient lorsque le coefficient de dilatation de l'alliage est légèrement supérieur à celui de la céramique [38]. En effet, on sait que les céramiques ont un comportement moins fragile en compression qu'en traction.

Ainsi, en fonction de l'alliage choisi et pour une même céramique trois types de tension sont possibles suivant les cas où l'épaisseur du métal est faible par rapport à celle de la céramique ou inversement :

a- le métal et la céramique se contractent de la même manière (aucune tension n'apparaît).

b- la céramique se contracte plus que le métal

Dans ce cas, la céramique est soumise à des contraintes de traction, il s'ensuit que la céramique plie le métal dont l'épaisseur est faible ou que la céramique se fissure sur le métal si celui-ci est suffisamment rigide.

c- si, au contraire, c'est le métal qui se contracte d'avantage, la céramique subit des contraintes de compression. Dans le cas où l'alliage a une faible rigidité, il prendra une forme convexe par rapport à la céramique sinon, il n'y a pas déformation du métal pour compenser les contraintes créées dans la céramique, il y a alors détachement de la céramique du métal par éclatement en écailles. Bien évidemment, le cas le plus favorable est celui où la céramique se contracte un peu moins que le métal. La céramique est alors légèrement mise en compression.

On peut conclure que pour une bonne compatibilité en liaison avec l'expansion thermique, il faut adapter la composition chimique du métal à celle de la céramique ou inversement. Il faut aussi tenir compte des phases formées à l'interface, due aux réactions chimiques, ayant lieu entre le métal et la céramique. Ces phases formées doivent avoir un coefficient de contraction intermédiaire entre le coefficient de contraction du métal et celui de la céramique.

### **I.3.2.2 : Liaison physique**

Les forces de liaison purement physiques sont regroupées sous le terme de forces de Van Der Waals. Elles sont directement reliées au phénomène d'adsorption physique. Elles sont définies comme celles qui entre en jeu lorsque plusieurs atomes se lient sans qu'une réaction chimique ne se produise. Elles interviennent lors du recuit du dépôt, lorsque la céramique présente une phase visqueuse, et sont dues, non pas à l'attraction électrostatique, mais à la polarisation électrique. O'BRIEN et Coll. [39] attribuent l'adhérence entre les porcelaines et les métaux comme résultant des forces d'adsorption. Or, les forces de Van Der Waals

proprement dites sont à priori trop faibles pour expliquer l'adhérence entre porcelaine et métal.

Les facteurs influençant la liaison de nature physique sont la mouillabilité et l'énergie de surface ( tension superficielle).

En effet, le mouillage de l'alliage par la masse de céramique est nécessaire pour réussir la liaison métal-céramique. Le travail d'adhésion est:

$$W_{adh} = \gamma_{sl} (1 + \cos\theta)$$

où  $W_{adh}$  représente le travail d'adhésion

$\gamma_{sl}$  la tension interfaciale

$W_{adh}$  est appelé aussi énergie libre d'adhésion. Il correspond au travail réversible nécessaire pour séparer  $1 \text{ cm}^2$  d'une interface entre deux surfaces solide et liquide, et  $\theta$  représente l'angle de contact du liquide avec le substrat (Figure I.3). Il est donc directement lié à la viscosité de la phase liquide qui dépend de la formule de l'opaque utilisée, en particulier du rapport K/Na et de la proportion d'oxydes formateurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

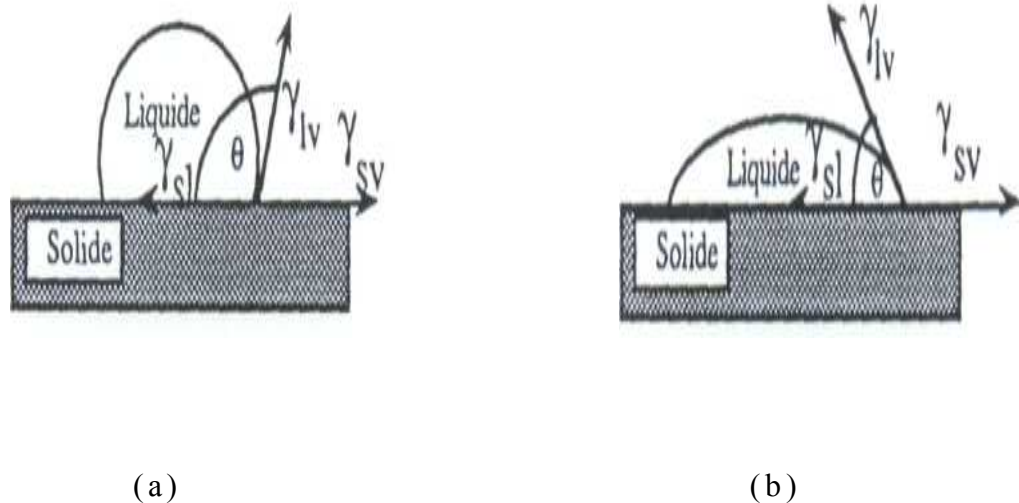


Fig. I.3. : Mouillabilité d'une phase liquide sur un métal :

a. Pas d'adhérence ;

b. Adhérence

La valeur de l'angle  $\theta$  reflète la mouillabilité: plus l'angle est faible, plus la mouillabilité de l'adhésif (la porcelaine) sur l'adhérent (le métal) sera grande et la surface mouillée par le liquide sera d'autant plus élevée. Ainsi, l'angle de contact est une bonne méthode pour mesurer l'adhésion, puisque celle-ci dépend directement de la mouillabilité.

En rappelant les propriétés fondamentales des adhésifs (mouillabilité élevée et forte viscosité) SHELL et Coll. [40] précisent que si la viscosité augmente jusqu'à atteindre un état rigide non déformable, la force de liaison par adhésion peut atteindre des valeurs très élevées, mais, dans ce cas, des tensions internes s'accumulent alors à l'interface et créent des risques de fracture, diminuant d'autant la solidité du joint.

La plupart des céramiques d'oxydes à l'état liquide ont une énergie de surface beaucoup plus faible que celle des métaux (par exemple ; verre  $\text{SiO}_2$  à  $1700^\circ\text{C}$   $\gamma = 300 \text{ erg/cm}^2$ , Co liquide à  $1700^\circ\text{C}$   $\gamma = 1700 \text{ erg/cm}^2$  angle de contact  $0 < \theta < 50^\circ$ ). En présence d'oxydes de l'alliage, la mouillabilité des céramiques dentaires augmente surtout si les oxydes présents sont des oxydes polarisés. L'addition de molybdène et de manganèse est souvent utilisée pour augmenter la mouillabilité dans les liaisons métal-céramique au sens large.

Pendant la cuisson, dès que la céramique devient visqueuse, celle-ci pénètre dans les pores résiduels entre les grains d'oxydes. Si le mouillage de la céramique est faible, il peut inversement se former des pores lors du refroidissement, fragilisant ainsi la liaison. Au total, les forces de Van Der Waals ne représentent dans notre cas qu'une certaine partie des forces en présence. Les forces de liaison chimiques jouent aussi un rôle non négligeable.

### **I.3.2.3 : La liaison de type chimique**

En général, on considère que le lien chimique qui s'établit par l'oxydation correspond au mécanisme principal de la liaison métal-céramique. Quelques % d'éléments divers dans les alliages Co-Cr-Mo (tels que tungstène, manganèse, silicium) sont dans ce but ajoutés aux alliages. De même, les poudres de céramique opaque contiennent des oxydes d'étain et de titane. Dès le début des traitements thermiques, la montée en température joue un rôle important dans le dégazage et dans l'oxydation des surfaces. Le degré d'oxydation est un facteur déterminant pour la liaison métal-céramique.

PARTRIDGE [41] mentionne trois hypothèses sur la liaison chimique :

- l'hypothèse dendritique, selon laquelle une couche d'émail fondue vers  $850 - 950^\circ\text{C}$  sur une surface métallique (de fer par exemple) dissout l'oxyde formé pendant la fusion et précipite ensuite de fines dendrites métalliques à la surface du substrat, qui serviront de points d'ancrage mécanique pour l'émail.

- l'hypothèse électrolytique, selon laquelle des métaux plus électropositifs réduisent des ions de métaux moins électropositifs en solution dans l'émail fondu pour les précipiter à la surface du métal sous forme de dendrites métalliques, comme dans l'hypothèse précédente.

- l'hypothèse de la couche d'oxyde, selon laquelle une couche d'oxyde préalablement formée à la surface du métal est dissoute dans l'émail fondu jusqu'à ce que celui-ci parvienne directement en contact avec le métal. La vapeur d'eau, CO<sub>2</sub> et l'oxygène dissous dans l'émail commencent alors à produire une nouvelle couche d'oxyde entre l'émail et le métal jusqu'à ce que la zone d'émail, en contact avec l'interface, soit saturée par l'oxyde formé.

KING et Coll. [42], dans une importante étude effectuée à l'Institut Battelle sur l'émaillage du fer, arrivent aux conclusions suivantes :

- la liaison entre émaux céramiques et métaux peut être de nature chimique;

- une bonne adhérence exige que l'émail soit saturé à l'interface par un oxyde du métal de base et que cet oxyde ne puisse pas être réduit par le métal lorsqu'il est en solution dans l'émail;

- la qualité de cette adhérence apparaît comme le résultat d'une liaison métal-métal entre les atomes du métal de base et les ions métalliques contenus dans l'émail, lorsque certaines conditions chimiques et thermodynamiques sont remplies.

A température élevée, les ions métalliques étant relativement mobiles, il se produit un échange continu à l'interface métal-émail : les ions métalliques, diffusant de l'émail vers le métal, captent des électrons et se transforment en atomes neutres, tandis que les atomes du métal diffusent dans l'émail et s'ionisent. A plus basse température, atomes et ions restent en place et seul un échange d'électrons se produit. Il se forme alors à l'interface une zone de transition entre la liaison de type purement métallique du métal de base et les liaisons ioniques et covalentes de l'émail.

La nécessité de la saturation de l'émail à l'interface par un oxyde approprié du métal de base répond à trois raisons:

- la saturation améliore la mouillabilité, sans laquelle il ne peut y avoir de bonne adhérence.

- la saturation conduit à l'occupation par les ions métalliques additionnels des sites encore disponibles dans la structure désordonnée de l'émail vitrifié. Bloqués ainsi de façon pratiquement permanente dans des positions intermédiaires entre la structure du verre et celle du métal de base, ces ions sont fortement soumis aux forces de liaison des deux phases, créant ainsi la liaison, à l'origine de l'adhérence entre le verre et le métal .

- le verre saturé acquiert une structure plus compacte, qui permet aux ions métalliques d'occuper des positions plus régulières par rapport aux ions de silicium et d'oxygène.

L'oxygène joue un rôle capital: nécessaire pour assurer la mouillabilité de l'émail, il ne provient pas forcément de l'air : si l'émail est saturé par un oxyde du métal de base, l'oxygène atmosphérique n'est pas nécessaire. L'expérience a d'ailleurs montré que l'oxygène atmosphérique ne diffuse pratiquement pas à travers l'émail et qu'en l'absence d'ions métalliques capables d'exister sous deux états de valence au moins, il ne parvient pratiquement pas d'oxygène supplémentaire à l'interface après fusion de l'émail. Ceci suggère l'existence d'un mécanisme de transport de l'oxygène, pouvant être réalisé par une grande variété d'oxydes. La présence d'oxydes réductibles peut provoquer une certaine rugosité de l'interface porcelaine-métal. Cette rugosité contribuerait ainsi à la liaison mécanique.

PASK et al. [43- 45] présentent une théorie selon laquelle la liaison chimique, provoquant l'adhérence, est due à un équilibre thermodynamique pour oxyde de faible valence du métal à l'interface. Un tel équilibre est associé à une réduction de l'énergie de surface du métal d'une quantité égale à l'énergie de surface du verre liquide, résultant d'une bonne mouillabilité. Il faut alors admettre l'existence d'une structure électronique continue, s'expliquant par l'égalisation des énergies de liaison. Il s'établit dans ces conditions un équilibre thermodynamique le long d'un plan, où aucune force susceptible d'entraîner une réaction chimique n'apparaîtrait. L'énergie interfaciale le long d'un tel plan est nulle. Ceci n'est possible que si chacune des deux phases présentes (verre et métal) est saturée par l'autre, ce qui signifie que l'activité de chacun des éléments est la même dans les deux phases. La présence d'ions multivalents comme Co, Mn, Cu et Ni dans l'alliage permet une grande variété de mécanismes d'oxydation de la surface du métal de base.

Sur l'influence des éléments d'addition, SHELL et Coll. [40] dans les premiers travaux consacrés au sujet, démontrent que la résistance à la rupture de la liaison métal-céramique est fortement augmentée par l'addition à l'alliage de certains métaux à l'état de traces. Ayant mis au point un nouveau test de rupture permettant d'obtenir une séparation au niveau de l'interface, et non plus une cassure dans la porcelaine (comme c'était le cas dans les tests précédents), ils remarquent la présence d'une mince couche d'oxyde sur les surfaces de rupture de l'alliage et de la porcelaine. Ils en déduisent la formation d'une liaison chimique composée d'un mélange de liaisons métalliques, ioniques et covalentes, représentant environ les deux tiers de la force de liaison totale (le reste étant dû aux forces de Van Der Waals). En outre, constatant que la force de liaison calculée en fonction d'une liaison interatomique pure serait

deux à trois plus élevée que la valeur maximum obtenue expérimentalement, ils attribuent cette différence aux autres paramètres structuraux (impuretés, lacunes, porosités, etc.) existant au niveau de l'interface.

Nos recherches, effectués principalement sur des systèmes métal-céramique à base d'alliages Co-Cr, mettront en évidence l'importance de la liaison chimique, en particulier par la présence de W.

Lorsqu'il y a formation d'une liaison métal-céramique, il y a diffusion de certains éléments métalliques dans la céramique et réciproquement diffusion de certains éléments de la céramique dans le métal. A l'interface, des contraintes risquent cependant de se développer et de compromettre la solidité de la liaison ainsi établie. Ces contraintes peuvent être dues à la contraction thermique, comme nous l'avons vu, et évoluer par des variations brutales de la composition de la céramique et du métal au voisinage de l'interface et /ou à des effets de ségrégation. Les recherches concernant la diffusion de plusieurs éléments dans l'interface des couples métal- céramique ont été entreprises depuis longtemps.

BARAN [46] a montré que pour l'alliage Ni-Cr, il y a diffusion de certains éléments dans la céramique, modifiant ainsi la zone d'interface. WILLIAMS et coll. [47] ont remarqué aussi par spectrométrie de masse que le Béryllium du métal diffuse vers la céramique, dont la surface est chargée négativement par suite du déplacement d'ions positifs (tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) vers l'interface. L'étain, issu de  $\text{SnO}_2$  de l'opaque, a été observé dans l'interface à l'état métallique, c'est à dire à l'état ségrégé [48].

G. ECONOMOS et coll. [49] ont observé trois types de réactions entre différents métaux et oxydes purs :

- formation d'une nouvelle phase à l'interface oxyde-métal;
- pénétration le long des joints de grains de l'oxyde et modification des grains d'oxyde par suite de cette diffusion.
- adhésion sans altération physique de l'interface métal-céramique ni formation de nouvelle phase.

Ces observations, faites à des températures plus élevées que celles nécessaires à la préparation des systèmes métal-céramiques dentaires, avec des matériaux purs et dans une atmosphère neutre, permettent néanmoins d'envisager la possibilité de réactions directes entre certains éléments des alliages et certains composants des porcelaines. En outre, ces auteurs relèvent que la réactivité observée associée aux oxydes étudiés (Ni, Mo, Si, Nb, Ti, Zr, Be et  $\text{ThO}_2$ , BeO,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MgO,  $\text{TiO}_2$ , classés respectivement par ordre de réactivité

croissante) correspond aux prévisions obtenues par les calculs thermodynamiques. Ce fait devrait permettre de prédire quels éléments d'alliage et quels oxydes de la céramique sont susceptibles de réagir dans les domaines de température choisis pour la formation de complexes métal-céramique.

PAYAN et coll. [50] ont étudié la diffusion de l'argent dans des céramiques dentaires par radiotraceurs et à la microsonde. Ils ont montré que, pour l'argent, il n'y a pas de barrière de diffusion créée par les impuretés oxydables à l'interface métal-céramique. Le coefficient de diffusion de l'argent dans la céramique opaque est de  $6,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$  à la température de  $905^\circ\text{C}$ .

### **I.3.3 : Tests caractérisant la liaison**

En bouche, les dents et les restaurations dentaires sont soumises pendant la mastication à des contraintes complexes agissant en tension, compression, flexion, torsion et cisaillement. Ces contraintes sont difficiles à mesurer et elles varient simultanément d'un point à un autre d'un élément prothétique.

Pendant de nombreuses années, la méthode utilisée pour évaluer la liaison céramo-métallique consistait à marteler l'alliage émaillé. Si la céramique volait en éclat mettant à nu le métal, l'adhérence était dite mauvaise. Au contraire, si l'alliage restait recouvert de céramique après le choc, l'adhérence était considérée comme bonne. Depuis, beaucoup de progrès ont été faits dans la caractérisation de la liaison céramique-métal.

Les tests utilisés actuellement pour tenter de déterminer la valeur de liaison entre une couche de céramique et son support métallique sont très variés: nous avons sélectionnés ceux qui nous semblaient les plus significatifs. Certains d'entre eux paraissent particulièrement intéressants par la rigueur qu'ils présentent, mais s'avèrent excessivement délicats à mettre en oeuvre, d'autres au contraire semblent moins séduisants au premier abord, mais plus facilement réalisables:

POGGIOLI [51] étudie la liaison céramique-métal en collant à l'aide d'un adhésif puissant les surfaces libres d'un échantillon émaillé sur deux supports qu'il place ensuite dans les mors d'une machine de traction pour mesurer la force d'arrachement nécessaire à la rupture. Les forces mesurées ne sont comparables que si les surfaces testées sont égales, à moins de raisonner en termes de contraintes. Or, il n'est pas aisé d'apprécier la surface de rupture du fait qu'à chaque cas correspond un faciès de rupture propre.

La première méthode de mesure de la surface démaillée est due à WARREN [52] qui, par un système de senseurs, détermine par passage ou coupure du courant électrique à la surface de l'éprouvette, la partie réellement dénudée du métal.

PETZOLD et Coll. [53] du Massachusetts Porcelain Institute ont proposé une autre méthode en enregistrant la luminosité réfléchie par une surface démaillée en partant du principe que la rugosité d'un échantillon démaillé est d'autant plus grande et sa luminosité d'autant plus faible que l'adhésivité de la céramique est meilleure.

Nous citerons comme autre test permettant d'estimer la qualité de la liaison céramo-métallique le test de FRANK [54] qui nécessite une préparation particulièrement longue et délicate des échantillons: Après avoir céramisé un échantillon, le test consiste à découper une fenêtre dans le support métallique sans endommager la céramique et à appliquer sur celle-ci à travers la fenêtre une pression. On mesure alors la valeur de la force nécessaire pour séparer la céramique du métal.

KINZIE et Coll. [55] proposent deux tests, le premier en comparant par destruction d'un bi-lame sur une machine à tester la ductilité la résistance du complexe céramo-métallique, le second, consistant à faire tomber goutte à goutte de l'eau sur un échantillon porté à haute température faisant ainsi éclater la céramique par choc thermique. En particulier ce dernier test semble imprécis et peu reproductible car il faudrait connaître avec certitude la température atteinte et la surface dénudée.

D'autres chercheurs font varier la hauteur de chute d'une bille sur la face céramisée d'un échantillon jusqu'à éclatement de la céramique: ces tests ne permettent en fait que de déterminer un seuil de fragilité.

LAUCHNER et Coll. [56] utilisent un anneau fendu de métal céramisé dont une extrémité libre est associée à un miroir: sous l'action d'un chauffage, ils mesurent la déviation d'un rayon lumineux, donnant ainsi l'angle d'ouverture.

BRYANT et coll. [57] ont proposé un test de compression sur un barreau émaillé et mesurent le gauchissement de l'éprouvette.

KNAPP et coll. [58] ont mis au point un test sur des barreaux filetés céramisés, essayés par traction, ils étudient ainsi la rupture de la céramique. Il s'est avéré rapidement que des fractures se produisaient sur les bords près des filets, sans pouvoir tenir compte de ces fractures parasites. C'est une variante à cet essai qu'ont étudié SHELL et Coll. [40] ainsi que MEYER [59] mais sur des alliages d'or sous forme de fils pour se rapprocher des conditions d'utilisation en bouche.



De nombreux auteurs ont essayé de mesurer les forces de liaison en effectuant des tests de rupture à l'interface. En 1956, JOHNSTON [ 60 ] donnait un ordre de grandeur des contraintes variant de 34 à 49,5 MPa, dans la même année, NALLY et coll. [ 61 ] trouvaient des valeurs comprises entre 20 et 28 MPa, alors que VICKERY et coll. [ 35 ] prétendaient atteindre 280 MPa. MEYER [59] trouve des valeurs de l'ordre de 45 MPa. LAVELLE et coll. [62] ont proposé un modèle de calcul pour une poutre hétérogène sollicitée en flexion. Dans le cas d'un bi-lame métal-céramique, ils assimilent la partie céramique à une partie métallique élargie dans le rapport "m" des modules de Young de la céramique  $E_c$  et du métal  $E_m$  ( $m=E_c/E_m$ ). Ils trouvent alors la position de la fibre neutre séparant lors de l'essai la zone en tension de la zone en compression: celle-ci passe par le centre de gravité de la section droite de la poutre homogène équivalente (fig. I.4), qui est déterminé à partir de la mesure de la déformation et du rayon de courbure de la poutre. Les dimensions de la poutre homogène équivalente étant fonction de "m" on remarque que la valeur de "m" ne peut être constante pour les raisons suivantes:

- La céramique est un matériau hétérogène, composé de plusieurs phases et de porosités.

- Il a été démontré que le module de Young des céramiques déposées varie avec l'épaisseur de la couche déposée (les dépôts les plus minces présentant les meilleurs propriétés) [62, 63].

Par suite il est évident que les éléments de calculs (moment d'inertie, contraintes,...) manquaient de rigueur. Les auteurs ont admis que la précision n'était que de 30%.

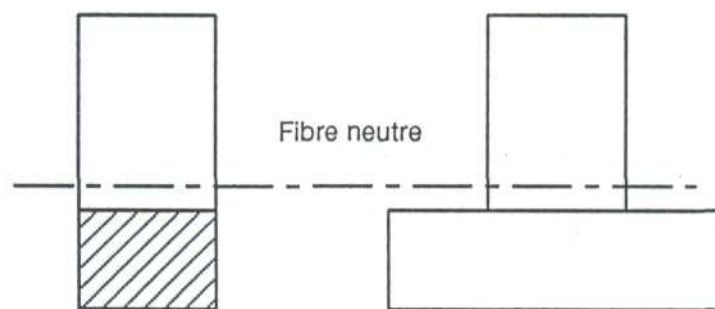


Fig. I.4: Poutre homogène équivalente à la poutre composite

MATOS et Coll. [64] ont présenté une méthode numérique en vue d'obtenir les valeurs de  $K_I$ ,  $K_{II}$  et  $K_{III}$ , relatives à la solution élastique d'application à l'extrémité d'une fissure située à l'interface d'un bi-matériau soumis à un état de contrainte global.

Par la technique d'extension virtuelle de la fissure à partir d'un essai de flexion quatre points (fig. I. 5), on peut obtenir les intensités de contraintes locales. Les calculs sont réalisés par la méthode des éléments finis. En comparant les résultats obtenus avec d'autres méthodes d'évaluation des facteurs d'intensité de contraintes, les résultats sont assez proches à condition de bien respecter les dimensions géométriques et les caractéristiques mécaniques des deux matériaux par un maillage très fin, de bien reproduire les conditions aux limites et de modéliser correctement les conditions de chargement.

EVANS et coll. [65] ont proposé une approche par éléments finis en utilisant le code de calcul "Abaqus" pour déterminer la résistance à la propagation d'une fissure préexistante à l'interface d'un bi-matériau (Al/PMMA) en faisant chaque fois varier les rapports des modules des deux matériaux ainsi que la dimension de la fissure et la distance entre appuis. Leur calcul correspond à la démarche théorique la plus récente.

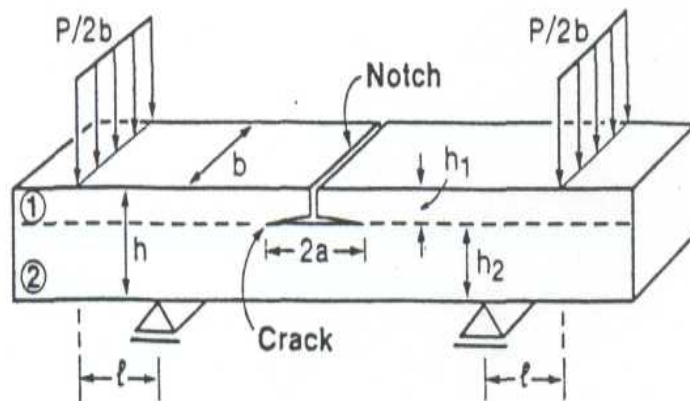


Fig. I. 5: Poutre avec fissure préexistante en flexion quatre points.

La disparité des valeurs enregistrées par les différents auteurs provient du fait que leurs résultats sont obtenus à partir d'expérimentations utilisant des procédés de mesure différents; certains soumettent le complexe céramo-métallique à des contraintes de traction, d'autres de cisaillement, par suite les résultats ne sont pas comparables entre eux et ne reproduisent pas la réalité clinique. Ainsi, de grandes difficultés subsistent pour déterminer par une méthode simple et reproductible, l'adhérence de la céramique sur son support métallique.

## CHAPITRE II

### MATERIAUX ETUDIÉS ET METHODES EXPERIMENTALES

#### II.1 : Introduction

Le choix de nos alliages, c'est à dire, les cobalt – chrome, résulte d'une comparaison avec les alliages précieux dont les avantages sont :

- leur prix de revient qui est 2 à 3 fois moins cher que les alliages d'or.
  - leur densité est deux fois plus faible que celle des alliages d'or, ce qui allège considérablement les prothèses.
  - leur module d'élasticité qui est deux fois plus grand à celui des alliages précieux.
- Ce qui leur confère une grande rigidité, les rendant ainsi plus aptes à la réalisation de longues travées, aux embrasures longuement dégagées, comme l'exigent les concepts actuels de la prothèse.

Les éléments chimiques rentrant dans la constitution des alliages base Co- Cr sont connus dans les grandes lignes, mais la composition est souvent aléatoire.

Or, ceci peut modifier les propriétés mécaniques, leur comportement thermique et même les phases présentes dans l'alliage. Par conséquent, les conclusions émises dans les recherches effectuées sur les liaisons céramique - métal sur des alliages Co- Cr peuvent être contradictoires.

Dans le but d'analyser finement les phénomènes, permettant la connaissance du rôle réel des éléments d'addition, nous nous sommes intéressés à l'addition du tungstène jusqu'à 8 % en poids dans l'alliage base Co- Cr contenant très peu de carbone ( 0.02 %)

#### II.2 : Elaboration des alliages

Les alliages ont été élaborés par solidification dirigée sous une atmosphère protectrice d'argon – hydrogène à l'école des mines de Saint- Etienne. Les dimensions des barreaux sont ( 300 x 50 x 30) mm<sup>2</sup> et leur composition est donnée dans le tableau II.1.

Trois types d'échantillons ont été préparés. Ils sont nommés W0, W4, et W8 et contiennent

respectivement 0, 4 et 8% de tungstène.

% en poids de l'élément Alliage	Co	Cr	W	C	Si	Mn	Fe
	W0	solde	20	0	traces		
W4	solde	20	4	traces			
W8	solde	20	8	traces			

Tab. II. 1. Composition des alliages utilisés.

### II.3 : La céramique dentaire utilisée

Pour cette étude, notre choix s'est porté sur une céramique de type Vita (MK 68) dont les poudres (opaque, dentine) qui la constituent ont été bien caractérisées dans un travail antérieur [30]. Leur composition est reportée dans le tableau II.2.

Composé	Opaque (en %)	Dentine (en %)
SiO <sub>2</sub>	50	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	14
TiO <sub>2</sub>	13	1
K <sub>2</sub> O	9	8
Na <sub>2</sub> O	7	7
SnO <sub>2</sub>	1,5	0
CaO	1,5	2
MgO	0	0,5
ZrO <sub>2</sub>	1	1
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	traces	traces
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	traces	traces

Tab. II.2 : Composition des poudres céramiques cuites.

Rappelons que les poudres (opaque, dentine) sont constituées d'une phase cristalline (leucite) et des opacifiants ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) noyés dans une phase amorphe. Notons que la dentine contient moins d'opacifiants que l'opaque.

#### **II.4 : Réalisation du couple métal- céramique**

La céramisation a été effectuée sur des alliages bruts de coulée.

L'élaboration d'une céramique dentaire nécessite en moyenne 3 à 5 cycles de cuisson successifs entre l'application de la première couche d'opaque et le glaçage. En premier lieu, deux couches d'opaques (1/10 à 2/10 de mm chacune) sont déposées l'une après l'autre sur l'alliage dans des conditions standards de laboratoire, c'est à dire de la manière suivante : après dépôt de la première couche d'opaque à l'état brut plus au moins pâteux à l'aide d'un pinceau très fin, l'opération de séchage de la pâte crue est réalisée avec du papier absorbant, avec un maximum de précaution pour éviter toute craquelure. Le couple est ensuite introduit progressivement dans le four pré-réglé à  $550^\circ\text{C}$  pour subir le frittage qui s'effectue de  $550$  à  $980^\circ\text{C}$  sous vide avec une vitesse de montée en température de  $80^\circ\text{C}/\text{min}$  sans maintien avec refroidissement à l'air à l'extérieur du four. La qualité de la liaison dépendra essentiellement du dépôt de la première couche d'opaque puisque ce voile permet non seulement de masquer l'aspect métallique de la chape, mais de constituer aussi la première zone de liaison.

La seconde couche d'opaque a pour rôle de combler éventuellement les zones de mauvais recouvrement à la surface de l'alliage, après l'application de la première couche d'opaque. La dentine, issue d'une poudre sous la forme d'une pâte homogène est également déposée au pinceau sur l'opaque. Pour en assurer la plus grande cohésion, elle est successivement vibrée à l'aide d'une spatule, séchée au papier buvard et déshydratée par maintien quelques minutes devant l'entrée du four. Cette opération est suivie par une introduction progressive dans le four (pré-réglé à  $550^\circ\text{C}$ ), puis une montée en température jusqu'à  $940^\circ\text{C}$  (avec une vitesse :  $70^\circ\text{C}/\text{mn}$ ) sous vide primaire et maintien de 3 minutes à cette température puis refroidissement à l'air. La dentine sert à donner l'aspect définitif et esthétique de la prothèse. Sa dureté doit se rapprocher de celle l'émail dentaire ( $H_v = 280$ ). L'ensemble subit un traitement thermique dans une atmosphère d'oxygène (glaçage) entre

930 – 960 °C avec un maintien de trois minutes à cette température. En plus de l'aspect optique qu'il procure, le glaçage contribue à améliorer la résistance mécanique de la céramique, en diminuant les défauts de surface.

## **II.5 : Caractérisation micromécanique de l'interface métal-céramique**

Rappelons que dans la plupart des travaux réalisés antérieurement [30, 66, 67], les auteurs ont rapidement conclu que des essais classiques d'arrachement ne permettaient pas de caractériser avec précision la zone interfaciale, cet essai produisant en général des ruptures de type mixte se situant à la fois dans la céramique et à l'interface. En revanche, l'essai d'indentation de la céramique au voisinage de l'interface qui est, d'une part, simple à réaliser, et d'autre part, utilisé pour la première fois dans le domaine dentaire, paraît bien adapté pour caractériser l'interface. Il s'agit de suivre l'évolution du facteur d'intensité de contrainte ( $K_{IC}$ ).

La mesure de la ténacité par indentation est une technique qui s'est développée récemment et qui est intéressante à exploiter ici. Dans notre cas, le facteur d'intensité de contrainte critique est déterminé directement à partir des traces laissées par un pénétrateur Vickers sur une surface polie, sous une charge de 1 Kg, correspondant à une coupe perpendiculaire à l'interface métal-céramique.

## **II.6 : Caractérisation physique et structurale**

Dans cette partie, nous nous limiterons à citer les différentes techniques physiques et structurales qui ont été indispensables à cette étude et qui ne nécessitent pas une description détaillée car elles sont aujourd'hui bien classiques :

- observation de la topographie de surface par microscope optique et électronique à balayage.
- identification structurale par diffraction de RX classique, rasante et microscopie électronique en transmission.
- caractérisation chimique des oxydes formés en surface des alliages et de l'interface métal-céramique par microanalyse ponctuelle à la sonde électronique de Castaing et par spectrographie à décharge lumineuse.

## II.7 : Etude dilatométrique

Dans notre travail, nous avons utilisé un dilatomètre « Chevenard modèle 55 » à enregistrement photographique . L'étalon est un alliage à dilatation régulière et réversible : Pyros, dont la composition est la suivante (Cr : 8% ; W : 4% ; Mn : 3% ; Fe : 3% Solde : Ni).

L'échantillon est introduit dans des tubes en silice. La dilatation est transmise à un trépied amplificateur par l'intermédiaire de tiges en silice et de coulisseaux. L'augmentation de longueur agissant sur les coulisseaux représente la différence d'allongement de l'éprouvette sur une même longueur de silice. Le trépied miroir de forme circulaire renvoie perpendiculairement à son plan un faisceau lumineux qui, par un jeu de miroirs, impressionne un papier photographique .Nous avons analysé aussi, comment se comportaient en dilatométrie nos alliages par comparaison à la céramique opaque Vita, au chauffage et au refroidissement.

La figure II.1 représente la courbe dilatométrique obtenue pour l'alliage W0.

### II.7.1 : Dépouillement des courbes de dilatométrie

Les courbes expérimentales obtenues sont repérées par rapport à deux axes perpendiculaires :

- l'axe des abscisses  $x$  est gradué en température
- l'axe des ordonnées  $y$  (dilatation) est gradué en millimètre

avec :

$$x = K_1 L_0 ( \Delta_{\text{pyros}} - \Delta_{\text{silice}} )$$

$$y = K_2 L_0 ( \Delta_{\text{échant}} - \Delta_{\text{pyros}} )$$

$K_1, K_2$  : coefficients d'amplification du trépied utilisé

$L_0$  : longueur initiale de l'échantillon à température ambiante (en millimètre)

$$\Delta = ( L_t - L_0 ) / L_0$$

Connaissant  $K_2$  et  $L_0$ , la formule précédente permet de déterminer la valeur  $y$  en millimètres correspondant à des valeurs arbitrairement choisies pour  $( \Delta_{\text{échant}} - \Delta_{\text{pyros}} )$ . Par exemple, si  $K_2 = 250$  et  $L_0 = 50$  mm et si nous donnons à  $( \Delta_{\text{échant}} - \Delta_{\text{pyros}} )$  la valeur de  $1.10^{-3}$  mm, nous aurons  $y = 12,5$  mm.

## II.7.2 : Calcul du coefficient de dilatation vrai

Le coefficient de dilatation vrai est défini comme suit :

$$\alpha = 1/ L_0 . \Delta L/ \Delta t = dL/dt$$

En dérivant y par rapport à t ( température) , on obtient :

$$dy/dt = K_2 L_0 ( \alpha_{\text{échant}} - \alpha_{\text{pyros}} )$$

d'où :

$$( \alpha_{\text{échant}} )_t = 1/ K_0 ( dy/dt)_t + ( \alpha_{\text{pyros}} )_t$$

Il ne reste qu'à déterminer  $( dy/dt)_t$  pour chaque température car les valeurs  $( \alpha_{\text{pyros}} )_t$  sont connues et données par le tableau II.3 :

t (°C)	$\alpha_{\text{pyros}} ( 10^{-6}/^{\circ}\text{C} )$	t (°C)	$\alpha_{\text{pyros}} ( 10^{-6}/^{\circ}\text{C} )$
0	12,33	550	17,45
50	12,92	600	17,91
100	13,43	650	18,35
150	13,90	700	18,79
200	14,45	750	19,19
250	14,80	800	19,55
300	15,25	850	19,81
350	15,70	900	20,20
400	16,15	950	20,48
450	16,59	1000	20,72
500	17,03		

Tab. II.3 : Valeurs du coefficient de dilatation du pyros.



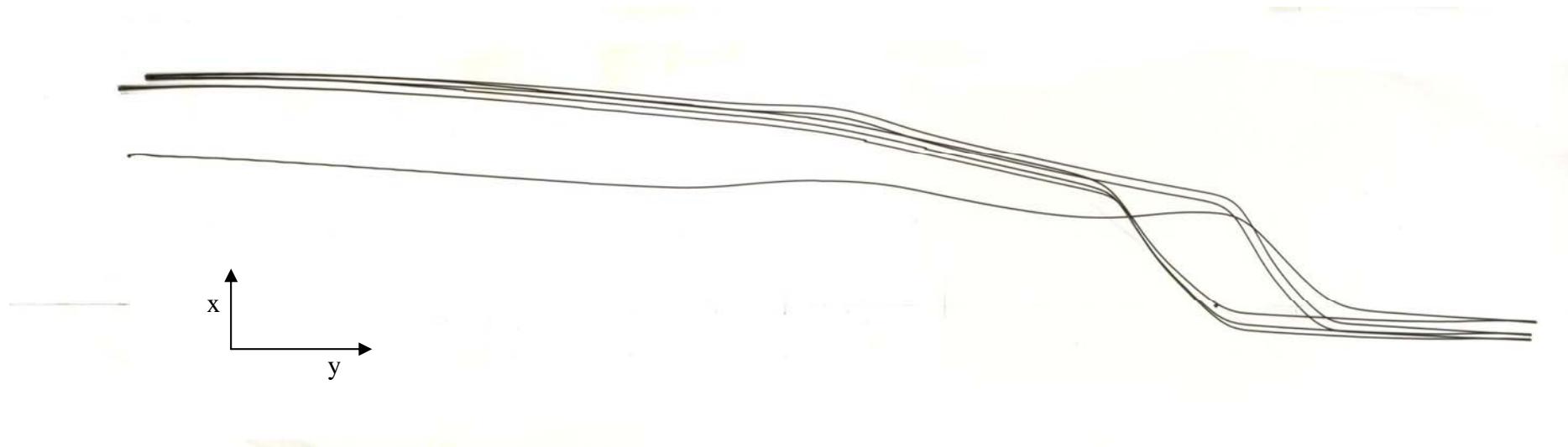


Fig. II.1 : Courbe dilatométrique de l'alliage W0

## CHAPITRE III

### CARACTERISATION INTRINSEQUE DES MATERIAUX UTILISES

#### III.1 : Microstructure et détermination des phases des alliages

Les alliages à l'état brut coulé ont fait l'objet d'une analyse de la microstructure par microscopie optique. L'attaque métallographique est réalisée au réactif suivant: 8% d'acide chlorhydrique (HCl) + 20 % d'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) durant 1 à 2 minutes.

L'aspect micrographique représenté par les figures III.1 et III.2, révèle une structure à gros grains avec des précipités de couleur blanche disposés en lamelles.

L'analyse des phases par la diffraction de RX montre que la matrice est formée de solutions solides de cobalt hexagonal (Co hc) et de cobalt cubique à faces centrées (Co cfc). Notons que le précipité intermétallique sigma ( $\sigma$ ) prévu par le diagramme d'équilibre binaire Co- Cr représenté par la figure III.3 n'a pu être décelé dans les diffractogrammes que nous avons réalisés.

#### III.2 : Influence du tungstène sur la microstructure :

##### III.2.1 : Détermination du taux de phase Co cfc

La phase Co cfc est toujours présente dans le cobalt et ses alliages. Elle est stable à hautes températures, et devient une phase résiduelle après refroidissement de l'alliage (c'est à dire à température ambiante).

La concentration de la phase Co cfc peut être augmentée par l'addition d'éléments dans le cobalt. A ce sujet, nous pouvons citer le travail de Didderrich et coll. [68] dans lequel, ils ont étudié l'effet d'addition d'éléments dans le cobalt pur sur la formation de la phase de cobalt cfc. Ils ont pu conclure que les éléments d'addition les plus favorables sont dans l'ordre décroissant Al, Nb, Ti, Fe, Zr, N, Ta, Cr et Ni. Le pourcentage de la phase Co cfc a été déterminé par la diffraction de rayons X en utilisant la relation suivante:

$$\% \text{ phase Co cfc} = \frac{I(200)}{I(200) + 0.45I(10\bar{1}1)} \times 100,$$

où  $I(200)$  et  $I(10\bar{1}1)$  sont respectivement, les intensités diffractées par les plans (200) et  $(10\bar{1}1)$  des phases cubique et hexagonale. Nous avons utilisé la relation précédente pour déterminer le pourcentage de la phase de cobalt cfc présente dans nos échantillons. Les résultats obtenus à partir de la figure III.4, sont respectivement de 4, 8 et 11 % de phase Co cfc pour W0, W4 et W8.

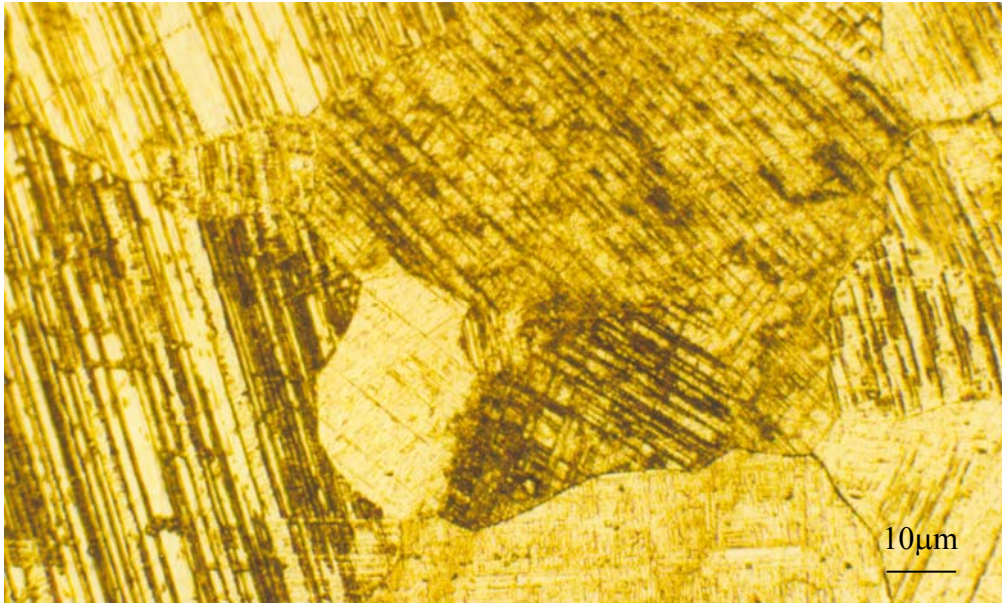


Fig. III.1 : Micrographie optique de l'alliage W0.

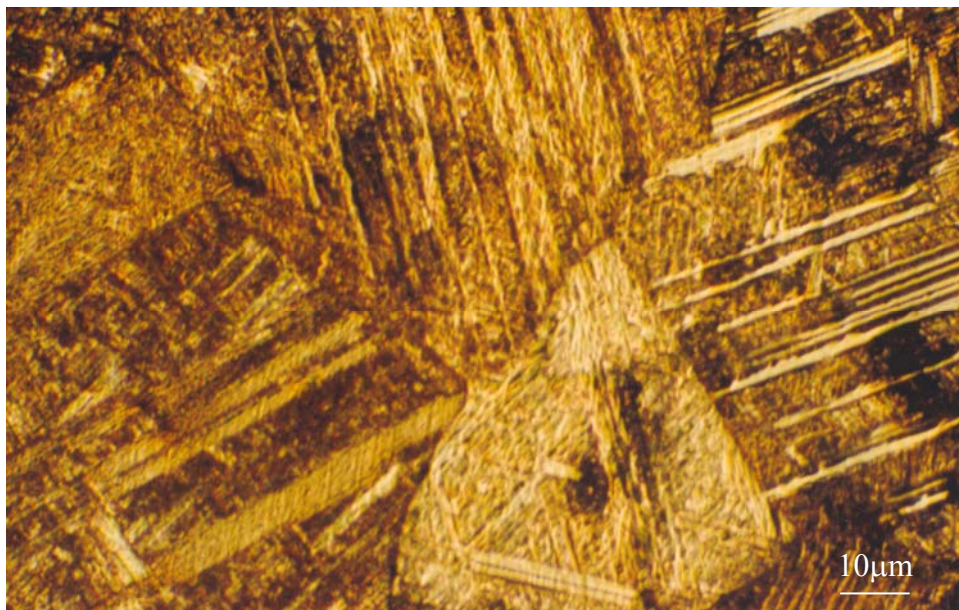


Fig. III.2 : Micrographie optique de l'alliage W8.

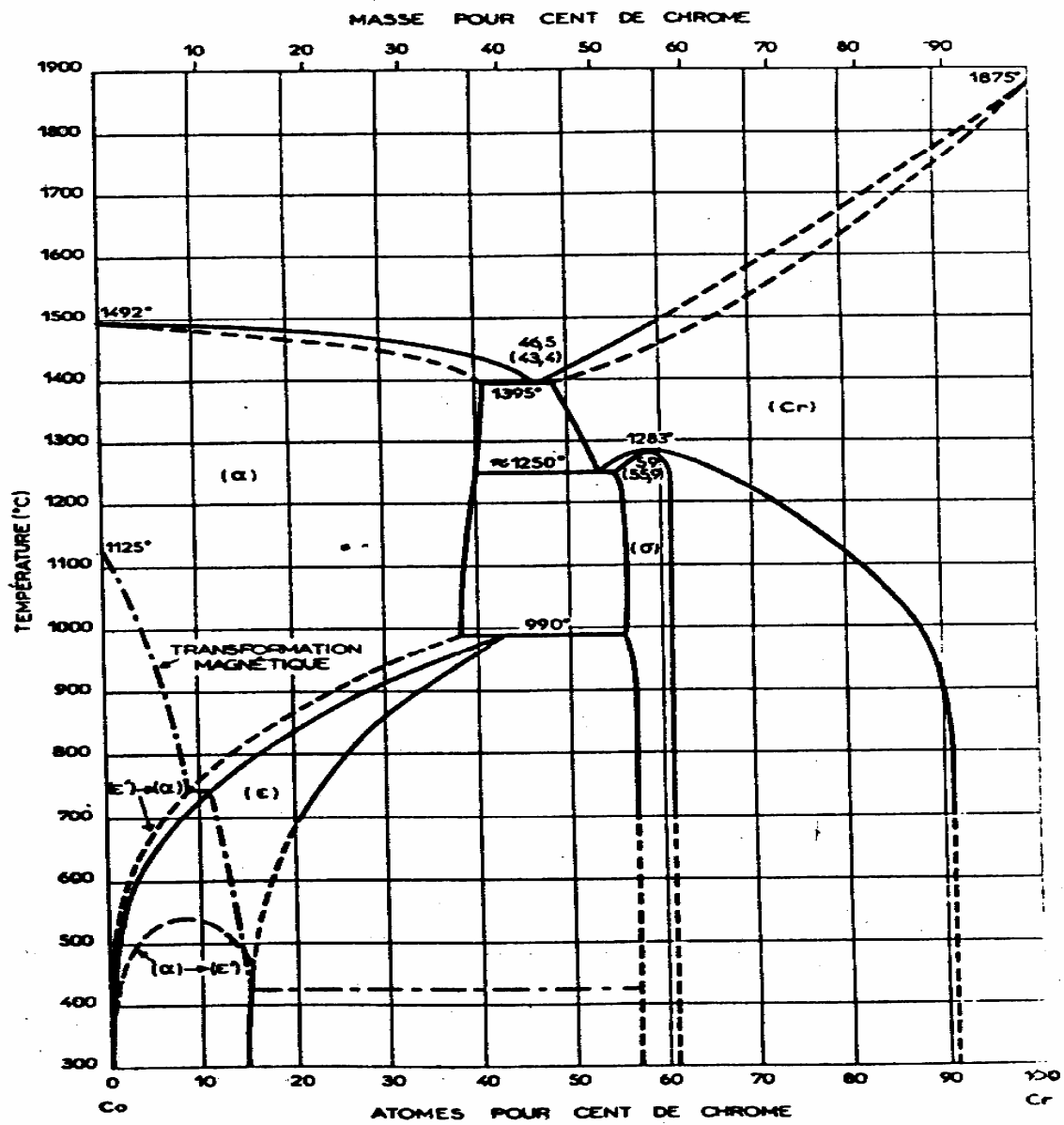


Fig. III.3 : Diagramme d'équilibre du système Co-Cr

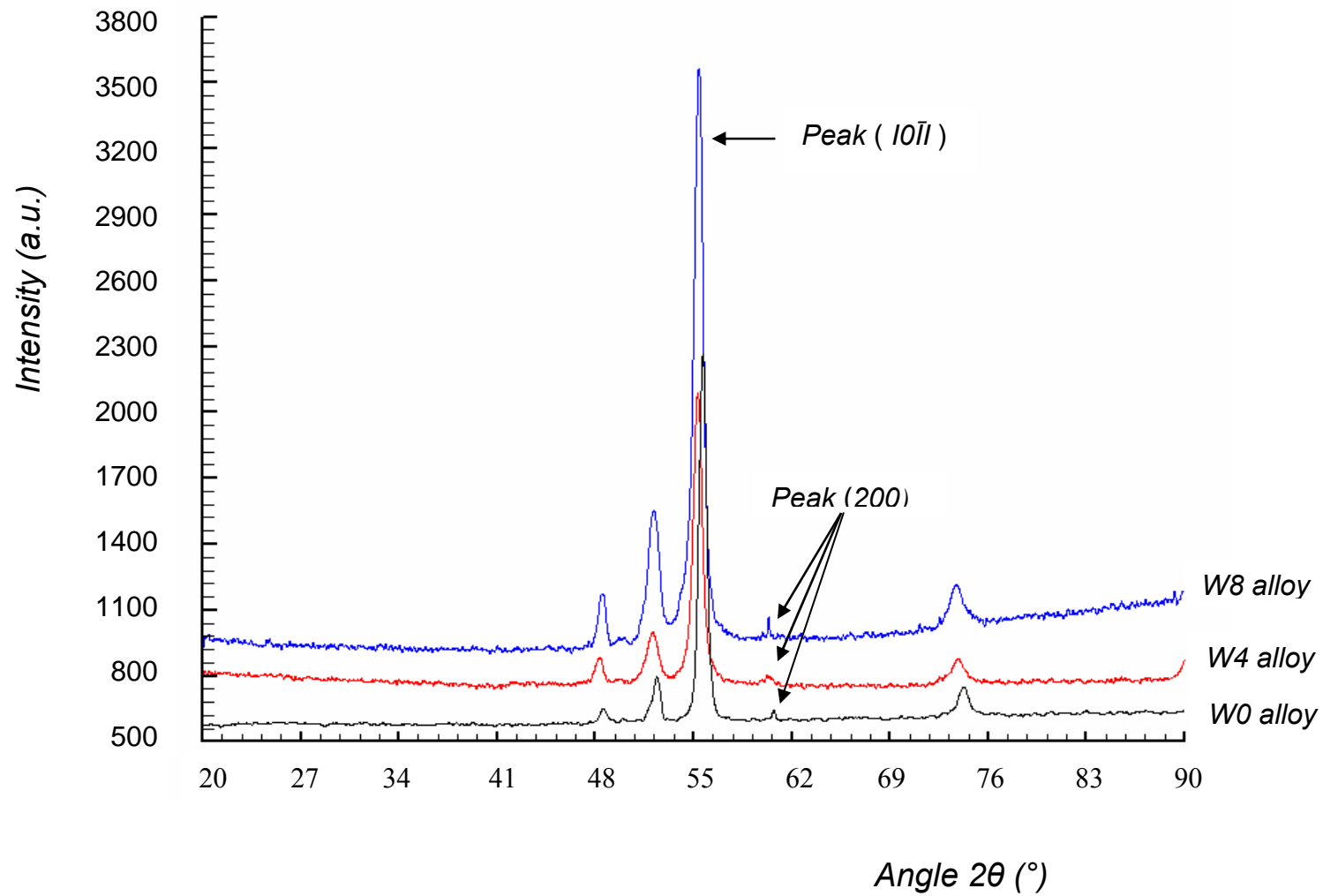


Fig.III.4 : Spectres de diffraction de RX des alliages étudiés

### III.2.2: Détermination des phases par MET

Une analyse par microscopie électronique à transmission a été entreprise pour permettre une meilleure identification des phases présentes .

L'analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée sur des échantillons sous forme de disque de 3 mm de diamètre, après amincissement par polissage électrolytique dans une solution de 10 % d'acide perchlorique + 20 % d'éthanol + 70 % de butanol en volume, à une température se situant entre -20 et -30 °C et sous un potentiel de 30 V. Les échantillons ont été examinés sur un microscope Philips EM 300 fonctionnant à 100 KV.

L'observation des lames minces par MET révèle que pour l'état brut de coulée, la matrice de l'alliage W0 est formée essentiellement d'une solution solide de cobalt hexagonal (figure III.5).

La figure III.6.a représentant la micrographie, en champ clair, du même alliage montre la présence de précipités lamellaires ainsi que des défauts d'empilement. La diffraction électronique correspondant à cette image est donnée par la figure III.6. b. Elle renferme en plus des taches de diffraction du Cobalt hexagonal, d'autres taches d'une solution solide de cobalt cubique à faces centrées (cfc) et d'un composé intermétallique Co-Cr de structure tétragonale, appelé phase sigma. Des résultats semblables ont été obtenus dans le cas des alliages Co-Cr chirurgicaux ayant subi des traitements thermiques aux températures de 1180 à 1300°C [69]. Il faut noter que nous n'avons pas pu obtenir des diagrammes de diffraction électronique montrant seulement la phase sigma ou la solution solide de Cobalt cfc. Ceci est probablement dû aux faibles concentrations de ces deux phases présentes dans l'alliage.

La diffraction électronique des alliages W4 et W8 révèle l'existence des mêmes phases que dans l'alliage W0. Cependant, les diffractions électroniques des phases sigma et de Co fcc ont pu être obtenues séparément de la matrice Cobalt hexagonal. Ainsi, la figure III.7 montre le diagramme de diffraction électronique renfermant uniquement les taches spécifiques à la phase sigma se présentant sous forme de bandes comme l'illustre le fond noir (figure III.8) (zones claires) formé à partir de l'une de ces taches. La diffraction électronique de la phase de Co cfc est donnée par la figure III.9. En comparant ces résultats à ceux de l'alliage W0, nous pouvons dire que l'augmentation de la teneur en tungstène dans l'alliage augmente à la fois les proportions des phases sigma et de Co cfc.

Aussi, nous nous sommes intéressés à l'effet du tungstène sur la densité des défauts présents dans nos alliages. Les figures III.10.a, b et c représentent les micrographies en fond clair prises au même grossissement des alliages W0, W4 et W8.

Nous observons que, plus la teneur en tungstène est grande dans l'alliage, plus la concentration des défauts d'empilement diminue. En effet, le même comportement a été observé dans le cas de l'addition du nickel dans les alliages Co-Cr-Mo, qui sont utilisés pour des implants chirurgicaux [70]. Généralement, les implants chirurgicaux et les alliages dentaires contiennent un pourcentage de carbone autour de 1 %. Par conséquent, la matrice de ces alliages contient beaucoup de types de carbures comme MC,  $M_7C_3$ ,  $M_{23}C_6$  et  $M_6C$  [71-73]. Cependant, dans les alliages pour la liaison céramique/métal, le carbone est un élément résiduel, ce qui explique le fait que les carbures n'aient pas été détectés dans nos alliages.

Dans cette étude, nous avons montré le rôle significatif du tungstène sur l'état microstructural des alliages Co-Cr. En effet, l'addition du tungstène a conduit à :

- une augmentation de la concentration des phases sigma et de Co cfc.
- une diminution de la densité de défauts d'empilement.



Figure. III. 5 : Diffraction électronique de la matrice de l'alliage de W0

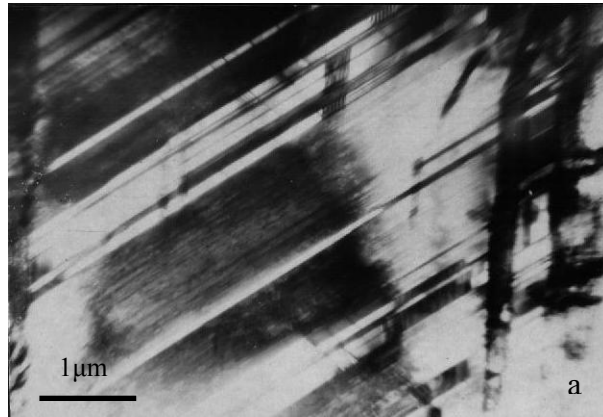


Figure III.6.a : Micrographie en fond clair montrant la microstructure de l'alliage W0

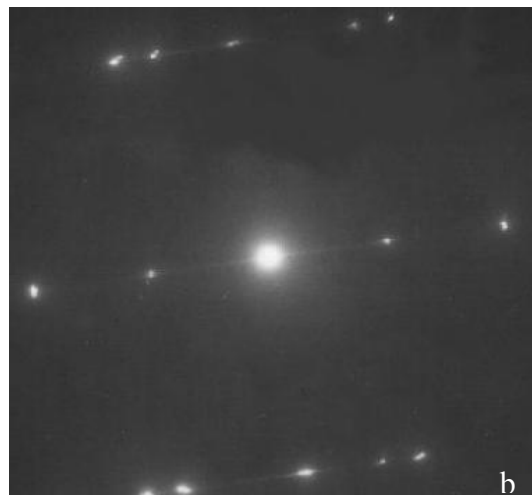


Figure III.6.b : Diffraction électronique associée





Figure III.7 : Diffraction électronique montrant seulement les taches de la phase sigma

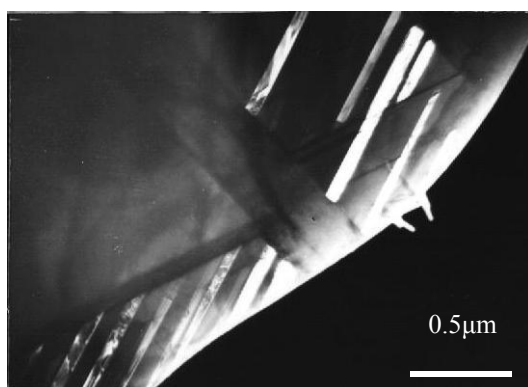


Figure III.8 : Micrographie en fond noir de la phase sigma



Figure III.9 : Diffraction électronique correspondant à la phase Co fcc

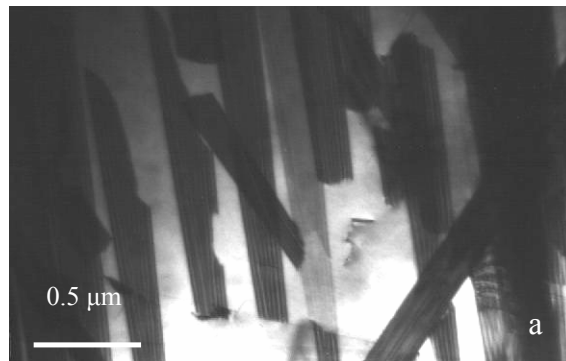
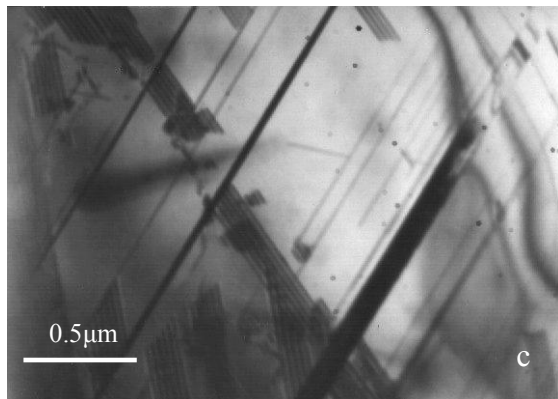
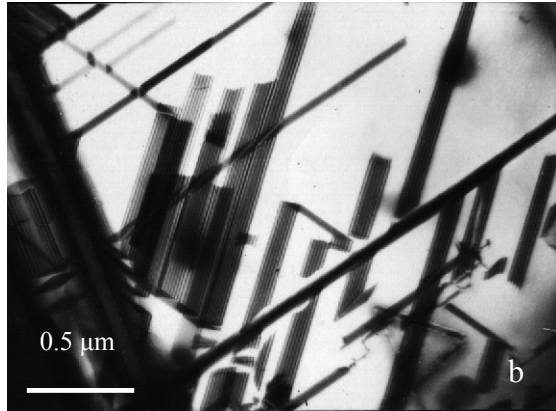


Figure III.10: Micrographie en fond clair montrant la concentration des défauts dans :

- a) W0
- b) W4
- c) W8



### **III.2 : Etude dilatométrique des matériaux utilisés**

Dans la liaison céramique-métal , on accorde une grande importance à l'harmonisation des coefficients de dilatation/contraction de la céramique et de l'alliage. En effet, on remarque en pratique des fracturations au niveau de la céramique en fin de cuisson, si les coefficients de dilatation présentent une différence notable.

Pour pouvoir comparer les coefficients de dilatation des céramiques à ceux des alliages métalliques et par suite évaluer les contraintes résiduelles au niveau de l'interface céramique-métal, nous avons étudié la dilatation de la céramique seule et modifiée par l'oxyde de cobalt avec des teneurs de 10, 30 et 50 % . Il faut souligner que cet oxyde intervient dans de la liaison entre la céramique et l'alliage. Pour cela, nous avons élaboré des barrettes de (3x2x51) mm avec la céramique industrielle VITA (type VMK 68). Ces barrettes ont été précuites à 700 °C durant 5 minutes, avant de subir l'analyse dilatométrique qui s'est faite en trois cycles (cycle : montée en température jusqu'à 750 °C sans maintien avec une vitesse relativement faible de 200°C/h, puis refroidissement avec la même vitesse que celle du chauffage jusqu'à la température ambiante avec maintien d'une heure. Les alliages étudiés sont aussi des barrettes de formes parallélépipédiques de longueur 51 mm.

#### **III.2.1 : Evolution dilatométrique de la céramique**

On voit nettement sur la figure III.11, que l'addition de CoO entraîne une diminution du coefficient de dilatation vrai dans le domaine 550°C – 300°C. De plus, l'oxyde de cobalt déplace la température de ramollissement de la céramique de 550°C à 450°C et ceci pour toutes les teneurs ajoutées.

La différence des coefficients de contraction est presque constante au dessous de 250°C et elle vaut  $2 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ .

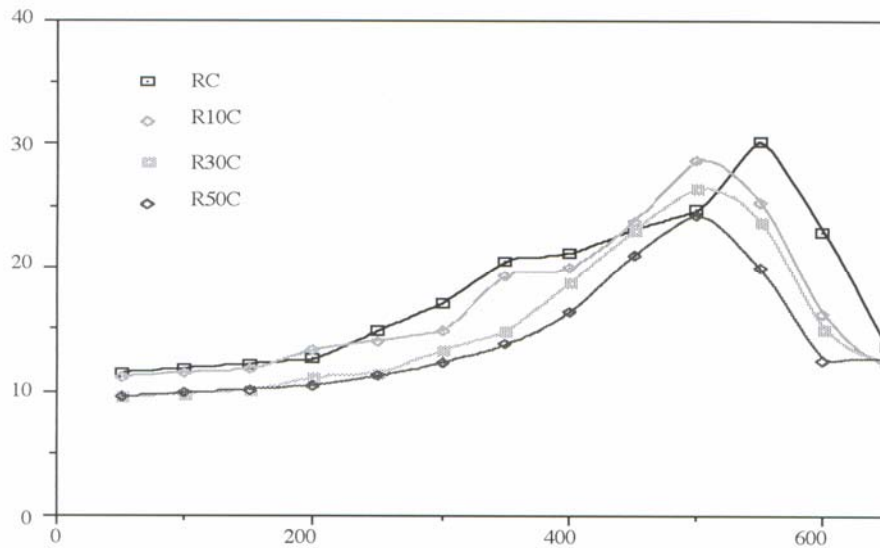


Fig.III.11 : Coefficients de contraction de la céramique modifiée avec l'oxyde CoO.

### III.2.2 : Influence du tungstène sur la dilatation des alliages

Les courbes dilatométriques des alliages représentées par les figures III.12 et III.13 montrent que l'addition du tungstène influence peu le coefficient de dilatation des alliages base Co-Cr. Cependant, il retarde la transformation HC  $\rightarrow$  CFC ( $\epsilon \rightarrow \alpha$ ) de 50°C (750°C pour W0 et 800 °C pour W4 et W8). La transformation inverse s'effectue avec une hystérèse de 50°C lors du refroidissement.

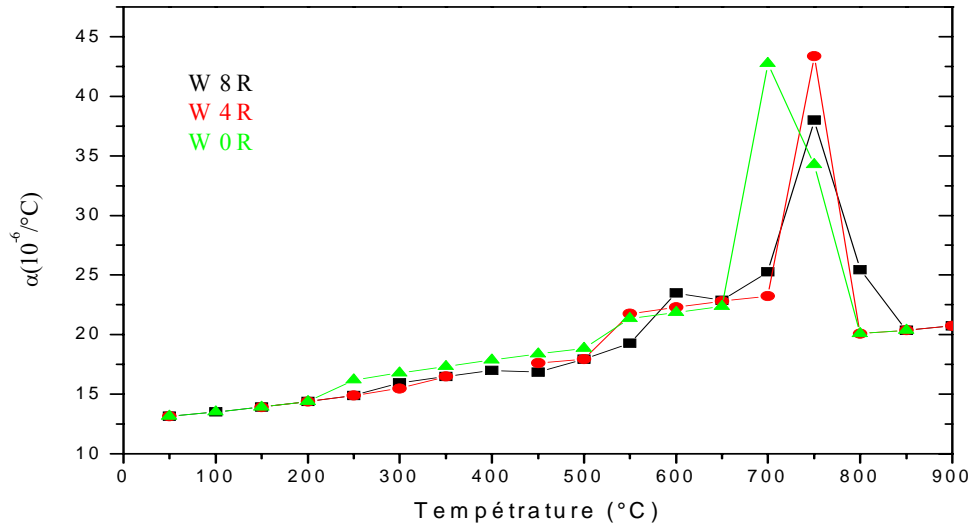


Fig.III.12 : Coefficients de contraction vrais des alliages étudiés.

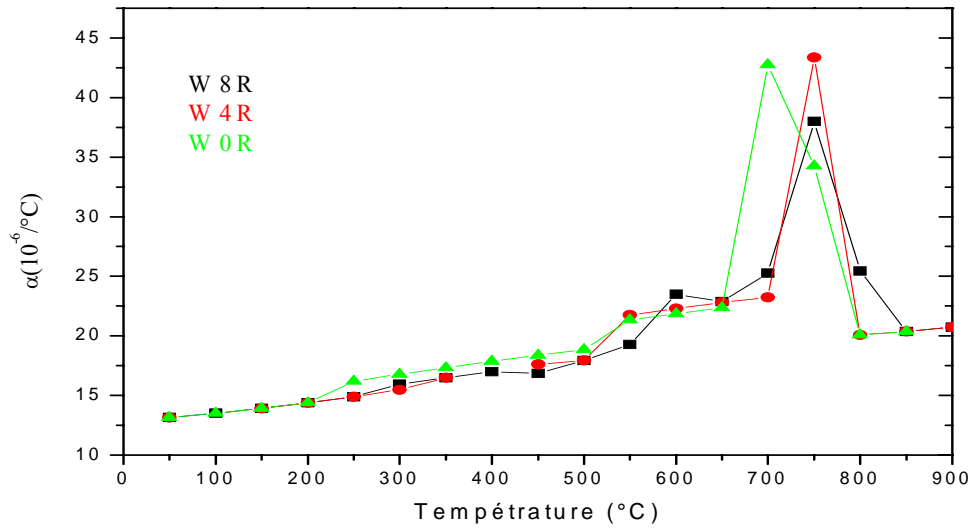


Fig.III.13 : Coefficients de contraction vrais des alliages étudiés.

### III.2.3 : Discussion

En représentant sur le même graphe les courbes dilatométriques des alliages et celles de la céramique seule et modifiée par l'oxyde de cobalt, on observe qu'au dessous de 250°C, les coefficients de contraction des céramiques seule et modifiée sont inférieurs à ceux des alliages ce qui met à priori la céramique dans un cas favorable de compression.

L'écart entre les coefficients de contraction des alliages et la céramique est approximativement égal à  $1.5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Or, d'après de nombreux auteurs, un écart de cet ordre est nécessaire pour une bonne compatibilité dilatométrique du couple céramique –métal. Cependant, la céramique modifiée avec l'oxyde de cobalt présente un écart des coefficients de contraction de l'ordre de  $3.5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  (ce qui mettra la céramique en compression) trop grand qui pourrait engendrer un détachement de la céramique par la présence de trop fortes contraintes de compression. En se basant sur ce seul critère pour estimer la qualité de la liaison céramique-métal, on peut dire que l'état brut des alliages se comporterait mieux que l'état préoxydé vis à vis de la céramique.

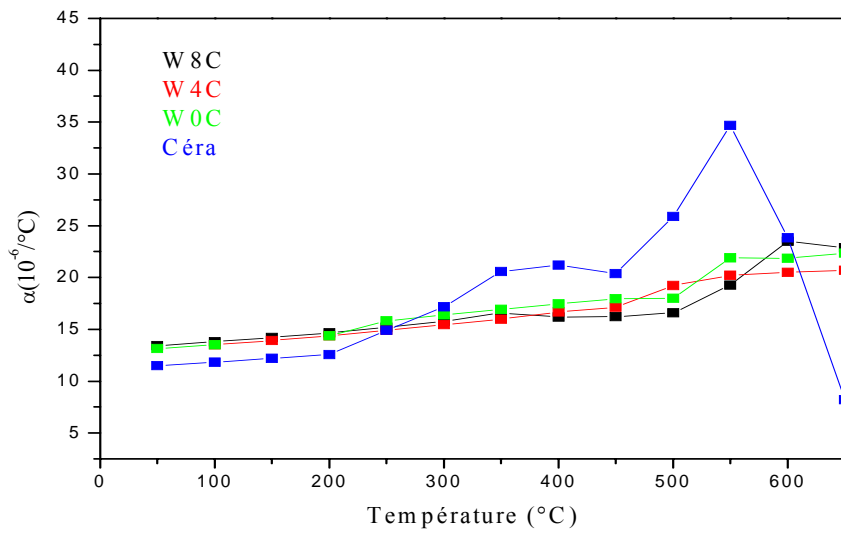


Fig.III.14 : Comparaison entre les coefficients de dilatation des alliages et de la céramique

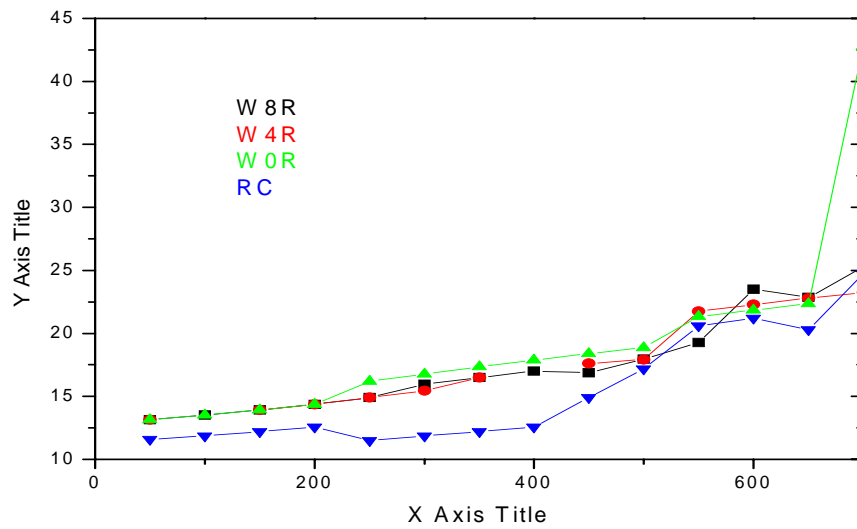


Fig.III.14 : Comparaison entre les coefficients de contraction des alliages et de la céramique.



# CHAPITRE IV

## COMPORTEMENT A CHAUD DES ALLIAGES

### IV.1 : Morphologie des couches d'oxydes

Des coupes transversales d'échantillons oxydés (pour des temps allant de 30 minutes à 2 h aux températures 950, 1000 et 1050°C) ont été examinées par microscopies optique et électronique à balayage. Ceci nous a permis d'identifier la morphologie des couches oxydées est la même pour les trois alliages W0, W4, et W8 à différentes températures. Elle correspondant à deux couches bien distinctes contenant des porosités et sensiblement de même épaisseur (Figure IV.1).

- une couche interne stratifiée
- une couche externe de structure colonnaire.

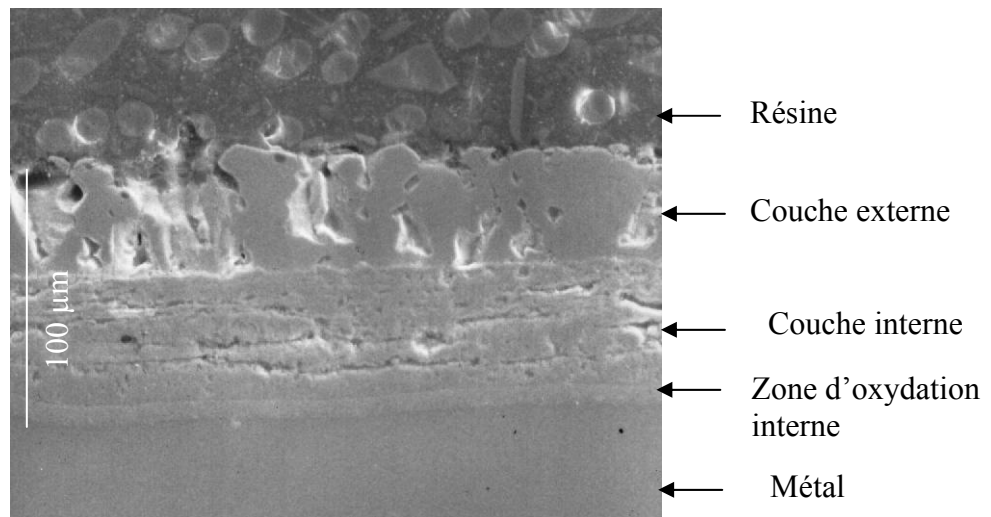


Fig. IV.1: Image électronique d'une coupe perpendiculaire de l'alliage W0 oxydé à 950 °C durant 4 heures.

Les pores de la couche externe présentent des formes géométriques bien définies, essentiellement des triangles dont les sommets sont dirigés vers l'interface oxyde-air (Figure IV.2). Ceci est peut être le résultat à la déformation plastique due à la présence de contraintes dans cette couche. Par contre, ceux de la couche interne ont des formes irrégulières :

- des petits pores distribués régulièrement.
- des pores plus grands, qui coalescent parfois pour donner des formes linéaires (microfissures). Ces microfissures se forment préférentiellement au voisinage de l'interface des couches externe/interne et sont parallèles à la face oxydée.

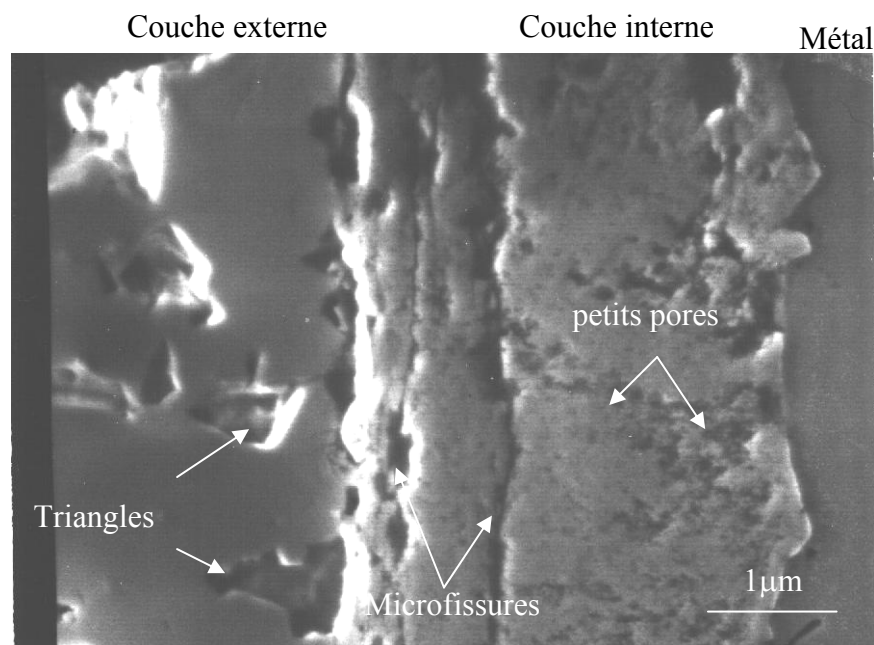


Fig. IV.2 : Image électronique montrant la porosité dans les couches d'oxydes de l'alliage W0 oxydé durant 2 heures à 1050°C.

Notons que cette dernière structure a été observée par J. Paidassi et al. [74], sur des échantillons oxydés de cobalt pur à des températures entre 900 et 1100 °C. Elle est caractéristique du processus contribuant à la croissance des grains d'oxyde, qui correspond plus exactement à l'apport de matière arrivant, à chaque instant, à l'intérieur du volume du grain dû au courant de diffusion ; Il en résulte une croissance de grains d'oxyde dans la direction de diffusion

## **IV.2 : Caractérisation des couches d'oxydes**

Les analyses par spectrographie à décharge lumineuse des trois alliages oxydés ( W0, W4 et W8) pour des temps d'oxydation de 30 , 60, 90 et 120, ont permis de mettre en évidence la ségrégation vers la surface du cobalt dans tous les cas ( quel que soient le temps et la température d'oxydation ) sur une profondeur qui dépend du temps et de la température d'oxydation . Le profil de concentration de l'oxygène évolue également dans la même zone ségrégée.

Au-delà de cette profondeur, nous détectons la présence du chrome, du cobalt, de l'oxygène et du tungstène pour les alliages W4 et W8. Les figures IV.3. a, b ,c et IV.4.a, b, c représentant respectivement les profils de concentration des éléments Co, Cr, W et oxygène dans les couches d'oxydes des alliages traités à 1000°C durant 2 heures et 1050°C pendant 1 heure, montrent que:

- l'oxyde qui se forme en surface est l'oxyde de cobalt
- dans les mêmes conditions (temps et température d'oxydation), l'épaisseur des couches d'oxydes diminue avec l'augmentation de la teneur en tungstène.

La diffraction de RX classique sur des échantillons oxydés montre que l'oxyde en surface est le monoxyde de cobalt (CoO). La diffraction des RX rasants a été utilisée par caractériser la couche interne qui se compose d'une matrice spinelle de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$ . Le spectre de diffraction rasante de l'alliage W0 oxydé à 1000°C est représenté par la figure IV.5.

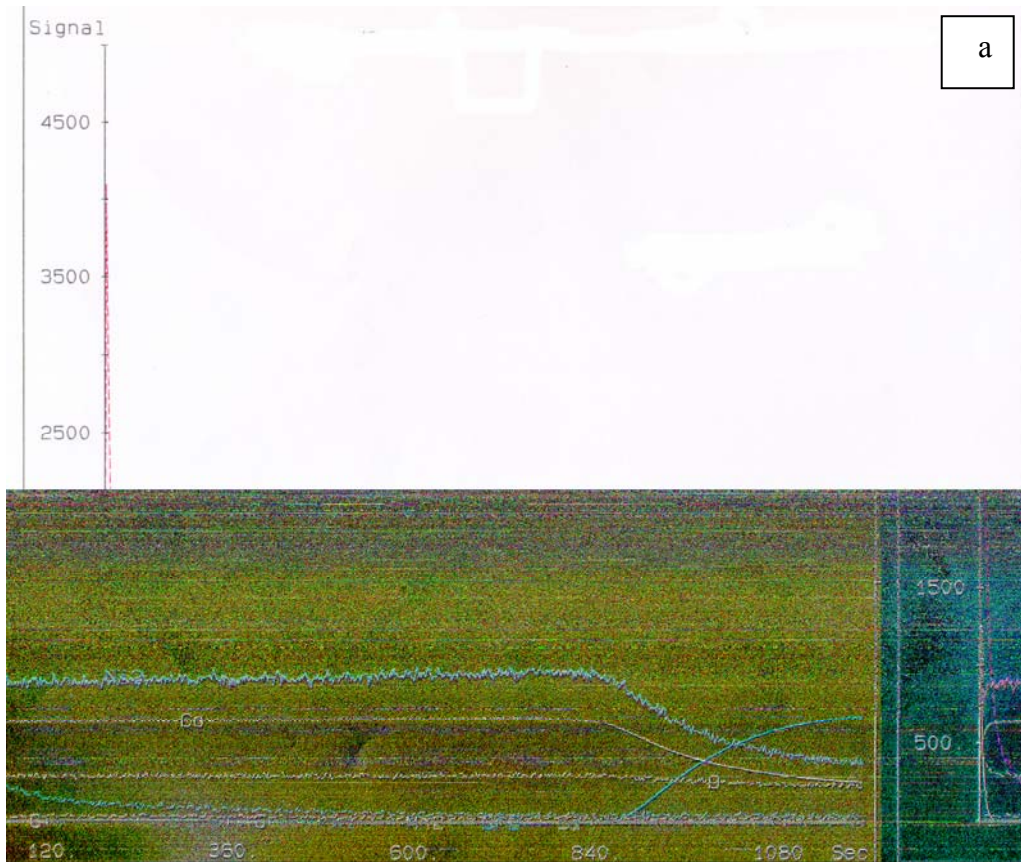
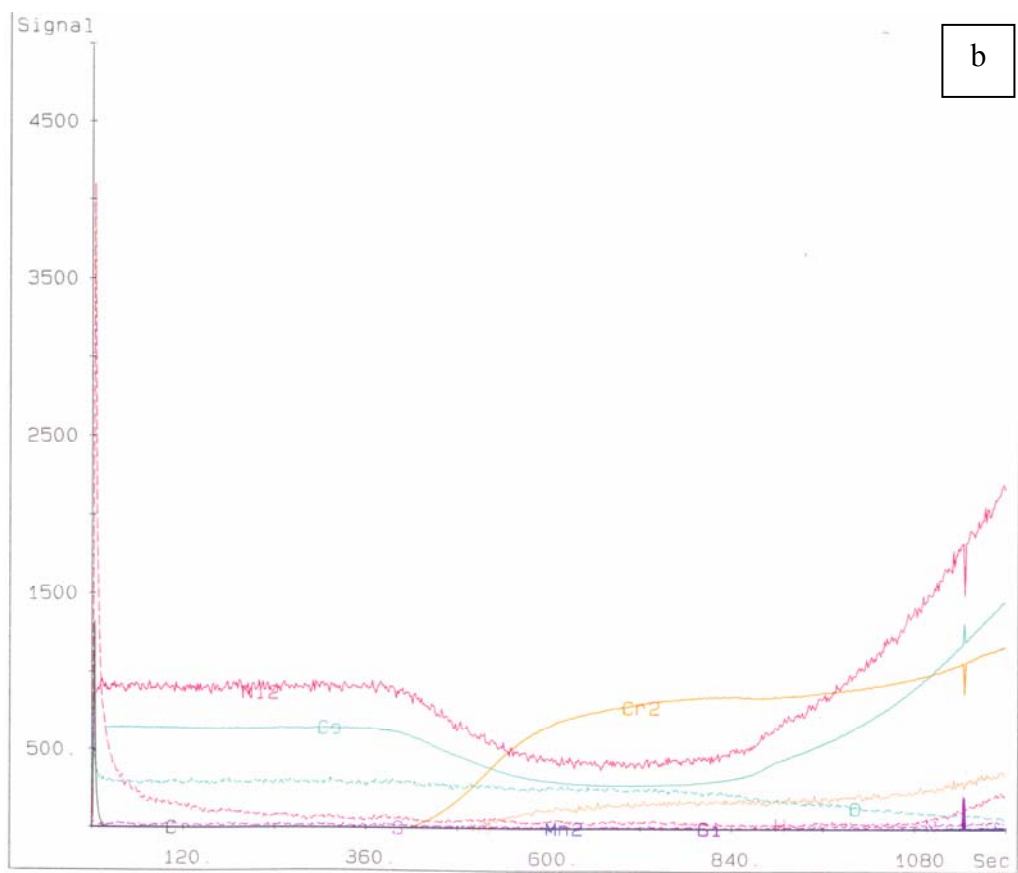
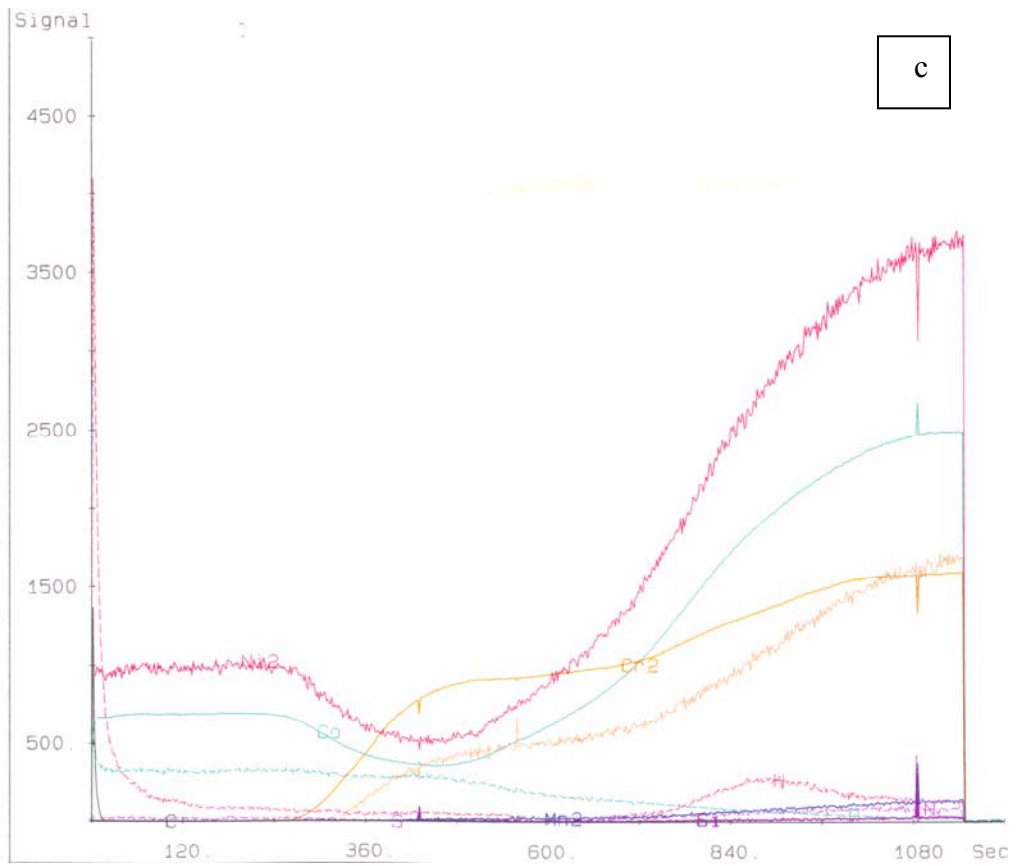


fig. IV.3 : Profil de concentration des éléments d'alliages et de l'oxygène dans les échantillons oxydés à 1000° C durant 2 heures :

- a) W0
- b) W4
- c) W8



b



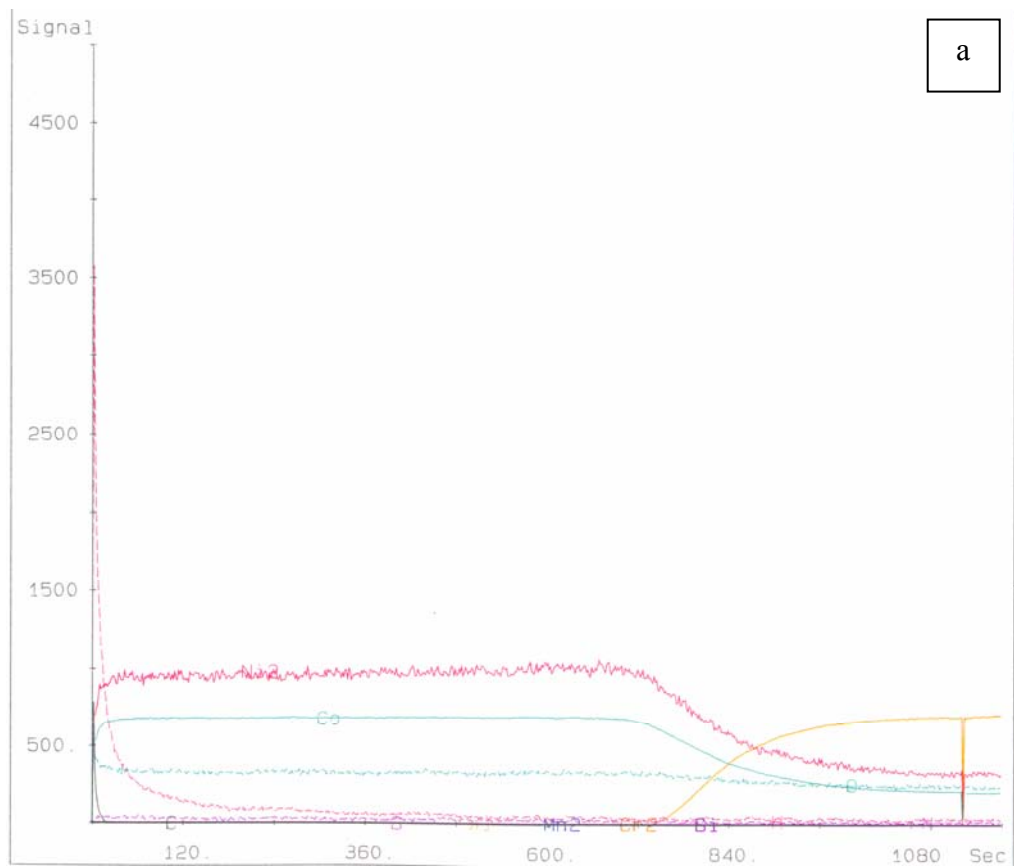
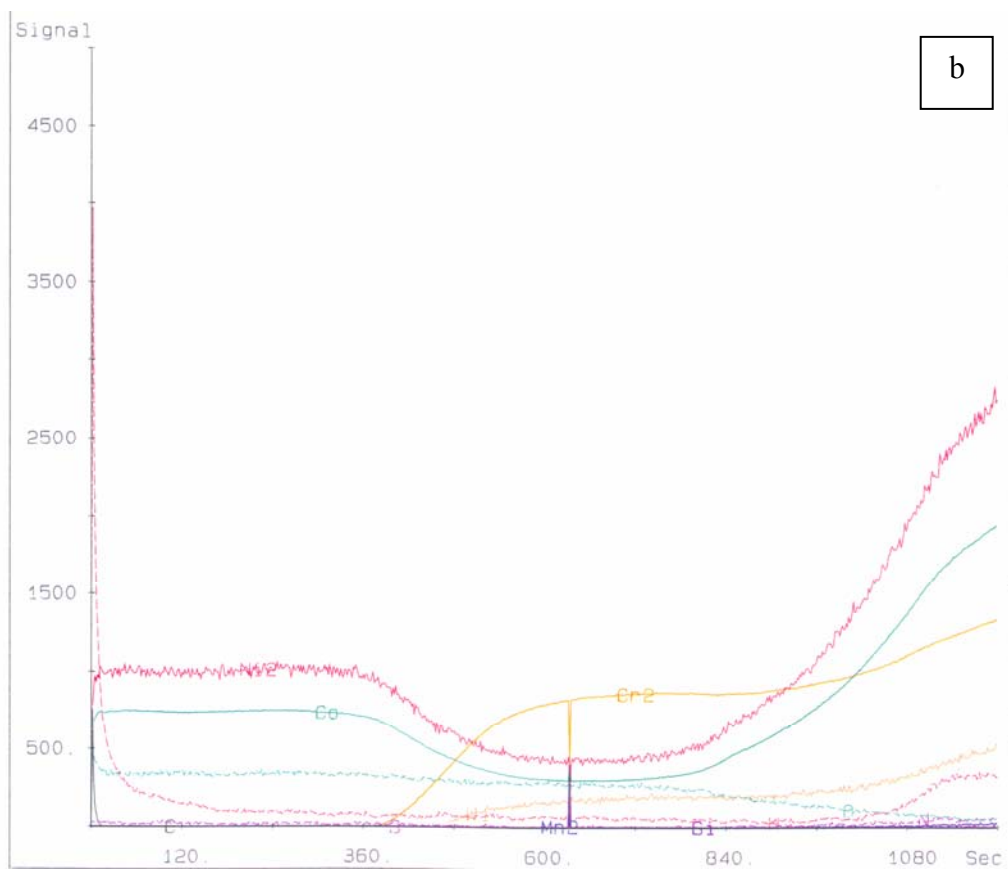
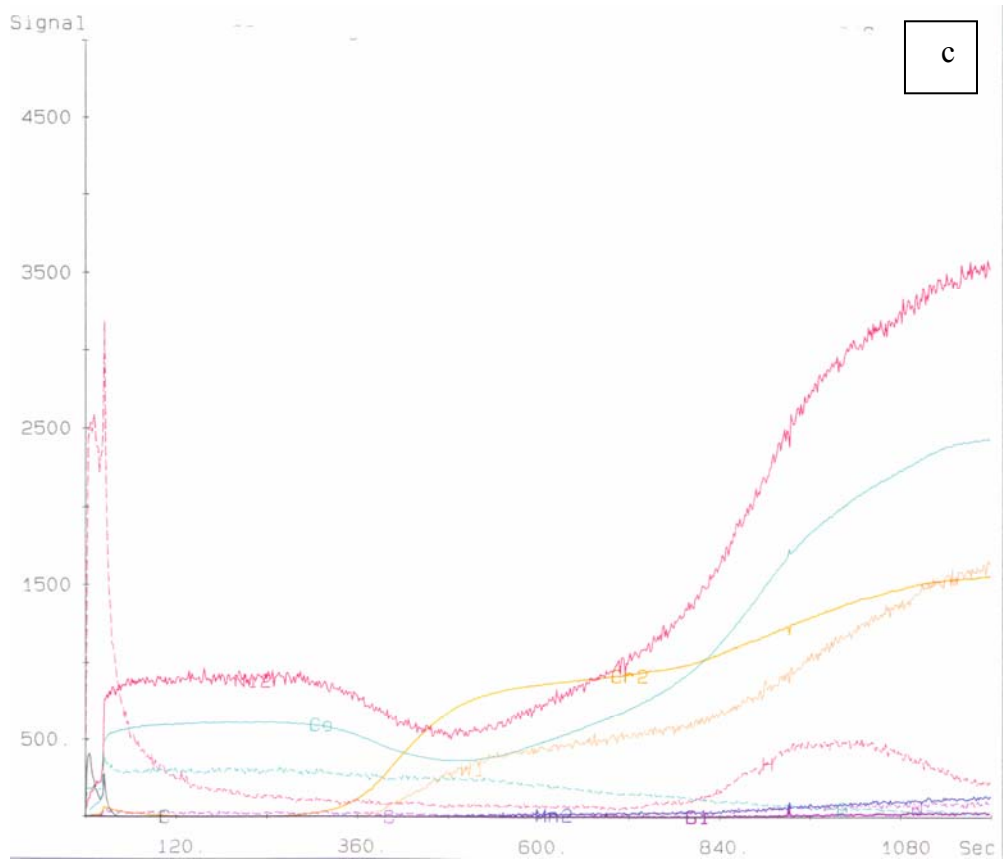


fig. IV.4 : Profil de concentration des éléments d'alliages et de l'oxygène dans les alliages oxydés à 1050° C durant 1 heure :

- a) W0
- b) W4
- c) W8







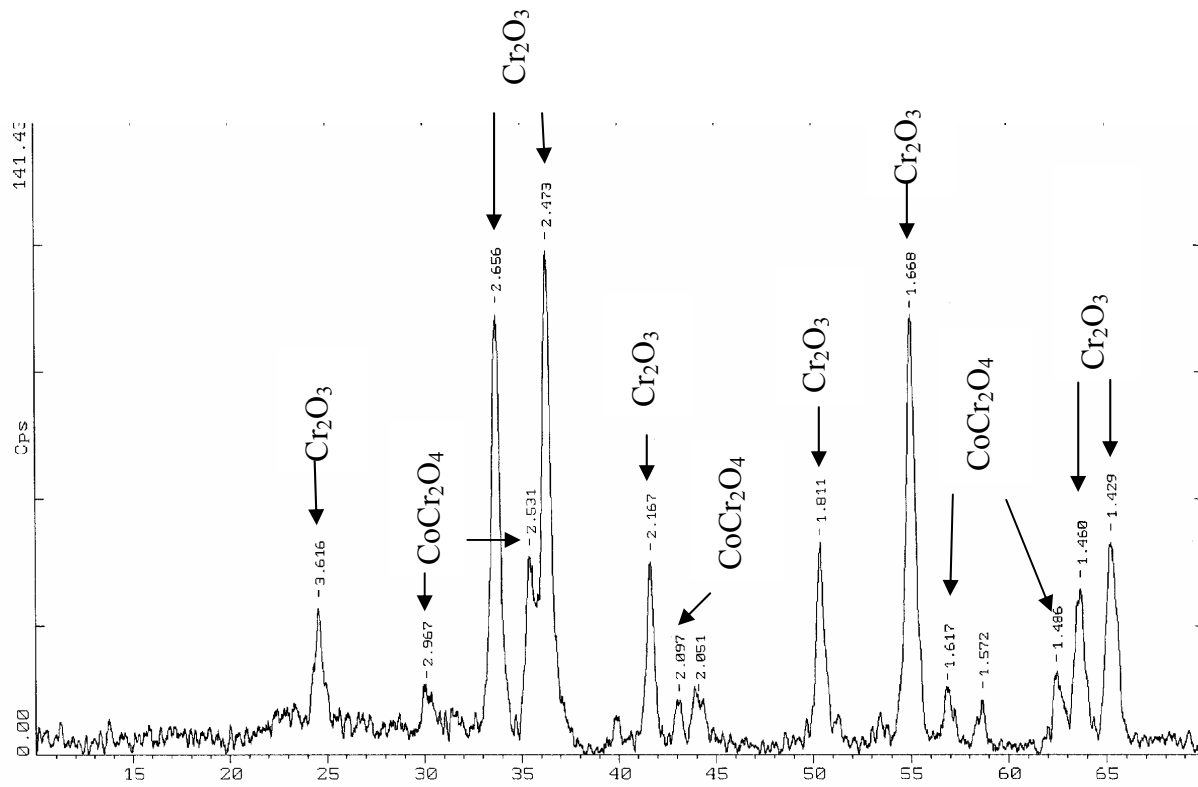


Fig. IV.5 : Diagramme de diffraction rasante de la couche d'oxyde interne formée sur l'alliage W0.

En outre, l'analyse des couches d'oxydes à la microsonde montre que la couche externe contient pratiquement de CoO pur pour tous les alliages étudiés (la teneur en chrome est constante et est égale à la limite de la détection de la sonde). Les résultats des analyses sont regroupés dans le tableau IV.1.

Alliage	Elément (% en poids)	Métal	Couche interne	Couche externe
W0	Co	80.0	36.6	79.3
	Cr	19.8	34.9	00.2
	W	--	--	--
	O	--	28.5	20.5
W4	Co	76.0	33.7	79.7
	Cr	19.7	31.9	00.3
	W	04.3	05.5	00.2
	O	--	28.9	19.8
W8	Co	70.0	24.9	76.8
	Cr	22.2	29.5	00.3
	W	07.8	09.1	00.2
	O	--	36.5	22.7

Tab. IV.1 : Analyse chimique des couches d'oxydes formées sur les alliages oxydés à 1000°C durant 2 heures.

Pour les alliages W0 et W4, l'oxyde CoO est en excès de métal. Par contre, l'oxyde CoO est en excès d'oxygène dans l'alliage W8.

La présence d'une grande quantité d'oxyde de cobalt pur dans la couche externe montre que le cobalt est transporté à travers toute la couche d'oxyde vers la surface de l'alliage.

Pour vérifier que le phénomène de transport de matière s'effectue continuellement durant l'oxydation, le rapport des épaisseurs des couches interne/externe en fonction du temps d'oxydation à différentes températures 950, 1000 et 1000 °C a été mesuré. Ce rapport est pratiquement constant et avoisine l'unité. Les figures IV. 6. a, b, c, d et e montrent respectivement l'image électronique et la distribution des éléments Co, Cr, W et oxygène



a. Image électronique

b. Image X du cobalt

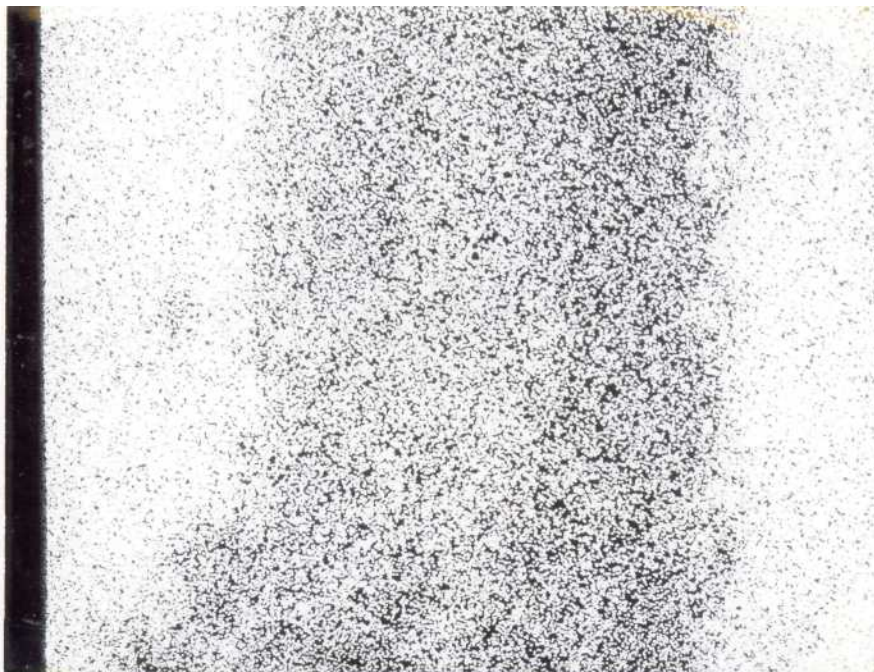
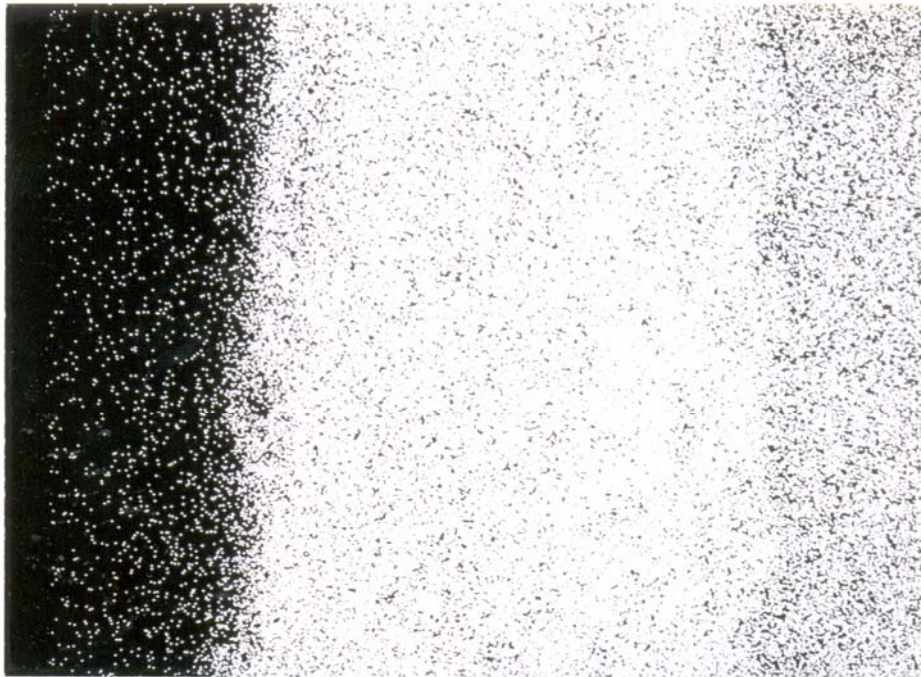


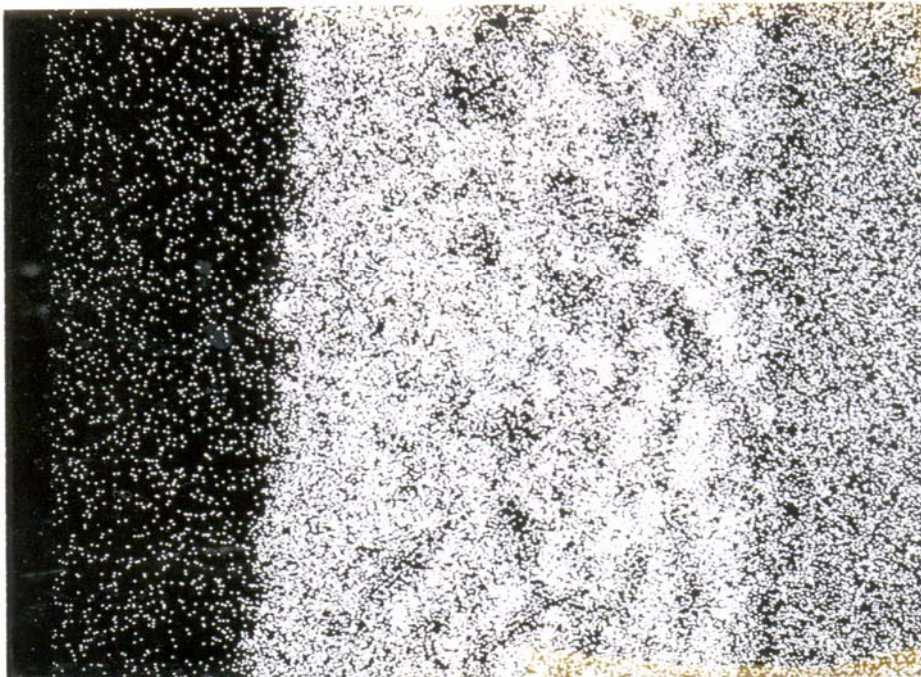
Fig. IV.6 : Distribution des éléments dans les couches d'oxydes





c. ImageX du Chrome

d. Image X du tungstène





e. Image X de l'oxygène

dans les couches d'oxydes des échantillons W0, W4 et W8. Il est nécessaire d'indiquer la présence du tungstène sous forme oxydée dans la couche interne des alliages W4 et W8, qui a été détectée par spectrographie à décharge lumineuse et microanalyse (voir tableau IV.1).

Notons que la structure double couche de nos alliages a été observée sur d'autres alliages binaires notamment : Ni - Cr [75] et Co-Ta [76], avec la formation dans la couche interne d'oxyde spinelle respectivement du  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  et  $\text{CoTa}_2\text{O}_4$ .



### IV.3 : Cinétique d'oxydation

Dans cette étude, des échantillons de différentes dimensions (forme parallélépipédique) ont été initialement polis avec du papier abrasif jusqu'au grade 1200. L'oxydation des échantillons a été effectuée aux températures 950, 1000 et 1050 °C, température de céramisation des applications dentaires. Les tests d'oxydation ont été réalisés dans un four « Adamel » sous air. Les gains de poids ont été mesurés à l'aide d'une balance précision.

Les figures IV.7. a, b et c représentent les gains de poids des alliages en fonction de la racine carrée du temps d'oxydation respectivement à  $T = 950, 1000$  et  $1050$  °C. Il faut noter que le temps d'oxydation maximal est de 2h, car au-delà de ce temps, un léger écaillage de l'oxyde superficiel commence à se manifester (surtout à 1050 °C).

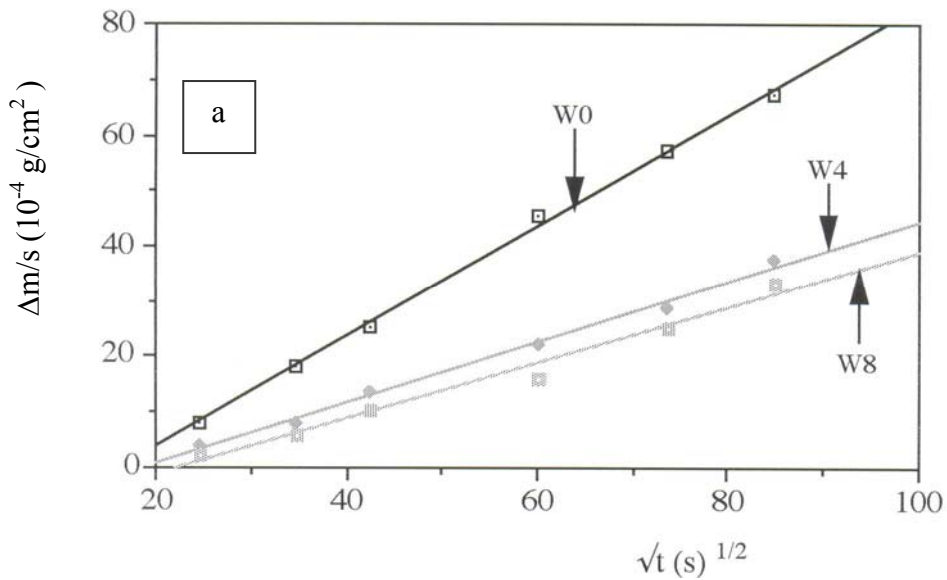
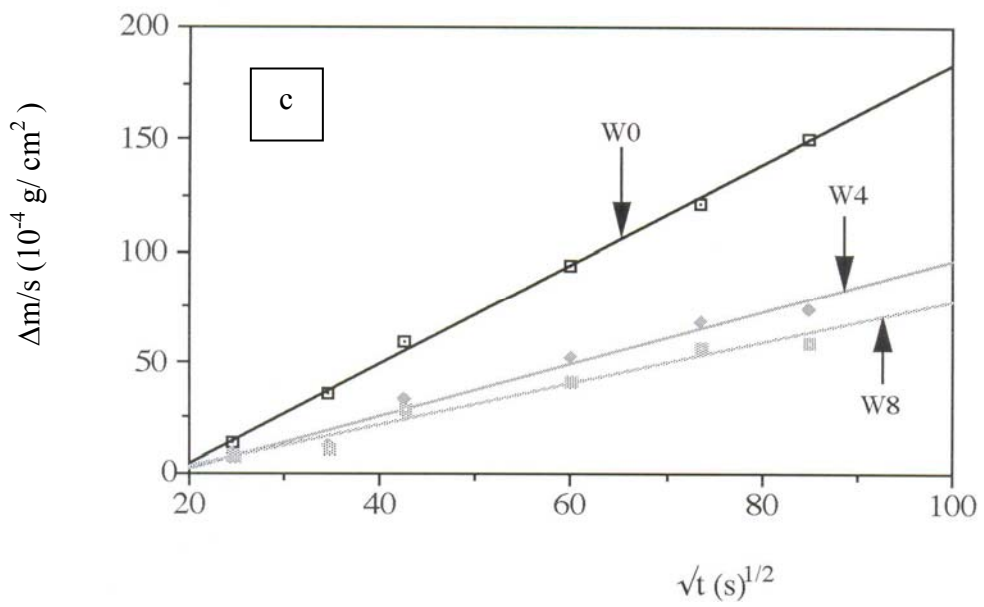
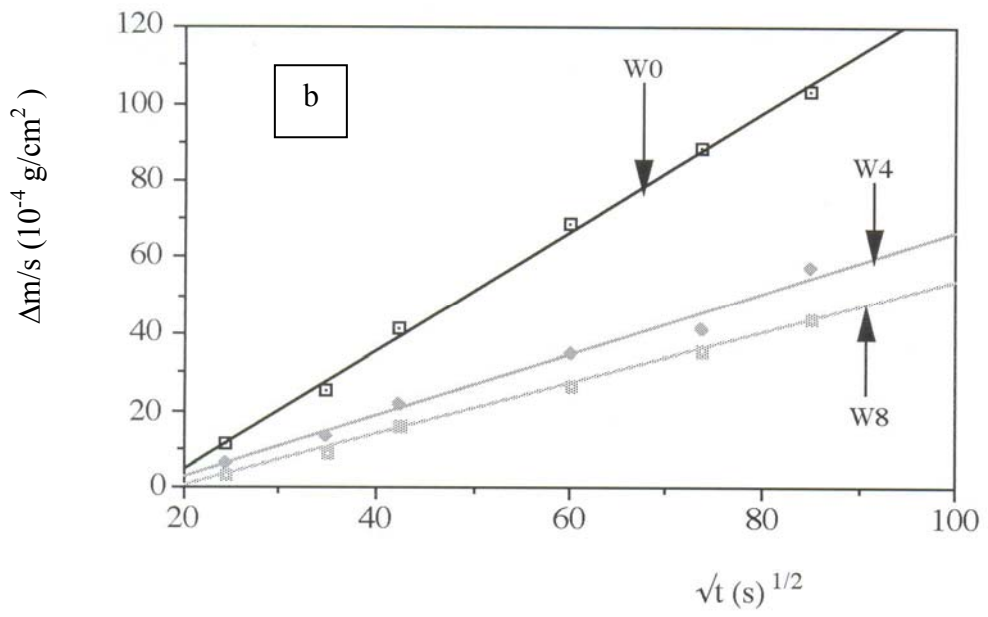


Fig. IV.7 : Gains de poids des alliages étudiés :

- a)  $T = 950$  °C
- b)  $T = 1000$  °C
- c)  $T = 1050$  °C





Les courbes obtenues sont conformes à une loi d'oxydation sensiblement parabolique et les constantes de vitesse d'oxydation correspondantes sont données dans le tableau IV.2.

Température ( °C )	K <sub>p</sub> (10 <sup>-11</sup> g <sup>2</sup> cm <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )		
	W0	W4	W8
950	984	300	249
1000	2402	640	477
1050	4959	1349	846

Tab. IV.2 : Valeurs des constantes de vitesse des alliages étudiés.

La figure IV.8, représente le logarithme de K<sub>p</sub> en fonction de l'inverse de la température absolue. On remarque une évolution linéaire de type Arrhénius conduisant à des énergies d'activation qui diminuent quand la teneur en tungstène augmente dans l'alliage.

Les énergies d'activation (Q) sont de 222, 202 et 176 KJ/mole respectivement pour W0, W4 et W8.

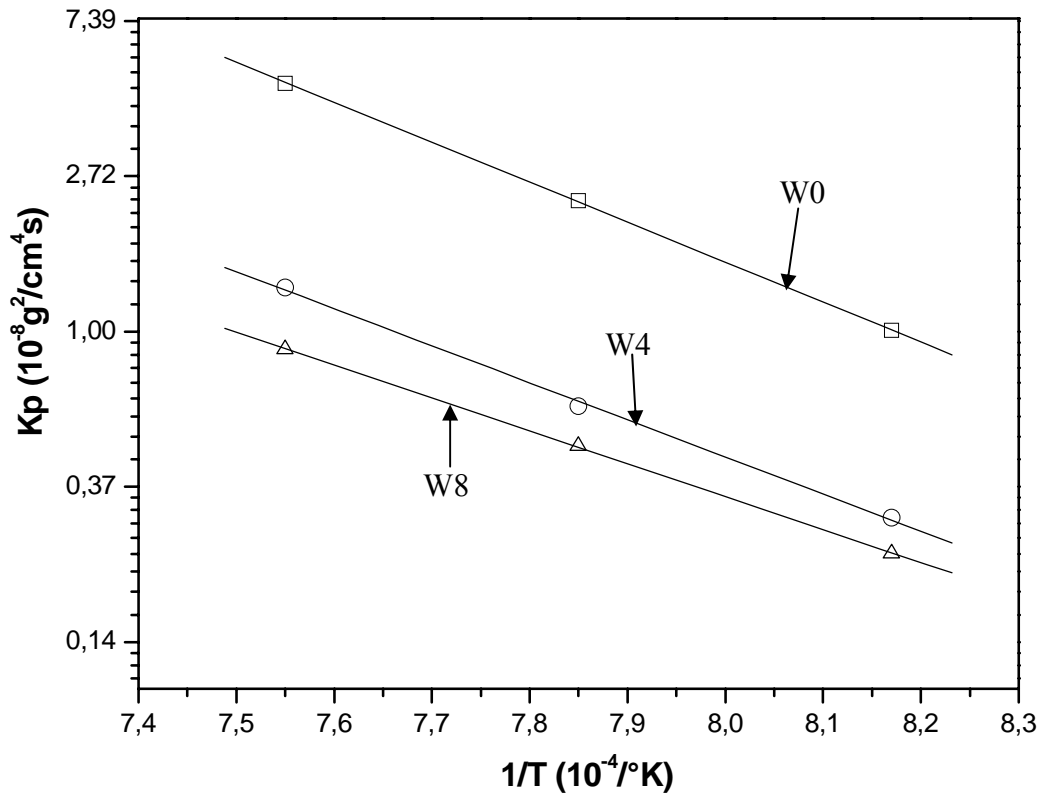


Fig. IV.8 : Courbes d'Arrhénius des constantes paraboliques de vitesse des alliages.

#### IV.4 : Evolution des épaisseurs d'oxydes de la couche externe en fonction du temps

Dans le même intervalle de température que précédemment, nous avons suivi la cinétique du processus isotherme de croissance des grains d'oxydes (épaisseur de la couche externe d'oxyde CoO).

Les figures IV. 9. a, b et c représentent l'évolution de l'épaisseur de la couche externe en fonction de la racine carrée du temps d'oxydation aux températures citées précédemment.

Les courbes suivent aussi une loi d'oxydation parabolique.

La représentation des  $K^p$  (tableau IV.3) en fonction de l'inverse de la température absolue nous permet d'évaluer les énergies d'activation du processus de croissance de la couche d'oxyde externe. Les énergies d'activation ( $Q_{ce}$ ) sont données par le tableau IV.4.

Ces énergies augmentent avec l'augmentation de la teneur en tungstène dans d'alliage.

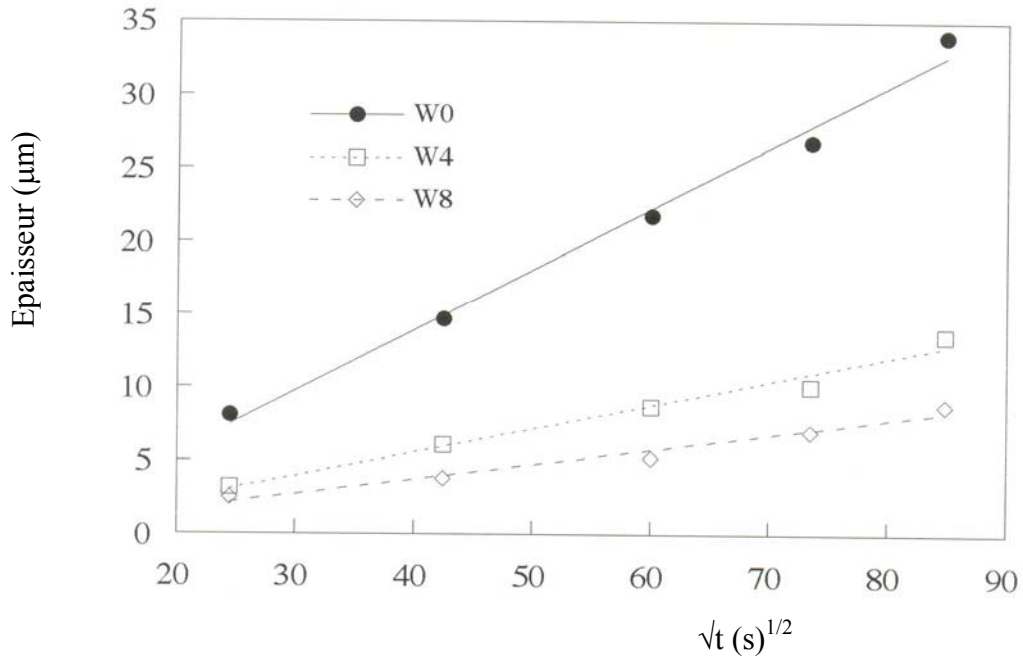


Fig.IV.9.a : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde externe des alliages à T= 950°C

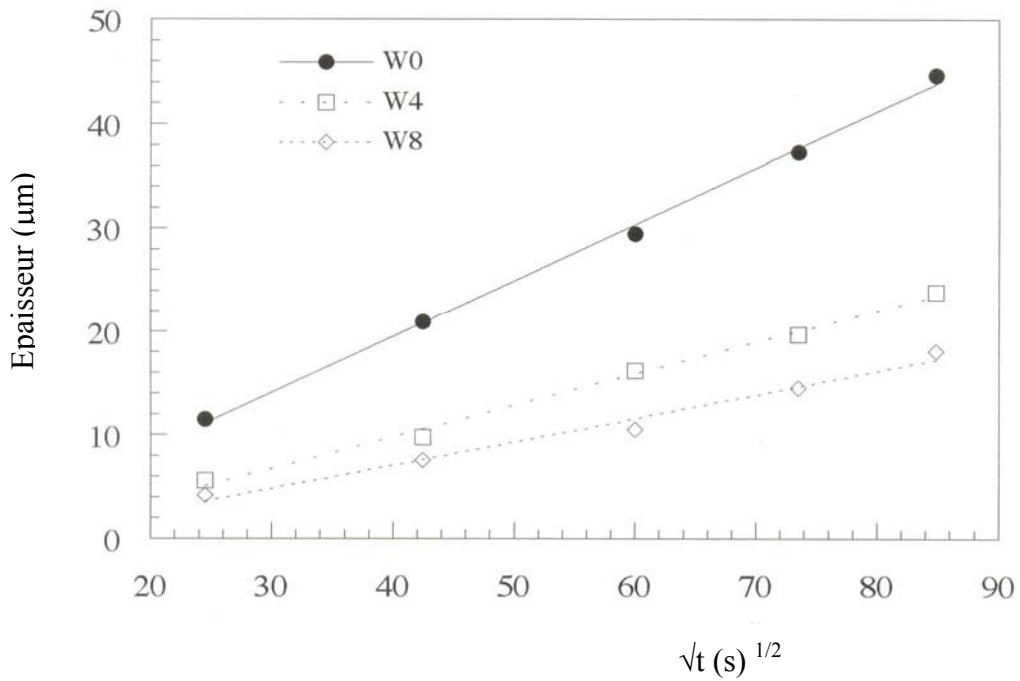


Fig.IV.9.b : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde externe des alliages à T= 1000°C

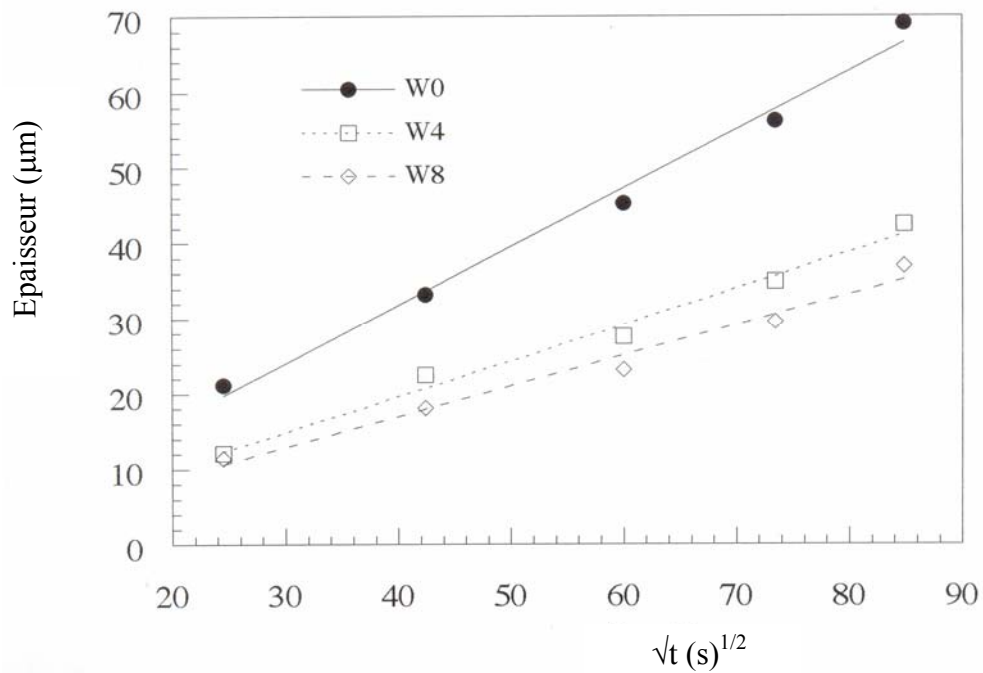


Fig.IV.9.c : Evolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde externe des alliages à T= 1050°C

Température (°C)	$K'_p$ ( $10^{-3} \text{ g}^2 \mu\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )		
	W0	W4	W8
950	174	22	11
1000	294	93	51
1050	601	229	165

Tab. IV.3: Valeurs des constantes de vitesse parabolique de la croissance de la couche externe.

Alliage	$Q_{ce}$ : énergie d'activation du processus de croissance de la couche externe de CoO ( kJ/mole)
W0	167
W4	297
W8	376

Tab. IV.4: Effet de la teneur en tungstène sur l'énergie d'activation du processus de la croissance de la couche externe.

#### IV. 5: Discussion

Nous constatons que l'énergie  $Q_{ce}$  (W0) est inférieure à l'énergie  $Q(W0)$  caractérisant le processus global d'oxydation de l'alliage sans tungstène et avoisine la valeur de l'énergie d'activation d'autodiffusion du cobalt dans l'oxyde de CoO qui est 133.5 KJ/mole [77] dans le domaine de température ( 900 –1300 °C). Par conséquent, nous pouvons dire que la cinétique de croissance de la couche d'oxyde externe est identique à celle de l'oxydation du cobalt pur dans le domaine de formation unique de CoO (semi-conducteur de type p), qui est contrôlée par la diffusion des ions cobalt et des électrons via les lacunes cationiques à charge électronique simple et les défauts d'électrons [78, 79]. Par contre, les alliages à tungstène ont des énergies d'activation nettement supérieures à celles caractérisant les processus globaux d'oxydation. Ce fait montre bien :

- Le processus décrit précédemment comme étant le responsable de la formation de la structure colonnaire n'intervient pas seul dans la croissance de la couche superficielle.

- Le mécanisme de croissance des grains d'oxyde est très complexe et qu'il faut prendre en compte la croissance banale des grains (sens latéral), qui est en général régie par la diffusion des atomes le long des joints de grains. Il est important de souligner que ce genre d'anomalie a été observé dans de nombreuses études sur l'oxydation des métaux, particulièrement celle effectuée par J.Païdassi et al. [74] dans laquelle en suivant la

cinétique de croissance banale des grains d'oxyde CoO, obtenaient une énergie d'activation plus grande que celle de l'autodiffusion du Co dans CoO (226 kJ/mole).

Alors que, cette énergie devait être plus faible, car elle caractérise le mécanisme de diffusion dans les joints de grains qui est moins important que la diffusion en volume donnant naissance à la structure colonnaire observée dans ce cas.

# CHAPITRE V

## CARACTERISATION DES INTERFACES

### V.1 : Caractérisation physico-chimique des interfaces

Les couples métal-céramiques ont été réalisés par la méthode de la barbotine dans des conditions standard des laboratoires de prothèse dentaires.

Après la céramisation des alliages bruts et préoxydés à 960°C durant 3mn, les échantillons sont découpés transversalement avec un disque diamanté. La surface perpendiculaire à l'interface est minutieusement polie avec du papier abrasif, puis avec de la pâte diamantée.

Enfin , une fine couche de carbone est déposée sur la surface permettant l'analyse à la microsonde.

Les analyses ponctuelles effectuées à la microsonde, nous ont permis de suivre l'évolution des éléments métalliques des alliages de base à travers l'interface jusqu'à des distances de 100 µm dans la céramique.

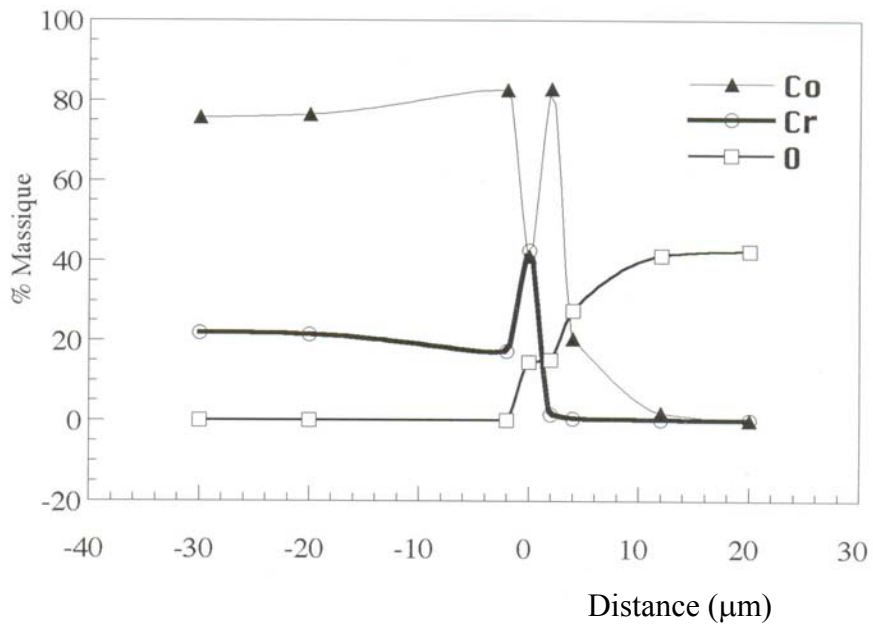
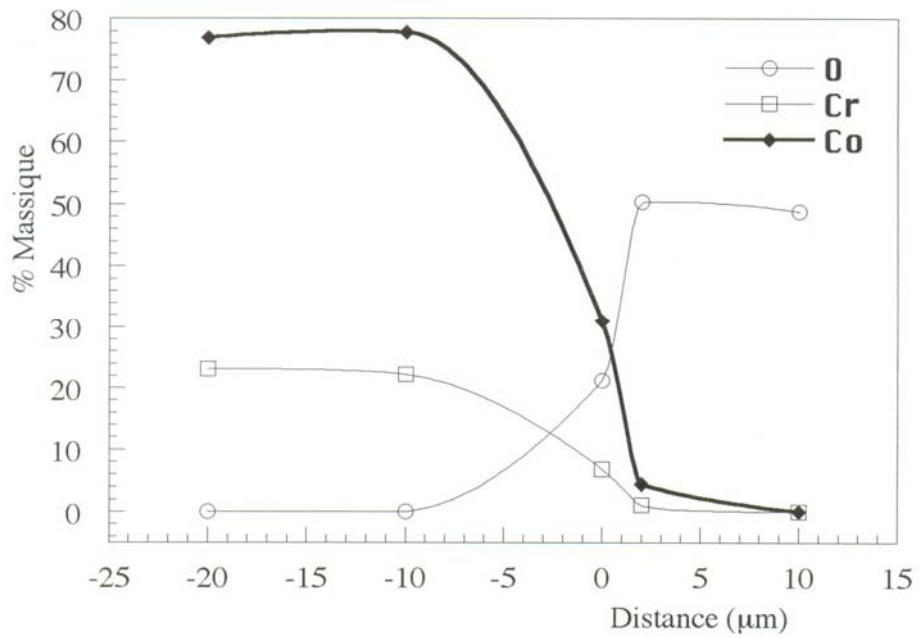
Les résultats des analyses sont représentés par les figures V.1, 2 et 3.

Nous constatons que :

- sur l'alliage W0 préoxydé, l'oxyde externe est formé (au voisinage de la céramique) essentiellement de CoO , ceci confirme les résultats trouvés par diffraction de RX et l'analyse des couches d'oxydes (chapitre IV)

- la diffusion des éléments Co, Cr de l'alliage W0 (sans tungstène) est plus importante dans la céramique.

- une accumulation du tungstène au voisinage de l'interface (fig.V.2.b) réduit la diffusion des éléments Co et Cr dans la céramique.



b)

Fig. V.1 : Concentration des éléments métalliques à l'interface céramique –métal :  
 a. W0 brut  
 b. W0 préoxydé



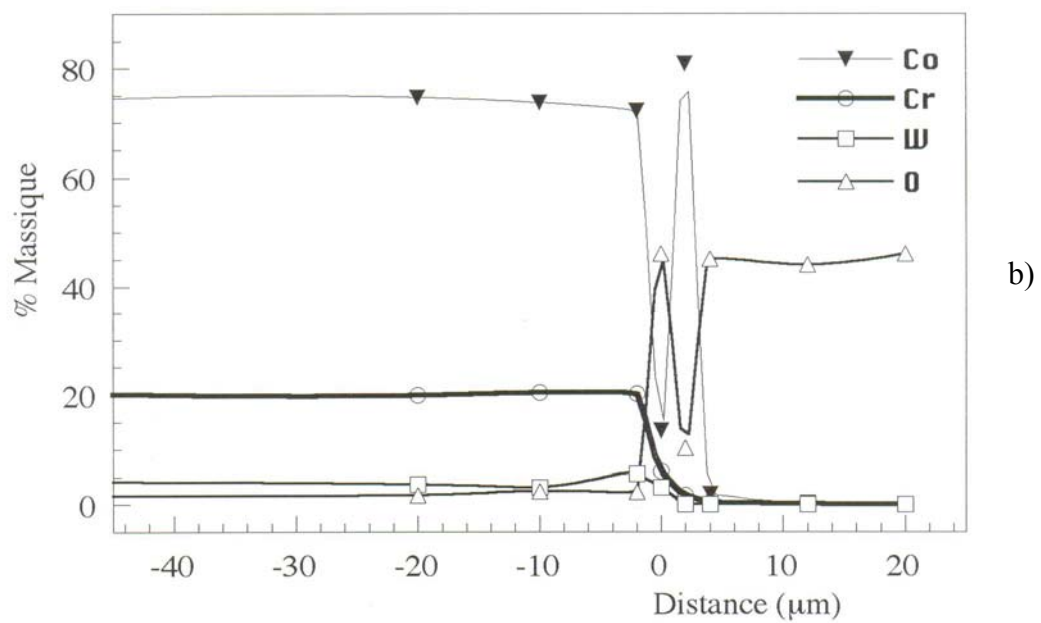
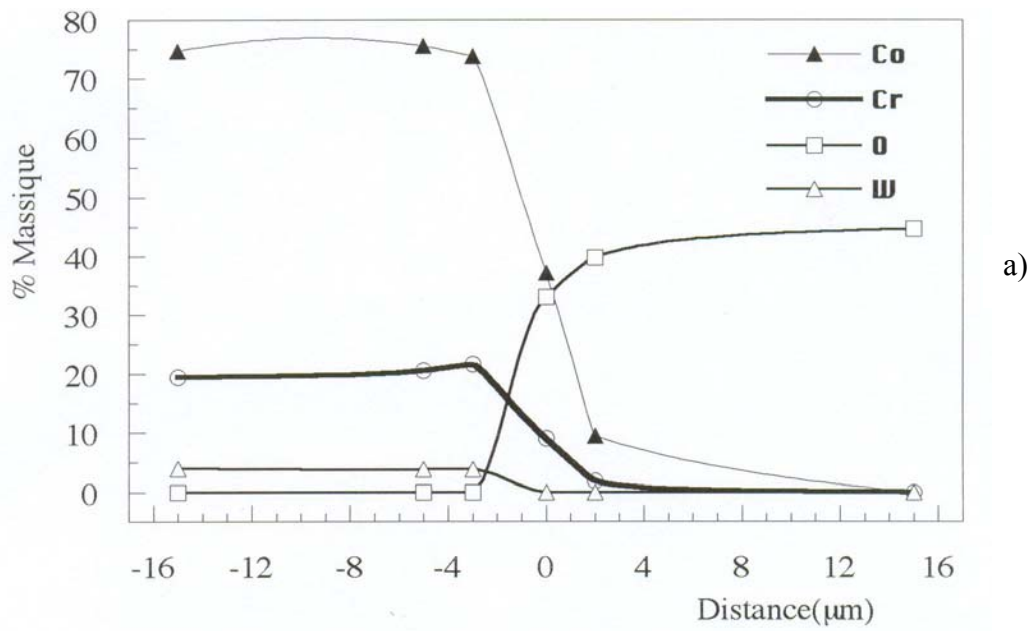


Fig.V.2 : Concentration des éléments métalliques à l'interface céramique –métal :

- a. W4 brut
- b. W4 préoxydé

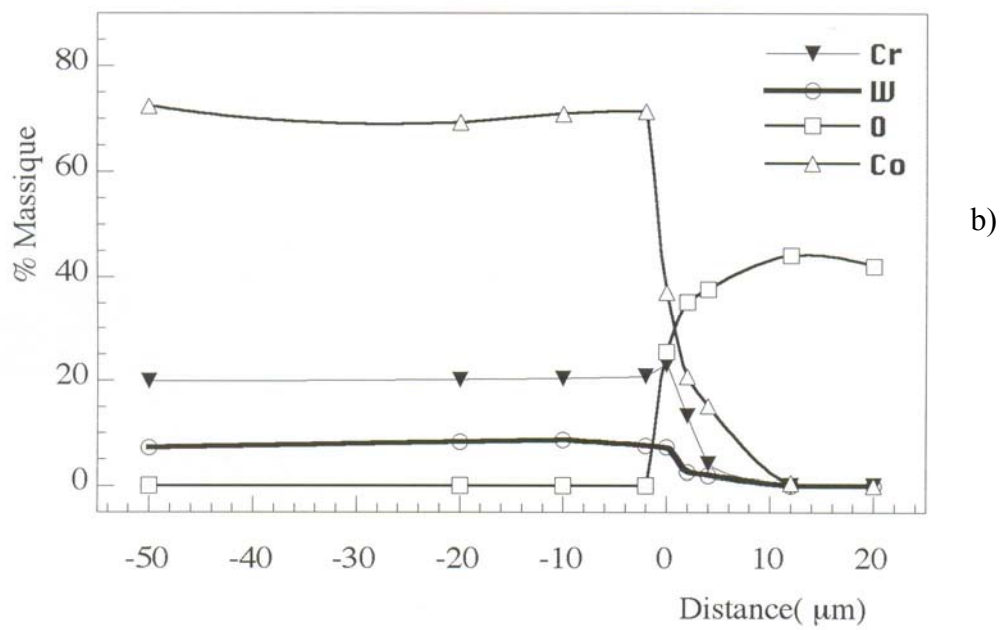
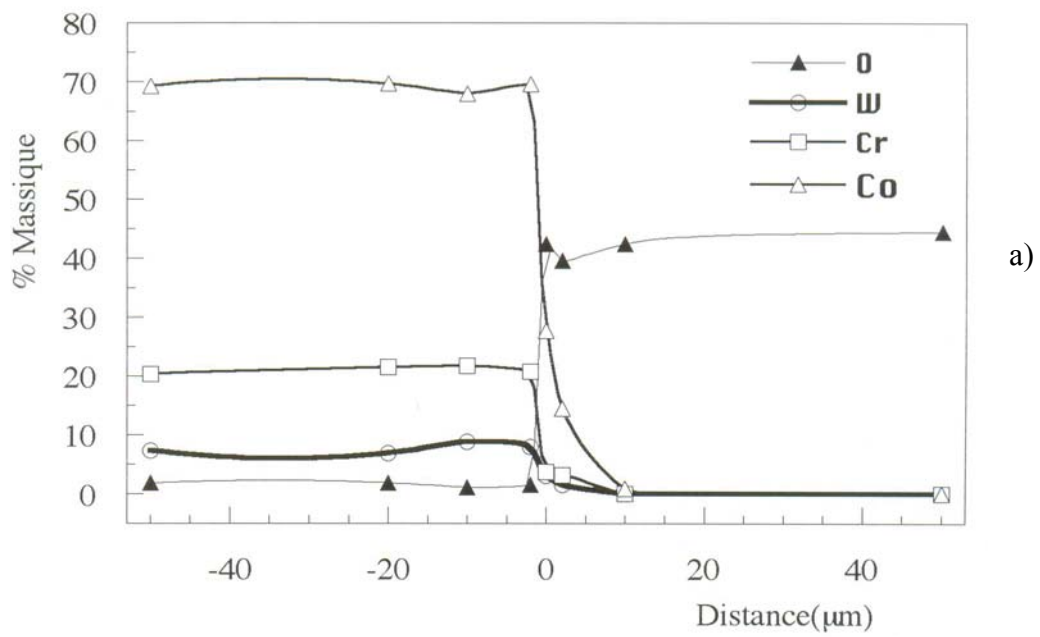


Fig.V.3 : Concentration des éléments métalliques à l'interface céramique –métal :

a. W8 brut

b. W8 préoxydé

## V.2: Caractérisation mécanique de la liaison

La fissuration des liaisons métal-céramique lors d'une sollicitation peut se faire suivant trois mécanismes :

- soit par croissance ductile des cavités dans le métal
- soit par rupture fragile le long de l'interface probablement accompagnée de zones de déformation dans le métal
- soit par rupture dans la céramique.

D'une manière générale, la réponse ductile ou fragile d'une fissure sur une interface métal-céramique dépend fortement de l'orientation relative des plans de glissement disponibles par rapport au plan de la fissure existante [80]. Ainsi, cette fissure peut se propager soit le long de l'interface ou dans la céramique.

Les contraintes résiduelles sont des contraintes multiaxiales statiques. Elles se trouvent dans un système isolé, c'est-à-dire en équilibre mécanique. Elles peuvent avoir plusieurs origines[81].

- après traitement thermique, la surface se refroidit plus vite que le cœur, ce qui provoque l'apparition de contraintes de traction en surface et de compression à cœur. En fin de refroidissement, la pièce comporte des contraintes de compression en surface et de traction à cœur.

- transformation de phase : ex. austénite  $\longrightarrow$  martensite dans le cas des aciers. Dans le cas des assemblages métal-céramique, les contraintes résiduelles proviennent de la différence entre les propriétés des matériaux, en particulier des coefficients de dilatation.

Lors d'un changement de température, la différence des coefficients de dilatation thermiques ( $\alpha_m > \alpha_c$  généralement) crée un champ de contraintes. Son intensité et sa forme dépendent des caractéristiques des matériaux. Il induit une zone de tension dans la céramique proche de l'interface et sur les bords. Les autres parties de la céramique sont en compression [82]. Plus la limite élastique du métal sera faible plus l'étendue de cette zone et l'intensité des contraintes à l'intérieur de cette zone seraient faibles.

En effet, la micrographie optique d'une empreinte d'indentation réalisée sur un couple W0-céramique est représentée par la figure V.4. Cette figure montre bien que les fissures parallèles à l'interface se propagent vers les bords, là où la concentration des contraintes de traction est la plus forte. Il faut noter aussi que les fissures parallèles à l'interface sont les plus longues. Par conséquent, les contraintes dans la direction

perpendiculaire à l'interface sont en traction et celles, parallèles à l'interface sont en compression.

Plusieurs méthodes d'investigation sont développées pour déterminer le niveau de contraintes résiduelles macroscopiques, générées dans la céramique et à l'interface de liaison dans les assemblages :

- analyse numérique
- diffraction des rayons X
- indentation Vickers

Pour le cas présent, nous avons utilisé l'expression empirique donnée par Liang [ 83 ] pour déterminer le  $K_{IC}$  de la céramique :

$$K_{IC} = [ ( H_V \alpha^{1/2} / a \cdot ( E \Phi / H_V )^{0,4} \cdot ( c/a )^{(c/18a - 1,51)} ]$$

Avec:

$$\alpha = 14 [ 1 - 8 ( ( 4\mu - 0,5 ) / ( 1 - \nu ) )^4 ]$$

E : module de Young de la céramique ( 70Mpa)

$\Phi$  : facteur de contrainte égal à 3

$H_V$  : microdureté

a : demi- diagonale de l'empreinte

2c : longueur moyenne de la fissure longitudinale.

$\nu$  : coefficient de Poisson ( 0 ,2) de la céramique.

Les résultats sont représentés par les figures V.5 et 6. On observe une chute du  $K_{IC}$  au voisinage de l'interface pour les deux états initiaux des alliages. Néanmoins, cette chute est moindre pour l'alliage (W0) ne contenant pas de tungstène.

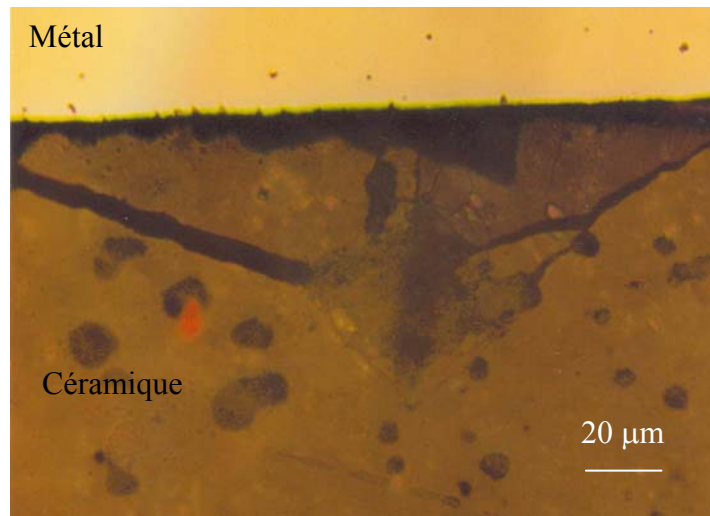


Fig. V.4 : Empreinte d'indentation près de l'interface

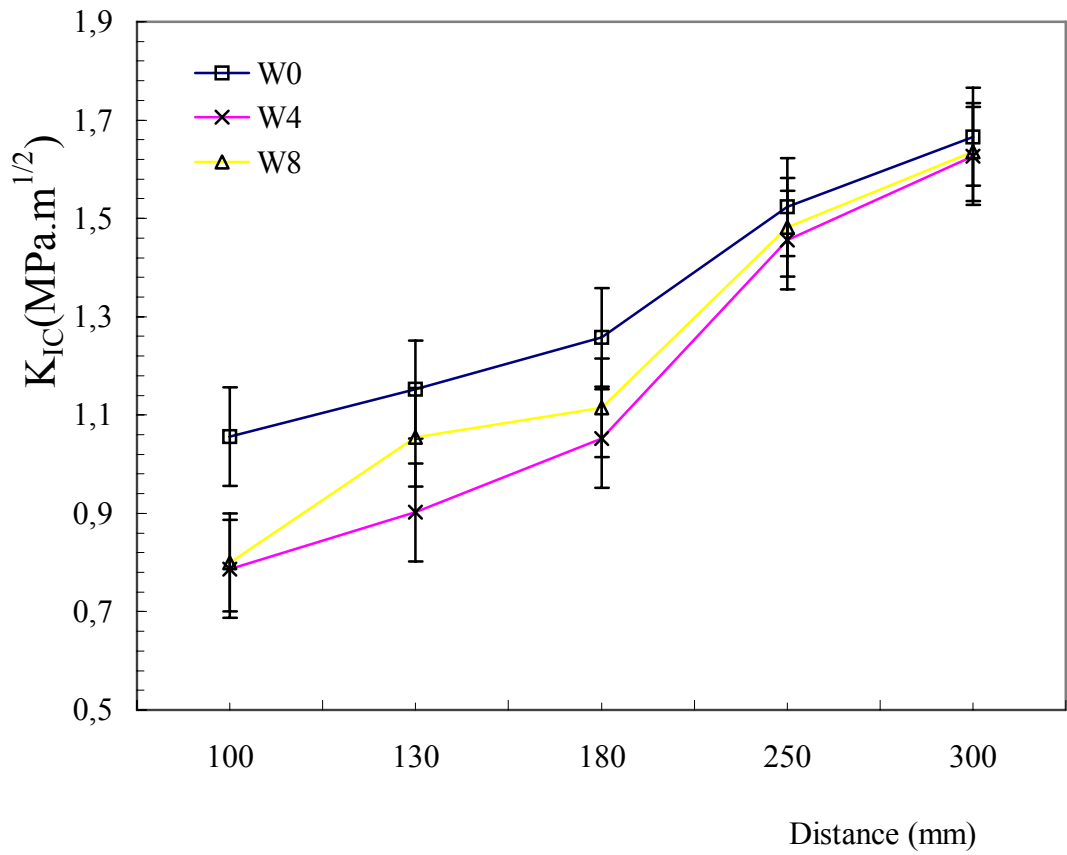


Fig.V.5: Evolution du facteur d'intensité de contrainte de la céramique sur des alliages bruts de coulée

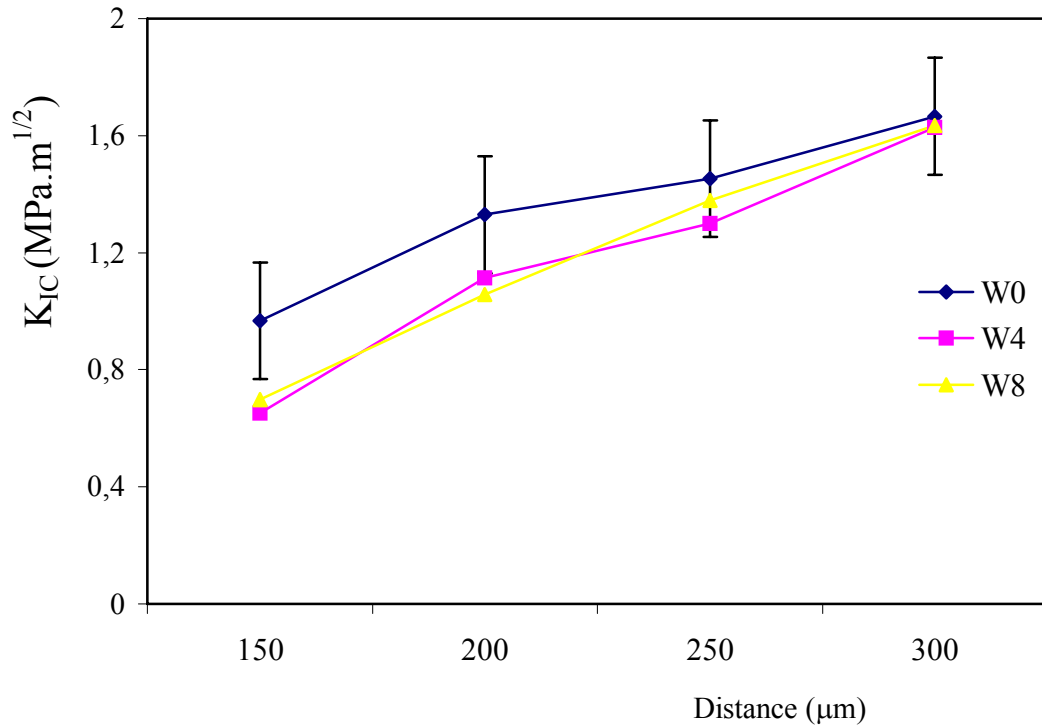


Fig.V.6: Evolution du facteur d'intensité de contrainte de la céramique sur des alliages préoxydés

La méthode d'indentation Vickers peut être appliquée pour évaluer les contraintes résiduelles dans le matériau fragile près de la zone interfaciale. La différence de longueur des fissures que l'on observe pour une même céramique avant et après assemblage est liée au niveau de contraintes résiduelles  $\sigma_r$  au point d'indentation [84] :

$$\sigma_r = [ K_{Ic_i} / (\Pi c_i \Omega)^{1/2} ] [ 1 - (c_i / c)^{3/2} ]$$

où :

$K_{Ic_i}$  : facteur d'intensité de contrainte avant liaison

$c_i$  : longueur de fissure générée sur la céramique avant liaison

$c$  : longueur de fissure générée sur la céramique après liaison

$\Omega$  : Coefficient géométrique ( $\Omega = 4\pi^2$ )

Les résultats sont représentés par les figures V.7 et 8. Nous constatons que le niveau de contraintes au voisinage de l'interface est élevé pour tous les alliages étudiés. L'état initial de l'alliage influe sur le niveau de contrainte. En effet, la préoxydation diminue la ténacité de la céramique au voisinage de l'interface et créant en même temps un champ de contrainte assez élevé qui fragilise la liaison.

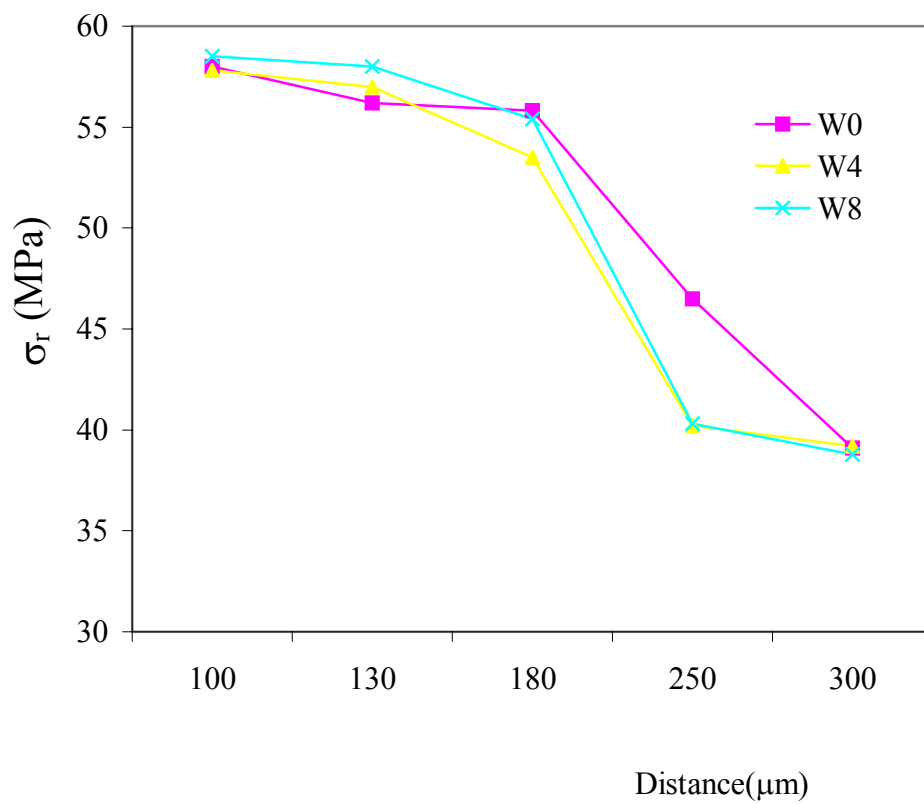


Fig.V.7: Niveau de contraintes résiduelles au voisinage de l'interface (alliages bruts de coulée)



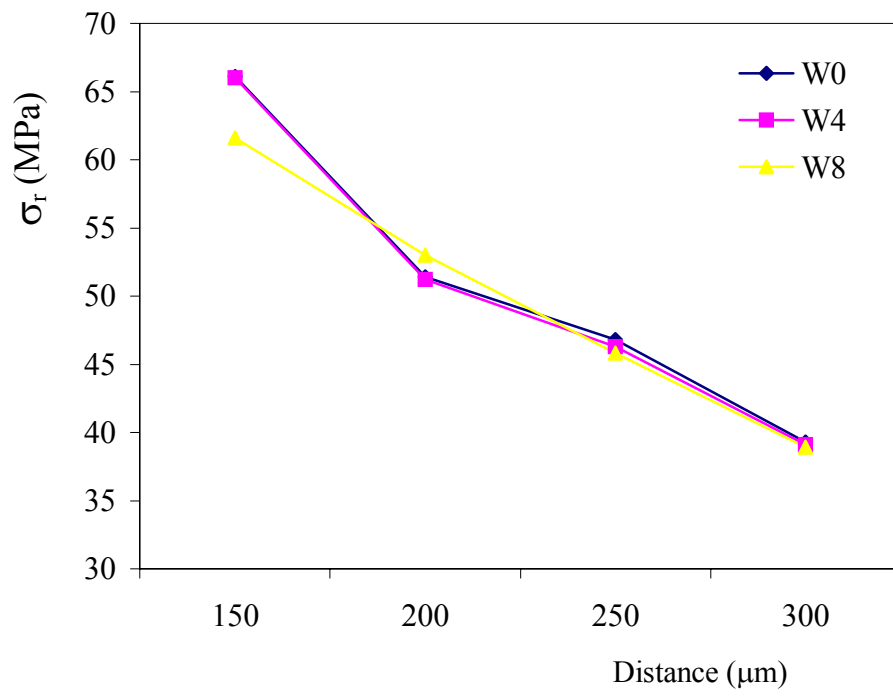


Fig.V.8: Niveau de contraintes résiduelles au voisinage de l'interface (alliages préoxydés)

## CONCLUSIONS GENERALES

Au cours de cette étude, réalisée à l'aide d'un certain nombre de méthodes complémentaires, nous avons pu vérifier combien il est encore difficile de caractériser des liaisons métal-céramique en particulier dans des milieux aussi complexes que les céramiques dentaires en contact avec des alliages base Co-Cr à tungstène variable. Toutefois, nous avons pu dégager les conclusions suivantes :

-Nous avons montré que l'augmentation de la teneur en tungstène n'influe presque pas sur le coefficient de contraction des alliages. Cependant, il déplace la température de transformation  $\varepsilon \rightarrow \alpha$  de 50°C vers les hautes températures.

-Tous les alliages avec ou sans tungstène présentent des coefficients de contraction compatibles à celui de la céramique  $\alpha_{\text{métal}} - \alpha_{\text{céramique}} \approx 1.5 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ . Ceci, mettra la céramique sous compression durant la céramisation.

-L'addition du tungstène conduit à :

- \*une augmentation de la concentration des phases Co cfc et  $\sigma$
- \*une diminution de la densité des défauts d'empilement

-L'addition du tungstène aux alliages base Co-Cr ne change pas la morphologie des couches d'oxydes formés durant l'oxydation. Par contre, les vitesses d'oxydation des alliages diminuent quand la teneur en tungstène augmente, réduisant ainsi les épaisseurs des couches d'oxydes. Ceci peut être expliqué par le fait que le tungstène (sous forme d'oxyde) s'accumule au niveau de la deuxième couche bloquant ainsi la diffusion des éléments cobalt et chrome vers la surface de l'alliage.

-L'oxyde de cobalt (CoO) n'est pas très adhérent à l'oxyde qui se trouve juste en dessous c'est à dire dans la couche interne formée de  $\text{CoCr}_2\text{O}_4$  et des particules de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et CoO.

-L'oxyde de cobalt diminue le coefficient de contraction de la céramique augmentant ainsi l'écart entre les coefficients de contraction du métal et de la céramique.

- Connaissant la nature des oxydes formées à la surface externe des alliages par préoxydation ou par oxydation durant la cuisson de la céramique, l'étude dilatométrique effectuée sur une céramique modifiée par ces mêmes oxydes, peut constituer un critère prédictif de la liaison céramique-métal. Cette influence a été étudiée dans le cas présent avec l'oxyde de cobalt et a montré l'effet défavorable de ce dernier.

- En suivant l'évolution du facteur d'intensité de contrainte dans la céramique, à partir d'une certaine distance de l'interface où les fissures sont mesurables, la caractérisation mécanique de la liaison métal-céramique par microindentation montre l'existence d'un niveau de contrainte élevé au voisinage de l'interface, qui peut être dû à l'écart important entre les coefficients de contraction des deux matériaux.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. Silver, G. Klein. M.C. Howard. J. Prost. dent., Vol.6 (5), (1956) 695
- [2] S.Civjan, E.F. Huguet, Dvidevi, Cosner. J. Dnet. Res., I.A.D.R, 52 , abstract73,(1975)
- [3] J.Tucillo, U. S. Department of Health, Education and Welfare, M. D. Bethesda, Valega Editor,(1977) 40
- [4] D. F. Taylor, Les matériaux dentaires, Ed. Préfontaine inc., (1982) 271
- [5] A. A. Caputo, and J. Matyas, J. Biom. Dent., Vol. 2(4), (1986) 243
- [6] J. Brugirard, Etude du comportement électrochimique des métaux et alliages, Paris, Prélat Ed., (1970) 282
- [7] J. M. Drapier, J. L. de Brouwer et D. Coutsouradis, Revue de Cobalt, 27, (1965) 59
- [8] D. Communal J. Exbrayat, Thèse de Troisième Cycle, Lyon, (1973)
- [9] J. Exbrayat, Thèse de Troisième Cycle, Lyon, (1987)
- [10] T. Stenberg, J. Dent. Res., 41, (1982) 71
- [11] Metallurgie dentaire, CIMD80, Textes réunis et coordonnés par P. Guiraldenq et J. Blanc Benon, (1980) 334
- [12] S. M. De Micheli et O. Riesgo, Biomaterials, Vol. 3, (1982) 209
- [13] P. K. Kofstad, A. Z. Hed, Proc. IV Intern. Cong., Amsterdam, (1969) 196
- [14] P. K. Kofstad, A. Z. Hed, J. Electrochem. Soc.: Solid State Science, 116 (11), (1969) 1542
- [15] G. C. Wood, I. G. Wright, Werkstoffe und Korrosion, 21, (1970) 900
- [16] F. H. Stott, G. C. Wood, J. Stringer, Oxidation of Metals, 44 (1-2), (1995) 113
- [17] S. Mrovec, K. Przybylski, D. Szwagierczak, Bull. Acad. Pol. Sci. , Ser. Sci. Chim., 29 (3-4), (1981) 175
- [18] K. Przybylski, D. Szwagierczak, Bull. Acad. Pol. Sci. , Ser. Sci. Chim., 29 ( 3-4), (1981) 183
- [19] S. Mrovec, K. Przybylski, D. Szwagierczak, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 29 (3-4), (1981) 195
- [20] E. Khamis, M. Seddik, Int. Dent. J., 45 (3), (1995) 209
- [21] D. Cheng, V. L. Tellkamp, C. J. Lavernia, E. J. Lavernia, Ann. Biomed. Eng., 29 (9), (2001) 803

- [22] R. Charnay, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, N° 94 -52 (1994)
- [23] A. Davin, D. Coutsouradis, Cobalt, 17, (1962) 23
- [24] A. Davin, D. Coutsouradis, L. Habraken, Cobalt, 37, (1967) 69
- [25] K. Przybylski, A. Wojtowicz, Bull. Pol. Acad. Sci. Chem., 33 (3-4), (1985) 169
- [26] J. R. Markert , K. R. Lawless, J. Dent. Res., 59 (B), Abs. N° 35, (1980) 897
- [27] J. N. Mc Lean , I. R. Sced, Trans. J. Br. Ceram. Soc., 5, (1973) 229
- [28] W. D. Kingery ., Introduction to ceramics, 2<sup>nd</sup> edition, J. Willey, New York, (1976)
- [29] Y. Simonpaoli, Thèse de Troisième Cycle, Paris, (1975)
- [30] A. Karaali, Thèse de Magister, Constantine, (1989)
- [31] J. Poggioli, Actualités odonto-Stomatologiques, 84, (1968) 399
- [32] P. Peter, Thèse de Troisième Cycle, Strasbourg, (1975)
- [33] W. J. O'Brien, Les matériaux dentaires, Ed. Préfontaine inc., (1982) 203
- [34] L. Pentel et coll., Dental Digest, 60 (11), (1954) 488
- [35] R. C. Vickery, A. Badinelli, 45<sup>th</sup> General Meeting of the Intern Association for Dental Research (I.A.D.R.), Washington D. C., (1967)
- [36] M. H. Lavine, F. Custer, J. Dent. Res., 45, (1966) 32
- [37] A. W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, ed. Interscience, (1967) 467
- [38] C. W. Fairhurt, K. J. Anusavice , D. T. Hashinger, J. Biom. Mat. Res., 14, (1980) 435
- [39] W. J. O'Brien , G. Ryge, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 47, (1964) 5
- [40] J. S. Shell , J. P. Nielsen, J. Dent. Res. 41, 6, (1962)1424
- [41] J. H. Partridge, The adhesion of glass to metal. Glass to metal seals. The Society of glass technology, ed., Sheffield, (1949) 200
- [42] B. W. King, H. P. Tripp, W. H. Duckworth, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 42, (1959) 504
- [43] J. A. Pask, Am. Ceram. Soc. Bull., 45, (1966) 745
- [44] J. A. Pask, M. P. Borom, Physical Chemistry of Glass-Metal Interface, U. S. Atom Energy Comm., UCRL -11816-Rev, (1965) 33
- [45] J. A. Pask, M. Fulrath, J. Am. Ceram. Soc., 45(12), (1962) 592
- [46] G.R. Baran. J.Dent. Res., 58, (1979) 583
- [47] T.R.P. Williams, P.G. Winchell, R.W. Philips, J. Dent. Res., 57, (1978) 583
- [48] K.J. Anusavice, J. A. Horner, C. W. Fairhurst, J. Dent. Res., 65, (1977) 1045
- [49] G. Economos, W. D. Kingery, J. Am. Ceram. Soc., 36(12), (1953) 403
- [50] J. Payan, E. G. Moya, J. Bernardini, F. Moya, J. Biomat. Dent., Vol. 4, (1989) 105

- [51] J. Poggioli, Thèse de 3ème Cycle, Paris, (1971)
- [52] G. Warren, P. E. I. Research Fellow, 1436 Connecticut A. V. N. W. Washington.
- [53] Petzold and Kruger, Glas email Keramotechnic, (1960) 3
- [54] E. A. Frank, Sprechsaal Fur Ceramic Glas email, 39 (21), (1956) 495
- [55] C. J. Kinzie, J. B. Miller, J. A. C. S., annual meeting, (1935)
- [56] J. M. Lauchner, R. L. Cook, J. A. C. S, 34 (4), (1955)
- [57] E. E. Bryan, M. G. Amon, J. A. C. S, 31 (1), (1948)
- [58] F. J. Knapp, G. Ryge, J. Dent. Res., 45(4), (1966) 1047
- [59] J. M. Meyer, Thèse de Doctorat Genève, (1971)
- [60] Johnston, Dykema, Cuningham, J. Prosthet. Dent, 6, (1956) 811
- [61] J. N. Nally, J. J. Berta, Revue Mensuelle d'Odonto-Stomatologie, 75 , (1956)
- [62] B. Lavelle, F. Dabosi, O. Lingstuyt, Mem. Sc. Rev. Metall., 77, (1980) 159
- [63] H. Carrerot, J. Rieu, P. Girardin, G. Bousquet, A. Rambert, World Ceramics Congress, 7<sup>th</sup> CIMTEC, Moutecatini, Terme, Italy, Juin 27-30, (1990)
- [64] P. P. L. Matos, R. M. McMeeking, P. G. Charalambides, M. D. Drory, Inter. J. Fract., 40, (1989) 235
- [65] A. G. Evans, P. G. Charalambides, J. Lund, R. M. McMeeking, Journal of Applied Mechanics, 56, (1989) 77
- [66] B. Soegijono, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, N° 92-01 (1992)
- [67] R. Benmouffok, Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, N° 92-02 (1992)
- [68] E. Didderich, J.M. Drapier, D. Coutsouradis, L. Habraken, Cobalt, 1, (1975)7
- [69] T. Kilner, R. M. Pilliar, G. C. Weatherly, C. Allibert, J. Biomed. Mater. Res., 16(1), (1982) 63
- [70] L. Z. Zhuang, E. W. Langer, J. Mat. Sci. , 25, (1990) 683
- [71] Y. Okazaki, Biomaterials, 23 (9), (2002) 2071
- [72] V. Kuzucu, M. Ceylan, H. Celik, I. Aksoy, J. Mat. Proc. Tech., 69 (1-3), (1997) 257
- [73] A. Ozols, H. R. Sirkin, E. E. Vicente, Mat. Sci. Eng. A, 262 (1-2), (1999) 64
- [74] J. Paidassi, M. G. Valée, P. Pépin, Revue de Métallurgie, LXII (12), (1965) 857
- [75] F. H. Stott, G. C. Wood, J. Stringer, Oxidation of Metals, 44 (1-2), (1995) 113
- [76] M. Castro-Rebello, I. J. Sayeg, J. A. S. Tenerio, S. Wolymec, Acta Microscopica, 12 (1), (2003) 135
- [77] R. E. Carter, F. D. Richardson, J. Metals, 6, (1954) 1244

- [78] F. S. Petit, J. B. Wagner, *Acta Met.*, 12, (1964) 336
- [79] S. Mrowec, T. Walec, T. Werber, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 14, (1966) 179
- [80] G.E. Beltz, J.S. Wang, *Acta Metall. Mat.*, 40(7), (1992) 1675
- [81] G. Lascar, Thèse de l'Université de metz, (1989)
- [82] M.Y He, A.G. Evans, *Acta Metall. Mat.*, 39(7), (1991) 1587
- [83] K.H. Liang, G. Orange, G. Fantozzi, *J. Mat. Sc.*, 25, (1990) 207
- [84] D.B. Marshall, B.R. Lawn, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, (1977) 86

## RESUME

Ce travail porte sur l'influence d'une addition de tungstène dans les alliages Co-Cr et le rôle joué par cet élément dans la liaison céramique-métal correspondant à des applications odontologiques.

Les propriétés de la liaison dépendent en particulier des coefficients de dilatation/contraction associés à cette région intermédiaire entre les deux matériaux de base.

Dans un premier temps, une étude microstructurale par microscopie électronique à transmission a été réalisée sur le matériau métallique Co-Cr contenant jusqu'à 8% en poids de tungstène. Cette dernière a mis en évidence le véritable rôle du tungstène sur l'évolution du taux des phases cobalt (cfc) et sigma (composé intermétallique Co-Cr), ainsi que sur la densité des défauts d'empilement dans les alliages étudiés. Dans un deuxième temps, la nature des oxydes formés à la surface de ces alliages et leurs cinétiques de croissance ont été précisées dans le domaine de température où se trouvent réalisés les dépôts céramiques.

A partir de la nature des oxydes formés, la céramique dentaire a été modifiée par l'introduction de différents pourcentages d'oxydes, représentant ceux formés sur l'alliage, et étudiés par dilatométrie. Les coefficients de dilatation/contraction sont comparés à ceux des alliages Co-Cr-W.

Ensuite, des couples métal- céramique ont été réalisés dans des conditions standard des laboratoires de prothèses dentaires, et les liaisons ont été caractérisées par des analyses ponctuelles à partir de l'interface et jusqu'à des profondeurs de 100  $\mu\text{m}$ , à l'aide de la microsonde de Castaing.

Enfin, il a été montré, à titre prédictif, que l'oxyde de cobalt (CoO), formé à l'interface métal- céramique n'est pas favorable à la liaison, créant une discordance entre les coefficients de contraction des deux matériaux induisant des contraintes résiduelles élevées. Ces dernières contraintes résiduelles interfaciales dans la céramique sont indirectement révélées par des mesures de microdureté conduisant à une détermination approchée du facteur d'intensité de contrainte local  $K_{IC}$  et du niveau de contrainte résiduelle  $\sigma_r$ .

Mots clés : alliages dentaires, phase cfc, Co-Cr-W, oxydation, oxyde spinelle, constantes de vitesse parabolique, énergie d'activation



## **ABSTRACT**

This work concerns the influence of addition of tungsten in the binary system Co-Cr and the role played by this element in ceramic-metal bond corresponding to odontological applications. The properties of the bond depend in particular on the coefficients of expansion contraction associated with this intermediate area between the two basic materials.

In the first time, a microstructural study by electronic transmission microscopy has been carried out on metallic material Co-Cr containing up to 8 wt. % in tungsten. The latter highlighted the true role of tungsten on the evolution of the rate of the phases cobalt (CFC) , sigma (intermetallic compound Co-Cr), and the density of the stacking faults in studied alloys. In the second time, the nature of oxides formed on the surface of these alloys and their kinetics growth were specified in the temperature range where the ceramic deposits have been carried out.

From the nature of formed oxides, dental ceramics were modified by the introduction of various percentages of oxides, representing those formed on the alloy, and they were studied by dilatometry. The coefficients of expansion /contraction are compared with those of the alloys Co-Cr-W. Then, ceramic metal couples were realized under standard conditions of the laboratories of dental prostheses, and characterized by specific analyses starting from the interface up to a depth of 100 $\mu$ m using castaing microprobe.

Finally, it was shown, on a purely predictive basis, that the cobalt oxide (CoO) formed at the interface ceramic metal is not favourable to the bond, creating a discordance between the coefficients of contraction of the two materials inducing high residual stresses. These last interfacial residual stresses in ceramic are indirectly revealed by microhardness measurements leading to an approximate determination of the local stress intensity factor  $K_{IC}$  and the residual stress level  $\sigma_r$

Keywords: dental alloys; fcc phase, Co-Cr-W, oxidation, spinel oxide,  
parabolic rate constants, activation energy

## ملخص

هذا العمل يتمحور حول تأثير اضافة عنصر التنغستن ( W ) الى السبائك Co-Cr و الدور الذي يلعبه هذا الأخير على الرابطة الخزفية-المعدنية الموافقة للتطبيقات في ميدان الأسنان .  
ان خواص الرابطة تتعلق خاصة بمعاملات التمدد/التقلص الموافقة للمنطقة الحاجزة بين المادتين الأساسيتين .

ففي المرحلة الأولى، تمت الدراسة بواسطة المجهر الالكتروني النفوذ للمادة المعدنية Co-Cr التي تحتوي على التنغستن الى غاية 8% وزنا . لقد بينت هذه الأخيرة الدور الفعال للتنغستن على كمية تحول الطورين الكوبالت (Co) وسيقما ( مركب معدني Co-Cr )، وكذلك على كثافة عيوب التراص في السبائك المدروسة . ففي المرحلة الموالية، طبيعة الأكاسيد المكونة على سطح هذه السبائك وسرعة نموها تمت معرفتها في المجال الحراري أين يتم الترسيب الخزفي .  
انطلاقا من طبيعة الأكاسيد المكونة، الخرف المستعمل في الأسنان تم تغييره بادخال نسب مئوية مختلفة للأكاسيد، تمثل تلك المتوضعة على سطح السبيكة، ودرست بجهاز التمدد الحراري .  
فمعاملات التمدد/التقلص تمت مقارنتها مع معاملات السبائك Co-Cr-W .

ثم بعد ذلك، تم الحصول على أزواج معدن - خزف في شروط لمخابر الأسنان الاصطناعية وتمت معابنتها بالتحليل النقطي ابتداء من السطح الحاجز الى عمق 100 ميكرومتر، باستعمال المجس الالكتروني .

وفي الأخير، لقد تبين أن أكسيد الكوبالت (CoO) المكون عند حدود معدن-خزف لايساعد الرابطة، اذ يكون عدم توافق بين معاملي تلقص المادتين والذي ينجم عنه اجهادات متبقية عالية . هذه الاجهادات الأخيرة تم تعيينها بطريقة غير مباشرة، اعتمادا على قياسات للصلادة و التي تسمح بالحصول على معامل كثافة اجهادات محلية  $K_{IC}$  ومستوى الاجهادات المتبقية  $\sigma_T$  .

الكلمات المفتاحية: سبائك الأسنان، الطور fcc، سبائك Co-Cr-W، الأكسدة،  
أكاسيد سبيناك، ثوابت السرعة القطعية ، طاقة التنشيط .