



HAL
open science

Etude métallographique et électrochimique des alliages et brasures utilisés en prothèse fixée dentaire céramo-métallique

Pascal de March

► **To cite this version:**

Pascal de March. Etude métallographique et électrochimique des alliages et brasures utilisés en prothèse fixée dentaire céramo-métallique. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2011. Français. NNT : 2011NAN10014 . tel-01746159

HAL Id: tel-01746159

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746159v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE
en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Pascal DE MARCH**

ETUDE METALLOGRAPHIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES ET BRASURES UTILISES EN PROTHESE FIXEE DENTAIRE CERAMO-METALLIQUE

Présentée et soutenue publiquement le 17 février 2011

Travaux dirigés par :

- Pierre Steinmetz (PU, Institut Jean Lamour)
- Patrice Berthod (MCU-HDR, Institut Jean Lamour)

Jury :

Présidente:

- Béatrice Walter (Professeur des Universités, Université de Strasbourg)

Rapporteurs :

- Paul Mariani (Professeur des Universités, Université de la Méditerranée Aix-Marseille II)
- Henri Buscail (Professeur des Universités, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand II)

Examineurs :

- Pierre Steinmetz (Professeur des Universités, Nancy Université-Université Henri Poincaré)
- Christophe Rapin (Professeur des Universités, Nancy Université-Université Henri Poincaré)
- Patrice Berthod (Maître de Conférences des Universités, Nancy Université-Université Henri Poincaré)

Invités :

- Jean-Paul Louis (Professeur des Universités, Nancy Université-Université Henri Poincaré)
- Pierre Bravetti (Maître de Conférences des Universités, Nancy Université-Université Henri Poincaré)



Aux membres de notre jury de Thèse :

A nos directeurs de Thèse :

- **Monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ, Doyen de la Faculté des Sciences et Technologies de Nancy**

Vous nous avez témoigné tout au long de notre thèse une attention bienveillante et une confiance permanente. Nous espérons que vous trouverez dans ce travail le témoignage de notre reconnaissance et de notre plus grand respect.

- **Monsieur le Docteur Patrice BERTHOD**

Nous n'aurions jamais pu mener ce travail sans votre encadrement de chaque instant. Vous avez su vous adapter à la spécificité de notre parcours et de notre emploi du temps. Vos qualités pédagogiques, votre compréhension, votre sens de la perfection et de l'aboutissement nous ont portés bien au-delà de ce que nous pensions être capable de faire. La qualité de votre investissement dans votre rôle d'encadrant est un exemple pour tous les universitaires, et les enseignants en général. Soyez assuré de notre profonde gratitude et de notre amitié sincère.

A nos rapporteurs:

- **Monsieur le Professeur Paul MARIANI, Président du CNU de Prothèses (58-02)**

Vous nous avez fait l'honneur d'accepter de rapporter notre travail que nous espérons être digne de la confiance que vous nous avez accordé lors de notre passage devant le CNU 58-02 en avril 2009. Nous y avons apprécié votre rigueur et votre bienveillance. La carrière universitaire que vous parachevez cette année est un exemple pour celle que nous venons de débiter, et nous vous prions de croire en notre profonde admiration.

- **Monsieur le Professeur Henri BUSCAIL, Directeur du LVEEM à l'IUT d'Auvergne**

Nous sommes très honoré que vous ayez accepté d'apporter votre point de vue de spécialiste en corrosion sur l'analyse de notre travail. Recevez le témoignage de notre sincère reconnaissance.

A nos examinateurs:

- **Madame le Professeur Béatrice WALTER**

Vous avez accepté spontanément de participer à notre jury et nous vous en remercions très chaleureusement. Nous sommes très honorés que vos compétences en prothèse fixée puissent y être exprimées.

- **Monsieur le Professeur Christophe RAPIN**

Vous nous avez aidé dès le début de notre master à mettre au point nos protocoles d'études électrochimiques. Vous êtes aussi le symbole de la coopération entre notre Faculté d'Odontologie et l'Institut Jean Lamour. Pour la confiance que vous nous témoignez mais aussi pour tous vos conseils et vos encouragements, veuillez trouver dans ce travail l'expression de notre reconnaissance et de notre amitié.

A nos invités:

- **Monsieur le Professeur Jean-Paul LOUIS, Responsable du Département de Prothèses à la Faculté d'Odontologie de Nancy, Président de la section CNU 58.**

Votre aide, vos conseils et votre soutien nous ont permis d'accéder aux fonctions hospitalo-universitaires que nous avons l'honneur d'exercer en Prothèses. Vos qualités pédagogiques et votre parcours dans ce domaine sont aussi un exemple pour nous.

Nous espérons que vous trouverez dans ce travail un témoignage digne de toute l'attention et la bienveillance dont vous faites preuve à notre égard pour nous permettre de nous réaliser chaque jour davantage dans notre passion commune pour la prothèse et son enseignement.

- **Monsieur le Docteur Pierre BRAVETTI, Doyen de la Faculté d'Odontologie de Nancy**

Nous n'oublions pas que c'est vous qui nous avez accueilli au sein des enseignants de la Faculté d'Odontologie de Nancy. Vous avez été le premier à nous encourager dans la carrière universitaire que nous avons menée. Au cours de ce long et difficile parcours, nous avons toujours pu compter, et en toutes circonstances, sur votre indéfectible soutien. Vous êtes également le principal artisan du partenariat de notre Faculté d'Odontologie avec le département CP2S 206 de l'Institut Jean Lamour.

Soyez assuré, Monsieur le Doyen, de notre plus sincère reconnaissance pour tout ce que vous avez fait pour nous, mais aussi pour notre Faculté. Nous sommes très heureux de votre présence au sein de notre jury de Thèse.

Un grand merci :

- **A la société IVOCLAR-VIVADENT**

Pour nous avoir fourni gracieusement tous les alliages dont nous avons besoin tout en nous laissant une totale liberté dans le choix de nos protocoles expérimentaux et dans l'exploitation de nos résultats.

- **Au Docteur Claude Archien, Chef du Service d'Odontologie de Nancy.**

Pour nous avoir permis d'effectuer notre recherche pendant l'une de nos vacances hospitalières durant notre assistantat.

- **Au Docteur Luc Babel**

Pour nous avoir enseigné les bases des réhabilitations prothétiques les plus complexes, pour nous avoir formé à l'analyse et à la pratique clinique de cette discipline.

- **Au Docteur Claude Launois**

Pour tout l'héritage universitaire qu'il nous a légué, et pour nous avoir ouvert les portes des conférences nationales.

Un grand merci à tous ceux qui ont participé à ce travail de recherche :

- **Pierre-Antoine Vigneron, prothésiste dentaire (Laboratoire Esthétique & Fonction, Epinal)**
Pour la coulée des alliages et la réalisation de brasures primaires
- **Christophe Daubinet, prothésiste dentaire (Laboratoire Vident, Dombasle)**
Pour la réalisation des soudures laser
- **A tous les étudiants qui, au cours de leur stage de recherche, nous ont aidé dans nos expérimentations :**
 - Carine d'Agostino,
 - Emeline Haux,
 - Victor Greset,
 - Birsena Dervisevic,
 - Aude Vallata,
 - Leslie Janiaut,
 - Laurent Kedingier,
 - Pascale Corne,
 - Ludivine Clément,
 - Anne-Sophie Corroy
- **A Maxime Helfer**
Pour les ICP, mais surtout pour sa grande loyauté
Nous sommes complémentaires et nous avons beaucoup de choses à construire ensemble au sein du département de Prothèses.
Nous espérons qu'il nous y rejoindra bien vite.

- **A Lionel Aranda**

Pour les ATD, les dilatométries, pour toutes les explications sur le fonctionnement du matériel, et pour toutes les réparations

- **Au Service Commun de Microanalyse**

Pour les analyses microsonde,

Pour les images MEB et les analyses EDS

Remerciements tous particuliers à Alain Kohler

- **A tous les membres du laboratoire**

Pour leur accueil et leurs conseils

- **A mes collègues du département de Prothèses de la Faculté d'Odontologie de Nancy**

Pour leur soutien

- **A tous ceux qui nous ont aidé d'une manière ou d'une autre**

A Audrey, à Emma

A mes Parents

A ma Famille

A mes Amis

Etude métallographique et électrochimique des alliages et brasures utilisés en prothèse fixée dentaire céramo-métalliques

Résumé :

Cette recherche porte sur l'étude métallographique et électrochimique des brasures primaires et secondaires pour huit alliages employés en prothèse fixée dentaire (cinq de haute noblesse, un noble et deux non nobles) et leurs brasures correspondantes réalisées de façon conventionnelle. Des soudures laser ont également été réalisées.

La première partie de l'étude concerne la caractérisation des propriétés des alliages et des brasures sur le plan de leurs propriétés physiques, de leur microstructure, de leur comportement mécanique. L'étude a révélée notamment qu'il pouvait exister des défauts métallurgiques plus ou moins important au sein des alliages parent et des zone de liaison métallurgiques.

Une deuxième partie de l'étude porte sur le comportement électrochimique des alliages et brasures secondaires dans différents types d'électrolyte simulant la salive. Les alliages sont étudiés individuellement et en couplage galvanique. Leur comportement en corrosion est ainsi analysé. Ces études montrent que tous les alliages étudiés (y compris les non nobles) présentaient une très grande résistance à la corrosion.

Mots clés : prothèse fixée dentaire, alliages dentaires, brasures dentaires, microstructure, corrosion

Métallographic and electrochemical study of alloys and solders used in metal-ceramic fixed partial dentures.

Summary :

This study deals with metallographic and electrochemical properties of eight parent alloys used in fixed partial denture (five High Noble, one Noble and two predominantly based alloy), and their corresponding pre- and post-solder realized in conventionnal way. Laser solder have also been realized.

In the first part of the study, parent alloys and their corresponding solders were characterized by considering their physical properties, microstructure and mechanical aspect. Different types of internal defects were noticed in several parent alloys and solder joints.

The second main aspect of the study concerns electrochemical comportement of parents alloys and their post-solders alloys in diffent in several types of electrolyte simulating artificial saliva. Parent alloys are study individually and in galvanic coupling conditions. The results show that all alloys of the study (predominantly based alloys included) are very corrosion resistant.

Keywords : fixed partial denture, dental alloys, solders, microstructure, corrosion

SOMMAIRE

Chapitre 1 : BRIDGES CERAMO-METALLIQUES : CONCEPTS & TECHNIQUES

1. Définition et problématique des prothèses fixées plurales (ou bridges) céramo-métalliques
2. Natures des alliages pour restaurations céramo-métalliques
3. Sélection et composition des alliages de l'étude

Chapitre 2: PROBLEMATIQUE

1. Intérêt de l'étude des armatures et de leurs brasures en prothèse fixée
2. Etude des microstructures et propriétés physiques : données actuelles
3. Etude de la corrosion des alliages et brasures : données actuelles

Chapitre 3: DETAILS EXPERIMENTAUX

1. Réalisation des échantillons issus d'alliages de la gamme d'Ivoclar-vivadent
2. Elaboration des échantillons pour l'étude des alliages Ni-Cr élaborés au laboratoire
3. Caractérisations métallographiques
4. Propriétés physiques et mécaniques des alliages
5. Etudes électrochimiques

Chapitre 4 : ETUDE DES PROPRIETES CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES

1. Composition des alliages
2. Températures de solidus et de liquidus
3. Microstructures et compositions des alliages brut de coulée
4. Influence des traitements thermiques
5. Etude des variations des coefficients de dilatation thermique (CDT) avec les traitements thermiques
6. Aspect métallographiques des brasures primaires et secondaires
7. Aspect métallographiques des soudures laser

Chapitre 5 : ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES PARENTS ET DES BRASURES SECONDAIRES

1. Comportements dans la solution de NaCl à 9g/L
2. Comportements dans la salive artificielle AFNOR à pH=7,40
3. Comportements dans la salive artificielle de Fusayama modifiée à pH=2,3
4. Réactions électrochimiques liées au solvant, aux conditions d'aération
5. Synthèse du comportement général des alliages en fonction du type d'électrolyte employé

Chapitre 6 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

1. Sélection des alliages étudiés
2. Réalisation des échantillons
3. Expérimentations

Chapitre 1

BRIDGES

CERAMO-METALLIQUES : CONCEPTS & TECHNIQUES

1. DEFINITION ET PROBLEMATIQUE DES PROTHESES FIXEES PLURALES (OU BRIDGES) CERAMO-METALLIQUES

1.1. Définition générale

Une *prothèse fixée plurale* (nommée également *prothèse partielle fixée* ou encore *bridge*) est un dispositif fixé sur des éléments dentaires ou des implants et qui remplace une ou plusieurs dents absentes.

Les prothèses plurales céramo-métalliques sont composées d'une infrastructure métallique recouverte d'une vitrocéramique cosmétique permettant de restaurer la forme et la couleur des dents naturelles (fig.1.1).



Figure 1.1 Infrastructure métallique (à gauche) et bridge céramo-métallique en situation clinique (à droite)

La réalisation de la prothèse implique alors deux grandes étapes :

- la conception et la mise en œuvre de l'infrastructure métallique,
- le modelage et la cuisson de la céramique cosmétique sur cette infrastructure.

L'infrastructure assure la solidité de la prothèse notamment en soutenant mécaniquement la structure en céramique, fragile par nature. Cet ensemble permet d'assurer la pérennité de la pièce prothétique comme celle des dents supports.

L'*American Dental Association* (ADA) définit (1.1) ainsi les principaux composants d'un bridge (1986) (fig. 1.2) :

- les moyens d'ancrages sont les éléments coronaires fixés sur les dents supports ou les implants,
- les intermédiaires sont les éléments qui se substituent aux dents manquantes et qui déterminent la travée de la pièce prothétique.
- les connexions sont les zones de jonction entre les différents éléments (ancrages et intermédiaires)

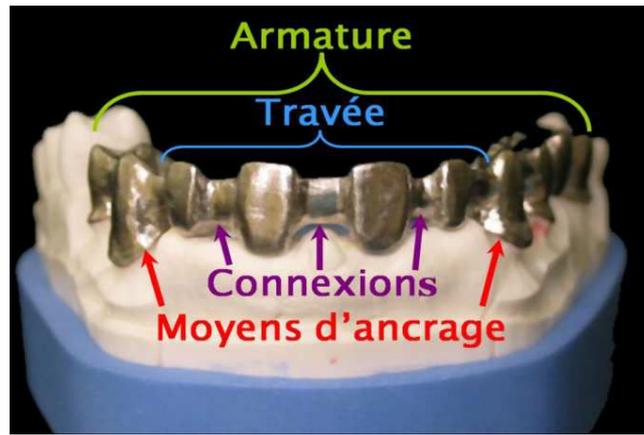


Figure 1.2 : Les principaux composants d'une armature de bridge

1.2. Réalisation de l'infrastructure métallique

Avec l'avènement et le développement des procédés de CFAO (Conception et Fabrication Assistée par Ordinateur), les infrastructures métalliques peuvent être réalisées par frittage laser ou par usinage direct dans un lingot de métal à partir d'un fichier numérique déterminant toute la géométrie de la pièce à réaliser.

Toutefois, la très grande majorité des armatures métalliques sont réalisées par la technique de fonderie à cire perdue à partir d'une maquette en cire. C'est donc cette technique de mise en œuvre que nous avons retenue pour notre étude.

Selon la conception de la prothèse, une partie plus ou moins importante de l'infrastructure n'est pas au final recouverte de céramique cosmétique. En effet une bande métallique horizontale plus ou moins haute au niveau du collet des dents (*bandeau métallique*), et des zones de fraisages destinées à recevoir des éléments d'une prothèse amovible à infrastructure métallique constituent des parties de l'infrastructure qui restent donc exposées au milieu salivaire et à l'environnement buccal.

1.3. Brasures et soudures en prothèse fixée

La réalisation de bridges céramo-métalliques monolithiques (armature d'une seule pièce) n'est pas toujours possible et il est quelquefois nécessaire de recourir à la réunification métallurgique de plusieurs éléments pour plusieurs raisons :

- il y a déformation au niveau d'un des éléments
- l'ajustage périphérique d'un moyen d'ancrage est insuffisant et doit être repris
- la portée du bridge est trop importante pour que la mise en place soit précise d'emblée (1.2)
- la maîtrise de la réalisation de la céramique cosmétique et les impératifs de solidarisation des dents support nécessitent la réunification de plusieurs parties recouvertes de céramique en une seule pièce.

Plusieurs procédés permettent d'établir ou de rétablir la continuité métallurgique d'une infrastructure métallique coulée.

1.3.1. Soudure ou brasure

Souder consiste à assembler deux pièces métalliques par l'intermédiaire d'un joint de métal, la soudure ou la brasure.

En métallurgie le brasage est défini comme une opération d'assemblage de pièces métalliques au moyen d'un métal d'apport à l'état liquide, dont la température de fusion (*liquidus*) est inférieure à celle des pièces à assembler, et qui mouille le métal de base qui, lui, reste solide et ne participe donc pas par fusion à la constitution du joint (1.3). On appelle soudage, l'assemblage à l'aide d'un métal d'apport de même nature que les pièces à assembler.

La soudure est le résultat du soudage. Ce dernier peut être réalisé à l'aide d'un chalumeau, d'un arc électrique (soudage à l'arc) ou d'un faisceau laser. Les pièces et le métal d'apport sont mis en fusion pour réaliser la soudure. Le soudage peut aussi être réalisé sans métal d'apport, en portant l'extrémité des pièces à fusion.

Pour les brasures l'assemblage dépend de la capacité de mouillage des surfaces assemblées par la brasure, et non des intervalles de fusion des éléments métalliques en présence.

Si une brasure est réalisée correctement, il n'y a ni fusion, ni modification des composants. Pendant la procédure de brasage, une couche d'interdiffusion s'établit entre la brasure et l'alliage chaud et solide.

La brasure peut être utilisée pour réunir deux parties d'une armature dans la réalisation d'un bridge. Une grande propreté est la première exigence à respecter pour réussir cette opération, puisque la mouillabilité est essentielle. Les produits de corrosion, oxydes et sulfures, qui peuvent être dus à la coulée ou qui apparaissent à la surface des métaux chauffés, sont susceptibles de nuire à la qualité de l'assemblage.

Les facteurs décisifs pour le succès à long terme d'une brasure sont la résistance à l'arrachement (qualité de la couche de diffusion) et la résistance à la corrosion

1.3.2. Les brasures primaires

Pour les infrastructures métalliques coulées, le procédé d'élaboration est générateur d'imprécisions liées à la déformation hélicoïdale de la maquette en cire lors de sa désinsertion du modèle de travail. Les alliages dentaires destinés à la confection des armatures de bridges peuvent être coupés et réunis de manière fiable grâce aux brasures primaires ou par des procédés de soudure au laser qui permettent alors de rétablir la continuité métallurgique de l'infrastructure ainsi corrigée.

La brasure primaire est réalisée avec un matériau à haute température de fusion, qui est fondu au chalumeau au niveau d'une coupe dans l'armature avant l'élaboration de la céramique. Dans le cas d'une restauration céramo-métallique, ce type de brasure est intégralement recouvert de matériau cosmétique (céramique) et n'est donc pas exposé directement au milieu buccal.

1.3.3. Les brasures secondaires

Pour la brasure secondaire, la brasure à basse température de fusion est fondue dans un four après la cuisson de la céramique. Les brasures secondaires compensent tous les déplacements éventuels des préparations entre les prises d'empreinte et la réalisation du bridge. Elles éliminent les déformations pouvant être dues à la cuisson de la céramique. Elles permettent aussi au céramiste de travailler sur des secteurs moins importants, et donc de maintenir le gradient d'humidité nécessaire à l'optimisation des qualités esthétiques de la céramique.

Les différents secteurs céramo-métalliques sont réalisés successivement puis sont finalement solidarisés par la brasure secondaire. Dans ce cas la région de la brasure secondaire n'est pas recouverte de matériau cosmétique et se trouve directement en contact avec le milieu buccal et la salive. Elle doit être prévue dès la conception de l'infrastructure coulée et des plages métalliques se faisant face sont conçues sur les différents éléments contigus destinés à être ainsi réunis.

En pratique les brasures secondaires sont réalisées au laboratoire à l'aide du four employé pour la cuisson de la céramique. Les brasures secondaires réalisées dans un four sont au moins aussi résistantes que les brasures primaires faites au chalumeau (1.4, 1.5).

1.3.4. Les brasures à infrarouge

Une autre méthode de brasure utilise une machine à infrarouges. Le dispositif localise le rayon d'énergie infrarouge d'une lampe tungstène-iode à 3400°C dans une enceinte close sous atmosphère contrôlée. Aucune différence de porosité ni de solidité n'a été constatée entre des brasures au chalumeau et les brasures aux infrarouges (1.6), mais ces dernières nécessitent plus de temps et surtout un équipement spécifique très onéreux. Les brasures réalisées par la technique infrarouge ne font pas l'objet de notre étude.

1.4 **Stade EH et al.** Pre-ceramic and post-ceramic solder joints. *J. Prosthet. Dent.*, 1975, Nov, **34** (5) : 527-32.

1.5 **Rosen H.** Ceramic/metal solder connectors. *J. Prosthet. Dent.*, 1986, Dec, **56** (6) : 671-7

1.6 **Cattaneo G et al.** Comparaison of tensile strength of solder joint by infrared and conventional torch technique. *J. Prosthet. Dent.*, 1992, **68** : 33-37

1.3.5. Les soudures laser

Le soudage par faisceau laser en odontologie est apparu dans les années 90. Un faisceau laser de haute énergie produit une chaleur focalisée à un endroit précis où le matériau va être porté à sa température de fusion. La diffusion thermique au sein de la pièce est très faible et il est possible de travailler sur de très petites surfaces. Si un apport de métal est nécessaire, il peut être de même nature que l'alliage de base puisque l'impact laser très puissant et très bref permet de fondre un alliage dont la température de fusion est élevée (1.7). Il en résulte une soudure qui demeure homogène en composition avec l'alliage de base (1.8, 1.9)

1.4. Spécificités liées à l'application de la céramique cosmétique

Les restaurations céramo-métalliques de prothèse fixée sont constituées d'une infrastructure métallique qui assure la résistance de l'ensemble et qui est recouverte d'une céramique cosmétique destinée à reproduire la forme et la couleur des dents naturelles.

Les céramiques employées pour ce type de restauration sont des vitrocéramiques feldspathiques biphasées constituées globalement d'une charge cristalline de quartz dispersée dans une phase vitreuse.

La céramique est modelée à partir d'une poudre qui, mélangée à un liquide de modelage, donne une « pâte crue ». Les différentes nuances sont appliquées par stratification au pinceau sur l'infrastructure par le céramiste. Une cuisson dans un four adapté permet d'assurer le frittage et la transformation de la pâte crue en céramique cuite. Plusieurs applications de céramiques un peu différentes, et donc plusieurs cuissons, sont nécessaires à la réalisation d'un élément céramo-métallique fini :

- La **céramique opaque** permet de masquer l'infrastructure sous-jacente. Elle est appliquée en deux fines couches cuites individuellement et successivement autour de 900°C. Elle assure aussi la liaison céramo-métallique
- Les **céramiques dites « dentine » et « émail »** sont employées ensuite pour réaliser le modelage de la dent prothétique. Leur cuisson se situe à une température légèrement plus basse que l'opaque. Compte tenu de la rétraction du matériau dû au frittage pendant la cuisson, au moins une seconde application de dentine/émail est nécessaire pour rétablir la forme de la dent, ce qui implique une nouvelle cuisson dite « cuisson de correction »
- Afin de donner un aspect lisse et brillant au produit fini, une dernière **cuisson dite de « glaçage »** est réalisée. Il s'agit d'un procédé d'autovitrification contrôlée.

1.7 **Bertrand C et al.** Apport des soudures au laser en prothèse. Cah Proth 2008 ; 141 :55-63

1.8 **Bertrand C.** La soudure laser en odontologie, une technique d'avenir pour le laboratoire de prothèse. Rev Art Tech Dent1995;6:363-368

1.9 **Bertrand C et al.** The laser welding technique applied to the non precious dental alloys. Procedures and results. Br Dent J 2001;190:255-257

Ainsi la mise en œuvre de la céramique cosmétique nécessite au minimum 5 cycles de cuisson autour de 900°C (2 cuissons d’opaque, 2 cuissons de dentine, 1 cuisson de glaçage). L’infrastructure métallique qui est présente sous la céramique pendant toutes ces cuissons, les subit donc comme des cycles thermiques susceptibles d’en modifier la microstructure ou les propriétés.

Dans notre étude, les cycles thermiques correspondant aux différentes étapes de cuisson de la céramique sont appliqués sur nos échantillons de façon à retrouver le même état métallurgique que dans les infrastructures prothétiques en service.

1.5. Spécificités des infrastructures métalliques recouvertes de céramiques

Les infrastructures métalliques destinées à être recouvertes de céramique cosmétique doivent présenter des propriétés spécifiques pour permettre la liaison céramo-métallique et compenser les faibles propriétés mécaniques de la céramique qui les recouvre.

Ces propriétés spécifiques sont liées à la fois à la nature même des alliages employés mais aussi à des procédés de mise en œuvre tels que des traitements thermiques particuliers qui seront reproduits dans la préparation de nos échantillons expérimentaux.

1.5.1. Compatibilité des températures de fusion et des coefficients de dilatation thermique

Il est essentiel que les températures de fusion et les coefficients de dilatation thermique (CDT) des deux composants d’un élément céramo-métallique (alliage et céramique) soient compatibles.

La température de début de fusion des alliages utilisés pour les alliages « céramo-métalliques » doit être supérieure de 170°C à 180°C à la température de cuisson la plus élevée de la céramique pour que l’alliage ne fonde pas et ne se déforme pas lors de la cuisson de ce matériau cosmétique.

Par ailleurs, un écart de CDT de $1,7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ (1.10) suffit à provoquer la rupture de la liaison céramo-métallique. Ainsi, le CDT de l’alliage doit être très légèrement supérieur à celui de la céramique de recouvrement afin de la maintenir en compression une fois la liaison céramo-métallique établie, mais sans que cet écart ne dépasse $1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$. (Figure 3)

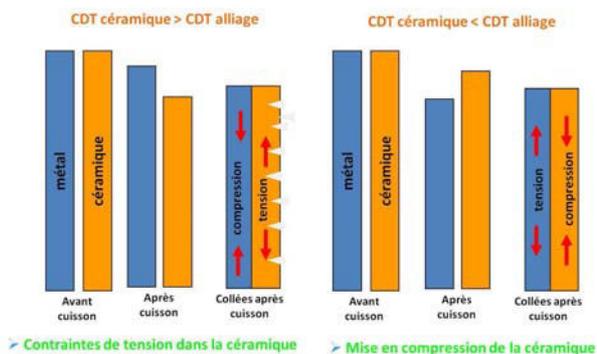


Figure 1.3 : correspondances des CDT entre alliage et céramique

1.5.2. Traitements de surface des alliages

Nettoyage de surface des alliages

Toute particule d'abrasif ou de revêtement fixée à la surface des alliages peut s'oxyder et libérer des gaz au cours de la cuisson de la céramique. Les huiles laissées par la peau lors des manipulations sont une autre forme de contamination. Un jet de vapeur est efficace pour supprimer ces pollutions de la surface de l'alliage (1.11). Nous retiendrons ce procédé de nettoyage dans nos expérimentations.

Traitement d'oxydation des alliages

Les traitements d'oxydation sont réalisés avant l'application de la céramique. Leur rôle est d'améliorer très sensiblement la qualité de la liaison avec le métal. La résistance de la liaison céramo-métallique est en effet faible avec l'or, l'or-palladium et l'argent-palladium n'ayant pas subi de traitement thermique spécifique (1.12). Ces traitements sont spécifiques pour chaque type d'alliage et il est recommandé de suivre les indications du fabricant. Selon la nature de l'alliage, la montée en température se fait sous atmosphère ou sous vide et la durée des paliers varie.

Le traitement thermique des alliages nobles provoque l'oxydation de l'étain, du gallium de l'indium et du zinc dans les alliages. Les oxydes correspondants qui se forment en surface de l'alliage jouent un rôle important dans l'établissement de la liaison avec la céramique (1.13).

Les alliages non nobles s'oxydent facilement et leur oxydation doit de fait être soigneusement contrôlée.

Après l'oxydation, la majorité des alliages est traitée par sablage avec des particules d'alumine de granulométrie 50µm pour diminuer l'épaisseur de la couche d'oxyde dont une trop grande quantité nuirait à la liaison céramo-métallique.

Par ailleurs, de l'hydrogène qui peut être introduit dans l'alliage au cours de sa fusion risque de compromettre la liaison céramo-métallique en se libérant durant la cuisson de la céramique (1.14). Ainsi, le cycle d'oxydation préalable à l'application de la céramique permet le dégazage de l'alliage en plus de former la couche d'oxyde superficielle.

- 1.11 **Stein RS, Kuwata M.** A dentist and a dental technologist analyze current ceramo-metal procedures. Dent Clin North Am 1977;21:729-749
- 1.12 **Jochen DG et al.** Effect of metal surface treatment on ceramic bond strength. J Prosthet Dent 1986;55:186-188.
- 1.13 **Mc Lean JW.** The Science and the Art of Dental Ceramics, Vol 1. The Nature of Dental Ceramics and the Clinical Use. Chicago, Quintessence Publishing Co. 1979
- 1.14 **McLean JW, Sced IR.** Bonding of dental porcelain to metal. The gold alloy/porcelain bond. Trans Br Ceram Soc 1973; 72:229-233

2. NATURES DES ALLIAGES POUR RESTAURATIONS CERAMO-METALLIQUES

2.1. Classification des alliages

L'ADA a établi en 1984 une classification des alliages dentaires selon leur composition et leur comportement électrochimique. Les alliages sont classés selon leur niveau de noblesse en « Hautement Noble », « Noble », « non noble » ou à « base métal » (PB)

Tableau 1-I : Classification de l'ADA (1983)

Alliages dentaires pour la prothèse fixée	Teneur en Or + métaux du groupe des platinoïdes*
Alliages hautement nobles	> 60% (Au > 40%)
Alliages nobles	> 25% (Or non nécessaire)
Alliages non nobles (PB)	< 25% (Or non nécessaire)

* groupe platinoïdes = platine, palladium, rhodium, iridium, osmium et ruthénium

L'organisme de certification *Identalloy* vérifie la compatibilité des alliages avec la classification ADA et délivre au fabricant un certificat de conformité en désignant les trois catégories par des symboles alphabétiques :

- HN (High Noble) pour les alliages de haute noblesse,
- N (Noble) pour les alliages nobles,
- PB (Predominantly Base) pour les alliages à base de métaux non nobles.

Notons par ailleurs que ce sont les normes ISO (1.15) qui, au niveau international, décrivent les exigences essentielles définissant pour les alliages dentaires les résultats à atteindre en terme de qualité et les risques à traiter.

La sélection d'un alliage pour une restauration prothétique doit être un acte réfléchi et raisonné effectué en fonction de critères fonctionnels, techniques, esthétiques et économiques. Les différents alliages dentaires présentent chacun des qualités spécifiques liées à leur composition chimique, leur microstructure et leur procédé de mise en œuvre. La confrontation de ces propriétés intrinsèques au contexte clinique biologique et fonctionnel ainsi qu'au type de restauration envisagé permet de choisir l'alliage le mieux adapté (1.16-1.18).

1.15 ISO 9693. 2000: Systèmes pour restaurations dentaires métallo-céramiques

1.16 Burns DR *et al.* A review of selected dental literature on contemporary provisional fixed prosthodontic treatment: report of the Committee on Research in Fixed Prosthodontics of the Academy of Fixed Prosthodontics. J Prosthet Dent. 2003 Nov;90(5):474-97.

1.17 O'Brien WJ Dental materials and their selection 3rd edition. 2002 Quintessence Publishing Co 418p

1.18 Wataha JC Alloys for prosthodontic restorations. J Prosthet Dent. 2002 Apr;87(4):351-63.

2.2. Spécificités des alliages pour restaurations céramo-métalliques

Naylor (1.19) définit six propriétés essentielles qui distinguent les alliages destinés à être recouverts de céramique :

- 1) Ils doivent être **capables de s'oxyder en surface** pour établir une liaison chimique avec la céramique dentaire. Si, les alliages à base prédominante présentent une tendance naturelle à s'oxyder lorsqu'ils sont soumis à l'élévation de température dans le four à céramique, les alliages nobles se comportent de manière opposée. Compte tenu des éléments nobles (or et du groupe du platine) qui ne s'oxydent pas, des traces d'éléments non nobles doivent être ajoutés pour que cette oxydation puisse avoir lieu.
- 2) Ils doivent être composés de manière à ce que **leur coefficient de dilatation thermique soit légèrement supérieur à celui de la céramique**, de manière à la maintenir en compression lors du refroidissement. Cette compatibilité thermique doit être maintenue durant tous les processus d'élévation de température et de refroidissement de chaque cycle de cuisson de la céramique.
- 3) Leur **température de début de fusion** doit être **largement supérieure aux températures de cuisson** de la céramique qui, des premières cuissons d'opaque jusqu'au glaçage, ne doivent pas induire de distorsion de l'infrastructure métallique.
- 4) Ils ne doivent **pas subir de déformation lors des cuissons répétées** des différentes étapes de la mise en œuvre de la céramique. Cette capacité à résister à des hautes températures de manière répétée est souvent associé à la notion de résistance à haute température ou résistance à l'affaissement.
- 5) Ils doivent répondre aux quatre premiers critères et satisfaire les exigences du laboratoire de prothèse concernant la **facilité de mise en œuvre**.
- 6) Ils doivent répondre aux critères de **biocompatibilité**.

2.3. Les systèmes des alliages (d'après Naylor) (1.19)

La composition des alliages est bien sûr le premier facteur qui en détermine les propriétés physiques, mécaniques et électrochimiques. Chaque élément qui les compose y joue un rôle spécifique.

2.3.1. Les principaux systèmes de haute noblesse

Système à haute teneur en or

Les alliages de cette catégorie présentent une très haute teneur en or (de 90 à 99,9%). Certains d'entre eux peuvent contenir jusqu'à 2% de platine. Ils sont très faciles à couler et l'alliage obtenu est de couleur jaune très chaude qui constitue un avantage pour le rendu esthétique de la restauration finale.

Cependant, les alliages à très haute teneur en or sont mous, mécaniquement faibles et sont donc recommandés pour des restaurations unitaires. Ils doivent être intégralement recouverts de céramique. Ils sont très chers.

Système or-platine-palladium

C'est l'un des plus anciens systèmes mais il est peu employé compte tenu du prix très élevé de ces alliages. Les proportions d'or de platine et de palladium varient beaucoup selon les alliages (mais l'or y reste dominant), ce qui peut conduire à des alliages jaunes ou blancs. Ils présentent une excellente liaison avec la céramique, sont très résistants à la corrosion et aux ternissures, très facile à mettre en œuvre (coulée, grattage, polissage). Cependant ils sont assez faibles mécaniquement, de faible dureté et ne sont pas recommandée pour les bridges de grande portée. Ils sont aussi très coûteux.

Système or-palladium-argent

Ils ont été développés pour surmonter les inconvénients du système précédent (faibles dureté et résistance mécanique, coût élevé). Riches en or, ils sont très résistants à la corrosion. Le CDT de ces alliages est élevé et ils peuvent induire des discolorations de la céramique liés à la présence d'argent. Ils peuvent être de couleur jaune ou blanche.

Système or-palladium

Ces systèmes conduisent à des alliages blancs. Ils sont très faciles à couler et présentent d'excellentes propriétés mécaniques par rapport aux précédents systèmes. Leur densité est aussi moindre. La formule la plus populaire est 51,5% d'or, 38,5% de palladium et 5% de gallium avec de petites quantités d'indium et d'étain. L'oxydation de ces alliages conduit à la formation d'oxydes de gallium en surface qui réagissent chimiquement avec la céramique et participent à la liaison céramo-métallique. Toutefois, ces alliages sont incompatibles avec les céramiques dont les CDT sont trop élevés. Le coût de ces alliages reste très élevé compte tenu des matières premières qu'ils contiennent.

2.3.2. Les principaux systèmes des alliages nobles

Système palladium-argent

Il offre une alternative plus économique aux systèmes de haute noblesse et présente néanmoins d'excellentes propriétés physiques. Ils ont une bonne coulabilité avec la technique classique du chalumeau mais ils peuvent poser des problèmes avec la technique de coulée par induction due à une surchauffe. Leur liaison avec la céramique est bonne. Ils présentent aussi d'excellentes propriétés mécaniques et conviennent aux bridges de grande étendue.

Toutefois, l'un de leur désavantage décrit est une tendance à « verdir » la céramique. La mise en œuvre de ces alliages nécessitent une maîtrise des techniques et procédés de coulée qui doivent leur être spécifiquement adaptées, de même que le choix de la céramique qui doit être adapté.

Système à haute teneur en palladium

Ce système très riche en palladium distingue trois sous-groupes : le premier contenant du cobalt, le second du cuivre et le troisième contenant 79% de palladium et 2% d'or. Certains fabricants estiment que l'introduction d'un élément noble en faible quantité permet d'en améliorer microstructure.

Les alliages palladium-cobalt et palladium cuivre ne se sont pas imposés à cause de la formation d'un oxyde de surface très sombre, d'une faible résistance aux hautes températures et de défauts d'ajustage marginaux au niveau du joint dento-prothétique (avec le cuivre notamment). La deuxième génération qui contient une petite quantité d'or et d'argent offre une résistance à haute température nettement améliorée et la formation d'une couche d'oxyde beaucoup plus lumineuse. Le coût de ces alliages reste bien sûr très intéressant par rapport à ceux de haute noblesse.

2.3.3. Les principaux systèmes des alliages à base prédominante

Deux principaux systèmes sont très largement employés : l'un basé sur le nickel et le second sur le cobalt. Les deux contiennent du chrome comme constituant secondaire principal. Le chrome permet la formation d'une couche de passivation extrêmement fine sur la surface de l'alliage le protégeant ainsi de la corrosion par l'environnement. Notons qu'il existe d'autres systèmes à base prédominante comme le système Cobalt-palladium de l'alliage Calisto CP (Ivoclar-Vivadent), récents et encore peu répandus.

Système nickel-chrome

Il s'agit tout d'abord d'un système très économique employé en prothèse fixée pour les restaurations unitaires et plurales (bridges). Ces alliages présentent de très bonnes propriétés mécaniques permettant la réalisation d'éléments de très faible épaisseur. Les principales difficultés liées aux difficultés de couler ces alliages de faible densité ont été surmontées par l'amélioration des revêtements et des techniques de coulée spécifiquement adaptées. Toutefois, la fusion et la coulée de ces alliages est beaucoup plus difficile de même que la réalisation de soudures et de brasures. Par

ailleurs les ruptures de liaison avec la céramique cosmétique sont beaucoup plus fréquentes au travers de la couche d'oxyde (épaisse avec ces alliages).

Systeme cobalt-chrome

Comme les alliages nickel-chrome, les alliages cobalt-chrome offrent une alternative économique aux alliages nobles. Très employés en prothèse amovible partielle pour la réalisation des prothèses amovibles partielles à infrastructure métallique, ils peuvent également être employés en prothèse fixée céramo-métallique. Le constituant majeur étant le cobalt et non le nickel, le terme d'alliage cobalt-chrome est à préférer à celui de chrome-cobalt pourtant plus usuellement employé. Ces alliages offrent notamment une alternative pour les consommateurs qui souhaitent éviter le nickel pour son caractère allergène possible. Par rapport aux alliages du système nickel-chrome, les alliages cobalt-chrome sont toutefois encore plus difficiles à mettre en œuvre, leur dureté est encore plus élevée et ils forment une couche d'oxyde encore plus importante. Aussi, le recul clinique de ce type de réalisation reste encore faible.

Les autres systèmes

Ces systèmes incluent les alliages à base de titane et autres systèmes mineurs apparus récemment sur le marché comme le système Co-Pd (Callisto CP ; Ivoclar-Vivadent ; Co 56%, Pd 28%) où un système à base de cuivre (78,7% pour l'alliage NPG+2) contenant également du nickel, du fer, du zinc, du manganèse et 2% d'or. Tous les alliages qui correspondent à ces systèmes peuvent être classés parmi les alliages nobles ou le plus souvent à base prédominante.

2.4. Le rôle des constituants des alliages (1.19, 1.20)

2.4.1. Constituant des alliages nobles.

Les alliages nobles sont constitués à partir d'éléments de base du groupe des platinoïdes auxquels sont ajoutés en proportion variable l'argent, le cuivre et, selon les alliages, des micro additions de ruthénium, indium, fer, manganèse, zinc, tantale, étain, gallium, nobium...

▪ Constituants principaux.

L'or (Au) : il garantit la grande résistance à la corrosion et aux ternissures de l'alliage, améliore sa mise en œuvre et peut être bruni. Il confère à l'alliage sa ductilité et augmente sa densité et lui donne par ailleurs sa couleur jaune.

Point de fusion = 1064°C

Le **platine** (Pt) : Il augmente la dureté des alliages à base d'or, mais aussi l'ensemble de leurs propriétés mécaniques. Il améliore encore leur résistance à la corrosion, à la ternissure ainsi qu'à la fatigue thermique. Additionné à l'or, il améliore encore la résistance à la corrosion. Son utilisation est limitée car il élève l'intervalle de fusion de l'alliage et augmente la densité des alliages qui ne sont pas à base d'or. Il appartient au groupe des platinoïdes.

Point de fusion = 1772°C

Le **Palladium** (Pd) : il augmente la résistance mécanique, la dureté (en association avec le cuivre), la résistance à la corrosion et aux ternissures des alliages à base d'or. Le palladium élève la température de fusion des alliages qui le contiennent et en améliore la résistance à la fatigue thermique. Par ailleurs, il blanchit l'alliage d'or plus que tout autre constituant (5 à 6% de palladium suffisent à blanchir complètement un alliage). Il appartient également au groupe des platinoïdes.

Point de fusion = 1552°C

L'**argent** (Ag) : il abaisse l'intervalle de fusion des alliages, en améliore la fluidité et permet le réglage des accords des coefficients de dilatation thermique (CDT) des alliages à base d'or et de palladium. Le CDT de l'argent ($19,1 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) est considérablement plus élevé que celui de l'or ($14,4 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$), et celui du palladium ($11,8 \cdot 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). L'argent est connu pour induire des discolorations de certaines céramiques et pour avoir une affinité à absorber l'oxygène, ce qui peut conduire à des porosités lors de sa coulée. L'addition de petites quantités de zinc et d'étain permet de limiter cette absorption. L'argent se corrode par ailleurs en présence de sulfures. Ainsi bien qu'il soit considéré parmi les éléments nobles, il n'est pas universellement perçu comme tel lorsqu'il est employé dans la cavité buccale.

Point de fusion = 962°C

Le **Cuivre** (Cu) : il est employé comme agent durcisseur et augmente la résistance mécanique de l'alliage tout en diminuant sa densité. Il abaisse l'intervalle de fusion des alliages et permet aux alliages à base d'or, de platine, de palladium et d'argent de réagir aux traitements thermiques. Le cuivre aide en effet à la formation d'oxydes qui jouent un rôle dans la liaison céramo-métallique. Le cuivre diminue la résistance à la corrosion de l'alliage et son utilisation doit donc être limitée.

Point de fusion = 1083°C

▪ **Constituants mineurs**

L'**indium** (In): il abaisse l'intervalle de fusion des alliages base or, en améliore la fluidité et renforce les propriétés mécaniques des alliages. Il est également additionné aux alliages de type or-palladium pour former une couche d'oxyde favorable à la liaison céramo-métallique. Il augmente par ailleurs la résistance à la ternissure des alliages riches en argent.

Point de fusion = 156°C

Le **ruthénium** (Ru) : C'est un affineur de grains pour les alliages à base d'or et de palladium dont il améliore les propriétés mécaniques et la résistance à la ternissure. Il fait partie du groupe des platinoïdes.

Point de fusion = 2310°C

L'**iridium** (Ir) : C'est un affineur de grains pour les alliages à base d'or et de palladium et améliore les propriétés mécaniques des alliages. Il fait partie du groupe des platinoïdes.

Point de fusion = 2410°C

Le **gallium** (Ga) : il est ajouté aux alliages sans argent pour compenser la baisse de CDT. Il garantit également une bonne liaison céramo-métallique dans les alliages de base or-palladium qui contiennent à la fois de l'indium et du gallium.

Point de fusion = 30°C

L'**étain** (Sn) : C'est un agent durcisseur qui abaisse la température de fusion de l'alliage. Il joue aussi un rôle clé dans la production d'oxydes indispensables à la liaison céramo-métallique pour les alliages à base d'or et à base de palladium. La couche d'oxyde transparente qu'il forme à l'interface de cuisson avec la céramique en améliore la liaison chimique ainsi que la mouillabilité.

Point de fusion = 232°C

Le **zinc** (Zn) : il blanchit l'alliage et joue un rôle de désoxydant en se combinant avec d'autres oxydes. Il abaisse la température de fusion et diminue la densité de l'alliage. Il améliore aussi la coulabilité de l'alliage. En présence de palladium, le zinc durcit l'alliage par précipitation de particules intermétalliques.

Point de fusion = 420°C

2.4.2. Les constituants des Alliages Non Nobles.

- **Constituants principaux.**

Le **nickel** (Ni) : il a été choisi préférentiellement pour les alliages destinés aux restaurations céramo-métalliques parce que son CDT approche celui de l'or, ce qui permet d'employer les mêmes céramiques cosmétiques qu'avec les alliages à base d'or (CDT compatibles). Il confère également une résistance à la corrosion. Cependant, le nickel est considéré comme un allergène possible pouvant concerner de 9 à 32% des femmes et de 1 à 20% des hommes de la population américaine. Ces données sont toutefois à relativiser par le fait qu'aucun argument significatif n'a permis à ce jour d'étayer le rôle délétère de ce métal dans les pathologies allergiques de la muqueuse buccale.

Point de fusion = 1453°C

Le **cobalt** (Co) : les alliages à base cobalt offrent une alternative à l'emploi du nickel, mais sont généralement beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre. Le cobalt est également inclus dans certains alliages à haute teneur en palladium pour augmenter leur CDT et y agir comme un agent durcisseur.

Point de fusion = 1495°C

Le **chrome** (Cr) : il augmente la dureté de l'alliage et contribue surtout à sa résistance en corrosion en formant une très fine couche de passivation à la surface des alliages à base de nickel et de cobalt.

Point de fusion = 1857°C

- **Constituants mineurs**

Le **molybdène** (Mo) : il augmente la résistance en corrosion, influence la production d'oxydes et participe à l'ajustement des CDT des alliages à base nickel. Il joue également un rôle de durcisseur lorsqu'il est présent en solution solide.

Point de fusion = 2617°C

Le **tungstène** (W) : il joue un rôle de durcisseur en s'incorporant dans le réseau cristallin des alliages nickel-chrome.

Point de fusion = 3407°C

L'**aluminium** (Al) : c'est un agent durcissant qui influence aussi la formation d'oxydes.

Point de fusion = 660°C

Le **silicium** peut également former avec le nickel des précipités très fins $Ni_3B-Ni_5Si_2$ dans les espaces interdendritiques. Il améliore la coulabilité. C'est aussi un capteur d'oxydes qui prévient ainsi l'oxydation d'autres éléments durant la fusion.

Point de fusion = 1410°C

Le **manganèse** (Mn) : c'est un capteur d'oxyde et un agent durcisseur.

Point de fusion = 1244°C

Le **bore** (B) forme avec le Nickel des composés intermétalliques Ni_3B qui contribuent à un abaissement du point de fusion de l'alliage. Il est surtout employé comme agent désoxydant. Il réduit la ductilité, et diminue la tension superficielle de l'alliage ; il en améliore ainsi la coulabilité.

Point de fusion = 2300°C

Le **bérylium** (Be) : Il abaisse la température de fusion, augmente la fluidité et améliore sensiblement la coulabilité des alliages. Il agit comme un agent durcisseur. Il aide à contrôler la formation d'oxyde et permet une meilleure liaison avec la céramique. Cependant, il est hautement toxique à l'état libre et constitue un risque sanitaire pour le prothésiste lors de la coulée de l'alliage et de son polissage.

Point de fusion = 1278°C

3. SELECTION ET COMPOSITION DES ALLIAGES DE L'ETUDE

Notre étude porte principalement sur une sélection de huit alliages dentaires pour restaurations céramo-métalliques ainsi que sur leurs brasures primaires et secondaires correspondantes. Les soudures laser avec apport d'alliage ont également été étudiées à titre d'élément de comparaison du point de vue métallographique. L'ensemble des alliages étudiés et les brasures et soudures correspondantes nous ont été confiés par la société Ivoclar Vivadent® (Ivoclar-Vivadent, Schaam, Lichtenstein).

Tous les alliages fournis répondent à la norme ISO 9693 (Metal Ceramic Dental Restorative System) (1.15) ainsi qu'à la norme Identalloy qui permet de les classer selon leur état de noblesse et leur composition chimique.

Le tableau 1-II présente la liste des alliages sélectionnés, leurs brasures et soudures correspondantes, et les tableaux 1-III à 1-IV les compositions des alliages et des brasures

Le détail des compositions et des propriétés des alliages est présenté en annexe.

Tableau 1-II: Sélection des alliages, brasures et soudures correspondantes

Alliages	Class. Identalloy®	Brasure I ^{aire}	Brasure II ^{aire}	Laser
IPS d.SIGN 98	HN	HGPKF 1015 Y	.585	Laser Ceramic Yellow PdF
Aquarius Hard	HN	HGPKF 1015 Y	.650	Laser Ceramic Yellow
IPS d.SIGN 91	HN	SHFWC	.615	Laser Ceramic White
Lodestar	HN	HFWC	.615	Laser Ceramic White
W	HN	HFWC	LFWG	Laser Ceramic White
IPS d.SIGN 59	N	SHFWC	.615	Laser Ceramic Yellow
Pisces Plus	PB	Super Solder	LFWG	Laser Ceramic White
4all	PB	Super Solder	LFWG	Laser Ceramic White

Norme Identalloy :

- **HN** = High Noble : Au+Pt+Pd > 60% ; Au > 40 %
- **N** = Noble : Au+Pt+Pd > 25 %
- **PB** = Predominantly Base = Non nobles: Au+Pt+Pd < 25%

Tableau 1-III : composition générale des différents alliages de l'étude (en %age massique)

Alliages parents	éléments nobles			éléments non nobles			
	Au	Pt	Pd				
dSIGN98	85,9	12,1	/	2,0 Zn			
Aqua. Hard	86,1	8,5	2,6	1,4 In			
dSIGN91	60,0	/	30,6	1,0 Ga – 8,4 In			
Lodestar	51,5	/	38,5	1,5 Ga – 8,5 In			
W	54,0	/	26,4	15,5 Ag – 1,5 In – 2,5 Sn			
dSIGN59	/	/	59,2	27,8 Ag – 2,7 In – 8,2 Sn – 1,3 Zn			
4ALL	/	/	/	Ni 61,4	Cr 25,7	Mo 11,0	1,5 Si
Pisces Plus	/	/	/	Ni 61,5	Cr 22,0	W 11,2	2,6 Si 2,3 Al

Tableau 1-IV : composition générale des différentes brasures et soudures laser de l'étude (en %age massique)

Alliages de brasure et de soudure au laser		éléments nobles			éléments non nobles					
		Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Zn	Ga	In	Ni
Brasure laire	HGPKF 1015 Y	60,0	-	-	36,5	-	-	-	-	-
	SHFWC	47,0	-	10,3	41,0	-	-	-	-	-
	HFWC	45,0	-	12,4	41,5	-	-	-	-	-
	Super Solder	-	-	53,5	7,0	-	-	-	-	35,6
Brasure laire	.585	65,0	-	-	13,0	19,6	-	2,0	-	-
	.615	61,3	-	-	13,1	17,4	-	-	7,6	-
	.650	58,5	-	-	16,0	18,0	-	7,2	-	-
	LFWG	56,1	-	-	27,4	-	15,8	-	-	-
Soudures laser	Laser Ceramic Yellow PdF	85,9	12,09	-	-	-	1,5	-	<1	-
	Laser Ceramic Yellow	85,0	7,45	3,0	3,0	-	-	-	1,5	-
	Laser Ceramic White	50,0	-	5,99	72,5	-	-	-	3,0	-

Parmi les alliages sélectionnés, cinq sont de haute noblesse (HN) (dSIGN 98, Aquarius Hard, dSIGN 91, Lodestar et W), un est noble(N) (dSIGN 59), et deux sont à base prédominante (PB) (Pisces Plus et 4 All)

Parmis les alliages HN, le dSIGN 98, et l'Aquarius Hard sont représentatifs du système or-platine-palladium (avec même absence de palladium dans le dSIGN 98 basé uniquement sur l'or et le platine) tandis que le dSIGN 91, le Lodestar sont représentatifs du système or-palladium et que le W représente le système or-palladium-argent.

L'alliage noble dSIGN 59 représente le système palladium-argent et les deux alliages à base prédominante, Pisces Plus et 4 All sont représentatifs du système nickel-chrome.

Les systèmes à haute teneur en or (non recommandé pour les restaurations plurales), à haute teneur en palladium, cobalt-chrome et les autres systèmes (à base de titane, Co-Pd, ou à base de cuivre) n'ont pas été sélectionnés pour notre étude.

La plupart des constituants présentés au paragraphe 2.4. sont retrouvés dans les compositions des différents alliages ou brasures de l'étude. Les compositions complètes de ces alliages sont présentées en annexe.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 1

- 1.1 Council on Dental Care Programs : code on dental procedures and nomenclature. J Am Dent Assoc 1991;122(3):91-97
- 1.2 **Shillingburg H.T.** Bases fondamentales en prothèse fixée.- 3ème édition. Paris : Editions CdP, 1998, pp. 509-535
- 1.3 **Philibert J ; Vignes A., Brechet Y.,** Combrade P. Métallurgie : du minerai au matériau 2e ed. Dunod, Paris, 2002
- 1.4 **Stade EH, Reisbick MH, Preston JD.** Preceramic and postceramic solder joints. *J. Prosthet. Dent.*, 1975, Nov, **34** (5) : 527-32.
- 1.5 **Rosen H.** Ceramic/metal solder connectors. *J. Prosthet. Dent.*, 1986, Dec, **56** (6) : 671-7
- 1.6 **Cattaneo G, Wagnild G, Marshall G, Watanabe L.** Comparaison of tensile strenght of solder joint by infrared and coonventional torch technique *J. Prosthet. Dent.*, 1992, **68** : 33-37
- 1.7 **Bertrand C, Laplanche O, Poulon-Quintin A.** Apport des soudures au laser en prothèse. Cah Proth 2008 ;141 :55-63
- 1.8 **Bertrand C.** La soudure laser en odontologie, une technique d’avenir pour le laboratoire de prothèse. *Rev Art Tech Dent*1995;6:363-368
- 1.9 **Bertrand C, Lepetintcorps Y , Albingre L, Dupuis V.** The laser welding technique applied to the non precious dental alloys. Procedures and results. *Br Dent J* 2001;190:255-257
- 1.10 **Shell JS, Nielson JP.** Study of the bond between gold alloys and porcelain. *J Dent Rest* 1962;41:1424-1437
- 1.11 **Stein RS, Kuwata M.** A dentist and a dental technologist analyze current ceramo-metal procedures. *Dent Clin North Am* 1977;21:729-749
- 1.12 **Jochen DG, Caputo AA, Matyas J.** Effect of metal surface treatment on ceramic bond strenght *J Prosthet Dent* 1986;55:186-188.
- 1.13 **Mc Lean JW.** The Science and the Art of Dental Ceramics, Vol 1.The Nature of Dental Ceramics and the Clinical Use. Chicago, Quintessence Publishing Co. 1979
- 1.14 **McLean JW, Sced IR.** Bonding of dental porcelain to metal. The gold alloy/porcelain bond. *Tans Br Ceram Soc* 1973; 72:229-233
- 1.15 **ISO 9693.** 2000: Systèmes pour restaurations dentaires métallico-céramiques
- 1.16 **Burns DR, Beck DA, Nelson SK.** A review of selected dental literature on contemporary provisional fixed prosthodontic treatment: report of the Committee on Research in Fixed Prosthodontics of the Academy of Fixed Prosthodontics. *J Prosthet Dent.* 2003 Nov;90(5):474-97.
- 1.17 **O’Brien WJ** Dental materials and their selection 3rd edition. 2002 Quintessence Publishing Co 418
- 1.18 **Wataha JC.** Alloys for prosthodontic restorations. *J Prosthet Dent.* 2002 Apr;87(4):351-63.
- 1.19 **Naylor WP.** Introduction to metal-ceramic technology 2009 Quintessence Publishing Co 224p
- 1.20 **Dossiers de l’ADF:** Les alliages dentaires 2004

Chapitre 2

PROBLEMATIQUE

1. INTERET DE L'ETUDE DES ARMATURES ET DE LEURS BRASURES EN PROTHESE FIXEE

La rupture d'une infrastructure prothétique se produit toujours au point mécaniquement le plus faible. Les connexions, où l'infrastructure est la plus fine, et plus encore les zones de brasure constituent des points de faiblesse évidents dans l'ensemble de la structure métallique. La rupture d'une zone de brasure après scellement de la prothèse pose un problème concret au chirurgien-dentiste car cela implique une remise en cause de tout l'ensemble prothétique scellé, et donc une réévaluation complète de tout le cas traité avec un surcroît de risque pour les racines supports de la prothèse qui vont subir des contraintes très dommageables lors de la dépose de l'ensemble prothétique à refaire.

La résistance en service des prothèses fixées dépend donc en premier lieu de la qualité même de l'alliage coulé. Cependant le joint de brasure, quand il existe, constitue toujours une zone de faiblesse au travers de laquelle une fracture est la plus susceptible de s'initier et de se développer. La résistance de ces liaisons métallurgiques dépend donc de leur qualité intrinsèque d'une part et des contraintes qu'elles subissent pendant leur service en bouche d'autre part.

La réalisation des brasures constituent toujours une étape importante et souvent incontournable dans la fabrication des prothèses fixées à infrastructures métalliques. Les matériaux connaissent une évolution constante avec le développement croissant de l'utilisation de métaux non nobles pour la réalisation des infrastructures prothétiques en réponse à l'augmentation des coûts des métaux nobles. Initialement restreints aux alliages nobles avec lesquels leur réalisation est relativement aisée, des alliages de brasures sont désormais proposés par les fabricants pour la réalisation de brasures primaires sur des alliages non nobles et même secondaires dans certaines conditions (2.1).

L'utilisation des brasures primaires est toujours très indiquée pour assurer l'ajustage des armatures de grande étendue et leur passivité, c'est-à-dire leur insertion complète, simultanée et sans aucune tension sur les piliers dentaires ou supra-implantaires qui les reçoivent.

L'usage des brasures secondaires reste également incontournable si on envisage une restauration en céramo-métallique de grande étendue avec une grande exigence esthétique.

Cependant quelque soit le type de brasure utilisée, elle constitue toujours une zone de faiblesse potentielle susceptible de compromettre la pérennité de la prothèse. La compréhension et l'optimisation de la qualité de la liaison entre l'armature et le métal d'apport demeure un enjeu déterminant en prothèse fixée. Cette analyse doit se prolonger par l'intégration et l'appréhension des phénomènes de contraintes mécaniques et électrochimiques capables d'altérer l'intégrité de l'ensemble métallique établi et pouvant en engendrer la rupture.

Les différentes parties des prothèses dentaires coulées vont rarement subir des efforts constants au cours de leur existence dans le milieu buccal. L'expérience clinique révèle que certaines pièces prothétiques peuvent se rompre sans déformation plastique, alors que ces mêmes éléments soumis à un effort constant bien plus important seraient susceptibles de résister presque indéfiniment. Ainsi ce sont principalement des ruptures par fatigue que l'on observe cliniquement (2.2-2.4). En pratique, une armature en service subit tout un ensemble de contraintes mécaniques et électrochimiques agissant de manière synergique sur l'endurance (résistance à la fatigue) des pièces prothétiques. Parmi les différents paramètres influençant l'endurance des brasures on peut distinguer :

- la géométrie de la brasure
- le mode opératoire utilisé et les types de procédé de brasure
- la nature métallurgique des alliages et les traitements thermiques qu'ils ont subis
- les cycles de fatigue subis
- la sévérité de la corrosion

Parmi ces phénomènes, la fatigue par cycles de contraintes et l'influence de la corrosion sont deux mécanismes en interrelation encore insuffisamment connus qui méritent d'être explorés pour toutes les combinaisons métallurgiques envisageables afin d'aborder plus sereinement les restaurations de grandes étendues en prothèse fixée. Cependant, l'influence de chaque paramètre susceptible d'affaiblir l'infrastructure métallique ne peut être raisonnablement considérée qu'après avoir caractérisé la microstructure et les propriétés initiales de l'infrastructure qui va subir la contrainte considérée.

Parmi l'ensemble des paramètres en jeu, notre étude s'est concentrée sur deux grands aspects déterminant la résistance ou l'affaiblissement mécanique des alliages et brasures employées en prothèse fixée :

- **la caractérisation des états métallurgiques et des principales propriétés physiques des alliages et de leurs brasures afin d'en apprécier les qualités initiales**
- **le comportement électrochimique de ces alliages, de leurs brasures considérés individuellement ou en association, afin d'appréhender les possibles effets de la corrosion sur l'infrastructure prothétique.**

- 2.2 **Butson TJ *et al.*** Fatigue life of preceramic soldered and postceramic soldered joints. *Int. J. Prosthodont.*, 1993, Sep-Oct, 6 (5):468-74.
- 2.3 **Wiskott HW *et al.*** Fatigue strength of a Au-Pd alloy/585 solder combination. *J. Dent. Res.*, 1991
- 2.4 **Wiskott HW *et al.*** Fatigue resistance of soldered joints: a methodological study. *Dent Mater*, 1994, May, 10 (3): 215-20.

2. ETUDE DES MICROSTRUCTURES ET PROPRIETES PHYSIQUES : DONNEES ACTUELLES

La nature métallurgique des alliages en présence dépend bien sûr de leur composition chimique mais aussi des conditions de coulée qui vont aboutir à une certaine structure métallurgique (2.5-2.7)

Une brasure se caractérise d'abord par la qualité de la liaison d'un point de vue métallurgique. Un remplissage complet et homogène du joint de brasure ainsi que la présence d'une couche d'interdiffusion entre l'alliage et la brasure révèle la qualité de l'assemblage. Ces caractéristiques dépendent de nombreux facteurs parmi lesquels la nature de l'alliage et de la brasure correspondante (primaire ou secondaire), en particulier leur compatibilité, leur faculté à établir une zone de diffusion suffisante. La préparation des pièces et la technique de brasage primaire ou secondaire employée joue également un rôle déterminant sur le résultat final.

Par ailleurs, les différents cycles thermiques subis tant par l'alliage constitutif de l'armature que par la brasure au cours des différentes étapes de laboratoire de prothèse tels que les traitements d'oxydation de l'armature ou de cuisson de la céramique cosmétique sont susceptibles de modifier cette structure, et donc les propriétés de l'alliage voire celles de l'ensemble de la structure prothétique brasée (2.8-2.10). De même ces structures métallurgiques pourront également être modifiées en fonction de la qualité de l'alliage coulé qui peut être totalement neuf (qualité fournie par le fabricant) ou partiellement mélangé avec des alliages refondus une ou même plusieurs fois (2.11).

L'évaluation des brasures en prothèse fixée passe donc par une évaluation métallographique de la qualité des différents joints de brasures réalisés dans les mêmes conditions qu'au laboratoire de prothèse, c'est-à-dire avec les mêmes techniques de coulée et de brasage, et pour des échantillons ayant subi les mêmes traitements thermiques que les pièces prothétiques destinées à être posées en bouche.

- 2.5 **Wiskott HW *et al.*** Mechanical and elemental characterization of solder joints and welds using a gold-palladium alloy. J. Prosthet. Dent., 1997, Jun, 77, (6) : 607-16.
- 2.6 **Roberts HW *et al.*** Metal-ceramic alloys in dentistry: a review. J Prosthodont. 2009 Feb;18(2):188-94.
- 2.7 **Oilo G, Gjerdet.** Dental casting alloys with a low content of noble metals: physical properties. Acta Odontol Scand. 1983;41(2):111-6
- 2.8 **Mehl NR *et al.*** Microstructure analysis of dental castings used in fixed dental prostheses-a simple method for quality control. Clin Oral Investig. 2010 Mar 16
- 2.9 **Watanabe I *et al.*** Tensile strength of soldered gold alloy joints. J. Prosthet. Dent., 1997, Sep, 78 (3) : 260-6.
- 2.10 **Watanabe I *et al.*** Effect of heat treatment on mechanical properties of age-hardenable gold alloy at intraoral temperature. Dent Mater. 2001 Sep;17(5):388-93.
- 2.11 **Horasawa N, Marek M .**The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy Dent. Mat., 2004, 20 : 352-357

Le microscope électronique à balayage et la microsonde constituent des outils de choix classiquement utilisés pour examiner la structure et la santé métallurgiques d'une région brasée (2.5, 2.12-2.14) ainsi que la distribution des éléments dans la zone de diffusion.

L'examen métallographique de la brasure révèle la qualité de la liaison qui doit bien sûr se concrétiser par des qualités de résistance mécanique en service qui doit leur permettre de maintenir la rigidité et la continuité de l'armature face aux différentes contraintes subies lors de l'usage de la prothèse. Dans la plupart des articles, les brasures sont étudiées par le biais de tests de résistance à la traction. On trouve ainsi dans la littérature bon nombre d'études comparant la résistance à la traction des brasures primaires et secondaires ou comparant la résistance à la traction des brasures selon l'alliage utilisé (2.15-2.18).

La corrosion aqueuse des alliages dentaires influence directement la résistance des parties prothétiques métalliques exposées aux fluides buccaux pouvant se rompre prématurément. En prothèse fixée, ce sont principalement les brasures secondaires qui sont exposées à ce phénomène puisqu'elles ne sont pas recouvertes de céramique cosmétique. La résistance à la corrosion des alliages et brasures est considérée comme l'un des facteurs décisifs de leur résistance à long terme. A ces conséquences directes du phénomène s'ajoutent des effets indirects tels que les changements de couleur dus aux produits de corrosion, les problèmes liés à la toxicité ou au caractère allergisant de certains ions métalliques (2.19) (8% de la population présente une allergie au nickel).

Si les brasures ont été souvent étudiées sous l'angle de la résistance à la traction ou de la microstructure, très peu d'études se sont intéressées à l'influence de la corrosion. Pourtant ce phénomène ne devrait pas être négligeable si on considère que la brasure secondaire expose dans le milieu buccal aqueux une partie de l'alliage de l'armature et la brasure qui sont forcément de natures différentes. Une brasure et un alliage doivent être compatibles entre eux. La brasure devrait avoir une composition proche de celle de l'alliage pour résister à la corrosion. Cependant, elle doit avoir un point

- 2.5 **Wiskott HW *et al.*** Mechanical and elemental characterization of solder joints and welds using a gold-palladium alloy. *J. Prosthet. Dent.*, 1997, Jun, 77, (6) : 607-16.
- 2.12 **Kollmannspreger P.** Structural investigations of the diffusion-zone of soldered dental gold and base metal alloys. *Dent. Mater*, 1986, Jun, 2 (3):101-5.
- 2.13 **Ei-Ebrashi MK *et al.*** Electron microscopy of gold soldered joints. *J. Dent. Res.*, 1968, Jan-Feb, 47 (1) : 5-11.
- 2.14 **Walters RA.** A photomicrographic evaluation of the solder joint between precious and nonprecious metal. *J. Prosthet. Dent.*, 1976, Jun, 35 (6) : 689-92.
- 2.15 **Staffanou RS *et al.*** Strength properties of soldered joints from various ceramic-metal combinations. *J. Prosthet. Dent.*, 1980, Jan, 43 (1):31-9.
- 2.16 **Nicholls JI, Lemm RW.** Tensile strength of presoldered and postsoldered joints. *J. Prosthet. Dent.*, 1985, Apr; 53 (4):476-82.
- 2.17 **Boudrias P, Nicholls JI.** Tensile strength of postceramic solder joints with a palladium-silver alloy. *J. Prosthet. Dent.*, 1987 Feb, 57(2):165-71.
- 2.18 **Shehab AH *et al.*** Comparative tensile strengths of preceramic and postceramic solder connectors using high-palladium alloy. *J. Prosthet. Dent.*, 2005, Feb, 93 (2) : 148-52.
- 2.19 **Moffa JP** Biocompatibility of nickel base metal alloys *Can. Dent. Assoc. J.*, 1984, 12 : 45-51

de fusion plus bas que celui de l'alliage et même inférieur à la température de cuisson de la céramique pour les brasures secondaires. Les compositions des brasures diffèrent donc significativement de celles des alliages auxquels elles sont destinées.

3. ETUDES DE LA CORROSION DES ALLIAGES ET BRASURES : DONNEES ACTUELLES

La corrosion des métaux peut être décrite comme une dégradation du matériau sous l'effet agressif de son environnement. Plus précisément, la corrosion des alliages dentaires en milieu aqueux se produit sur la surface exposée de l'alliage par des réactions électrochimiques continues ayant pour conséquence la dissolution du métal par perte d'ions constitutifs. (2.20)

La corrosion dépend donc logiquement de la composition des alliages, de leur niveau de noblesse (potentiel électrochimique), de leur microstructure ainsi que des caractéristiques spécifiques de leur environnement, c'est-à-dire la nature de l'électrolyte, son pH, sa température, ses conditions d'aération, les autres alliages éventuellement en contact dans cet électrolyte considéré) (2.21-2.24)

D'un point de vue purement phénoménologique, la corrosion aqueuse des alliages fait largement appel aux raisonnements de la thermodynamique et de la cinétique électrochimique.

Parmi les normes ISO qui définissent pour les alliages dentaires les résultats à atteindre en termes de qualité, la norme Iso 10271 (2.25) décrit les méthodes pour évaluer le comportement en corrosion des matériaux dentaires métalliques. On y distingue les tests en immersion statique des tests électrochimiques et des tests de ternissage. Pour la réalisation de l'ensemble de ces tests, l'alliage étudié est immergé dans un électrolyte simulant le milieu salivaire et différentes conditions telles que le pH, le niveau d'aération, la durée du test ou les moyens d'analyse et les types de mesures électrochimiques peuvent varier en fonction des objectifs de l'étude.

Toute étude en corrosion d'un alliage implique donc en premier lieu le choix d'un électrolyte puis d'un moyen d'analyse (électrochimique ou en immersion), des conditions spécifiques d'expérimentation et/ou de mesure permettant d'obtenir des résultats les plus pertinents possibles. (2.26)

- 2.20 **Bockris JO'M et al.** Electrochemical materials science: comprehensive treatise of electrochemistry, vol. 4. New York: Plenum Press; 1981.
- 2.21 **Kedici SP et al.** behaviour of dental metals and alloys in different media. J Oral Rehabil 1998;25:800–8.
- 2.22 **Canay S, Oktemer M.** In vitro corrosion behavior of 13 prosthodontic alloys. Quintessence Int 1992;23(4):279–87.
- 2.23 **Bayramoglu G et al.** The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. J Oral Rehabil 2000;27:563–75.
- 2.24 **Wataha JC.** Biocompatibility of dental casting alloys: a review. J Prosthet Dent 2000;83:223–34.
- 2.25 **ISO 102271: 2001.** Dental metallic materials – corrosion test methods
- 2.26 **Steinmetz P, Rapin C.** “La corrosion des alliages dentaires: phénoménologie et exemples”, in “Cahiers de biomatériaux dentaires 1. Matériaux minéraux”, Masson, Paris (1992).

3.1. Choix de l'électrolyte simulant le milieu buccal : les salives artificielles

En matière de milieu corrosif, toutes les expérimentations sont effectuées dans des milieux additionnés d'ions chlorures. Toutefois ces solutions peuvent varier des formules les plus simples aux plus complexes. Ainsi la norme Iso propose en première intention d'employer une simple solution de NaCl à 9g/L (équivalent au serum physiologique) et d'en ajuster le pH à 7,40 (pH physiologique) à l'aide d'acide lactique à 90%. Toutefois elle propose également d'autres conditions expérimentales employant des salives artificielles. Bon nombre de salives artificielles ont été proposées et employées dans la littérature. Ces préparations ont pour rôle de réagir avec l'alliage étudié de manière similaire à la salive naturelle mais dans un environnement artificiel simulant certaines conditions les plus pertinentes du milieu oral réel. On sait qu'il est impossible de reproduire exactement toutes les propriétés de la salive naturelle dont la composition est instable par nature (2.27).

De très nombreuses compositions de salives artificielles ont été proposées en fonction des études conduites. Fusayama *et al.* (2.28) ont décrit une formule de salive artificielle employée pour l'étude en corrosion de l'or et des amalgames. Elle fut plus tard largement employée pour des tests électrochimiques sur des matériaux dentaires (2.29) en particulier des tests de corrosion. Par ailleurs, Darvell (2.30) a développé une formule pour les études en corrosion, basée sur des analyses de salives humaines naturelles mais dont tous les composants furent pour la première fois testés pour leurs effets sur les processus de corrosion. Sa formule fut ensuite améliorée dans une collaboration avec Leung (2.31). Ces deux auteurs (2.32) nous rappellent que la plupart des formules de salive artificielle étaient issues d'une compilation arbitraire de composants présents dans la salive naturelle sans tenir compte de leurs solubilités sous leurs formes mentionnées ; par exemple sels de soufre et carbonate de calcium, ou encore des inclusions injustifiées de substances telles des sulfures ou des pyrophosphates. Meyer et Nally (2.33) ont étudié le comportement d'alliages dentaires dans différentes salives artificielles et ils indiquent que les résultats obtenus avec la salive de Fusayama sont les plus proches de ceux obtenus avec des expériences menées en salive naturelle. Marek (2.34) commente que les salives artificielles de différentes formules diffèrent souvent tant sur le plan de leur acidité que sur celui de leur pouvoir tampon.

- 2.27 **Mandel I R.** Relation of saliva and plaque to caries. *Journal of Dental Research*, 1974,53 : 246-266
- 2.28 **Fusayama T et al.** Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J Dent Res.* 1963 Sep-Oct;42:1183-97
- 2.29 **Boyan B et al.** Experimental electro-chemical and biological tests on some dental materials. *Int Dent J* 1968,18 :421-442
- 2.30 **Darvell BW.** The development of an artificial saliva for in vitro amalgam corrosion studies. *J Oral Rehabil.* 1978 Jan;5(1):41-9
- 2.31 **Leung VW, Darvell BW.** Calcium phosphate system in saliva like media. *Journal of the chemistry Society, Faraday Trans*, 1991, 87: 1759-1764
- 2.32 **Leung VW, Darvell BW.** Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. *J Dent.* 1997 Nov;25(6):475-84
- 2.33 **Meyer JM., Nally JK.,** influence of artificial salivas on corrosion of dental alloys. *Journal of dental Research* 1975,54 :678
- 2.34 **Marek M.** The corrosion of dental materials. *Treatise on material science and technology.* 1983,23 :331-394

Leung (2.35) constate que beaucoup de salives artificielles sont employées sans aucune justification et qu'elles ne font référence à aucune autorité garante. Holland (2.36) a réalisé une étude comparative en corrosion des salives artificielles de Fusayama et de Darwell ainsi que de plusieurs solutions de chlorure de sodium à différents pH. Il conclut que la solution de Darwell présente une composition similaire à la salive naturelle dans le respect des principaux ions et composants de faible poids moléculaire. Les résultats d'Holland montrent également que la solution de Fusayama est plus corrosive pour les alliages coulés mais que les résultats qu'elle permet d'obtenir se rapprochent de l'expérience clinique de ces matériaux. Toutefois, Leung et Darwell (2.32) relativisent le choix de cette solution en argumentant que la composition de la salive de Fusayama dévie de la composition de la salive naturelle par la présence de sulfures et par une concentration trop élevée en urée qui est un composant très actif dans le processus de corrosion.

Ainsi, la norme ISO 10271 recommande l'emploi d'une salive artificielle dont la composition est rigoureusement contrôlée et cite en exemple la salive artificielle de Leung et Darwell. Très largement employée dans les études en corrosion, la salive de Fusayama peut être également considérée comme un milieu fiable pour l'étude en corrosion des alliages coulés comme l'a souligné Holland (2.36). Par ailleurs, l'Agence Française de Normalisation (AFNOR) a également proposé une composition de salive artificielle (2.37) qui a été employée dans plusieurs études pertinentes.

3.2. Les essais de caractérisation possibles

3.2.1. Les tests en immersion

Les tests en immersion concernent deux types d'études prescrites dans la norme ISO 10271. Le premier test est un test en immersion statique où un échantillon est plongé 7 jours dans une solution électrolytique et le second est un test de ternissure sous immersion cyclique à l'issue duquel les éventuels effets de la corrosion sont recherchés à la surface des échantillons. Peu d'études de la littérature internationale ont utilisé les tests en immersion pour évaluer l'influence de la corrosion sur les alliages de prothèse fixée. Pour les tests en immersion statique, la solution est analysée à l'issue de cette période pour mettre en évidence quantitativement et qualitativement les ions éventuellement dissous. Les mesures par ICP (Inductively Coupled Plasma-mass spectroscopy) constituent la technique de choix pour cette analyse. Tufekci *et al.* (2.38) l'ont utilisée pour mettre en évidence les effets de la corrosion sur deux alliages à base de palladium dans une solution de NaCl acidifiée par de l'acide lactique.

2.35 **Leung VW** Calcium phosphate system in saliva-like media. PhD. Thesis, University of Birmingham Dental School, 1975

2.36 **Holland RI** Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. *Dent Mater.* 1992 Jul;8(4):241-5.

2.37 **AFNOR NF S 90-701**: 1988. Medico-surgical equipment. Biocompatibility of materials and medical devices. Methods for extraction.

2.38 **Tufekci E et al.** Inductively coupled plasma-mass spectroscopy measurements of elemental release from 2 high-palladium dental casting alloys into a corrosion testing medium. *J Prosthet Dent.* 2002 Jan;87(1):80-5

Ils concluent que les mesures d'ions relargués dans ces conditions deviennent significatives à partir de 700 heures seulement (un mois environ), mais que les quantités restent extrêmement faibles pour ces alliages.

Lopez-Alias *et al.* (2.39) ont étudié quant à eux la solubilisation des ions pour différents alliages soumis 15 jours durant à un flux de salive artificielle de Fusayama entrecoupées de période de 30 minutes où la salive injectée fut acidifiée à pH 4 et portée à un plus haut degré de salinité, pour simuler les prises alimentaires. Ils ont montré que si le relargage ionique était plus important pour les alliages à base Ni-Cr, les niveaux mesurés étaient très loin en dessous des normes tolérées pour chaque type d'élément en solution. Seuls des échantillons soumis à une densité de courant critique dans une salive artificielle ont permis à Gil *et al.* (2.40) d'observer une quantité d'ions libérés significative pour des alliages Ni-Cr tandis que les alliages de titane ou riches en or présentaient même dans ces conditions une résistance importante.

Concernant l'étude des brasures, la littérature est là encore plus pauvre. Nous pouvons citer l'étude de Shigeto *et al.* (2.41) qui repose sur l'analyse d'échantillons brasés immergés 100 jours en solution saline qui a été utilisée par Shigeto pour visualiser les effets de la corrosion sur la surface exposée (piqûre, ternissures), mais cette méthode longue est moins riche en informations.

3.2.2. Mesures électrochimiques

Les études en cellules électrochimiques sont nombreuses pour tous les alliages possibles et apparaissent dans leur grande diversité comme le moyen le plus pertinent pour apprécier le comportement en corrosion de ces matériaux.

La norme ISO recommande de réaliser les expérimentations électrochimiques à l'aide d'un montage à trois électrodes (contre-électrode de platine, électrode de référence, électrode de travail) dans une cellule avec un électrolyte déterminé (salive artificielle) maintenu à une température de 37°C. On réalise ainsi une mesure du potentiel à l'abandon sur une période de 2 heures. Une mesure de la densité de courant en polarisation anodique peut être réalisée avec ce même montage 5 minutes après la fin de cet enregistrement depuis la valeur du potentiel de corrosion $E_{corr} - 150 \text{ mV}$ jusqu'à $+1000 \text{ mV}$ par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE) à une vitesse de 1 mV/seconde .

2.39 **López-Álías JF *et al.*** Dent Mater. Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: Nutritional and toxicological implications. 2006 Sep;22(9):832-7.

2.40 **Gil FJ *et al.*** In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. Int Dent J. 1999 Dec;49(6):361-7.

2.41 **Shigeto N *et al.*** Corrosion properties of soldered joints. Part I: Electrochemical action of dental solder and dental nickel-chromium alloy. J. Prosthet. Dent., 1989, Nov, 62 (5) : 512-5.

Sarkar *et al.* (2.42, 2.43) ont décrit l'utilisation de techniques électrochimiques pour étudier la corrosion d'alliages à base d'or et d'argent. L'analyse des courbes de polarisation constitue la méthode d'étude la plus communément utilisée pour appréhender le comportement en corrosion des alliages (2.44-2-47)

De nombreuses études ont été ainsi conduites à partir de l'analyse des courbes de polarisation de différents alliages dans différents milieux (2.36, 2.48-2.49). D'autres méthodes électrochimiques d'analyse sont également classiquement utilisées (2.50, 2.51)

- les mesures de résistance de polarisation
- les mesures de courant à polarisation constante imposée
- la détermination et l'analyse des courbes de Tafel
- les mesures des courants de couplages galvaniques entre deux alliages différents placés dans le même électrolyte.

Paradoxalement, très peu d'études se sont intéressées à la corrosion au niveau des brasures secondaires qui réunissent pourtant *in-vivo* des conditions favorables à ce phénomène. Kawada (2.52) a étudié les courbes de polarisation de 5 alliages base palladium et de deux types de brasures secondaires dans une solution à 0,9% de NaCl à partir d'échantillons issus de tests de rupture.

Dans les situations où cohabitent en bouche une brasure secondaire et un alliage parent, on retrouve deux alliages de nature forcément différente en contact électrique dans un même électrolyte. L'évaluation des phénomènes de corrosion galvanique apparaît comme alors comme essentielle (2.53-2.57).

- 2.42 **Sarkar NK *et al.*** The chloride corrosion of low-gold casting alloys. J Dent Res., 1979, Feb, 58 (2):568-75
- 2.43 **Sarkar N.K. *et al.*** The chloride corrosion behavior of silver-base casting alloys, J Dent Res 58 (1979) 1572-1577
- 2.44 **Brugirard J *et al.*** Study of the electrochemical behavior of gold dental alloys, J. Dent. Res. 52 (1973) 828-836.
- 2.45 **Holland R.I. *et al.*** Corrosion and structure of a low-gold dental alloy, Dent. Mater. 2 (1986) 143-146.)
- 2.46 **Johnson DL *et al.*** Polarization-corrosion behavior of commercial gold- and silver-base casting alloys in Fusayama solution J. Dent. Res., 1983, Dec, 62 (12) : 1221-5.
- 2.47 **Sun D *et al.*** Potentiodynamic polarization study of the in vitro corrosion behavior of 3 high-palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media. J. Prosthet. Dent., 2002, Jan, 87 (1):86-93
- 2.48 **Bessing C. *et al.*** Potentiodynamic polarization analysis of low-gold and silver-palladium alloys in three different media, Dent. Mater. 3 (1987) 153-159
- 2.49 **Geis-Gerstorfer J, Weber H.** In vitro corrosion behavior of four Ni-Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solution, Dent. Mater. 3 (1987) 289-295.
- 2.50 **Cai Z *et al.*** Electrochemical characterization of cast Ti-Hf binary alloys. T Acta Biomater. 2005 May;1(3):353-6.)
- 2.51 **Mueller WD *et al.*** Electrochemical characterisation of dental alloys: its possibilities and limitations. Anal Bioanal Chem. 2005 Apr;381(8):1520-5.
- 2.52 **Kawada E *et al.*** Corrosion resistance of the soldering joint of post-soldering of palladium-based metal-ceramic alloys. Bull. Tokyo. Dent. Coll. 1997, May;38(2):105-11.
- 2.53 **Karov J, Hinberg I.** Galvanic corrosion of selected dental alloys. J Oral Rehabil 2001;28:212-9.
- 2.54 **Horasawa N *et al.*** Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam. Dent Mater 1999;15:318-22.
- 2.55 **Taher NM, Al Jabab AS.** Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. Dent Mater 2003;19:54-9.
- 2.56 **Sutow EJ *et al.*** In vivo galvanic currents of intermittently contacting dental amalgam and other metallic restorations Dent Mater. 2004 Nov;20(9):823-31
- 2.57 **Ciszewski A *et al.*** Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys Dent Mater 2004;20:823-31. Dent Mater. 2007 Oct;23(10):1256-61

Il convient aussi de citer parmi les moyens d'analyse possibles, des les mesures électrochimiques en spectroscopie d'impédance (Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)) mesurées au voisinage du potentiel à l'abandon (2.58), mais également dans les potentiels anodiques (2.59)

3.3. Variabilité des conditions.

Au delà du choix de l'électrolyte et du type d'expérimentation ou de mesure réalisé, les conditions expérimentales jouent également un rôle important.

3.3.1. Conditions de pH

La simulation du pH intra-buccal est très difficile à obtenir parce que dans des conditions physiologiques, ce pH varie très fréquemment en fonction des prises alimentaires ou de l'éventuelle présence de la plaque dentaire ainsi que de sa nature

L'effet des acides influence le comportement électrochimique des alliages et leur biocompatibilité Bayramoğlu et coll. ont montré que cette influence du pH sur la corrosion des alliages dentaires dépendait de leur composition (2.60)

La norme ISO 10271 recommande l'acidification de la solution à un pH de 2,3 pour simuler les effets de la plaque dentaire. De l'acide lactique à 90% a été utilisée pour atteindre cet objectif (2.61) Toutefois Brett considère que l'acide lactique peut avoir une influence sur les stades initiaux de corrosion par une adsorption de surface induisant une formation d'oxydes. (2.62)

- 2.58 **Huang HH, Lee TH.** Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin. *Dent Mater.* 2005 Aug;21(8):749-55
- 2.59 **Sun D et col.** Electrochemical impedance spectroscopy study of high-palladium dental alloys. Part II: behavior at active and passive potentials. *J Mater Sci Mater Med.* 2002 May;13(5):443-8
- 2.60 **Bayramoğlu G et al.** The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehabil.* 2000 Jul;27(7):563-75.)
- 2.61 **Al-Hity RR et al.** Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater.* 2007 Jun;23(6):679-87
- 2.62 **Brett MA, Trandafir F.** The corrosion of dental amalgam in artificial salivas: an electrochemical impedance study. *J. Electroanalytical chemistry.* 2004:572;347-354

3.3.2. Conditions d'aération

Les conditions d'aération de la solution sont susceptibles d'influencer les résultats électrochimiques puisque l'oxygène dissous agit comme un oxydant potentiel. La norme ISO 10271 : 2001 recommande dans ses conditions générales de faire précéder les enregistrements électrochimiques d'une désaération de l'électrolyte pendant au moins 30 minutes à l'aide d'un bulleur imposant un flux d'argon (ou de gaz sans oxygène) à un débit de 100 cm³ par minute, puis de maintenir un léger flux positif de gaz pendant toute l'expérimentation. Toutefois, dans des conditions particulières visant à simuler les conditions orales, cette même norme prévoit de modifier ces recommandations et de réaliser les expérimentations avec l'électrolyte en équilibre avec l'air ambiant (2.25).

Ainsi, il semble plus approprié de réaliser les expérimentations en cellule électrochimique avec l'électrolyte en équilibre avec l'air ambiant du laboratoire puisque la salive naturelle peut être considérée comme étant elle aussi au contact de l'air ambiant. On peut donc raisonnablement considérer que l'oxygène dissous ainsi présent dans les salives artificielles employées est à un niveau de concentration proche du plus haut niveau d'oxygène dissous dans la salive naturelle en bouche. Cela permet alors de caractériser les alliages étudiés lorsque les espèces oxydantes sont à leur plus haut niveau de concentration possible, c'est-à-dire dans les pires conditions pour ces alliages (ou les plus favorables à la corrosion). Ces conditions expérimentales sont celles retenues par Viennot *et al.* dans une étude menée sur des alliages cobalt-chrome et palladium-argent pour se situer au plus proche des conditions réelles en situation clinique (2.63).

2.25 ISO 102271: 2001. Dental metallic materials – corrosion test methods

2.63 Viennot S *et al.* Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. Eur J Oral Sci 2005; 113: 90–95

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 2

- 2.1 **Saxton PL** Post-soldering of nonprecious alloys J Prosthet Dent., 1980 May, 43 (5) : 592-5.
- 2.2 **Butson TJ, Nicholsl JI, Ma T, Harper RJ.** Fatigue life of preceramic soldered and postceramic soldered joints.Int. J. Prosthodont., 1993, Sep-Oct, 6 (5):468-74.
- 2.3 **Wiskott HW, Nichols, Taggart R.** Fatigue strength of a Au-Pd alloy/585 solder combination. J. Dent. Res., 1991
- 2.4 **Wiskott HW, Nichols JI, Belser UC.** Fatigue resistance of soldered joints: a methodological study Dent Mater , 1994, May, 10 (3) : 215-20.
- 2.5 **Wiskott HW, Macheret F, Bussy F, Belser UC.** Mechanical and elemental characterization of solder joints and welds using a gold-palladium alloy. J. Prosthet. Dent., 1997, Jun, 77, (6) : 607-16.
- 2.6 **Roberts HW, Berzins DW, Moore BK, Charlton DG** Metal-ceramic alloys in dentistry: a review. J Prosthodont. 2009 Feb;18(2):188-94.
- 2.7 **Oilo G, Gjerdet.** Dental casting alloys with a low content of noble metals: physical properties. Acta Odontol Scand. 1983;41(2):111-6
- 2.8 **Mehl C, Lang B, Kappert H, Kern M.** Microstructure analysis of dental castings used in fixed dental prostheses-a simple method for quality control. Clin Oral Investig. 2010 Mar 16
- 2.9 **Watanabe I, Watanabe E, Atsuta M, Okabe T.** Tensile strength of soldered gold alloy joints. J. Prosthet. Dent., 1997, Sep, 78 (3) : 260-6.
- 2.10 **Watanabe I, Watanabe E, Cai Z, Okabe T, Atsuta M.** Effect of heat treatment on mechanical properties of age-hardenable gold alloy at intraoral temperature. Dent Mater. 2001 Sep;17(5):388-93.
- 2.11 **Horasawa N, Marek M .**The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy Dent. Mat., 2004, 20 : 352-357
- 2.12 **Kollmannspreger P.** Structural investigations of the diffusion-zone of soldered dental gold and base metal alloys. Dent Mater, 1986, Jun, 2 (3):101-5.
- 2.13 **El-Ebrashi MK, Aasgar K, Bigelow WC.** Electron microscopy of gold soldered joints. J. Dent. Res., 1968, Jan-Feb, 47 (1) : 5-11.
- 2.14 **Walters RA.** A photomicrographic evaluation of the solder joint between precious and nonprecious metal. J. Prosthet. Dent., 1976, Jun, 35 (6) : 689-92.
- 2.15 **Staffanou RS, Radke RA, Jendresen MD.** Strength properties of soldered joints from various ceramic-metal combinations. J. Prosthet. Dent., 1980, Jan, 43 (1):31-9.
- 2.16 **Nicholls JI, Lemm RW.** Tensile strength of presoldered and postsoldered joints. J. Prosthet. Dent., 1985, Apr; 53 (4):476-82.
- 2.17 **Boudrias P, Nicholls JI.** Tensile strength of postceramic solder joints with a palladium-silver alloy. J. Prosthet. Dent., 1987 Feb, 57(2):165-71.
- 2.18 **Shehab AH, Pappas M, Burns DR, Douglas H, Moon PC.** Comparative tensile strengths of preceramic and postceramic solder connectors using high-palladium alloy. J. Prosthet. Dent., 2005, Feb, 93 (2) : 148-52.
- 2.19 **Moffa JP** Biocompatibility of nickel bas metal alloys Can. Dent. Assoc. J., 1984, 12 : 45-51

- 2.20 **Bockris JO'M, Conway BE, Yeager E, White RE.** Electrochemical materials science: comprehensive treatise of electrochemistry, vol. 4. New York: Plenum Press; 1981.
- 2.21 **Kedici SP, Aksu t AA, Kilic_arslan MA, Bayramoglu G,Gokdemir K.** Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media. J Oral Rehabil 1998;25:800–8.
- 2.22 **Canay S, Oktemer M.** In vitro corrosion behavior of 13 prosthodontic alloys. Quintessence Int 1992;23(4):279–87.
- 2.23 **Bayramoglu G, Alemdroglu T, Kedici S, Aksu AA.** The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. J Oral Rehabil 2000;27:563–75.
- 2.24 **Wataha JC.** Biocompatibility of dental casting alloys: a review. J Prosthet Dent 2000;83:223–34.
- 2.25 **ISO 102271: 2001.** Dental metallic materials – corrosion test methods
- 2.26 **Steinmetz P, Rapin C.** “La corrosion des alliages dentaires: phénoménologie et exemples”, in “Cahiers de biomatériaux dentaires 1. Matériaux minéraux”, Masson, Paris (1992).
- 2.27 **Mandel I R.,** Relation of saliva and plaque to caries. Journal of Dental Research, 1974,53 : 246-266
- 2.28 **Fusayama T, Katayori T, Nomoto S.** Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. J Dent Res. 1963 Sep-Oct;42:1183-97
- 2.29 **Boyan B, Popov K, Todorov I, Ekimov B.** Experimental electro-chemical and biological tests on some dental materials. Int Dent J 1968,18 :421-442
- 2.30 **Darwell B.W.** The development of an artificial saliva for in vitro amalgam corrosion studies. J Oral Rehabil. 1978 Jan;5(1):41-9
- 2.31 **Leung V.W., Darwell B.W.** Calcium phosphate system in saliva like media. Journal of the chemistry Society, Faraday Trans, 1991, 87: 1759-1764
- 2.32 **Leung VW, Darvell BW.** Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. J Dent. 1997 Nov;25(6):475-84
- 2.33 **Meyer J.M., Nally J.K.,** influence of artificial salivas on corrosion of dental alloys. Journal of dental Research 1975,54 :678
- 2.34 **Marek M.** The corrosion of dental materials. Treatise on material science and technology. 1983,23 :331-394
- 2.35 **LeungV.W.H.** Calcium phosphate system in saliva-like media. PhD. Thesis, University of Birmingham Dental School, 1975
- 2.36 **Holland RI** Corrosion testing by potentiodynamic polarization in various electrolytes. Dent Mater. 1992 Jul;8(4):241-5.)
- 2.37 **AFNOR NF S 90-701:** 1988. Medico-surgical equipment. Biocompatibility of materials and medical devices. Methods for extraction.
- 2.38 **Tufekci E, Mitchell JC, Olesik JW, Brantley WA, Papazoglou E, Monaghan P.** Inductively coupled plasma-mass spectroscopy measurements of elemental release from 2 high-palladium dental casting alloys into a corrosion testing medium. J Prosthet Dent. 2002 Jan;87(1):80-5
- 2.39 **López-Alías JF, Martínez-Gomis J, Anglada JM, Peraire M.** Dent Mater. Ion release from dental casting alloys as assessed by a continuous flow system: Nutritional and toxicological implications. 2006 Sep;22(9):832-7.
- 2.40 **Gil FJ, Sánchez LA, Espías A, Planell JA.** In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. Int Dent J. 1999 Dec;49(6):361-7.

- 2.41 **Shigeto N, Yanagihara T, Murakami S, Hamada T., Buddtz-Jorgensen E.** Corrosion properties of soldered joints. Part I: Electrochemical action of dental solder and dental nickel-chromium alloy. *J Prosthet Dent*, 1989, Nov, 62 (5) : 512-5.
- 2.42 **Sarakar NK, Fuys RA Jr, Stanford JW** The chloride corrosion of low-gold casting alloys. *J Dent Res.*, 1979, Feb, 58 (2):568-75
- 2.43 **Sarkar N.K., Fuys R.A., Stanford J.W.,** The chloride corrosion behavior of silver-base casting alloys, *J Dent Res* 58 (1979) 1572–1577
- 2.44 **Brugirard J, Bargain R, Dupuy J.C, Mazille H, Monnier G,** Study of the electrochemical behavior of gold dental alloys, *J. Dent. Res.* 52 (1973) 828–836.
- 2.45 **R.I. Holland, Jørgensen R.B., Herø H.** Corrosion and structure of a low-gold dental alloy, *Dent. Mater.* 2 (1986) 143–146.)
- 2.46 **Johnson DL, Rinne VW, Bleich LL.** Polarization-corrosion behavior of commercial gold- and silver-base casting alloys in Fusayama solution *J. Dent. Res.*, 1983, Dec, 62 (12) : 1221-5.
- 2.47 **Sun D, Monaghan P, Brantley WA, Johnston WM.** Potentiodynamic polarization study of the in vitro corrosion behavior of 3 high-palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media. *J. Prosthet. Dent.*, 2002, Jan, 87 (1):86-93
- 2.48 **Bessing C., Bergman M., Thore'n A.** Potentiodynamic polarization analysis of low-gold and silver-palladium alloys in three different media, *Dent. Mater.* 3 (1987) 153–159
- 2.49 **Geis-Gerstorfer J., Weber H.** In vitro corrosion behavior of four Ni–Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solution, *Dent. Mater.* 3 (1987) 289–295.
- 2.50 **Cai Z, Koike M, Sato H, Brezner M, Guo Q, Komatsu M, Okuno O, Okabe** Electrochemical characterization of cast Ti-Hf binary alloys. *T Acta Biomater.* 2005 May;1(3):353-6.)
- 2.51 **Mueller WD, Schoepf C, Nascimento ML, Carvalho AC, Moisel M, Schenk A, Scholz F, Lange KP** Electrochemical characterisation of dental alloys: its possibilities and limitations. *Anal Bioanal Chem.* 2005 Apr;381(8):1520-5.
- 2.52 **Kawada E, Sakurai Y, Oda Y** Corrosion resistance of the soldering joint of post-soldering of palladium-based metal-ceramic alloys. *Bull. Tokyo. Dent. Coll.* 1997, May;38(2):105-11.
- 2.53 **Karov J, Hinberg I.** Galvanic corrosion of selected dental alloys. *J Oral Rehabil* 2001;28:212–9.
- 2.54 **Horasawa N, Takahashi S, Marek M.** Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam. *Dent Mater* 1999;15:318–22.
- 2.55 **Taher NM, Al Jabab AS.** Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys. *Dent Mater* 2003;19:54–9.
- 2.56 **Sutow EJ, Maillet WA, Taylor JC, Hall GC.** In vivo galvanic currents of intermittently contacting dental amalgam and other metallic restorations *Dent Mater.* 2004 Nov;20(9):823-31
- 2.57 **Ciszewski A, Baraniak M, Urbanek-Brychczyńska M** Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys *Dent Mater* 2004;20:823–31. *Dent Mater.* 2007 Oct;23(10):1256-61
- 2.58 **Huang HH, Lee TH.** Electrochemical impedance spectroscopy study of Ti-6Al-4V alloy in artificial saliva with fluoride and/or bovine albumin. *Dent Mater.* 2005 Aug;21(8):749-55
- 2.59 **Sun D, Monaghan P, Brantley WA, Johnston WM** Electrochemical impedance spectroscopy study of high-palladium dental alloys. Part II: behavior at active and passive potentials. *J Mater Sci Mater Med.* 2002 May;13(5):443-8
- 2.60 **Bayramoğlu G, Alemdaroğlu T, Kedici S, Aksüt AA.** The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehabil.* 2000 Jul;27(7):563-75.)

- 2.61 **Al-Hity RR, Kappert HF, Viennot S, Dalard F, Grosgeat B.** Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater.* 2007 Jun;23(6):679-87
- 2.62 **Brett MA, Trandafir F.** The corrosion of dental amalgam in artificial salivas: an electrochemical impedance study. *J. Electroanalytical chemistry.* 2004:572;347-35
- 2.63 **Viennot S, Dalard F, Lissac M, Grosgeat B.** Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. *Eur J Oral Sci* 2005; 113: 90–95

Chapitre 3

DETAILS EXPERIMENTAUX

La présente étude porte sur les 8 alliages destinés aux restaurations céramo-métalliques présentés dans la partie 1 ainsi que sur leurs brasures et soudures correspondantes. Tous ces alliages sont issus de la gamme Williams® et sont représentatifs de l'ensemble de la gamme d'alliages principalement utilisés. Nous étudions ainsi 4 alliages de haute noblesse (HN), un alliage noble (N) et deux alliages Nickel-Chrome (PB)

Des alliages NiCr ont également été synthétisés au laboratoire afin d'étudier l'influence de la variation des compositions des deux alliages Ni-Cr de l'étude sur leurs microstructures et leur propriétés.

1. REALISATION DES ECHANTILLONS ISSUS D'ALLIAGES DE LA GAMME D'IVOCLAR-VIVADENT

1.1. Mise en forme par fusion et solidification

Dans notre étude, nous avons pris le parti de considérer les brasures primaires et les soudures laser uniquement comme des brasures et soudures de correction de la déformation des armatures coulées, c'est à dire pour rétablir la continuité métallurgique d'une armature sectionnée. Ainsi, pour se rapprocher des conditions réelles, les échantillons destinés à l'étude des brasures primaires seront coulés dans l'alliage étudié, coupés en deux puis brasés au chalumeau ou soudés au laser avec un matériau d'apport spécifique.

Pour l'étude des brasures secondaires qui, en pratique, sont prévues dès la conception de l'infrastructure, les deux pièces à braser seront coulées individuellement puis brasées au four à céramique après avoir subi tous les traitements thermiques qu'a subis une armature à ce stade

Les échantillons sont réalisés par coulée à cire perdue à partir de maquettes en cire et en résine calcinable Pattern (GC®, Tokyo, Japon). Toutes les coulées sont entièrement réalisées à partir d'alliages neufs (de première coulée) fournis par le fabricant.

On coule dans un gabarit en acier inoxydable des petites pièces en résine calcinable Pattern de GC® aux dimensions requises :

- $10 \times 10 \times 1\text{mm}^3$ pour les échantillons destinés aux brasures primaires,
- $10 \times 5 \times 1\text{mm}^3$ pour les échantillons destinés aux brasures secondaires.

Pour chaque alliage, 11 pièces de $10 \times 5 \times 1\text{mm}^3$ et 6 pièces de $10 \times 10 \times 1\text{mm}^3$ sont raccordées à un râteau et à une tige de coulée en cire. L'ensemble est englobé dans un cylindre de revêtement (FugiVest II de GC®) Le préchauffage ainsi que la calcination de la pièce sont réalisés dans le four de chauffe conformément aux recommandations des fabricants du revêtement, de la cire et de la résine utilisés.

La fusion est réalisée sous la flamme du chalumeau (mélange Butane/oxygène) et la coulée est obtenue par force centrifuge constante (fronde Minicast, Ugin'dentaire, Grenoble, France). Après la coulée, le revêtement est sablé à l'alumine (Al_2O_3 , 50 μm) conforme à la norme FEPA 42-1:2006 (3.1) (Sableuse P-G4000, Harnish & Rieth, Allemagne), et les échantillons sont séparés à l'aide d'un disque monté sur pièce à main. On obtient ainsi des pièces dites brutes de coulées :

- 11 pièces de $10 \times 5 \times 1\text{mm}^3$
- 6 pièces de $10 \times 10 \times 1\text{mm}^3$

Ces pièces sont employées à différents desseins en fonction des types d'études réalisées après avoir été selon les cas coupées, brasées, soudées, et/ou après avoir subi des traitements thermiques :

- éprouvettes non enrobées :
 - évaluation des températures de changement de phase
 - dilatométrie
- éprouvettes enrobées dans de la résine (échantillons métallographiques):
 - étude métallographique des brasures et soudures
 - observation des changements de microstructure et de dureté dus aux effets des traitements thermiques sur les alliages parents
 - constitution des électrodes pour les études électrochimiques

Le détail de la préparation des différents échantillons sera développé dans la suite de cette partie.

1.2. Traitements thermiques appliqués

Afin de pouvoir étudier les alliages au plus proche de leur structure telle qu'on pourrait la retrouver dans les prothèses en service, on applique aux échantillons le traitement thermique correspondant au traitement d'oxydation recommandé par le fabricant, puis aux différentes étapes de cuisson de la céramique destinée à recouvrir ces infrastructures métalliques.

Ces traitements thermiques sont réalisés à une étape précise de l'élaboration de chaque échantillon étudié en fonction de sa spécificité et du but de l'étude considérée. Ils sont destinés à amener l'échantillon au même état métallurgique que celui de l'alliage en service.

L'application des traitements thermiques, et leur moment d'application seront définis dans la suite de cette partie pour chaque type d'échantillon étudié.

3.1 **FEPA 42-1:** 2006 Grains of fused aluminum oxide, silicon carbide and other abrasive materials for bonded abrasives and for general industrial applications.

Réalisation des traitements thermiques

Les traitements thermiques d'oxydation (Tableau 3-I) puis ceux reproduisant les cuissons de la céramique sont réalisés dans le four à céramique modèle Programat X2 (Ivoclar-vivadent[®]) conformément aux données du fabricant pour la céramique IPS dSIGN (Ivoclar-vivadent[®]) (Tableau 3-II) Les cycles thermiques sont réalisés comme il suit.

- Oxydation
- Sablage à l'alumine après oxydation puis nettoyage à la vapeur
- Cuisson 1^{er} opaque
- Cuisson 2^e opaque
- Cuisson dentine (2 fois)
- Glaçage

Les échantillons sont refroidis à l'air ambiant entre chaque traitement.

Tableau 3-I : Cycles thermiques d'oxydation

Alliages	B	T↗	V1	V2	T° finale	H
d.SIGN 98	403°C	80°C/min	-	-	925°C	5 min
Aquarius Hard	403°C	80°C/min	-	-	925°C	5 min
d.SIGN 91	403°C	80°C/min	404°C	1010°C	1010°C	5 min
Lodestar	403°C	80°C/min	404°C	1010°C	1010°C	5 min
W	403°C	80°C/min	404°C	1010°C	1010°C	5 min
d.SIGN 59	403°C	80°C/min	-	-	1010°C	10 min
Pisces Plus	403°C	80°C/min	404°C	1010°C	1010°C	5 min
4all	403°C	80°C/min	-	-	950°C	1min

Les cycles thermiques qui correspondent aux différentes étapes de cuisson de la céramique sont appliqués successivement pour chaque alliage après qu'il ait subi le traitement d'oxydation qui lui correspond.

Tableau 3-II : cycles reproduisant les conditions de cuisson de la céramique IPS dSIGN (Ivoclar Vivadent[®])

Cycle	B	T↗	V1	V2	T° finale	H
Opaque 1	403°C	80°C/min	450°C	899°C	900°C	1min
Opaque 2	403°C	80°C/min	450°C	889°C	890°C	1min
Dentine 1	403°C	60°C/min	450°C	869°C	870°C	1min
Dentine 2	403°C	60°C/min	450°C	869°C	870°C	1min
glaçage	403°C	60°C/min	450°C	829°C	830°C	1min

Signification des paramètres :

- B = température de service (à l'ouverture du four)
- $T\uparrow$ = vitesse de montée en température (en °C/min)
- V1 = T° de début de vide
- V2 = température à la rupture du vide.
- T° = température de cuisson
- H = temps de maintien à la température de cuisson

1.3. Réalisation des échantillons pour l'étude des brasures et soudures

Les principales étapes de réalisation des éprouvettes pour l'étude métallographique sont résumées par le schéma de la figure 3.1 avec l'exemple d'une brasure primaire.

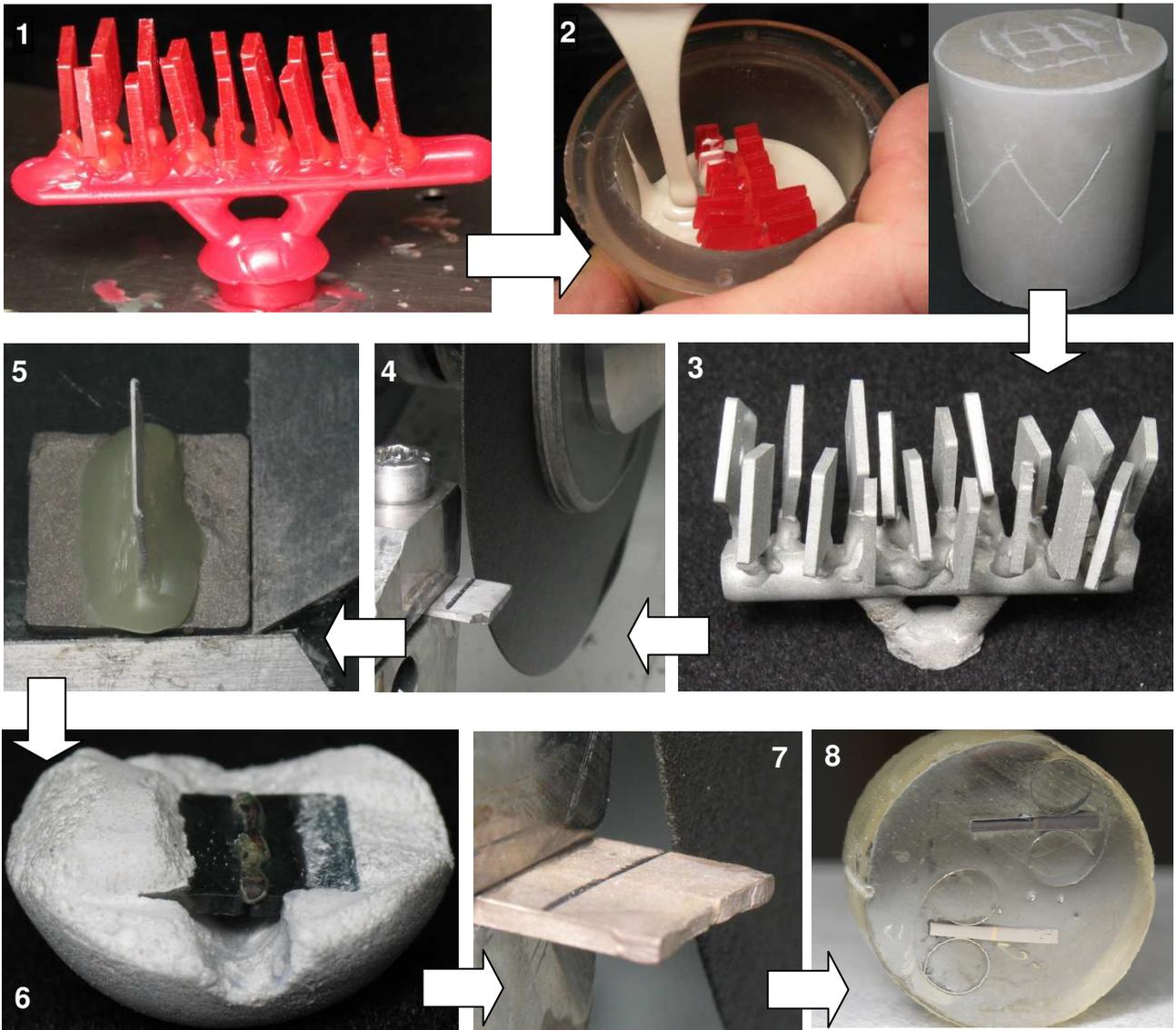
1.3.1. Echantillons pour les brasures primaires :

La surface des échantillons coulés est nettoyée à la vapeur afin d'en éliminer tous résidus ou dépôts de graisse laissés par la manipulation. Les échantillons sont coupés en deux (10 ×10 ×1 mm³) à l'aide d'un disque diamanté sur une scie de précision (Isomet 5000, Buelher, Lake Bluff, IL, USA).

Une brasure primaire est réalisée pour chaque alliage avec la brasure correspondante indiquée dans le tableau 3-III ci dessous. Toutes les brasures primaires sont réalisées par le même opérateur.

Tableau 3-III : alliages parents et brasures secondaires correspondantes

Alliages	Intervalle de fusion	Brasures I ^{aire}	Intervalle de fusion
IPS d.SIGN 98	1055-1170	HGPKF 1015 Y	975-1035
IPS d.SIGN 91	1175-1305	SHFWC	1045-1105
IPS d.SIGN 59	1010-1135	SHFWC	1045-1105
Aquarius Hard	1215-1290	HGPKF 1015 Y	975-1035
Lodestar	1230-1280	HFWC	1100-1165
W	1230-1310	HFWC	1100-1165
Pisces Plus	1255-1330	Super Solder	1085-1135
4all	1260-1350	Super Solder	1085-1135



- 1= maquette en résine sur le râteau de coulée en cire
- 2= mise en revêtement de la maquette
- 3= pièce coulée après sablage du revêtement
- 4= découpe de l'échantillon 10x10 mm pour la brasure primaire
- 5= réunion des 2 échantillons à braser (en primaire ou secondaire) à la cire collante contre une feuille de 0,2mm
- 6= brasure (primaire ou secondaire) réalisée sur le support en revêtement gros grain
- 7= découpe de l'échantillon brasé perpendiculairement au trait de brasure
- 8= couple d'un échantillon brasé sectionné et enrobés dans un bloc de résine sur le support d'analyse du MEB

Figure 3.1 : étapes de coulée et de préparation des échantillons pour l'étude métallographique

Pour calibrer l'espacement pour le joint de brasure, une feuille de papier de 0,2mm d'épaisseur est interposée entre les deux moitiés de chaque pièce repositionnée l'une contre l'autre puis solidarisées à l'aide de cire collante (3.2). L'ensemble est enrobé dans un bloc de revêtement gros grain (Soldervest Quick de GC®) englobant chaque extrémité de la pièce. La cire collante et le papier sont éliminés sous un filet d'eau bouillante après durcissement et déshydratation à l'air du revêtement, puis ce dernier est à nouveau déshydraté à température ambiante. La brasure est réalisée à la torche selon les recommandations du fabricant (mélange Oxygène-Butane) avec un flux adapté (High Fusing Bondal Flux de Williams®). L'excès de brasure est éliminé avec une fraise de carbure de tungstène sur pièce à main et une cupule abrasive en silicone pour obtenir une surface plate. Les échantillons brasés sont alors sablés à l'Alumine 50 µm sous 4 bars de pression (sableuse Harnisch+Rieth et poudre d'alumine Windent® à 50µm conforme à la norme FEPA 42F-1984) puis nettoyés sous un jet de vapeur d'eau afin d'en éliminer les éventuels dépôts ou résidus. L'ensemble des traitements thermiques décrits précédemment est appliqué sur les pièces ainsi obtenues

1.3.2. Echantillons pour l'étude des soudures laser

Les échantillons sont préparés exactement comme pour la réalisation des brasures primaires. Une soudure laser est réalisée pour chaque alliage avec un alliage d'apport correspondant indiqué dans le tableau ci-dessous. Toutes ces soudures sont réalisées par le même opérateur. L'espacement pour le joint de soudure est toujours calibré à 0,2mm de la même manière que pour les échantillons de brasures primaires mais l'ensemble est enrobé ici avec du plâtre (Fugi-Rock de GC®) englobant chaque extrémité de la pièce. En effet, la soudure laser ne générant qu'une élévation de température très ponctuelle, l'emploi de revêtement réfractaire n'est pas nécessaire. Une fois la cire collante maintenant le papier d'espacement éliminée sous un filet d'eau bouillante après durcissement et déshydratation à l'air du plâtre, ce dernier est à nouveau déshydraté à température ambiante. Une fenêtre est alors réalisée dans le plâtre sur l'autre face du joint de soudure pour permettre un soudage de part et d'autre du joint (figure 3.2)



Figure 3.2 : échantillon pour soudure laser enrobé dans le plâtre pour maintenir l'espace du joint de soudure (à gauche), puis échantillons soudés au laser (au centre et à droite)

3.2 NICHOLLS JI, LEMM RW. Tensile strength of presoldered and postsoldered joints. J. Prosthet. Dent., 1985, Apr; 53 (4):476-82.

Une soudure laser est réalisée pour chaque alliage avec le matériau d'apport correspondant. Les soudures sont réalisées sous un flux d'argon à l'aide d'une soudeuse laser (Dentaurum®) Toutes les soudures laser sont réalisées par le même opérateur. Les matériaux soudés et les conditions opératoires sont présentés dans le tableau 3-IV.

Les échantillons soudés sont alors sablés à l'alumine 50 µm sous 4 bars de pression puis nettoyés sous un jet de vapeur d'eau.

L'ensemble des traitements thermiques décrits précédemment sont appliqués sur les pièces ainsi obtenues

Tableau 3-IV : alliages parents, soudures laser correspondantes et paramètres du soudage.

TI = durée de l'impulsion

F = fréquence

Alliage	Intervalle de fusion	Soudures Laser	Intervalle de fusion	Focale	Tension (V)	TI (ms)	F (Hz)
d.SIGN 98	1055-1170	Laser Ceramic Yellow PdF	1055-1170	0,8	263	2,4	5
Aquarius Hard	1215-1290	Laser Ceramic Yellow	1055-1170	0,8	270	2,4	5
d.SIGN 91	1175-1305	Laser Ceramic White	1085-1215	0,8	263	2,4	5
d.SIGN 59	1010-1135	Laser Ceramic Yellow	1055-1170	0,8	263	2,4	5
Lodestar	1230-1280	Laser Ceramic White	1085-1215	0,8	280	2,4	5
W	1230-1310	Laser Ceramic White	1085-1215	0,8	263	2,4	5
Pisces Plus	1255-1330	Laser Ceramic White	1085-1215	0,8	263	2,4	5
4all	1260-1350	Laser Ceramic White	1085-1215	0,8	263	2,4	5

1.3.3. Echantillons pour les brasures secondaires

Les traitements thermiques d'oxydation puis ceux reproduisant les cuissons de la céramique avant brasure secondaire sont réalisés dans le four à céramique pour tous les échantillons correspondants (10×10×1mm³) comme indiqué précédemment (oxydation, opaque 1 & 2, dentine (2 fois), glaçage) (tableau 3-II). La préparation de l'échantillon est ensuite réalisée exactement de la même manière que pour les brasures primaires. On obtient ainsi deux plaquettes séparées de 0,2 mm englobées dans un revêtement déshydraté. Une brasure secondaire est réalisée pour chaque combinaison au four à céramique (Programat X2 d'Ivoclar-Vivadent®) selon les indications du fabricant avec un flux adapté (bondal flux de Williams® Ivoclar-Vivadent®). La température du four est ainsi déterminée de manière à ce que le point de fusion de la brasure doit être dépassé avec une température finale qui doit être au minimum supérieure de 50°C à celui-ci pour permettre à la brasure de remplir l'espace à braser. Dans tous les cas, la température de fin de fusion de la brasure doit se situer au moins 50°C plus bas que la dernière température de cuisson de la céramique.

Tableau 3-V : Paramètres de brasage secondaire

Alliage	Intervalle de fusion	Brasure II ^{aire}	Point de fusion (°C)	B (°C)	T↗ (°C/min)	V1 (°C)	V2 (°C)	T° (°C)	H (min)
IPS d.SIGN 98	1055-1170	.585	725	450	50	450	775	775	1
IPS d.SIGN 91	1175-1305	.615	775	450	50	450	825	825	1
IPS d.SIGN 59	1010-1135	.615	775	450	50	450	825	825	1
Aquarius Hard	1215-1290	.650	830	450	50	450	880	880	1
Lodestar	1230-1280	.615	775	450	50	450	825	825	1
W	1230-1310	LFWG	730	450	50	450	825	825	1
Pisces Plus	1255-1330	LFWG	730	450	50	450	825	825	1
4all	1260-1350	LFWG	730	450	50	450	825	825	1

Signification des paramètres :

- B = température de service (à l'ouverture du four)
- T↗ = vitesse de montée en température (en °C/min)
- V1 = T° de début de vide
- V2 = température à la rupture du vide.
- T° = température de cuisson
- H = temps de maintien à la température de cuisson

La brasure secondaire n'as pas été techniquement possible aux conditions normales de réalisation pour les deux alliages non nobles Pisces Plus et 4All (température finale du four à la fois supérieure de 50°C à la température de fusion de la brasure et inférieure d'au moins 50°C à la température de cuisson de la céramique). Bien que la brasure secondaire d'alliages non nobles (PB) ait été décrite dans certaines conditions particulières (3.3), dans toutes nos tentatives, la brasure n'a pas mouillé l'alliage et n'a donc pas rempli la zone de brasure. Ces deux combinaisons ne seront donc pas analysées en métallographie.

1.3.4. Préparation métallographique

Les échantillons brasés (ou soudés) sont coupés à la scie de précision selon une coupe perpendiculaire au trait de brasure. Les deux parties issues d'un même échantillon sont alors enrobées dans de la résine autopolymérisable à froid (Araldite CY230 + Durcisseur HY956 de Escil, Chassieu, France) pour l'étude métallographique. On obtient *in fine* un bloc de résine contenant les deux demi échantillons.

Le polissage est réalisé selon les procédures métallographiques classiques avec du papier au carbure de silicium (SiC) à granulométrie décroissante :

☞ Grades successivement utilisés : 120 → 400 → 800 → 1200 → 2400

Le polissage est terminé à la pâte diamantée 1 µm jusqu'à l'obtention d'un poli miroir.

1.4. Préparation des échantillons pour l'étude des effets des traitements thermiques sur les alliages parents

Des échantillons spécifiques sont confectionnés pour comparer chaque alliage avant et après traitement thermique.

Une pièce de 10 × 10 × 1mm³ est coupée en 2 à l'aide de la scie de précision.

Une pièce de 5 × 10 × 1mm³ subit tous les traitements thermiques indiqués précédemment (voir paragraphe 1.2.1) tandis que l'autre est laissée brute de coulée.

Les deux parties issues d'un même échantillon sont alors enrobées ensemble comme précédemment dans de la résine autopolymérisable à froid. On obtient *in fine* un bloc de résine contenant les deux demi-échantillons, l'un traité thermiquement et l'autre brut de coulée. Le polissage est réalisé comme précédemment.

1.5. Préparation des électrodes pour l'étude électrochimique

L'étude en électrochimie est réalisée sur les différents alliages fournis et sur les brasures secondaires uniquement.

Les brasures primaires et les soudures laser étant considérées comme employées pour rétablir la continuité métallurgique d'une infrastructure corrigée par section, elle sont destinées normalement à

être entièrement recouvertes de céramique cosmétique et de ce fait isolées du milieu salivaire. Leur comportement en corrosion n'est donc pas étudié dans cette thèse.

Pour l'étude électrochimique, nous avons réalisé des électrodes pour chaque alliage et pour chaque type de brasure secondaire. Ces électrodes destinées à une étude en cellule électrochimique sont aussi conçues de manière à ce que la surface de l'alliage exposé puisse être observée au MEB (fil de connexion sortant du côté de l'électrode). Les électrodes d'alliage sont confectionnées à partir des échantillons $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ ayant subi tous les traitements thermiques. Ces échantillons sont sectionnés en 2 à l'aide de la scie de précision pour obtenir des échantillons $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$

Pour les électrodes de brasure, une baguette entière de brasure fournie par le fabricant est fondue au chalumeau (oxygène / butane) dans un creuset vitrifié au borax afin d'obtenir une demi-sphère d'un gramme environ. Chaque pièce est sablée à l'alumine comme indiqué précédemment et nettoyée à la vapeur. Elle subit ensuite un traitement thermique au four correspondant au cycle de brasure secondaire recommandé pour la brasure concernée. Deux générations d'électrodes ont été utilisées pendant notre étude :

- les électrodes que nous nommerons G1, de première génération
- les électrodes que nous nommerons G2, de deuxième génération

Pour réaliser une électrode, on soude à l'étain un fil de cuivre isolé sur une face de l'échantillon puis on enrobe le tout dans de la résine autopolymérisable à froid de façon à ne découvrir que la partie opposée à la soudure.

Chaque surface exposée est polie selon les procédures métallographiques classiques décrites précédemment (papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie décroissante puis finition à l'aide de pâte diamantée à $1 \mu\text{m}$).

Avant l'étude en cellule électrochimique, la surface des électrodes est observée au MEB puis comparée à la structure de l'alliage correspondant dans l'échantillon de brasure pour juger de la représentativité de la structure de l'électrode qui va être utilisée.

Avant immersion, les électrodes sont nettoyées aux ultrasons dans de l'eau distillée pendant 2 min, rincées à l'éthanol puis séchées à l'aide d'un sèche-cheveux.

Les pièces d'alliages et de brasures employées pour la confection des électrodes de deuxième génération (G2) sont préparées exactement de la même manière que pour la première génération d'électrode.

Pour pouvoir observer ces électrodes avec un MEB à effet de champs équipé d'une cassette pour les électrodes, une cosse de connexion est soudée à l'étain sur chaque pièce métallique à étudier et le tout est enrobé dans de la résine de manière à laisser dépasser la partie connectable de la cosse. Pour utiliser cette électrode en cellule électrochimique, un fil est connecté à l'intérieur de la cosse. L'isolation de la liaison est assurée grâce à une gaine isolante thermo-rétractable et du silicone par condensation vient recouvrir le tout pour parfaire l'isolation. A la fin de chaque expérimentation en cellule, le silicone est coupé, le fil électrique séparé de la cosse afin de pouvoir observer l'électrode à l'aide du MEB à effet de champs.

L'électrode G2 peut ainsi être repolie, nettoyée, à nouveau connectée à un fil isolé comme précédemment pour une nouvelle expérimentation



Figure 3.3 : Electrode de première génération G1



Figure 3.4 : Electrode deuxième génération G2

* Détermination de la surface exposée de l’alliage constitutif des électrodes

La surface de chaque électrode de travail est déterminée à l’aide d’un logiciel de traitement d’image (Adobe Photoshop CS ®) à partir de leur surface numérisée par un scanner de bureau

Le tableau ci-dessous indique les surfaces des électrodes G1 et G2 employées dans les différentes expérimentations électrochimiques.

Tableau 3-VI : surfaces des électrodes de l’étude

Alliages	Surface en cm ²	
	Electrodes G1	Electrodes G2
Aquarius Hard	0,244	0,236
Lodestar	0,255	0,243
dSIGN91	0,247	0,225
W	0,238	0,212
dSIGN59	0,242	0,235
dSIGN98	0,265	0,232
Pisces Plus	0,248	0,215
4all	0,255	0,252
Brasures secondaires	Electrodes G1	Electrodes G2
.585	0,357	0,277
.615	0,355	0,235
.650	0,349	0,248
LFWG	0,398	0,246

1.6. Noms et synthèse des échantillons d’études réalisés à partir des alliages commerciaux

Afin de garantir la clarté de ce travail nous nommerons les échantillons comme il suit :

- BC = échantillon brut de coulée, non enrobé
- B1 = échantillon enrobé Alliage parent/Brasure primaire
- B2 = échantillon enrobé Alliage parent/Brasure secondaire
- L = échantillon enrobé Alliage parent/Soudure laser
- BT =échantillon enrobé Alliage parent brut / Alliage parent traité thermiquement
- G1 = électrode de 1^{ère} génération d’alliage parent ou de brasure secondaire
- G2 = électrode de 2^e génération d’alliage parent ou de brasure secondaire

2. ELABORATION DES ECHANTILLONS POUR L'ETUDE DES ALLIAGES Ni-Cr ELABORES AU LABORATOIRE

* *Ce travail a été réalisé en collaboration avec Leslie Janiaut et Laurent Kedingier dans le cadre de leur stage de Master Physique et Matériaux*

2.1. Elaboration

Afin de mieux appréhender les propriétés des alliages non nobles de l'étude, deux alliages reproduisant la composition des éléments majeurs des deux alliages à base Ni-Cr de l'étude (le Pisces Plus et le 4All) sont synthétisés au laboratoire, mais sous une forme simplifiée (Ni, Cr, Mo et W seulement). Ces deux alliages de bases sont déclinés en de nouveaux alliages élaborés par synthèses en faisant varier les teneurs respectives de ces principaux éléments afin d'en étudier les effets sur les différentes propriétés de l'alliage de base concerné.

Tous les alliages produits sont élaborés par fusion/solidification sous atmosphère contrôlée dans un four induction à Hautes Fréquences CELES (80-300kHz) sous 300mbars d'argon pur.

Les éléments constitutifs de la charge (environ 30g) employés sont du Nickel pur, du Chrome pur, du Tungstène pur et du Molybdène pur (>99.9%, Alfa Aesar). Ils sont fondus ensemble dans un creuset segmenté de cuivre dans lequel l'alliage achève sa solidification.

*** Détails concernant les alliages dérivés du Pisces Plus**

Il est choisis arbitrairement de nommer les alliages synthétisés à partir du nom commercial comme il suit :

- Pisces Plus = alliage commercial
- Pisces Plus Like =Alliage synthétisé similaire à l'alliage commercial
- Pisces Plus Cr/2 = Alliage synthétisé avec une teneur en Cr divisée par 2
- Pisces Plus W/2 = Alliage synthétisé avec une teneur en W divisée par 2
- Pisces Plus Cr/2;W/2 = Alliage synthétisé avec des teneurs en Cr et en W divisées par 2

Pour simplifier la production des alliages, seuls les trois composés principaux ont été fondus dans des proportions massiques approchant au mieux celles données par le tableau théorique. Ainsi les teneurs en éléments mineurs dans la composition de référence donnée par le fabricant ont été ajoutés au composant à la teneur du composant principal, le nickel. Les proportions massiques des métaux effectivement mélangés pour un lingot de 30g environ sont indiquées dans le tableau 3-VII

Tableau 3-VII : Proportions théoriques des différents éléments constitutifs des alliages synthétisés sur le modèle du Pisces Plus pour un lingot de 30g. (en %age massique)

	PROPORTIONS DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DES VARIANTES THEORIQUES ET REELLES								
	Ni		Cr		W		Autres (Al, Si, mischmetal)		Totaux
ALLIAGE	%		%		%		%		%
Pisces Plus	61,5		22,0		11,2		5,3		100
Pisces Plus Like	66,8	64,96	22,0	23,20	11,2	11,84	0	0	100
Pisces Plus Cr/2	77,8	76,49	11,0	11,4	11,2	12,11	0	0	100
Pisces Plus W/2	72,4	71,65	22,0	22,65	5,6	5,70	0	0	100
Pisces Plus Cr/2;W/2	83,4	83,38	11,0	11,03	5,6	5,59	0	0	100

* Détails concernant les alliages dérivés du 4All

Comme pour le Pisces Plus , il est choisi arbitrairement choisi pour le 4All de nommer les alliages synthétisés à partir du nom commercial comme il suit :

- 4All = alliage commercial
- 4All Like =Alliage synthétisé similaire à l’alliage commercial
- 4All Cr/2 = Alliage synthétisé avec une teneur en Cr divisée par 2
- 4All Mo/2 = Alliage synthétisée avec une teneur en Mo divisée par 2
- 4All Cr/2; Mo/2 = Alliage synthétisé avec des teneurs en Cr et en Mo divisées par 2

Là aussi, pour simplifier la production des alliages, seuls les trois composés principaux (Ni ; Cr ; Mo) ont été fondus dans des proportions approchant au mieux celles des données théoriques qui sont indiquées dans le tableau 3.VIII.

Tableau 3-VIII : Proportions théoriques des différents éléments constitutifs des alliages synthétisés sur le modèle du 4All pour un lingot de 30g. (en %age massique)

	PROPORTIONS DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DES VARIANTES THEORIQUES ET REELLES								
	Ni		Cr		Mo		Autres (Al, Si, Mn)		Totaux
ALLIAGE	%		%		%		%		%
4All	61,4		25,7		11		1,9		100
4All Like	63,3	63,40	25,7	25,68	11	10,92	0	0	100
4All Cr/2	76,15	75,20	12,85	13,30	11	11,50	0	0	100
4All Mo/2	71,8	67,82	25,7	28,02	5,5	4,16	0	0	100
4All Cr/2;Mo/2	81,63	82,17	12,85	13,70	5,5	4,13	0	0	100

2.2. Découpes et traitements thermiques.

Les lingots synthétisés obtenus sont coupés en deux à l'aide d'une micro-tronçonneuse. Une moitié est étudiée à l'état brut de coulée tandis que l'autre moitié subit tous les traitements thermiques décrits précédemment. Cet échantillon « traité thermiquement » est à nouveau coupée en 2 à l'aide de la micro-tronçonneuse :

- une partie sert à constituer un échantillon enrobé pour la caractérisation métallographique et les mesures de duretés.
- l'autre sert à la confection d'une électrode pour l'étude électrochimique.

2.3. Echantillons métallographiques

La partie brute de coulée et l'une des deux parties traitées thermiquement sont enrobées ensemble et les échantillons pour l'étude métallographique sont préparés de la même façon que tous les échantillons précédemment décrits pour le même type d'analyse. Des échantillons sont ainsi préparés pour chaque synthèse.

2.4. Electrodes pour l'étude électrochimique des alliages synthétisés

Une électrode est constituée pour chaque alliage synthétisé à partir d'une partie du lingot ayant subi tous les traitements thermiques. Comme pour la confection des électrodes G1, un fil électrique est soudé sur une partie de l'alliage étudié et le tout est enrobé dans de la résine araldite. La partie de l'alliage exposée est polie comme décrit au paragraphe précédent. La surface des électrodes est déterminée là encore avec la même méthode que pour les électrodes G1 et G2.

2.5. Noms et synthèse des échantillons d'étude réalisés à partir des alliages synthétisés

De même que les échantillons précédemment décrits les échantillons métallographiques des alliages synthétisés sont nommés comme il suit :

- SB = échantillon enrobé d'alliage synthétisé brut
- ST= échantillon enrobé d'alliage synthétisé traité thermiquement
- EST = électrode d'alliage synthétisé traité thermiquement

3. CARACTERISATIONS METALLOGRAPHIQUES

3.1. Etude des microstructures

Les observations et mesures de microanalyse sont réalisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB) afin de caractériser la microstructure des alliages, des brasures et des soudures laser sur les échantillons enrobés B1 (brasures primaires), B2 (brasures secondaires) et L (soudures laser). Les échantillons BT (alliage brut et traité) sont également observés pour apprécier les effets des traitements thermiques sur la microstructure de même que les alliages synthétisés (SB et ST).

En préalable aux observations au MEB, la surface polie des échantillons est nettoyée à l'éthanol puis à l'air sec. Un dépôt de carbone est ensuite réalisé sur la surface étudiée pour assurer l'évacuation des électrons du faisceau lors de l'observation. Deux MEB différents ont été employés au cours de l'étude :

- Un MEB, Philips XL 30 équipé d'un dispositif de mesure de composition chimique de type spectromètre de dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectrometry EDS)
- Un MEB à effet de champs (Field Emission Gun, F.E.G.) Hitachi S4800, également équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie (Thermo NORAN, Vantage system, USA)

3.1.1. Microstructures des alliages brasés ou soudés

*** Echantillons B1, B2 et L**

L'objectif est la caractérisation microstructurale des alliages et de leur brasure ou soudure, de l'éventuel zone d'interdiffusion ainsi que la présence de défauts métallurgiques liées à la coulée ou aux opérations de brasage ou soudage (microretassures, manques, malvenues)

Les observations sont réalisées avec le MEB Philips en mode électron rétro diffusés (Back Scattered Electrons ; BSE) à une tension de 20 kV afin de mettre en évidence la nature et la répartition des différentes phases dans l'alliage et dans la zone d'interdiffusion.

Des images aux grossissements $\times 62$, $\times 250$, $\times 500$, $\times 1000$ voire $\times 2000$ sont ainsi réalisées sur l'alliage de part et d'autre de la brasure, sur la brasure elle-même et sur la zone d'interdiffusion. Le mode

électrons secondaires (Secondary Electrons ; SE) qui permet l'observation de l'état de surface n'est pas utilisé pour l'étude métallographique des échantillons brasés car ceux-ci sont polis jusqu'au poli miroir et aucune information de relief n'est attendue.

3.1.2. Etude des microstructures des alliages bruts et traités thermiquement

*** Echantillons BT**

Les effets des traitements thermiques sur la microstructure des alliages parents sont observés à l'aide du MEB Hitachi.

Pour chaque alliage, des micrographies aux grossissements $\times 250$, $\times 500$ et $\times 1000$ sont réalisées sur l'échantillon brut de coulée et sur l'échantillon ayant subi les traitements thermiques. Des analyses semi quantitatives de composition sont également effectuées sur chaque pièce à l'aide du spectromètre de dispersion d'énergie qui équipe le MEB. Elles sont systématiquement réalisées sur une fenêtre d'analyse au grossissement $\times 1000$ ainsi que sur les précipités en mode ponctuel lorsqu'il y a lieu.

3.1.3. Etude des microstructures des électrodes

*** échantillons G1**

Des images de la microstructure des électrodes G1 sont réalisées avec le MEB Philips en mode BSE à une tension de 20kV pour des grossissements de $\times 125$, $\times 250$, $\times 500$, $\times 1000$. Les images obtenues sont comparées à celles réalisées sur les échantillons B1 et B2 pour valider que la microstructure des électrodes est bien semblable à celle des échantillons brasés B1 et B2.

*** Echantillons G2**

Le MEB Hitachi avec son capteur EDS est également employé pour étudier les effets de la corrosion sur les électrodes G2 soumises à un potentiel constant pendant 72 heures dans des conditions électrochimiques qui seront détaillées dans la partie qui leur sera consacrée. Des images de la microstructure des électrodes G2 avant et après l'expérimentation électrochimique sont réalisées avec le MEB Hitachi en mode BSE et en mode SE à une tension de 20 kV pour des grossissements de $\times 125$, $\times 250$, $\times 500$, et $\times 1000$.

Des analyses semi quantitatives de composition sont également effectuées sur les électrodes à l'aide de l'EDS qui équipe le MEB. Elles sont systématiquement réalisées sur une fenêtre d'analyse au grossissement $\times 1000$ avant et après l'expérimentation en cellule électrochimique ainsi que sur les précipités ou dépôts de produits de corrosion lorsqu'il y a lieu. La tension accélératrice est parfois diminuée à 15 kV pour l'analyse des produits de corrosion.

Pour la préparation des échantillons observés après l'expérimentation d'électrochimie, les électrodes sorties de la cellule sont légèrement rincées sous un filet d'éthanol puis conservée dans une enceinte sous vide avec des cristaux dessiccateurs. Le dépôt de carbone est réalisé par projection cathodique pour évacuer les champs d'électrons avant l'observation directement sur cette surface.

3.2. Etude quantitative des compositions métallurgiques

* Echantillons B1, B2

Certains échantillons brasés B1 et B2 sont analysés à l'aide d'une microsonde de Castaing (modèle SX100, CAMECA Instruments Inc, Gennevilliers, France) afin d'effectuer une analyse de la composition des alliages et brasures mais surtout pour déterminer la répartition des éléments dans les différentes phases des alliages et de leur brasure primaire ou secondaire correspondante.

Cette étude a été réalisée pour 6 couples alliage/brasure seulement à partir des échantillons B1 et B2. Un dépôt de carbone est préalablement réalisé sur la surface étudiée pour assurer l'évacuation des électrons du faisceau lors de l'analyse

3.3. Analyse des profils d'interdiffusion

* Echantillons B1, B2 et L

Un dépôt de carbone est préalablement réalisé sur la surface étudiée pour assurer l'évacuation des électrons du faisceau lors de l'analyse. Deux profils d'analyse par échantillon sont réalisés selon les instructions suivantes :

- Choisir sur l'échantillon la surface la plus homogène (pas de porosité)
- Commencer le profil au centre de la brasure
- 1 mesure tous les 2 μm sur 200 μm

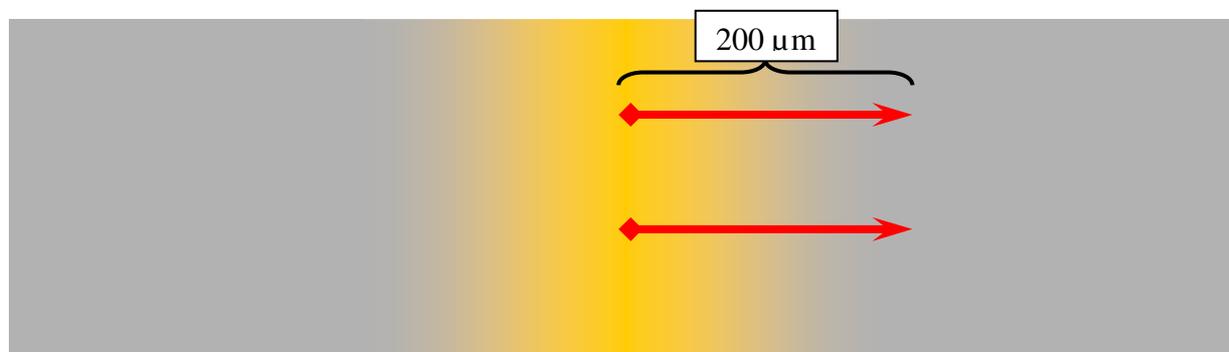


Figure 3.5 : Schéma du profil d'analyse à la microsonde

3.4. Analyse des microstructures par diffraction de rayons X

Les résultats d'analyses ponctuelles au MEB en EDS ou à la microsonde ne permettent pas de clairement identifier la nature des précipités en imagerie MEB, du fait de la petitesse de ces derniers et d'une poire d'interaction débordant de la particule et faisant ainsi participer partiellement la matrice sous-jacente. De ce fait des analyses en diffraction des rayons X sont réalisées sur les échantillons BT à l'aide d'un diffractomètre Phillips X.PERT PRO pour essayer de mieux identifier ces particules au sein de chaque alliage parent brut de coulée et ayant subi les traitements thermiques.

4. PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES ALLIAGES

4.1. Détermination des températures de solidus et de liquidus.

Les températures de début et de fin de fusion puis de début et fin de solidification sont évaluées par analyse thermique différentielle pour l'ensemble des alliages commerciaux étudiés ainsi que leurs brasures primaires et secondaires. Pour les alliages parents, les échantillons étudiés sont issus des coulées ayant permis d'obtenir tous les échantillons calibrés. Un morceau d'alliage d'environ $2 \times 2 \times 3\text{mm}^3$ est découpé à partir des tiges de coulée pour chaque alliage à l'aide d'un disque carborundum monté sur pièce à main. L'échantillon analysé sera donc un morceau d'alliage ayant été coulé dans les conditions décrites au paragraphe 1.1 de cette partie.

Pour l'étude des brasures, un morceau du ruban de brasure fourni par le fabricant d'environ $30 \times 2\text{mm}$ est fondu au chalumeau dans un creuset vitrifié de façon à obtenir une petite sphère capable d'être contenue par le creuset en alumine de l'ATD. L'analyse est réalisée avec un appareil d'analyse thermique différentielle (TG/ATD 92-16.18 SETARAM) L'échantillon étudié est contenu dans un creuset en alumine et l'analyse est réalisée dans une atmosphère d'Argon sous une pression d'1 bar et à un débit de 2L/h.

Les conditions d'analyses programmées sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3-IX : programmation des cycles d'ATD

V1 (°C/min)	T1 (°C)	V2 (°C/min)	Tmax	V3 (°C/min)	T2 (°C)	V4 (°C/min)
+20	950	+5	1450	- 5	950	- 20

T = température

V = vitesse de variation de la température

4.2. Etude en dilatométrie

* *Echantillons BC (plaquette brute de coulée)*

Le comportement en dilatométrie des alliages est étudié pour des cycles de températures qui correspondent aux différentes étapes de la céramique cosmétique IPS dSIGN (Ivoclar Vivadent) destinée à recouvrir ces alliages. Les conditions théoriques de ces cuissons sont indiquées au paragraphe 2.2 de cette partie.

Les échantillons d'alliage étudiés sont obtenus en coupant en 2 une plaquette brute de coulée (BC) de $5 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ pour obtenir un échantillon d'environ $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$. Afin d'étudier des alliages dans le même état métallurgique que l'infrastructure métallique lorsqu'elle est soumise aux étapes de cuisson de la céramique, les traitements thermiques d'oxydation recommandés par le fabricant et décrits paragraphe 2.2 sont appliqués préalablement dans le four à céramique Programat X1. En effet, ces traitements d'oxydation sont en pratique appliqués aux armatures avant l'application de la première couche d'opaque.

L'étude est réalisée dans un appareil d'analyse TMA 92-16.18 SETARAM. L'échantillon étudié est placé entre deux plaquettes de protection de 0,8mm d'épaisseur et sous une pression de 10g. L'appareil de mesure n'étant pas capable de reproduire les conditions réelles du four à céramique en terme de vide et de vitesse de montée en température, les essais sont réalisés dans une atmosphère d'1bar d'Argon sous un débit de 2L/h.

Les 5 cycles de cuisson de la céramique IPS dSIGN ($T_{\text{max}}=900, 890, 870, 870$ et 830°C) sont enchaînés selon les conditions suivantes :

- Vitesse de montée en température = $20^\circ/\text{min}$
- Maintien à la température max = 1min.
- Vitesse de descente en température jusqu'à 20°C = $20^\circ/\text{min}$
- Temps de pallier à 20°C = 10 min

Avant les analyses avec les échantillons, un blanc est réalisé pour calibrer l'appareil.

4.3. Tests de microdureté et de dureté

4.3.1. Microdureté

* *Echantillons B1, B2, BT, SB, ST*

Des tests de microdureté Vickers sont effectués sur les échantillons enrobés des brasures primaires (B1) et secondaires (B2), sur les échantillons BT comportant un alliage brut et le même alliage traité thermiquement et sur les échantillons enrobés des alliages synthétisés bruts (SB) et traités thermiquement (ST).

Pour chaque échantillon, 5 mesures sont réalisées sous une charge de 32g avec une machine Reichert, modèle D32.

Concernant les échantillons brasés B1 et B2, 5 mesures sont réalisées dans l'alliage et 5 autres mesures au centre de la brasure.

4.3.2. Macroducté

✱ ***Echantillons BT, SB, ST***

Des mesures de macroducté Vickers sont également effectuées avec un appareil de marque Testwell Wolpert sous une force de 10 Kg.

5 mesures sont réalisées pour chaque échantillon SB et ST et trois mesures pour chaque échantillon BT.

5. ETUDES ELECTROCHIMIQUES

Les études électrochimiques conduites visent à caractériser les alliages et leurs brasures secondaires du point de vue de leur résistance à la corrosion en milieu aqueux. Les brasures primaires et les soudures laser étant considérées dans notre étude comme des procédés de correction des infrastructures métalliques, elles sont vouées à être entièrement recouvertes de céramique cosmétique, et donc isolées du milieu salivaire.

Les échantillons concernés par ces études sont les différentes électrodes que nous avons élaborées :

- G1 = électrode de 1^{ère} génération d'alliage parent ou de brasure secondaire
- G2 = électrode de 2^e génération d'alliage parent ou de brasure secondaire
- EST = électrode d'alliage synthétisé traité thermiquement

Les types d'expérimentations réalisées que nous détaillerons sont :

- Suivis de potentiels à l'abandon E_{ocp}
- Mesures de résistance de polarisation R_p
- Mesures de densités de courant en polarisation cyclique PC
- Expérimentation de Tafel
- Calcul du potentiel de corrosion E_{corr} à partir des courbes de Tafel et de PC
- Mesures de couplages galvaniques
- Mesures des densités de courants avec potentiel imposé

Remarque : afin de simplifier la terminologie et la dénomination des potentiels considérés, il est choisi ici de distinguer par deux abréviations différentes :

- E_{ocp} : le potentiel à l'abandon mesuré pendant les expérimentations de suivi de potentiel,
- E_{corr} : le potentiel de corrosion déterminé à partir des courbes de Tafel ou de polarisation cyclique.

Le choix de la dénomination « ocp » est issu de la terminologie anglo-saxonne « open circuit potential ».

5.1. Montages électrochimiques

Toutes les expérimentations électrochimiques sont réalisées dans une cellule de 250ml à double paroi reliée à un appareil JULABO F32 permettant le contrôle de la température de la cellule par circulation de fluide caloporteur à température contrôlée. La température de la solution électrolytique est ainsi maintenue à $37^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ pour toutes les expérimentations.

L'ensemble des mesures est réalisé avec un montage à trois électrodes. La contre électrode utilisée est une électrode de platine (la surface de platine est un disque à l'extrémité de l'électrode) et l'électrode de référence employée est toujours une Electrode au Calomel Saturée (ECS), dont le potentiel est de +242,5 mV par rapport à l'Electrode Normale à l'Hydrogène (ENH). L'électrode de travail est l'une des électrodes G1, G2 ou EST dont la préparation a été décrite précédemment.

Le positionnement des électrodes de travail dans la cellule est réalisé de façon à opposer la surface de l'électrode de travail à la surface de platine de la contre électrode de façon à obtenir des lignes de courant parallèles entre elles. L'espace entre les deux surfaces est fixée à 5mm environ et l'électrode de référence est alors positionnée au niveau de cet espace. Pour les mesures de couplages galvaniques réalisées on utilise deux électrodes de travail et une électrode de référence ECS. Les deux électrodes de travail sont positionnée l'une en face de l'autre de manière à obtenir des lignes de courants parallèles tandis que l'espacement entre deux surfaces est maintenu à 5 mm par une entretoise en plastique permettant la circulation de la solution.

Des expérimentations particulières visant à déterminer l'influence de la solution sont également conduites en utilisant une autre électrode de platine comme électrode de travail. Dans ce cas, les 3 électrodes sont positionnées au même niveau dans la cellule, environ au centre de la solution.

Afin d'apprécier l'influence de l'oxygène dissous sur les différentes solutions électrolytiques employées, une expérimentation est réalisée pour chaque salive avec ces mêmes électrodes dans un milieu désaéré et une autre dans un milieu suroxygéné pour l'autre.

Les conditions particulières de ces deux expérimentations conduites avec deux électrodes de platines seront détaillées plus avant.

La plupart des expérimentations sont conduites avec un milieu électrolytique ouvert en contact direct avec l'air ambiant du laboratoire. Pour tous ces cas, il est supposé que le degré d'oxygénation des solutions était stabilisé en équilibre avec l'air du laboratoire. La figure 3.6 illustre le montage utilisé.

Figure 3.6 : Schéma du montage électrochimique et de l'électrode de travail

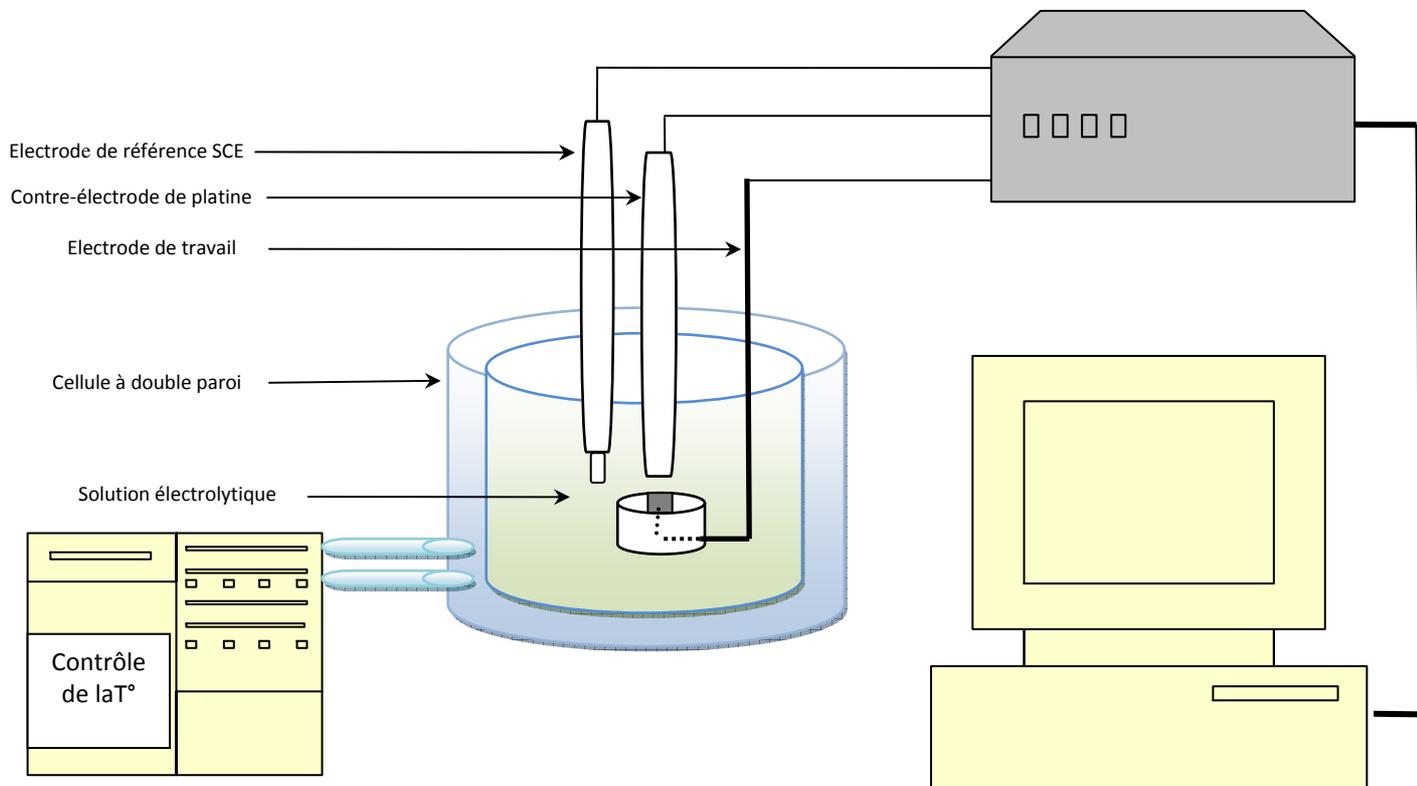


Figure 3.7 : photo de la cellule électrochimique et montage à trois électrodes

5.2. Solutions électrolytiques

Plusieurs solutions électrolytiques sont utilisées dans notre étude :

- Deux solutions de NaCl à 9g/l,
- Une Salive artificielle AFNOR
- Une Salive de Fusayama modifiée

Toutes les solutions sont fraîchement préparées avant chaque expérimentation à partir de composants de grade pour analyse. Les compositions des différentes solutions utilisées sont données ci dessous

5.2.1. NaCl 9g/L

Cette solution qui correspond à la composition du sérum physiologique est préparée par dissolution de 9 g de NaCl pour analyse dans un litre d'eau distillée.

Cette solution est utilisée d'une part telle qu'elle et d'autre part avec un pH ajusté au pH physiologique de 7,4

* *NaCl 9g/l à pH libre*

Dans un certain nombre d'expérimentations, la solution est utilisée telle qu'elle comme solution électrolytique. Le pH de la solution est mesuré avec un pH-mètre électronique et se situe alors autour de 6,6

* *NaCl 9g/l à pH 7,4*

Après la préparation, le pH de la solution est mesuré avec un pH-mètre électronique puis ajusté à pH=7,4 par ajout d'une solution de NaOH à 0,01M.

5.2.2. Salive AFNOR

La salive artificielle AFNOR (3.4) est préparée conformément à la norme AFNOR NF S 90-701 selon la composition indiquée dans le tableau 3-X. Le pH de la salive artificielle est alors amené à pH = 7,4 par ajout de NaOH à 0,1M

Tableau 3-X : composition de la salive AFNOR

Composition	Concentration (g/L)	Composition	Concentration (g/L)
Na ₂ HPO ₄	0.26	KH ₂ PO ₄	0.2
NaCl	6.76	NaHCO ₃	1.5
KSCN	0.33	KCl	1.2

3.4 **AFNOR NF S 90-701**: 1988. Medico-surgical equipment. Biocompatibility of materials and medical devices. Methods for extraction

5.2.3. Salive de Fusayama modifiée

La salive artificielle de Fusayama est préparée à partir de composant de Grade pour analyse selon la composition indiquée dans le tableau ci-dessous. (3.5)

Tableau 3-XI composition de la salive de Fusayama

Composition	Concentration (g/L)
KCl	0,4
NaCl	0,4
CaCl ₂ , 2 H ₂ O	0.906
NaH ₂ PO ₄ , 2H ₂ O	0.690
Na ₂ S, 9H ₂ O	0.005
urée	1

Cette préparation est fraîchement préparée avant chaque expérimentation, et son pH est ajusté à 2,3 par ajout d'acide lactique à 90% (3.6) sous le contrôle d'un pH-mètre électronique dans un bécher avec un agitateur magnétique. Le pH est ainsi ajusté pour simuler les conditions d'acidité que l'on peut retrouver à proximité ou au contact de la plaque dentaire bactérienne susceptible de recouvrir les parties métalliques exposées à l'environnement buccal.

5.3. Paramètres et conditions d'enregistrement des données

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat EG&G Princeton Applied Research Versa Stat® et du logiciel de pilotage du potentiostat et de traitement des mesures EG&G Princeton Applied Research model 352/252 corrosion analyse software 2.23® (Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee, USA). Toutes les expérimentations sont réalisées dans la cellule décrite au paragraphe 5.1.

5.3.1. Expérimentations de polarisations cycliques

* Electrodes G1 et EST et Toutes les solutions

Des mesures de polarisations cycliques sont réalisées dans les différentes solutions électrolytiques conformément à la norme ISO 10271 (3.7).

3.5 **Fusayama T et al.** Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. J Dent Res. 1963 Sep-Oct;42:1183-97

3.6 **Al-Hity RR et al.** Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? Dent Mater. 2007 Jun;23(6):679-87

3.7 **ISO 102271: 2001.** Dental metallic materials – corrosion test methods

Les conditions de température, d'aération ainsi que le choix des solutions employées sont modifiées pour simuler différentes conditions cliniques en accord avec ce standard (3.6).

Un suivi de potentiel à l'abandon (E_{ocp}) de 2h précède les mesures de polarisations cycliques pour permettre d'atteindre l'équilibre électrochimique dans la cellule. Deux mesures de résistance de potentiel (R_p) sont réalisées à $t=1$ heure et à $t=2$ heures. A l'issue de la deuxième mesure de R_p , un temps de 5 minutes est observé pour retrouver l'équilibre avant la mesure de Polarisation cyclique (PC). L'enregistrement est réalisé une fois pour chaque expérimentation de polarisation cyclique.

Résumé des conditions d'enregistrement appliquées pour les mesures de polarisation cyclique :

- suivi de potentiel à l'abandon E_{ocp} n°1 pendant 60 minutes,
- mesure de la résistance de polarisation R_p n°1
- suivi de potentiel à l'abandon E_{ocp} n°2 sur 60 minutes,
- mesure de la résistance de polarisation R_p n°2
- suivi de potentiel à l'abandon (E_{avpc}) sur 5 minutes,
- mesure de polarisation cyclique (PC) autour du potentiel de corrosion E_{ocp}
- **Condition de suivi du potentiel à l'abandon E_{ocp} n°1 et 2:**
 - mesure et enregistrement de la différence de potentiel entre E_{ocp} et le potentiel de référence donné par l'électrode au calomel (E / SCE) toutes les 5 secondes pendant 3600 sec
- **Conditions des mesures de la résistance de polarisation R_p1 et R_p2 :**
 - détermination de la valeur actuelle de E_{ocp}
 - enregistrement de la mesure de E et de la densité de courant (I) pendant un balayage en potentiel effectué à 10mV/min de $E_{ocp} -20$ mV jusqu'à $E_{ocp}+20$ mV
 - Détermination de la valeur de la résistance de polarisation R_p autour de la valeur $I=0$ par le logiciel M352
- **Condition de suivi du potentiel à l'abandon E_{ocp} avant PC (E_{avpc})**
 - mesure et enregistrement de la différence de potentiel entre E_{ocp} et le potentiel de référence donné par l'électrode au Calomel (E / SCE) toutes les 10 secondes pendant 300 sec
- **Conditions de mesure de la polarisation cyclique (PC) :**
 - enregistrement de la mesure de E et de la densité de courant (I) avec un balayage à 1mV/sec (60 mV/min) en potentiel croissant de $E_{ocp} - 150$ mV jusqu'à la valeur de $E_{ocp}+1,225$ V puis en potentiel décroissant jusqu'à la valeur initiale ($E_{ocp}-150$ mV).

Polarisations cycliques pour les électrodes G1

Les électrodes G1 d'alliages commerciaux et des brasures secondaires sont testées avec ces paramètres avec le montage décrit au paragraphe 5.1. avec différentes solutions électrolytiques en contact ouvert sur l'air ambiant du laboratoire.

Avant chaque nouvelle expérimentation, la surface des électrodes est repolie selon le protocole de préparation métallographique précédemment décrit jusqu'à la pâte de diamant à 1 μm puis nettoyée 1 minute dans un bac à ultrasons avec de l'éthanol à 90%. Le pH de la solution est mesuré et enregistré avant et après chaque expérimentation à l'aide d'un pH-mètre électronique. Les expérimentations sont conduites dans les mêmes conditions pour les solutions suivantes :

- NaCl à 9g/L au pH libre
- NaCl à 9g/L avec un pH ajusté à 7,4
- Salive artificielle AFNOR avec pH ajusté à 7,4
- Salive artificielle de Fusayama modifiée à un pH de 2,3 par ajout d'acide lactique à 90%.

Polarisations cycliques pour les électrodes EST

Les électrodes EST d'alliages NiCr synthétisées au laboratoire sont testées avec ces mêmes paramètres et dans les mêmes conditions d'expérimentation et de préparation que les électrodes G1 mais seulement avec la salive artificielle de Fusayama modifiée

Polarisations cycliques pour apprécier le domaine d'activité de l'électrolyte.

Les mêmes conditions expérimentales que précédemment sont appliquées pour les différentes solutions mais avec un montage où l'électrode de travail est remplacée par une autre électrode de platine afin de pouvoir appréhender l'influence de la solution elle-même sur les résultats électrochimiques.

Avant chaque nouvelle expérimentation, les électrodes de platine sont polies à la pâte diamantée 1 μm et nettoyées à l'éthanol.

5.3.2. Mesures de Tafel

- * *Electrodes G1*
- * *Salive AFNOR*
- * *Solution de Fusayama pH = 2,3*

Des mesures de Tafel sont réalisées pour toutes les électrodes G1 dans la salive artificielle de Fusayama modifiée et dans les mêmes conditions expérimentales que pour les mesures de polarisation cyclique décrite au paragraphe 5.3.1.

On retrouve donc le schéma expérimental suivant :

- suivi de potentiel à l'abandon E_{ocp} n°1 pendant 60 minutes,
- mesure de la résistance de polarisation R_p n°1
- suivi de potentiel à l'abandon E_{ocp} n°2 sur 60 minutes,
- mesure de la résistance de polarisation R_p n°2
- suivi de potentiel à l'abandon (E_{avtaf}) sur 5 minutes,
- mesures de Tafel autour du potentiel de corrosion E_{corr}

Les vitesses de balayages et d'enregistrement sont strictement les mêmes que celles retenues pour les mesures précédant les polarisations cycliques.

- **Conditions de mesure Tafel :**

- Enregistrement de E et de I depuis la valeur $E_{ocp} - 250mV$ jusqu'à $E_{ocp} + 250mV$ à une vitesse de balayage de $10mV/min$ afin de déterminer E_{corr} , I_{corr} , et les coefficients de Tafel (β_a et β_c)

Expérimentations pour l'appréciation de l'influence du solvant et de l'oxygène

Les mêmes conditions expérimentales sont appliquées avec deux électrodes de platine (électrode de travail et contre-électrode) pour les deux salives artificielles mais avec des conditions d'enrichissement de la solution en oxygène dissous dans un cas et dans des conditions d'appauvrissement en oxygène pour l'autre cas.

Ces deux conditions expérimentales sont conduites pour chaque solution étudiées.

- ✱ **Conditions de solutions enrichies en oxygène dissous.**

Afin d'enrichir la solution en oxygène dissous, un bulleur relié à une bouteille d'oxygène de qualité industrielle est plongé dans la solution électrolytique fraîchement préparé et placée dans la cellule d'électrochimie. Un couvercle recouvrant la cellule permet de maintenir une certaine étanchéité grâce à l'emploi de bouchons de silicone placés sur les orifices d'entrée des différentes électrodes. Seul un petit orifice est ménagé pour permettre l'évacuation de la pression positive d'oxygène réglée à l'aide du manomètre de la bouteille. L'oxygénation de la solution est ainsi maintenue pendant une heure. Les deux électrodes de platine et l'électrode de référence au calomel saturé sont alors introduites dans la solution par les orifices spécifiques du couvercle de la cellule et l'étanchéité est maintenue à l'aide de silicone par

condensation. La pression positive du gaz est maintenue pendant tout le cycle de mesure conduit comme précédemment avec les mêmes paramètres de mesure.

✱ ***Conditions de solutions appauvries en oxygène dissous.***

Afin d'appauvrir la solution en oxygène dissous, un bulleur relié à une bouteille d'azote de qualité industrielle est plongé dans la solution électrolytique fraîchement préparée et placée dans la cellule d'électrochimie.

Les expérimentations sont conduites pour toutes les deux salives artificielles dans les mêmes conditions expérimentales que pour les solutions enrichies en oxygène.

5.3.3. Couplages galvaniques

✱ *Electrodes G1*

✱ *Salive AFNOR et Salive de Fusayama pH = 2,3*

Les courants de couplages galvaniques sont étudiés pour chaque alliage commercial de l'étude avec sa brasure secondaire correspondante dans les deux salives artificielles de l'étude (AFNOR et Fusayama modifiée) et pendant une période de 72 heures.

Ces expérimentations sont réalisées dans les conditions décrites au paragraphe 5.1. , avec un électrolyte maintenu à 37°C et ouvert sur l'air ambiant du laboratoire.

Il n'y a plus d'électrode de travail ni de contre-électrode mais une électrode de référence ECS une électrode d'alliage et une électrode de brasure.

Les préparations des électrodes et de la solution sont réalisées comme il a été décrit précédemment. Les deux électrodes de travail sont positionnées l'une en face de l'autre de manière à obtenir des lignes de courants parallèles. L'espacement entre deux surfaces est maintenu à 5 mm par une entretoise en plastique permettant la circulation de la solution. Le dispositif (ordinateur + potentiostat) mesure toutes les 20 secondes le courant circulant entre les deux électrodes et leur potentiel commun par rapport à l'Electrode de référence au Calomel Saturé, ceci pendant 72 heures.

5.3.4. Mesures d'intensités en conditions potentiostatiques

- * Electrodes G2
- * Salive de Fusayama pH = 2,3

Des expérimentations particulières sont conduites de manière à étudier les effets d'un potentiel constant imposé pendant 72 heures sur les alliages et leurs brasures dans la salive de Fusayama modifiée avec les conditions d'expérimentation habituellement employées.

Préparation spécifiques des électrodes G2

Les électrodes G2 sont construites spécialement pour ces expérimentations comme il a été décrit au paragraphe 1.5.

Comme déjà décrit au paragraphe 3.1.3, des images de la microstructure des électrodes sont réalisées sur les électrodes G2 avec le MEB Hitachi en mode BSE et en mode SE à une tension de 20 kV pour des grossissements de $\times 125$, $\times 250$, $\times 500$, $\times 1000$ avant les expérimentations électrochimiques

Des analyses semi quantitatives de composition sont également effectuées sur les électrodes à l'aide de l'EDS qui équipe le MEB.

Elles sont systématiquement réalisées sur une fenêtre d'analyse au grossissement $\times 1000$ avant l'expérimentation en cellule électrochimique.

Paramètres électrochimiques des expérimentations en potentiels imposés

Les potentiels imposés sont déterminés à partir de l'analyse des résultats des courbes de polarisations cycliques obtenus avec les électrodes G1.

Les potentiels retenus correspondent à des changements remarquables de la vitesse de corrosion observés sur les courbes de polarisations cycliques et sont établis pour les valeurs indiquées ci-dessous par rapport à l'ENH :

Tableau 3-XII valeurs des potentiels imposés pour les électrodes d'alliages parents

Electrodes	E1 vs ENH en mV	E2 vs ENH en mV	E3 vs ENH en mV
IPS d.SIGN 98	1000	1470	-
IPS d.SIGN 91	1000	1470	-
IPS d.SIGN 59	500	1000	-
Aquarius Hard	1000	1470	-
Lodestar	1000	1470	-
W	500	1000	1470
Pisces Plus	1000	1470	-
4all	1000	1470	-

Tableau 3-XIII valeurs des potentiels imposés pour les électrodes de brasures secondaires

Electrodes	E1 vs ENH en mV	E2 vs ENH en mV	E3 vs ENH en mV
.650 Gold Solder	430	-	-
.615 Fine Solder	430	-	-
.585 Fine solder	475	959	1470
LFWG	490	1000	1470

Le montage et les conditions d'expérimentation sont celles décrites au paragraphe 5.1 de ce même chapitre avec la salive de Fusayama modifiée. (Électrolyte maintenu à 37°C ouvert sur l'air ambiant). Une fois les électrodes plongées dans la solution à 37°C, le potentiel correspondant à l'ECS est appliqué à l'électrode de travail et l'intensité de courant (I) est mesurée à raison d'une mesure toutes les 15 secondes pendant une période totale de 72 heures. L'électrode concernée est sortie de la cellule une fois l'expérimentation terminée, détachée du fil électrique puis légèrement rincée sous un filet d'éthanol. Elle est alors conservée dans une enceinte sous vide avec des cristaux dessiccateurs jusqu'à son analyse à l'aide du MEB à effet de champs. L'électrode est alors entièrement repolie selon la procédure métallographique décrite précédemment, puis soigneusement nettoyée aux ultrasons à l'éthanol pour être à nouveau utilisée dans le cadre d'une nouvelle expérimentation.

Par ailleurs, la solution électrolytique ayant servi à l'expérimentation est homogénéisée dans la cellule et une partie en est prélevée pour être analysée en ICP.

Analyses microstructurales des électrodes corrodées et des produits de corrosion

Un dépôt de carbone est préalablement réalisé sur la surface étudiée pour assurer l'évacuation des électrons du faisceau lors de l'analyse

Des images des microstructures de la surface des électrodes corrodées sont réalisées dans les mêmes conditions et avec le même équipement que celles réalisées avant l'expérimentation, c'est-à-dire avec le microscope électronique à balayage MEB F.E.G. Hitachi S4800 en mode BSE et en mode SE à une tension de 20 KV pour des grossissements de $\times 125$ à $\times 1000$ avant les expérimentations électrochimiques

Des analyses semi quantitatives de composition sont à nouveau systématiquement effectuées sur l'électrode corrodée à l'aide du système EDS qui équipe le MEB sur une fenêtre d'analyse au grossissement $\times 1000$ avant l'expérimentation en cellule électrochimique. Les zones d'intérêt particulier ou les éventuels dépôts de produits de corrosion sont également analysés en mode ponctuel et l'image correspondante est enregistrée.

Analyse ICP des produits de corrosion en solution

* Ce travail a été réalisé en collaboration avec Maxime Helfer et le Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés (EA 3099) École Nationale Supérieure des Industries Chimiques

Après chaque expérimentation à potentiel constant, une partie de la solution est prélevée puis analysée par ICP (Inductively Coupled Plasma-mass spectroscopy).

L'analyse est réalisée sur un spectromètre X Séries ICP-MS Thermo elemental. Le spectromètre est étalonné, dans un premier, temps avec de l'eau milliQ contenant des éléments en quantité connue. Afin d'étalonner l'appareil de mesure, des échantillons contenant tous les éléments recherchés par la suite sont analysés : un contenant 1 ppb d'ions, un autre 10 ppb et enfin un troisième 50 ppb.

On réalise tout d'abord une dilution de l'échantillon de solution de l'eau milliQ (0,3 mL avec 9,7 mL d'eau distillée) soit 3% puis acidification par ajout d'acide nitrique HNO₃ ultra pur à 2% pour assurer la stabilité des mesures de l'appareil. L'échantillon liquide est transformé en aérosol et introduit en flux continu dans le spectrophotomètre.

La mesure se fait dans un vide à 10⁻⁴ bar. Une deuxième mesure est effectuée en plasma à froid (3000°C) pour certains éléments. Trois mesures par échantillon sont réalisées. On retient la moyenne de ces trois mesures.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE 3

- 3.1 **FEPA 42-1:** 2006 Grains of fused aluminium oxide, silicon carbide and other abrasive materials for bonded abrasives and for general industrial applications.
- 3.2 **Nicholls JI, Lemm RW.** Tensile strength of presoldered and postsoldered joints. *J. Prosthet. Dent.*, 1985, Apr; 53 (4):476-82.
- 3.3 **Saxton PL** Post-soldering of nonprecious alloys *J Prosthet Dent.*, 1980 May, **43** (5) : 592-5.
- 3.4 **AFNOR NF S 90-701:** 1988. Medico-surgical equipment. Biocompatibility of materials and medical devices. Methods for extraction.
- 3.5 **Fusayama T, Katayori T, Nomoto S.** Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *J Dent Res.* 1963 Sep-Oct;42:1183-97
- 3.6 **ISO 102271: 2001.** Dental metallic materials – corrosion test methods
- 3.7 **Al-Hity RR, Kappert HF, Viennot S, Dalard F, Grosogeat B.** Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater.* 2007 Jun;23(6):679-87

Chapitre 4

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES ET MICROSTRUCTURALES DES ALLIAGES ET BRASURES

COMPOSITION DES ALLIAGES

La présentation des propriétés physiques et microstructurales révélées par l'étude concerne dans un premier temps la caractérisation des alliages parents coulés et les éventuels effets des traitements thermiques qui leur sont appliqués. Les alliages parents sont ainsi caractérisés au sein de l'étude par l'appréciation de données obtenues selon les méthodes d'investigation décrites dans la partie « Détails expérimentaux » à la lumière des compositions respectives des alliages concernées :

- intervalles de fusion et de solidification
- microstructure générale des alliages bruts de coulée
- effets des traitements thermiques sur ces microstructures
- compositions chimiques par rapport aux données du fabricant
- approche de caractérisation des structures cristallines et effets des traitements thermiques
- duretés à l'ambiante et influence des traitements thermiques

1. COMPOSITION DES ALLIAGES

L'ensemble des propriétés qui caractérisent les alliages étudiés, tant du point de vue de leur microstructure que de leurs propriétés physiques, dépend bien évidemment en tout premier lieu de leur composition chimique résumée par le tableau ci-dessous à la lumière duquel les résultats obtenus sont interprétés.

Tableau 4-I : composition générale des alliages parents de l'étude (% massique)

Alliages parents	éléments nobles			éléments non nobles			
	Au	Pt	Pd				
dSIGN98	85,9	12,1	/	2,0 Zn			
Aqua. Hard	86,1	8,5	2,6	1,4 In			
dSIGN91	60,0	/	30,6	1,0 Ga – 8,4 In			
Lodestar	51,5	/	38,5	1,5 Ga – 8,5 In			
W	54,0	/	26,4	15,5 Ag – 1,5 In – 2,5 Sn			
dSIGN59	/	/	59,2	27,8 Ag – 2,7 In – 8,2 Sn – 1,3 Zn			
4ALL	/	/	/	Ni 61,4	Cr 25,7	Mo 11,0	1,5 Si
Pisces Plus	/	/	/	Ni 61,5	Cr 22,0	W 11,2	2,6 Si 2,3 Al

2. TEMPERATURES DE SOLIDUS ET DE LIQUIDUS

Les alliages et leurs brasures sont tous mis en forme en étant apporté à l'état liquide puis solidifié pour constituer soit l'infrastructure prothétique soit pour rétablir une continuité métallurgique entre deux parties de celle-ci. Aussi est-il logique de commencer la caractérisation de tous les alliages de l'étude en déterminant au laboratoire de recherche leurs intervalles de fusion et de solidification.

2.1. Intervalles de fusion

Les températures de solidus et de liquidus des alliages parents comme des alliages de brasure primaire ou secondaire ont été estimées par la détermination des températures de début de fusion (TdF), de fin de fusion (TfF), de début de solidification (TdS) et de fin de solidification (TfS) obtenues par Analyse Thermique Différentielle. Chaque alliage a en effet fait l'objet de l'acquisition d'une courbe ATD qui a été tracée sous la forme {flux thermique = fonction de la température} au chauffage et au refroidissement.

2.1.1. Allure générale des courbes d'ATD

Les courbes obtenues peuvent être dans un premier temps classées en deux catégories :

- la plupart des courbes présentent un seul pic de forme plus ou moins symétrique et étalée (exemple en figure 4.1),
- tandis que deux d'entre elles, seulement, présentent manifestement deux phénomènes endothermiques (au chauffage), et deux exothermiques (au refroidissement) correspondant à une fusion en deux temps, suivie d'une solidification en deux temps également (figure 4.2).

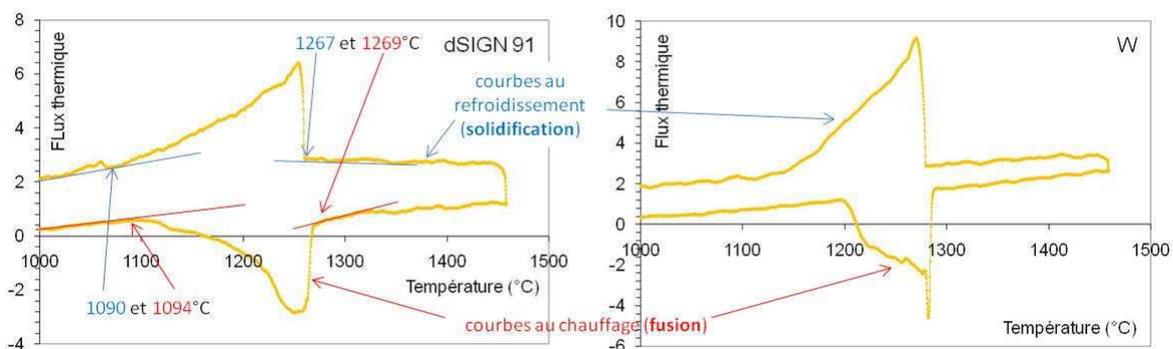


Figure 4.1 : Exemples de courbes ne présentant qu'une manifestation endothermique au chauffage et qu'une manifestation exothermique au refroidissement (ici alliages parents dSIGN91 et W) ; détermination des températures de début et fin de fusion, et de début et fin de solidification

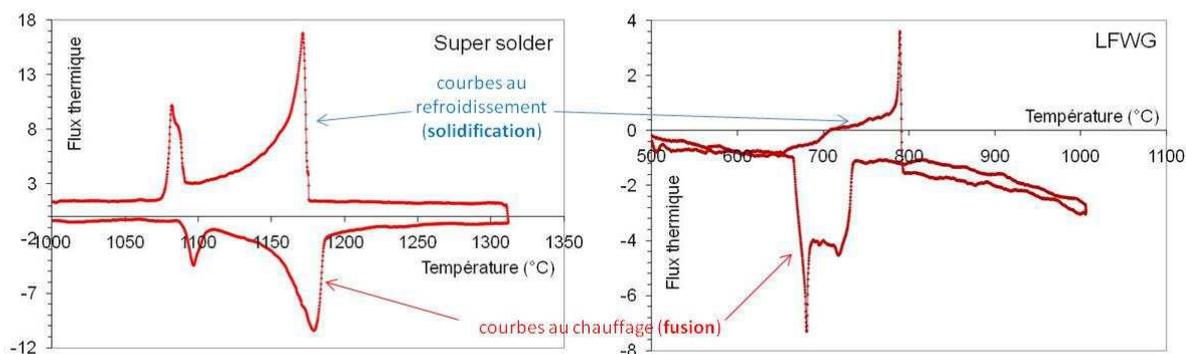


Figure 4.2 : Exemples de courbes présentant deux manifestations endothermiques au chauffage et deux exothermiques au refroidissement (ici brasures primaire Super solder et secondaire LFWG)

(comme on pourra le voir plus loin, les deux alliages présentant deux pics endothermiques au chauffage sont les deux seuls alliages biphasés avec une fraction significative de seconde phase ; ceux présentant une seconde phase sous la forme de précipités dispersés de faible fraction surfacique cumulée (par exemple : dSIGN98 avec précipités riches en Pt ou Pisces Plus contenant des particules riches en W dans ses espaces interdendritiques) ne présentent pas pour autant de vrai deuxième pic)

2.1.2. Valeurs de températures de solidus et de liquidus déterminées

De façon générale (sauf quelques exceptions), chaque température de début de fusion est légèrement supérieure à celle de fin de solidification et, de la même façon, chaque température de fin de fusion est légèrement supérieure à celle de début de solidification, décalage classique souvent observé sur les courbes ATD pour des vitesses de chauffage et de refroidissement pas trop faibles.

La détermination des températures TdF, Tff, TdS et TfS est réalisée de la façon illustrée dans le graphe gauche de la figure 4.1 par détection des températures pour lesquelles les courbes de flux thermiques décollent de leurs tangentes. Les résultats de ces exploitations des courbes ATD sont donnés dans le tableau 4-II, avec rappel des bornes des intervalles de fusion donnés par le fabricant (Tsol fabr. et Tliq fabr.).

Globalement les alliages peuvent se répartir en trois groupes, correspondant naturellement aux destinations des alliages : températures de transformation solide ↔ liquide les plus élevées pour les alliages parents, un peu moins élevées pour les alliages de brasure primaire, et nettement moins élevées pour les alliages de brasure secondaire.

Par ailleurs, de façon générale les températures TdF et TfS d'une part, et Tff et TdS d'autre part, sont en accord respectivement avec la température de solidus et avec celle de liquidus données par le fabricant, avec toutefois des exceptions. Ceci est plus facilement mis en évidence par les représentations sous forme de courbes qui sont faites dans les figures 4.3 (alliages parents), et 4.4 (brasures primaires) et 4.5 (brasures secondaires).

Tableau 4-II: Résultats de dépouillement des courbes ATD ; comparaison des intervalles de fusion et de solidification avec ceux donnés par le fabricant (toutes températures en °C)

ALLIAGES	T _{fS}	T° Sol.Fabr	T _{dF}	T _{dS}	T° Liq. Fabr	T _{ff}
IPS d.SIGN 98	1031	1055	1036	1212	1170	1170
Aquarius Hard*	1016	1010	1031	1155	1135	1150
IPS d.SIGN 91	1090	1175	1094	1267	1305	1269
Lodestar	1157	1215	1132	1301	1290	1315
W	1146	1230	1193	1285	1280	1287
IPS d.SIGN 59	1152	1230	1174	1284	1310	1291
Pisces Plus*	1239	1255	1278	1253	1330	1352
4all	1295	1260	1277	1316	1350	1352
BRASURES I^{aires}						
HFWC	970	975	971	1041	1035	1041
SHFWC	1032	1045	1038	1088	1105	1113
HGPKF 1015 Y	1045	1100	1084	1168	1165	1169
Super Solder	1073	1085	1082	1178	1135	1194
BASURE II^{aires}						
.585	772	785	789	848	835	863
.615	640	690	692	779	775	785
.650	691	655	600	719	785	725
LFWG	663	670	660	799	730	734

* courbes très bruitées

En examinant ces courbes il apparaît que si les températures mesurées par ATD correspondent assez bien aux données du fabricant dans la plupart des cas pour ce qui est des températures « de liquidus » (à l'exception tout de même de Pisces Plus, Super Solder, .585 voire LFWG), on observe un écart plus grand côté températures « de solidus » pour quatre des alliages parents (dSIGN91, Lodestar, W et dSIGN59), une brasure primaire (HFWC) et peut-être deux brasures secondaires (.615 et .585). Ces écarts entre données fabricant et mesures ATD ne peuvent guère être attribués à des différences de composition chimiques entre celle déclarée par le fabricant et celles mesurées en EDS dans la présente étude (voir paragraphe 3 de ce même chapitre) du fait que quand ils existent ces écarts sont minimes.

TEMPÉRATURES DE SOLIDUS ET DE LIQUIDUS

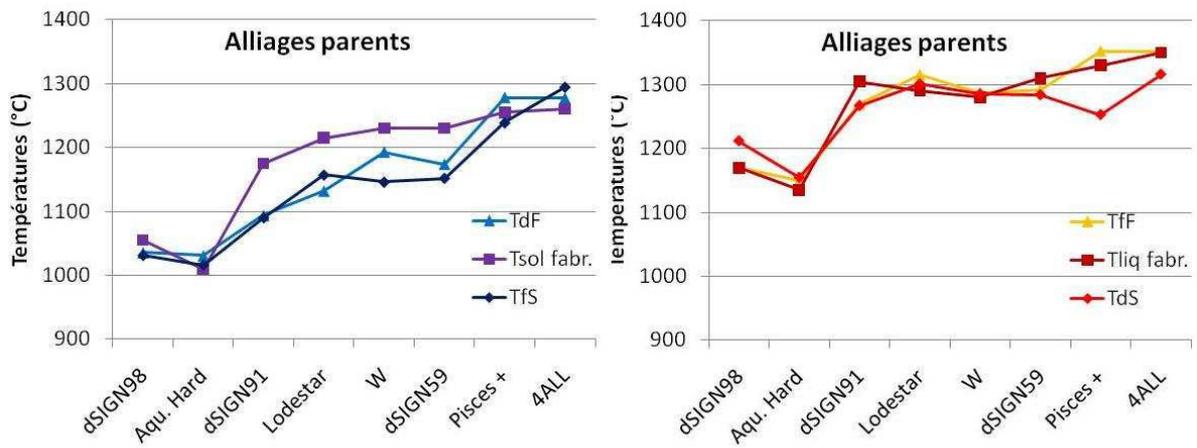


Figure 4.3 : Alliances parents : températures ATD de début de fusion et fin de solidification (à gauche) et de fin de fusion et début de solidification (à droite), avec comparaison avec les températures de solidus et de liquidus données par le fabricant

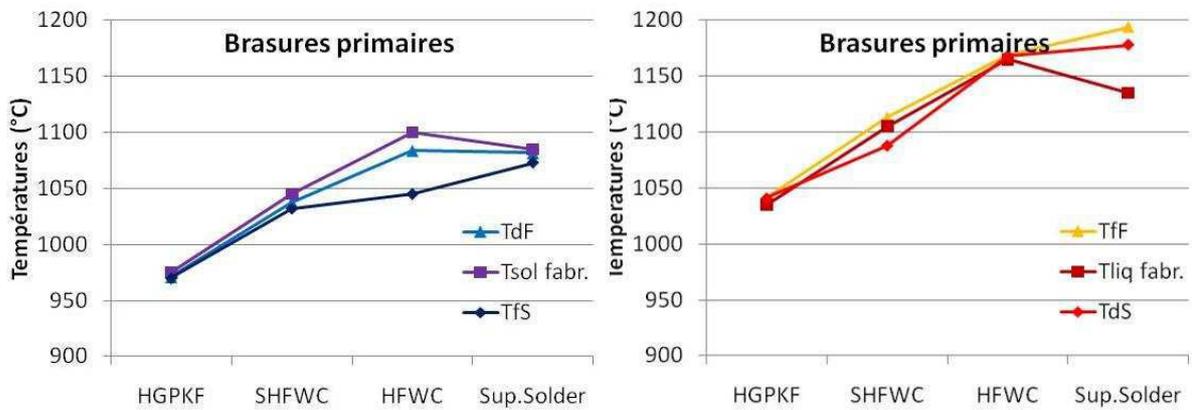


Figure 4.4 : Brasures primaires : températures ATD de début de fusion et fin de solidification (à gauche) et de fin de fusion et début de solidification (à droite), avec comparaison avec les températures de solidus et de liquidus données par le fabricant

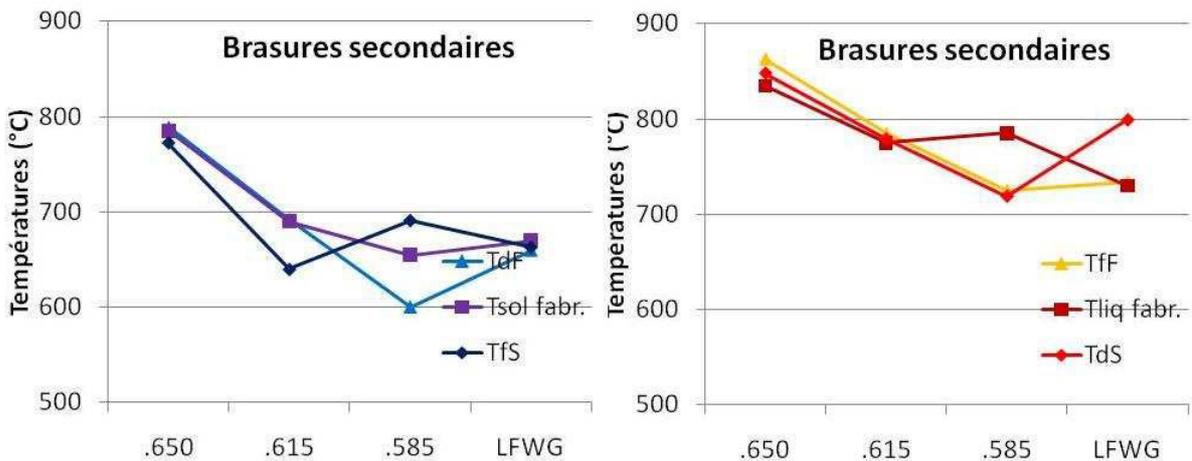


Figure 4.5 : Brasures secondaires : températures ATD de début de fusion et fin de solidification (à gauche) et de fin de fusion et début de solidification (à droite), avec comparaison avec les températures de solidus et de liquidus données par le fabricant

2.2. Analyse des résultats en liaison avec la composition chimique des alliages

Remarquant aussi que les températures données par le fabricant comme celles mesurées par ATD semblent évoluer de façon monotone en fonction de la noblesse des alliages, il peut être intéressant d'essayer d'étudier leur variation en fonction des teneurs cumulées en certains éléments, par exemple de températures de fusion (tableau 4-III) plus basses que celle de l'élément de base ou au contraire plus élevées que l'élément de base.

Tableau 4-III : Températures (°C) de fusion des éléments présents dans les alliages parent et de brasure

Au	Pt	Pd	Ag	In	Ga	Sn	Zn	Cu
1063	1769	1552	961	156	30	232	420	1083
Ni	Cr	W	Mo	Ir	Ru	Ta	Al	Si
1453	1875	3410	2610	2454	2500	2996	660	1410

Cela peut être entrepris pour tous les alliages à base d'or ($T_f = 1063^\circ\text{C}$) dans lesquels on trouve des éléments à plus faible température de fusion à l'état pur (Ag, In, Ga, Sn, Zn, ...) ainsi que des éléments à plus haute température de fusion à l'état pur (Pt, Pd, Ir, Ru, Ta, ...). Le premier graphe présenté dans la figure 6 en haut présente une augmentation générale des deux températures de début et de fin de fusion (fabricant) pour tous les alliages à rapport $[\%m(\text{Pt}+\text{Pd}+\text{Ir}+\text{Ru}+\text{Ta}) - \%m(\text{Ag}+\text{In}+\text{Ga}+\text{Sn}+\text{Zn})] / \%m(\text{Au}+\text{Cu})$ supérieur à -0,5. Les rapports inférieurs à -0,5 sont obtenus pour les alliages de brasure primaire HGPKF 1015 Y, SHFWC et HFWC, ainsi que pour l'alliage de brasure secondaire LFWG, qui ont tous pour point commun de contenir beaucoup d'argent (27,4 à 41,5% en masse, données fabricant). Le graphe du dessous, qui représente les températures de début et de fin de fusion mesurées par ATD en fonction du même rapport que précédemment mais calculé à partir des résultats de mesures EDS, uniquement pour les alliages à teneur en argent inférieure à 20%, montre une évolution quasi-monotone des températures TdF et Tff en fonction de ce rapport. S'il est clair que ce dernier pourrait être affiné par une meilleure prise en compte des écarts, par rapport à celle de l'or, des températures de fusion à l'état pur des différents éléments d'alliage, cette évolution est assez intéressante à constater (en l'indisponibilité d'une modélisation thermodynamique).

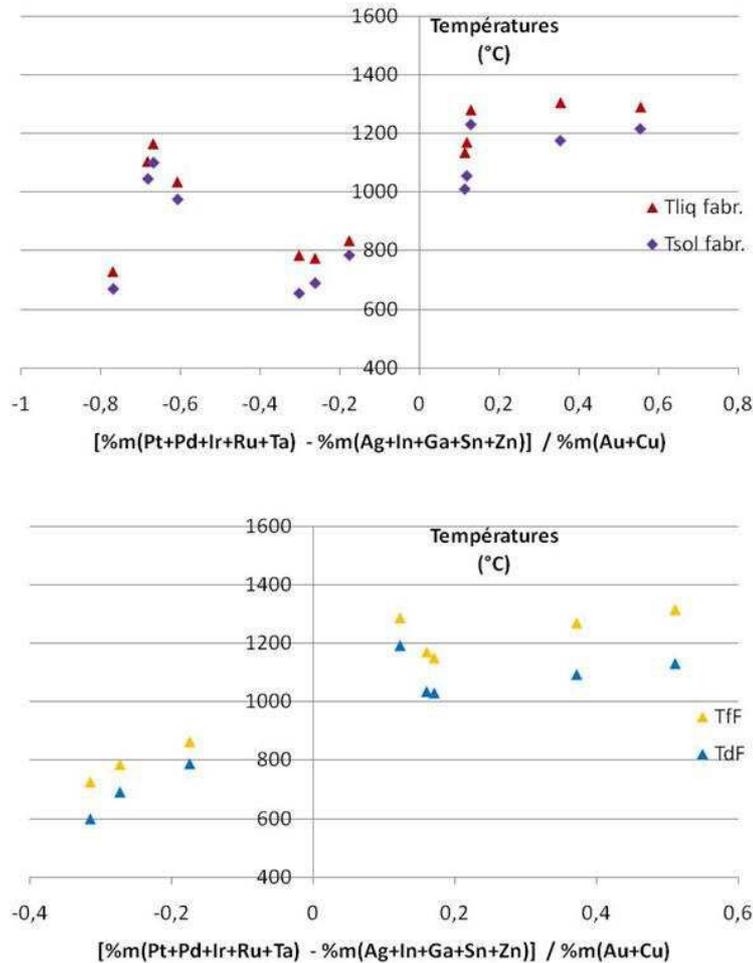


Figure 4.6 : Tracé des températures de début et fin de fusion données par le fabricant (en haut) et mesurées par ATD (en bas) en fonction des teneurs cumulées en éléments plus réfractaires que l'or, diminuées de celles en éléments moins réfractaires que l'or, le tout divisé par la teneur cumulée en or et en cuivre qui sont globalement de mêmes températures de fusion

Les alliages parents dSIGN59 (très riche en palladium : 59%), Pisces Plus (62% Ni allié avec Cr et W majoritairement) et 4ALL (61%Ni allié avec Cr et Mo majoritairement), ainsi que l'alliage de brasure primaire Super Solder (très riche en Pd et en Ni, respectivement 54% et 36%) ne sont pas basés sur l'or et ne se prêtent pas à des analyses d'influence {composition ↔ intervalle de fusion}. On soulignera seulement qu'ils sont les plus réfractaires de leurs catégories par leurs températures de début de fusion et de fin de fusion particulièrement élevées (compréhensible vu les teneurs en Ni et/ou Pd) par comparaison aux autres alliages parents ou de brasure primaire, respectivement.

3. MICROSTRUCTURES ET COMPOSITIONS DES ALLIAGES BRUT DE COULEE

La solidification des alliages mis en forme donne lieu pour chaque alliage à une microstructure brute de coulée qui fait l'objet du second degré de leur caractérisation. Le mode BSE du MEB Hitachi permet ainsi de distinguer pour chaque alliage le nombre, la nature et les proportions relatives des éventuelles phases qui s'y sont stabilisées. Par effet de contraste, les phases plus riches en éléments les plus lourds apparaissent de couleur plus claire par rapport aux phases où des éléments de masse molaire moindre sont plus présents. L'apport de l'EDS permet alors d'apprécier et de préciser, dans les limites de la discrimination semi-quantitative du système, la composition relative des éventuelles phases observées.

3.1. dSIGN 98

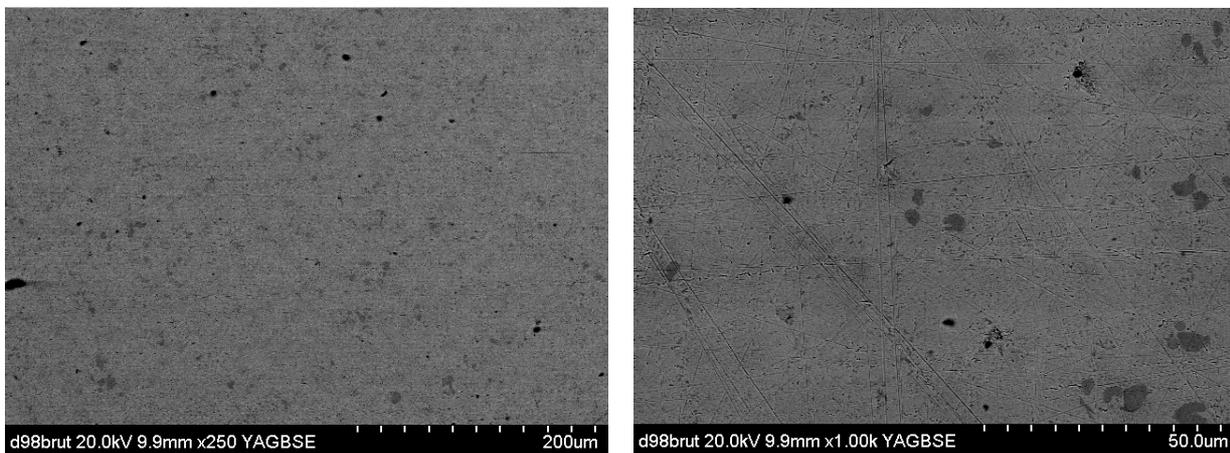


Figure 4.7 : Images MEB du dSIGN 98 brut en BSE grossissement 250 et 1000

La structure générale de l'alliage dSIGN 98 est homogène avec quelques précipités plus foncés composés d'éléments de masse atomique inférieure (plus sombres) visualisables au grossissement $\times 1000$.

Tableau 4-IV : Analyses EDS du dSIGN 98 brut de coulée (en % massique)

d98	Au	Pt	Zn	In	Ir	Ta	Mn	Fe
Compo fabricant	85,9	12,1	2,0	<1,0	<1,0	<1	<1	<1
EDS moy $\times 1000$	83,1	14,7	1,46	0	0	<1	<1	<1
EDS matrice	84,3	13,2	1,66	0,4	0	<1	0	<1
EDS précipités	3,55	76,3	1,2	0	4,3	13,8	<1	<1

La composition moyenne sur une image $\times 1000$ mesurée par EDS est relativement proche de celle donnée par le fabricant (on trouve légèrement moins d'or et plus de platine)

La matrice est un peu plus riche en or et on trouve des précipités riches en platine (76,3% de la masse) et en en Tantale (13,8%). On a donc une matrice riche en or et légèrement appauvrie en platine

qui s'est concentré dans les précipités d'aspect plus sombre en mode BSE, et dans lequel on trouve également une plus forte concentration en tantale (13,8% contre moins de 1% dans la matrice). Cette plus forte concentration en éléments plus légers que l'or (197g/mol) que sont le platine (195g/mol) et surtout le tantale (181g/mol) explique la différence de contraste en mode BSE.

3.2. Aquarius Hard

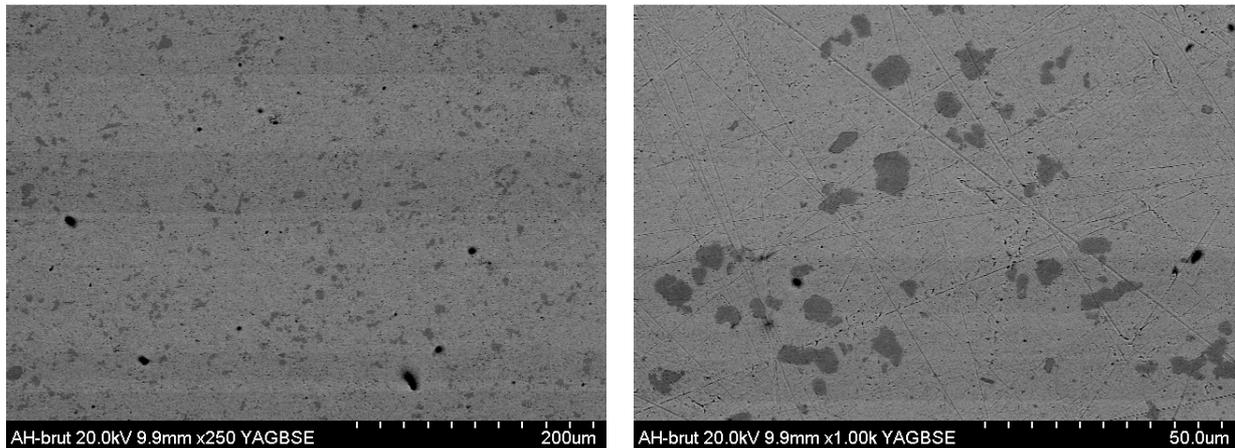


Figure 4.8 : Images MEB de l'Aquarius Hard brut en BSE grossissement 250 et 1000

La structure générale de l'alliage comporte une phase principale avec des précipités plus foncés, sans doute plus riches en atomes plus légers que l'or et uniformément répartis dans la matrice.

Tableau 4-V: Analyses EDS de l'Aquarius Hard brut de coulée (en % . massique)

Aquarius Hard	Au	Pt	Pd	In	Ru	Fe	Li	Ta
Compo fabricant	86,1	8,5	2,6	1,4	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
EDS moy x1000	83,4	9,9	2,6	1,1	1,6	<1	-	1,16
EDS matrice	90,3	4,2	2,2	1,5	1	<1	-	<1
EDS précipités	3,4	76,6	0,7	0,5	<1	<1	-	18,7

La composition moyenne sur une image X1000 mesurée par EDS est toujours proche de celle donnée par le fabricant avec là encore légèrement moins d'or et plus de platine

La matrice est comme pour le dSIGN 98 un peu plus riche en or que la composition moyenne, ce qui s'explique ici aussi par la présence de précipités qui sont très riches en platine (76,6%) et qui contiennent par ailleurs beaucoup plus de tantale (18,7%) que la matrice dans laquelle on ne le retrouve qu'à l'état de traces.

3.3. dSIGN 91

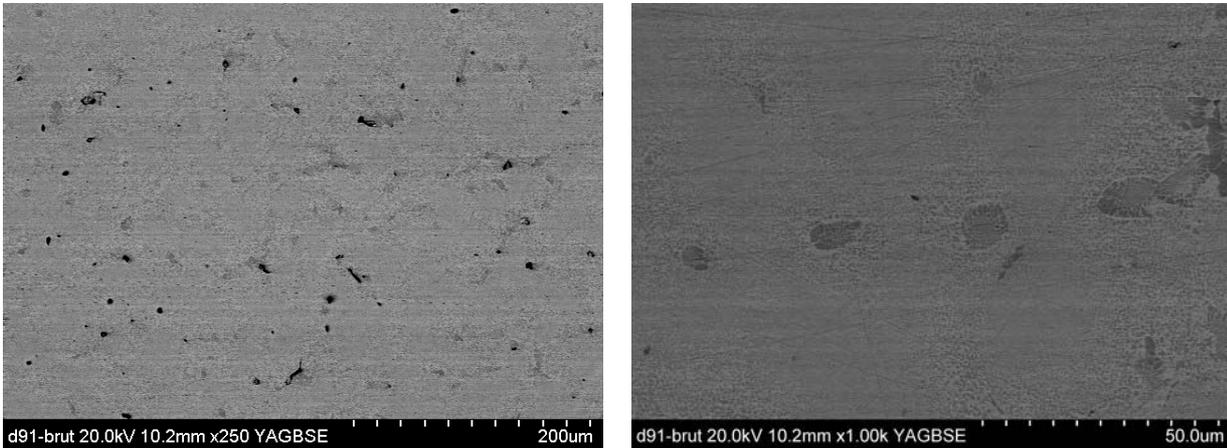


Figure 4.9 : Images MEB de dSIGN 91 brut en BSE grossissement 250 et 1000

La structure générale de l’alliage dSIGN 91 présente une phase principale avec des précipités plus foncés (de masse atomique inférieure) parfois groupés en amas plus importants entourés d’un « nuage » de précipités plus petits.

Tableau 4-VI : Analyses EDS du dSIGN91 brut de coulée (en %. massique)

IPS d.SIGN 91	Au	Pd	Ga	In	Re	Ru
Compo fabricant	60,0	30,6	1,0	8,4	<1,0	<1,0
EDS moy x1000	58	31,7	1,3	8,9	<1	<1
EDS matrice	58,4	31	1	8,9	0	<1
EDS précipités	54	33	2,6	10	<1	<1

La composition moyenne sur une image X1000 mesurée par EDS est là aussi proche de celle donnée par le fabricant (on trouve légèrement moins d’or et plus de palladium)

La matrice est un peu plus riche en or que les précipités un peu plus riche en palladium et en indium. Toutefois la teneur en or reste dominante dans les précipités où le rapport or/palladium diminue un peu, ce qui explique le contraste plus faible entre ces-derniers et la matrice.

3.4. Lodestar

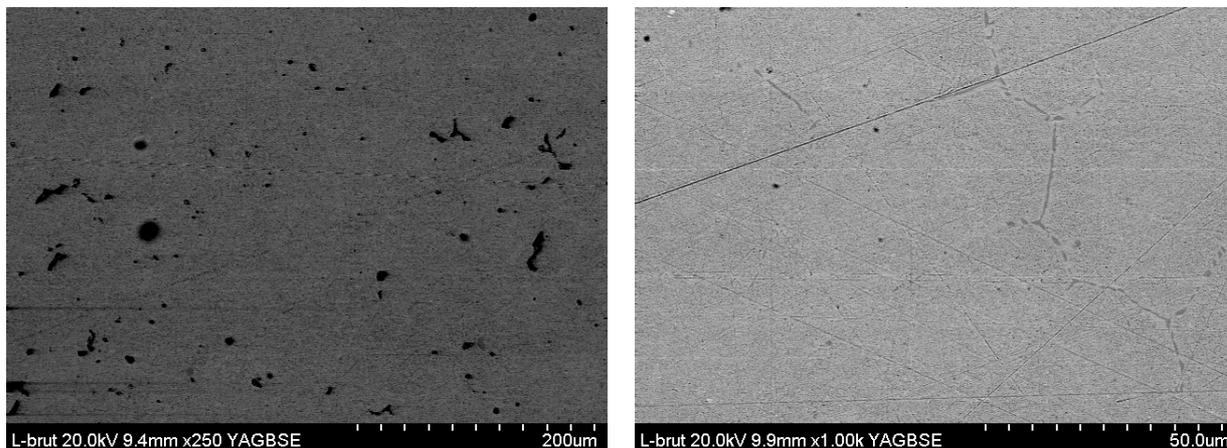


Figure 4.10: Images MEB du Lodestar brut en BSE grossissement 250 et 1000

La structure générale de l’alliage présente une phase principale gris claire, des joints de grain plus foncés et de très petits précipités uniformément répartis donnant lieu à une microstructure à l’aspect granité.

Tableau 4-VII: Analyses EDS du Lodestar brut de coulée (en %. massique)

Lodestar	Au	Pd	Ga	In	Re	Ru
Compo fabricant	51,5	38,5	1,5	8,5	<1,0	<1,0
EDS moy x1000	52,02	36,9	1,9	8,5	<1	<1
EDS matrice	54,6	36,3	1,9	8,9	<1	<1
EDS précipités	52,1	38,41	1,88	6,97	<1	<1

Les analyses EDS sur une image $\times 1000$ approchent ici aussi assez bien la composition théorique donnée.

Les résultats ne révèlent pas de différences importantes dans la composition des précipités (un peu moins d’indium) mais cela peut s’expliquer par leur très petite taille et le manques de discrimination de l’EDS à cette échelle qui ne parvient pas, même en analyse ponctuelle a analyser exclusivement la composition d’une précité sans une partie de la matrice qui l’enrobe.

3.5. W

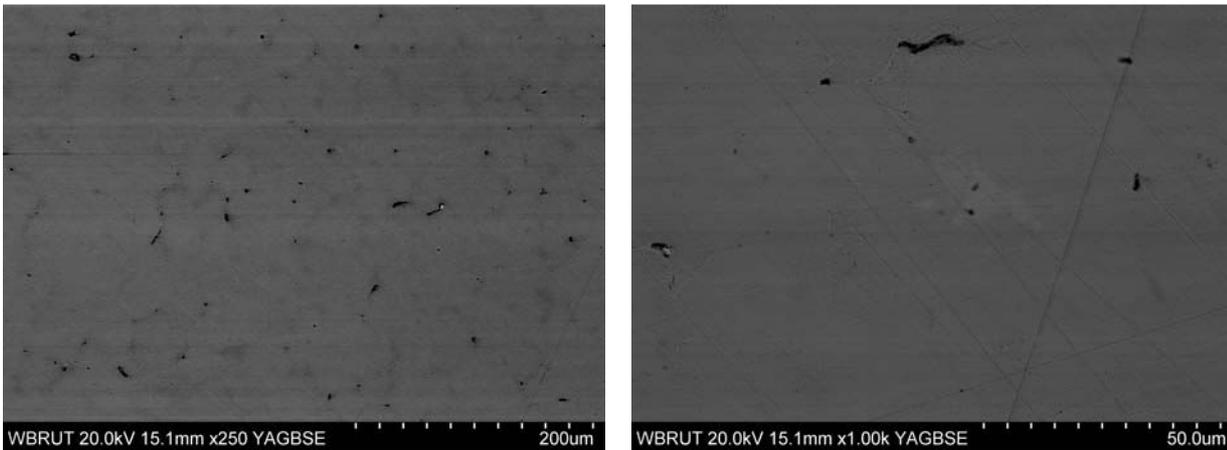


Figure 4.11 : Images MEB du W brut en BSE grossissement 250 et 1000

La structure générale de l’alliage présente une phase principale grise et une seconde phase mal définie avec des précipités plus sombres et mal circonscrits

Tableau 4-XVIII: Analyses EDS du W brut de coulée (en %. massique)

W	Au	Pd	Ag	In	Re	Ru	Sn	autres
Compo fabricant	54,0	26,4	15,5	1,5	<1,0	<1,0	2,5	Li<1,0
EDS moy x1000	55,0	25,5	15,2	1,6	<1	<1	2	
EDS matrice	52,8	25,1	16,9	1	<1	<1	3	
EDS précipités	49	28,9	14,7	1,2	1,5	<1	4,6	

Les analyses EDS révèlent ici que la phase la plus sombre (précipités) serait moins riche en or et en argent et un peu plus riche en palladium et en étain.

3.6. dSIGN 59

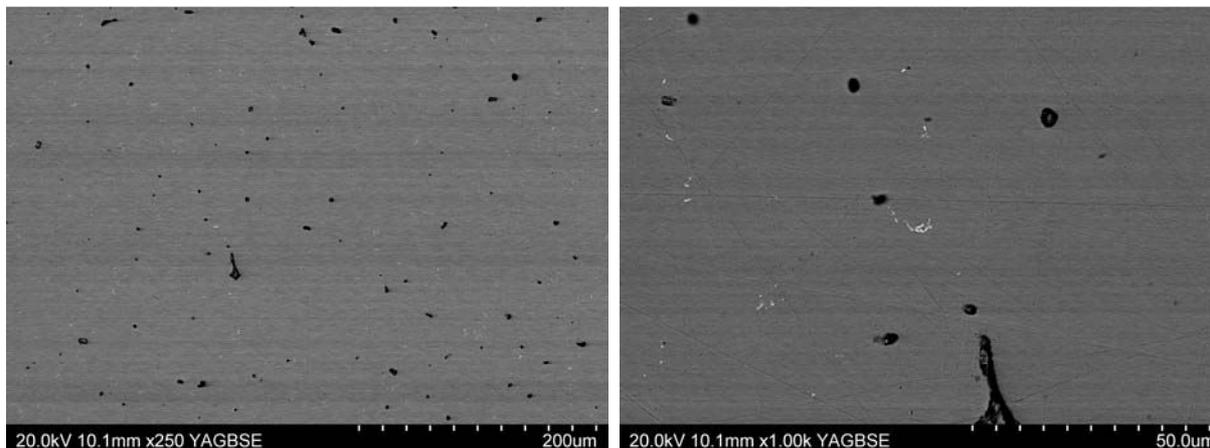


Figure 4.12: Images MEB du dSIGN 59 brut en BSE grossissement 250 et 1000

La structure générale de l’alliage présente une phase principale homogène avec de petits précipités blancs peu nombreux et disséminés dans la matrice. Le contraste plus clair en mode BSE implique pour ceux-ci une teneur plus élevée en éléments plus lourds que dans la matrice.

Tableau 4-IX: Analyses EDS du dSIGN 59 brut de coulée (en % .massique)

IPS d.SIGN 59	Pt	Pd	Ag	In	Re	Ru	Sn	Zn	autres
Compo fabricant	<1,0	59,2	27,9	2,7	<1,0	<1,0	8,2	1,3	Li<1 ,0
EDS moy x1000	0,5	58,0	30,7	1,6	0	0	7,8	1,1	
EDS matrice	0	62,7	23,9	2	0	<1	9,6	1	
EDS précipités	0,7	11,7	3,2	0	51,6	31,5	1,2	0	

Les analyses EDS montrent en effet que les précipités blancs sont très riches en rhénium (51,6%) et en ruthénium (31,5) alors qu’ils sont beaucoup plus pauvres que la matrice en palladium, en argent et en zinc.

3.7. Pisces Plus

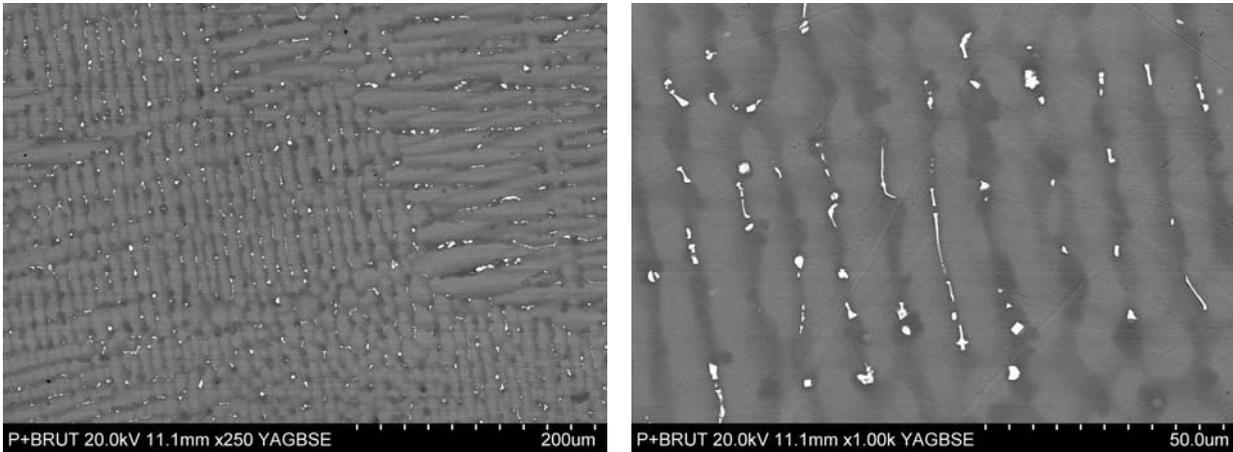


Figure 4.13: Images MEB du Pisces Plus brut en BSE grossissement 250 et 1000

La structure générale de l'alliage présente une phase principale dendritique gris claire avec des précipités très blancs dans les espaces interdendritiques gris plus foncés.

La matrice pro-eutectique est bien différenciée d'une matrice interdendritique (périphérie des dendrites) plus foncée dans laquelle auraient précipité lors de la solidification des éléments plus lourds.

Tableau 4-X : Analyses EDS du Pisces Plus brut de coulée (en % . massique)

Pisces Plus	Ni	Cr	Al	Si	W	autres
Compo fabricant	61,5	22,0	2,3	2,6	11 ,2	Mischmetal<1
EDS moy x1000	61,4	22,6	1,5	3,1	11,3	
EDS dendrite claire	60,3	22,44	1,7	3,06	12,5	
EDS zones sombres	65,5	22,6	1,8	3,5	6,5	
EDS précipités blancs	27,5	23,0	0,3	5,7	43,6	

Les analyses EDS montrent que la composition moyenne mesurée est assez proche de la composition donnée par le fabricant et que les cœurs de dendrite sont proches de cette composition avec toutefois légèrement plus de tungstène. Les zones plus sombres sont clairement moins riches en tungstène (6,5% contre 12,5%) au profit d'une élévation de la teneur en Nickel (65,5% contre 60,3%). Les précipités blancs sont quant à eux très riches en tungstène (43,6% contre 11,3% en moyenne).

3.8. 4 All

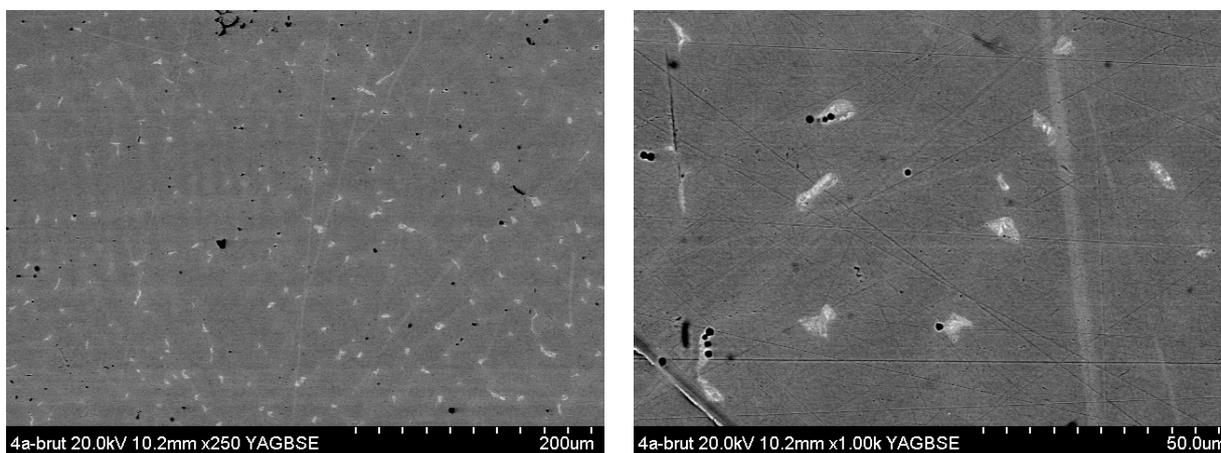


Figure 4.14: Images MEB du 4All brut en BSE grossissement 250 et 1000

La matrice de l’alliage est aussi dendritique mais le contour des dendrites est moins bien marqué que pour le Pisces Plus. On observe aussi des précipités très blancs, donc plus riches en éléments plus lourds.

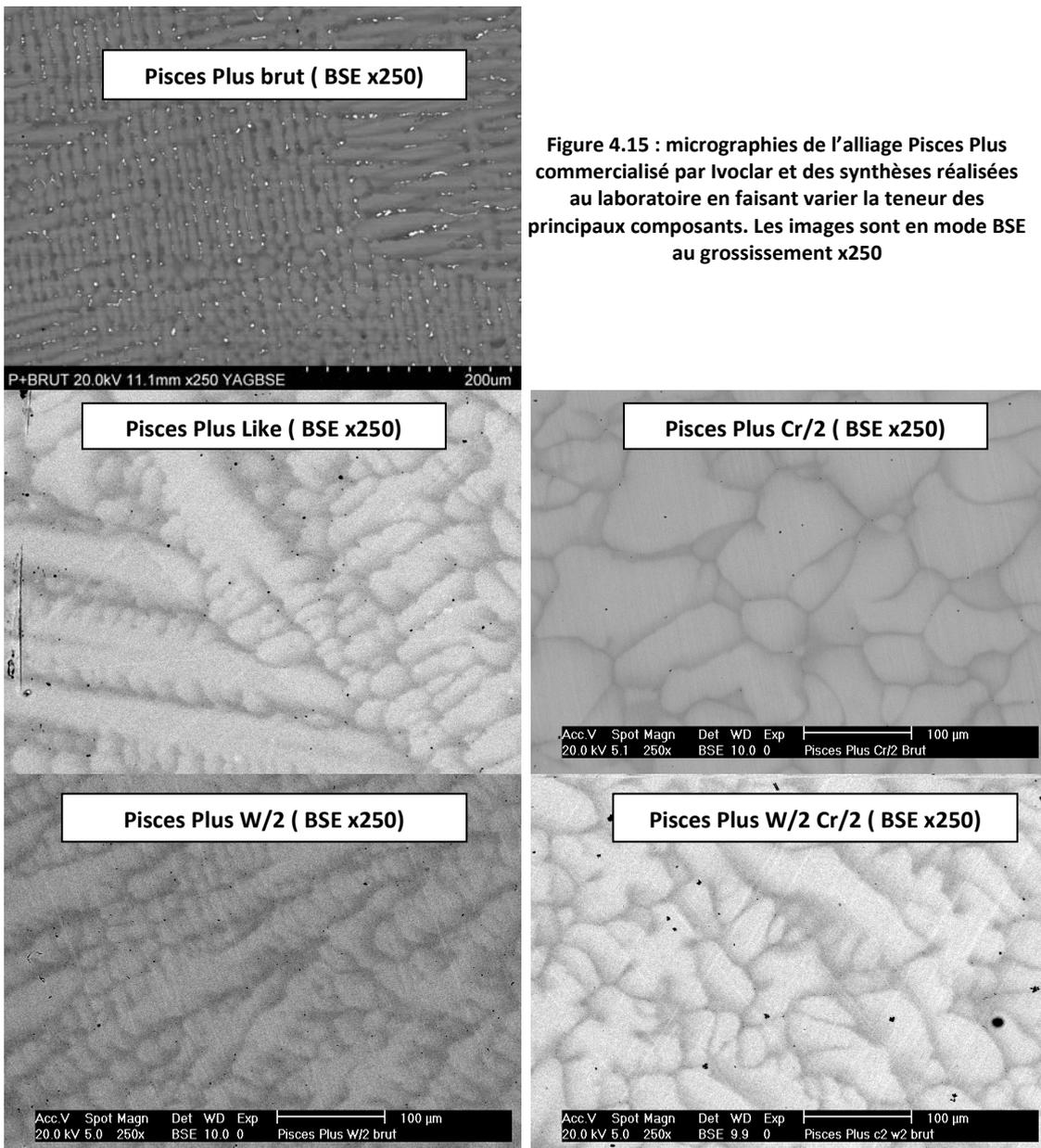
Tableau 4-XI: Analyses EDS du 4All brut de coulée (en %. massique)

Alliages 4 All	Ni	Cr	Mo	Al	Si	Mn	Fe
Compo fabricant	61,4	25,7	11,0	<1,0	1,5	<1,0	-
EDS moy x1000	60,2	24,5	11,4	<1	2,3	<1	1,3
EDS précipités blancs	43,0	20,0	31,5	0	4,5	0	<1

On retrouve là encore une composition moyenne proche des données fabricant avec cependant des traces de fer mesurées. Les précipités blancs sont quant à eux très riches en molybdène (31,5% contre 11,4% en moyenne), avec également une concentration plus importante en silice.

3.9. Microstructures des alliages Ni-Cr synthétisés sur la base du Pisces Plus

La structure générale de l'alliage élaboré avec une composition intégrant uniquement trois éléments principaux du Pisces Plus (Ni-Cr-W) avec les mêmes proportions présente une phase principale dendritique gris claire avec des dendrites très volumineuses mais on ne retrouve pas ici les précipités riches en tungstène dans les espaces interdendritiques comme c'est le cas pour le Pisces Plus. Toutes les variantes de compositions réalisées présentent cette même structure dendritique avec des espaces interdendritiques plus sombre mais on ne retrouve jamais des précipités dans ceux-ci. La figure 4.15 présente les microstructures des ces différents alliages synthétisés en comparé au Pisces Plus de référence. Outre l'absence de précipités dans les espaces interdendritiques, on remarque une taille de dendrite visiblement plus importante pour les alliages synthétisés.



3.10. Synthèse au sujet des microstructures observées

Tous les alliages présentent de manière plus ou moins nette deux structures avec une matrice principale et des précipités qui sont, selon les cas, plus clairs ou plus foncés que la matrice lorsqu'ils sont observés au MEB en mode BSE. Ces précipités sont effectivement plus sombres pour cinq alliages (dSIGN 98, dSIGN91, Aquarius Hard, Lodestar et W) dont les matrices sont composées d'éléments de haute masse atomique (Au et Pt) par rapport aux précipités. Les précipités ne sont visibles pour l'alliage W qu'en forçant le contraste du MEB et les différences de composition mesurée à l'EDS entre ses deux phases ne sont pas très significatives. A l'inverse, des précipités plus clairs que la matrice sont observés pour le dSIGN 59 et le 4All. Ils sont même, par contraste avec les autres phases, très clairs pour le Pisces Plus qui contient des ségrégations de tungstène au sein d'une matrice Ni-Cr. Dans le cas du Pisces Plus, une structure dendritique est clairement visible. Elle peut être corrélée à une probable ségrégation chimique d'éléments légers dans les espaces interdendritiques pendant la solidification. Les bords externes étant diffus, cet alliage ne semble pas présenter d'autres phases additionnelles à la matrice dendritique et aux précipités clairement définis et riches en tungstène.

4. INFLUENCE DES TRAITEMENTS THERMIQUES

Les images au MEB en mode BSE nous montrent la microstructure des alliages bruts de coulée et l'analyse EDS qui les complète révèle des indications assez pertinentes sur la répartition des éléments dans les phases principales et les précipités quand il y a lieu. Cependant, ces alliages tels qu'on les retrouve en situation clinique ont subi, comme nous l'avons décrit dans notre partie sur les détails expérimentaux, plusieurs traitements thermiques consécutifs (d'oxydation puis liés aux différentes cuissons de la céramique cosmétique qui les recouvre). Mis à part le premier traitement d'oxydation qui a pour but d'homogénéiser l'alliage mais surtout de favoriser la liaison avec la céramique cosmétique, les autres traitements reproduisent les cycles de cuisson des différentes applications de céramique cosmétique et n'ont donc pas vocation à transformer l'alliage. Toutefois l'alliage subit inévitablement ces cycles thermiques susceptibles d'avoir tout de même un effet sur sa structure. L'influence de ces traitements thermique que nous abordons à présent fait donc logiquement l'objet de moyens d'analyse complémentaires qui permettent de préciser cette première description et donc de mieux appréhender la nature et les caractéristiques des alliages tels qu'ils sont « en service » au sein d'une prothèse céramo-métallique.

4.1. Evolution des microstructures

L'influence possible des traitements thermiques sur les microstructures des alliages a été examinée en comparant, entre chaque alliage à l'état brut et le même alliage après traitement thermique, les résultats de différents types de caractérisation microstructurale : micrographie au MEB en mode BSE, analyse d'image lorsque l'alliage est bi ou multiphasé, analyse EDS de la matrice et des précipités, et diffraction des rayons X.

Les micrographies et profils DRX pour tous les alliages sont présentés en annexe tandis que des exemples ciblés d'alliages représentatifs des principaux effets observés sont présentés dans cette partie.

4.1.1. Généralités

Comme rencontré précédemment pour les états bruts, les micrographies MEB en mode BSE sont plus ou moins contrastées pour les alliages biphasés. Certains peuvent contenir des particules plus sombres que la matrice car de numéro atomique moyen plus faible (par exemple dSIGN98 ou Aquarius Hard) pour la visualisation desquelles il peut être nécessaire de forcer le contraste au MEB. D'autres peuvent au contraire présenter des précipités plus clairs (par exemple dSIGN59 ou Pisces Plus) du fait de la présence dans ces derniers d'éléments plus lourds que l'élément de base. Il peut alors être possible d'analyser leurs fractions surfaciques par analyse d'image.

Dans tous les cas de ces alliages parents, la seconde phase, quand elle existe (cas de tous les alliages hormis Lodestar et W), est présente sous forme de petits précipités que l'analyse EDS ponctuelle ou à la microsonde ne permet pas d'analyser exclusivement, c'est-à-dire sans que la poire d'interaction pénètre également partiellement dans la matrice sous-jacente.

La prépondérance de la matrice fait aussi que c'est surtout cette dernière qui peut-être identifiée par diffraction des rayons X. Elle apparaît alors souvent sous forme de pics intenses légèrement décalés vers de plus petits angles quand son réseau est dilaté par la présence en solution solide d'atomes plus gros que ceux de la matrice (exemple du tungstène dans le réseau CFC du nickel de la matrice du Pisces Plus) ou vers de plus grands angles dans les cas où ses paramètres de maille sont légèrement réduits du fait de la présence d'atomes plus petits en solution solide (cas général des alliages basés sur Au). Dans les cas où deux éléments présentent, purs, le même réseau cristallin (par exemple CFC pour Au et Pd ou Ag) et sont présents en quantités de même ordre de grandeur et ont tendance à former une solution solide continue, les pics de diffraction expérimentaux se situent entre les pics théoriques des deux éléments (exemple de dSIGN91 base Au+Pd ou dSIGN59 base Pd + Ag). Quant aux précipités étant en

quantité très faible par rapport à la matrice, ils ne sont pas ou très difficilement détectés en diffraction des rayons X (pas de pic ou pics très petits et difficiles à indexer).

4.1.2. Cas où les traitements thermiques n'ont pas d'effet significatif sur les microstructures

Les traitements thermiques se trouvent en fait n'entraîner généralement que d'assez faibles conséquences sur les microstructures des alliages.

Les microstructures des alliages biphasés dSIGN98 et Aquarius Hard (Figure 4.16) par exemple, n'ont manifestement pas été modifiées. On ne note en effet pas d'évolution significative de nature (les précipités sont toujours basés sur le platine avec présence de Ir et Ta, éléments dont la présence est signalée comme possible par le fabricant mais qui se trouveraient concentrés dans les précipités en quantités significatives, à moins qu'il ne s'agisse d'un artefact d'analyse), de morphologie (compacte), de répartition (homogène) ou de quantité des précipités gris (5,1% de fraction surfacique pour l'alliage brut et 5,4% après traitements thermiques pour le dSIGN98 et une variation de la fraction surfacique des précipités de 6.0% à 5.8 % pour l'Aquarius Hard). La diffraction des rayons X n'indique pas non plus de modification puisque l'on retrouve globalement les mêmes spectres toujours caractérisés par des pics à associer au réseau CFC de la matrice quoique décalés par rapport aux pics théoriques.

Les mêmes remarques peuvent être faites pour deux autres alliages biphasés, le dSIGN59 (Figure 4.17) et le 4ALL dans lesquels les précipités, riches en Ru+Re+Pt pour le dSIGN59 ou riches en Mo pour 4ALL, plus blancs en BSE que la matrice (solution solide continue CFC Pd-Ag(Sn) et CFC Ni (Mo) respectivement) ne voient pas leur morphologie et leur fraction surfacique changer (0,3-0,4%surf et 0,7-0,8%surf respectivement).

Les traitements thermiques n'ont pas non plus d'effet vraiment significatif sur les alliages quasiment monophasés tels que l'alliage W et le Lodestar (Figure 4.18). On ne voit aucune différence notable sur les micrographies tandis que le spectre de diffraction obtenu sur alliage traité thermiquement peut se différencier par l'apparition de quelques petits pics supplémentaires qu'il n'a hélas pas été possible d'identifier.

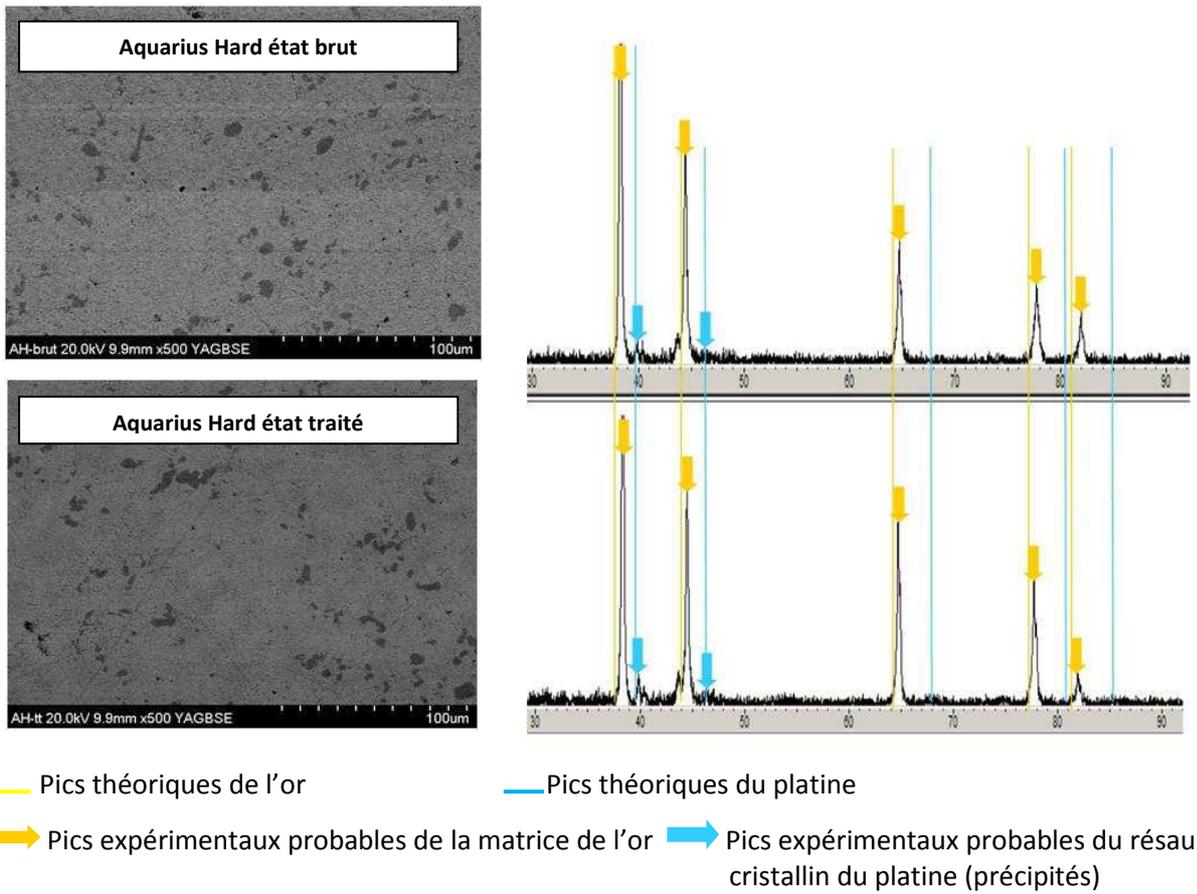


Figure 4.16 : Effets des traitements thermiques sur Aquarius Hard (micrographies et profils DRX)

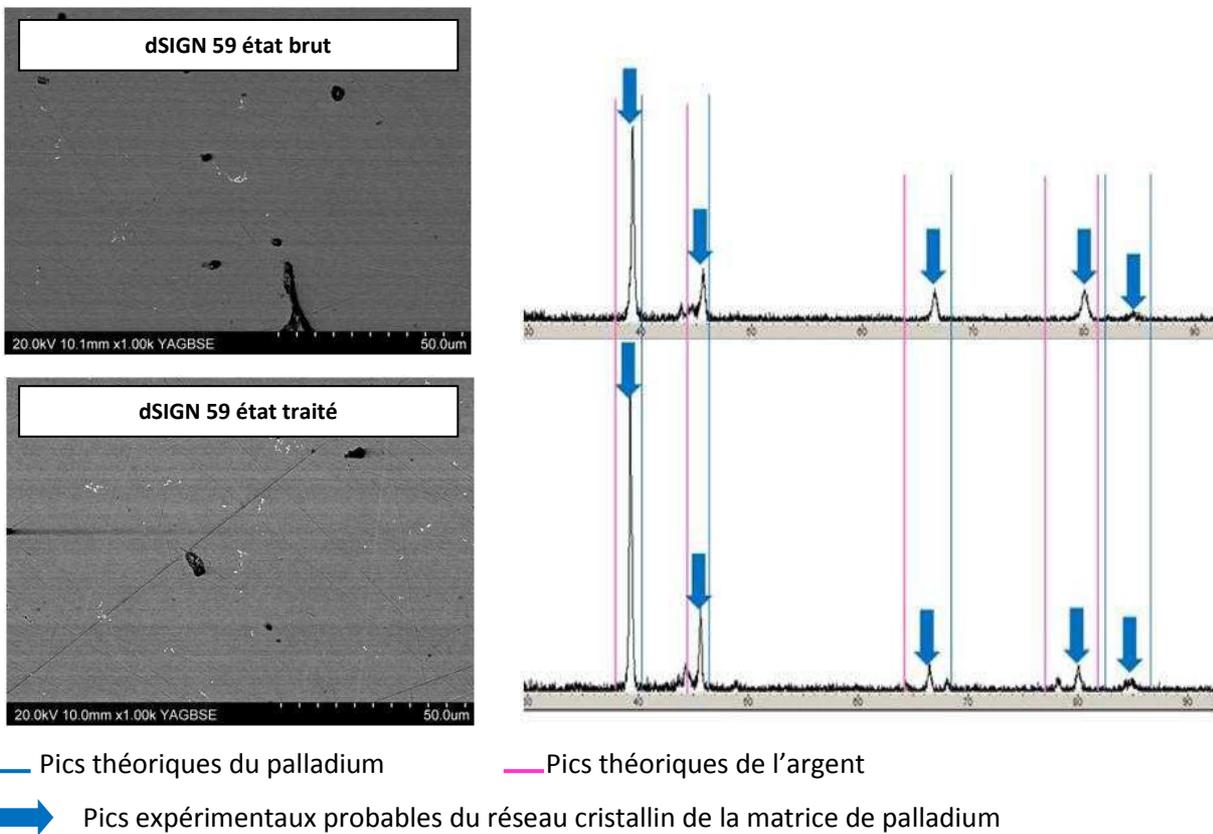


Figure 4.17 : Effets des traitements thermiques sur dSIGN 59 (micrographies et profils DRX)

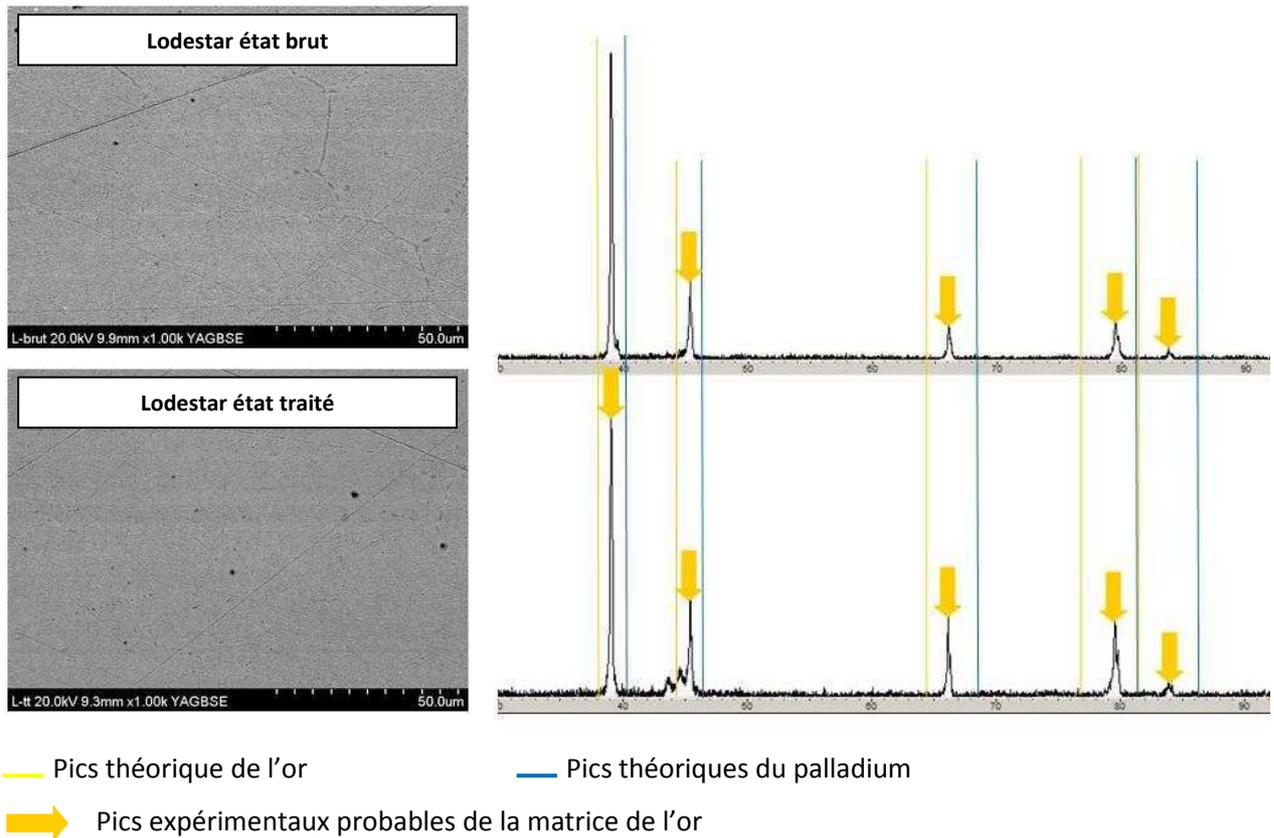


Figure 4.18 : Effets des traitements thermiques sur Lodestar (micrographies et profils DRX)

4.1.3. Cas où les traitements thermiques ont des effets significatifs sur les microstructures

Dans deux cas seulement les traitements thermiques ont entraîné des modifications microstructurales sensibles, pour l'alliage High Noble dSIGN91 (Figure 4.19) et pour l'alliage non noble Pisces Plus (Figure 4.20). Pour le premier on note une densification de la précipitation de particules (plus sombres que la matrice en mode BSE) légèrement plus riches en palladium, gallium et indium que la matrice, avec une augmentation significative de leur fraction surfacique (16,4 contre 5,5% à l'état brut), qui s'accompagne de l'accentuation de petits pics de diffraction non identifiés. Pour les seconds c'est au contraire à une raréfaction des particules riches en W et Cr ou Si (blanches en mode BSE) que l'on assiste (1,3% à 0,5% en surface), simultanément avec une homogénéisation chimique plus grande de la matrice (contours interdendritiques plus diffus).

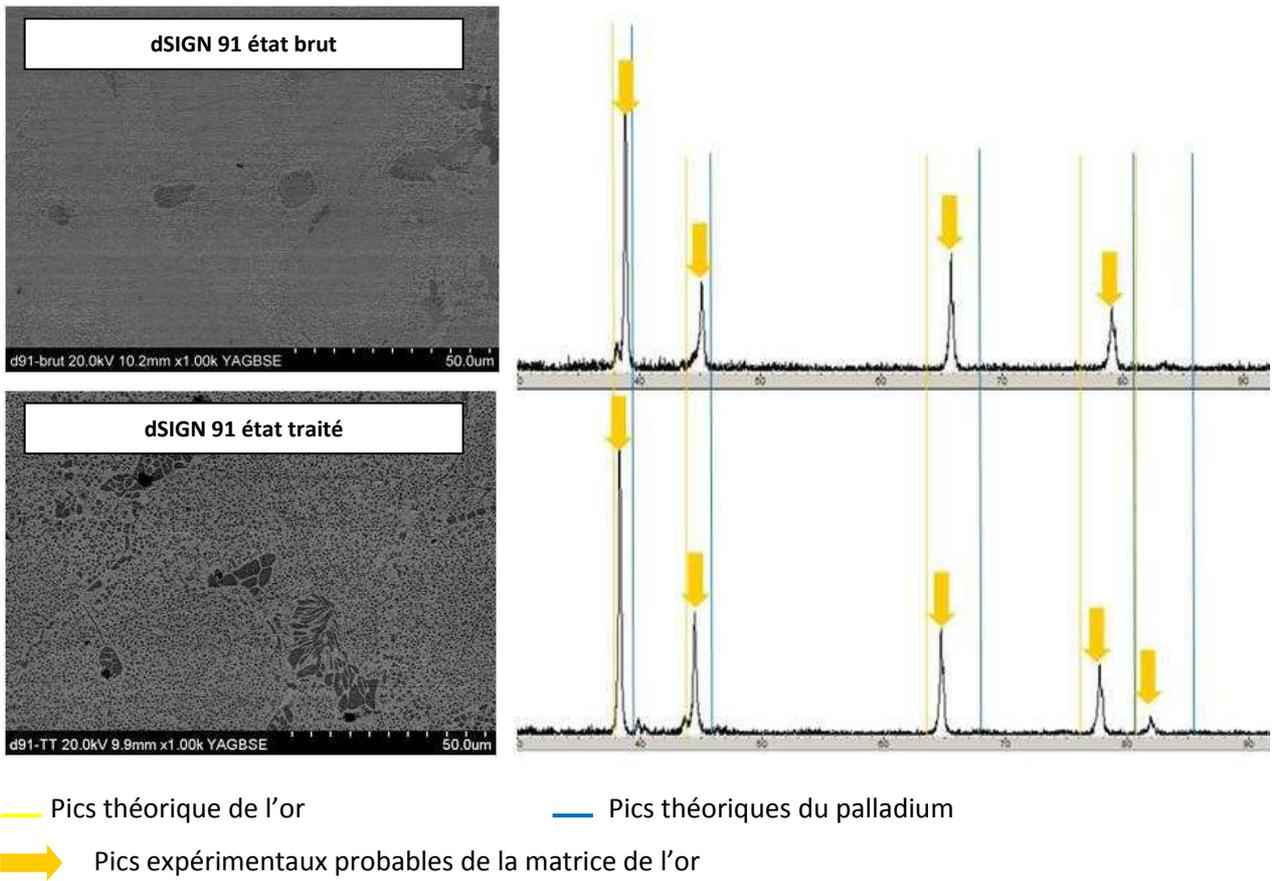


Figure 4.19 : Effets des traitements thermiques sur dSIGN 91 (micrographies et profils DRX)

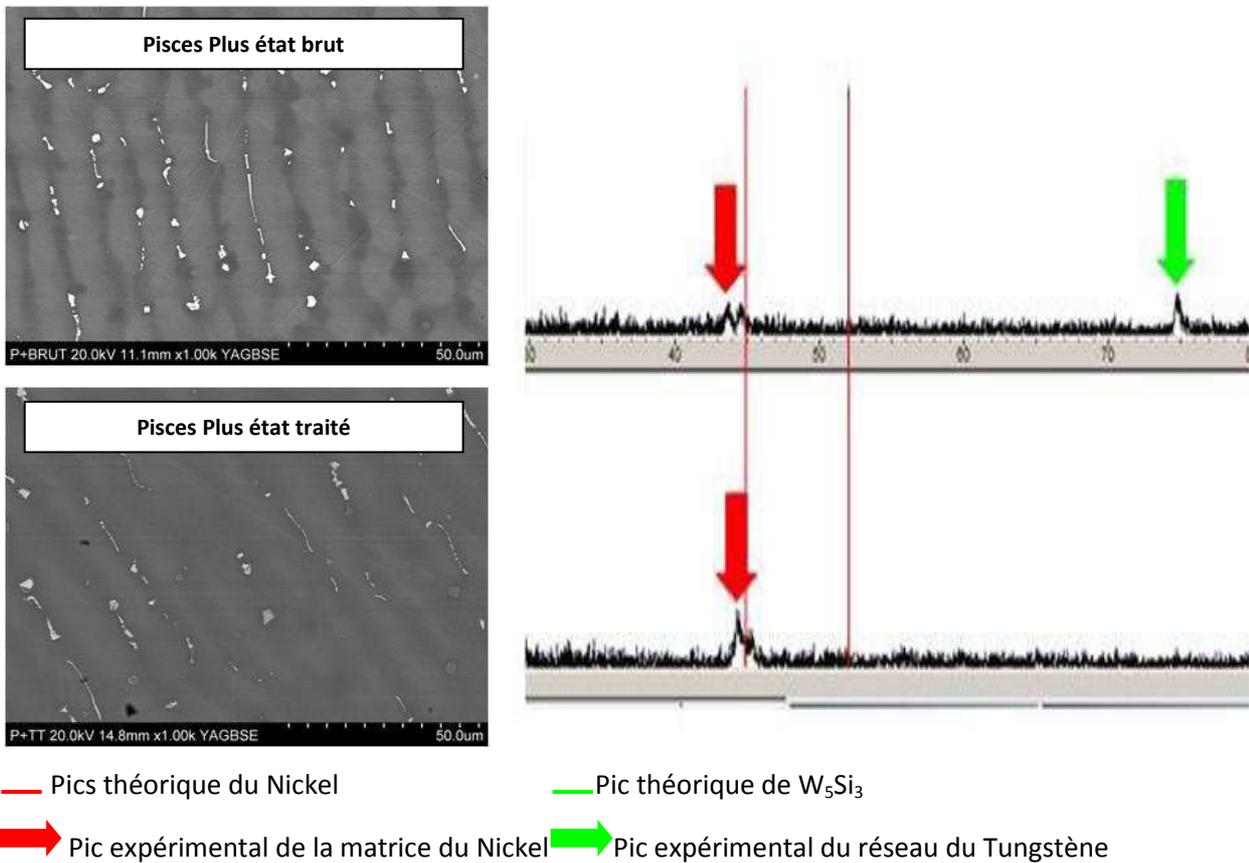


Figure 4.20 : Effets des traitements thermiques sur Pisces Plus (micrographies et profils DRX)

4.2. Sur les propriétés mécaniques : tests de duretés

Les tests de microdureté et de macrodureté sont réalisés dans les conditions exposées dans les détails expérimentaux sur les échantillons bruts et traités. On a retenu la moyenne de 5 mesures sous une charge de 32g pour la microdureté et 3 mesures sous une charge de 10 kg pour la macrodureté.

4.2.1. Evolution des duretés avec les traitements thermiques

D'une manière générale, les traitements thermiques ont une influence sur la dureté Vickers des alliages qui se voit soit augmentée soit diminuée selon les cas. Dans une petite majorité des cas (pour 5 alliages sur 8), macro- et microduretés (respectivement réalisées sous une charge de 10kg et de 32g) varient dans le même sens. Pour W et Pisces Plus pour lesquels les variations évoluent différemment, les différences de microduretés ne sont pas significatives et il on ne peut pas raisonnablement conclure que micro et macroduretés varient dans un sens différent car si la macrodureté diminue assez sensiblement, ce n'est pas le cas de la microdureté qui n'augmente que très légèrement. Par contre pour le dSIGN 59, il existe une différence significative entre la variation de la macrodureté qui baisse sensiblement et la microdureté qui augmente dans de manière encore plus importante.

Pour les alliages dSIGN 98, Aquarius Hard, dSIGN 91 et Pisces Plus, il semble exister une corrélation entre l'évolution de la dureté et la fraction surfacique des précipités. Plus précisément, quand la fraction surfacique des précipités augmente, la dureté mesurées se trouve également augmentée (dSIGN98 et dSIGN91), et inversement (Aquarius Hard et Pisces Plus). D'autres alliages (dSIGN 59 et 4All) présentent également des précipités mais leur fraction surfacique est inférieure à 1%. Pour le 4All, on observe une très faible variation des valeurs de micro- et de macrodureté. Les différences sont à la limite de la significativité compte tenu des écart-types qui se superposent partiellement. On ne peut donc pas affirmer pour cet alliage qu'il y a variation de sa dureté avec les traitements thermiques. Le dSIGN 59 présente également une variation de la fraction surfacique de ses précipités inférieure à 1%. Par contre, il présente des particules riches en éléments lourds (Rhénium) alors que l'on a une matrice plus ductile à base de palladium et d'argent. Ainsi même une faible augmentation de la fraction des précipités peut avoir une influence sur les valeurs de microdureté et en expliquer l'augmentation. La diminution des valeurs de macrodureté avec une moindre amplitude est moins évidente à expliquer.

Concernant les alliages monophasés, la micro- et macrodureté varient dans le même sens pour le Lodestar même si cette variation est peu significative pour la microdureté. Par contre le W présente une diminution de sa macrodureté tandis que sa microdureté augmente légèrement. Les variations de microdureté ne sont pas significatives pour ces deux alliages et ce sont les macroduretés qui varient dans les deux sens différents pour ces deux alliages. Ni les micrographies ni les analyses par DRX ne permettent cependant d'expliquer ces variations.

Tableau 4-XIII: Rappel des systèmes des alliages de l'étude

Alliage	Constituants principaux	Alliage	Constituants principaux
dSIGN98	Au-Pt	W	Au-Pd-Ag
Aquarius Hard	Au-Pt-Pd	dSIGN 59	Pd-Ag
dSIGN 91	Au-Pd	Pisces Plus	Ni-Cr-W
Lodestar	Au-Pd	4 All	Ni-Cr-Mo

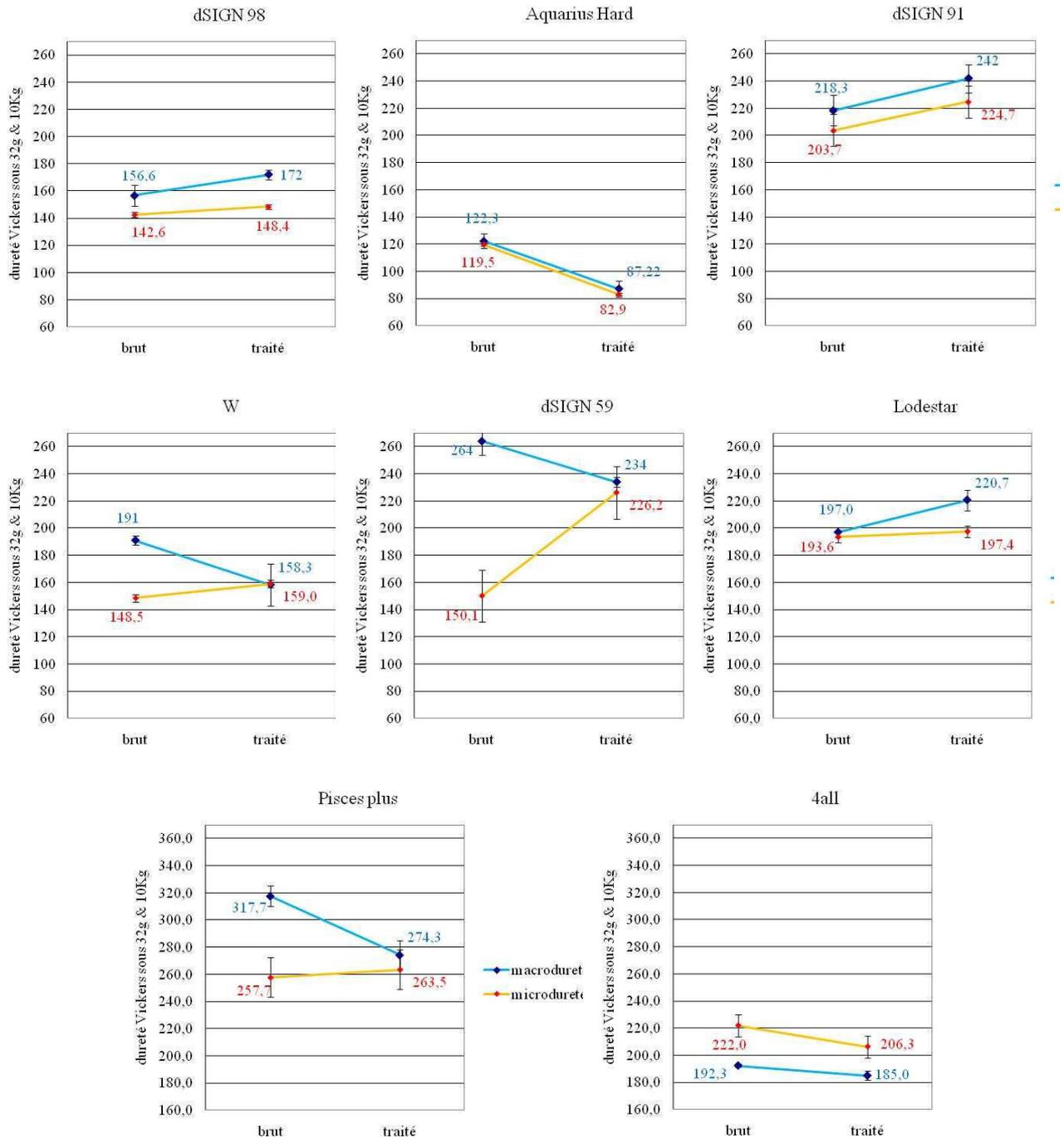


Figure 4.21 : évolutions des micro- et macroduretés des alliages de l'étude avec les traitements thermiques

4.2.2. Comparaison des duretés mesurées et des duretés fabricant

Comme attendu, les alliages à base Au-Pt sont les moins durs tandis que les bases Ni-Cr sont les plus durs. Parmi les alliages de haute noblesse, les bases Au-Pd sont quant à eux plus durs que les bases Au-Pt et leur dureté augmente sensiblement avec les traitements thermiques. Cela est surtout remarquable pour l’alliage noble de base Pd-Ag (dSIGN 59) dont la microdureté augmente de façon la plus spectaculaire (de 150 à 226). Par contre elle diminue avec les traitements thermiques sur l’alliage base Au-Pt Aquarius Hard pour atteindre la valeur la plus basse de tous (de 119 à 83). Elle diminue aussi pour l’alliage Ni-Cr-Mo 4All (de 222 à 206) mais les écart-types sont assez importants pour ces mesures.

La comparaison des valeurs de macroduretés mesurées sur les échantillons bruts de coulée et traités thermiquement avec les valeurs communiquées par le fabricant met en évidence des différences qui peuvent être importantes pour l’alliage W et pour les alliages très riches en or Aquarius Hard et dSIGN 98.

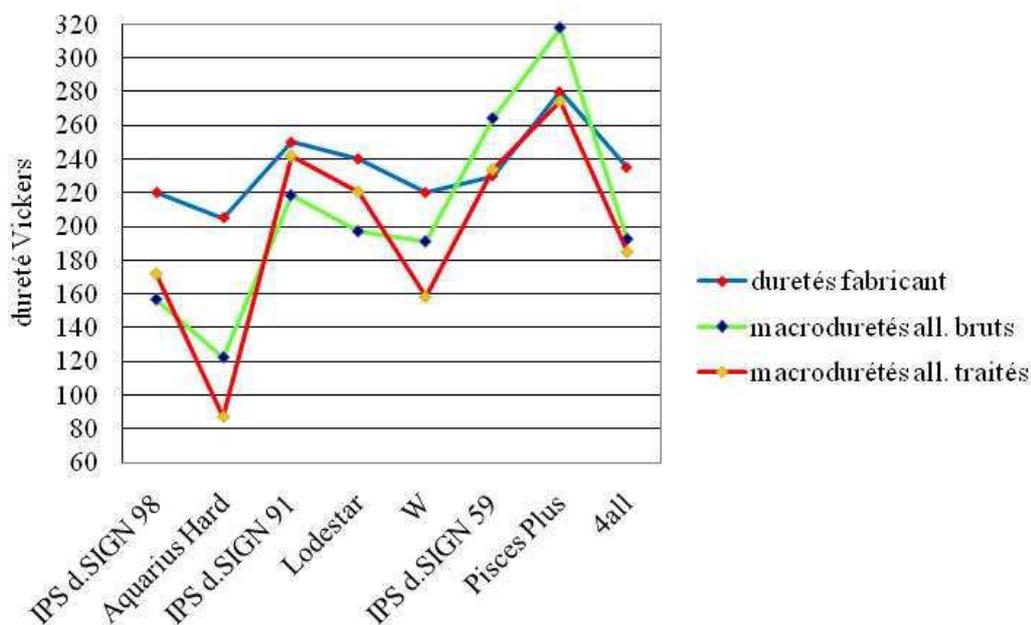


Figure 4.22 : Valeurs des duretés mesurées selon les alliages

4.2.3. Duretés des alliages PB synthétisés

L’appréciation et l’évolution des micro- et macro duretés des alliages à base Ni-Cr synthétisés au laboratoire en faisant varier les compositions générales du Pisces Plus et du 4All donne un éclairage sur les influences relatives des éléments constitutifs de ces alliages sur leurs duretés. Les conditions de synthèse et les compositions de ces alliages sont présentés dans le chapitre « Détails expérimentaux » et les traitements thermiques subis sont strictement identiques à ceux appliqués sur les autres alliages de l’étude. Les variations de composition sont rappelées dans le tableau 4-XIII.

Tableau 4-XIII : variations des compositions dans les alliages synthésés

Alliage Ivoclar	Composition similaire	Variations des compositions synthésés sur la base du Nickel en élémént principal		
Pisces. Plus (Ni-Cr-W)	P Plus Like	Cr/2	W/2	Cr/2 ; W/2
4 All (Ni-Cr-Mo)	4All Like	Cr/2	Mo/2	-

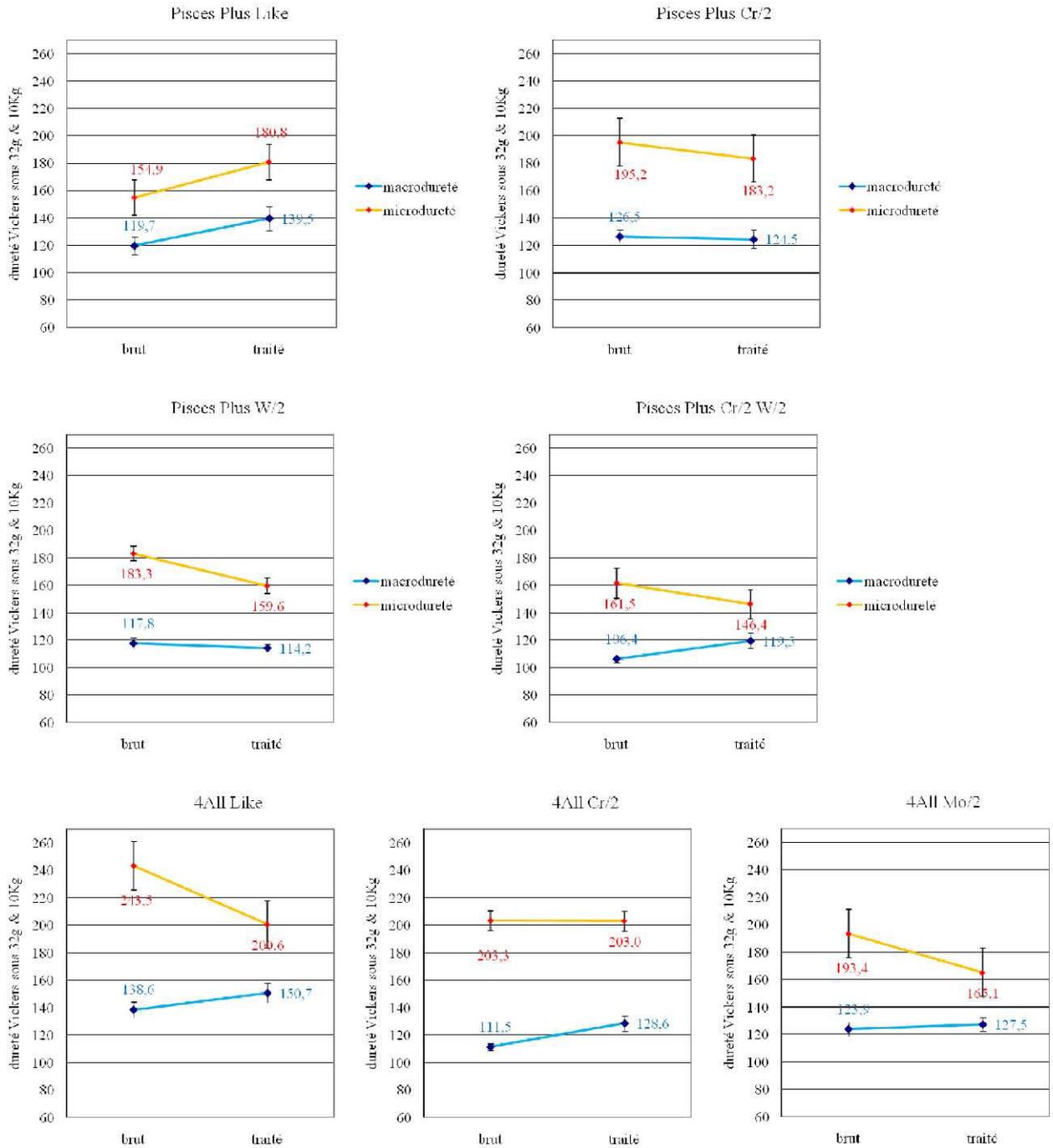


Figure 4.23 : évolutions des micro- et macroduretés des alliages synthésés avec les traitements thermiques

5. ETUDE DES VARIATIONS DES COEFFICIENTS DE DILATATION THERMIQUE (CDT) AVEC LES TRAITEMENTS THERMIQUES

Lors des traitements de la céramique recouvrant l'armature, l'ensemble de la prothèse est amenée à évoluer thermiquement (traitements liés aux cuissons des opaques, des couches de dentine et d'émail nécessitant généralement deux cuissons, puis de glaçage). En tant que matériaux métalliques, les alliages parents connaissent alors des expansions thermiques qui pourraient être incompatibles avec celle de la céramique, avec pour conséquences possibles une décohésion de la céramique (par cisaillement de la liaison céramo-métallique du fait d'un fort gradient de dilatation) ou d'une mise en traction ou en compression de l'alliage parent (sans risque de détérioration priori pour ce dernier) et de la céramique (qui pourrait elle, au contraire, se rompre en traction voire même en compression excessive). C'est toutefois principalement la mise en tension résiduelle de la céramique après liaison avec l'infrastructure métallique qui est la plus à risque de rupture compte tenu des propriétés intrinsèques de ce matériau à rupture fragile.

C'est pour cela qu'il est souvent préconisé de faire en sorte que le coefficient de dilatation moyen de l'alliage parent sur l'intervalle de température concerné, soit nécessairement très légèrement plus élevé que celui de la céramique pour la maintenir légèrement en compression. Bien sûr, une telle préoccupation ne concerne pas les alliages de brasures primaire ou secondaire, par le fait que leurs très faibles épaisseurs minimisent largement l'importance de leur dilatation dans celle de l'ensemble de la longueur d'armature.

Conscient de l'importance de cette propriété, le fabricant indique des valeurs de coefficients moyens de dilatations sur un ou plusieurs intervalles de températures, mais sans fournir de courbe dont la forme peut être intéressante à connaître également puisque la dilatation thermique n'est pas toujours purement linéaire avec la température. Il est possible aussi que les cycles thermiques introduisent des évolutions géométriques supplémentaires qui peuvent ne pas être traduites par un unique coefficient de dilatation.

5.1. Evolution dilatométrique générale des huit alliages parents

Toutes les courbes de dilatométrie obtenues pour des cycles thermiques représentant les différentes cuissons de la céramique sont présentées en figure 4.24 pour les alliages High Noble et en figure 4.25 pour les alliages Noble et Predominantly Base. Dans chaque cas le graphe de gauche représente l'évolution en fonction du temps de la déformation due à l'échauffement et au refroidissement, et celui de droite l'évolution de cette déformation en fonction de la température cyclique.

Les courbes sont en général régulières dès le premier cycle (malgré quelques petites perturbations au début du chauffage), à l'exception toutefois de celles des alliages dSIGN59 et W pour lesquels il devient même difficile de déterminer un coefficient moyen de dilatation représentatif. Par contre, dans tous les cas, le premier refroidissement et les cycles chauffage-refroidissement suivants sont réguliers. Les alliages peuvent être classés en deux groupes : certains subissent le cyclage thermodilatométrique avec répétabilité de comportement (quasiment retour à l'épaisseur initiale à la fin de chaque cycle (dSIGN91, Pisces Plus, 4ALL), d'autres voient leur épaisseur à froid diminuer sensiblement de cycle en cycle (dSIGN98, Aquarius Hard, W, dSIGN59), et enfin le Lodestar ne subisse qu'un amoindrissement modéré de leur épaisseur à chaque retour à l'ambiante. Cela se traduit par une diminution progressive de la courbe en « dents de scie » (à gauche) et par une succession de boucles descendant progressivement (à droite) alors que ces boucles restent superposées pour les dSIGN91, Pisces Plus et 4ALL.

Pour les alliages dont l'épaisseur diminue, on peut cependant noter que la perte d'épaisseur par cycle tend à diminuer de cycle en cycle, ceci étant particulièrement mis en évidence par une sorte de stationnarité des courbes au fur et à mesure que l'on progresse en nombre de cycle. Selon le code de couleurs utilisé pour la distinction des cycles dans les figures 4.26 et 4.27, on pourrait dire que la boucle bleue est un fuseau assez large tandis que les suivantes (jaune, rouge) sont des fuseaux plus fins et empilés. Cette différence semble tenir à une concavité de la fin de la première courbe au chauffage qui est plus forte que pour les courbes suivantes, peut-être du fait que ces dernières s'arrêtent à des températures moins élevées que la première. Cela suggère que c'est au niveau maximum de température (au voisinage de 900°C) que se tient l'origine de l'affaissement constaté pour certains alliages.

VARIATIONS DES CDT AVEC LES TRAITEMENTS THERMIQUES

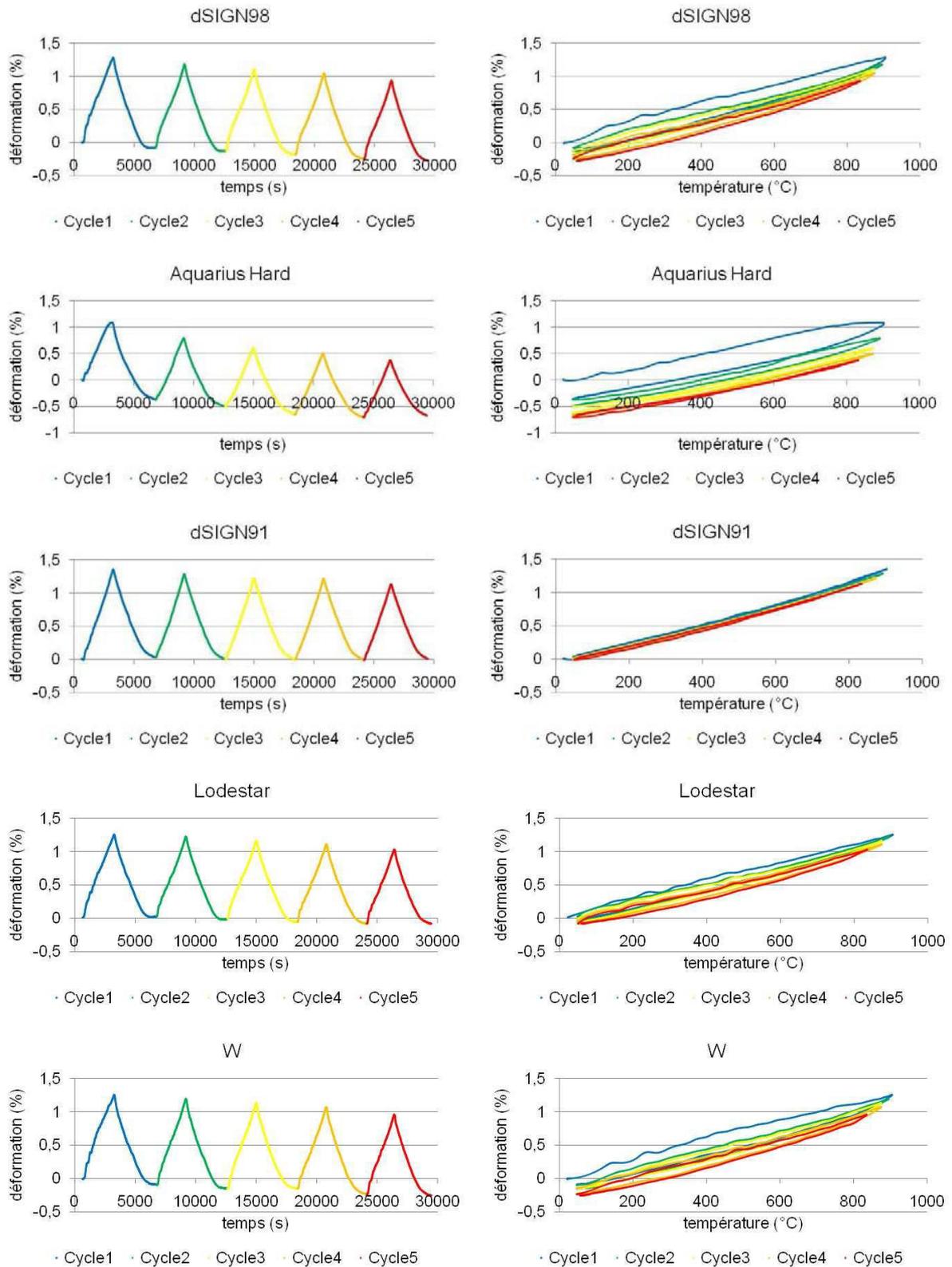


Figure 4.24. Courbes de dilatation thermique cycliques des alliages HN ; à gauche : évolution de la déformation en fonction du temps ; à droite : superposition des cycles de déformation tracés en fonction de la température

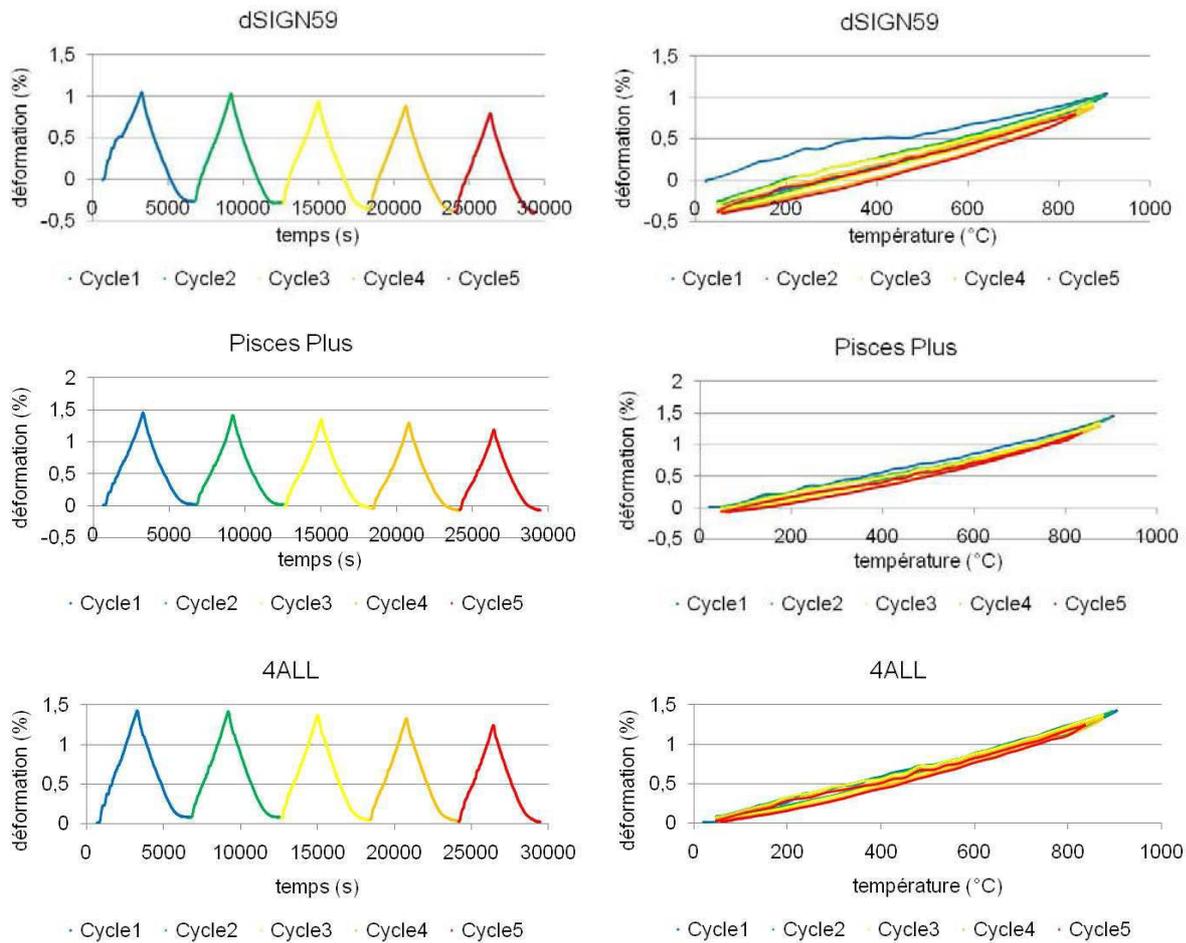


Figure 4.25 Courbes de dilatation thermique cycliques des alliages N et PB ; à gauche : évolution de la déformation en fonction du temps ; à droite : superposition des cycles de déformation tracés en fonction de la température

5.2. Evolution des valeurs de CDT des huit alliages parents

Il est aussi possible de suivre de cycle en cycle l'évolution du coefficient de dilatation moyen au chauffage et celui au refroidissement (qu'on devrait plutôt nommer coefficient de rétraction thermique). Ces derniers, calculés respectivement sur la totalité de la partie montante et la totalité de la partie descendante de chaque cycle, sont donnés dans le Tableau 4-XIV, de cycle en cycle. L'étude de l'évolution de ces coefficients moyens suivant le numéro de cycle thermique et suivant l'alliage peut être facilitée par la consultation des deux graphes présentés en figure 4.26

Tableau 4-XIV. Valeurs des coefficients de dilatation thermique moyens pour la partie chauffage entière et pour la partie refroidissement entière de tous les cycles thermiques successifs pour tous les alliages

COURBES AU CHAUFFAGE ENTIERES						COURBES AU REFROIDISSEMENT ENTIERES					
x10-6°C-1	Chauff. 1	Chauff. 2	Chauff. 3	Chauff. 4	Chauff. 5	x10-6°C-1	Refroid. 1	Refroid. 2	Refroid. 3	Refroid. 4	Refroid. 5
dSIGN98	14,29	13,77	14,04	13,99	14	dSIGN98	15,13	14,98	15,03	14,88	14,91
Aq. Hard	13,95	14,97	14,17	14,67	14,27	Aq. Hard	14,61	14,02	14	13,56	12,68
dSIGN91	15,51	15,29	15,1	15,11	14,87	dSIGN91	14,72	14,6	14,33	14,32	14,18
Lodestar	13,48	13,05	13,06	13,19	13,18	Lodestar	13,83	14,12	14,07	13,72	13,52
W	14,18	14,57	14,87	14,19	14,49	W	14,53	14,92	14,44	14,72	14,72
dSIGN59	10,65	14,44	13,81	14,22	14,15	dSIGN59	14,37	14,93	14,79	14,41	14,38
Pisces +	15,63	15,3	15,16	15,2	14,92	Pisces +	15,53	15,42	15,63	15,44	15,24
4ALL	15,78	15,41	15,19	15,21	14,9	4ALL	15,02	15,15	15,26	15,03	14,99

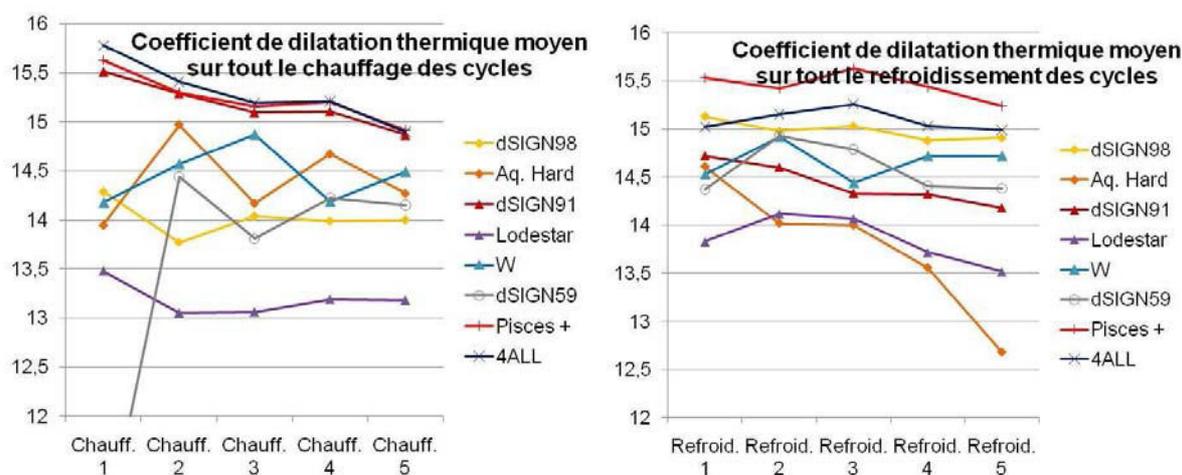


Figure 4.26. Evolution des coefficients moyens de dilatation ou de rétraction sur tout le chauffage ou tout le refroidissement, de cycle en cycle

Il apparaît que le coefficient de dilatation d'un alliage peut évoluer différemment de cycle en cycle : diminution progressive (CDT chauffage du dSIGN91 et des deux PB) ou pas d'évolution monotone avec plus ou moins de variations (beaucoup dSIGN59, Aquarius Hard, W, ou peu : dSIGN98, Lodestar). Au refroidissement les valeurs ont globalement tendance à diminuer. Par contre, il semble exister des différences assez sensibles d'alliage en alliage, avec notamment des coefficients de dilatations faibles pour le Lodestar

6. ASPECT METALLOGRAPHIQUES DES BRASURES PRIMAIRES ET SECONDAIRES

Les observations sont réalisés sur les échantillons B1 (brasures primaires) et B2 (brasures secondaires) dont la réalisation est décrite dans la partie « détails expérimentaux ».

Les brasures primaires sont réalisées pour chaque alliages au chalumeau et les secondaires au four à céramique avec les alliages et dans les conditions de réalisation correspondant aux indications du fabricant pour chaque alliage parent.

Rappelons que les échantillons B1 et B2 ont subis tous les traitements thermiques qui font qu'ils se trouvent dans le même état métallurgique que ceux que l'on peut trouver sur les prothèses en service.

Tableau 4-XV : association des alliages parents et de leurs brasures correspondantes

Alliage parent	Brasure primaire	Brasure secondaire
IPS d.SIGN 98	HGPKF 1015 Y	.585
IPS d.SIGN 91	SHFWC	.615
Aquarius Hard	HGPKF 1015 Y	.650
Lodestar	HFWC	.615
W	HFWC	LFWG
IPS d.SIGN 59	SHFWC	.615
Pisces Plus	Super Solder	LFWG
4all	Super Solder	LFWG

Tableau 4-XVI : Compositions générale des brasures primaires et secondaires

	Alliages de brasure	éléments nobles		éléments non nobles					
		Au	Pd	Ag	Cu	Zn	Ga	In	Ni
Brasure laire	HGPKF 1015 Y	60,0	-	36,5	-	-	-	-	-
	SHFWC	47,0	10,3	41,0	-	-	-	-	-
	HFWC	45,0	12,4	41,5	-	-	-	-	-
	Super Solder	-	53,5	7,0	-	-	-	-	35,6
Brasure laire	.585	58,5	-	16,0	18,0	-	7,2	-	-
	.615	61,3	-	13,1	17,4	-	-	7,6	-
	.650	65,0	-	13,0	19,6	-	2,0	-	-
	LFWG	56,1	-	27,4	-	15,8	-	-	-

6.1. Analyse descriptives des brasures au MEB

L'observation au MEB en mode BSE de tous les échantillons de brasures primaires et secondaires nous révèle la structure de l'alliage de base, de la brasure, de la zone d'interdiffusion mais aussi la présence de différents défauts métallurgiques dans l'alliage parent ou dans les brasures. Le Tableau.4.XVII synthétise l'analyse descriptive pour chaque échantillon brasé observé au MEB. Les

descriptions sont faites à partir de toutes les images réalisées en mode BSE à des grossissements de $\times 62$ à $\times 2000$. Un exemple de ces images pour chacune des brasures est présenté sur les Figures 4.27 & 4.28.

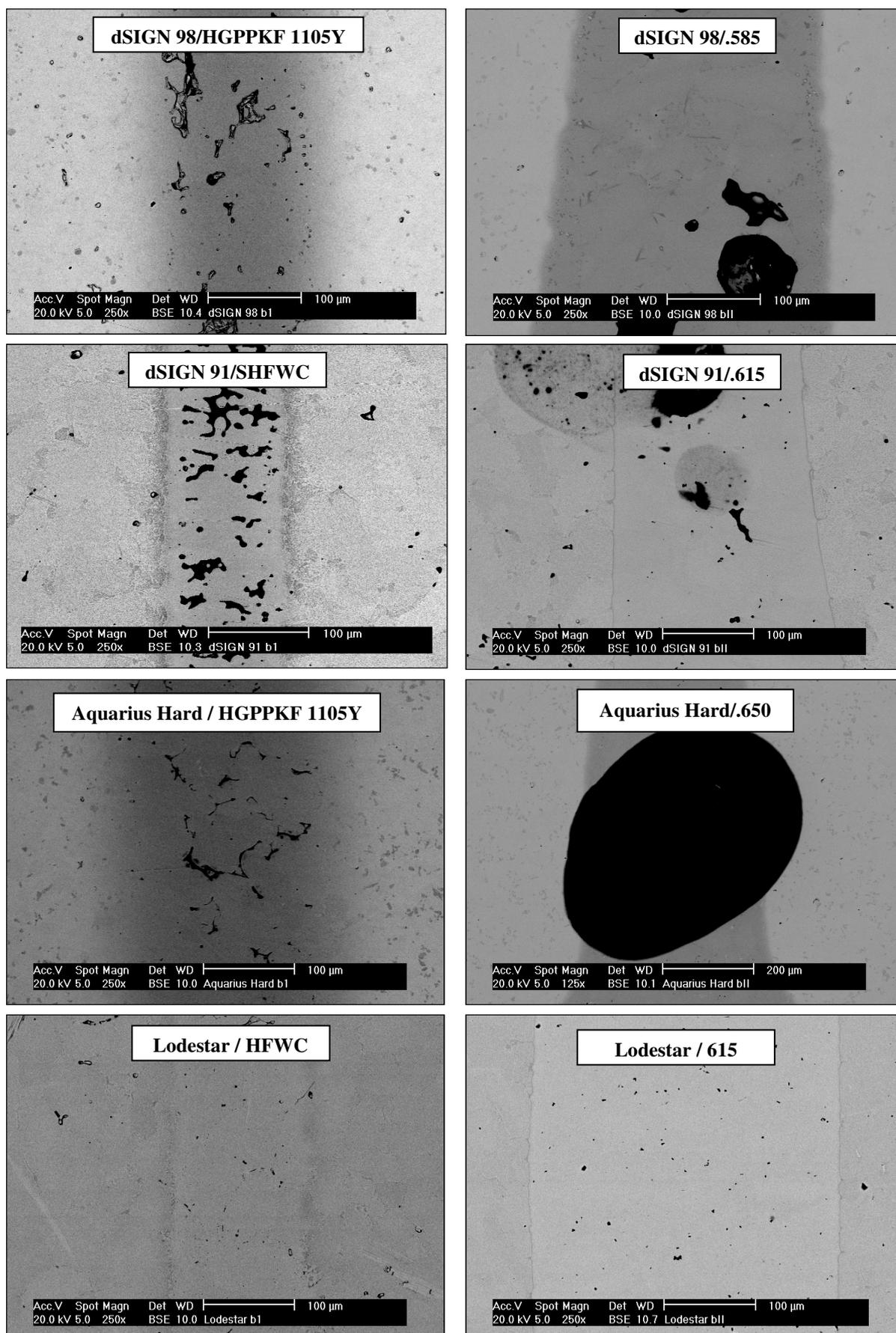


Figure 4.27 : Images au MEB en mode BSE des échantillons brasés en primaire (à gauche) et en secondaire (à droite)

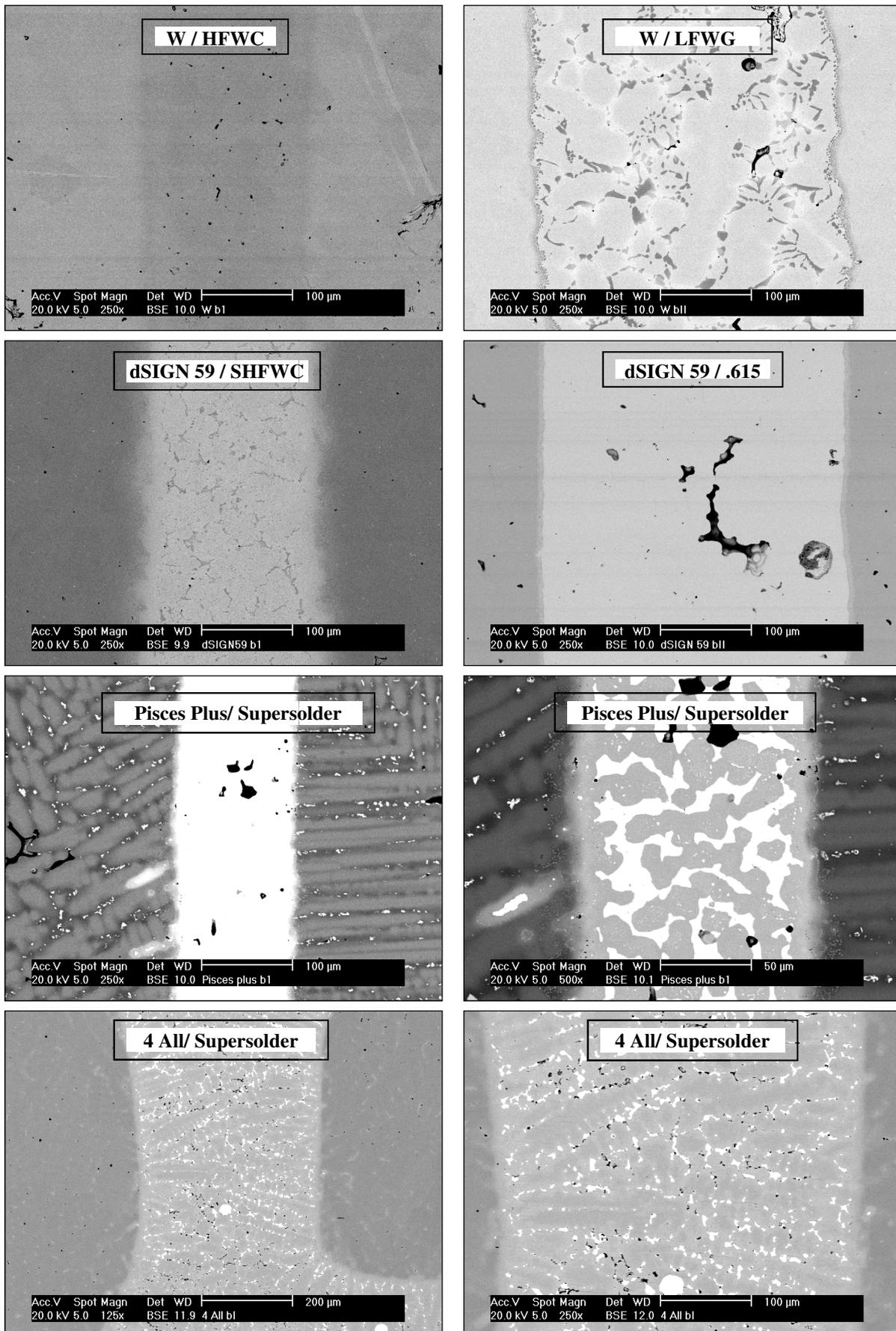


Figure 4.28 : Images au MEB en mode BSE des échantillons brasés W et dSIGN59 : brasures primaire (à gauche) et secondaire (à droite) ; 4all et Pisces Plus : brasures primaires uniquement

Tableau 4-XVII : analyse descriptives des échantillons brasés et de leur santé métallurgique

Type	Alliage/brasure	ALLIAGE		BRASURE		Zone d'interdiffusion
		Structure alliage	Retassures/porosités	Structure brasure	Retassures/porosités	
I	dSIGN 98 / HGPPKF 1105Y	Homogène avec quelques précipités plus foncés (de masse atomique inférieure)	Nombreuses microretassures Répartition homogène	Homogène	Microretassures plus importantes en taille et plus nombreuses que dans alliage	Diffuse, mal délimitée
II	dSIGN 98/.585	Structure semblable à l'alliage dSIGN 98 en brasure primaire	Nombreuses microretassures Répartition homogène	Relativement homogène avec des précipités en bâtonnets plus foncés	Microretassures plus importantes en taille que dans la brasure primaire	Bien délimitée, plus nette et plus étroite qu'en primaire
I	Aquarius Hard/ HGPPKF 1105Y	Structure avec une phase principale et des précipités plus foncés uniformément répartis	Peu de microretassures	Structure monophasée homogène identique à celle de la brasure avec le dSIGN 98	Microretassures plus importantes en taille et plus nombreuses que dans l'alliage mais moins importantes qu'avec le dSIGN 98	Diffuse, mal délimitée
II	Aquarius Hard/.650	Structure semblable à l'alliage en brasure primaire	Nombreuses microretassures Répartition homogène	Structure monophasée relativement homogène	Microretassures et grande porosité débordant dans l'alliage (étrange)	Plus nette, et mieux délimitée qu'en primaire
I	dSIGN 91/SHFWC	Structure avec une phase principale et des précipités plus foncés plus importants près de la brasure	Nombreuses microretassures Répartition homogène	Structure monophasée homogène	Microretassures plus importantes en taille et plus nombreuses que dans alliage	Clairement présente et relativement bien définie
II	dSIGN 91/.615	Structure semblable à l'alliage dSIGN 91 en brasure primaire mais pas de précipités importants près de la brasure	Nombreuses microretassures Répartition homogène	Structure monophasée très homogène	Microretassures présentes en même densité que dans l'alliage + quelques unes de taille plus importante (porosités ?)	Très nette, très bien délimitée et plus étroite qu'en primaire
I	Lodestar/ HFWC	Une phase principale homogène gris claire et des joints de grain plus foncés. Bande de précipités foncés près de la brasure	Quelques microretassures Répartition homogène	Structure monophasée homogène	Peu de microretassures	Diffuse, mal délimitée Caractérisée par une ligne de précipités plus foncés dans l'alliage
II	Lodestar/.615	Structure semblable à l'alliage en brasure primaire mais pas de gros précipités près de la brasure	Quelques microretassures Répartition homogène	Structure monophasée très homogène comme avec le dSIGN 91	Microretassures plus importantes que dans l'alliage	Nette et plus étroite qu'en primaire, caractérisée par des précipités plus foncés dans l'alliage
I	W / HFWC	Structure avec une phase principale homogène gris clair et des joints de grain un peu plus foncés dessinant des polygones	Nombreuses microretassures Répartition homogène	Homogène	Microretassures	Diffuse, mal limitée
II	W / LFWG	Structure semblable à l'alliage W en brasure primaire	Nombreuses microretassures Répartition homogène	Une phase principale très claire et de nombreux précipités allongés plus foncés et structure en toile très blanche	Microretassures plus importantes en taille que dans la brasure primaire	Très nette, étroite Caractérisée par précipités plus sombres en une ligne continue dans l'alliage et chapelets de sphères plus foncées dans la brasure
I	dSIGN 59/SHFWC	Structure monophasée homogène	Très peu de microretassures	Structure moins homogène qu'avec dSIGN 91 (mais contraste différent)	Quasiment pas de microretassures (Contrairement à dSIGN 59)	Diffuse, mal délimitée Précipités foncés dans l'alliage
II	dSIGN 59/.615	Structure semblable à l'alliage dSIGN 59 en brasure primaire	Très peu de microretassures	Structure monophasée très homogène comme avec dSIGN 91	Microretassures plus importantes que dans alliage	Nette, bien délimitée et plus étroite qu'en primaire Précipités sombres dans l'alliage
I	Pisces Plus/ Supersolder	Structure dendritique plus pâle à cœur qu'en périphérie Particules blanches riches en tungstène dans les espaces interdendritiques	Peu de microretassures	Structure biphasee avec phase principale gris foncé et précipités formant une toile blanche épaisse	Microretassures en quantité modérée	Bien présente , mais diffuse et mal délimitée
I	4All / Supersolder	Structure dendritique moins nette qu'avec la Pisces Plus Particules blanches bien dispersées	Microretassures en quantité modérée	Structure semblable à celle avec le Pisces Plus mais plus fine et plages blanches moins connectées	Microretassures plus nombreuses qu'avec Pisces Plus	Très diffuse et mal limitée

6.1.1. Analyse synthétique des microstructures

Au sein des échantillons brasés, on retrouve naturellement la microstructure décrite sur les échantillons BT, c'est-à-dire la présence de deux phases distinctes pour la plupart des alliages parents avec des précipités soit plus sombres (avec une teneur plus importante en élément plus légers) soit plus clairs (avec une teneur plus importante en élément plus lourds) que la matrice.

Concernant les brasures, elles sont très souvent monophasées (HGPKF 1015 Y, SHFWC et .615) même si certaines d'entre elles présentent une petite fraction de précipités (HFWC, .585 et .650). Deux d'entre elles, Supersolder et LFWG sont clairement biphasées avec des proportions quasi équivalentes pour chacune des deux phases distinctes, en particulier pour le Supersolder.

6.1.2. Analyse des zones d'interdiffusion : apport de la microsonde

L'épaisseur des zones d'interdiffusion est logiquement plus importante pour les brasures primaires que pour les brasures secondaires qui sont réalisées à une température bien moindre que les précédentes. En effet, les brasures primaires sont réalisées au chalumeau à une température inférieure à l'intervalle de fusion de l'alliage parent mais bien au dessus de la température de cuisson la plus haute de la céramique pour ne pas se déformer pendant la cuisson de cette dernière. A l'inverse, le procédé de brasage secondaire est réalisé au four après glaçage de la céramique qui ne doit pas subir de cuisson supplémentaire lors de celui-ci. Cela explique que la température de brasage pour les brasures secondaires doit être de 50°C inférieur à la température de cuisson la plus basse de la céramique soit autour des 800°C.

La zone d'interdiffusion demeure cependant toujours limitée et proche de la brasure. Elle ne concerne jamais toute la longueur de l'échantillon. D'autre part, la plus grande partie de la brasure n'est pas non plus affectée par la diffusion d'éléments issus de l'alliage parent.

Les profils de concentration des éléments présentés ci-dessous, obtenus à la microsonde de Castaing sont réalisés depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent concerné. Ces profils permettent une meilleure caractérisation de la zone d'interdiffusion.



Figure 4.29: profils de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent pour les échantillons des alliages dSIGN 98, Aquarius Hard, dSIGN 91. et leur brasure primaire (à gauche) et secondaire (à droite)

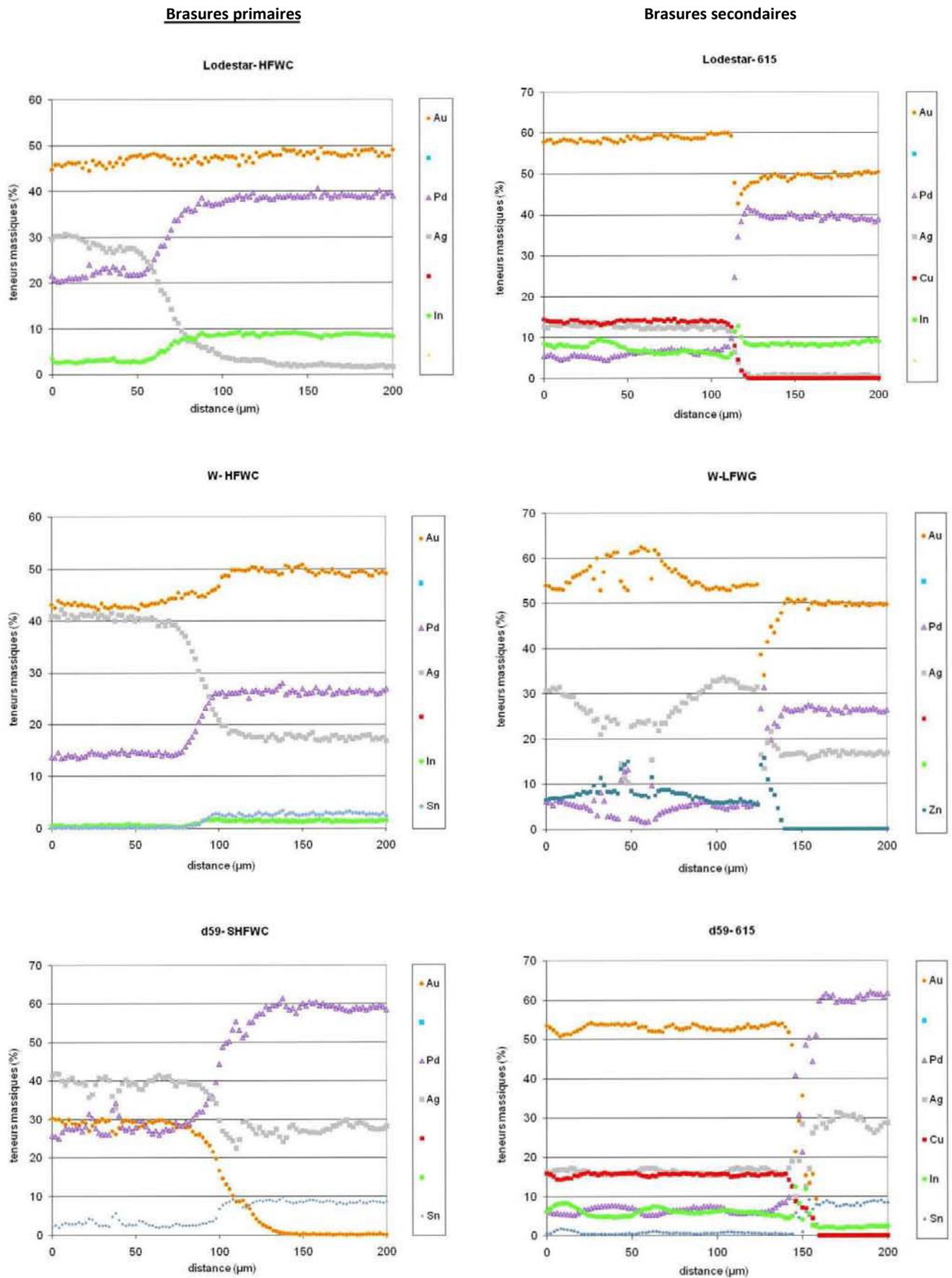


Figure 4.30: profils de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent pour les échantillons des alliages Lodestar, W, dSIGN 59. et leur brasure primaire (à gauche) et secondaire (à droite)

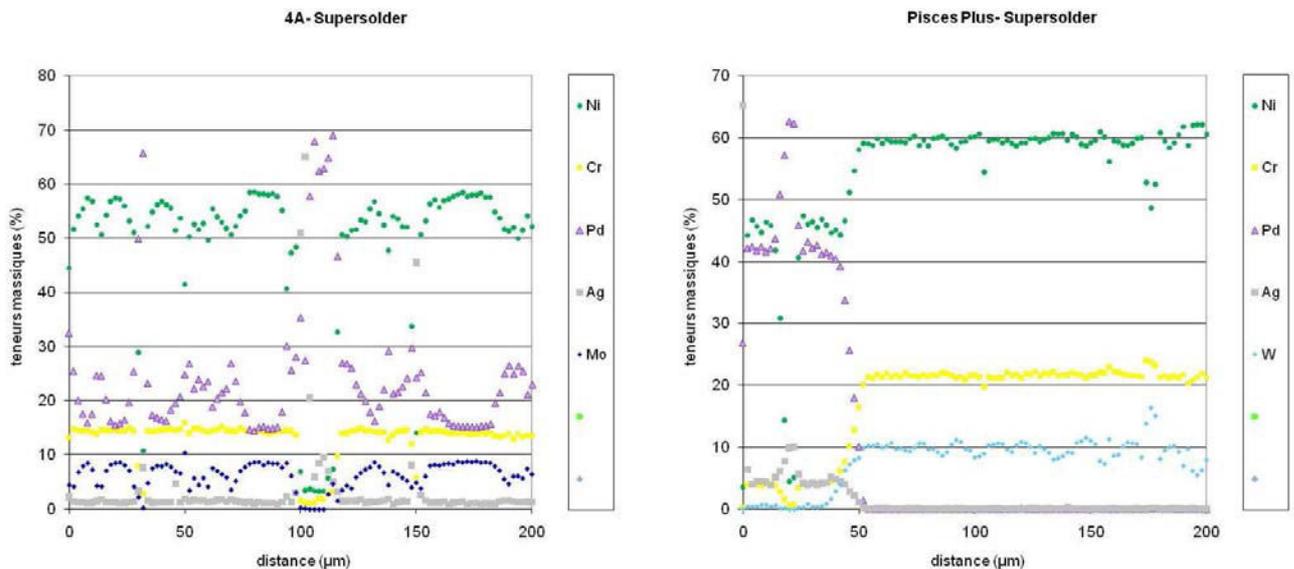
Brasures primaires

Figure 4.31 : profils de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent pour les échantillons des alliages à base prédominante 4 All et Pisces Plus et leur brasure primaire

Dans quasiment tous les cas de brasures primaires, la zone d'interdiffusion s'étend sur une distance de l'ordre de 50µm

Pour les brasures secondaires, cette distance est au moins deux fois moins importante que pour les brasures primaires. On observe toutefois de fortes variations de concentration sur cette courte distance donnant lieu à un nouvel alliage. Cela confirme l'impression visuelle des micrographies du MEB en BSE qui montrent cette zone beaucoup plus étroite et plus différenciée que pour les brasures primaires.

La zone d'interdiffusion est beaucoup plus restreinte pour les brasures primaires sur les alliages Ni-Cr, ce qui peut s'expliquer par l'intervalle de fusion beaucoup plus élevé pour ces alliages qui limite la diffusion des éléments atomiques à la température de brasage. On remarque que l'argent est un élément constitutif de toutes les brasures et qu'il diffuse beaucoup. C'est une raison principale de son utilisation d'autant qu'il améliore également la mouillabilité. Le palladium, lorsqu'il est présent, est également un élément dont la diffusion est remarquable au cours du processus de brasage. L'or peut également diffuser assez loin depuis la brasure SHFWC vers l'alliage parent dSIGN59 qui n'en contient pas normalement.

Le cuivre, l'étain et l'indium sont également capable de diffuser sur une distance assez conséquente (entre 25 et 50 µm) lorsqu'ils sont présents en quantité suffisante dans l'alliage ou dans la brasure (ex diffusion du Cu de .615 dans dSIGN 59 sur 50µm environ

6.2. Analyse de la santé métallurgique des alliages et de leurs brasures

L'analyse descriptive des alliages présente plusieurs types de défauts :

- des microretassures dues à la contraction de l'alliage pendant la phase de solidification
- des manques ou des malvenues probablement causées par un mauvais mouillage des plaquettes d'alliage parent par la brasure liquide ou par une solidification prématurée causant un remplissage incomplet du joint.
- des porosités ayant emprisonné des gaz lors de la solidification.

Le tableau 4.XVIII présente une évaluation de la quantité de défauts métallurgiques présents pour chaque combinaison.

Tableau 4-XVIII : évaluation de la quantité de défauts métallurgiques présents pour chaque combinaison

Alliage Brasure primaire (I) Brasure secondaire (II)	Défauts interne dans l'alliage	Défauts interne dans les brasures primaires		Défauts interne dans les brasures secondaires	
	Microretassures	Micro-retassures	Porosités	Micro-retassures	Porosités
Alliages HN et N					
All. : IPS dSIGN98 (I): HGPKF 1015 Y (II): .585	M2 M1	M2	P1	M1	P3
All. : IPS dSIGN91 (I): SHFWC (II): .615	M2-3 M2	M3	/	M1	P2
All. : Aqua. Hard (I): HGPKF 1015 Y (II): .650	M0-1 /	M2	/	M0-1	P3
All. : Lodestar (I): HFWC (II): .615	M1-2 /	M0-1	P1	M0-1	P0-1
All. : W (I): HFWC (II): LFWG	M1-2 /	M1	/	M2	P2
All. : IPS dSIGN59 (I): SHFWC (II): .615	M0-1 /	M0-1	/	M2	/
Alliages PB					
All. : Pisces Plus (I): Super Solder (II): LFWG	M0-1 *	M2	/		*
All. : 4ALL (I): Super Solder (II): LFWG	/ *	M1	/		*
Significations des codes employés:					
(M0) M1, M2, M3: pas de microretassures (/ ou M0), rares (1), nombreuses(2), très nombreuses (3) P0, P1, P2, P3: pas de porosités (0), petites p. (1), moyennes p. (2), énormes p. (3) *: impossibilité de réaliser la brasure secondaire					

Si certaines zones ne présentent pas ou très peu de défauts, d'autre en révèlent certains qui seraient susceptibles de compromettre ou au moins d'altérer la résistance de l'ensemble.

Les alliages parents sont exempts de porosités mais peuvent présenter selon les cas plus ou moins de microretassures. C'est également le cas des brasures primaires qui présentent souvent des microretassures en quantité plus importantes que celles que l'on retrouve dans les alliages parents mais sans porosités notables. Ces dernières sont observées dans certaines brasures secondaires comme avec l'alliage Aquarius Hard par exemple et compromettent bien davantage, compte tenu de leur volume, la résistance de l'ensemble.

6.3. Microduretés des alliages et de leurs brasures

Trois mesures de microdureté sont réalisées sur les alliages parents des échantillons B1 et B2 de part et d'autre de la brasure ainsi que sur la brasure elle-même.

Les résultats obtenus présentent généralement une bonne reproductibilité exceptée pour certains échantillons dans lesquelles des porosités sous-jacentes peuvent perturber les mesures.

Tableau 4-XIX : valeurs de microdureté des alliages et de leurs brasures mesurées sur les échantillons B1 & B2

Echantillons B1 (brasure primaire)		Echantillons B2 (brasures secondaires)	
Alliage	Brasure primaire	Alliage	Brasure secondaire
dSIGN98 (I)	HGPKF 1015 Y	dSIGN98 (II)	.585
186 +/- 13	51 +/- 10	145 +/- 7	164 +/- 11
dSIGN91 (I)	SHFWC	dSIGN91 (II)	.615
227 +/- 5	127 +/- 23	218 +/- 6	212 +/- 43
Aquarius Hard (I)	HGPKF 1015 Y	Aquarius Hard (II)	.650
89 +/- 11	74 +/- 10	104 +/- 5	167 +/- 17
Lodestar (I)	HFWC	Lodestar (II)	.615
226 +/- 12	198 +/- 15	233 +/- 7	170 +/- 25
W (I)	HFWC	W (II)	LFWG
161 +/- 12	155 +/- 12	165 +/- 7	166 +/- 22
dSIGN59 (I)	SHFWC	dSIGN59 (II)	.615
230 +/- 14	147 +/- 4	234 +/- 22	266 +/- 30
Pisces Plus (I)	Super Solder	Brasure secondaire non réalisée	
268 +/- 13	261 +/- 4		
4ALL (I)	Super Solder	Brasure secondaire non réalisée	
212 +/- 12	195 +/- 30		

Les valeurs de microdureté sont assez différentes entre les alliages parents et leur brasures primaires et secondaires respectives. Les brasures primaires présentent cependant une dureté assez proche de l'alliage parent auquel elles sont associées dans la moitié des cas, mais sont nettement plus faibles dans trois cas (dSIGN 98, dSIGN 91, dSIGN 59). A l'inverse, les brasures secondaires sont plus dures que les alliages parents pour trois d'entre elles (585, 650, LFWG) et moins dur pour une seule d'entre elle (615). Les deux alliages Ni-Cr (Pisces Plus et 4All) ainsi que le W présentent des microduretés équivalentes pour l'alliage parent qu'ils constituent dans les deux types d'échantillons B1 et B2, mais aussi que leur

brasure primaires et secondaires respectives. Cela garantit une bonne homogénéité des duretés tout au long de l'infrastructure intégrant les deux types de brasures primaire et secondaire.

On observe également que le même alliage ou la même brasure peut présenter différentes valeurs de dureté selon le type d'assemblage dans l'échantillon concerné.

6.4. Synthèse des observations métallographiques des brasures.

Parmi les échantillons étudiés, plusieurs types de défauts internes peuvent être identifiés. Il peut ainsi s'agir de microretassures, parfois très nombreuses dans certaines situations. Dans d'autres cas, le brasage de deux parties d'un même alliage parent a pu donner lieu à des défauts plus importants tels que des porosités pouvant être attribuées à des gaz emprisonnés lors de la solidification ou à des manques d'alimentation (malvenues) par l'alliage en fusion. Certains de ces défauts sont susceptibles d'altérer la résistance mécanique de l'infrastructure d'autant plus qu'ils sont en pratique difficilement détectables lors du contrôle qualité d'une infrastructure puisqu'ils sont internes à la structure coulée.

Les aspects structuraux des différents alliages étudiés sont très variables. Certains d'entre eux sont monophasés et d'autres multiphasés. Pour ce dernier cas, la deuxième phase peut être intergranulaire (Lodestar) ou interdendritique (Pisces Plus), elle peut présenter un aspect de précipités sphériques de répartition homogène (dSIGN 98), ou se découvrir à la fois sous une forme intergranulaire eutectique et de fines particules dispersées dans la matrice, probablement formées lors d'un stade de précipitation solide.

A l'instar des alliages parents, les alliages constitutifs des brasures peuvent également présenter parfois différentes phases qui peuvent être discriminées lors de leur observation au MEB en mode BSE. Les cycles thermiques suivant ou précédant l'étape de brasage, de même que la procédure de brasage elle-même diffèrent en fonction du type d'alliage et d'étude réalisée. Cela peut conduire à différentes microstructures pour une même composition d'alliages parent ou de brasure, et se traduire par différentes valeurs de dureté, voir même de propriétés mécaniques d'un point de vue général.

L'alliage dSIGN 98 est plus dur au sein de l'échantillon B1 (avec sa brasure primaire) qu'au sein de l'échantillon B2 (avec sa brasure secondaire). Cela peut s'expliquer par la présence de plus de précipités gris dans le premier échantillon par rapport au second. d'aspect cubique. Dans d'autres cas (dSIGN91, Aquarius Hard, W, dSIGN59), les valeurs de dureté sont quasi égales entre les deux types d'échantillon brasé pour un même alliage, de même que leur microstructure qui est très semblable. L'alliage Lodestar qui présente une phase intergranulaire grise nettement moins importante dans l'échantillon de brasure primaires ne présente pas néanmoins de différence de dureté significative avec l'échantillon où il est brasé en secondaires. La brasure primaire HGPKF 1015 Y est selon les résultats obtenus plus dure lorsqu'elle est associée avec l'alliage Hard que lorsqu'elle est associée avec dSIGN98, malgré leur microstructure similaires. La présence de microretassures dans la brasure primaire SHFWC avec le dSIGN 91 au lieu de la phase intergranulaire observée avec le dSIGN 59 conduit à une diminution

de la dureté mesurée. Pour les brasures primaires HFWC et Super Solder, c'est dans le premier cas la présence de précipités et dans le second une différence de répartition entre les phases grise et blanche entrelacées qui conduisent à une dureté plus élevée pour les alliages Lodestar et Pisces Plus comparé respectivement aux échantillons W et 4All. Pour l'alliage de brasure secondaire qui est employé pour plusieurs alliages parents (dSIGN 91, Lodestar and dSIGN 59), les valeurs de dureté sont différentes mais il est difficile d'expliquer cela par les observations de microstructure.

Les procédures de brasage appliquées aux alliages impliquent une interdiffusion susceptible de se poursuivre durant les cycles suivant. Cela conduit à des bords diffus (cas des brasures primaires) ou plus délimités (cas des brasures secondaires). L'importance de la zone de diffusion peut être évaluée par une étude métallographique puisqu'elle est bien visible au MEB ainsi que par la détermination des profils de concentration des éléments à l'aide de la microsonde. Si cette zone de transition est très bien déterminée entre l'alliage parent et sa brasure secondaire, elle n'est pas tout de même pas trop étendue pour les brasures primaires et la composition originale de la brasure existe toujours dans toutes les situations entre les deux pièces d'alliage parent. Ainsi, l'infrastructure d'une prothèse de grande étendue peut être considérée comme une succession de plusieurs alliages distincts : [(alliage parent-brasure primaires-alliage parent)_x--brasure secondaire-- (alliage parent-brasures primaires-alliage parent)_x]. Cela implique que les caractéristiques mécaniques ne devraient pas être homogènes tout au long de l'infrastructure complète. Cela peut concerner également d'autres propriétés comme la résistance en corrosion avec un risque particulier de détérioration locale de l'infrastructure en contact avec la salive dans les conditions du milieu buccal, en particulier par corrosion galvanique entre l'alliage parent et la brasure secondaire puisque tout deux sont exposés au milieu salivaire.

7. ASPECT METALLOGRAPHIQUES DES SOUDURES LASER

A toute fin comparative, des soudures laser sont réalisées pour chaque alliage parent selon les conditions décrites dans les détails expérimentaux. Comme pour les brasures primaires, les soudures sont donc réalisées entre deux plaquettes d'alliages de 5 x 10 x 1mm³ séparée d'un espace de 0,2 mm, avec un alliage d'apport spécifique dont la nature est plus ou moins différente de celle de l'alliage parent. Les traitements thermiques sont alors appliqués à l'ensemble de ces assemblages métallurgiques qui ont été ensuite enrobés et préparés comme les échantillons de brasures pour donner lieu aux échantillons enrobés nommés « échantillons L » que nous avons observés au MEB et sur lesquels des profils d'analyse quantitatives ont été conduits à l'aide de la microsonde.

La soudure laser implique par définition la fusion ponctuelle de l'alliage parent, à la différence du procédé de brasage dans lequel l'alliage parent n'est pas porté à sa température de fusion. Dans ce

dernier cas la liaison métallurgique s'établit comme nous l'avons vu par interdiffusion des éléments constitutifs de l'alliage parent dans la brasure et inversement.

Les observations métallographiques distinguent différentes situations. Nous observons ainsi un premier groupe où la zone de soudure ne peut être clairement distinguée du reste de l'alliage parent car les compositions des deux alliages sont extrêmement proches. C'est le cas de l'Aquarius Hard soudé avec l'alliage d'apport Laser Ceramic Yellow (Au, Pt, Pd), et aussi particulièrement le cas du dSIGN 98 soudée avec un fil d'apport Laser Ceramic Yellow PdF dont la composition est très proche de la sienne (85,9% Au et 12,1% Pt pour dSIGN 98 et 85,1% Au ; 12,1% Pt pour le métal d'apport) et l'intervalle de fusion strictement identique. Dans ce cas il semble y avoir fusion et mélange de l'alliage parent et de celui d'apport pour combler le joint de soudure qui est alors constitué d'un nouvel alliage de composition toujours identique à la composition de l'alliage parent. On retrouve ainsi tout au long de l'échantillon cité en exemple la microstructure observée précédemment pour le dSIGN 98, c'est-à-dire une matrice claire et des précipités plus sombres uniformément répartis. L'analyse quantitative du profil de concentration des éléments de la zone concernée confirme cette hypothèse puisqu'elle ne met pas en évidence de modification notable des compositions à l'exception de très légères variations ponctuelles. Les deux alliages ayant de fait les mêmes intervalles de fusion et le joint de soudure étant suffisamment étroit, on ne note pas de défauts métallurgiques lié au refroidissement (figure 4.32). On retrouve ces mêmes observations pour les échantillons Lodestar et W pour lesquels il est également quasi impossible de distinguer la zone soudée sur l'échantillon « L » correspondant. Ces deux alliages sont soudés avec un alliage d'apport Laser Ceramic White de base Au (50%), Pd (24,4%) Ag (21,5%). La structure est d'ailleurs particulièrement homogène pour le Lodestar de base Au-Pd et qui ne contient pourtant pas d'argent. Elle l'est également pour le W qui en contient 15,5% (Au 54%, Pd 26,4%, Ag 15,5%) mais dont l'échantillon présente quelques porosités probablement dues à un refroidissement hétérogène n'ayant pas permis le complet remplissage de l'espace par le mélange des deux alliages (parent et d'apport) en fusion avant solidification.

On suppose ainsi que pour ces trois alliages on a constitution d'un joint métallurgique par fusion et mélange homogène de l'alliage parent et d'apport pour former un alliage dont la composition et la microstructure est quasi identique où très proche de celle de l'alliage parent.

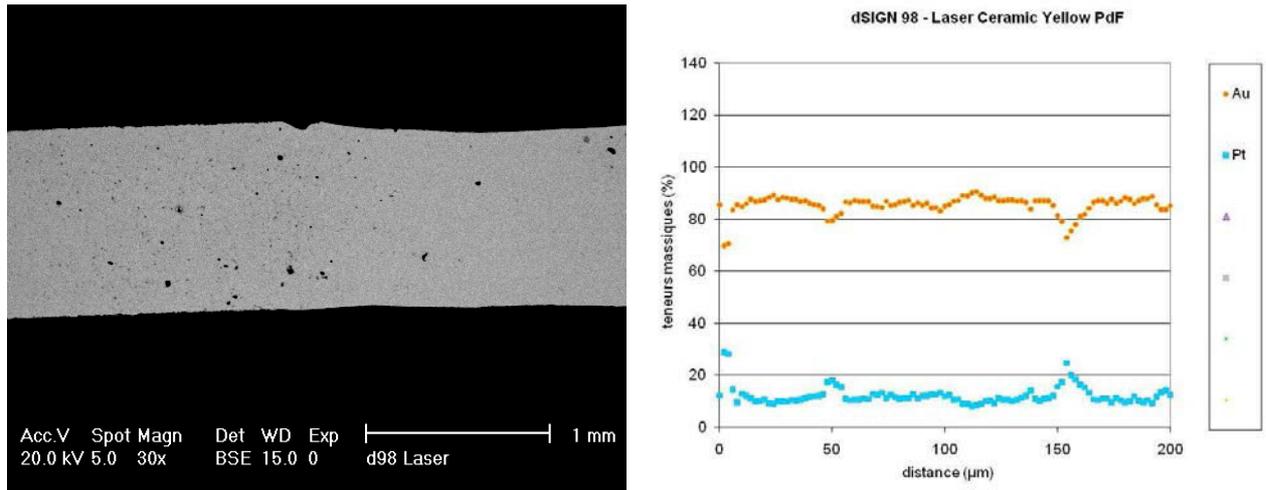


Figure 4.32 : micrographie et profil de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent dSIGN 98 et sa soudure laser.

La deuxième catégorie concerne des échantillons où on peut distinguer une microstructure un peu différente au niveau du joint métallurgique par rapport à l'alliage parent. C'est par exemple le cas du dSIGN 91 (Au-Pd-In) soudé avec l'apport de Laser Ceramic White ((Au-Pd-Ag-In) illustré par la figure 4.33. On remarque pour cet alliage qui présente à l'état brut une microstructure de couleur plus claire Au-Pd avec des précipités des tailles hétérogènes un peu plus riche en palladium que la matrice. On observe ici dans la zone de soudure outre des microporosités probablement dues au refroidissement lors du processus de soudure une structure un peu différente de l'alliage parent avec une impression de regroupement des précipités. Le profil microsonde confirme ici la constitution d'un nouvel alliage comme précédemment, mélange de l'alliage parent et de l'alliage d'apport dont la composition diffère davantage de l'alliage parent que précédemment, notamment par la présence d'argent qui tend à être apporté par l'alliage d'apport et qui tend à diminuer progressivement au fur et à mesure que l'on s'éloigne du centre de la soudure.

L'aspect est encore différent pour l'alliage dSIGN 59 (Pd-Ag) soudé avec Laser Ceramic Yellow (Au-Pd-Ag) en apport et dont la composition diffère encore davantage de l'alliage parent.

Ici on a l'impression que la liaison métallurgique s'est faite au centre de l'échantillon par fusion et mélange de l'alliage parent et de l'alliage d'apport provoquant une sorte d'effondrement de l'alliage parent vers le centre du joint de soudure dont la partie la plus externe a été comblée par un mélange d'alliage beaucoup plus riche en or (et donc apparaissant plus blanc sur les images en BSE) soit plus proche de la composition de l'alliage d'apport.

On remarque par ailleurs de plus nombreux défauts métallurgiques tels que des porosités et des fissures probablement dues là encore à un refroidissement moins contrôlé ou moins homogène des différents alliages nouvellement créés. Les deux profils réalisés à la microsonde en périphérie et au centre de l'échantillon argumentent cette hypothèse.

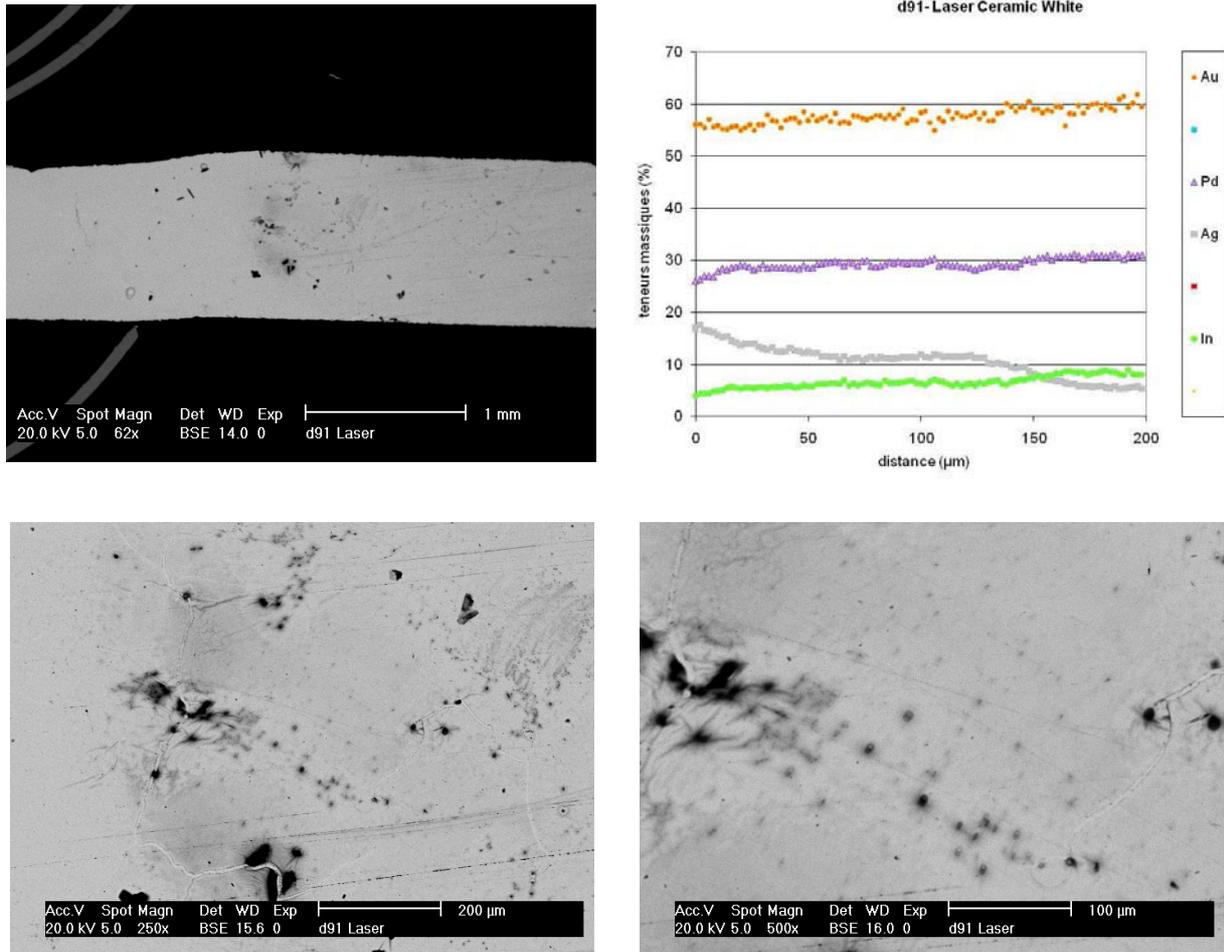


Figure 4.33 : micrographie et profil de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent dSIGN 91 et sa soudure laser.

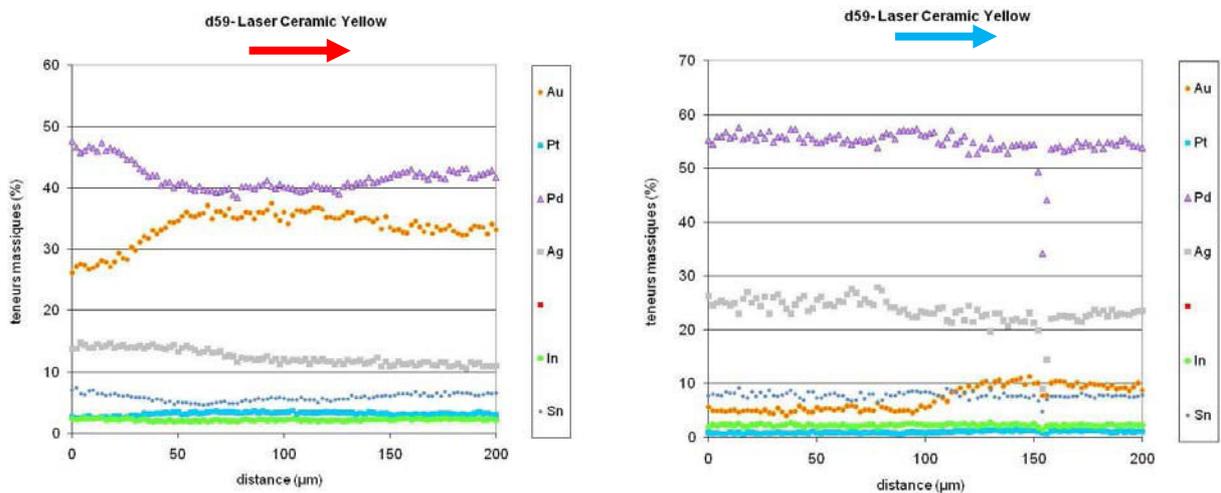
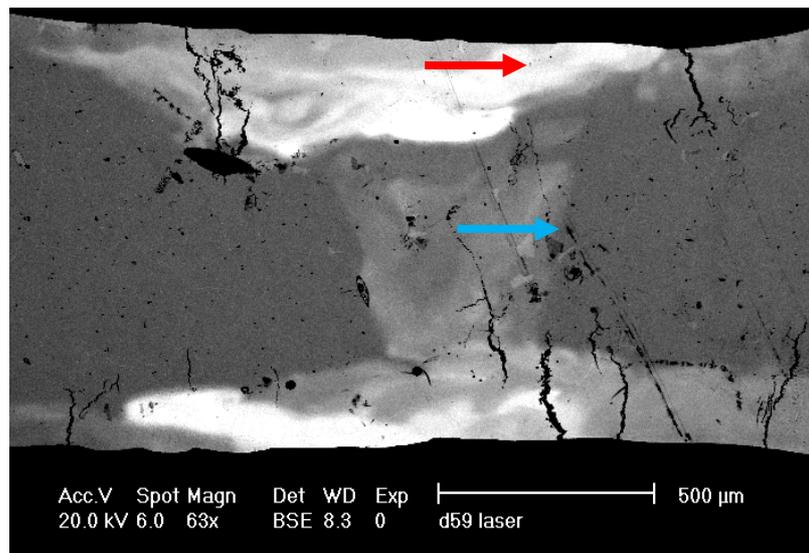


Figure 4.34 : micrographie et profil de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent dSIGN 59 et sa soudure laser.

Pour les alliages Ni-Cr, la composition de l'alliage parent et de celui d'apport (Laser Ceramic White Au-Pd-Ag) est encore bien plus différente. Pourtant le processus de soudure laser implique nécessairement une fusion de l'alliage d'apport bien sûr mais aussi de l'alliage parent avec constitution d'un nouvel alliage mélange des deux parties pour constituer le joint de soudure. On observe ainsi dans le joint de soudure sur l'exemple du Pisces Plus avec la soudure d'apport Laser Ceramic White, une structure clairement biphasée née du mélange de l'alliage parent et du métal d'apport (la structure de cette même soudure réalisée avec le dSIGN 91 n'étant pas la même). Cette structure hétérogène multiphasée donne lieu à un profil à la microsonde très discontinue en fonction des phases successivement intéressées par l'analyse.

On remarque par ailleurs là encore des fissures et/ou porosités susceptibles, comme celles identifiées pour certaines brasures secondaires, d'affaiblir mécaniquement la structure.

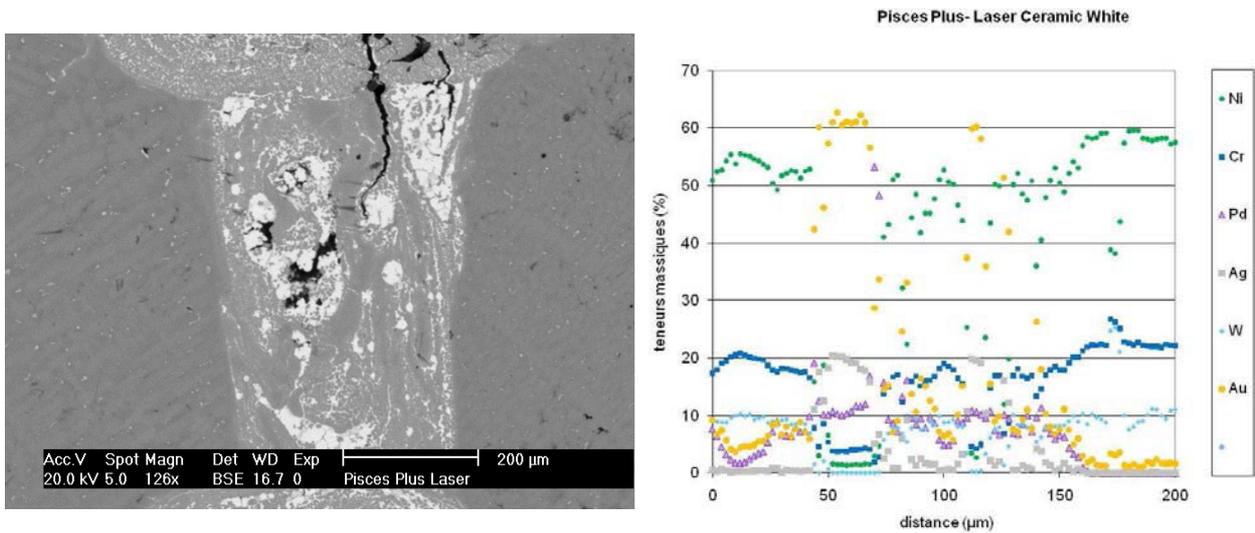


Figure 4.35 : micrographie et profil de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent dSIGN 59 et sa soudure laser.

Ainsi la soudure laser, qui implique la fusion ponctuelle de la partie d'alliage parent la bordant, donne généralement lieu à la constitution d'un voire de plusieurs nouveaux alliages au sein du joint métallurgique qui, en fonction de la différence de composition de la soudure d'apport et de l'alliage parent peut être soit quasi identique soit très différent de ce dernier tant au niveau de la composition que de la microstructure. Des analyses quantitatives et qualitatives ponctuelles de la composition de ces différentes zones que nous n'avons pas pu conduire devraient fournir des renseignements intéressants complétant ces observations.

On note par ailleurs que la fusion d'une partie de l'alliage parent et sa solidification n'aboutit pas systématiquement à un ensemble alliage parent soudure plus homogène et susceptible d'être mécaniquement plus résistant que les brasures compte tenu du fait que des défauts métallurgiques de types porosités susceptibles d'affaiblir mécaniquement la structure sont observés dans certaines de ces soudures. Là encore, une étude mécanique comparative apporterait des renseignements complémentaires.

8. CONCLUSION

Les alliages, leurs brasures et/ou leurs soudures correspondantes présentent des microstructures et des propriétés spécifiques qui conduisent lorsqu'ils sont assemblées à une infrastructure dont les caractéristiques et les propriétés peuvent varier selon que l'on considère la zone d'alliage parent où le voisinage d'une zone d'assemblage (brasure ou soudure).

Les intervalles de fusion des alliages parents sont naturellement supérieurs à ceux des brasures primaires eux même supérieurs à ceux des brasures secondaires. Les courbes ATD obtenues montrent que la fusion et la solidification se fait généralement de manière complexe et progressive. On observe notamment deux phénomènes endothermiques et exothermiques pour les alliages dont la microstructure après solidification est biphasée alors et un seul de chacun de ces phénomènes lorsque l'alliage est principalement monophasé.

Les microstructures des alliages et des brasures solidifiés observés au MEB révèlent selon les cas différents défauts métallurgique qui peuvent être des microretassures ou des porosités dont le nombre et la répartition varient selon les cas. La présence de ces défauts métallurgiques révèle la difficulté de contrôler parfaitement les procédés de mise en œuvre et d'assemblage des alliages et ils constituent des zones de faiblesse potentielles dans la structure prothétique.

Par ailleurs les traitements thermiques correspondants à l'étape d'oxydation puis aux différents cycles de cuisson de la céramique que subissent les infrastructures prothétique ont peu ou pas d'effet très significatif sur les microstructures ou même sur les valeurs de dureté.

Concernant les modes d'assemblage, toutes les brasures montrent l'établissement d'une véritable zone d'interdiffusion où des éléments issus de l'alliage parent ou de la brasure ont diffusé d'une structure vers l'autre selon un gradient de concentration. Cette zone est logiquement plus étendue dans le cas des brasures primaires réalisée à une température plus élevée que les brasures secondaires. Les soudures laser aboutissent quant à elle à souvent une structure qui beaucoup plus homogène avec une véritable fusion de l'alliage parent et de l'alliage d'apport. Cela n'est toutefois pas systématique et des défauts métallurgiques sont également présents dans les soudures laser.

Chapitre 5

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES PARENTS ET DES BRASURES SECONDAIRES

Les prothèses fixées en service sont soumises à de très nombreuses contraintes d'ordre mécanique bien sûr, mais également liées à l'environnement dans lequel elles se trouvent. Des éventuels dommages dus aux phénomènes de corrosion susceptibles de se produire à la surface des alliages exposés au milieu buccal, où la salive joue un rôle d'électrolyte, peuvent altérer la santé de ces derniers. Le but de l'étude des comportements électrochimiques des alliages est donc d'évaluer la résistance en corrosion de ceux qui sont susceptibles d'être exposés à ce milieu, c'est à dire les brasures secondaires (nécessairement exposées) et l'alliage parent qui peut y être exposé soit au sein de la brasure primaire, soit à un autre endroit de la prothèse (bandeau métallique au niveau du collet des dents par exemple). Par contre les brasures primaires de correction sont, nous l'avons déjà vu, entièrement recouvertes de céramique qui les isole et les protège ainsi de l'environnement buccal. Ce milieu pouvant être extrêmement variable d'un individu à l'autre, plusieurs électrolytes approchant plus ou moins précisément la nature et les caractéristiques de la salive humaine sont employés au sein de l'étude. De même, chaque alliage parent et sa brasure secondaire qui peuvent y être exposés simultanément sont étudiés seuls ou associés lors des mesures de couplages galvaniques. Les différentes données électrochimiques recueillies sont analysées et interprétées successivement pour les différents types d'électrolyte, du plus simple au plus complexe : NaCl 9g/L (à pH libre et pH= 7,4), salive AFNOR à pH = 7,4, salive de Fusayama modifiée à pH = 2,3. Par ailleurs, l'influence du solvant et des conditions d'aération sont également étudiés expérimentalement pour en comprendre l'influence sur les résultats précédemment observés.

Lexique des abréviations employées dans la présentation des résultats

E_{ocp} : potentiel à l'abandon (ocp étant choisi en référence au terme anglais « open circuit potential »)

E_{corr} : potentiel de corrosion

I_{corr} : densité du courant de corrosion

R_p : résistance de polarisation

PC : polarisation cyclique

ECS : Electrode au Calomel Saturé

ENH : Electrode Normale à l'Hydrogène

1. COMPORTEMENTS DANS LA SOLUTION DE NaCl A 9g/L

Toutes les données présentées sont mesurées selon les conditions décrites au paragraphe 5 du chapitre 3 pour deux solutions de NaCl à 9g/L à pH=6,6 (libre) et à pH=7,4 (ajusté par ajout de NaOH). L'influence de cette variation de pH qui différencie les deux types d'électrolytes de cette étude est discutée à la fin de ce sous-chapitre.

1.1. Comportement électrochimique de la solution

L'influence électrochimique de la solution de NaCl 9g/L (pH=7,4) est préalablement étudiée à l'aide d'une électrode de travail en platine identique à la contre-électrode avec le même montage et dans les mêmes conditions expérimentales que pour la caractérisation électrochimique des alliages et brasures secondaires. Le graphique de la figure 5.1 révèle une faible décroissance du **potentiel à l'abandon** dans les premières minutes de l'expérimentation pour se stabiliser autour de +200mV/ENH, c'est-à-dire bien sûr dans le domaine d'immunité du platine.

Le second graphique montre la **courbe de polarisation cyclique** de l'électrode de platine depuis le domaine cathodique ($E_{ocp} - 150\text{mV}$, *i.e.* environ +30 mV/ENH) jusqu'au domaine anodique (environ +1500 mV/ENH), puis redescend à la valeur initiale du potentiel dans le domaine cathodique. Le potentiel E_{ocp} dans la première partie de la courbe (potentiel croissant) se situe autour de +180 mV/ENH alors qu'il est de 450 mV/ENH dans la seconde partie de la courbe (potentiel décroissant). La partie de potentiel croissant de la courbe anodique présente une accélération de l'augmentation de la densité de courant (bien qu'il reste faible) peut correspondre à l'oxydation du platine Pt puis en $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ puis $\text{Pt}^{\text{IV}}\text{O}_2$, suivi par l'oxydation du solvant autour de 0.5V au dessus du potentiel de O_2/OH^- . Le potentiel à $E(I=0)$ obtenu sur la première partie de la courbe correspond à l'équilibre de O_2/OH^- ($\text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 2\text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{OH}^-$), ce qui est confirmé par les valeurs des coefficients de Tafel $\beta_a \approx \beta_c$ nettement plus faible que +118mV/dec. (calculées selon la méthode de Tafel). La valeur du potentiel $E(I=0)$ dans la partie à potentiel décroissant qui est plus haute que la précédente mesurée dans la partie à potentiel croissant pourrait correspondre à l'équilibre $\text{Pt}^{\text{II}}(\text{OH})_2/\text{Pt}^0$, dont le potentiel est en effet proche.

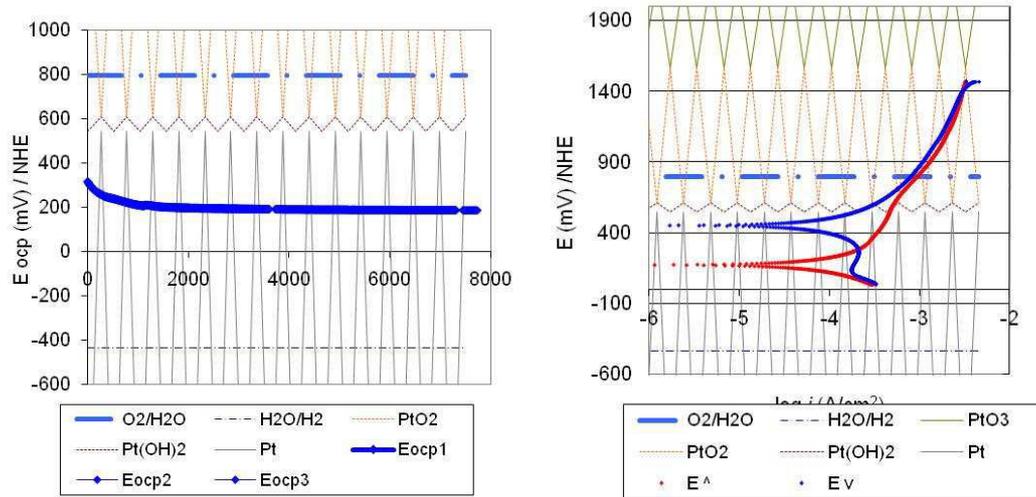


Figure 5.1 : suivi du potentiel à l'abandon d'une électrode de Pt et polarisation cyclique du Pt dans une solution de NaCl 9g/L pH= 7,4

1.2. Suivis de potentiel et résistances de polarisation

Les potentiels à l'abandon des différents alliages et brasures secondaires sont suivis dans les deux solutions concernées pendant les deux heures qui précèdent les polarisations cycliques avec deux mesures de résistance de polarisation à l'issue de chaque heure. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5-1 pour les alliages parents et pour les brasures secondaires.

* Potentiels à l'abandon E_{ocp}

Pour les alliages les plus nobles et toutes les brasures secondaires, les potentiels à l'abandon se maintiennent à un très haut niveau (entre +100 et +400 mV/ENH) et souvent proche ou supérieur de la valeur de +200mV/ENH, c'est-à-dire le potentiel à l'équilibre de la solution. Ces alliages de haute noblesse (HN : dSIGN98, Aquarius Hard, dSIGN91, Lodestar et W) qui ont l'or pour composant principal ont tous un comportement semblable avec un potentiel E_{ocp} très élevé après deux heures. Il se situe dans le domaine d'immunité des principaux éléments nobles de ces deux alliages (or, platine, palladium, argent, gallium), tandis que leurs autres constituants (zinc, étain, indium, gallium, cuivre) se trouveraient à ce potentiel dans un état passivé. Cela signifie que si ces derniers peuvent être concernés par des phénomènes de corrosion, cela se manifesterait pour eux par la formation d'une couche d'oxydes ou d'Hydroxydes solide à leur surface. Cela pourrait se produire pour les alliages biphasés puisque l'analyse de microstructure a montré que les éléments plus légers étaient davantage présents dans les précipités que dans la matrice où ils existent tout de même en solution solide. L'alliage noble dSIGN 59 à base de palladium présente un comportement tout à fait comparable aux précédents puisque son potentiel à l'abandon demeure dans le domaine d'immunité du palladium et de l'argent, ainsi que dans le domaine de passivation de ses autres constituants (Sn, In, et Zn). Cependant son potentiel est légèrement plus bas que celui des alliages HN avec des valeurs de quelques dizaines de millivolts au dessus de 0. Pour les

alliages à base prédominante (PB ; Pisces Plus et 4All), le potentiel E_{ocp} enregistré avant une mesure de polarisation cyclique est dans le domaine de passivation de leurs principaux constituants. Cela concerne tous les constituants du Pisces Plus [$Ni^{II}(OH)_2$, $Cr^{III}(OH)_3$ et WO_3^{VI}] et la plupart de ceux du 4All [$Ni^{II}(OH)_2$ et $Cr^{III}(OH)_3$] à l'exception du molybdène qui peut se trouver dans un état actif à ces conditions de pH et de potentiel (ions MoO_4^{2-}). Les potentiels de ces deux alliages sont sensiblement plus faibles que ceux des alliages précédents et présentent même des valeurs négatives.

Concernant les brasures secondaires, le potentiel à l'abandon mesuré pendant deux heures est dans tous les cas dans le domaine d'immunité de l'or et de l'argent (principaux constituants) avec sensiblement les mêmes valeurs entre les différentes brasures secondaires. Il est également dans le domaine de passivation du gallium, de l'indium et du zinc et semble proche du potentiel d'équilibre entre $Cu^{II}(OH)_2$ et Cu_2O lorsque les alliages contiennent du cuivre. Il est à noter que les potentiels mesurés pour les brasures secondaires sont assez proches de ceux mesurés pour les alliages HN.

* Résistance de polarisation R_p

Les valeurs des Résistances de Polarisation (R_p) peuvent être assez variables en fonction de plusieurs paramètres parmi lesquels la nature des alliages, le moment de l'enregistrement ($t=1h$ ou $t=2h$), la nature de la solution électrolytique et plus particulièrement son pH. Cependant, ces variations ne peuvent être considérées comme très significatives. Cela s'explique par le fait que les courbes expérimentales obtenues avec le logiciel M352 ne sont pas toujours très linéaires d'où la difficulté de calculer une valeur numérique précise de R_p . Par contre, les échelles de valeurs des R_p , toutes supérieures au $k\Omega \times cm^2$, révèlent que tous les alliages étudiés présentent une très grande résistance en corrosion. Toutefois on peut remarquer que les valeurs les plus faibles (inférieures à $10 k\Omega \times cm^2$) sont observées pour les alliages de brasure qui contiennent de l'argent notamment, à l'exception de la brasure .585 dans la solution à $pH=7,4$ qui présente des valeurs de R_p parmi les plus élevées, mais à relativiser avec la difficulté parfois rencontrée de réaliser des calculs précis sur des courbes bruitées. Si les valeurs de R_p sont parfois beaucoup plus élevées dans la solution à $pH=7,4$, naturellement moins acide que celle à $pH=6,6$ (Aquarius Hard, Lodestar...), cela n'est pas toujours le cas (dSIGN 98, dSIGN 98, 4All...). Concernant les alliages, les valeurs de résistance de polarisation calculées ne respectent pas l'ordre de noblesse puisque l'alliage Pisces Plus présente les plus hautes valeurs de résistance après l'alliage Aquarius Hard. Cela peut s'expliquer par le fait que cet alliage peut être déjà passivé au moment de l'expérimentation de résistance de polarisation à $t=1h$ ce qui le rendrait plus résistant à la corrosion.

Ainsi si les différences de valeurs observées entre les alliages ne sont pas toujours faciles à commenter, le fait le plus remarquable est que toutes ces valeurs sont d'un niveau très élevé (supérieur au $k\Omega \times cm^2$).

COMPORTEMENT DANS LA SOLUTION DE NaCl A 9g/L

Tableau 5- I : Valeurs de E_{ocp} et de R_p pour les alliages parents et les brasures secondaires et état des éléments principaux à ces valeurs selon le diagramme de Pourbaix

Alliages	Electrolyte NaCl	E_{ocp} / ENH (mV) at t = ...			R_p (kOhm \times cm ²)	
		0h	1h	2h	at t = 1h	at t = 2h
dSIGN98	pH6,6 9g/L	+210	+130	+130	54	54
		Au ⁰ Pt ⁰ Zn(OH) ₂				
dSIGN98	pH7,4 9g/L	+180	+130	+130	19	17
		Au ⁰ Pt ⁰ Zn(OH) ₂				
Aquarius Hard	pH6,6 9g/L	+330	+350	+350	520	560
		Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃				
Aquarius Hard	pH7,4 9g/L	+280	+370	+390	790	430
		Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ /Pd(OH) ₂ In ₂ O ₃				
dSIGN91	pH6,6 9g/L	+250	+230	+240	23	26
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
dSIGN91	pH7,4 9g/L	+210	+190	+200	11	13
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
Lodestar	pH6,6 9g/L	+280	+250	+250	81	84
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
Lodestar	pH7,4 9g/L	+350	+320	+300	430	380
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
W	pH6,6 9g/L	+300	+270	+240	93	160
		Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄				
W	pH7,4 9g/L	+190	+70	+70	15	15
		Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄				
dSIGN59	pH6,6 9g/L	+40	+21	+16	5	4
		Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂				
dSIGN59	pH7,4 9g/L	+41	+39	+34	10	10
		Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂				
4ALL	pH6,6 9g/L	-78	-74	-86	250	260
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₂ /MoO ₄ ²⁻				
4ALL	pH7,4 9g/L	-62	-46	-52	170	220
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₄ ²⁻				
Pisces Plus	pH6,6 9g/L	-110	+17	+32	350	420
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃				
Pisces Plus	pH7,4 9g/L	-74	+41	+28	660	580
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃				
.585	pH6,6 9g/L	+220	+250	+230	3	3
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
.585	pH7,4 9g/L	+280	+280	+280	770	770
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu(OH) ₂				
.615	pH6,6 9g/L	+260	+180	+160	7	15
		Au ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Cu ₂ O				
.615	pH7,4 9g/L	+280	+280	+270	1	1
		Au ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
.650	pH6,6 9g/L	+310	+300	+300	4	5
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
.650	pH7,4 9g/L	+280	+290	+290	4	4
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
LFWG	pH6,6 9g/L	+170	+60	+100	8	9
		Au ⁰ Ag ⁰ Zn(OH) ₂				
LFWG	pH7,4 9g/L	+280	+280	+270	1	1
		Au ⁰ Ag ⁰ Zn(OH) ₂				

1.3. Polarisation cycliques

Des mesures en polarisation cyclique sont conduites pour tous les alliages et brasures après deux heures de suivi de potentiel pour les deux types de solution considérées.

* Mesures en potentiel croissant

Les mesures enregistrées sur les courbes potentiodynamiques depuis le domaine cathodique nous révèlent dans un premier temps le potentiel de corrosion E_{corr} qui comme nous l'avons déjà évoqué, correspond probablement au potentiel d'équilibre de l'électrolyte lui-même. Ce potentiel est généralement légèrement plus bas que le potentiel à l'abandon E_{ocp} mesuré à l'équilibre à $t=2h$. Il correspond toutefois là encore aux domaines d'immunité de Au, Pt, Pd et Ag, et aux domaines de passivation des autres éléments.

Pour les cinq alliages nobles (HN et N), les courbes sont sensiblement les mêmes pour les deux types de solution. Les alliages de haute noblesse (HN ; dSIGN98, Aquarius Hard, dSIGN91, Lodestar et W) riches en or donnent lieu à des courbes qui se caractérisent donc par un potentiel E_{corr} qui se maintient dans le domaine d'immunité des éléments nobles, et dans le domaine de passivation des autres éléments (Zn ou In). Dans la partie anodique de la courbe, le potentiel s'accroît sans que l'on n'observe de réelle élévation de densité de courant, sauf lorsque le potentiel dépasse celui de la frontière $Au^0/Au^{III}(OH)_3$. En effet, Au peut alors être oxydé, probablement au degré III sous forme d'une couche continue de $Au(OH)_3$. Mais la majeure partie du courant enregistré provient probablement de l'oxydation des chlorures de la solution en Cl_2 , qui se produit également dans cette zone de potentiel. Environ 0,5V au dessus de la frontière O_2/OH^- (c'est à dire au dessus de la ligne d'immunité cinétique de l'eau), l'eau elle-même commence à être oxydé. Ensuite, la partie décroissante de la courbe de polarisation cyclique se caractérise par un nouveau potentiel de corrosion E_{corr} , plus élevé que le premier et qui pourrait correspondre à l'équilibre Au^{III}/Au^0 .

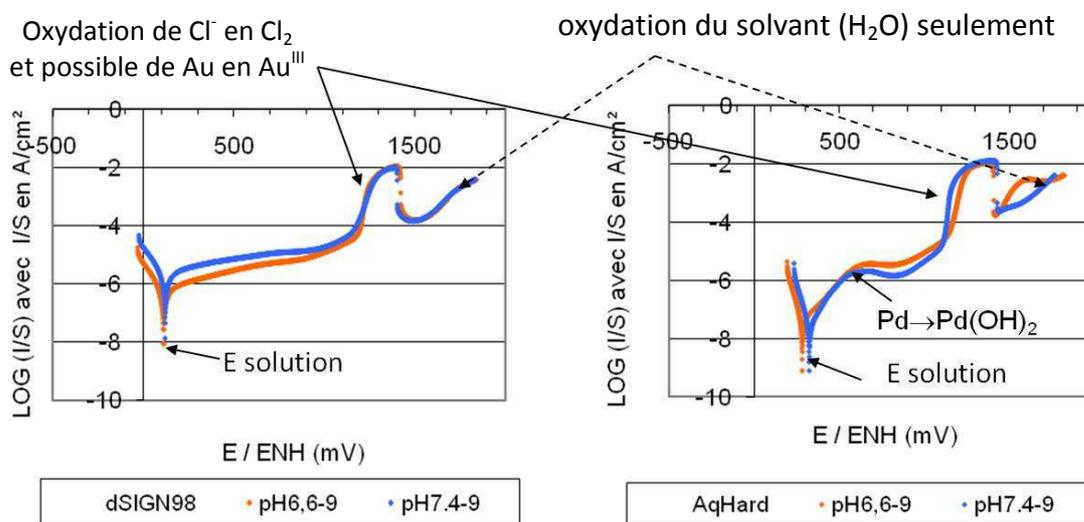


Figure 5.2 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour le dSIGN 98 (à gauche) et Aquarius Hard (à droite)

COMPORTEMENT DANS LA SOLUTION DE NaCl A 9g/L

Oxydation de Cl^- en Cl_2
et possible de Au en Au^{III}

Oxydation du solvant (H_2O) seulement

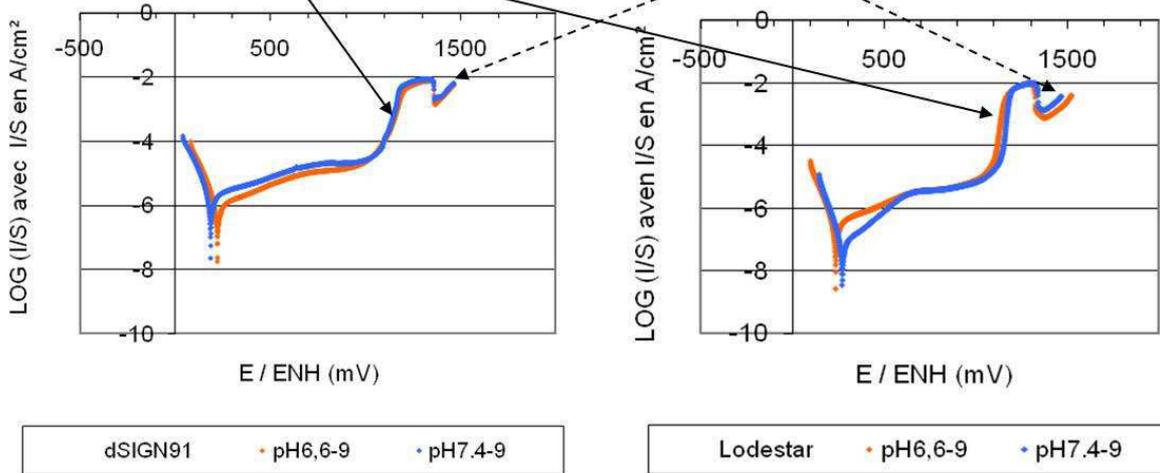


Figure 5.3 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour le dSIGN 91 (à gauche) et Lodestar (à droite)

Oxydation de Cl^- en Cl_2
et possible de Au en Au^{III}

du solvant (H_2O) seulement

Oxydation de Pd en $\text{Pd}(\text{OH})_2$

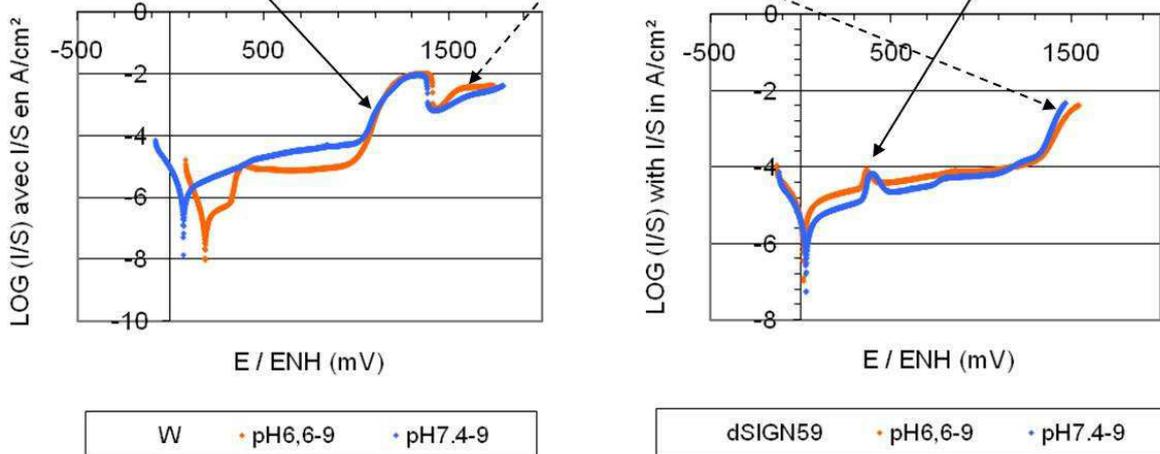


Figure 5.4 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour le W (à gauche) et dSIGN 59 (à droite)

Concernant les deux alliages non nobles de base Ni-Cr, le potentiel de corrosion E_{corr} de la courbe de polarisation est également moins élevé que le potentiel à l'abandon E_{ocp} enregistré à l'issue des deux heures qui précèdent cette expérimentation. On retrouve cependant les éléments au même degré d'oxydation : passivation de Ni, Cr et W mais un stade actif pour Mo (MoO_4^{2-}). Ainsi le potentiel observé sur la courbe du 4All semble correspondre au potentiel à l'équilibre de Mo/ MoO_4^{2-} . Toutefois, il est également possible que ce potentiel puisse correspondre simplement au potentiel de la solution. Les deux alliages semblent en effet déjà passivés avant l'enregistrement de la courbe potentiodynamique et le seul courant anodique qui peut être alors enregistré est celui qui correspondrait à l'oxydation du solvant.

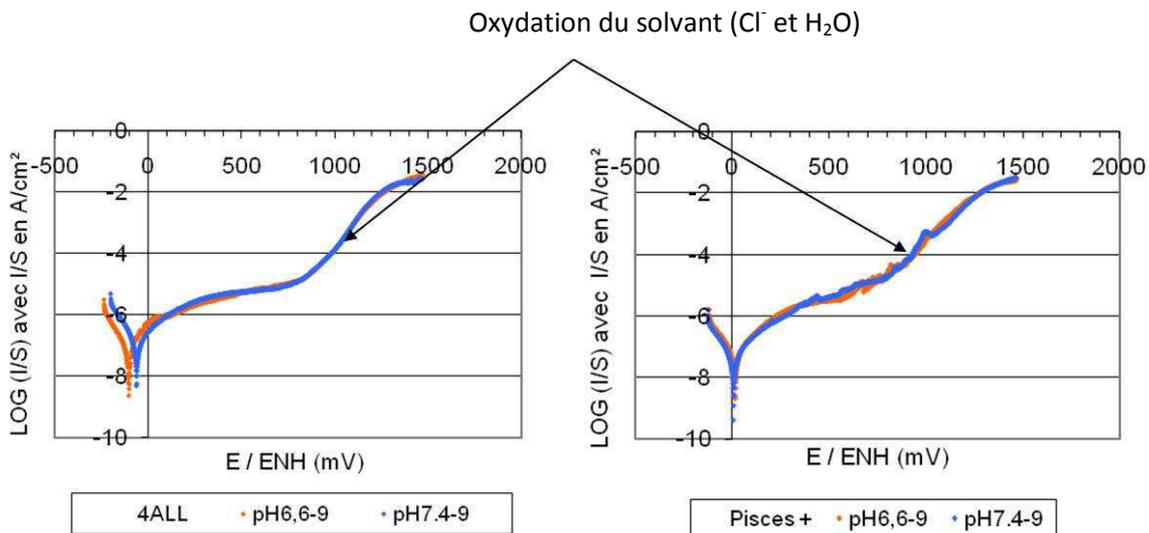


Figure 5.5 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour le 4All (à gauche) et Pisces Plus (à droite)

Les potentiels de corrosion E_{corr} mesurés sur la courbe potentiodynamique pour chacune des brasures secondaires correspond probablement au potentiel de l'électrolyte puisqu'il se situe à la fois dans le domaine d'immunité de l'or et de l'argent, principaux constituants des brasures, mais également dans le domaine de passivation du gallium, de l'indium et du zinc. Là encore, E_{corr} semble être plus bas que le potentiel E_{ocp} mesuré à la fin des deux heures qui précède la polarisation cyclique. Toutefois, dans les trois brasures secondaires où le cuivre est présent, il peut être observé une certaine similitude entre l'équilibre $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ (or $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$ dans certains cas), avec un petit pic anodique suivi d'un plateau de passivation. Il est possible que d'autres éléments constitutifs (base Au ou Ag) peuvent être associés à une courant anodique pour de très hauts potentiels, le plus haut courant anodique étant essentiellement du à l'oxydation du solvant.

Après la polarisation cyclique, le nouveau potentiel de corrosion est souvent proche de celui de l'équilibre $\text{Au}/\text{Au}(\text{OH})_3$.

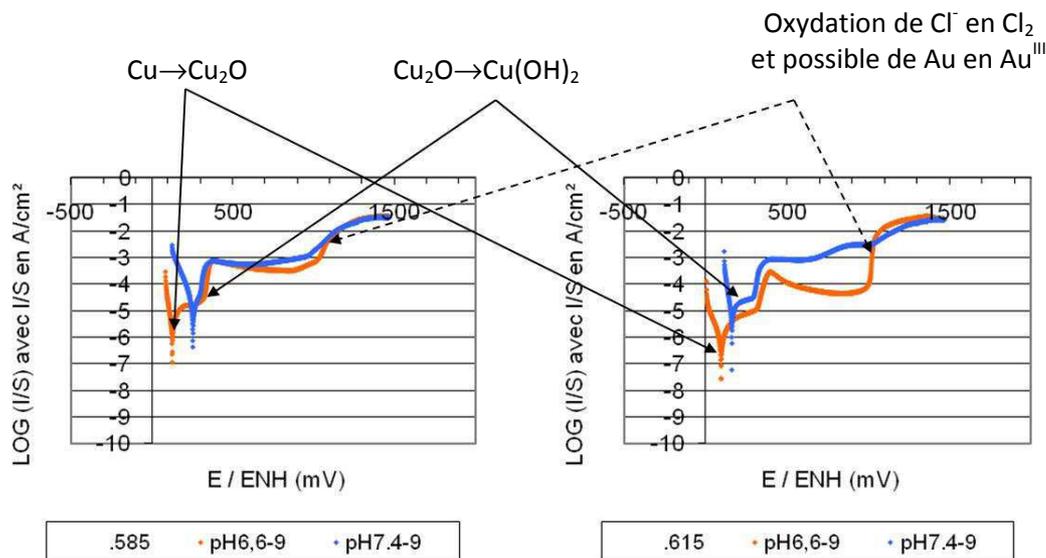


Figure 5.6 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour .585 (à gauche) et .615 (à droite)

COMPORTEMENT DANS LA SOLUTION DE NaCl A 9g/L

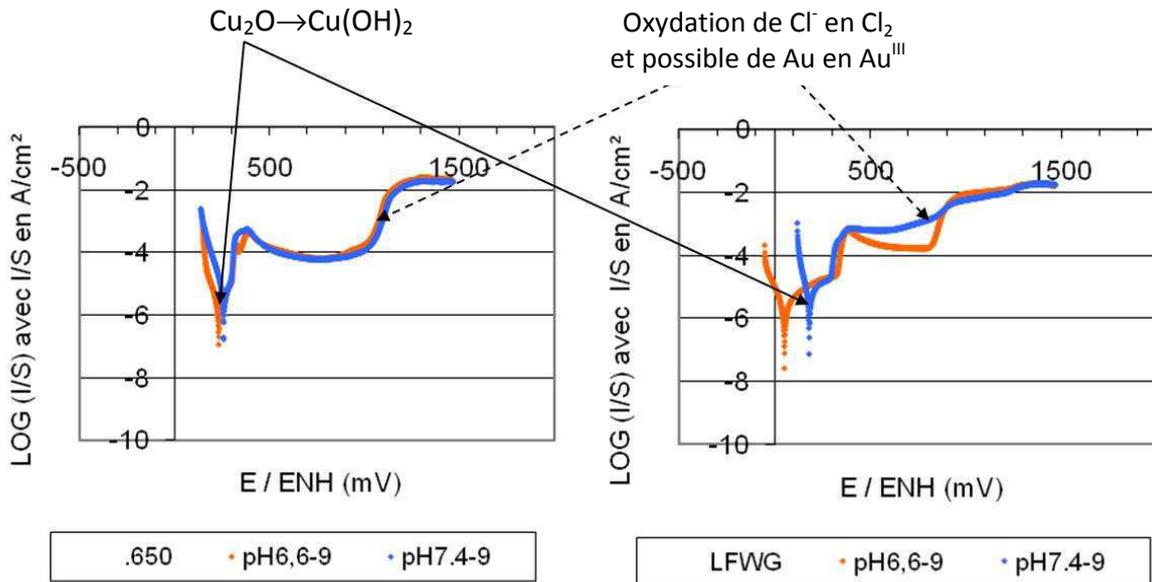


Figure 5.7 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour .650 (à gauche) et LFWG (à droite)

* **Mesures en potentiel décroissant**

Après avoir oxydé tous les éléments en présence durant la partie en potentiel croissant de l'expérimentation potentiodynamique, la partie de la courbe correspondant au potentiel décroissant peut être selon les alliages soit très semblable à la courbe en montée de potentiel soit présenter des différences comme on peut le constater sur les courbes en polarisation cyclique (fig 5.8). Sur ces courbes est notifié l'état électrochimique du principal élément constitutif de l'alliage considéré selon les données de Pourbaix (5.1). On observe toujours un nouveau potentiel de corrosion E_{corr} supérieur à celui observé sur la partie ascendante de la courbe. Pour les alliages HN à très haute teneur en or, (dSIGN98 et Aquarius Hard ; 86%Au), on observe un seul pic dans la partie décroissante de la courbe qui semble correspondre à l'équilibre. On retrouve également un seul pic pour les brasures secondaires qui peut correspondre à l'équilibre de $Au^{III}(OH)_3/Au^0$ mais également de l'oxydation des chlorures en dichlore (la grande majorité du courant) pour les trois brasures les plus riches en or (.650, .615 et .585) et à l'équilibre de Ag_2O/Ag^0 pour LFWG (27%Ag) qui contient moins d'or et davantage d'argent. Par ailleurs, lorsque la teneur en or est moins importante et que le palladium est également présent, la partie décroissante de la courbe présente plusieurs pics qui révèlent la participation de plus d'un élément dans les réactions d'oxydo-réduction qui ont lieu. On observe ainsi pour certains alliages HN d'autres pics qui peuvent se situer soit au dessus de celui de $\{Au(OH)_3/Au\}$ (dSIGN 91, Lodestar, W), ou en dessous de celui-ci (Lodestar seulement). Ces pics peuvent correspondre aux différents équilibres pour le palladium ($Pd^{IV}(OH)_4/Pd^{II}(OH)_2$ et $Pd^{II}(OH)_2 /Pd^0$) dans le cas de l'alliage Lodestar riche en palladium, et aux équilibres du palladium et de l'argent ($Pd^{IV}(OH)_4/Pd^{II}(OH)_2$ and $Ag^{II}O / Ag^I_2O$) pour l'alliage W qui contient ces deux éléments.

CH.5 : ETUDE ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES PARENTS ET DES BRASURES SECONDAIRES

La courbe de l'alliage noble dSIGN 59 (Pd-Ag), ne présente pas de pic complémentaire dans la partie de potentiel décroissant et il en est de même pour les alliages Ni-Cr dont les deux courbes de polarisation sont très simples avec un seul pic en potentiel croissant et un seul pic en potentiel décroissant. Si on observe comme pour les autres alliages un nouveau potentiel de corrosion après polarisation cyclique supérieur au premier pour l'alliage 4All, ce potentiel est quasi identique à celui observé sur la partie ascendante de la courbe pour l'alliage Pisces Plus.

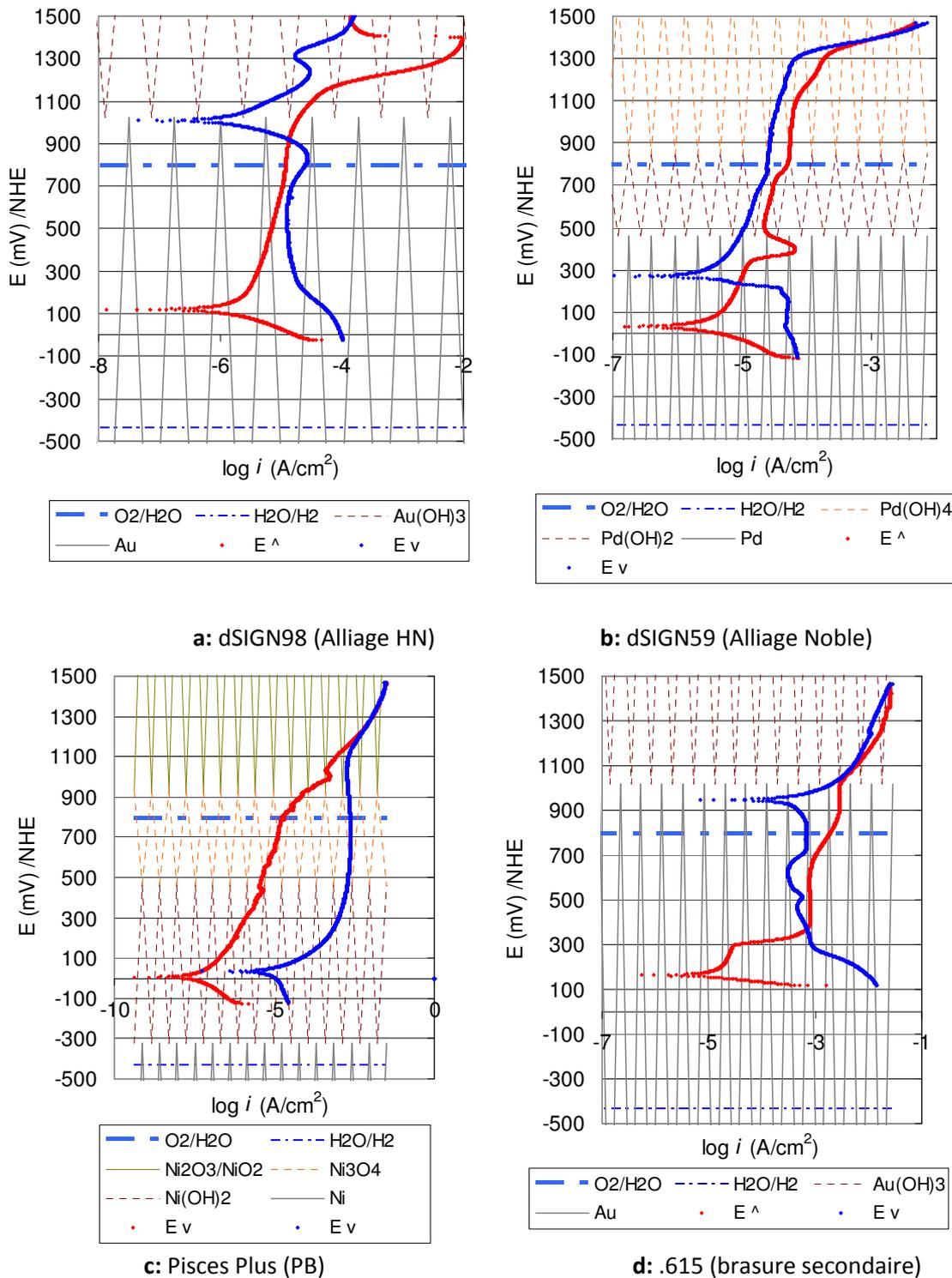


Figure 5.8 : courbes de polarisation cyclique obtenues pour une sélection d'alliages représentative

1.4. Calculs des coefficients de Tafel

Les coefficients de Tafel sont déterminés à partir des courbes potentiodynamiques au voisinage du potentiel E_{corr} , bien que les conditions expérimentales (vitesse de balayage importante) ne soient pas exactement celles habituellement requises pour ce type de calcul. Les résultats de ces calculs sont présentés dans les tableaux 5-II à 5-IV. Toutes les valeurs sont accompagnées des potentiels de corrosion E_{corr} déterminés sur les courbes potentiodynamique en potentiel ascendant (\uparrow) puis descendant (\downarrow). Les calculs de Tafel ont été difficiles à réaliser dans de nombreux cas (car les droites anodiques et cathodiques ne sont pas suffisamment longues) : la condition de linéarité sur une décade de courant n'a été que rarement satisfaite. Ainsi tous les courants de corrosion indiqués doivent être considérés avec prudence comme de simples tendances, et les coefficients cathodiques de Tafel qui ne semblent pas corrects sont notés en italique. Si les valeurs anodiques de Tafel ne sont pas étudiées, les coefficients cathodiques sont abordés dans la mesure où ils permettent l'identification de l'oxydant impliqué dans la réaction cathodique. Lorsque ces valeurs semblent correctes ou en adéquation avec la réduction d'un oxydant présent dans le solvant, ils sont présentés avec une police de caractère normale lorsque l'oxydant semble être H_2O (ou H^+), ou en caractères gras quand l'oxydant probable est le dioxygène dissous.

Les résultats obtenus révèlent que l'oxydant le plus souvent identifié est effectivement le dioxygène dissous (β_c faible), en particulier lorsque le potentiel de corrosion est très haut. Quand ce dernier est plus bas, l'oxydant semble être (H^+) (β_c proche de 120mV/décade)

Tableau 5-II : données déterminées dans les courbes potentiodynamiques (alliages PB)

Alliage	Electrolyte	$E_{corr} \uparrow$ / ENH (mV)	I_{corr} / ENH (nA/cm ²)	$E_{corr} \downarrow$ / ENH (mV)	Béta (mV/décade)	
					β_a	β_c
4ALL	pH6.6 9g/L	-105	136	+189	180	140
		$E_{corr} \uparrow$: Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₂ /MoO ₄ ²⁻ $E_{corr} \downarrow$: Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₂				
	pH7.4 9g/L	-65	185	+207	240	130
		$E_{corr} \uparrow$: Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₄ ²⁻ $E_{corr} \downarrow$: Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₄ ²⁻				
Pisces Plus	pH6.6 9g/L	+13	96	-31	210	170
		$E_{corr} \uparrow$: Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃ $E_{corr} \downarrow$: Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃				
	pH7.4 9g/L	+6	91	+34	250	170
		$E_{corr} \uparrow$: Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃ $E_{corr} \downarrow$: Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃				

Tableau 5-III : données déterminées dans les courbes potentiodynamiques (alliages nobles)

Alliage	Electrolyte	$E_{corr} \uparrow$ / ENH (mV)	I_{corr} / ENH (nA/cm ²)	$E_{corr} \downarrow$ / ENH (mV)	Béta (mV/décade)	
					β_a	β_c
dSIGN98	pH6.6 9g/L	+114	1077	+993	2290	145
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pt ⁰ Zn(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ PtO ₂ Zn(OH) ₂				
dSIGN98	pH7.4 9g/L	+120	3177	+1009	1290	151
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pt ⁰ Zn(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ PtO ₂ Zn(OH) ₂				
Aquarius Hard	pH6.6 9g/L	+285	55	+1085	230	58
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ PtO ₂ Pd(OH) ₄ In ₂ O ₃				
Aquarius Hard	pH7.4 9g/L	+326	34	+1065.3	127	56
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ PtO ₂ Pd(OH) ₄ In ₂ O ₃				
dSIGN91	pH6.6 9g/L	+224	1172	+1018	540	76
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ Pd(OH) ₄ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
dSIGN91	pH7.4 9g/L	+190	2728	+1017	2170	84
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ Pd(OH) ₄ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
Lodestar	pH6.6 9g/L	+236	372	+591	491	79
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ Pd(OH) ₂ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
Lodestar	pH7.4 9g/L	+273	96	+723	330	66
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ (≈O ₂ /H ₂ O) Pd(OH) ₂ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
W	pH6.6 9g/L	+185	317	+1075	530	82
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ Pd(OH) ₄ Ag ₂ O/AgO In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄				
W	pH7.4 9g/L	+73	2468	+1013	640	108
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ Pd(OH) ₄ Ag ₂ O/AgO In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄				
dSIGN59	pH6.6 9g/L	+13	23066	+277	54	240
		$E_{corr} \uparrow$: Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂				
dSIGN59	pH7.4 9g/L	+31	9040	+269	indéterminé	200
		$E_{corr} \uparrow$: Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂				

Tableau 5-IV : données déterminées dans les courbes potentiodynamiques (brasures secondaires)

Alliage	Electrolyte	$E_{corr} \uparrow$ /ENH (mV)	I_{corr} /ENH (nA/cm ²)	$E_{corr} \downarrow$ /ENH (mV)	Béta (mV/décade)	
					β_a	β_c
.585	pH6.6 9g/L	+124	2667	+886	57	29
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ ≈ Cu ⁰ /Cu ₂ O $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ (≈O ₂ /H ₂ O) Ag ₂ O Ga ₂ O ₃ Cu(OH) ₂				
.615	pH7.4 9g/L	+251	23935	+883	210	61
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ (≈O ₂ /H ₂ O) ≈Ag ₂ O/AgO Ga ₂ O ₃ Cu(OH) ₂				
.650	pH6.6 9g/L	+96	1890	+905	197	101
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Cu ⁰ /Cu ₂ O $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ (≈O ₂ /H ₂ O) Ag ₂ O In ₂ O ₃ Cu(OH) ₂				
.650	pH7.4 9g/L	+164	8258	+947	76	29
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ Ag ₂ O/AgO In ₂ O ₃ Cu(OH) ₂				
.650	pH6.6 9g/L	+236	3729	+1025	140	80
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ Ag ₂ O/AgO Ga ₂ O ₃ Cu(OH) ₂				
.650	pH7.4 9g/L	+256	12471	+1045	indéterminé	70
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ /Au(OH) ₃ Ag ₂ O/AgO/Ag ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃ Cu(OH) ₂				
LFWG	pH6.6 9g/L	+54	3960	+736	290	100
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Ag ⁰ Zn(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ (≈O ₂ /H ₂ O) ≈Ag ⁰ /Ag ₂ O Zn(OH) ₂				
LFWG	pH7.4 9g/L	+182	8839	+730	340	59
		$E_{corr} \uparrow$: Au ⁰ Ag ⁰ Zn(OH) ₂ $E_{corr} \downarrow$: Au ⁰ (≈O ₂ /H ₂ O) Ag ⁰ /Ag ₂ O Zn(OH) ₂				

1.5. Couplages galvaniques

Les courants de corrosion galvanique ont été mesurés dans la solution de NaCl à 9g/L et à pH=7,4 pendant une période de 2 heures pour chaque alliage parent couplé avec sa brasure secondaire correspondante. Durant l'expérimentation sont mesurés à la fois le potentiel commun et le courant échangé entre l'alliage parent et sa brasure secondaire. Deux exemples de courbe sont présentés sur la figure 5.9 tandis que les valeurs moyennes de potentiel ainsi que les courants d'échange sont indiqués pour chaque couplage dans le tableau 5-V.

De manière générale, le courant évolue pendant la période d'immersion avec une montée de potentiel dans un premier temps suivie d'une stabilisation du potentiel. La valeur moyenne retenue est généralement comprise entre les deux valeurs E_{ocp} respectives pour chacun des deux alliages concernés par le couplage. L'échange de courant qui est divisé par la surface anodique, est plus ou moins important, et peut être très proche du micro-ampère par cm². Les valeurs négatives constatées montrent que dans de nombreux cas, c'est l'alliage parent qui joue le rôle d'anode et qui subit donc les

dommages de la corrosion compte tenu du couplage avec sa brasure secondaire. Ces observations sont en général en adéquation avec l'ordre des potentiels de corrosion mesurés dans la première partie des courbes de polarisation cyclique obtenues pour chaque alliage.

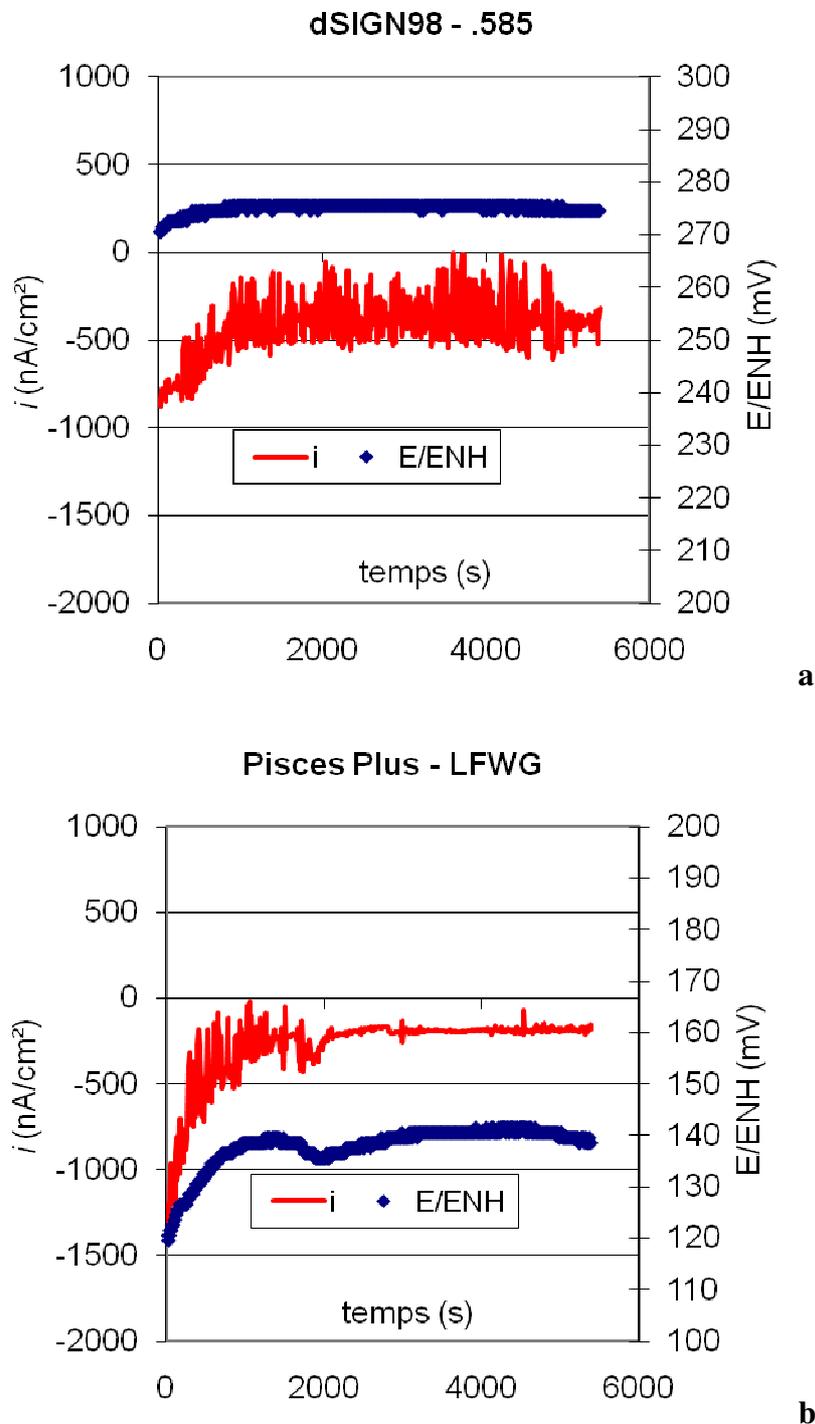


Figure 5.9 : Deux exemples de couplage galvanique (a: alliage HN et b: alliage PB)

Tableau 5-V : Valeurs moyennes du potentiel du couplage et de la densité de courant échangé mesurés pendant 2 heures pour chaque couplage {alliage parent <-> brasure secondaire}

Alliage parent – brasure secondaire	Rapport des surfaces Brasures II ^{aire} / alliage	E (mV)	I/S (nA/cm ²)	Alliage corrodé
dSIGN98 - .585	1,35	+275	-416	dSIGN98
Aquarius Hard - .650	1,43	+282	23	.650
dSIGN91 - 615	1,44	+262	-165	dSIGN91
Lodestar - .615	1,39	+236	-10	Lodestar
W - LFWG	1,67	+152	-1238	W
dSIGN59 - .615	1,46	+54	-2420	dSIGN59
4ALL - LFWG	1,56	+101	-652	4ALL
Pisces Plus - LFWG	1,60	+138	-276	Pisces Plus

1.6. Synthèse et commentaires généraux

Les suivis de potentiel à l'abandon sur une période de deux heures révèlent que les alliages HN, N ainsi que toutes les brasures secondaires se trouvent toujours dans le domaine d'immunité des éléments nobles qui entrent dans leurs compositions respectives. Ainsi la matrice qui contient la plus grande part d'or, de platine, de palladium, et/ou d'argent n'est pas exposée aux phénomènes de corrosion pour ces potentiels. Concernant les autres éléments (Zn, In, Ga, Sn), ceux qui sont présents en solution solide dans la matrice (voir le chapitre sur les microstructures) ne peuvent être directement exposés à la solution. De plus, lorsque ces éléments se concentrent dans des précipités, leur oxydation reste encore très limitée puisque le potentiel à l'abandon est toujours dans le domaine de passivation de ces éléments. Ce même phénomène de passivation protège des dommages liés à la corrosion les alliages PB puisque les potentiels mesurés correspondent aux domaines de passivation de Cu, Ni et W. Ainsi pour les alliages Ni-Cr, un phénomène de corrosion se produit effectivement sur leur surface exposée, mais de manière extrêmement faible et sans dommages puisqu'elle conduit à la formation d'une couche de passivation très fine et très homogène formée d'hydroxydes $\text{Cr}(\text{OH})_3$ et d'oxydes Cr_2O_3 .

Les potentiels mesurés pour tous les alliages les plus nobles sont très élevés et se rapprochent de celui de la solution mesuré à l'aide d'une électrode de travail de platine pur, identique à la contre-électrode. Ainsi les potentiels mesurés par toutes ces électrodes pourraient correspondre au potentiel de la solution fixé par l'équilibre entre l'eau et l'oxygène dissous.

Par ailleurs le cuivre semble jouer un rôle particulier lorsqu'il est présent dans des alliages avec des éléments très nobles (ce qui est le cas des brasures secondaires de l'étude) puisqu'il semble exister une

similitude entre le potentiel à l'abandon mesuré avec ces électrodes et l'équilibre $\text{Cu}_2\text{O}^1/\text{Cu}(\text{OH})_2$. L'alliage noble dSIGN59 (de base Pd-Ag) qui ne contient ni or ni platine, présente un potentiel qui se situe dans le domaine d'immunité de ses principaux constituants et dans le domaine de passivation de ses autres éléments constitutifs. Ce potentiel est naturellement plus bas que celui des alliages HN. Mais les potentiels les plus bas ont été mesurés avec les alliages PB, ce qui peut s'expliquer par le fait qu'aucun élément de leur composition se trouve dans son domaine d'immunité et qu'il sont tous oxydés, mais fort heureusement passivés.

L'influence du pH de la solution évalué avec les deux électrolytes employés (une à pH=7,4 et l'autre à pH=6,6) ne révèle pas de différence très significative pour ce qui concerne les valeurs de potentiel des alliages étudiés.

Les résistances de polarisation qui sont, comme nous l'avons vu, très variables mais toujours de valeurs très élevées confirment que les phénomènes de corrosion si ils existent sont extrêmement limités. Il est ainsi possible que la courbe $I=f(E)$ ne varie seulement qu'avec la concentration de dioxygène dissous et la vitesse d'oxydation de l'eau et de réduction de l'oxygène dissous qui peut dépendre de la nature du substrat (alliage de l'électrode)

Les polarisations cycliques précisent les différences de comportement électrochimique entre les alliages. Elles révèlent surtout que les alliages les plus nobles ne subissent pas de corrosion pour des valeurs de potentiel qui ne sont pas extrêmement élevées. Ainsi l'oxydation de l'or et des autres éléments très nobles n'est possible que pour de très hauts potentiels où un pic anodique la met en évidence, s'il ne s'agit pas simplement et exclusivement que de l'oxydation des ions Cl^- de la solution. Ce phénomène est rapidement suivi par un plateau de passivation qui correspond alors à l'oxydation du solvant pour ces très hauts potentiels. Les phénomènes de passivation se produisent plus tôt pour l'alliage dSIGN 59 puisque le palladium (principal constituant) s'oxyde et se passive à un potentiel plus bas que les éléments précédents (or et platine). Les alliages à base prédominante sont quant à eux déjà passivés au départ de l'expérimentation potentiodynamique. La corrosion s'en trouve très ralentie et c'est sûrement l'oxydation du solvant est seule responsable du courant anodique mesuré. Les alliages de brasures secondaires présentent un petit pic anodique et un plateau de passivation. Le cuivre contenu dans trois d'entre elles peut jouer un rôle particulier puisqu'il semble fixer le potentiel de corrosion avant la polarisation potentiodynamique. Par ailleurs, l'enrichissement de la solution en dioxygène dissous lors de l'oxydation du solvant soumis aux très hauts potentiels imposés par les paramètres potentiodynamiques présente un potentiel de corrosion E_{corr} dans la partie descendante de la courbe de polarisation cyclique plus élevé que celui de la partie ascendante.

Les expérimentations de corrosion galvanique montrent que souvent l'association alliage-parent/brasure secondaire conduit à la corrosion de l'alliage parent. Toutefois, les valeurs de courant sont faibles et diminuent avec le temps, probablement par appauvrissement de la solution en oxygène dissous, également mis en évidence par la chute de potentiel. Cependant, cette corrosion galvanique possible pourrait être favorisée dans les cas d'enrichissement discontinu ou continu en oxygène comme on peut le supposer en conditions cliniques réelles. Fort heureusement, la brasure, qui constitue la zone plus faible, se comporte en cathode.

Concernant les variabilités des conditions expérimentales, on ne constate pas de différence significative dans le comportement en corrosion des alliages étudiés entre la solution à pH=6,6 et la solution à pH=7,4.

Par ailleurs, une partie des résultats obtenus peut être comparée à d'autres études d'alliages similaires dans le même électrolyte et qui présentent des résultats cohérents. Ainsi les niveaux de potentiels mesurés avec le dSIGN 91, le dSIGN98 et le 4All sont conformes aux résultats présentés par d'autres études sur un alliage Au-Pt (85Au-12Pt), un Au-Pd (62Au-29Pd) et un Ni-Cr-Mo (65Ni-26Cr-6Mo) dans une solution de NaCl (eau, 0.9%NaCl, 37°C) (5.2). Dans la même solution on retrouve des résultats sur un alliage similaire au dSIGN59, de composition très proche 75Pd-6Ag-6Au-6In (5.3) ainsi que des résultats sur le Lodestar avec un alliage étudié de même composition (5.4). Cette dernière étude révèle également que les courbes de polarisation cyclique obtenues pour différents alliages dans différentes solutions présentent également sur leur partie descendante un nouveau potentiel de corrosion $E(I=0)$ systématiquement plus élevé que celui observé sur la partie de la courbe en potentiel croissant. Dans certains cas, l'existence de plusieurs pics dans la partie « potentiel décroissant » a également été observée et interprétée comme caractéristique d'un comportement complexe en corrosion.

5.2 **Manaranche C, Hornberger H.** A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dent Mater* 2007; 23:1428-37.

5.3 **Mueller WD et al** Electrochemical characterisation of dental alloys: its possibilities and limitations. *Anal Bioanal Chem* 2005; 381:1520-25.

5.4 **Sun D et al.** Potentiodynamic polarization study of the in vitro corrosion behavior of 3 high-palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media. *J Prosthet Dent* 2002; 87:86-93.

2. COMPORTEMENTS DANS LA SALIVE ARTIFICIELLE AFNOR A PH=7,40

La salive AFNOR dont le pH est ajusté au pH physiologique de 7,4 constitue un électrolyte plus complexe par rapport aux deux solutions précédentes. Les comportements électrochimiques des alliages et des leur brasures secondaires y sont à nouveau étudiés mais avec des moyens complémentaires.

2.1. Suivis des potentiels à l'abandon

Des mesures de suivi de potentiel à l'abandon E_{ocp} sont réalisées pour l'ensemble des alliages et de leurs brasures secondaires pendant une période de 2 h entrecoupées de la détermination des résistances de polarisation (R_p) après chaque heure. Cette séquence est répétée deux fois, une fois préalablement à une polarisation cyclique et une seconde fois préalablement à une expérimentation de Tafel.

2.1.1. E_{ocp} avant polarisation cyclique.

Les douze alliages peuvent être classés en quatre catégories en considérant les niveaux moyens de leur potentiel à l'abandon et de leur résistance de polarisation. La figure 5.10 illustre cette distinction par un représentant de chaque groupe :

- Le premier groupe concerne le dSIGN 98, le dSIGN 59 et la brasure secondaire LFWG qui se caractérisent à la fois par un potentiel E_{ocp} entre 190 et 250 mV par rapport à ENH, et par une résistance de polarisation R_p entre 35 et 50 $k\Omega \text{ cm}^2$. Le **dSIGN 98** illustre ce groupe sur la figure 5.10.
- Le second groupe qui réunit **Aquarius Hard**, dSIGN 91, Lodestar et W présente un plus haut niveau de potentiel à l'abandon situé entre 240 et 320mV par rapport à ENH, ainsi qu'une valeur moyenne de $R_p \geq 1000 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$.
- Le troisième groupe concerne les trois brasures secondaires riches en or (.650, **.615**, .585). se caractérise toujours par un potentiel élevé E_{ocp} (100 à 200 mV) mais une R_p moyenne entre 7 et 40 $k\Omega \cdot \text{cm}^2$
- Le dernier groupe qui rassemble les alliages les moins nobles (Pisces Plus et 4all) se caractérise par un potentiel E_{ocp} particulièrement bas (entre - 85 and - 10 mV/NHE) mais une R_p relativement haute d'environ 500 $k\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Comme avec les solutions de NaCl à 9%, les potentiels à l'abandon mesurés restent dans le domaine d'immunité des éléments les plus nobles (or, platine, palladium et argent) ainsi que dans le domaine de passivation de la plupart des autres éléments à l'exception du molybdène présent en faible

quantité dans l'alliage 4All et qui devrait se trouver sous forme ionique au potentiel E_{ocp} mesuré pour cet alliage. Pourtant, Meyer et Reclaru (5.5) ont rapporté que des alliages enrichis en molybdène sont plus résistants à la corrosion. L'oxydation de Au, Pt, Ag et de Pd ne peut avoir lieu que pour des valeurs très élevées de potentiel au cours de la polarisation cyclique ce qui peut alors conduire à la formation d'oxydes et d'hydroxydes en suivant des réactions similaires à celles décrites par Leinartas et coll (5.6) pour Au-Pd dans la salive AFNOR.

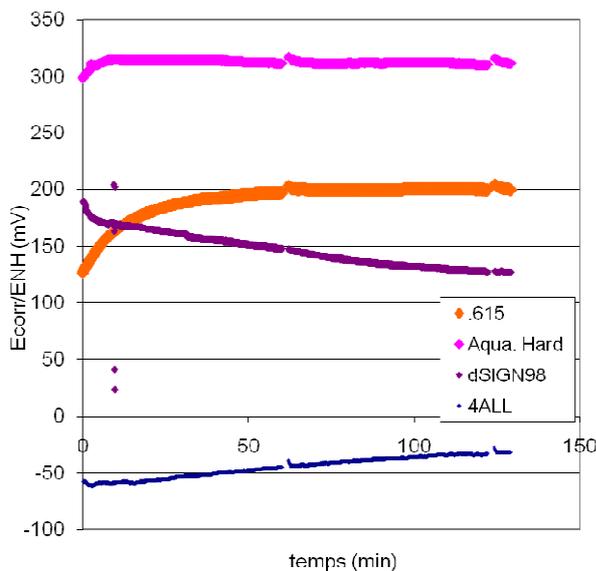


Figure 5.10 : Evolution du potentiel E_{ocp} en fonction du temps pour les 4 types de comportements représentés par un alliage.

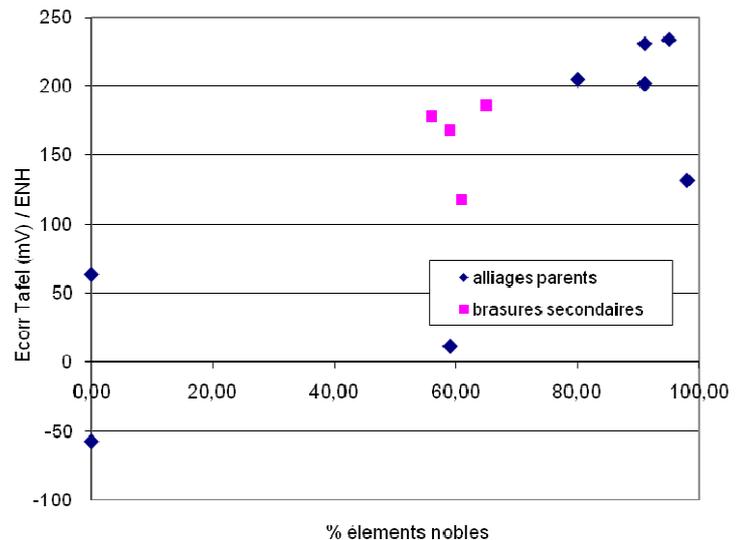


Figure 5.11 E_{corr} à $t=1$ heure pour tous les alliages en fonction de la quantité totale des éléments nobles (Au, Pt and Pd).

Par ailleurs, on ne trouve pas de corrélation évidente entre E_{ocp} et la composition chimique des alliages, notamment pour ce qui concerne leur teneur en éléments nobles (Au-Pt-Pd), comme le montre la figure 5.11. En effet seuls les deux alliages à base prédominante (Ni-Cr) qui ne contiennent aucun élément noble présentent un potentiel beaucoup plus bas que les autres alliages. Parmi ces derniers, il est surprenant de voir que l'alliage le plus riche en éléments nobles présente le potentiel E_{ocp} le plus bas. De plus, il a été montré que ces potentiels à l'abandon peuvent varier de façon significative sur une période de plusieurs heures compte tenu des variations de la concentration en oxygène dissous qui peut influencer la valeur de E_{ocp} au cours d'études en polarisation dans une salive AFNOR (5.7)

5.5 Meyer JM, Reclaru L. Electrochemical determination of the corrosion resistance of noble dental casting alloys. *J Mater Med* 2001; 6: 534-540.
 5.6 Leinartas K et al. Corrosion of Au-Pd-In alloy in simulated physiological solution. *J Appl Electrochem* 2001; 31: 1079-1087
 5.7 Brett CMA, Trandafir F. The corrosion of dental amalgam in artificial salivas: an electrochemical impedance study. *J Electroanal Chem* 2004; 572: 347-354.

2.1.2. Reproductibilité et évolution des potentiels E_{ocp} avec le temps.

L'évolution du potentiel à l'abandon pour chacun des alliages parents et des brasures est abordée à partir des mesures de ce potentiel E_{ocp} effectuées au tout début du cycle expérimental, après une heure de suivi de potentiel (avant une première mesure de R_p) puis à l'issue de deux heures de suivie de potentiel (juste avant la deuxième mesure de R_p). La reproductibilité est quant à elle déterminée en considérant les valeurs enregistrées pendant le cycle de mesure précédant une polarisation cyclique et celles enregistrées pour ce même cycle de mesures appliquées aux mêmes alliages repolisés avant une expérimentation de Tafel.

Les résultats obtenus sont présentés dans l'histogramme de la figure 5.12. On y remarque que dans le cas des alliages les plus nobles (de dSIGN98 à W) c'est pour la toute première mesure que la reproductibilité est la moins bonne. Cet écart matérialisé sur l'histogramme par les barres d'écart-type est maximal pour l'alliage dSIGN 98 (+257mV et +293mV/ENH pour les deux expérimentations respectives). A l'inverse, cet écart est très faible pour l'alliage Aquarius Hard (+293mV et +295mV/ENH). Ensuite (à $t=1H$ et $t=2H$), la reproductibilité devient meilleure au fur et à mesure que les équilibres s'établissent. Cependant, les barres d'écart type (calculées sur seulement deux valeurs) ne permettent pas de caractériser précisément cette évolution pendant ces deux heures. La reproductibilité est par ailleurs très mauvaise pour l'alliage noble dSIGN 59 ainsi que pour l'alliage non noble Pisces Plus et ce pour les trois mesures successives. Elle est un peu meilleure pour l'alliage non noble 4All pour lequel on peut distinguer une élévation constante du potentiel durant les deux heures d'immersion.

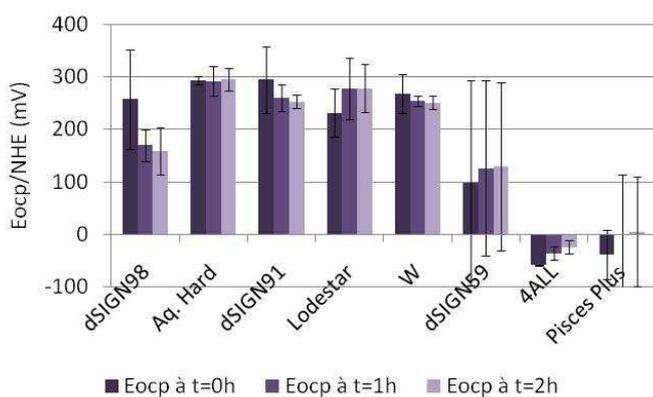


Figure 5.12 : Evolution du potentiel à l'abandon E_{ocp} pendant 2 heures pour les alliages parents (2 séries de mesures)

A l'exception du dSIGN 98 pour lequel E_{ocp} est initialement très haut puis diminue, le potentiel à l'abandon reste très haut (juste en dessous de +300mV/ENH) pour les alliages les plus nobles, en comparaison avec l'alliage noble dSIGN 59 (fluctuations croissantes autour de +100mV/ENH) et des deux alliages à base de Ni-Cr (juste au dessous de 0 mV/ENH).

Concernant les brasures secondaires, la reproductibilité des résultats est bien meilleure (à l'exception de l'alliage .615) et on observe un potentiel qui varie peu pendant ces deux heures. Comme pour les alliages parents les plus nobles, le potentiel de ces alliages pour brasures secondaires est très haut dès le début de l'expérimentation et le reste tout au long de sa durée.

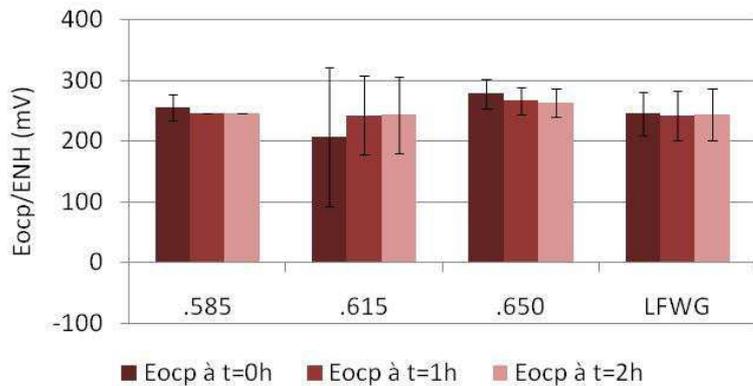


Figure 5.13 : Evolution du potentiel à l'abandon E_{ocp} pendant 2heures pour les brasures secondaires (2 séries de mesures).

2.2. Mesures & évolution des résistances de polarisation

Les valeurs de R_p sont mesurées au cours des suivis de potentiel de 2 heures précédant les expérimentations de Tafel ou de polarisation cyclique. On réalise ainsi pour chaque alliage et pour chaque type d'expérimentation une mesure de résistance de polarisation à t=1 heure et une seconde à t=2 heures. On obtient donc comme pour les valeurs de E_{ocp} deux valeurs de R_p pour les deux moments considérés ce qui permet de calculer un écart type bien que celui-ci ne peut pas être considéré comme significatif puisque résultant de deux valeurs uniquement. On peut toutefois dégager certaines tendances, en particulier pour les alliages parents pour lesquels le faible écart-type révèle une bonne reproductibilité des mesures. Avec plus d' $1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, les valeurs des résistances de polarisation sont extrêmement élevées pour quatre des cinq alliages de haute noblesse (Aquarius Hard, dSIGN 91, Lodestar et W) alors que pour le dSIGN98, la valeur de R_p est seulement de 30 à 50 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ soit du même ordre que pour l'alliage noble dSIGN59. Par contre, il est assez surprenant que constater que pour les deux alliages Ni-Cr, Pisces Plus et 4All, les valeurs de résistance de polarisation sont plus élevées et se situent entre 100 et 200 $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Bien que restant très élevées dans l'absolu, les valeurs de R_p relativement plus faibles pour les alliages dSIGN98 et dSIGN59 peuvent être confrontées à l'hypothèse d'un rôle joué par Zn présent en faible quantité dans la composition de ces deux alliages uniquement. A l'inverse, concernant les plus hautes valeurs enregistrées pour les Ni-Cr, on peut raisonnablement supposer qu'après un temps d'oxydation très bref, une couche de passivation Cr(OH)₃ protège les alliages de la corrosion.

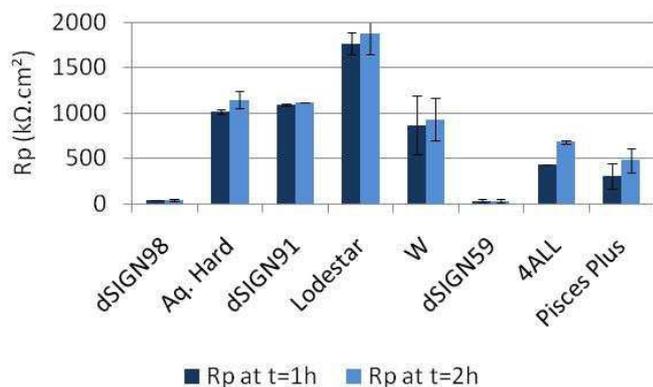


Figure 5.14 : Evolution des résistances de polarisation à t=1h et t=2h pour les alliages parents (2 séries de mesures).

Concernant les brasures secondaires, les valeurs des résistances de polarisation sont plutôt basses par rapport aux alliages les plus résistants puisqu'elles sont du même ordre que pour le dSIGN 98 et le dSIGN59.

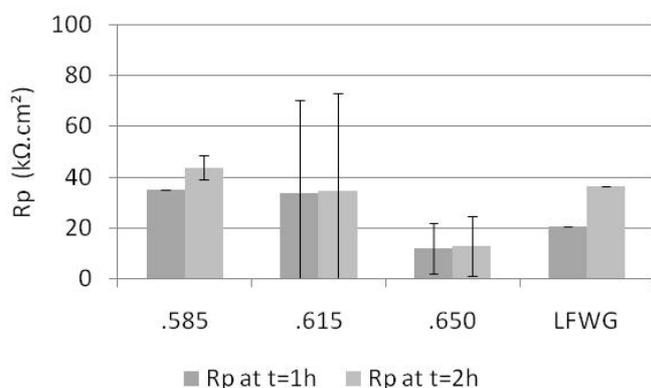


Figure 5.15 : Evolution des résistances de polarisation à t=1h et t=2h pour les brasures secondaires (2 séries de mesures).

2.3. Calculs des courants de corrosion

Les densités de courants de corrosion i_{corr} sont estimées ici à partir des valeurs de résistance de polarisation comme indiqué par l'équation (1) où R_p est la résistance de polarisation mesurée et B est donnée par le résultat de l'équation (2) dans laquelle apparait le coefficient de Tafel. Ces coefficients peuvent être estimés par les équations (3) et (4) dans lesquels F est le nombre de Faraday (96500C/Mol), $T=310K$ (pour $37^\circ C$), $n_a=2$ et $n_c=2$. Ces valeurs des coefficients anodiques et cathodiques de Tafel résultent de la situation dans le diagramme de Pourbaix des valeurs de E_{ocp} mesurées, ce qui permet alors de considérer que les réactions d'oxydation peuvent être soit $M \rightarrow M^{II} + 2.e$ ou $M \rightarrow M^{III} + 3.e$ (anions or oxydes/hydroxydes) et la réaction de réduction serait $O_2 + 2H_2O + 4.e \rightarrow 4.OH^-$.

$$i_{corr} = B / R_p \tag{1}$$

$$B = (\beta_a \times \beta_c) / (2,303 \times (\beta_a + \beta_c)) \tag{2}$$

$$\beta_a = 2,303 \times R \times T / (0,5 \times n_a \times F) \tag{3}$$

$$\beta_c = 2,303 \times R \times T / (0,5 \times n_c \times F) \tag{4}$$

Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés dans la figure 5.16 pour les alliages parents et dans la figure 5.17 pour les brasures secondaires. Comme les valeurs obtenues pour I_{corr} sont extrêmement variables pour les douze alliages, la présentation de ces valeurs sous forme de logarithme décimal est retenue avec prise en compte des valeurs absolues de ces logarithmes. Ainsi, sur les histogrammes, plus la barre est haute et plus la corrosion est faible.

Pour les alliages parents les valeurs de I_{corr} sont extrêmement faibles pour Aquarius Hard, dSIGN91, Lodestar et W avec des valeurs autour de 10^{-8} A.cm⁻², ce qui correspond seulement à quelques nano-ampères par cm². Les courants de corrosion sont aussi très faibles pour les deux alliages Ni-Cr avec des valeurs du même ordre que pour les alliages précédemment cités. Pour l’alliage dSIGN98 (pourtant très riche en or), et le dSIGN59 pour lequel les valeurs sont significativement plus basses, les courants de corrosion calculés demeurent tout de même très bas avec des valeurs de moins de 1μ A. cm⁻². Pour les brasures secondaires, les valeurs se situent autour du micro-ampère par cm², ce qui, là encore, signe d’une très forte résistance à la corrosion.

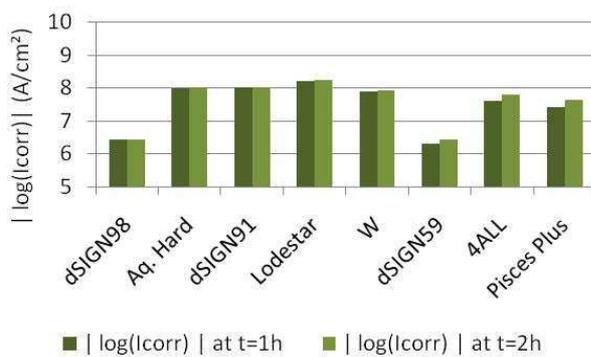


Figure 5.16 : évolution du courant de corrosion pour les alliages parents

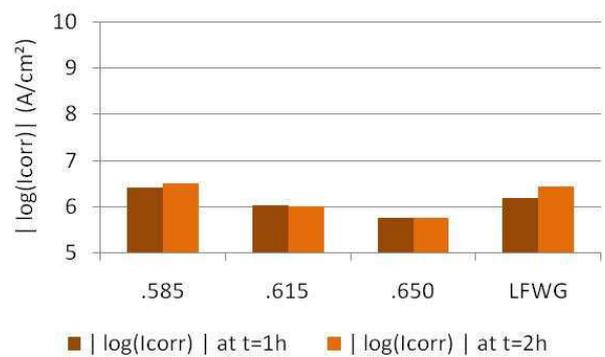


Figure 5.17 : évolution du courant de corrosion pour les brasures secondaires

La très grande résistance à la corrosion des alliages les plus nobles s’explique toujours par le fait que les principaux éléments qui les constituent se trouvent dans leur domaine d’immunité tandis que les autres éléments sont dans un état de passivation. Cela est également vrai pour les alliages non nobles de base Ni-Cr dont les éléments principaux sont également passivés à l’exception du molybdène présent dans l’alliage 4All qui devrait être dissous dans l’électrolyte sous sa forme anionique MoO₄²⁻. Cependant, comme cet élément est partiellement inclus en solution solide dans la matrice et que seule une partie du molybdène est présent dans des précipités il est encore raisonnable de penser qu’après un temps d’oxydation ces grains disparaissent de la surface ou sont entièrement recouverts par la couche de passivation protectrice Cr(OH)₃. Comme pour les Rp à partir desquelles les valeurs de I_{corr} sont calculées, un rôle spécifique joué par Zn pourrait expliquer les valeurs plus élevées et donc une résistance en corrosion relativement moindre pour les alliages dSIGN 98 et dSIGN59.

2.4. Analyse des courbes de polarisation cyclique

Les courbes de polarisation cycliques présentent une ou plusieurs irrégularités dans la partie du potentiel croissant, qui peuvent être facilement corrélées à des phénomènes d'oxydation ou de réoxydation des principaux éléments présents dans les alliages. Deux exemples de ces courbes sont présentés par la figure 5.18 (un alliage parent dSIGN91 et sa brasure secondaire .615).

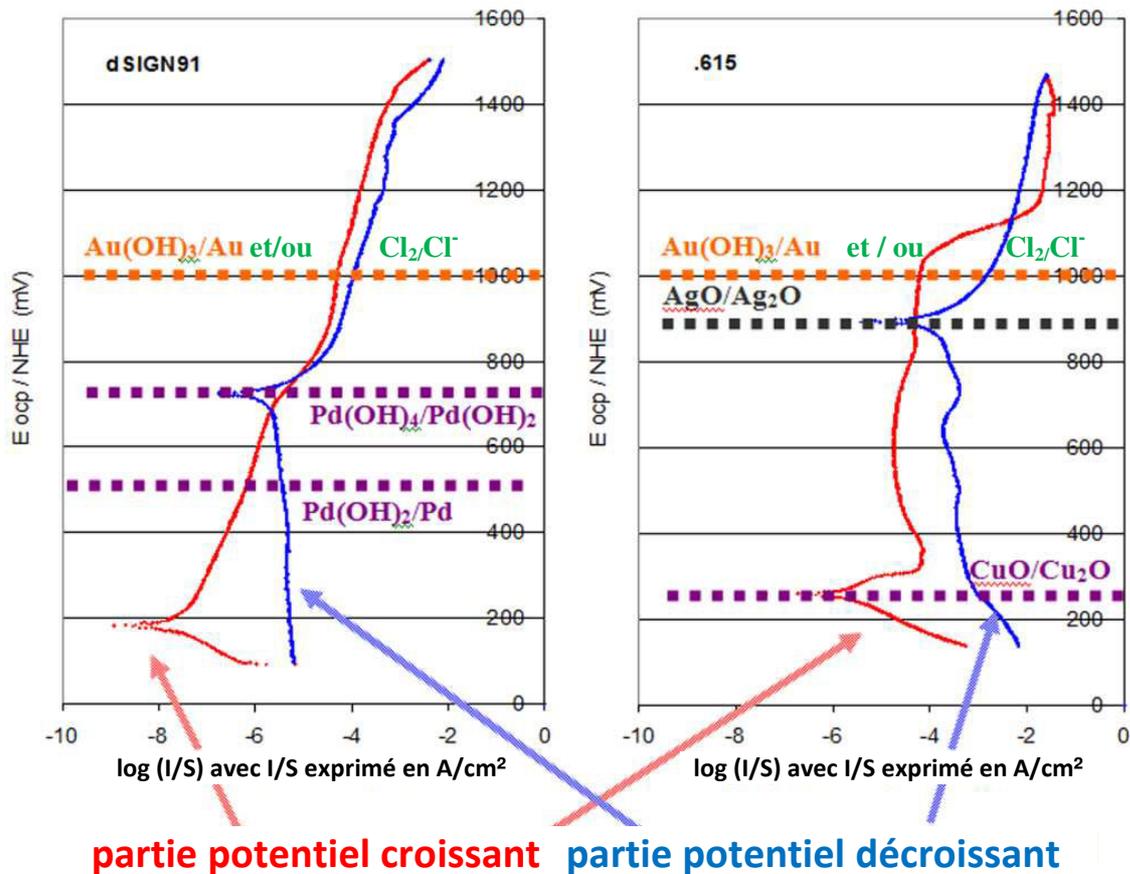


Figure 5.18 : exemples de courbes de polarisation du dSIGN 91 et de sa brasure secondaire .615 et équilibres électrochimiques de leurs constituants principaux selon Pourbaix.

Ainsi, l'oxydation de l'or $Au \rightarrow Au^{III}$ ($Au(OH)_3$) est possible selon les diagrammes de Pourbaix mais sans doute très faible et probablement masquée par d'autres réactions d'oxydation telle que celle des ions Cl^- en Cl_2 sur les courbes de polarisation de dSIGN98, Aquarius Hard, dSIGN91, Lodestar et W. La même chose peut être dite pour l'oxydation du Pt en Pt^{II} ($Pt(OH)_2$) et en Pt^{IV} ($Pt(OH)_4$) qui peut être supposé sur la première partie des courbes de dSIGN98 et Aquarius Hard. Pour les alliages dans lesquels il est présent (Aquarius Hard, Lodestar, dSIGN91 and W) les oxydations successives de Pd (en $Pd^{II}(OH)_2$, $Pd^{IV}(OH)_4$ et $Pd^{VI}O_3$) sont visibles parfois simultanément avec l'oxydation du solvant ($Pd^{IV} \rightarrow Pd^{VI}$ avec

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$) dans l'alliage W. Une oxydation du Pd est clairement semblable à celle existant sur la courbe de l'alliage à base de palladium dSIGN59 (avec un plateau de passivation), sur lesquels les séquences d'oxydation de l'argent ont pu être détectées. L'oxydation de l'Ag en $\text{Ag}^{\text{I}}_2\text{O}$ et $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ paraît aussi observable pour toutes les brasures secondaires, tandis que l'équilibre du cuivre $\text{Cu}^{\text{I}}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ impose le potentiel E_{ocp} de la première partie des courbes des alliages de brasures secondaires dans lesquels le cuivre est présent. Concernant les deux alliages à base prédominante, la ré-oxydation du $\text{Ni}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ en $\text{Ni}^{\text{III}}_2\text{O}_3$ et du $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})_3$ en $\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_4^{2-}$ (ainsi que l'oxydation du solvant) peuvent être observés.

Sur la partie de la courbe en potentiel décroissant, des irrégularités analogues sont également présentes, et le nouveau potentiel de corrosion est, dans la plupart des cas, plus élevé que le potentiel initial. Il correspond parfois à l'équilibre de deux degrés d'oxydation de l'un des principaux éléments ($\text{Pd}(\text{OH})_4/\text{Pd}(\text{OH})_2$, $\text{AgO}/\text{Ag}_2\text{O}$, ...), mais il peut également être dû à l'enrichissement de la solution en oxygène dissous formé par l'oxydation du solvant lors des hautes valeurs de potentiel imposées dans la partie croissante de la courbe de polarisation cyclique. Le potentiel de corrosion E_{ocp} et les degrés d'oxydation des éléments sont présentés dans les tableaux 5.VI et 5.VII pour les potentiels croissants ($E \uparrow$) et pour les potentiels décroissants ($E \downarrow$) imposés lors des expérimentations de polarisation cyclique. Les significations des degrés d'oxydation des éléments selon Pourbaix sont présentées sur le tableau 5.VIII.

On fait toujours les mêmes observations concernant l'état d'oxydation des principaux éléments d'alliages pour les valeurs des potentiels E_{corr} dans le cycle de potentiel croissant et E_{corr} mesuré après polarisation anodique soit sur la partie descendante de la courbe. Les éléments les plus nobles sont toujours dans leur domaine d'immunité et les autres dans un état passivé. On a cité par exemple le cas particulier de l'argent qui se trouve dans un état d'immunité dans la partie ascendante de la courbe et dans un état passivé pour la nouvelle valeur de E_{corr} dans la partie décroissante de la courbe.

Tableau 5-VI : Evolution du potentiel E_{ocp} des brasures sur 2 heures et de E_{corr} soit $E(I=0)$ obtenu sur les deux parties de la courbe de polarisation cyclique ($E \uparrow$ and $E \downarrow$); correspondance avec le diagramme de Pourbaix pour les principaux (tous les potentiels sont indiqués mV et par rapport à ENH); les espèces correspondantes au niveau d'oxydation des éléments sont présentées tableau 5-VIII.

Alliages parents	t = 0	t = 30'	t = 1h	t=1h30'	t = 2h	$E \uparrow$ *	$E \downarrow$ **
dSIGN98	+325	+188	+192	+197	+191	+187	+819
86%Au 12%Pt 2%Zn	Au^0						
	Pt^0	Pt^0	Pt^0	Pt^0	Pt^0	Pt^0	Pt^{IV}
	Zn^{II}						
Aquarius Hard	+288	+266	+273	+278	+281	+220	+727
86%Au 9%Pt 3%Pd 1%In	Au^0						
	Pt^0	Pt^0	Pt^0	Pt^0	Pt^0	Pt^0	Pt^{IV}
	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^{IV}/Pd^{II}
	In^{III}						
dSIGN91	+250	+247	+242	+242	+244	+183	+725
60%Au 31%Pd 8%In-1%Ga	Au^0						
	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^{IV}/Pd^{II}
	$In^{III} Ga^{III}$						
Lodestar	+264	+308	+319	+318	+311	+229	+652
52%Au 39%Pd 9%In-2%Ga	Au^0						
	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^{II}
	$In^{III} Ga^{III}$						
W	+242	+248	+247	+244	+242	+159	+662
54%Au 26%Pd 16%Ag 3%Sn-2%In	Au^0						
	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^{II}
	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^I/Ag^0
	$Sn^{IV} In^{III}$						
dSIGN59	+237	+246	+244	+243	+243	+227	+649
59%Pd 28%Ag 8%Sn 3%In-1%Zn	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^0	Pd^{II}
	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^I
	Sn^{IV}						
	$In^{III} Zn^{II}$						
4ALL	-59	-38	-27	-20	-15	-32	+391
61%Ni 26%Cr 11%Mo	Ni^{II}	Ni^{II}	Ni^{II}	Ni^{II}	Ni^{II}	Ni^{II}	Ni^{III}/Ni^{II}
	Cr^{III}						
	Mo^{VI}						
Pisces Plus	-72	-85	-83	-75	-69	-89	-37
62%Ni 22%Cr 11%W	Ni^{II}						
	Cr^{III}						
	W^{VI}						

*: $E \uparrow$: valeurs de E_{ocp} sur la partie en potentiel croissant de la courbe de polarisation

** : $E \downarrow$: valeurs de E_{ocp} sur la partie en potentiel décroissant de la courbe de polarisation

Tableau 5-VII : Evolution du potentiel E_{ocp} des brasures sur 2 heures et de E_{corr} soit $E(I=0)$ obtenu sur les deux parties de la courbe de polarisation cyclique ($E \uparrow$ and $E \downarrow$); correspondance avec le diagramme de Pourbaix pour les principaux (tous les potentiels sont indiqués mV et par rapport à ENH); les espèces correspondantes au niveau d'oxydation des éléments sont présentées tableau 5-VIII.

Brasures secondaires	t = 0	t = 30'	t = 1h	t=1h30'	t = 2h	$E \uparrow^*$	$E \downarrow^{**}$
.585	+272	+248	+246	+247	+246	+197	+826
59%Au	Au^0						
16%Ag	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^I
18%Cu	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}
7%Ga	Ga^{III}						
.615	+289	/	+289	+289	+289	+258	+895
61%Au	Au^0						
13%Ag	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^{II}/Ag^I
17%Cu	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}
8%In	In^{III}						
.650	+262	+255	+251	+248	+247	+191	+988
65%Au	Au^0	Au^0	Au^0	Au^0	Au^0	Au^0	Au^{III}/Au^0
13%Ag	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^{II}/Ag^I
20%Cu	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}/Cu^I	Cu^{II}
2%Ga	Ga^{III}						
LFWG	+221	+216	+214	+217	+214	+130	+686
56%Au	Au^0						
27%Ag	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^0	Ag^I/Ag^0
16%Zn	Zn^{II}						

*: $E \uparrow$: valeurs de E_{ocp} sur la partie en potentiel croissant de la courbe de polarisation

** : $E \downarrow$: valeurs de E_{ocp} sur la partie en potentiel décroissant de la courbe de polarisation

Tableau 5-VIII : Signification des degrés d'oxydation des éléments selon Pourbaix

État d'oxydation	Degrés d'oxydation	Espèces présumées
Immunité	Au^0, Pt^0, Pd^0, Ag^0	Au, Pt, Pd, Ag
Passivation	Au^{III}	$Au(OH)_3$
	Pt^{IV}	PtO_2
	Pd^{II}	$Pd(OH)_2$
	Ag^I	Ag_2O
	Cu^I	Cu_2O
	Ga^{III}	Ga_2O_3
	In^{III}	In_2O_3
	Ni^{II}	$Ni(OH)_2$
	Sn^{IV}	$Sn(OH)_4$
	W^{VI}	WO_3
	Zn^{II}	$Zn(OH)_2$
	Cr^{III}	$Cr(OH)_3$
	Pd^{IV}	$Pd(OH)_4$
Ag^{II}	AgO	
Cu^{II}	CuO	
Corrosion	Mo^{VI}	MoO_4^{2-}

2.5. Expérimentations de Tafel

Des expérimentations de Tafel sont conduites dans la salive AFNOR pour chaque alliage et brasures secondaires après 2 heures d'immersion et selon les conditions expérimentales précisées dans la partie sur les détails expérimentaux.

Les courbes obtenues avec les valeurs enregistrées sont présentées dans la figure 5.19 qui regroupe en quatre graphiques chaque brasure avec les alliages auxquels elles sont associées. On observe que toutes les brasures secondaires et l'alliage W présentent un pic anodique autour de +300mV/ENH suivi d'un plateau de passivation. On peut remarquer dans ce « regroupement » que tous les alliages concernés contiennent entre 15 et 20% d'argent dans leur composition. Les autres courbes présentent des parties anodiques et cathodiques assez curvilignes et plutôt régulières. A l'inverse, d'autres courbes montrent une partie anodique et cathodique en lignes droites très bien définies comme c'est le cas de dSIGN91 et du Lodestar.

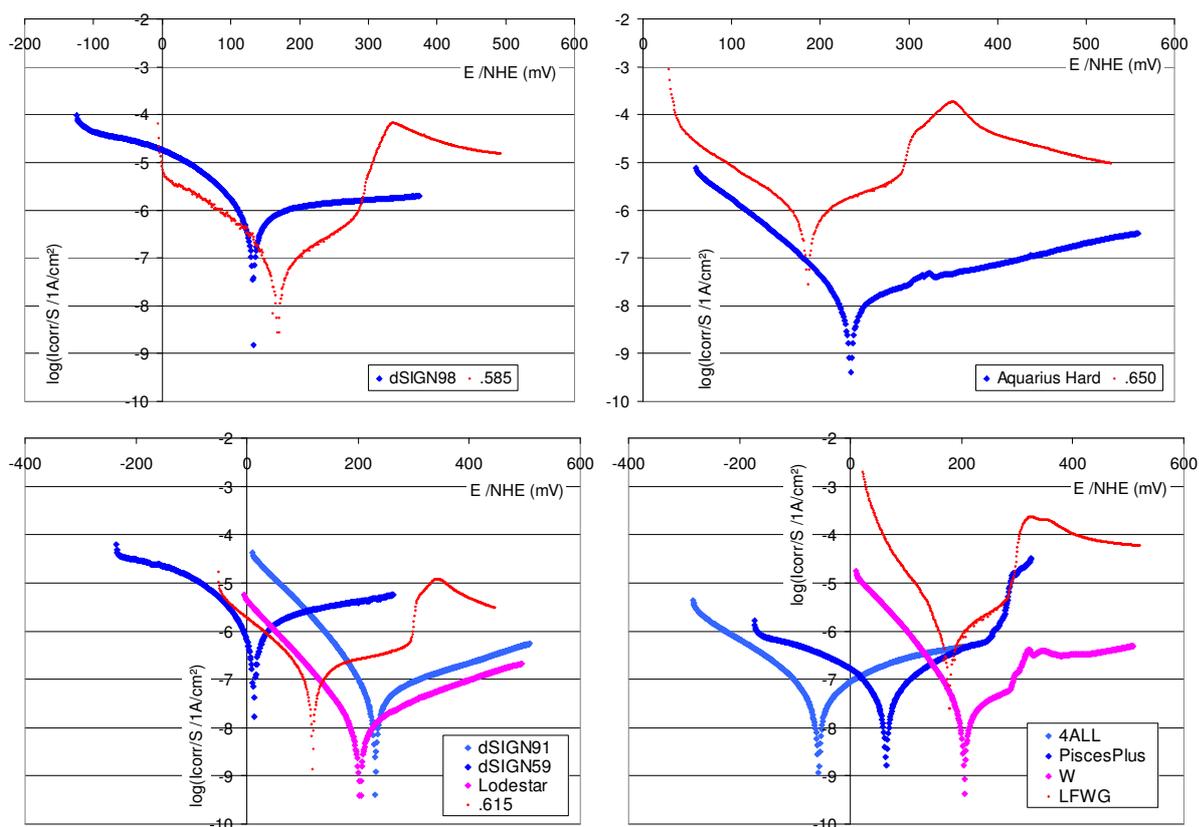


Figure 5.19 : Courbes de Tafel : pour chaque graphe une brasure secondaire et les alliages parents auxquels elle est associée

Les courbes sont exploitées de deux manières complémentaires :

- Tout d'abord à l'aide du logiciel M352, avec détermination du potentiel de corrosion (E_{corr}), des densités des courants de corrosion (I_{corr}), des coefficients de Tafel (β_a et β_c) anodiques et cathodiques
- D'autre part, puisque les parties anodiques et cathodiques ne sont pas clairement définies, une seconde analyse par le calcul est appliquée pour chaque courbe en considérant uniquement la partie cathodique, mieux définie. Ainsi seul le coefficient de Tafel β_c est déterminé tandis que I_{corr} est à nouveau calculé en considérant que le point (I_{corr} , E_{corr}) est l'intersection des droites. Ce coefficient cathodique de Tafel est nommé « β_c courbe » dans le tableau 5.IX qui regroupe tous les résultats de Tafel pour la salive AFNOR.

Ces expérimentations confirment les observations générales issues de l'analyse des courbes de polarisations cycliques. Les potentiels E_{corr} sont plus élevés pour tous les alliages de haute noblesse riches en or (alliages parent ou de brasure), tandis que le Pisces Plus (Ni-Cr-W) est manifestement passivé, et que le dSIGN59 (Pd-Ag) présente le niveau de potentiel le plus faible. Le plus bas potentiel de corrosion est observé pour l'alliage 4All à base de nickel et de chrome et qui contient du molybdène. Cependant, les densités de courants enregistrées ne sont pas systématiquement les plus basses puisque les valeurs de I_{corr} les plus élevées sont enregistrées pour des valeurs intermédiaires de E_{corr} (entre +100 et + 200mV/ENH). En effet, il se dégage des résultats une tendance à avoir des I_{corr} basses pour des potentiels supérieurs à 200mV/ENH (Aquarius Hard, dSIGN91, Lodestar et W) ou plus bas que +100mV/ENH (pour les deux alliages à base prédominante, le Pisces Plus et le 4All). Toutefois, lorsque l'on considère seulement les alliages parents correspondant à une même brasure secondaire, on peut observer que I_{corr} diminue quand E_{corr} augmente. Cela est illustré sur chaque graphe de la figure 5.19 dans lesquels on observe que les courbes se situent de plus en plus bas au fur et à mesure qu'elles se déplacent vers la droite.

Si le coefficient anodique de Tafel varie sur une grande étendue de valeurs, avec parfois même de très hautes valeurs, le coefficient cathodique reste au voisinage d'une soixantaine de mV/décade ce qui suppose que l'oxygène dissous, dont la concentration peut varier, est le principal oxydant. Il se réduirait ainsi en ions OH^- selon la réaction $\{O_2 + 4.e + 2H^+ \leftrightarrow 2 OH^-\}$, probablement souvent au sein d'une double réaction dans un solvant maintenant son équilibre (réduction de l'oxygène et oxydation du solvant simultanément). Cela est clairement le cas des alliages les plus nobles de l'étude, mais cela est moins vrai pour les alliages moins nobles (dSIGN59, 4ALL, Pisces Plus) et les brasures secondaires moins riches en or et en argent (.585, .615). Pour ces dernières, il est possible que le potentiel puisse être suffisamment bas pour permettre un commencement de participation du solvant (H_2O or H^+) dans l'oxydation de l'alliage (coefficient cathodique de Tafel proche de 120mV/décade).

Les différences de potentiels observées au cours des expérimentations de Tafel et de polarisation cyclique supposent qu'il peut exister un échange de courant entre deux alliages de nature différente, en particulier un alliage parent et sa brasure secondaire. Des mesures de courants galvaniques permettent d'explorer cette hypothèse.

Tableau 5-IX Résultats de l'analyse de TAFEL pour tous les alliages (potentiel de corrosion, densité de courant, coefficient anodique et cathodiques de Tafel); détermination de β_c et I_{corr} à partir de la partie cathodique de la courbe de Tafel

Tafel	Qualité de la courbe de Tafel*	$E_{corr}/$ ENH	I_{corr} Tafel cal.	β_a Tafel	β_c Tafel β_c courbe	I_{corr} issus β_c courbe	Domaines de Pourbaix correspondant à E_{corr} pour pH=7.4
		(mV)	(nA/cm ²)	(mV/dec)		(nA/cm ²)	
Alliages parents							
dSIGN98	Très mauvaise	+132	1520	?	100 (86)	833	Au ⁰ , Pt ⁰ , Zn(OH) ₂
A. Hard	bonne	+234	5	279	67 (67)	18	Au ⁰ , Pt ⁰ , Pd ⁰ , In ₂ O ₃
dSIGN91	bonne	+231	53	271	71 (82)	80	Au ⁰ , Pd ⁰ , In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃
Lodestar	bonne	+202	15	242	82 (78)	11	Au ⁰ , Pd ⁰ , In ₂ O ₃ , Ga ₂ O ₃
W	moyenne	+205	34	351	70 (70)	32	Au ⁰ , Pd ⁰ , Ag ⁰ , In ₂ O ₃ , Sn(OH) ₄
dSIGN59	moyenne	+12	2425	957	137 (71)	708	Pd ⁰ , Ag ⁰ , In ₂ O ₃ , Sn(OH) ₂
4ALL	moyenne	-57	78	280	150 (141)	65	Ni(OH) ₂ , Cr(OH) ₃ , MoO ₄ ²⁻
P. Plus	mauvaise	+64	103	214	206 (66)	23	Ni(OH) ₂ , Cr(OH) ₃ , WO ₃
Brasures secondaires							
.585	moyenne	+168	81	134	76 (106)	81	Au ⁰ , Ag ⁰ , Ga ₂ O ₃ , Cu(OH) ₂ /Cu ₂ O
.615	mauvaise	+118	187	221	116 (105)	144	Au ⁰ , Ag ⁰ , In ₂ O ₃ , Cu(OH) ₂ /Cu ₂ O
.650	mauvaise	+186	1341	206	103 (84)	808	Au ⁰ , Ag ⁰ , Ga ₂ O ₃ , Cu(OH) ₂ /Cu ₂ O
LFWG	mauvaise	+178	668	129	54 (65)	1025	Au ⁰ , Ag ⁰ , Zn(OH) ₂

NB : les densités de courant sont exprimées en nA/cm² pour des une meilleure lisibilité des valeurs avec des nombres entiers. La précision des derniers chiffres de la valeur doit donc être considérée avec la réserve nécessaire compte tenu de la très faible densité de courant exprimée (10⁻³ A.cm⁻¹).

2.6. Couplages galvaniques

En considérant simplement les courbes de Tafel présentées précédemment, on peut voir que l'alliage dSIGN 98 pourrait se trouver en situation anodique lorsqu'il est associé à sa brasure secondaire (.585), alors que l'on aurait la situation inverse pour le couple Aquarius Hard-.650. Lorsqu'il est associé avec la brasure .615, les alliages dSIGN91 et Lodestar sembleraient être en situation cathodique alors que l'on aurait la situation inverse pour l'alliage dSIGN59 également associé avec cette même brasure. Sur cette même base de réflexion, les deux alliages à base prédominante devraient se trouver en situation anodique lorsqu'ils sont associés avec la brasure secondaire LFWG, ce qui n'est pas le cas du W également associé à cette brasure.

Les expérimentations par couplage galvanique dans la cellule de corrosion avec le même électrolyte sont menées selon les conditions décrites dans la partie des détails expérimentaux. Chaque alliage est ainsi associé dans la cellule avec sa brasure secondaire pendant une période de 72h durant lesquelles on enregistre le potentiel commun aux deux alliages et le courant échangé. Les figures 5.20 et 5.21 montrent l'évolution du potentiel commun et les échanges de courant pour tous les couplages réalisés. Les deux lignes en pointillés y indiquent les valeurs de E_{corr} séparément enregistrées pour les alliages parents et leurs brasures secondaires au cours des expérimentations de Tafel précédemment réalisées. Les résultats des potentiels initiaux, finaux ainsi que des valeurs moyennes (sur la durée totale de l'expérience) ainsi que les densités de courant sont présentés sur le tableau 5.X et comparées avec la hiérarchie issue des valeurs de E_{corr} obtenues lors des expérimentations de Tafel.

Les potentiels et les courants varient sur une plage plus ou moins importante durant les trois jours de couplage galvanique. Le potentiel commun est compris entre les deux valeurs de E_{corr} déterminées par les expérimentations de Tafel pour 5 cas sur 8, alors qu'il se situe au dessus de cet intervalle pour le couplage (Aquarius Hard/.650) et (Lodestar/.615), et en dessous de cet intervalle pour le couplage (W/LFWG). Les échanges de courant sont généralement négatifs, ce qui signifie que c'est l'alliage parent qui s'oxyde, et une seule fois positif signifiant l'oxydation de la brasure secondaire .615 couplé avec le dSIGN91.

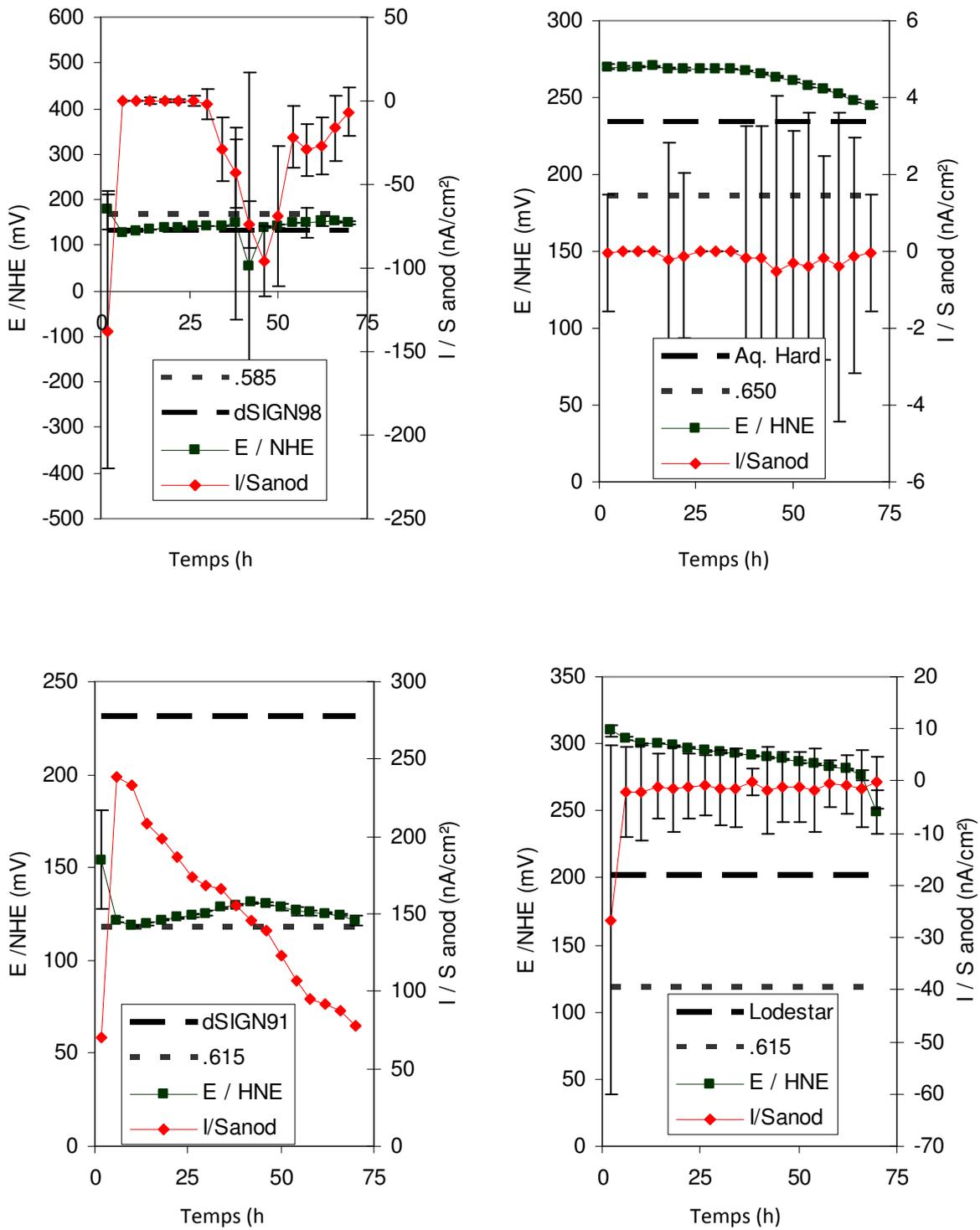


Figure 5.20 : Evolution du potentiel commun et des courants d'échange pour les couples considérés

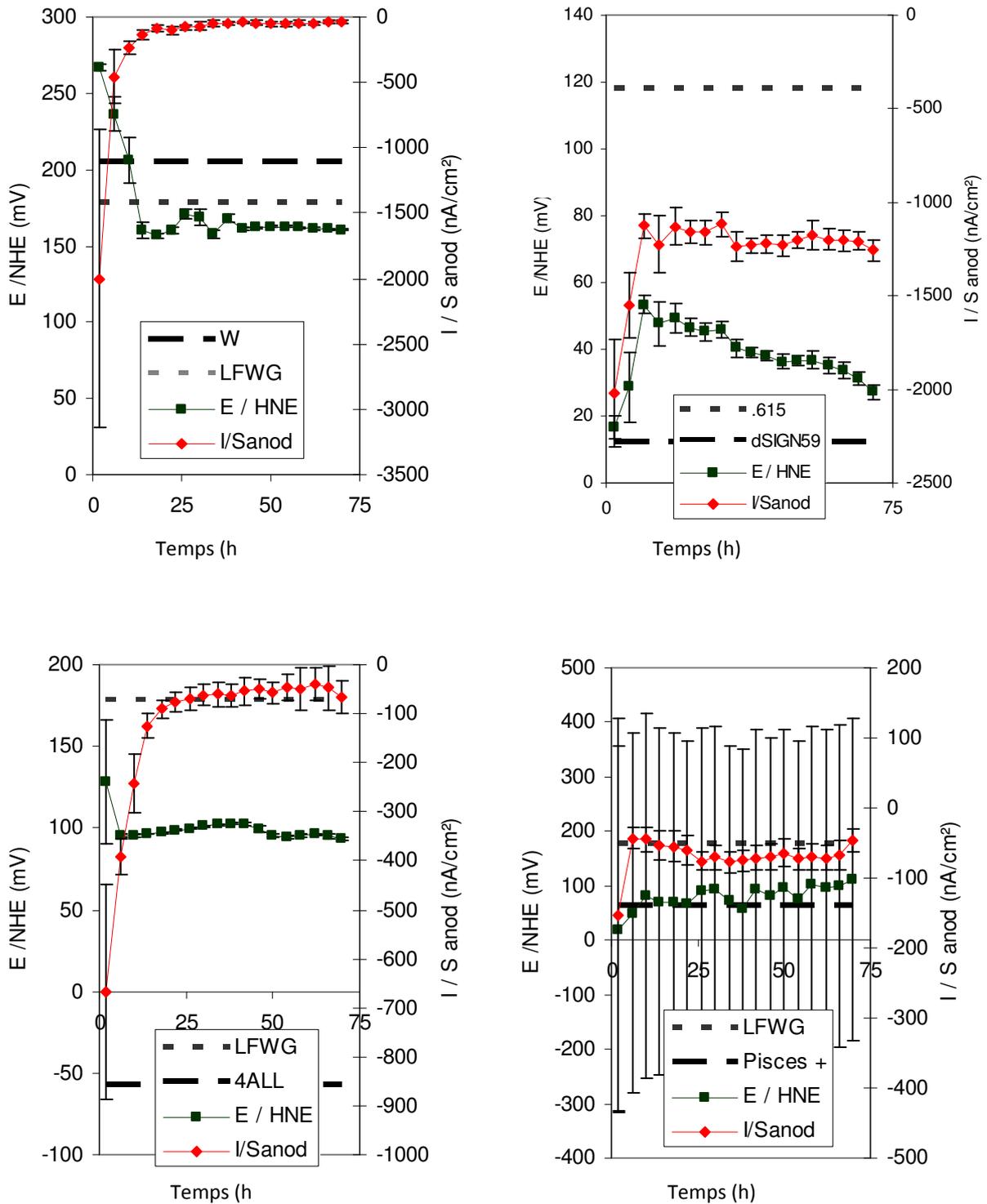


Figure 5.21 : Evolution du potentiel commun et des courants d'échange pour les couples considérés

Dans la plupart des cas, la valeur de l'intensité mesurée est haute au début du couplage, et diminue ensuite rapidement jusqu'à tendre vers zéro (ou se stabiliser à une valeur très basse). Deux exceptions sont à relever : l'Aquarius Hard couplé à la brasure .650 pour lesquels l'échange de courant est négligeable sur toute la durée de la mesure, et le couple dSIGN59/.615 pour lequel un courant

d'échange négatif se stabilise à un niveau non négligeable. Le potentiel du couple Pisces Plus/LFWG est très instable, ce qui est particulièrement mis en évidence par les barres d'écart type calculés pour chaque valeur moyenne de chaque période de 4 heures. Pour 5 couples sur 8, l'alliage qui présentait le potentiel de corrosion le plus bas pendant l'expérimentation de Tafel, est celui qui se trouve en situation anodique (donc de corrosion) lors du couplage galvanique.

Tableau 5-X : Résultats des couplages galvaniques et comparaison avec la hiérarchie des potentiels observés durant les expérimentations de Tafel

Couplage galvanique	E _{corr} pendant exp. Tafel (mV)			corrosion galvanique				
	Alliage parent	Brasure II ^{aire}	Alliage ac pot. le plus faible E	E /ENH (mV)		I (nA/cm ²)		Alliage anodique
				initial	final	initial	final	
dSIGN98 & .585	+132	+168	dSIGN98	+177	+151	-138	-7	dSIGN98
				+139		-31		
A. Hard & .650	+234	+186	.650	+270	+245	-0	-0	Aquarius Hard
				+263		-0		
dSIGN91 & .615	+231	+118	.615	+154	+122	+70	+78	.615
				+127		+148		
Lodestar & .615	+202	+118	.615	+310	+249	-27	-0	Lodestar
				+290		-3		
W & LFWG	+205	+178	LFWG	+267	+161	-1999	-42	W
				+175		-202		
dSIGN59 & .615	+12	+118	dSIGN59	+17	+27	-2024	-1258	dSIGN59
				+38		-1259		
4ALL & LFWG	-57	+178	4ALL	+128	+93	-667	-66	4ALL
				+99		-126		
P. Plus & LFWG	+64	+178	Pisces Plus	+19	+110	-153	-46	Pisces Plus
				+79		-69		

2.7. Commentaires généraux

Comme avec la solution de Na-Cl, les principaux éléments des alliages et des brasures secondaires exposés à la salive artificielle AFNOR se trouvent soit dans leur domaine d'immunité (ce qui est vrai pour les éléments nobles) soit à l'état passivé pour les autres éléments. Ici encore, le molybdène présent dans l'alliage 4All pourrait se trouver sous sa forme ionique dans la solution mais cet élément est d'une part présent en solution solide dans la matrice Ni-Cr de l'alliage et d'autre part en plus forte concentration dans les précipités. Cependant, on peut supposer qu'après un petit temps d'oxydation cet élément ait soit disparu de la surface pour laisser place à la solution solide uniquement, soit, et plus probablement, qu'il se trouve recouvert d'une couche de passivation suffisamment adhérente et homogène pour protéger la surface de l'alliage.

On peut par ailleurs attribuer raisonnablement les variations des différentes mesures enregistrées au rôle joué par le solvant avec en particulier les variations d'oxygène dissous, dans la mesure où les

expérimentations de Tafel suggèrent qu'il est le principal oxydant. La grande résistance en corrosion de tous les alliages est confirmée par leurs valeurs de résistance de polarisation très élevées ; on peut supposer que ceux pour lesquels les valeurs sont un peu plus faibles pourraient subir une action « délétère » jouée par le cuivre et/ou le zinc (cas du dSIGN98 et dSIGN59)

Les valeurs de E_{corr} précisées pour chaque alliage et brasures au cours de ces expérimentations de Tafel supposent que des courants galvaniques sont possibles entre certains alliages et leur brasure secondaire. Les expérimentations de couplage galvanique confirment cette hypothèse mais montrent que pour la majorité des couples ce courant est très faible. De plus le sens du courant mesuré indique que c'est souvent l'alliage parent qui se trouve en solution anodique et serait donc légèrement corrodé (cas de dSIGN59, et des deux alliages PB). Pour le seul cas du couple dSIGN91/.615 ce serait la brasure qui se trouverait en situation de corrosion. Mais il faut prendre en compte que les réactions anodiques et cathodiques au sein du solvant peuvent être localement plus ou moins rapides et conduire à ces échanges de courant mesurés.

L'examen de la surface des électrodes soumises à un courant de corrosion et la mise en évidence des éventuelles espèces métalliques libérées par l'alliage pourraient préciser la compréhension de leur comportement électrochimique. Cette approche complète naturellement l'ensemble des expérimentations déjà réalisées et reconduites pour l'étude des alliages dans la salive de Fusayama modifiée, acidifiée à pH= 2,3

3. COMPORTEMENTS DANS LA SALIVE ARTIFICIELLE DE FUSAYAMA MODIFIEE A PH=2,3

La dernière série d'expérimentations électrochimiques est donc conduite dans la salive de Fusayama modifiée dont le pH est amené à 2,3 par ajout d'acide lactique à 90% pour reproduire les conditions d'acidité que l'on retrouve au contact de la plaque dentaire.

3.1. Suivis des potentiels à l'abandon E_{ocp} et résistances de polarisation (R_p)

Comme avec la salive AFNOR, des mesures de suivi de potentiel à l'abandon E_{ocp} sont réalisées pour l'ensemble des alliages et de leurs brasures secondaires pendant une période de 2 h entrecoupées de la détermination des résistances de polarisation (R_p) après chaque heure. Cette séquence est répétée deux fois, une fois préalablement à une polarisation cyclique et une seconde fois préalablement à une expérimentation de Tafel.

Les résultats obtenus à l'issue des mesures de suivi de potentiel et de résistances de polarisation sont présentés dans les tableaux 5-XI (alliages parents) et 5-XII (brasures secondaires) : valeurs des suivis de potentiel pendant les deux premières heures, correspondances des domaines [E-pH] pour les principaux éléments présents au sein de l'alliage parent concerné pour les deux critères extrêmes de corrosion (1 μ Mol/L et 1Mol/L), et valeurs de résistance de polarisation après une et deux heures d'immersion.

Tableau 5-XI : Potentiels à l'abandon et résistances de polarisation avant polarisation cyclique (alliages parents), domaines d'oxydation théoriques des éléments pour les deux critères de corrosion en fonction de la concentration des ions métalliques

Alliages	Critères de corrosion	E _{corr} / HNE (mV) à t = ...			Rp (kOhm × cm ²)	
		0h	1h	2h	à t = 1h	à t = 2h
dSIGN98	E _{corr}	+291	+322	+309	109	115
	1 μMol / L	Au ⁰ Pt ⁰ Zn ²⁺				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Pt ⁰ Zn ²⁺				
Aquarius Hard	E _{corr}	+373	+368	+388	169	290
	1 μMol / L	Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ³⁺				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ³⁺				
dSIGN91	E _{corr}	+326	+335	+331	61	72
	1 μMol / L	Au ⁰ Pd ⁰ In ²⁺ Ga ³⁺				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Pd ⁰ In ⁺⁺⁺ Ga ₂ O ₃				
Lodestar	E _{corr}	+333	+382	+381	112	119
	1 μMol / L	Au ⁰ Pd ⁰ In ³⁺ Ga ³⁺				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Pd ⁰ In ³⁺ Ga ₂ O ₃				
W	E _{corr}	+356	+212	+183	51	51
	1 μMol / L	Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn(OH) ₄				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn(OH) ₄				
dSIGN59	E _{corr}	+116	+35	+22	3.5	3.9
	1 μMol / L	Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn ₍₄₎ /Sn ₍₂₎ Zn ²⁺				
	1 Mol/ L	Pd ⁰ Ag ⁰ In ⁺⁺⁺ Sn ₍₄₎ /Sn ₍₂₎ Zn ⁺⁺				
4ALL	E _{corr}	+111	+162	+122	Non mesurable	Non mesurable
	1 μMol / L	Ni ²⁺ Cr ³⁺ HMOO ₄ ⁻				
	1 Mol/ L	Ni ⁺⁺ Cr(OH) ₃ MoO ₃ /MoO ₂				
Pisces Plus	E _{corr}	+129	+152	+149	64	89
	1 μMol / L	Ni ²⁺ Cr ³⁺ WO ₃				
	1 Mol/ L	Ni ²⁺ Cr(OH) ₃ WO ₃				

Tableau 5-XII : Potentiels à l'abandon et résistances de polarisation avant polarisation cyclique (brasures)

Alliages	Critères de corrosion	E _{corr} / ENH (mV) at t = ...			Rp (kOhm × cm ²)	
		0h	1h	2h	à t = 1h	à t = 2h
.585	E _{corr}	+333	+326	+327	1.6	1.7
	1 μMol / L	Au ⁰ Ag ⁺ Ga ³⁺ Cu ²⁺				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Ag ⁺ Ga ₂ O ₃ Cu ⁺⁺ /Cu ⁰				
.615	E _{corr}	+348	+336	+327	3.2	1.9
	1 μMol / L	Au ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Cu ²⁺				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Ag ⁰ In ⁺⁺⁺ Cu ⁺⁺ /Cu ⁰				
.650	E _{corr}	+358	+372	+378	3.9	4.2
	1 μMol / L	Au ⁰ Ag ⁺ /Ag ⁰ Ga ³⁺ Cu ²⁺				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ⁺⁺ /Cu ⁰				
LFWG	E _{corr}	+242	+136	+136	17	20
	1 μMol / L	Au ⁰ Ag ⁺ Zn ²⁺				
	1 Mol/ L	Au ⁰ Ag ⁺ Zn ²⁺				

Pendant les deux heures qui précèdent la polarisation cyclique, le potentiel à l'abandon varie généralement. Pendant la première heure, il augmente (dSIGN98, dSIGN91, Lodestar, 4all, Pisces Plus and .650) ou diminue (Aquarius Hard, W, dSIGN59 and LFWG) ou encore reste relativement constant (.585 and .615). La deuxième heure permet généralement la stabilisation des potentiels, ce qui justifie l'observation de ces 2 heures avant de procéder à une polarisation cyclique ou expérimentation de Tafel. Dans le diagramme de Pourbaix considéré pour les conditions de 1Mol/L d'espèces dissoutes (concernant les frontières entre les domaines d'immunité, de passivation ou de corrosion), et en considérant le pH=2.3 pour chaque élément, ces potentiels de corrosion correspondent ici encore et pendant les deux heures d'enregistrement au domaine d'immunité de tous les éléments nobles (Au, Pt, Pd and Ag), au domaine de passivation de la plupart des autres (Cr, Ga, Sn, Mo, W), mais aussi au domaine de corrosion possible pour Ni (Ni^{2+}), Zn (Zn^{2+}) and In (In^{3+}). Pour des conditions plus conventionnelles considérant 1 μ Mol/L d'ions dissous, on retrouve la même correspondance entre le potentiel à l'abandon et les domaines de Pourbaix à l'exception de Cr, Ga et Mo qui se trouveraient sous la forme d'espèces ioniques dissoutes (Cr^{3+} , Ga^{3+} , HMoO_4^-). Dans le cas du cuivre, le potentiel de corrosion des alliages qui le contiennent (les brasures .585, .615 and .650) semble fixé, comme nous l'avons constaté avec les électrolytes précédents à l'équilibre Cu^{2+}/Cu pour le critère d'équilibre de 1Mol/L. Si on considère 1 μ Mol/L, le cuivre est à l'état ionique Cu^{2+} pour ces trois brasures secondaires.

Les valeurs des résistances de polarisation mesurées à l'issue de chaque heure sont toujours à un haut niveau puisqu'elles excèdent toutes $1\text{k}\Omega \times \text{cm}^2$. Elles sont particulièrement hautes lorsqu'elles concernent les alliages ("HN") avec des valeurs supérieures à $50\text{k}\Omega \times \text{cm}^2$.

Les mêmes mesures sont reproduites au cours d'une période de 2 heures identique précédant cette fois une expérimentation de Tafel. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5-XIII. La comparaison de ces données avec celles obtenues avant l'expérimentation de polarisation cyclique et leur interprétation fait l'objet du paragraphe suivant.

Tableau 5-XIII : Potentiels à l'abandon et résistances de polarisation avant expérimentation de Tafel et états d'oxydation théoriques des éléments pour le critère de corrosion de 1Mol/L de concentration des ions métalliques

Alliage parent	E _{corr} / ENH (mV)			Rp (kOhm × cm ²)	
	0h	1h	2h	Rp (1h)	Rp (2h)
dSIGN98	+240	+242	+242	85	91
	Au ⁰ Pt ⁰ Zn ²⁺				
Aquarius Hard	+317	+349	+369	300	426
	Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ³⁺				
dSIGN91	+406	+455	+448	89	107
	Au ⁰ Pd ⁰ In ³⁺ Ga ₂ O ₃				
Lodestar	+394	+396	+395	207	232
	Au ⁰ Pd ⁰ In ³⁺ Ga ₂ O ₃				
W	+299	+208	+173	80	79
	Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn(OH) ₄				
dSIGN59	+31	+18	+11	4.8	5.2
	Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn(OH) ₂ /Sn(OH) ₄ Zn ²⁺				
4ALL	+31	+58	+67	62	136
	Ni ²⁺ Cr(OH) ₃ MoO ₂				
Pisces Plus	+14	+215	+217	120	148
	Ni ²⁺ Cr(OH) ₃ WO ₃				

Brasure secondaire	E _{corr} / ENH (mV)			Rp (kOhm × cm ²)	
	0h	1h	2h	Rp (1h)	Rp (2h)
.585	+333	+321	+321	0.9	0.9
	Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ⁰ /Cu ²⁺				
.615	+305	+296	+289	4.8	5.0
	Au ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Cu ⁰ /Cu ²⁺				
.650	+401	+433	+427	12.1	11.7
	Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ⁰ /Cu ²⁺				
LFWG	+267	+101	+109	9.1	10.1
	Au ⁰ Ag ⁰ Zn ²⁺				

3.1.1. Reproductibilité et évolution des potentiels E_{ocp} avec le temps

Pour chaque alliage deux courbes d'évolution sur deux heures du potentiel à l'abandon (E_{ocp}) ont été obtenues, l'une avant une polarisation cyclique et l'autre, dans les mêmes conditions avant une expérimentation de Tafel. Les électrodes sont bien sûr soigneusement repolies et nettoyées avant la deuxième série de mesures. Les deux valeurs de potentiel juste après l'immersion « E à t=0h », les deux valeurs au bout d'une heure d'immersion « E à t=1h » et les deux valeurs au bout de deux heures d'immersion « E à t=2h » ont conduit à trois valeurs moyennes et trois écarts-types, représentés sous forme d'histogrammes dans la Figure 5.22 (A) pour les alliages parents ordonnés dans le sens décroissant de leur noblesse (du point de vue des teneurs massiques cumulées en Au+Pt+Pd) et dans la Figure 5.22 (B) pour les alliages de brasure dans le sens croissant de leur noblesse (teneur en Au) pour

les trois premiers. La brasure LFWG, qui est la plus pauvre en Au, contient 27% Ag en plus et deviendrait la plus noble des quatre si l'argent était considéré comme noble également, d'où sa position dans l'histogramme.

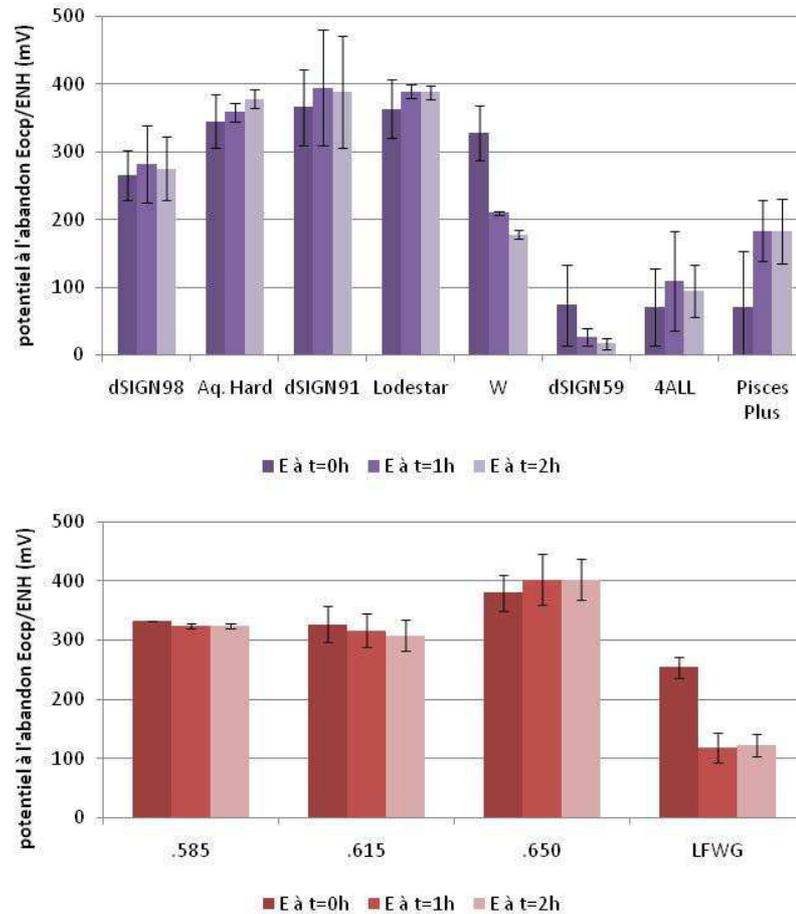


Figure 5.22 Evolution du potentiel libre E_{ocp} en fonction du temps, pour les huit alliages parents (A) et pour les quatre alliages de brasure secondaire (B) (dans chaque cas : moyenne des deux valeurs de $E_{ocp} \pm$ un écart-type)

Premièrement, on constate que d'une manière générale le comportement des alliages, pourtant systématiquement repolis entre deux manipulations, ne s'est pas toujours révélé très reproductible comme en témoigne la variation plus ou moins grande constatée entre deux résultats pourtant obtenus dans les mêmes conditions. Les barres d'erreur dans les histogrammes sont ainsi parfois assez étendues. Cependant plusieurs tendances sont visibles :

- pour les alliages parents :
 - les potentiels libres des alliages parents augmentent pendant la première heure d'immersion et se stabilisent ensuite (pour 6 alliages parents sur 8) ; seuls les potentiels des alliages W et dSIGN59 diminuent et ne sont pas encore stabilisés au bout de deux heures d'immersion

- le potentiel libre est en général très élevé, et sa valeur moyenne est d'autant plus grande que l'alliage parent est noble : les cinq alliages « High Noble » sont au dessus de +200mV par rapport à l'ENH, et trois d'entre eux sont même largement au dessus de +300mV
 - l'évolution du potentiel libre moyen n'est pas pour autant fonction croissante de la noblesse (ou teneur cumulée en Au+Pt+Pd) puisque l'alliage « Noble » à base de palladium dSIGN59 présente un potentiel libre moyen inférieur à ceux des deux alliages « Predominantly Base » 4ALL et Pisces Plus à base de nickel et de chrome : les trois alliages avaient à peu près le même potentiel libre à l'immersion mais celui du dSIGN59 diminuait alors que ceux des alliages « PB » au contraire augmentaient.
- pour les alliages de brasure secondaire :
 - les trois alliages contenant plus de 58% massique d'or ont un potentiel libre au-delà de +300mV/ENH, qui a tendance à croître avec la teneur en or
 - l'alliage LFWG, moins riche en or que les trois autres alliages de brasure, mais plus noble qu'eux si sa teneur en Ag est prise en compte, présente un potentiel libre sensiblement inférieur, et qui décroît pendant l'immersion comme celui de l'alliage parent W qui contient aussi de l'argent mais moins d'or que les autres alliages parents de haute noblesse HN (High Noble).

3.1.2. Reproductibilité et évolution des résistances de polarisation (R_p) avec le temps

Les résistances de polarisation mesurées sont présentées graphiquement dans les deux histogrammes de la figure 5.23. Les barres d'erreurs témoignent ici aussi parfois d'un certain manque de reproductibilité, ce qui n'empêche cependant pas de voir que toutes ces résistances de polarisation sont de niveau élevé ou très élevé. En effet les plus faibles (dSIGN59 et alliages de brasure) sont déjà de plusieurs milliers d'Ohms \times cm² alors que certaines atteignent plusieurs centaines de kiloOhms \times cm² (vers 300 000 Ohms \times cm² pour Aquarius Hard). Si pour les alliages parents la hiérarchie vis-à-vis de la noblesse des alliages est bouleversée par les très bonnes valeurs de R_p obtenues par les alliages PB simplement basés sur le nickel et le chrome, les alliages de brasure secondaire conservent une croissance logique de la R_p avec la teneur cumulée en éléments nobles : sur trois alliages et même sur les quatre alliages si on tient compte aussi de la teneur en Ag de l'alliage LFWG.

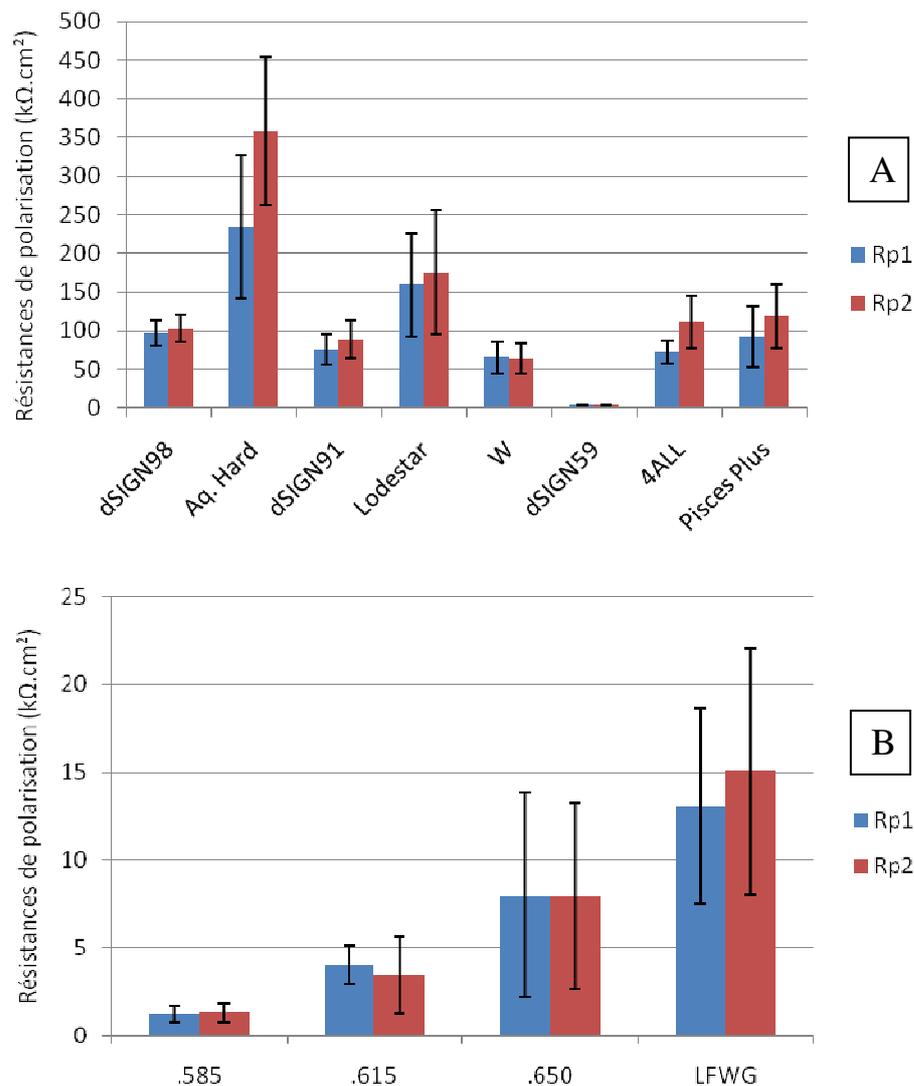


Figure 5.23 : Evolution des résistances de polarisation en fonction du temps, pour les huit alliages parents (A) et pour les quatre alliages de brasure secondaire (B) (dans chaque cas : moyenne des deux valeurs de Rp \pm un écart-type)

Ces valeurs de résistances de polarisation peuvent être traduites en termes d'intensité de corrosion, suivant la méthode de Stern-Geary. Compte-tenu des domaines de Pourbaix dans lesquels les potentiels libres des alliages se trouvent lors de leur immersion dans la salive artificielle, les réactions d'oxydation supposées permettent d'estimer les nombres d'électrons intervenant dans les expressions des coefficients de Tafel anodiques β_a (par exemple $n_a = 2$ pour $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ ou $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$, 3 pour $In \rightarrow In^{3+} + 3e$ ou $Cr + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + 3e + 3H^+$), alors que pour la réaction de réduction n_c a été pris égal à 2.

La détermination des coefficients de Tafel suivant les expressions (1) et (2) (F =nombre de Faraday=96500C/Mol, $T=310K$, $n_a = 2$ ou 3, $n_c = 2$), puis de B par l'équation (3), permet d'estimer par l'équation (4) les densités de courant de corrosion qui sont présentées sous forme d'histogrammes en figure 5.24. Vu l'amplitude des variations de I_{corr} en passant d'un alliage à l'autre la valeur du logarithme décimal de I_{corr} exprimée en A/cm^2 est retenue pour la présentation des résultats.

$$\beta_a = 2,303 \times R \times T / (0,5 \times n_a \times F) \quad (1)$$

$$\beta_c = 2,303 \times R \times T / (0,5 \times n_c \times F) \quad (2)$$

$$B = (\beta_a \times \beta_c) / (2,303 \times (\beta_a + \beta_c)) \quad (3)$$

$$I_{corr} = B / R_p \quad (4)$$

Concernant les alliages parents, ce sont naturellement les alliages les plus nobles qui présentent les plus faibles valeurs de $\log(I_{corr})$ c'est-à-dire les plus faibles valeurs de I_{corr} (parfois même inférieures à 10^{-7} A/cm² : cas des alliages Aquarius Hard et Lodestar). Cependant les alliages « PB » 4ALL et Pisces Plus, pourtant dépourvus de métaux précieux, se comportent aussi extrêmement bien (environ 10^{-7} A/cm², perte d'épaisseur de l'ordre du micromètre par an en considérant $Cr \rightarrow Cr^{III} + 3e$, $M_{Cr}=52g/Mol$ et $\rho = 8g/Mol$). Les alliages de brasure, avec des courants de corrosion de 1 à 10 $\mu A/cm^2$, sont bien moins résistants que les précédents.

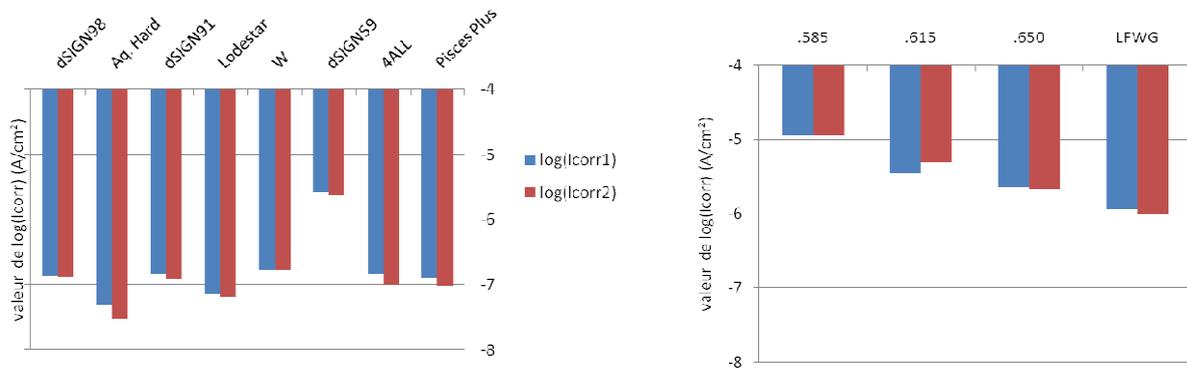


Figure 5.24 Evolution de l'intensité de corrosion I_{corr} (valeur de son logarithme décimal) tirée des valeurs de R_p (Stern-Geary) en fonction du temps, pour les huit alliages parents (à gauche) et pour les quatre alliages de brasure secondaire (à droite)

Les potentiels à l'abandon assez élevés, voire très élevés, constatés pour tous les alliages montrent que l'espèce oxydante en solution dans la salive est le dioxygène dissous. La variabilité du potentiel libre comme celle de la résistance de polarisation observée dans certains cas entre deux essais identiques sur un même alliage résulte peut-être d'une certaine variabilité de la concentration de la solution en O_2 dissous ou du polissage des électrodes. Cependant comme ces conditions initiales des essais étaient les mêmes il est possible que ce soit les alliages eux-mêmes qui présentent une variabilité intrinsèque de réactivité rendue sensible par l'extrême faiblesse générale des courants de corrosion.

Les potentiels à l'abandon sont les plus élevés pour les alliages les plus riches en métaux précieux Au, Pt et Pd (les 5 alliages « HN » et les brasures .650, .615 et .585) mais le phénomène de passivation que connaissent les alliages « PB » ($Cr(OH)_3$ ou Cr_2O_3 essentiellement, avec éventuellement MoO_2 ou WO_3) s'accompagne d'une augmentation du potentiel libre comme de leurs résistances de polarisation qui deviennent au moins égales à celles de certains alliages « HN ». En revanche l'unique alliage « N » de

l'étude, le dSIGN59, est caractérisé à la fois par un faible potentiel libre et une faible résistance de polarisation (4 à 5 kΩ × cm²), digne de celles des alliages de brasure. Il contient presque 10% de Sn+Zn (cinq fois plus que le dSIGN98 par exemple), tandis que les alliages de brasure contiennent, elles, beaucoup de Cu ou Zn (presque 20%).

Les courants de corrosion sont très faibles pour tous les alliages parents (de l'ordre de 0,1μA/cm²), grâce à la noblesse de certains ou à la passivation des autres dû au chrome, à l'exception de l'alliage « Noble » dSIGN59 dont l'intensité de corrosion est légèrement plus élevée que 1μA/cm². En revanche la corrosion des alliages de brasure est moins lente, entre 1μA/cm² pour LFWG et 10μA/cm² pour la brasure .585, suivant les résultats déduits des résistances de polarisation par la méthode de Stern-Geary.

La comparaison de ces résultats avec ceux d'études antérieures est souvent assez difficile du fait que les alliages étudiés ne sont pas toujours les mêmes, qu'il en est de même pour les conditions opératoires (salive de Fusayama acidifiée ou non, désaérée ou non), et enfin que certains paramètres ne sont pas toujours facilement maîtrisables, tels que la concentration réelle de la solution en oxygène dissous dans le cas dit « non désaéré ». Cependant, quelques comparaisons ont pu être établies dans le cas présent, par exemple pour l'alliage High Noble dSIGN98 et l'alliage non noble 4ALL. Pour le dSIGN98, la résistance de polarisation (103 ±17 kΩ.cm²) est ici inférieure à celle trouvée par Al-Hity *et al.* (5.8) (291 ±23 kΩ.cm²) alors que l'écart est plus faible pour le 4ALL avec Rp = 112 ±34 kΩ.cm² dans la présente étude contre 191 ±3 kΩ.cm² pour Al-Hity *et al.* Dans la présente étude, les conditions opératoires sont manifestement plus sévères et conduisent à une corrosion un peu plus rapide, mais restant extrêmement limitée dans les deux cas de toutes façons puisque les résistances de polarisations sont très élevées.

Les faibles courants de corrosion mesurés dans le cas de la plupart des alliages parents ne servent pas nécessairement à la bonne tenue de ces derniers dans le milieu buccal car, soit ils sont entièrement isolés de ce dernier par la céramique, soit ils sont très légèrement au contact de la salive mais pas de façon individuelle car reliés électriquement à la brasure secondaire qui est systématiquement exposée à la salive. En revanche, les quelques μA/cm² de courant de corrosion mesurés pour les brasures secondaires représentent bien la corrosion de ces dernières.

3.2. Analyses des courbes de polarisation cyclique

L'analyse des courbes de polarisation permet comme précédemment d'évaluer le comportement des alliages soumis à un potentiel imposé croissant depuis la valeur E_{ocp} -150mV jusqu'à une valeur proche de 1,9V permettant l'oxydation du solvant, puis décroissant jusqu'à la valeur initiale.

L'exploitation des courbes permet d'identifier les potentiels de corrosion E_{corr} mis en évidence lors des deux parties de la courbe (potentiel croissant et décroissant) tandis que la comparaisons des résultats avec les diagrammes de Pourbaix correspondant aux conditions expérimentales de pH pour les principaux éléments qui composent les alliages permet de déterminer leur domaines d'oxydation probables pour les potentiels considérés. L'exemple de la courbe de polarisation ainsi obtenue pour l'alliage dSIGN98 rapprochée des domaines correspondant à ses trois constituants principaux est présenté sur la figure 5.25.

Les valeurs des potentiels de corrosion pour les parties E-croissant et E-décroissant sont présentées dans le tableau 5.XIV et reprennent les correspondances des domaines de Pourbaix pour les principaux éléments constitutifs de chaque alliage considéré et pour les deux critères de concentration d'espèce oxydée dissoute. On y constate que sur la partie E-croissant du cycle de polarisation, les valeurs d' E_{corr} sont proches des potentiels à l'abandon mesurés précédemment dans le cas des alliages les plus nobles (dSIGN98, Aquarius Hard, dSIGN91, Lodestar et W). En conséquence, ces valeurs de E_{corr} en potentiel croissant correspondent aux mêmes domaines du diagramme de Pourbaix. Pour les autres alliages (dSIGN59, 4ALL et Pisces Plus) et pour les brasures secondaires, les valeurs de E_{corr} dans la partie E-croissante sont plus basses que les potentiels libres précédemment mesurés, ce qui implique un nombre d'oxydation plus petit ayant pour conséquence une modification de la forme ionique supposée pour le molybdène dans le 4All (Mo^{3+} au lieu de $HMoO_4^-$). Dans la partie E-décroissante des courbes de polarisation, on retrouve encore comme avec les électrolytes précédents de nouvelles valeurs pour E_{corr} qui sont significativement plus élevées que celles observées pour les parties E-croissant des mêmes courbes. Ainsi, au lieu de Pt^0 , Pd^0 , Mo^{3+} , Ag^0 ou Cu^{2+}/Cu^0 comme espèces stables à E_{corr} dans la partie E-croissant des courbes de polarisation, on retrouve PtO_2 , $Pd(OH)_2$ ou $Pd(OH)_4/Pd(OH)_2$ ou $Pd(OH)_2/Pd^0$, Ag^+ ou Ag^+/Ag^0 , HMO_4^- et Cu^{2+} respectivement présents comme espèces stables au potentiel de corrosion E_{corr} sur la partie E-décroissante des mêmes courbes.

Les valeurs des coefficients de Tafel β_a et de β_c sont également présentés dans les tableaux 5-XIV et 5-XV. Elles sont obtenues par calcul sur les courbes de polarisation cyclique au voisinage de E_{corr} pour les deux parties de chaque courbe. Ainsi ces valeurs ne peuvent être considérées comme très précises compte tenu de la vitesse élevée de balayage de potentiel en polarisation comparé aux expérimentations spécifiques de Tafel détaillées plus avant dans cette partie.

Les valeurs obtenues ici sont très variables et à l'exception de rares cas, les coefficients de Tafel calculés suggèrent tantôt la réduction du proton (H^+), tantôt la réduction du dioxygène dissous. Ainsi si à partir de ces données il n'est pas possible de préciser les réactions cathodiques en jeu, il peut être raisonnablement supposé que le principal oxydant en jeu est le dioxygène dissous dans l'électrolyte.

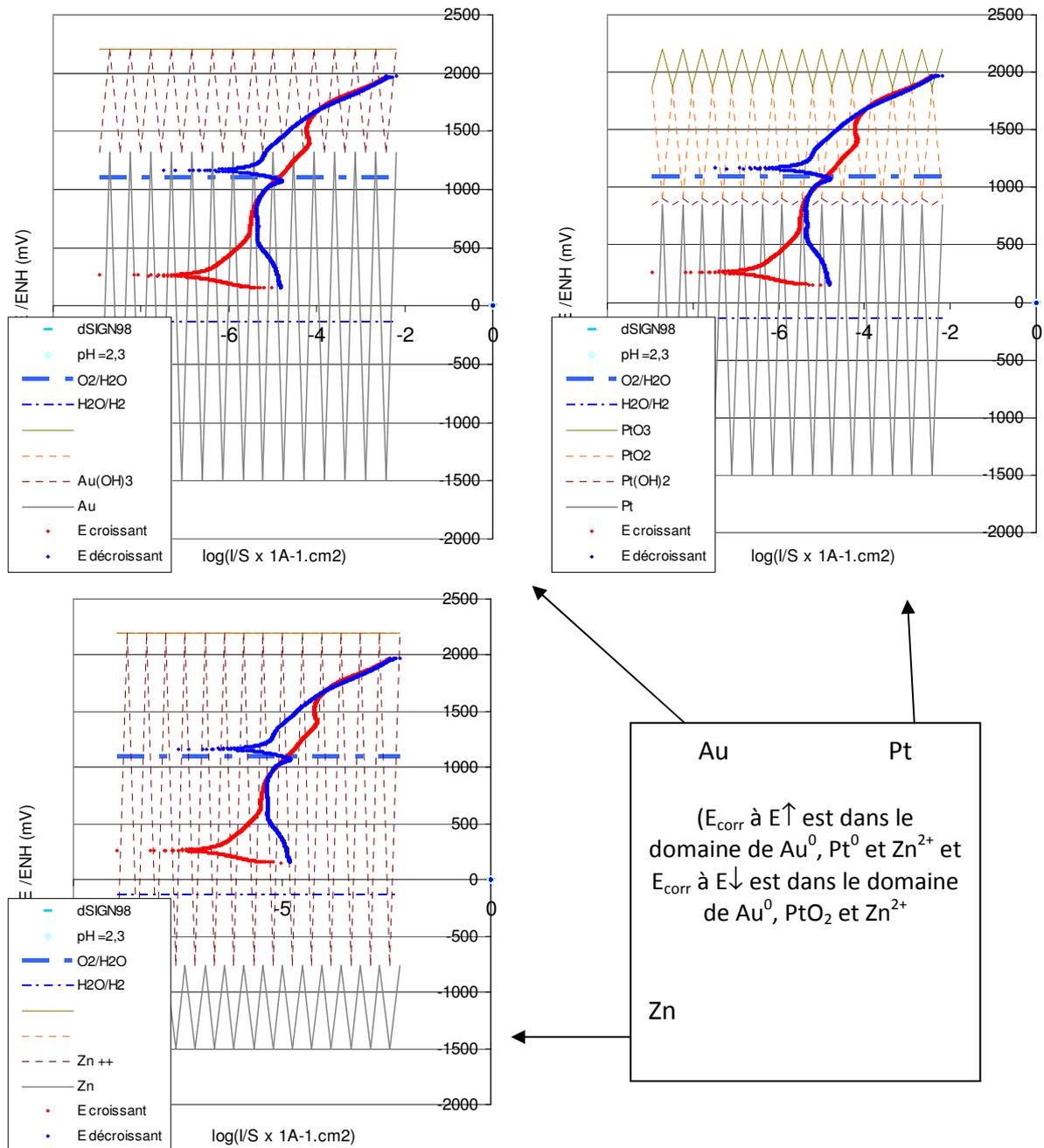


Figure 5.25 : Polarisation cyclique pour le dSIGN98 (avec comparaison des domaines de Pourbaix)

Tableau 5-XIV : Exploitations des courbes de polarisation (alliages parents)

Alliages	Critères de corrosion	$E_{corr} \uparrow$ /ENH (mV)	I_{corr} /ENH (nA/cm ²)	$E_{corr} \downarrow$ / ENH (mV)	Beta (mV/décade)	
					β_a	β_c
dSIGN98	E_{corr}	+262	318	+1164		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Au^0 Pt^0 Zn^{2+}$ $E \downarrow Au^0 PtO_2 Zn^{2+}$			$E \uparrow$: 343	$E \uparrow$: 123
	1 Mol/ L	$E \uparrow Au^0 Pt^0 Zn^{2+}$ $E \downarrow Au^0 PtO_2 Zn^{2+}$			$E \downarrow$: 266	$E \downarrow$: 115
Aquarius Hard $Pd()_x = Pd(OH)_x$	E_{corr}	+361	118	+1135		
	1 μ Mol / L ($Pd()_x = Pd(OH)_x$)	$E \uparrow Au^0 Pt^0 Pd^0 In^{3+}$ $E \downarrow Au^0 PtO_2 Pd()_4/Pd()_2 In^{3+}$			$E \uparrow$: 159	$E \uparrow$: 97
	1 Mol/ L ($Pd()_x = Pd(OH)_x$)	$E \uparrow Au^0 Pt^0 Pd^0 In^{3+}$ $E \downarrow Au^0 PtO_2 Pd()_4/Pd()_2 In^{3+}$			$E \downarrow$: 200	$E \downarrow$: 125
dSIGN91 $Pd()_x = Pd(OH)_x$	E_{corr}	+300	542	+1072		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Au^0 Pd^0 Ga^{3+} In^{3+}$ $\downarrow Au^0 Pd()_4/Pd()_2/Pd^0 Ga^{3+} In^{3+}$			$E \uparrow$: 303	$E \uparrow$: 125
	1 Mol/ L	$E \uparrow Au^0 Pd^0 In^{3+} Ga_2O_3$ $\downarrow Au^0 Pd()_4/Pd()_2/Pd^0 In^{3+} Ga_2O_3$			$E \downarrow$: 317	$E \downarrow$: très haut
Lodestar	E_{corr}	+345	381	+1020		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Au^0 Pd^0 In^{3+} Ga^{3+}$ $E \downarrow Au^0 Pd(OH)_2 In^{3+} Ga^{3+}$			$E \uparrow$: 397	$E \uparrow$: 119
	1 Mol/ L	$E \uparrow Au^0 Pd^0 In^{3+} Ga_2O_3$ $E \downarrow Au^0 Pd(OH)_2 In^{3+} Ga_2O_3$			$E \downarrow$: 49	$E \downarrow$: très haut
W $Pd()_x = Pd(OH)_x$	E_{corr}	+169	1046	+762		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Au^0 Pd^0 Ag^0 In^{3+} Sn(OH)_4$ $E \downarrow Au^0 Pd()_2/Pd^0 Ag^+ In^{3+} Sn()_4$			$E \uparrow$: 510	$E \uparrow$: 145
	1 Mol/ L	$E \uparrow Au^0 Pd^0 Ag^0 In^{3+} Sn(OH)_4$ $Au^0 Pd()_2/Pd^0 Ag^+/Ag^0 In^{3+} Sn()_4$			$E \downarrow$: 58	$E \downarrow$: très haut
dSIGN59	E_{corr}	+33	66653	+309		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Pd^0 Ag^0 In^{3+} Sn(OH)_4 Zn^{2+}$ $E \downarrow Pd^0 Ag^0 In^{3+} Sn(OH)_4 Zn^{2+}$			$E \uparrow$: très haut	$E \uparrow$: 550
	1 Mol/ L	$E \uparrow Pd^0 Ag^0 In^{3+} Sn(OH)_4 Zn^{2+}$ $E \downarrow Pd^0 Ag^0 In^{3+} Sn(OH)_4 Zn^{2+}$			$E \downarrow$: très haut	$E \downarrow$: 43
4ALL	E_{corr}	-10	458	+108		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr^{3+} Mo^{3+}$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr^{3+} HMoO_4^-$			$E \uparrow$: 278	$E \uparrow$: 161
	1 Mol/ L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 MoO_2$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 MoO_2$			$E \downarrow$: 544	$E \downarrow$: 339
Pisces Plus	E_{corr}	+98	+1060	+45		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$			$E \uparrow$: très haut	$E \uparrow$: 92
	1 Mol/ L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$			$E \downarrow$: 52	$E \downarrow$: très haut

Tableau 5-XV : Exploitations des courbes de polarisation (brasures secondaires)

Alliages	Critères de corrosion	$E_{corr} \uparrow$ /ENH (mV)	I_{corr} /ENH (nA/cm ²)	$E_{corr} \downarrow$ /ENH (mV)	Beta (mV/décade)	
					β_a	β_c
.585	E_{corr}	+303	11776	+849		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Au^0 Ag^0 Ga^{3+} Cu^{2+}$ $E \downarrow Au^0 Ag^+ Ga^{3+} Cu^{2+}$			$E \uparrow$: 69	$E \uparrow$: 49
	1 Mol/ L	$E \uparrow Au^0 Ag^0 Ga_2O_3 Cu^{2+} / Cu^0$ $E \downarrow Au^0 Ag^+ Ga_2O_3 Cu^{2+}$			$E \downarrow$: 127	$E \downarrow$: 150
.615	E_{corr}	+301	6607	+938		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Au^0 Ag^0 In^{3+} Cu^{2+}$ $E \downarrow Au^0 Ag^+ In^{3+} Cu^{2+}$			$E \uparrow$: 159	$E \uparrow$: 56
	1 Mol/ L	$E \uparrow Au^0 Ag^0 In^{3+} Cu^{2+} / Cu^0$ $E \downarrow Au^0 Ag^+ In^{3+} Cu^{2+}$			$E \downarrow$: 90	$E \downarrow$: très haut
.650	E_{corr}	+316	9528	+987		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Au^0 Ag^0 Ga^{3+} Cu^{2+}$ $E \downarrow Au^0 Ag^+ Ga^{3+} Cu^{2+}$			$E \uparrow$: 58	$E \uparrow$: 49
	1 Mol/ L	$E \uparrow Au^0 Ag^0 Ga_2O_3 Cu^{2+} / Cu^0$ $E \downarrow Au^0 Ag^+ Ga_2O_3 Cu^{2+}$			$E \downarrow$: 81	$E \downarrow$: 242
LFWG	E_{corr}	+77	1695	+781		
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Au^0 Ag^0 Zn^{2+}$ $E \downarrow Au^0 Ag^+ Zn^{2+}$			$E \uparrow$: 344	$E \uparrow$: 92
	1 Mol/ L	$E \uparrow Au^0 Ag^0 Zn^{2+}$ $E \downarrow Au^0 Ag^+ / Ag^0 Zn^{2+}$			$E \downarrow$: 127	$E \downarrow$: très haut

3.3. Expérimentations de Tafel

Des expérimentations de Tafel sont menées pour chaque électrode afin de déterminer de façon plus précise E_{corr} , I_{corr} , β_a and β_c (i.e. les coefficients anodique et cathodique de Tafel). Les mesures sont réalisées exactement dans les mêmes conditions que pour la salive AFNOR, c'est-à-dire après 2heures d'immersion des électrodes dans la solution (pendant lesquelles le suivi de potentiel est enregistré), depuis la valeur de $E_{corr} - 250$ mV à $E_{corr} + 250$ mV à une vitesse de 10mV/min.

Les résultats obtenus sont présentés figure 5.26, avec sur chaque graphique la courbe de Tafel $\log(I_{corr})/f(E)$ correspondant à chaque brasure secondaire et à tous les alliages parents auxquels cette dernière s'associe. Sur ces courbes on observe dans un premier temps que les potentiels de corrosions déterminés sont assez proches de ceux mesurés juste avant le début de l'expérimentation de Tafel : pour la plupart d'entre eux la différence est inférieure à 50 mV, mais des différences significativement plus importantes concernent les brasures .615 et .650.

Malgré des conditions d'enregistrement spécifiquement choisies pour l'expérimentation de Tafel (faible vitesse de balayage), les calculs de Tafel demeurent très difficiles à réaliser voir parfois

impossibles dans certains cas, puisque les parties cathodique et anodique de la courbe ne sont pas rectilignes sur une longueur suffisante. Ainsi, les valeurs calculées et présentées dans le tableau 5-XVI pour i_{corr} , β_a et β_c doivent être considérées avec la prudence nécessaire compte tenu de ces approximations. Les valeurs des densités de courant i_{corr} sont généralement extrêmement basses, puisque la plupart d'entre elles sont inférieures à $1\mu A/cm^2$, et que les plus hautes valeurs de i_{corr} qui ont été obtenues sont de l'ordre de $0,01mA/cm^2$ (essentiellement pour les brasures secondaires). Les coefficients de Tafel ne sont pas faciles à commenter dans la plupart des cas, en particulier les coefficients anodiques. Les coefficients cathodiques apportent tout de même une indication à propos des espèces oxydantes impliquées dans les réactions cathodiques. Elles correspondent probablement à l'oxygène dissous pour les valeurs les plus faibles de β_c (proches d'une soixantaine de mV/décade) ; et quand elles sont proches de 150mV/décade, elles pourraient faire penser à H^+ mais le proton n'est certainement pas l'oxydant à de si hauts potentiels

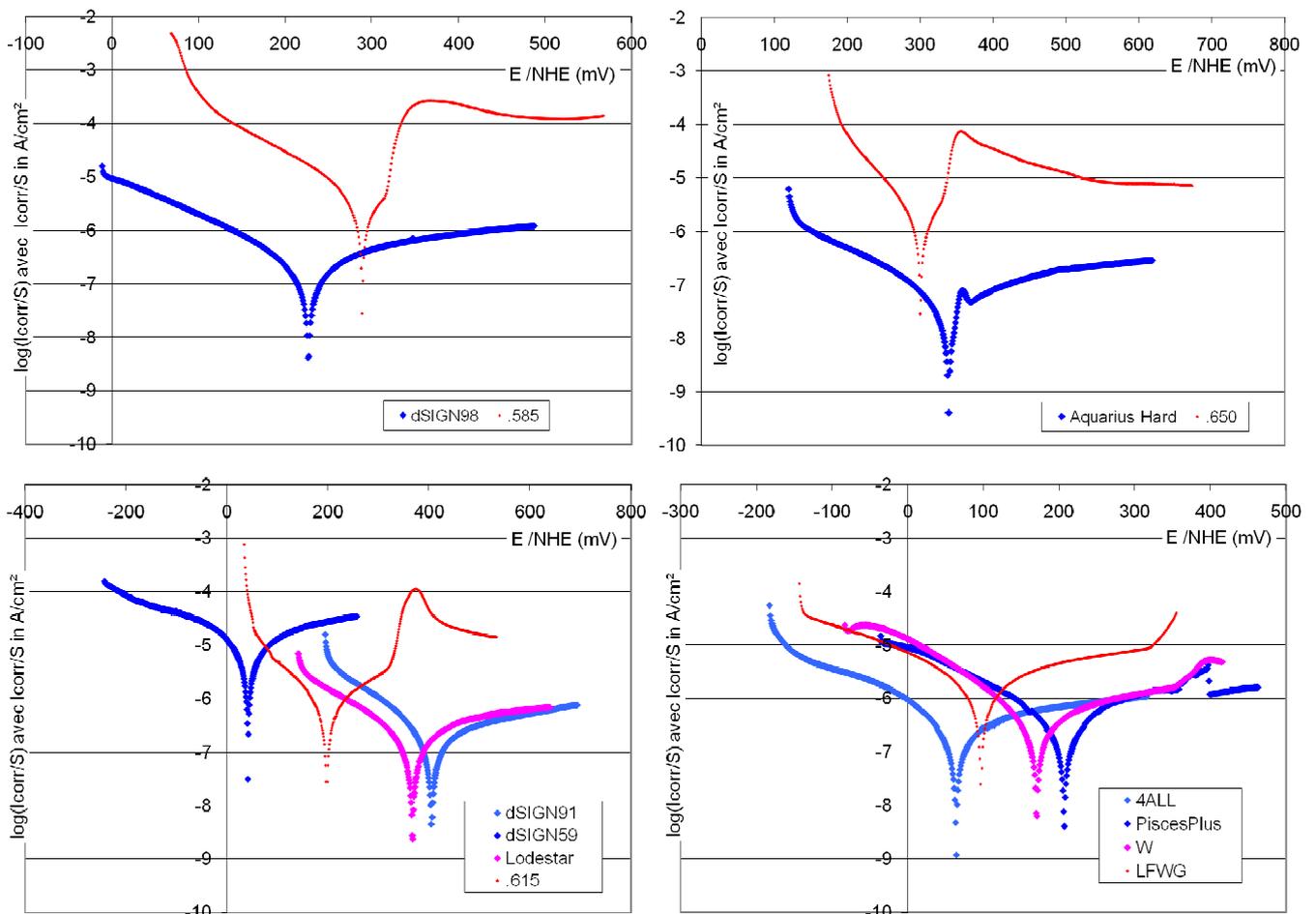


Figure 5.26 : Courbes de Tafel pour chaque brasure et leurs alliages associés

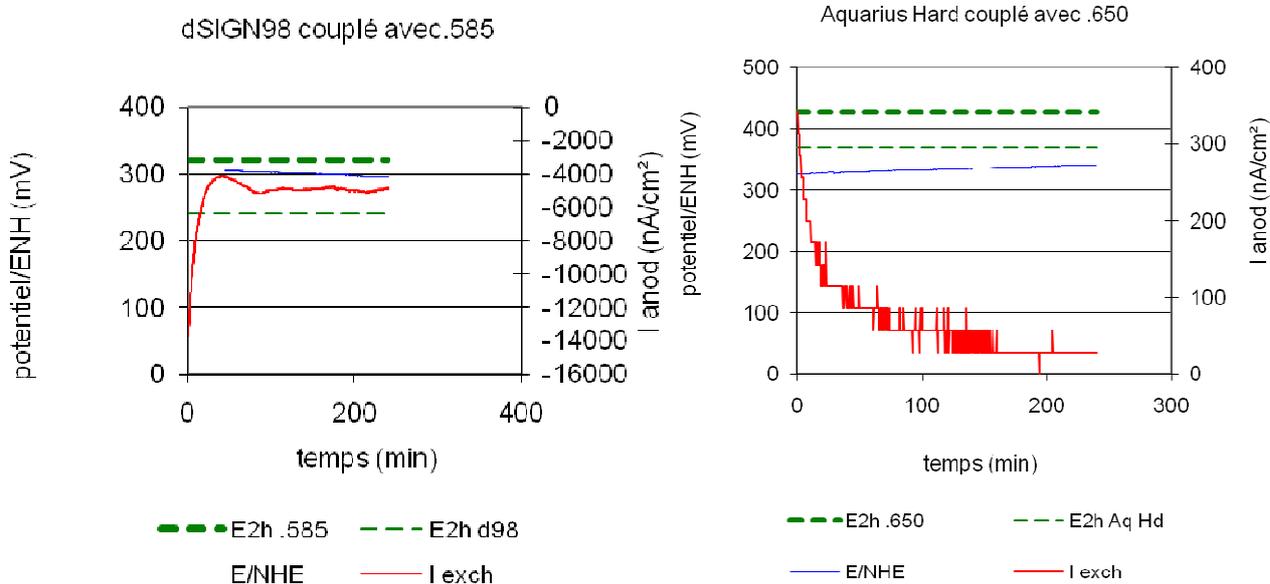
Tableau 5-XVI : Potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités du courant de corrosion (I_{corr}) obtenus après expérimentations et calculs de Tafel ; comparaison avec les degrés d'oxydation théoriques (à pH=2,3 et pour un critère de corrosion de 1Mol/L d'ions métalliques correspondant) des principaux éléments constitutifs des alliages, et valeurs de coefficients de Tafel

Alliages parents	E_{corr} / ENH (mV)	I_{corr} / ENH (nA/cm ²)	Beta (mV/décade)	
			β_a	β_c
dSIGN98	+226	342	373	155
			Au ⁰ Pt ⁰ Zn ²⁺	
Aquarius Hard	+334	97	279	183
			Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ³⁺	
dSIGN91	+405	416	Trop haut	180
			Au ⁰ Pd ⁰ In ³⁺ Ga ₂ O ₃	
Lodestar	+368	391	638	262
			Au ⁰ Pd ⁰ In ³⁺ Ga ₂ O ₃	
W	+170	562	386	123
			Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn(OH) ₄	
dSIGN59	+42	28029	Trop haut	273
			Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn(OH) ₂ /Sn(OH) ₄ Zn ²⁺	
4ALL	+64	273	232	99
			Ni ²⁺ Cr(OH) ₃ MoO ₂	
Pisces Plus	+207	411	164	148
			Ni ²⁺ Cr(OH) ₃ WO ₃	
Brasures	E_{corr} / ENH(mV)	I_{corr} / ENH (nA/cm ²)	Beta (mV/décade)	
			β_a	β_c
.585	+289	7959	493	131
			Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ⁰ /Cu ²⁺	
.615	+198	1169	252	146
			Au ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Cu ⁰	
.650	+301	1789	87	67
			Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ⁰ /Cu ²⁺	
LFWG	+97	2252	237	163
			Au ⁰ Ag ⁰ Zn ²⁺	

3.4. Couplages galvaniques

Tous les couples {alliage parent – brasure secondaire} sont soumis à une expérimentation de couplage galvanique dans la salive de Fusayama modifiée pendant 72 heures avec enregistrement du potentiel commun des deux alliages et du courant d'échange. Les résultats présentés exploitent les quatre premières heures des données collectées. L'évolution du potentiel commun et du courant d'échange sont présentés pour chaque couple dans la figure 5.27. Les potentiels à l'abandon mesurés lors des expérimentations précédentes à l'issue de 2 heures d'équilibre (avant expérimentation de Tafel) sont également reportés sur les courbes pour chaque alliage du couple.

Pour quatre cas sur cinq, le potentiel commun du couple {alliage parent – brasure secondaire} est compris entre le potentiel individuel de chacun des deux alliages du couple mesuré juste avant une expérimentation de Tafel évoquée précédemment. C’est le cas du dSIGN 98, de l’Aquarius Hard, et du dSIGN 59 (couplés avec leur brasure secondaire). C’est aussi grossièrement le cas du Lodestar couplé à .615 (le potentiel est légèrement au dessus de cet intervalle au début mais diminue ensuite), et du Pisces Plus couplé à LFWG (initialement à l’intérieur de l’intervalle mais qui chute en dessous ensuite). Dans les autres cas le potentiel commun se trouve principalement au dessous de l’intervalle des deux potentiels à l’abandon des deux alliages du couple concerné, probablement après une chute rapide dont la fin seulement est perceptible au début de la courbe des couplages galvaniques expérimentaux. L’échange de courant est seulement négatif pour le couple {dSIGN 98 - .585}, et positif dans tous les autres cas. Cela signifie que l’alliage dSIGN 98 serait le seul alliage en situation anodique lorsqu’il est associé à la brasure secondaire recommandée par le fabricant (ce qui est d’ailleurs en accord avec l’ordre des deux potentiels individuels initiaux). Tous les autres alliages se trouvent en situation cathodique. Cela est encore en accord avec les potentiels individuels $E_{corr}(t=0)$ dans les cas des couples {dSIGN91-.615} et {W-LFWG}. On peut aussi considérer qu’il existe une correspondance acceptable entre les valeurs individuelles de $E_{corr}(t=0)$ et les courants échangés pour le couple {Lodestar + .615} pour lequel l’échange de courant est proche de 0, soit en dessous de la limite détectable par le potentiostat, de même que pour le couple {Aquarius Hard + .650} (échange négatif mais très proche de 0). A l’inverse les cas de dSIGN59, 4ALL et Pisces Plus sont beaucoup plus difficiles à interpréter.



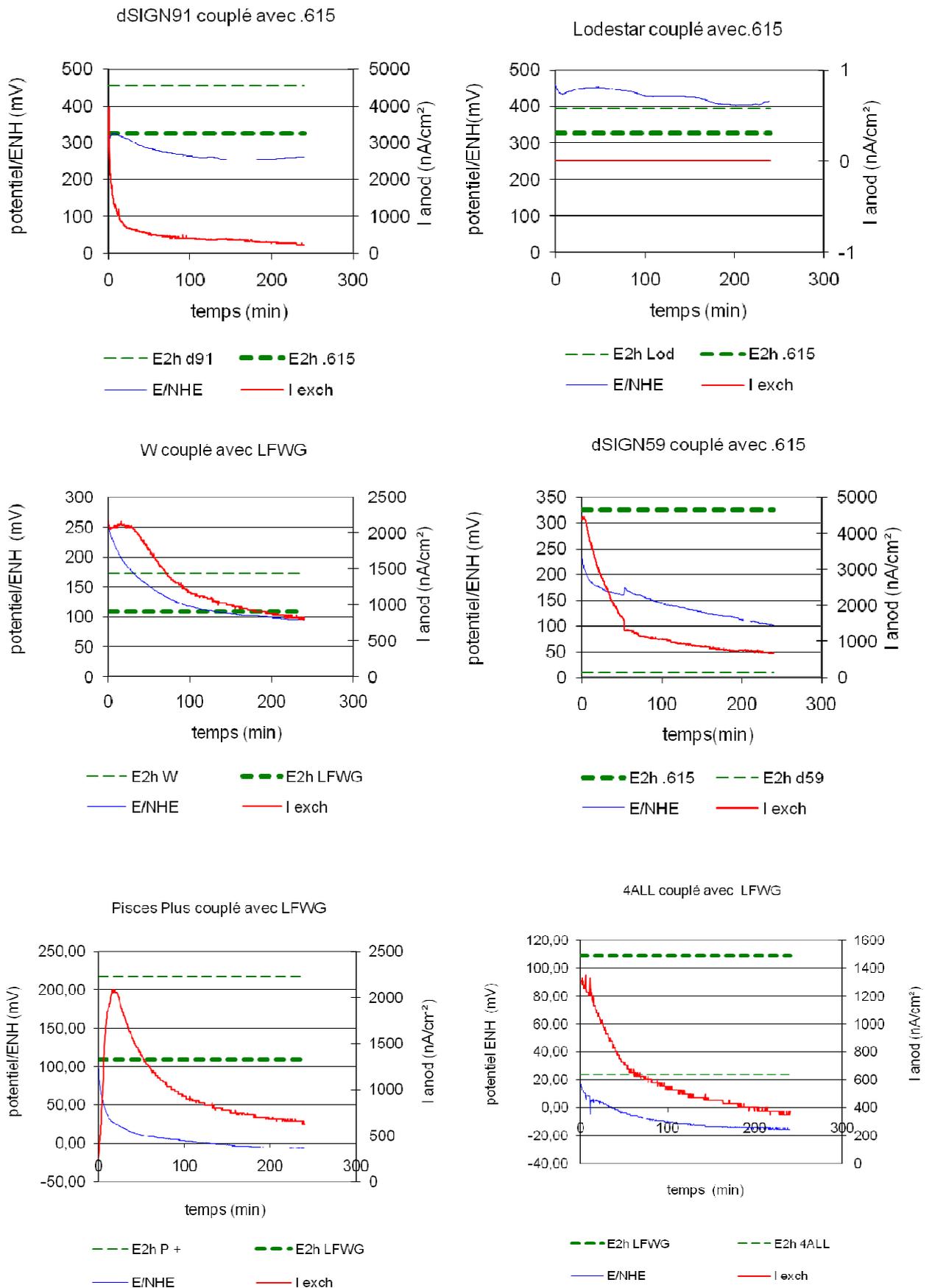


Figure 5.27 : couplages galvaniques dans la salive de Fusayama modifiée

3.5. Expérimentations en potentiel constant imposé

Des expérimentations à potentiel imposé sont réalisées sur les alliages parents et les brasures secondaires afin de mieux appréhender leur résistance à la corrosion, mais aussi d'évaluer les dommages spécifiques des éventuels phénomènes de corrosion sur les alliages qui peuvent survenir dans l'électrolyte considéré (salive de Fusayama acidifiée) et dans des conditions rendues plus difficiles par les conditions expérimentales (potentiels imposés sur une période de 72 heures).

Les potentiels imposés pendant un période de 72 heures sont déterminés à partir des courbes de polarisation cyclique présentées sur les figures 5.28 à 5.30 de manière à correspondre à des phénomènes bien particuliers mis en évidences sur ces courbes. Les potentiels les plus bas (+1000mV/ENH et plus bas) sont choisis afin de caractériser le comportement des alliages (altération de leur microstructure, et libération d'espèces dans l'électrolyte) à des points spécifiques de la partie anodique de la partie E-croissant de la courbe de polarisation (fin d'un plateau de courant constant ou pic anodique de courant élevé), tandis que la valeur de +1470mV/ENH est systématiquement appliquée dans la plupart des alliages dans le but de caractériser leur comportement pour un même niveau de potentiel extrême (qu'il est impossible de retrouver en conditions cliniques)

Les effets de ces expérimentations sur les alliages sont évalués par différents moyens :

- Analyse comparative des états de surface des électrodes observés au MEB avant et après expérimentations et analyse EDS des phases mises en évidences ou des éventuels produits de corrosion
- Analyse ICP des éventuelles espèces oxydées et libérées sous forme ionique ou de précipités dans les solutions électrolytiques à la fin de l'expérimentation et ayant pu se retrouver dans le prélèvement analysé en ICP.

Les tableaux 5-XVII à 5-XIX présentent pour chaque alliage les valeurs des potentiels imposés ainsi que les domaines de Pourbaix correspondant aux principaux éléments constitutifs des alliages et les espèces trouvées en solution selon les détails suivants :

- Pour les domaines de Pourbaix auxquels correspondent les potentiels appliqués (pour les deux critères de concentration d'espèces dissoutes : la concentration de 10^{-6} Mol/L et une concentration de 1 Mol/L)
- Pour la description qualitative des espèces issues de l'alliage et mises en évidences par ICP dans l'électrolyte après les 72 heures d'expérimentation à potentiel imposé, les mentions « nul », « traces », « faible », « moyen », « élevé », « très élevé » sont retenues pour qualifier la quantité d'espèce considérée analysée, et correspondent respectivement aux concentrations suivantes : < 1ppb, entre 1 et 10 ppb, entre 10 et 100 ppb, entre 100 et 1000 ppb, entre 1000 et 10 000, et plus de 10 000ppb.

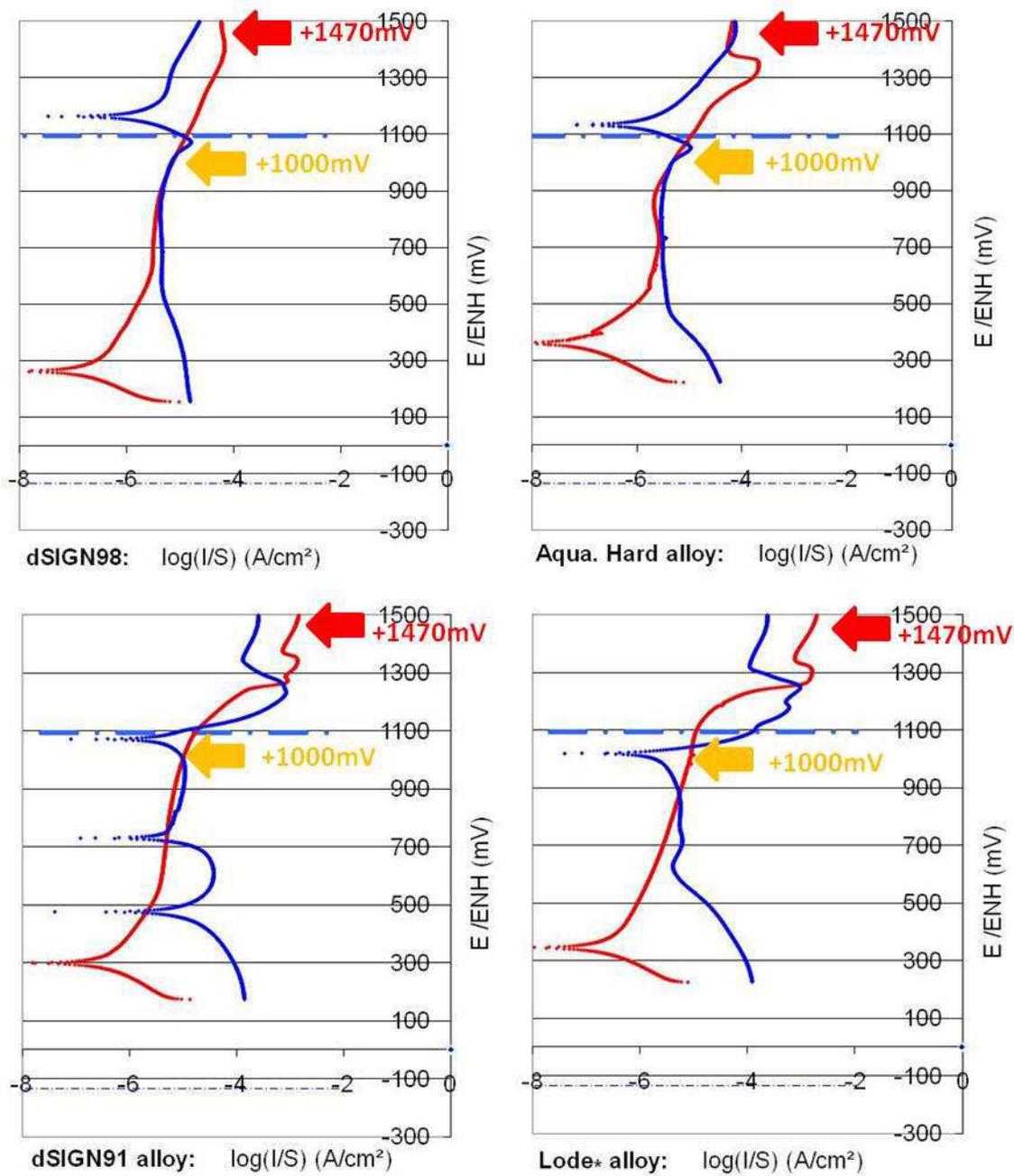


Figure 5.28 : Courbes de polarisation cycliques obtenues pour les alliages HN: dSIGN 98, Aquarius Hard, dSIGN91 et Lodestar; positions des valeurs retenues pour la polarisation potentiostatique

Tableau 5-XVII : Etat électrochimique des éléments selon le diagramme de Pourbaix (critères de 1Mol/L et 10⁻⁶ Mol/L), pour les différents potentiels appliqués à pH=2,3 et résultats des analyses ICP (ions et particules en solution après essai et prélèvement)

dSIGN98		86% Au	12% Pt	2%Zn	
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au(OH)₃ Au(OH) ₃ MOYEN	PtO₂ PtO ₂ HAUT	Zn²⁺ Zn ²⁺ HAUT	
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>nul</i>	PtO₂ PtO ₂ <i>nul</i>	Zn²⁺ Zn ²⁺ MOYEN	
Aquarius Hard		86% Au	8.5% Pt	2.6% Pd	1.4% In
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au(OH)₃ Au(OH) ₃ MOYEN	PtO₂ PtO ₂ MOYEN	Pd(OH)₄ Pd(OH) ₄ MOYEN	In³⁺ In ³⁺ MOYEN
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>nul</i>	PtO₂ PtO ₂ <i>nul</i>	Pd(OH)₂ Pd(OH) ₂ <i>nul</i>	In³⁺ In ³⁺ <i>nul</i>
dSIGN91		60% Au	31% Pd	1.0% Ga	8.4% In
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au(OH)₃ Au(OH) ₃ <i>traces</i>	Pd(OH)₄ Pd(OH) ₄ <i>traces</i>	Ga₂O₃ Ga ³⁺ <i>traces</i>	In³⁺ In ³⁺ faible
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>nul</i>	Pd(OH)₂ Pd(OH) ₂ <i>nul</i>	Ga₂O₃ Ga ³⁺ <i>nul</i>	In³⁺ In ³⁺ <i>traces</i>
Lodestar		52% Au	39% Pd	1.5% Ga	8.5% In
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au(OH)₃ Au(OH) ₃ <i>traces</i>	Pd(OH)₄ Pd(OH) ₄ faible	Ga₂O₃ Ga ³⁺ <i>traces</i>	In³⁺ In ³⁺ faible
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>traces</i>	Pd(OH)₂ Pd(OH) ₂ <i>traces</i>	Ga₂O₃ Ga ³⁺ <i>traces</i>	In³⁺ In ³⁺ <i>traces</i>

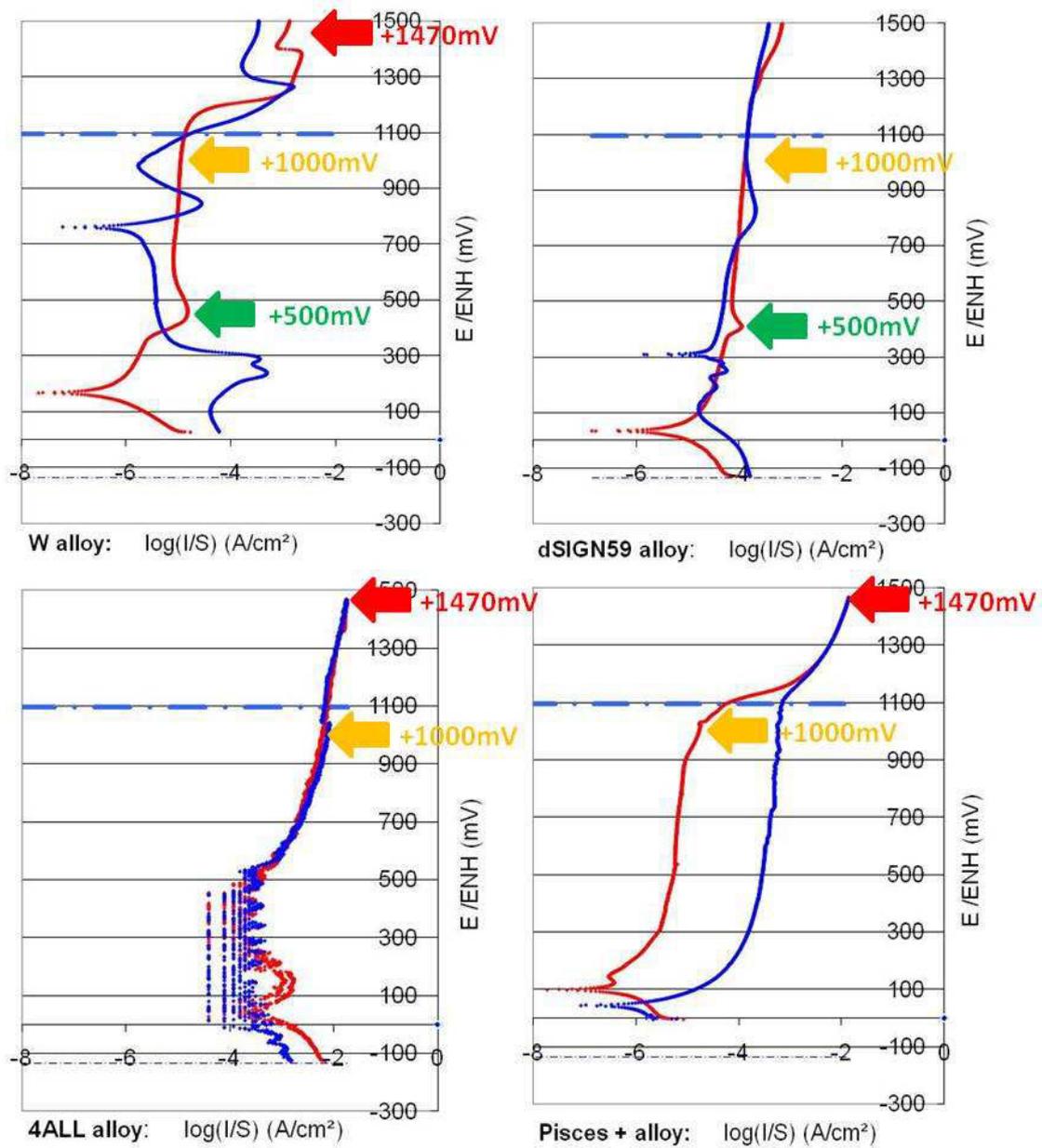


Figure 5.29 : Courbes de polarisation cycliques obtenues pour les alliages W (HN), dSIGN 59, (N), Pisces Plus et 4All (PB); positions des valeurs retenues pour la polarisation potentiostatique

Tableau 5-XVIII : Etat électrochimique des éléments selon le diagramme de Pourbaix (critères de 1Mol/L et 10⁻⁶ Mol/L), pour les différents potentiels appliqués à pH=2,3 et résultats des analyses ICP (ions et particules en solution après essai et prélèvement)

W		54% Au	26% Pd	16%Ag	1.5% In	2.5% Sn
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	Au(OH)₃ Au(OH) ₃ traces	Pd(OH)₄Pd(OH)₄ traces	Ag⁺/Ag₂O₃ Ag ⁺ traces	In³⁺ In ³⁺ traces	Sn(OH)₄ Sn(OH) ₄ HAUT
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	Au⁰ Au ⁰ nul	Pd(OH)₂ Pd(OH) ₂ nul	Ag⁺ Ag ⁺ nul	In³⁺ In ³⁺ nul	Sn(OH)₄ Sn(OH) ₄ MOYEN
+500mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	Au⁰ Au ⁰ traces	Pd⁰ Pd ⁰ nul	Ag⁰ Ag ⁺ traces	In³⁺ In ³⁺ traces	Sn(OH)₄ Sn(OH) ₄ HAUT
dSIGN59		59% Pd	28%Ag	2.7% In	8.2% Sn	1.3% Zn
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	Pd(OH)₂ Pd(OH) ₂ nul	Ag⁺ Ag ⁺ traces	In³⁺ In ³⁺ traces	Sn(OH)₄ Sn(OH) ₄ HAUT	Zn²⁺ Zn ²⁺ HAUT
+400mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	Pd⁰ Pd ⁰ nul	Ag⁰ Ag ⁰ /Ag ⁺ nul	In³⁺ In ³⁺ nul	Sn(OH)₄ Sn(OH) ₄ faible	Zn²⁺ Zn ²⁺ MOYEN
4ALL		61% Ni	26% Cr	11% Mo		
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	NiO₂ Ni ²⁺ TRES HAUT	HCrO₄⁻ HCrO ₄ ⁻ TRES HAUT	MoO₃ HMoO ₄ ⁻ TRES HAUT		
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	Ni²⁺ Ni ²⁺ MOYEN	Cr(OH)₃ Cr ³⁺ faible	MoO₃ HMoO ₄ ⁻ baible		
Pisces Plus		62% Ni	22% Cr	11% W		
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	NiO₂ Ni ²⁺ TRES HAUT	HCrO₄⁻ HCrO ₄ ⁻ TRES HAUT	WO₃ WO ₃ TRES HAUT		
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) Taux ICP	Ni²⁺ Ni ²⁺ TRES HAUT	Cr(OH)₃ Cr ³⁺ HAUT	WO₃ WO ₃ HAUT		

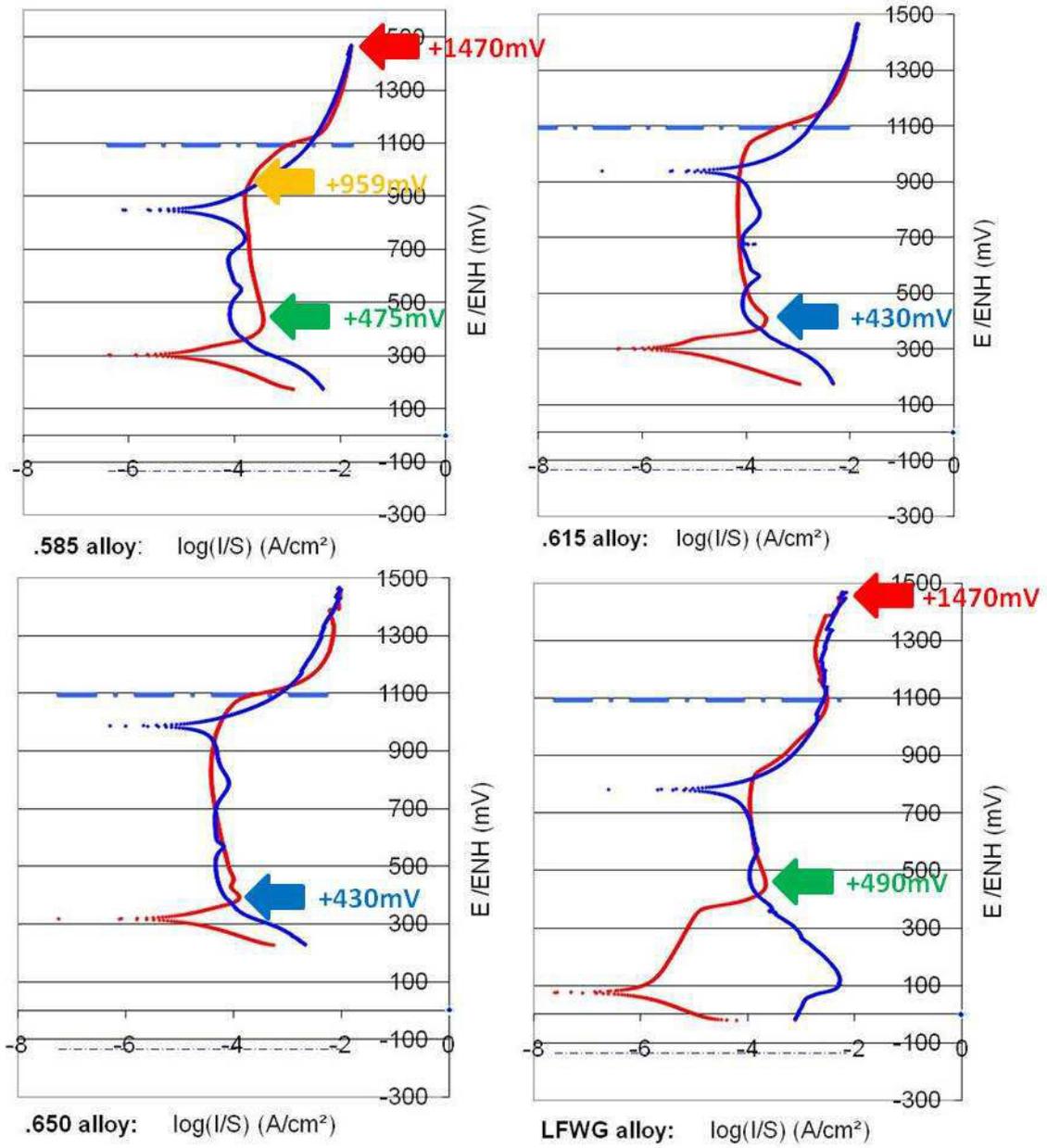


Figure 5.30 : Courbes de polarisation cycliques obtenues pour les brasures secondaires ; positions des valeurs retenues pour la polarisation potentiostatique

Tableau 5-XIX : Etat électrochimique des éléments selon le diagramme de Pourbaix (critères de 1Mol/L et 10-6 Mol/L), pour les différents potentiels appliqués à pH=2,3 et résultats des analyses ICP (ions et particules en solution après essai et prélèvement)

.585		59% Au	16% Ag	18% Cu	7.2% Ga
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au(OH)₃ Au(OH) ₃ HAUT	Ag⁺ Ag ⁺ faible	Cu²⁺ Cu ²⁺ TRES HAUT	Ga₂O₃ Ga ³⁺ TRES HAUT
+959mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>traces</i>	Ag⁺ Ag ⁺ <i>traces</i>	Cu²⁺ Cu ²⁺ MEDIUM	Ga₂O₃ Ga ³⁺ MEDIUM
+475mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>traces</i>	Pd⁰ Pd ⁰ <i>nul</i>	Ag⁰ Ag ⁺ <i>traces</i>	In³⁺ In ³⁺ <i>traces</i>
.615		61% Au	13% Ag	17% Cu	7.6% In
+430mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>nul</i>	Ag⁰ Ag ⁰ /Ag ⁺ <i>nul</i>	Cu⁰/Cu²⁺ Cu ²⁺ faible	In³⁺ In ³⁺ <i>traces</i>
.650		65% Au	20% Cu	13% Ag	2% Ga
+430mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>nul</i>	Cu⁰/Cu²⁺ Cu ²⁺ faible	Ag⁰ Ag ⁰ /Ag ⁺ <i>nul</i>	Ga₂O₃ Ga ³⁺ <i>nul</i>
LFWG		56% Au	27% Ag	16% Zn	
+1470mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰/Au(OH)₃ Au(OH) ₃ faible	Ag₂O₃/Ag⁺ Ag ⁺ <i>traces</i>	Zn²⁺ Zn ²⁺ HAUT	
+1000mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>traces</i>	Ag⁺ Ag ⁺ <i>traces</i>	Zn²⁺ Zn ²⁺ HAUT	
+430mV	Domaines de Pourbaix (1Mol/Lou10 ⁶ Mol/L) <i>Taux ICP</i>	Au⁰ Au ⁰ <i>nul</i>	Ag⁰ Ag ⁺ /Ag ⁰ <i>nul</i>	Zn²⁺ Zn ²⁺ MOYEN	

Les cinq alliages parents (dSIGN98, Aquarius Hard, dSIGN91, Lodestar et W) et les quatre brasures secondaires (.585, .615, .650 and LFWG) ont l'or pour élément principal. A +1000mV / ENH, l'or est toujours dans son domaine d'immunité. Au même potentiel, les autres éléments nobles tels que le platine et le palladium sont passivés. Après 72 heures d'exposition à ce potentiel, aucun des cinq alliages parents les plus nobles n'a perdu quelque élément noble que se soit dans l'électrolyte en quantité détectable par l'ICP. Seuls le Zn (e.g. dSIGN98 et dSIGN59) ou Sn (e.g. W et dSIGN59) semblent légèrement présents. Au est également dans son domaine d'immunité dans le cas des brasures secondaires polarisées à +1000mV mais ces alliages contiennent également d'autres éléments moins nobles en quantités suffisantes pour être significativement présents sous forme ionique dans la salive artificielle après la polarisation : Cu (environ 20% de la masse), Zn (16% dans LFWG), Ga (7% dans .585), tandis que l'argent se trouve dans son domaine de corrosion mais à niveau relativement faible bien qu'il soit présent en quantité parfois importante dans les brasures étudiées (depuis 13% dans .615 et .650 jusqu'à 27% in LFWG). Indium, qui peut être présent dans les alliages en plus ou moins grande quantité (de 1.4% dans Aquarius Hard jusqu'à 8.5% dans Lodestar), n'est jamais vraiment mis en évidence dans l'électrolyte.

Le Nickel, qui est l'élément de base des deux alliages parents, se trouve dans son domaine de corrosion à +1000mV et dans les conditions de pH acide de l'étude. Il peut être significativement attaqué si il est exposé à ce niveau de potentiel, avec comme conséquence un relargage d'une plus ou moins grande quantité de Nickel sous forme ionique dans la salive artificielle.

L'exposition des électrodes à un potentiel jusqu'à +1470mV/NHE conduit souvent à une corrosion très sévère, avec de hautes concentrations d'ions métalliques ou hydroxydes en solution: les alliages à bases prédominantes (4ALL et Pisces Plus) ne sont pas les seuls concernés, car l'alliage de Haute Noblesse dSIGN98 et la brasure secondaire .585 révèlent une atteinte sévère de leur microstructure.

L'observation et l'analyse des microstructures donnent ainsi un autre point de vue sur les dommages causés par la corrosion et sur les éventuels dépôts de produits de corrosion. On constate que pour de très hauts potentiels (+1470mV vs ENH), un alliage de haute noblesse tel que le (dSIGN98 et Aquarius Hard) peut présenter une altération notable de sa microstructure corrélée à une libération significative d'ions en solution. C'est par exemple le cas de l'Aquarius Hard qui, polarisé à 1470 mV, présente une altération de surface bien visible pour les micrographies de la figure 5.31. A l'issue de l'expérimentation on pouvait observer pour cet alliage des précipités dorés sur la résine de l'électrode que l'EDS a identifiés comme étant constitués d'or, de chlorure et de carbone. On constate également que la composition moyenne de la surface se trouve modifiée par rapport à la situation initiale.

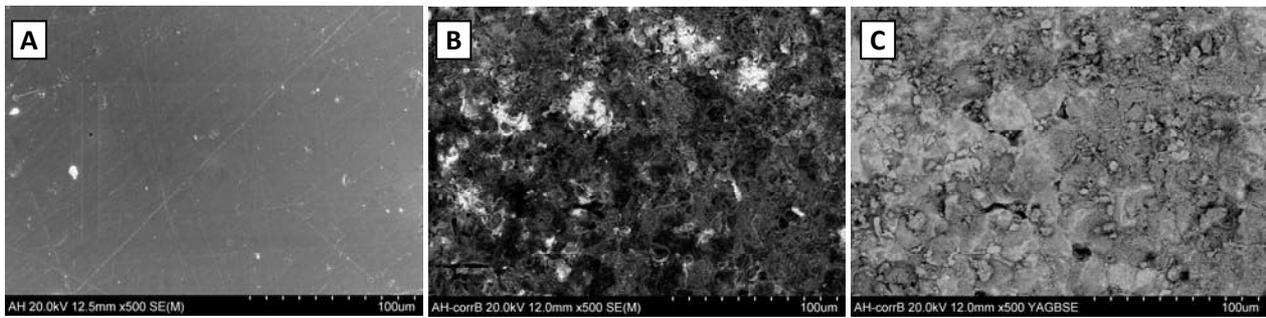


Figure 5.31 : micrographies de l'électrode de l'alliage Aquarius Hard avant expérimentation en modes SE (A), et après polarisation à 1470 mV pendant 72 à droite en mode SE (B) et BSE (C)

- Analyses EDS de l'électrode Aquarius Hard

Tableau 5-XX : analyse EDS de l'électrode Aquarius Hard avant et après polarisation (participation possible du substrat au signal EDS)

Aquarius Hard	Au	Pt	Pd	In	AUTRES
Compo fabricant	86,1	8,5	2,6	1,4	Bal.
EDS moy électrode initiale	85,1	9,3	2,2	1,21	Bal.
EDS moy après pola 1470 mV ENH	55,4	37,2	3,7	0,4	Bal.
EDS précipités sur résine pola 1470 mV ENH	15,6	0	0	0	C=72,2 ; Cl=12,1+ BAL

La brasure secondaire .585, riche en or et en argent également soumise au potentiel de 1470mV pendant 72 heures présente également d'importantes altérations microstructurales associées à des relargages conséquents d'espèces en solution mises en évidence par ICP ainsi que des précipités sur la résine de l'électrode (fig 5.32). L'analyse EDS révèle une diminution des teneurs en cuivre et en gallium à la surface de l'électrode, ce qui est cohérent avec les quantités de ces éléments trouvés dans la solution. On trouve aussi de l'or dans les précipités de même que des chlorures qui recouvrent la surface de l'électrode corrodée, selon une répartition qui semble correspondre à celle de l'argent comme le montre la cartographie EDS (fig 5.33) .

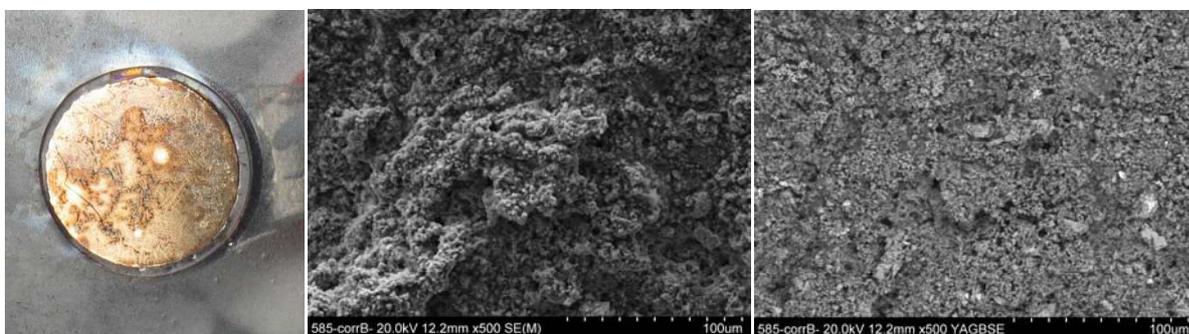


Figure 5.32 : Electrode .585 corrodée après polarisation à 1470 mV pendant 72heures : photographie à gauche, image MEB x500 en mode SE au centre et BSE à droite.

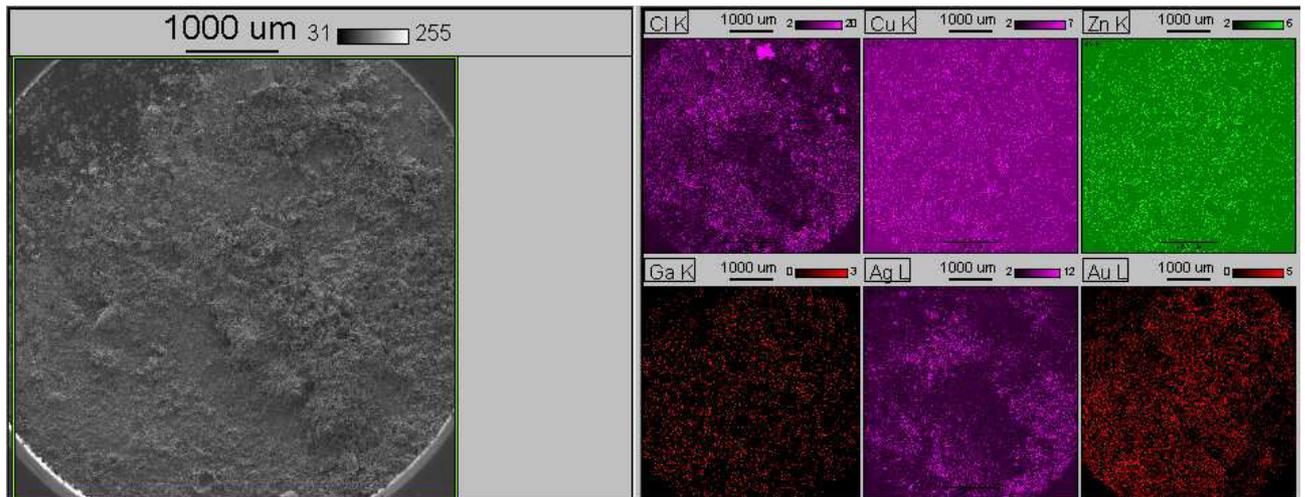


Figure 5.33 : Cartographie EDS des éléments analysés à la surface de .585 corrodé

Tableau 5-XXI : analyse EDS de l'électrode .585 avant et après polarisations

.585	Au	Ag	Cu	Ga	AUTRES
Compo fabricant	58,5	16	18	7,2	Bal.
EDS moy électrode initiale	58,3	16,9	17,7	1,21	Bal.
EDS moy après pola 1470 mV ENH	65,3	17,7	1,6	0,6	Cl=14,68 +Bal.
EDS précipités sur résine pola 1470 mV ENH	50,9	-	-	-	Cl=6,21+ O= 34,04 + BAL

Les alliages à base prédominante sont ceux qui subissent le plus d'altérations de surface lorsqu'ils sont soumis à des hauts potentiels (fig 5.34) tandis que d'autres alliages plus nobles semblent y résister parfaitement. Ces derniers (dSIGN 91, Lodestar) ne présentent ni relargage significatif, ni altération structurale visible au MEB. (fig 5.35). Le dSIGN 59 et la brasure secondaire LFWG ne présentent des altérations de surface que pour la polarisation à +1000mV et seulement à partir de + 1470mV pour le W. De manière générale, aucun alliage ne présente d'altération significative au dessous de 1000mV de polarisation. Or les potentiels à l'abandon E_{ocp} et les potentiels de corrosion E_{corr} déterminés précédemment pour tous ces alliages ne dépassent jamais la valeur de +400mV/ENH

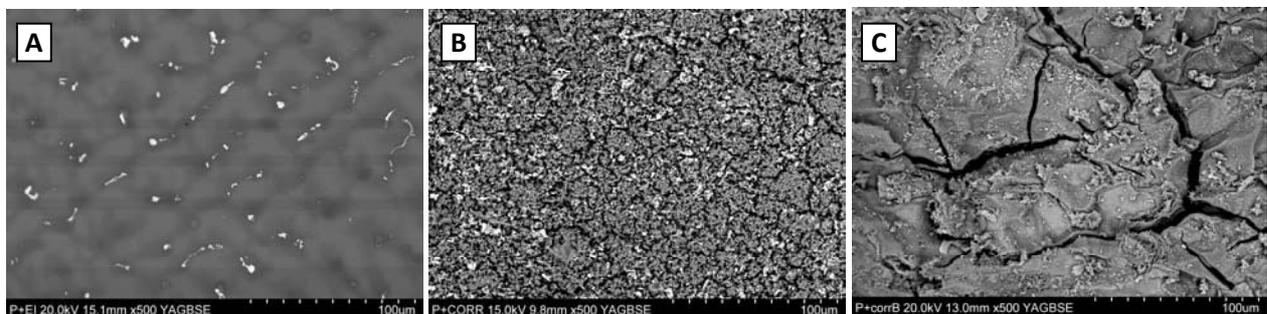


Figure 5.34 : microstructure de Pisces Plus à l'état initial (A), après polarisation à + 1000 mV (B) et +1470mV (C) (mode BSE, x500)

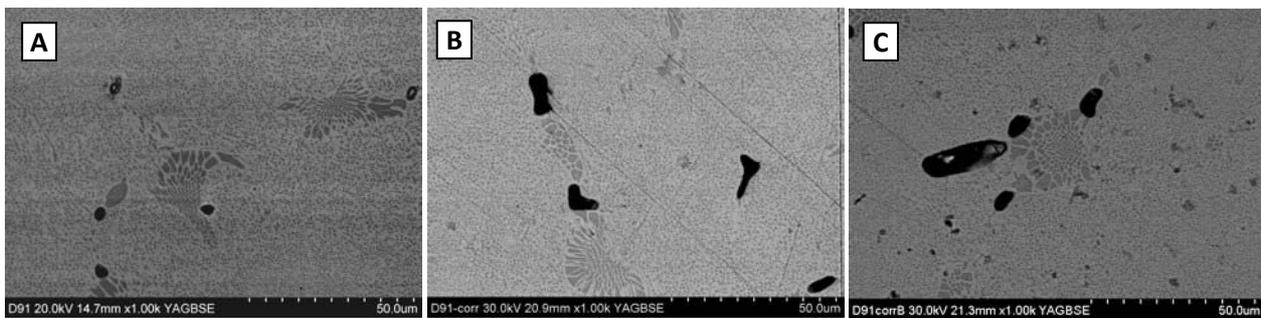


Figure 5.35 : microstructure de dSIGN91 à l'état initial (A), après polarisation à + 1000 mV (B) et +1470mV (C) (mode BSE, x500)

3.6. Influence de la composition chimique d'un alliage sur son comportement en corrosion : exemple du Pisces Plus

L'influence de la composition chimique de l'alliage Pisces Plus sur sa résistance à la corrosion est abordée à l'aide des électrodes ST réalisées à partir des alliages synthétisés sur la base de la composition du Pisces Plus et de ses trois composants principaux selon les données du tableau ci-dessous.

Tableau 5.XXII : variation des compositions des alliages synthétisés similaires du Pisces Plus

Alliage Ivoclar	Composition similaire	Variations des compositions synthétisées sur la base du Nickel en élément principal		
		Cr/2	W/2	Cr/2 ; W/2
Pisces. Plus (Ni-Cr-W)	P Plus Like	Cr/2	W/2	Cr/2 ; W/2

Ils sont étudiés dans la salive de Fusayama pour chaque électrode d'alliage synthétisé et dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment :

- Le suivi du potentiel à l'abandon pendant 2 heures avec deux mesures de résistance de polarisation à t=1heure et à t= 2 heures puis 5 minutes de suivi de potentiel pour retrouver l'équilibre,
- Une mesure de polarisation de cyclique à l'issue des mesures précédentes.

* Potentiels à l'abandon (E_{ocp}) et résistances de polarisation (R_p)

Les résultats présentés dans le tableau 5-XXIII montrent que tous les alliages synthétisés présentent un potentiel à l'abandon très bas (de quelques dizaines de mV/ENH) pour le Pisces Plus Like de composition similaire à l'alliage Pisces Plus commercialisé, mais aussi pour le PP W2 et PP Cr2W2, et particulièrement faible pour l'alliage PP Cr2 (près de -170 mV/ENH). La valeur de potentiel à l'abandon la plus élevée et donc la plus favorable est celle mesurée pour le Pisces Plus commercialisé pour lequel elle se stabilise autour de +150 mV/ENH (figure 5.36).

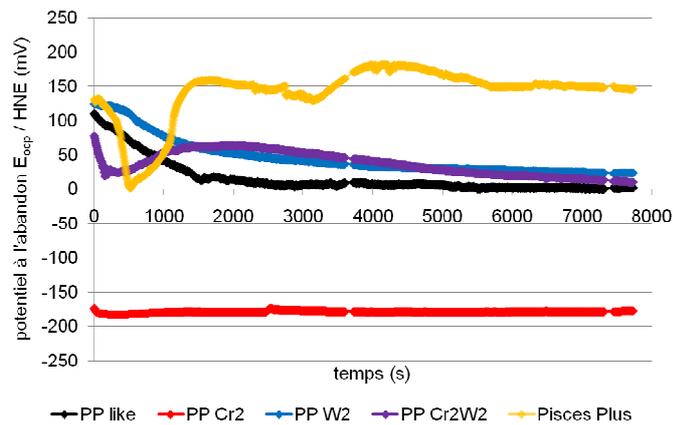


Figure 5.36 : Evolution des potentiels à l'abandon pour le Pisces Plus et les alliages synthétisés

Puisque les domaines d'existence des espèces Ni^{II} (Ni^{2+}), Cr^{III} (Cr^{3+} ou $Cr(OH)_3$) et W^{VI} (WO_3) sont très larges dans l'intervalle de variation des potentiels mesurés, ces grandes variations de potentiels observés n'induisent pas de modification des domaines E-pH concernés pour les trois éléments de composition Ni, Cr et W. Tous les alliages se trouvent ainsi soit dans un domaine de stabilité avec les éléments $\{Ni^{2+}, Cr^{3+}, WO_3\}$ si le critère de corrosion considéré est $1 \mu\text{Mol/L}$ d'espèces dissoutes ou dans un domaines de stabilité avec $\{Ni^{2+}, Cr(OH)_3, WO_3\}$ si le critère choisi est 1 Mol/L , comme le montre le tableau 5-XXIII. Les valeurs de résistance de polarisation qui sont à un haut niveau pour l'alliage Pisces Plus sont beaucoup plus faibles pour les alliages synthétisés. Les plus faibles valeurs sont obtenues pour l'alliage synthétisé PP Cr2, mais concernent tous les alliages appauvris en chrome comme le PP Cr2W2 dont la valeur de Rp est plus faible que le PP W2. Ce dernier alliage présente même de plus hautes valeurs de résistance de polarisation que l'alliage Pisces Plus like.

Tableau 5-XXIII : Potentiels à l'abandon et résistances de polarisation du Pisces Plus et des alliages synthétisés avant polarisation cyclique

Alliages	Critères de corrosion	$E_{ocp} / \text{HNE (mV)} \text{ à } t = \dots$			$R_p \text{ (kOhm} \times \text{cm}^2)$	
		0h	1h	2h	at t = 1h	at t = 2h
Pisces Plus	Valeurs E_{ocp}	+129	+154	+150	64	89
	$1 \mu\text{Mol/L}$	$Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$				
	1 Mol/L	$Ni^{++} Cr(OH)_3 WO_3$				
PP like	Valeurs E_{ocp}	+109	+10	+2	4.7	4.8
	$1 \mu\text{Mol/L}$	$Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$				
	1 Mol/L	$Ni^{++} Cr(OH)_3 WO_3$				
PP Cr2	Valeurs E_{ocp}	-175	-178	-178	0.4	0.5
	$1 \mu\text{Mol/L}$	$Ni^{++} Cr^{3+} WO_3/W_2O_5/WO_2$				
	1 Mol/L	$Ni^{++}/Ni^0 Cr(OH)_3 WO_3/W_2O_5/WO_2$				
PP W2	Valeurs E_{ocp}	+125	+37	+24	7.6	8.2
	$1 \mu\text{Mol/L}$	$Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$				
	1 Mol/L	$Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$				
PP Cr2W2	Valeurs E_{ocp}	+73	+49	+15	2	1.7
	$1 \mu\text{Mol/L}$	$Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$				
	1 Mol/L	$Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$				

* **Polarisations cycliques**

Les courbes de polarisations cycliques présentées figure 5.37 mettent en évidence pour les alliages synthétisés une passivation partielle et instable (pic anodiques pour PP Cr2 W2 et pour PP W2), avec peut être un potentiel anodique déjà atteint pour le PP like (courant plus faible que pour les autres alliages synthétisés pour de hautes valeurs de potentiel, et transpassivation visible Cr^{III} (chrome ou hydroxyde) $\rightarrow \text{Cr}^{\text{VI}}$. L'alliage qui présente les plus mauvaises valeurs du point de vue de la résistance à la corrosion est le PP Cr2 dont le potentiel de corrosion est le plus faible. Il présente aussi le courant de corrosion le plus élevé et se trouve certainement dans un état actif. L'alliage le plus résistant en corrosion demeure l'alliage commercialisé Pisces Plus, qui présente le potentiel de corrosion le plus élevé et le courant de corrosion le plus faible. Son état de passivation est évident (très faible courant anodique le long d'un plateau de passivation) et une transpassivation prononcée proche de 1100mV/ENH montre que sa surface était probablement uniformément couverte de chromine ou par de l'hydroxyde de chrome.

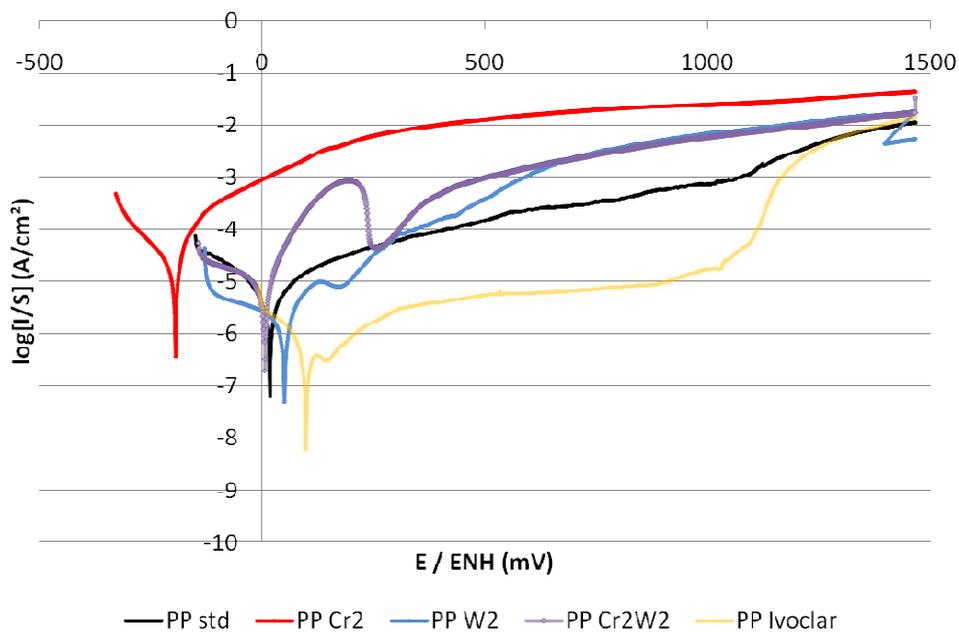


Figure 5.37 : Partie potentiel croissant des polarisations cycliques des électrodes Pisces Plus et de ses variantes synthétisées

Tableau 5-XXIV : exploitation des courbes de polarisation cycliques

Alliages	Critères de corrosion	$E_{corr} \uparrow$ / ENH (mV)	I_{corr} / ENH (nA/cm ²)	$E_{corr} \downarrow$ / ENH (mV)
Pisces Plus		+98	proche de 100	+45
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$		
	1 Mol/ L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$		
PP like		+17	proche de .10000	-79
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$		
	1 Mol/ L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$		
PP Cr2		-195	proche de 10000	+74
	1 μ Mol / L	$\uparrow Ni^{2+} Cr^{2+} WO_3/W_2O_5/WO_2$ $\downarrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$		
	1 Mol/ L	$\uparrow Ni^{2+}/Ni^0 Cr(OH)_3 WO_3/W_2O_5/WO_2$ $\downarrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$		
PP W2		+50	proche de 4070	-91
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3/W_2O_5$		
	1 Mol/ L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3/W_2O_5$		
PP Cr2 W2		+7	Proche de10000	-94
	1 μ Mol / L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr^{3+} WO_3/W_2O_5$		
	1 Mol/ L	$E \uparrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3$ $E \downarrow Ni^{2+} Cr(OH)_3 WO_3/W_2O_5$		

★ Commentaires

Les résultats obtenus sur les différents alliages synthétisés montrent que la diminution de la teneur en chrome dans la composition altère significativement la résistance à la corrosion des alliages concernés. Ceci n'est pas étonnant mais dans les conditions expérimentales d'une salive acidifiée à pH=2,3 et à 37°C, pour PP Cr2 mais aussi pour PP Cr2W2, la teneur en chrome est visiblement à un niveau situé entre la résistance à la corrosion et un mauvais comportement en corrosion. Les effets d'une diminution du tungstène sont d'autre part bien moins significatifs. L'alliage Pisces Plus produit par Ivoclar, de nature plus complexe présente de loin le meilleur comportement en corrosion. La présence en sa structure de précipités riches en tungstène (que l'on ne retrouve pas dans la microstructure des alliages synthétisés (voir paragraphe 3.9 du chapitre 3), peut permettre une pré-passivation par dépôt sur la surface de l'alliage de précipités formés durant les tout premiers stades de corrosion

(éventuellement aidé par la formation possible de WO_3) et impliquant le chrome et le tungstène par exemple (comme on peut l'observer dans certains aciers inoxydables contenant plusieurs pourcents de molybdène) qui permet d'attendre la véritable passivation avec formation d'oxydes et d'hydroxydes de chrome. La présence d'aluminium et de silicium, mais également de terres rares (mischmetal) dans une composition plus complexe peut également expliquer la supériorité de Pisces Plus sur les alliages synthétisées au laboratoire.

3.7. Commentaires généraux

Dans la salive artificielle de Fusayama acidifiée à $pH=2,3$, les alliages parents et les brasures secondaires restent très peu affectés par les dommages de la corrosion. Les potentiels à l'abandon demeurent d'un assez haut niveau et les valeurs de résistance de polarisation se maintiennent à un très haut niveau. Dans les conditions de ces expérimentations, les potentiels à l'abandon des différents alliages étudiés correspondent encore aux domaines d'immunités des éléments les plus nobles (Au, Pt, Pd et Ag) et aux états passivés des principaux éléments moins nobles ou non nobles (Cr, Ga, Sn, Mo, W). Toutefois, les potentiels mesurés pourraient correspondre aux domaines de corrosion de Ni (Ni^{2+}), Zn (Zn^{2+}) et In (In^{3+}) pour des conditions de $pH=2,3$. On peut encore penser ici que le chrome joue certainement un rôle particulièrement important dans la protection des alliages à base prédominante qui le contiennent. La passivation de Cr en une couche de $Cr(OH)_3/Cr_2O_3$ isole et protège l'alliage (et plus principalement le nickel qui pourrait s'oxyder en ions dissous Ni^{2+}) comme c'est le cas pour les aciers austénitiques par exemple. Ainsi de manière plus générale on peut conclure que si la corrosion est théoriquement possible pour certains alliages, en particulier ceux qui ne contiennent pas d'éléments nobles, elle reste extrêmement limitée. Les différents potentiels de corrosion enregistrés pourraient correspondre à une corrosion extrêmement limitée des éléments les moins nobles ($Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e$ dans le dSIGN98 ou $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2 e$ dans les brasures secondaires qui contiennent du cuivre). Il est aussi très possible que ces potentiels puissent être rapprochés d'une lente réaction d'oxydoréduction au sein même de la solution (O_2 dissous $\leftrightarrow H_2O$ et $H_2O/H^+ \leftrightarrow H_2$) ce qui signifierait qu'il s'agit simplement du potentiel de la solution qui est ainsi mesurée par la contre-électrode. Les différences de potentiels de corrosion observés entre les alliages nobles testés pourraient résulter de l'effet de ces différents substrats sur les vitesses de ces réactions au sein du solvant. Ceci peut également influencer les valeurs de R_p comme les valeurs de I_{corr} déterminées à partir de celles-ci et qui doivent donc être considérées avec la prudence qui s'impose au vue de ces considérations. Les courants de corrosions galvaniques mesurés pour les couples alliage parent-brasure secondaire correspondantes ne sont pas facilement explicables et sont parfois en désaccord avec la hiérarchie des potentiels de corrosion des deux alliages du couple considérés individuellement. Il est tout à fait possible que ce couplage impose un nouveau potentiel de corrosion commun aux deux alliages et conduise dans certain cas à des phénomènes de

corrosion galvanique. Mais dans le cas des alliages les plus nobles notamment, les couplages peuvent impliquer également certains changements dans les réactions sur la surface des alliages, avec de nouvelles localisations des réactions entre deux alliages, du fait des différentes vitesses des systèmes de réduction et d'oxydation. Les conditions plus acides des expérimentations réalisées dans la salive de Fusayama modifiée placent parfois les éléments constitutifs des alliages dans un autre état électrochimique que lorsque le pH est plus élevé, ce qui peut conduire à d'autres réactions ou modifier les vitesses de réaction, d'autant qu'il y a naturellement pour ces conditions de pH davantage d'ions H^+ disponibles en solution. Cela peut expliquer les différences de réactions de couplages galvaniques par rapport à des conditions de pH plus élevé et notamment le sens du courant du couplage parfois différent dans la salive de Fusayama modifiée que dans la salive AFNOR neutre pour un même couple. Cette inversion de sens de courant, et donc de l'alliage du couple en situation anodique, s'explique également par le fait que ces courants sont toujours très faible, et donc proches de 0 ; l'inversion de sens s'en trouve facilitée.

On peut par ailleurs attribuer raisonnablement les variations des différentes mesures enregistrées au rôle joué par le solvant avec en particulier les variations d'oxygène dissous, dans la mesure où les expérimentations de Tafel suggèrent qu'il est le principal oxydant. La grande résistance en corrosion de tous les alliages est confirmée par leurs valeurs de résistance de polarisation très élevées ; On peut supposer que ceux pour qui les valeurs sont un peu plus faibles pourraient subir une action négative jouée par le cuivre et/ou le zinc (cas du dSIGN98 et dSIGN59)

Les valeurs de E_{corr} précisées pour chaque alliage et brasures au cours de ces expérimentations de Tafel supposent que des courants galvaniques sont possibles entre certains alliages et leur brasure secondaire. Les expérimentations de couplage galvanique confirment cette hypothèse mais montrent que pour la majorité des couples ce courant est très faible. De plus le sens du courant mesuré indique que c'est souvent l'alliage parent qui se trouve en solution anodique et serait donc légèrement corrodé (cas de dSIGN59, et des deux alliages PB). Pour le seul cas du couple dSIGN91/.615 ce serait la brasure qui se trouverait en situation de corrosion. Mais il faut ici comme précédemment prendre en compte que les réactions anodiques et cathodiques au sein du solvant peuvent être localement plus ou moins rapides et conduire à ces échanges de courant mesurés.

4. REACTIONS ELECTROCHIMIQUES LIEES AU SOLVANT, AUX CONDITIONS D'AERATION

Les expérimentations de Tafel réalisées avec une électrode de travail et une contre électrode de platine permettent d'apprécier l'influence et la participation de ces solvants sur les résultats précédemment observés. En effet, dans les domaines de polarisation considérés, le platine est forcément dans son état d'immunité et les seules réactions électrochimiques qui peuvent s'établir ont lieu au sein même de ce solvant. Le dioxygène qui y est dissous constitue alors le principal oxydant supposé. Le fait de suroxygéner ou au contraire de désoxygéner la solution permet de mieux appréhender l'influence du dioxygène dissous sur les réactions et donc sur les valeurs enregistrées.

Les résultats des courbes de Tafel obtenues dans les différentes solutions et pour les deux niveaux d'oxygénation sont présentés dans la figure 5.38.

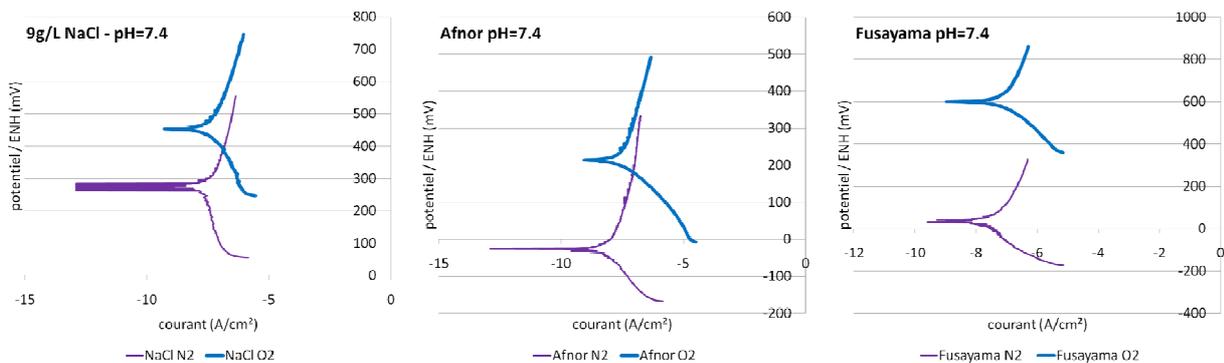


Figure 5.38 : courbes de Tafel obtenues avec une électrode de travail et une contre-électrode en platine dans les trois électrolytes de l'étude dans des conditions enrichies en oxygène (en bleu) et appauvries en oxygène (en violet).

Ces résultats montrent fort logiquement que les potentiels E_{corr} sont plus élevés lorsque les électrolytes sont suroxygénés que lorsqu'ils sont carencés en oxygène. La plus grande différence de potentiel entre les deux conditions d'aération est observée dans la salive de Fusayama à pH=2,3. Pour les valeurs de potentiels les plus faibles (notamment en conditions désaérées dans la salive de fusayama), on peut supposer qu'il n'y a quasi plus de dioxygène et que H^+ joue un rôle prépondérant.

Les valeurs de R_p mesurées se situent entre 350 et 620 $k\Omega \cdot cm^2$ (Tableau 5-XXV). Etant donné que le platine est forcément dans son domaine d'immunité aux potentiels correspondant autour desquels ces R_p ont été mesurées, on peut raisonnablement supposer que ces résistances de polarisation sont uniquement dues à des réactions d'oxydoréduction ayant lieu au sein de l'électrolyte. Ainsi, lorsque les mesures de résistance de polarisation effectuées sur les différents alliages dans les différents électrolytes présentent des valeurs similaires à celles observées dans les présentes conditions, c'est-à-dire supérieures à 350 $k\Omega \cdot cm^2$, on peut penser qu'il ne se passe rien au niveau des alliages et

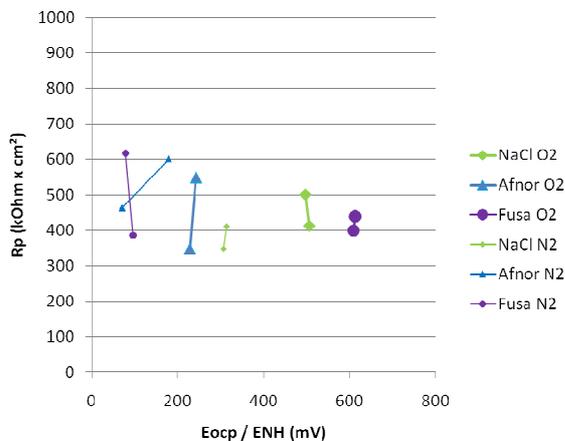
que les Rp mesurées seraient uniquement la résultante de réactions ayant lieu au sein de l'électrolyte. Il en est de même pour les valeurs de I_{corr} qui pourront être selon la même logique attribuées à des réactions au sein du solvant lorsqu'elles sont inférieures à 200 nA/cm²

Par ailleurs, les coefficients de Tafel β_a et β_c calculés ne sont pas facile à interpréter puisque seul β_c dans la salive AFNOR suroxygénée est proche de 60 mV/décade et met en évidence le rôle du dioxygène dissous comme oxydant. La valeur de 147 mV/décade calculée à partir de l'expérimentation menée dans la salive de fusayama désaérée peut montrer un rôle prépondérant de H⁺ dans ces conditions.

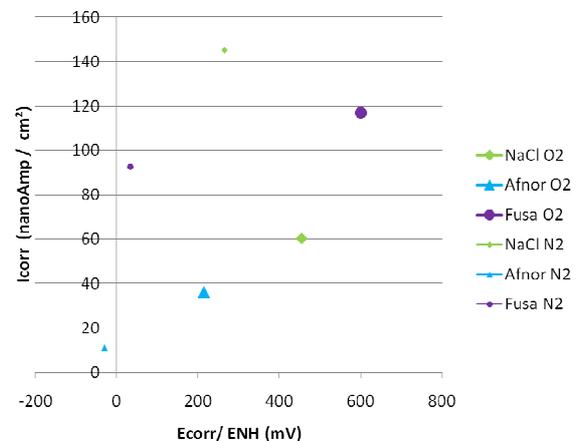
Tableau 5-XXV : Suivis de potentiel, résistances de polarisation et résultats des l'analyse de Tafel (potentiel de corrosion, densité de courant, coefficients de Tafel) des trois principales solutions dans des conditions de suroxygénation et de désaération.

Solution & condition d'oxygénation	E1 / ENH (mV)	E2 / ENH (mV)	Rp1 (kOhm.cm ²)	Rp2 (kOhm.cm ²)	I _{corr} (nA/cm ²)	E _{corr} /ENH (mV)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)
NaCl N ₂	314	307,5	411	347	145	265	454	0
NaCl O ₂	506	497	412	500	60	454	243	153
Afnor N ₂	71	179	463	601	11	-30	223	96
Afnor O ₂	228	243	347	550	36	214	247	67
Fusayama N ₂	96	79	385	617	92	32	384	446
Fusayama O ₂	609	612	399	439	117	600,5	404	147

Les figures 5.39 et 5.40 illustrent là encore l'évolution des potentiels décrite et la relativement faible variabilité des valeurs de Rp et de I_{corr} compte tenu des échelles de données. Ces petites variations peuvent être attribuées à la présence d'éléments subis ou non complètement contrôlés (concentration d'O₂, présences d'espèces subies sur les électrodes ou dans la solution) et qui sont susceptible de perturber les valeurs de Rp et de I_{corr} pour les équilibres fragiles des réactions au sein du solvant.



ntiels à l'abandon
olution dans les



es potentiels de corrosion
haque solution dans les

5. SYNTHÈSE DU COMPORTEMENT GÉNÉRAL DES ALLIAGES EN FONCTION DU TYPE D'ÉLECTROLYTE EMPLOYÉ.

5.1. Potentiel à l'abandon, résistance de polarisation et polarisations cycliques

Les résultats des mesures électrochimiques sont présentés pour chaque brasure secondaire avec tous les alliages auxquels elles sont associées. Les valeurs des potentiels à l'abandon et les résistances de polarisation mesurés avant les expérimentations de polarisation cyclique sont présentées sous forme de tableaux tandis que les expérimentations potentiodynamiques qui les suivent sont présentées sous forme de courbes.

* **Alliage parent dSIGN98 et son alliage de brasure .585 :**

Tableau 5-XXVI : évolution dans le temps du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (alliage dSIGN98 avec sa brasure secondaire préconisée .585) ; domaines de Pourbaix : critère 1 Mol/L d'éléments oxydés dissous en solution

Alliage	solution	E _{ocp} / ENH (mV)			Rp (kOhm × cm ²)	
		à t=0h	à t=1h	à t=2h	à t=1h	à t=2h
dSIGN98	NaCl 9g/L.. pH6,6	+210	+130	+130	54	54
		Au ⁰ Pt ⁰ Zn(OH) ₂				
	NaCl 9g/L.. pH7,4	+180	+130	+130	19	17
		Au ⁰ Pt ⁰ Zn(OH) ₂				
	Afnor	+325	+192	+191	37	50
		Au ⁰ Pt ⁰ Zn(OH) ₂				
Fusayama	+291	+322	+309	109	115	
	Au ⁰ Pt ⁰ Zn ^{é+}					
.585	NaCl 9g/L.. pH6,6	+220	250	+230	3	3
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
	NaCl 9g/L.. pH7,4	+280	+280	+280	770	770
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu(OH) ₂				
	Afnor	+272	+247	+246	35	41
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
Fusayama	+333	+326	+327	1,6	1,7	
	Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ⁰ /Cu ^{é+}					

Pour toutes les solutions les potentiels E_{ocp} du dSIGN98 sont élevés et correspondent aux domaines d'immunité de l'or et à celui du platine. S'ils correspondent aussi au domaine de passivation du zinc pour les solutions de pH neutre, ce dernier élément est par contre à l'état actif dans la solution Fusayama acidifiée. En accord avec les grandes valeurs de résistance de polarisation les densités de courant de corrosion sont très faibles, de l'ordre du μA /cm² : les points d'intersection entre les droites de Tafel cathodique et anodique que l'on peut tracer sur les parties [E_{ocp} - 150mV à E_{ocp} + 150mV] des courbes potentiodynamiques en figure 5.41 sont en effet proches de 10⁻⁶ A/cm². Potentiels et résistances de polarisation sont aussi élevés, voire très élevés, pour la brasure .585, avec peut-être cependant une plus grande dépendance vis-à-vis du type d'électrolyte, les salives artificielles plus acides

conduisant à une plus grande vitesse de corrosion. Les éléments or et argent sont dans un état d'immunité tandis que le gallium et le cuivre sont passivés (tendance à l'état actif, pour le cuivre uniquement, dans la salive Fusayama).

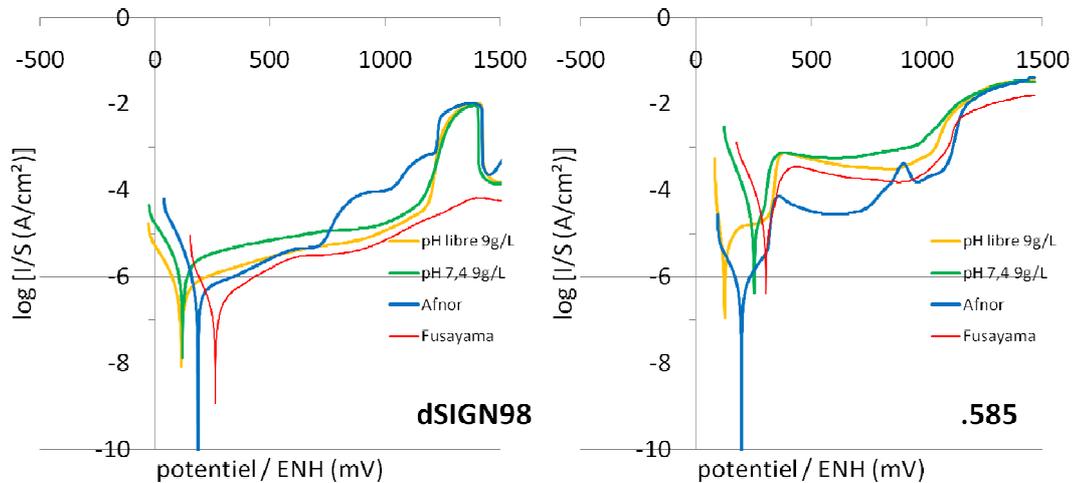


Figure 5.41 : Superposition des courbes potentiodynamiques du dSIGN98 et de sa brasure préconisée .585

* **Alliage parent Aquarius Hard et son alliage de brasure .650 :**

Tableau 5-XXVII : évolution dans le temps du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (alliage Aquarius Hard avec sa brasure secondaire préconisée .650) ; Pourbaix : critère 1 Mol/L

Alliage	solution	E _{ocp} / ENH (mV)			Rp (kOhm × cm ²)	
		à t=0h	à t=1h	à t=2h	à t=1h	à t=2h
Aquarius Hard	NaCl 9g/L.. pH6,6	+330	+350	+350	520	560
		Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃				
	NaCl 9g/L.. pH7,4	+280	+370	+390	790	430
		Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ /Pd(OH) ₂ In ₂ O ₃				
Afnor	+288	+273	+281	997	1079	
	Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃					
Fusayama	+373	+368	+388	169	290	
	Au ⁰ Pt ⁰ Pd ⁰ In ⁺⁺⁺					
.650	NaCl 9g/L.. pH6,6	+310	+300	+300	4	5
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
	NaCl 9g/L.. pH7,4	+280	+290	+290	4	4
		Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
Afnor	+262	+251	+247	19	21	
	Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂					
Fusayama	+358	+372	+378	3,9	4,2	
	Au ⁰ Ag ⁰ Ga ₂ O ₃ Cu ⁰ /Cu ^{é+}					

Dans ce cas l'alliage parent est systématiquement à haut potentiel à l'abandon et fait preuve de très grandes résistances de polarisation (certaines dépassent le « mégohm » par centimètre carré), avec des éléments Au, Pt et Pd en état d'immunité et In en état passivé sauf dans la salive de Fusayama acidifiée où l'indium est à l'état actif. La brasure .650 présente le même genre de comportement général que la précédente .585, et là aussi les parties « Tafel » des courbes montrent une accélération de la corrosion en cas de pH acide.

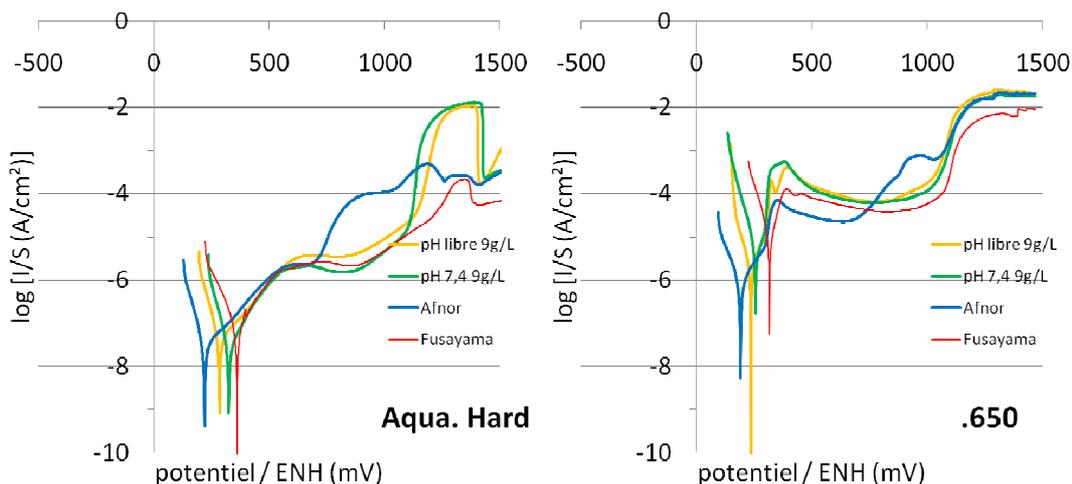


Figure 5.42 : Superposition des courbes potention-dynamiques de Aquarius Hard et de sa brasure préconisée .615

* **Alliages parents dSIGN91, Lodestar, dSIGN59 et leur alliage de brasure .615 :**

Tableau 5-XXVIII : évolution dans le temps du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (alliages dSIGN91, Lodestar, dSIGN59 avec leur brasure 2^{daire} préconisée .615) ; Pourbaix : critère 1 Mol/L

Alliage	solution	E _{ocp} / ENH (mV)			Rp (kOhm × cm ²)	
		à t=0h	à t=1h	à t=2h	à t=1h	à t=2h
dSIGN91	NaCl 9g/L.. pH6,6	+250	+230	+240	23	26
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
	NaCl pH7,4 9g/L	+210	+190	+200	11	13
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
	Afnor	+250	+242	+244	1098	1123
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
Fusayama	+326	+335	+331	61	72	
	Au ⁰ Pd ⁰ In ³⁺ Ga ₂ O ₃					
Lodestar	NaCl 9g/L.. pH6,6	+280	+250	+250	81	84
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
	NaCl pH7,4 9g/L	+350	+320	+300	430	380
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
	Afnor	+264	+319	+311	1684	1719
		Au ⁰ Pd ⁰ In ₂ O ₃ Ga ₂ O ₃				
Fusayama	+333	+382	+381	112	119	
	Au ⁰ Pd ⁰ In ³⁺ Ga ₂ O ₃					
dSIGN59	NaCl 9g/L.. pH6,6	+40	+21	+16	5	4
		Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂				
	pH7,4 9g/L	+41	+39	+34	10	10
		Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂				
	Afnor	+237	+244	+243	43	44
		Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄ Zn(OH) ₂				
Fusayama	+116	+35	+22	3,5	3,9	
	Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn(OH) ₄ (/ Sn(OH) ₂) Zn ²⁺					
.615	NaCl 9g/L.. pH6,6	+260	+180	+160	7	15
		Au ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Cu ₂ O				
	pH7,4 9g/L	+280	+280	+270	1	1
		Au ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
	Afnor	+289	+289	+289	7,9	7,4
		Au ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Cu ₂ O/Cu(OH) ₂				
Fusayama	+348	+336	+327	3,2	1,9	
	Au ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Cu ⁰ /Cu ²⁺					

On retrouve ici aussi les hauts niveaux de potentiel et de résistance de polarisation, avec la même diminution de résistance à la corrosion en cas de pH faible. Les éléments les plus nobles sont toujours dans l'état d'immunité et les autres éléments en état de passivation dans les électrolytes de pH neutre ou presque neutre, tandis que certains éléments (In, Zn, et même parfois Cu) sont actifs dans la salive Fusayama.

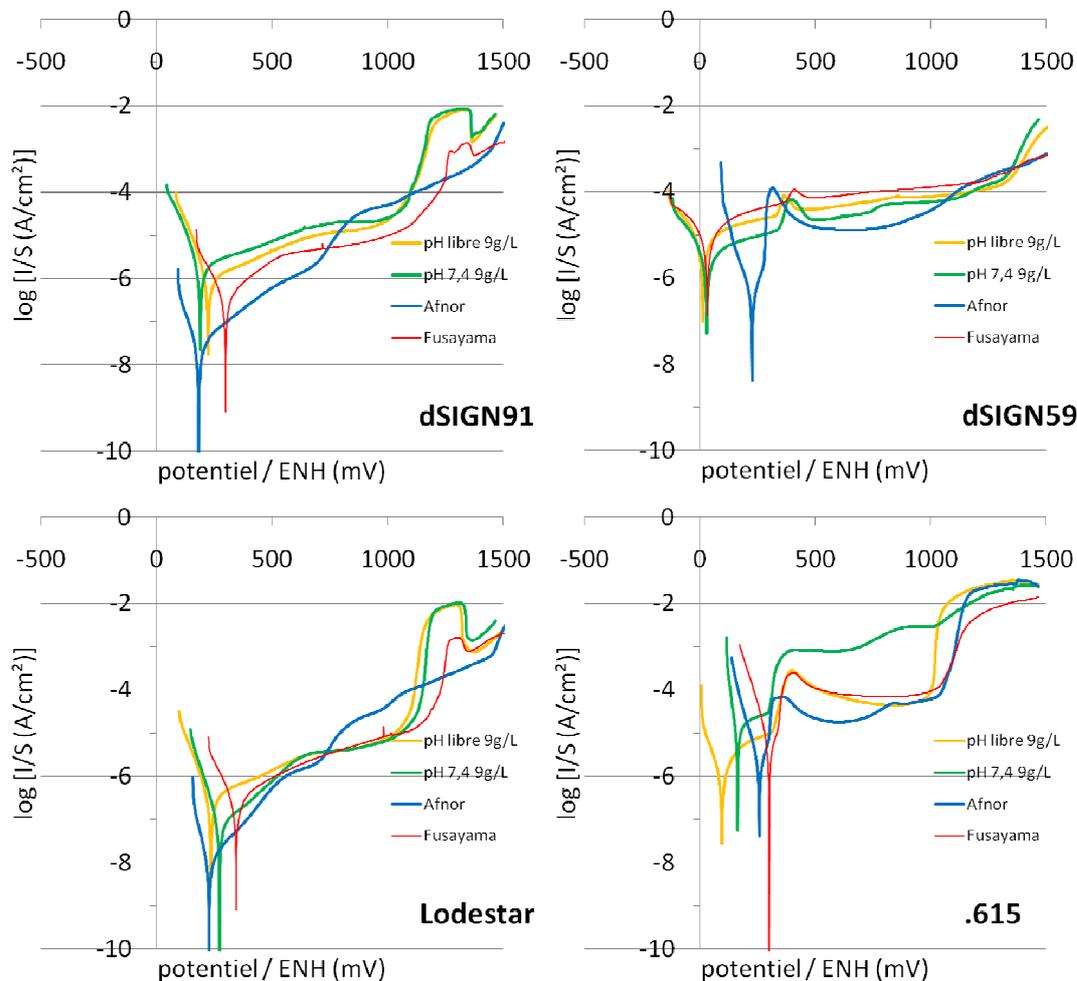


Figure 5.43 : Superposition des courbes potentiodynamiques du dSIGN91, du Lodestar, du dSIGN59 et de leur brasure préconisée .615

* **Alliages parents W, 4ALL et Pisces Plus et leur alliage de brasure LFWG :**

L'alliage High Noble nommé « W », en général très résistant à la corrosion (hautes valeurs de potentiel et de résistance de polarisation), présente cependant un comportement qui peut beaucoup varier avec l'électrolyte mais pas de la même façon que les alliages HN précédents. On peut en dire autant de la brasure LFWG. Les deux alliages « PB » base nickel-chrome ne sont eux pas beaucoup moins résistants que les alliages comportant de hautes teneurs en éléments nobles, même s'ils présentent des potentiels E_{ocp} nettement plus bas que les alliages précédents. En effet leurs résistances de polarisations sont plutôt élevées, avec plusieurs centaines de kilo-Ohms \times cm^2 , ceci venant visiblement du fait que le

chrome est à l'état passif. Le nickel l'est aussi (à l'exception de la salive Fusayama dont le pH acide le conduit à l'état actif), ainsi que le tungstène. En revanche, le molybdène du 4ALL est à l'état actif dans presque toutes les solutions.

Tableau 5-XXIX : évolution dans le temps du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (alliages W, 4ALL et Pisces Plus avec leur brasure 2^{aire} préconisée LFWG) ; Pourbaix : critère 1 Mol/L

Alliage	solution	E _{ocp} / ENH (mV)			Rp (kOhm × cm ²)	
		à t=0h	à t=1h	à t=2h	à t=1h	à t=2h
W	NaCl 9g/L.. pH6,6	+300	+270	+240	93	160
		Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄				
	pH7,4 9g/L	+190	+70	+70	15	15
		Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄				
	Afnor	+242	+247	+242	1097	1097
		Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ₂ O ₃ Sn(OH) ₄				
Fusayama	+356	+212	+183	51	51	
	Au ⁰ Pd ⁰ Ag ⁰ In ³⁺ Sn(OH) ₄					
4ALL	NaCl 9g/L.. pH6,6	-78	-74	-86	250	260
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₂ /MoO ₄ ²⁻				
	pH7,4 9g/L	-62	-46	-52	170	220
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₄ ²⁻				
	Afnor	-59	-27	-15	430	693
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ MoO ₄ ²⁻				
Fusayama	+111	+162	+122	83	88	
	Ni ²⁺ Cr(OH) ₃ MoO ₂ /MoO ₃					
Pisces Plus	NaCl 9g/L.. pH6,6	-110	+17	+32	350	420
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃				
	pH7,4 9g/L	-74	+41	+28	660	580
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃				
	Afnor	-72	-83	-69	402	576
		Ni(OH) ₂ Cr(OH) ₃ WO ₃				
Fusayama	+129	+152	+149	64	89	
	Ni ²⁺ Cr(OH) ₃ WO ₃					
LFWG	NaCl 9g/L.. pH6,6	+170	+60	+100	8	9
		Au ⁰ Ag ⁰ Zn(OH) ₂				
	pH7,4 9g/L	+280	+280	+270	1	1
		Au ⁰ Ag ⁰ Zn(OH) ₂				
	Afnor	+221	+214	+214	21	36
		Au ⁰ Ag ⁰ Zn(OH) ₂				
Fusayama	+242	+136	+136	17	20	
	Au ⁰ Ag ⁰ Zn ²⁺					

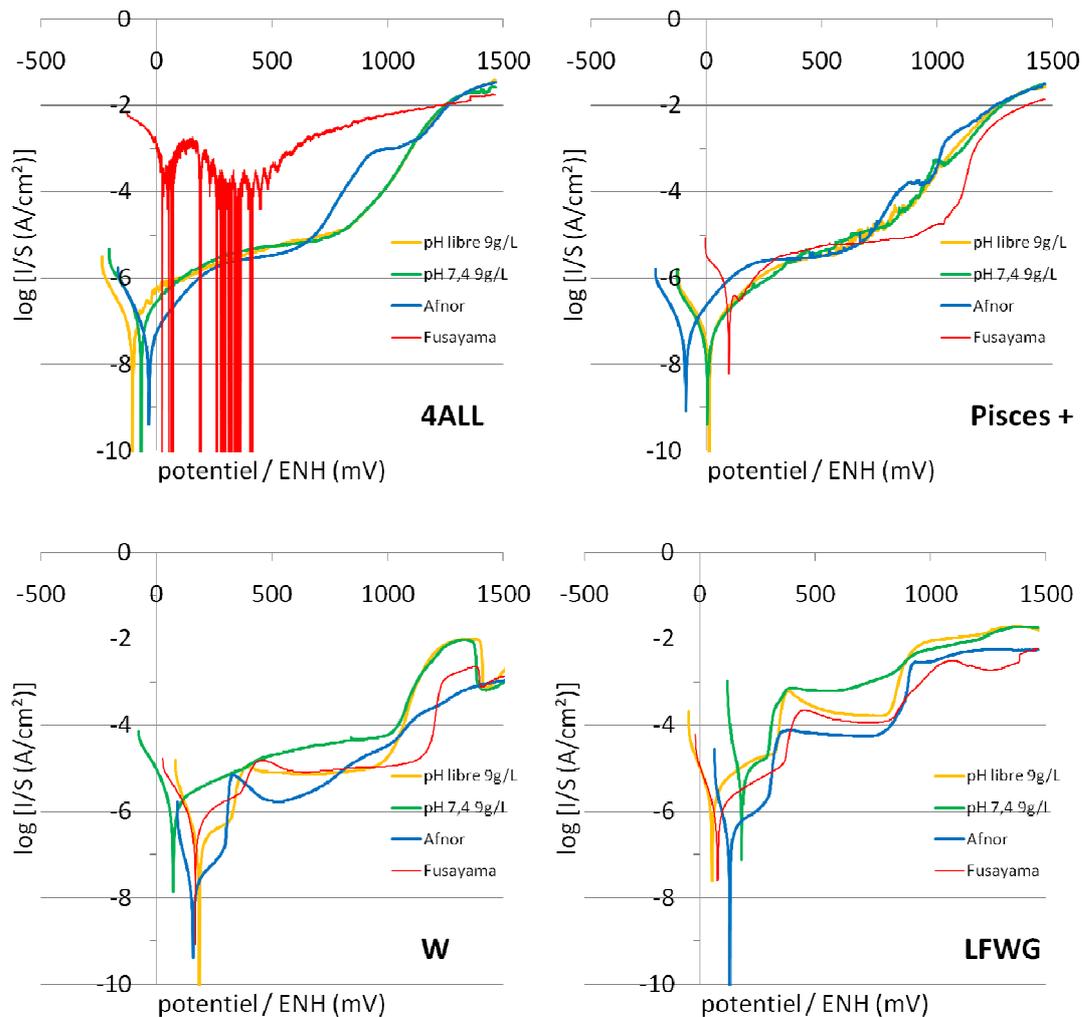


Figure 5.44 : Superposition des courbes potention-dynamiques de l’alliage W, du 4ALL, du Pisces Plus et de leur brasure préconisée LFWG

5.2. Couplages galvaniques dans les deux salives artificielles

Les résultats des couplages galvaniques présentés dans le tableau XX révèlent le comportement de chaque alliage de l’étude couplé sa brasure secondaire pendant une période de 72 heures dans la salive AFNOR à pH=7,4 et dans la salive de Fusayama acidifiée à pH=2,3. Les données retenues sont les valeurs moyennes de I_{corr} et du potentiel commun aux deux alliages sur les 4 dernières heures de l’expérimentation. Les résultats obtenus montrent que les courants mesurés sont parfois de sens opposé selon que l’électrolyte est la salive AFNOR ou celle de Fusayama modifiée, ce qui impliquerait qu’un alliage se trouvant en situation cathodique avec un électrolyte se trouverait en situation anodique et donc de corrosion avec l’autre électrolyte. Ces différences peuvent s’expliquer d’une part parce que les deux salives ne se trouvant pas au même pH, selon les diagrammes d’équilibre de Pourbaix, les espèces présentes sont susceptibles de se trouver dans des états électrochimiques différents et donc de modifier *in-fine* le sens et le niveau du courant échangé. D’autre part, il peut aussi être considéré que les

réactions anodiques et cathodiques au sein même du solvant peuvent être localement plus ou moins rapides et conduire à ces échanges de courant mesurés. Enfin et surtout, la très grande résistance à la corrosion de l'ensemble des alliages parents et des brasures secondaires génèrent dans les deux électrolytes considérés des courants de l'ordre du nano-ampère et donc de très faible intensité. Ainsi en fonction de la nature du solvant et des espèces qui y sont présents, le potentiostat qui enregistre pour tous les couplages des intensités très proches de zéro mesure tantôt des valeurs très légèrement positives et tantôt des valeurs très légèrement négatives en fonction de tous les paramètres qui peuvent entrer en jeu.

Tableau 5-XXX : potentiel commun et courant d'échange anodique des couplages galvaniques réalisés dans les deux salives artificielles

Couple brasure II/alliage parent		Electrolyte	Potentiel commun E vs ENH (en mV)	Courant anodique I/S (en nA)	cathode	Anode (alliage corrodé)
.585	dSIGN 98	Afnor	+150	-6,6	.585	dSIGN 98
		Fusayama	+191	-787	.585	dSIGN 98
.650	Aquarius Hard	Afnor	+245	-0,05	.650	Aquarius Hard
		Fusayama	+383	+0,5	Aquarius Hard	.650
.615	dSIGN 91	Afnor	+121	+78	dSIGN 91	.615
		Fusayama	+210	-160	.615	dSIGN 91
.615	Lodestar	Afnor	+249	-0,3	.615	Lodestar
		Fusayama	+338	0	Neutralité	
.615	dSIGN 59	Afnor	+27	-1258	.615	dSIGN 59
		Fusayama	-80	-1646	.615	dSIGN 59
LFWG	W	Afnor	+160	-42	LFWC	W
		Fusayama	+37	+373	W	LFWG
LFWG	Pisces Plus	Afnor	+109	-46	LFWG	Pisces Plus
		Fusayama	-23	+234	Pisces Plus	LFWG
LFWG	4All	Afnor	+93	-65	LFWG	4All
		Fusayama	-52	+282	4ALL	LFWG

5.3. Discussion / conclusion

Les différents essais de corrosion électrochimiques croisant divers alliages (notamment de rangs de noblesse différents), diverses brasures et diverses salives artificielles de compositions chimiques plus ou moins complexes dans des conditions de pH égal à celui des fluides corporels (7,4) ou abaissé à 2,3 pour simuler l'effet de la plaque dentaire, permettent de voir de façon générale les comportements en corrosion des alliages dentaires à base d'or, de palladium ou à base de nickel-chrome. Hormis quelques cas où les courants de corrosion peuvent atteindre le milliampère par cm^2 , les vitesses de corrosion sont le plus souvent très faibles. La présence en grande quantité d'éléments nobles (Au, Pt, Pd), ou d'éléments tels que Cr capables de se passiver dans ces diverses solutions, permet en effet d'obtenir des résistances de polarisation élevées ($1\text{k}\Omega \times \text{cm}^2$, et le plus souvent de plusieurs centaines de $\Omega \times \text{cm}^2$), avec des potentiels à l'abandon pouvant être très élevés (vers +300mV/ECS). Les expérimentations conduites avec deux électrodes de platine destinées à étudier le rôle de la solution ont montré que lorsque des valeurs de R_p supérieures à $350 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ou encore que des valeurs de I_{corr} inférieures à $200 \text{ nA}/\text{cm}^2$ ont été mesurées pour les différents alliages, ceux-ci ne semblent pas corrodés et mesurent simplement les réactions ayant lieu au sein du solvant. Certaines particularités de comportement ont aussi pu être notées (potentiel fixé par les équilibres $\text{Cu}^0/\text{Cu}^{2+}$ ou $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}(\text{OH})_2$) dans le cas des brasures secondaires qui comportent du cuivre.

De façon générale ces alliages ne se corrodent pas, ou très peu, en bouche quel que soit l'électrolyte simulant la salive, et les alliages base nickel-chrome, moins coûteux que les alliages contenant des éléments nobles, présentent une résistance à la corrosion proche de celle de ces derniers. Cependant leur faible potentiel à l'abandon par rapport à celui de la brasure qui est préconisée pour leur usage, même si ce dernier est en général (suivant les électrolytes) moins élevé que ceux des autres brasures secondaires, laisse penser que cette vitesse de corrosion peut devenir (guère) plus grande du fait du couplage galvanique avec la brasure si les extrémités d'alliage parent émergent en effet en dessous de la céramique cosmétique. Toutefois, les expérimentations de couplages galvaniques réalisées pour les deux salives artificielles de l'étude montrent que les courants d'échange se maintiennent à un très faible niveau et que son sens peut même varier d'une salive à l'autre. Ceci confirme l'excellent comportement de tous les alliages de l'étude y compris lorsqu'ils sont couplés avec des brasures secondaires dans une salive aérée et acidifiée comme peut l'être la salive de Fusayama modifiée employée dans la présente étude comme électrolyte. Les variations de valeurs observées d'un électrolyte à l'autre soulignent la complexité des alliages et des réactions susceptibles de se produire à la surface des électrodes mais aussi au sein même du solvant tant est si bien qu'il en est difficile de les identifier ou de les mettre en évidence.

BIOGRAPHIE DU CHAPITRE 5

- 5.1 **Pourbaix M.** Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars: Paris 1963.
- 5.2 **Manaranche C, Hornberger H.** A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion. *Dent Mater* 2007; 23:1428-37.
- 5.3 **Mueller WD, Schoepf C, Nascimento ML, Carvalho AC, Moisel M, Schenk A, Scholz F, Lange KP.** Electrochemical characterisation of dental alloys: its possibilities and limitations. *Anal Bioanal Chem* 2005; 381:1520-25.
- 5.4 **Sun D, Monaghan P, Brandtley WA, Johnston WM.** Potentiodynamic polarization study of the in vitro corrosion behavior of 3 high-palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media. *J Prosthet Dent* 2002; 87:86-93.
- 5.5 **Meyer JM, Reclaru L.** Electrochemical determination of the corrosion resistance of noble dental casting alloys. *J Mater Med* 2001; 6: 534-540.
- 5.6 **Leinartas K, Miecinskas P, Sudavicius A, Jelinskiene D, Juskenas R, Lisauskas V, Vengalis B, Juzeliunas E.** Corrosion of Au-Pd-In alloy in simulated physiological solution. *J Appl Electrochem* 2001; 31: 1079-1087
- 5.7 **Brett CMA, Trandafir F.** The corrosion of dental amalgam in artificial salivas: an electrochemical impedance study. *J Electroanal Chem* 2004; 572: 347-354.
- 5.8 **Al-Hity RR, Kappert HF, Viennot S, Dalard F, Grosgeat B.** Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated? *Dent Mater.* 2007 Jun;23(6):679-87

Chapitre 6

CONCLUSIONS

&

PERSPECTIVES

L'étude présentée dans ce mémoire porte sur une sélection de huit alliages destinés à la réalisation d'infrastructures coulées pour restaurations céramo-métalliques employées en prothèse fixée, ainsi que sur les brasures primaires et secondaires qui sont recommandées pour les assembler. Le premier axe de cette étude a concerné la caractérisation physique et métallurgique des alliages parents et de leurs brasures. Les alliages parents ont été analysés avec des moyens métallographiques qui ont permis de mettre en évidence leurs microstructures, la répartition des phases, les éventuels défauts métallurgiques en présence. L'étude de leur comportement en dilatométrie, de leurs températures de changement de phase ou des mesures mécaniques par des tests de dureté ont également contribué aux caractérisations de leurs propriétés, y compris leurs réactions aux traitements thermiques qu'ils subissent lors des procédures de mise en œuvre prothétique. Les brasures primaires et secondaires ont également été analysées, du point de vue métallographique notamment, sur des échantillons spécifiquement réalisés à cet effet, puis comparés à des soudures laser réalisées elles aussi sur des échantillons identiques de même dimensions.

Les micrographies réalisées sur les microstructures des alliages coulés au chalumeau et à l'aide d'une fronde mécanique ont mis en évidence différents défauts métallurgiques tels que des micro-retassures. Des défauts ont également été observés au sein des brasures primaires ou secondaires. La zone d'interdiffusion entre des éléments entre l'alliage parent et sa brasure s'est révélée être plus importante pour les brasures primaires que pour les brasures secondaires. Ces dernières ne furent pas techniquement réalisables pour les alliages non-nobles à base de Ni-Cr compte tenu de leur intervalle de fusion trop élevé. Par ailleurs, les soudures laser réalisées sur les alliages parents avec un alliage d'apport spécifique ont donné lieu, en général, à une fusion plus importante des alliages en présence au niveau de cette union métallurgique dont les contours sont plus difficiles à cerner, ce qui laisserait supposer une meilleure continuité dans la structure métallurgique.

Le deuxième axe de l'étude s'est intéressé aux comportements électrochimiques des alliages parents sélectionnés et de leurs brasures secondaires dans différents électrolytes. Toutes les expérimentations électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'électrodes constituées à 100% d'alliages neufs (fournis par le fabricant) et traités thermiquement pour retrouver les mêmes conditions métallurgiques que celles des alliages présents au sein d'une prothèse entièrement finie. Elles ont montré, quel que soit l'électrolyte employé, la très grande résistance à la corrosion de tous les alliages étudiés issus de toutes les catégories de la classification ADA, c'est-à-dire des alliages haute noblesse (à base d'or), un alliage noble (à base de palladium-argent) et deux alliages à base prédominante (de base Ni-Cr). Si les alliages les plus nobles, « gold standard » des réalisations prothétiques coulées, présentent généralement, et comme attendu, la meilleure résistance en corrosion, les alliages à base Ni-Cr se révèlent eux aussi excellents et leur emploi ne peut pas être raisonnablement mis en cause au regard de

leur propriétés électrochimiques. Les brasures secondaires présentent elles aussi une excellente résistance à la corrosion et les couplages galvaniques conduits entre les alliages parents et leurs brasures recommandées n'ont pas mis en évidence de courant suffisamment important pour craindre des dommages liés à la corrosion lorsque ces associations sont réalisées dans les deux salives artificielles étudiées.

Si de nombreux moyens d'analyse ont été mis en œuvre dans cette étude, bien d'autres permettraient de caractériser encore plus précisément les différentes propriétés des alliages sélectionnés mais aussi de l'ensemble des types d'alliages disponibles chez les différents fabricants pour les restaurations céramo-métalliques. En plus des moyens d'étude proprement dits, la variation des conditions expérimentales comme le mode de réalisation des échantillons, leurs dimensions, puis tous les paramètres liés aux expérimentations elles-mêmes constituent autant de variables qui ouvrent de très nombreuses perspectives pour poursuivre ces travaux.

Ainsi les principales perspectives que nous pourrions citer concernent :

- 1) Les échantillons eux-mêmes avec comme données variables intéressantes :
 - La sélection des alliages étudiés
 - La nature métallurgique de l'alliage employé (neuf ou recoulé)
 - Les moyens de mise en forme des échantillons
 - Les dimensions des échantillons
 - Les techniques d'assemblage métallurgiques

- 2) Les types d'études employées pour caractériser leurs propriétés :
 - Les tests mécaniques permettant d'évaluer la qualité mécanique des alliages, des brasures et des soudures
 - Les moyens complémentaires d'observation et d'analyse microstructurales.
 - Les moyens d'études électrochimiques complémentaires

- 3) Les conditions expérimentales de ces études avec en particulier comme variables non exhaustives :
 - Pour les études des propriétés mécaniques : la nature des alliages, les dimensions des échantillons, les types et les niveaux de contraintes appliqués.
 - Pour les caractérisations des propriétés physiques et des microstructures : la nature des alliages, les moyens et conditions de mise en œuvre, les traitements subis par les échantillons.
 - Les moyens d'études électrochimiques complémentaires : mesures d'impédances.

- Les conditions des expérimentations électrochimiques :
 - o Durées des expérimentations
 - o Conditions d'aération/désaération de la solution
 - o Couplages avec d'autres types d'alliages beaucoup moins nobles présents en bouche tels que les amalgames

1. SELECTION DES ALLIAGES ETUDIES

1.1. Selon leur composition chimique

Une nouvelle sélection d'alliages de composition différente de ceux de cette étude constitue incontestablement l'orientation la plus pertinente pour compléter et approfondir les résultats obtenus. La présente étude s'est consacrée aux différents systèmes d'alliage les plus classiquement employés parmi la gamme des alliages destinés aux restaurations céramo-métalliques coulées, des plus nobles aux alliages à base prédominante les plus classiques, c'est-à-dire les alliages nickel-chrome.

Les alliages les plus nobles à base d'or ont le plus d'atouts et constituent toujours la meilleure solution en termes de mise en œuvre, de rendu esthétique, de biocompatibilité, et de qualité de la liaison avec la céramique tandis que l'emploi de platine et de palladium leur confère aussi d'excellentes qualités mécaniques. Cependant, leur inflation considérable qui les rend prohibitifs a favorisé le développement des alliages nobles (N), moins chers, mais qui en conservent les principales qualités et des alliages à base prédominante (PB) qui sont beaucoup plus économiques. Les alliages à base de nickel et de chrome de cette dernière catégorie ont d'ailleurs particulièrement progressé en terme de précision de coulée notamment, ce qui en justifie l'utilisation dans bon nombre de situations, même si ils restent moins fiables concernant la liaison céramo-métallique, et de la qualité des brasures et soudures (20). L'inflation des métaux nobles qui a encore considérablement augmenté ces dernières années précipite encore davantage la généralisation de l'emploi et le développement d'alliages moins coûteux, en particulier les alliages à base prédominante qui font l'objet des plus gros efforts en recherche et développement pour l'élargissement de leur utilisation et l'amélioration de leurs qualités. Les propriétés des alliages nobles sont désormais bien connues, ils ont fait l'objet de multiples recherches depuis de très nombreuses années et leurs qualités ont été largement validées par un grand recul clinique dans les situations les plus complexes.

C'est donc naturellement sur les alliages plus récents à base prédominante que les recherches les plus pertinentes doivent être désormais conduites, en réponse à une incontestable demande clinique. Les alliages de base nickel-chrome sont aujourd'hui les plus largement employés depuis leur grand développement au cours des années 80, et deux d'entre eux ont fait l'objet de notre étude.

Les alliages de base cobalt-chrome, déjà très employés pour les châssis de prothèse amovible à infrastructure métallique se sont développés plus récemment en prothèse fixée pour suppléer l'emploi du nickel, réputé allergène. Encore assez peu employés en France, ils le sont beaucoup plus aux Etats-Unis. Compte tenu des propriétés spécifiques du cobalt (en particulier son extrême dureté), ils sont beaucoup plus difficiles à mettre en œuvre et ne garantissent pas une liaison céramo-métallique très fiable. L'étude de cette famille d'alliage revêt donc un intérêt évident tant du point de vue de sa structure et de ses propriétés métallurgiques que de ses propriétés physiques au sens le large, de son aptitude à l'assemblage métallurgique (brasures et soudures) et bien sûr de ses propriétés électrochimiques avec en particulier sa résistance à la corrosion.

En complément des bases ou systèmes d'alliages bien connus, de nouvelles catégories d'alliages ont été développés pour répondre à l'évolution des prix des alliages nobles en proposant des alliages de prix plus abordables tout en essayant de préserver les propriétés physiques des alliages nobles, leur biocompatibilité, leur résistance à la corrosion, et surtout leurs qualités de mise en œuvre. L'exemple de l'alliage Callisto CP (Ivoclar-Vivadent) contient 56% de cobalt mais 28,2% de palladium (métal noble), et 10% de chrome. Bien que le palladium ne soit pas l'élément dominant la composition de cet alliage, sa teneur supérieure à 25% le place dans la catégorie des alliages nobles selon la classification ADA retenue dans cette étude. Cependant, si on considère une autre classification basée sur la composition de base de l'alliage, il correspond à un système à base de cobalt situé dans la catégorie des alliages à base prédominante, en introduisant un nouveau système cobalt-palladium. Cette dernière classification est basée sur la composition principale des alliages et les relie à ses principaux constituants pour différencier plus facilement un produit commercialisé d'un produit similaire sur le marché. Ainsi ces nouveaux alliages aux compositions jusqu'ici atypiques bouleversent les limites des différentes classifications habituellement employées et justifient toutes les études susceptibles de mieux caractériser l'ensemble de leurs propriétés.

Les alliages à base prédominante et les nouveaux systèmes d'alliages devraient ainsi faire l'objet des études les plus pertinentes et les plus en phase avec une réalité clinique qui s'impose de par l'évolution des conditions économiques pour poursuivre et compléter ce travail.

Par ailleurs la synthèse de variantes de ces alliages au laboratoire comme cela a été fait pour les alliages Pisces Plus et 4All pourrait permettre d'évaluer le rôle de leur différents composants sur toutes leurs propriétés : structure métallurgique, propriétés mécaniques, propriétés électrochimiques... La formation, l'épaisseur et la nature de la couche d'oxydation générée à la surface de ces alliages pourraient, par exemple, constituer l'objet d'une étude puisque celle-ci joue un rôle capital dans la

liaison avec la céramique cosmétique. Dans cet objectif, la variation de la durée du cycle thermique d'oxydation qui permet la formation de cette couche pourrait aussi être abordée.

1.2. Selon leur état métallurgique

Tous les échantillons de la présente étude ont été réalisés à partir d'une pièce coulée à partir d'alliage neuf tels que fournis par les fabricants.

Or la pratique courante dans les laboratoires de prothèses fait que les coulées sont très souvent réalisées en mélangeant de l'alliage neuf avec une certaine quantité d'alliage issue d'une précédente coulée. Cela est codifié par le fabricant et très généralement appliqué pour les alliages nobles et de haute noblesse.

Des études ont déjà montré l'influence de ces multiples coulées sur les microstructures ou encore la résistance à la corrosion des alliages contenant soit la totalité soit une fraction plus ou moins importante d'alliage recyclé dans la constitution des échantillons étudiés.

Ainsi l'étude de **l'influence des coulées successives** d'un même alliage sur ses différentes propriétés n'a pas du tout été abordée dans ce travail et constitue une autre perspective particulièrement intéressante pour mieux appréhender les qualités des alliages tels qu'ils peuvent être effectivement présents au sein des prothèses en service.

2. REALISATION DES ECHANTILLONS

Tous les échantillons étudiés dans cette étude sont issus pour chaque alliage d'une seule pièce coulée par la technique de coulée à cire perdue dans une fronde mécanique avec fusion de l'alliage à l'aide d'un chalumeau. Les échantillons employés pour l'étude sont des plaquettes séparées de cette pièce de fonderie. Ces plaquettes de 5x5x1 mm ou de 10x5x1 mm ont été utilisées pour la réalisation des brasures ou soudures ou la réalisation des différents échantillons ou électrodes étudiées.

Les perspectives les plus pertinentes de ces aspects concernent donc le moyen de mise en forme des plaquettes, et les dimensions des échantillons.

2.1. Mise en forme des échantillons

Les analyses métallographiques des échantillons bruts de coulée et traités thermiquement ainsi que des éprouvettes brasées ou soudées ont donné lieu à des observations concernant la santé métallurgique des alliages parent coulés comme la présence de micro-retassures par exemple. La mise en forme très artisanale notamment par fusion au chalumeau de l'alliage peut expliquer la présence de ces défauts d'homogénéité mais aussi influencer la microstructure de l'alliage coulé. Ainsi les microstructures des alliages observés pourraient être comparées aux microstructures de pièces identiques de mêmes alliages mis en forme par des moyens différents tels que l'emploi d'une fronde à

induction pour la fusion des alliages et coulée des pièces ou encore l'usinage direct des échantillons dans des blocs fournis par les fabricants. L'emploi d'une fronde à induction est sensé permettre un meilleur contrôle de la température de fusion et permet également de contrôler l'oxydation par la possibilité d'effectuer les coulées sous la pression d'un gaz neutre. Des coulées réalisées avec ce type d'équipement pourraient également permettre d'évaluer la qualité métallurgique des pièces coulées et de mieux cerner l'influence de la mise en œuvre.

Concernant les soudures et les brasures, l'analyse comparative des structures métallurgiques des liaisons dites de correction (avec un espace entre les deux échantillons) réalisées dans cette étude par le biais de brasures primaires, secondaires et de soudures laser pourraient être approfondie avec notamment une meilleure précision des transformations locales induites par la fusion laser. Toutefois, pour évaluer la qualité de ces liaisons dans un contexte plus proche de leur usage réel, les dimensions des échantillons et en particulier la surface des plages de soudure ou de brasure opposées prennent une importance particulière.

2.2. Dimensions des échantillons

Tous les échantillons employés dans notre étude sont des petites plaquettes de 1mm d'épaisseur. La comparaison des structures métallurgiques des brasures et des soudures laser réalisées sur ces échantillons a mis en évidence deux types de structures complètement différentes. En effet pour les brasures on observait nettement un joint de brasure au centre la liaison séparé de l'alliage parent de part et autre par une zone « mixte » d'interdiffusion. Pour les soudures laser, la limite entre l'alliage apporté pour la soudure et l'alliage parent était beaucoup plus difficile à mettre en évidence du fait de la fusion ponctuelle de l'alliage parent et de l'alliage d'apport. Ainsi on avait parfois l'impression d'une parfaite continuité métallurgique entre l'alliage parent et la soudure qui ne pouvait même plus être distinguée ce qui laisserait supposer qu'elle aboutisse à une structure plus homogène et donc plus résistante. Cependant, la faible épaisseur des échantillons pourrait favoriser le résultat du procédé de soudure laser obtenu par des impacts successifs et limités du faisceau laser qui entraîne une fusion ponctuelle des alliages impactés et dont la succession des impacts qui se chevauchent aboutit à la continuité du joint de soudure. Il serait donc intéressant de comparer la continuité du joint métallurgique obtenu par brasage et par soudage laser pour des plages d'alliages parents opposés de surfaces croissantes afin de voir si la santé et la nature du joint métallurgique est homogène ou non lorsque les surfaces d'alliages réunis deviennent plus importantes.

3. EXPERIMENTATIONS

3.1. Tests mécaniques

Les caractéristiques mécaniques des alliages parents, des brasures et des soudures ont très peu été abordés dans ce travail. Seul des tests de microdureté et de macrodureté ont été mis en œuvre pour caractériser l'influence de traitements thermiques notamment.

Des tests de tractions constitueraient sans doute une approche intéressante et relativement facile à mettre en œuvre pour caractériser la résistance mécanique des alliages, les éventuels effets des défauts métallurgiques de coulée tels que les porosités ou microretassures en particulier. Ces mêmes tests seraient encore plus pertinents pour évaluer la qualité des joints métallurgiques établis par brasure ou par soudure avec comme variables :

- La technique de soudure ou de brasure mise en œuvre
- L'influence de la surface de la plage de brasure ou de soudure
- La nature de l'alliage parent et de l'alliage d'apport
- L'influence de la température et de la durée du brasage et ses éventuelles conséquences sur l'épaisseur de la couche d'interdiffusion.

L'emploi des moyens d'analyse métallographiques pour caractériser les échantillons avant et après les tests seraient sans doute très utile. Ce type d'étude visant à mieux caractériser la qualité de la liaison métallurgique serait très intéressant pour les alliages non nobles et les nouveaux systèmes d'alliages.

D'autres tests que les tests de traction pourraient également être mis en œuvre pour préciser les qualités mécaniques des échantillons. Il s'agit des tests de flexion et surtout des tests de résistance à la fatigue permettant d'évaluer la ténacité des pièces. Ces derniers sont de loin les plus pertinents compte tenu des conditions cliniques auxquelles sont soumises les prothèses fixées en service. Toutefois, la mise en œuvre de ce type de test est beaucoup plus difficile à réaliser parce qu'elle implique un banc d'essai spécifique et une très longue période de test (souvent plus d'un million de cycles).

3.2. Etudes métallographiques, et caractéristiques métallurgiques

Les principaux outils d'analyse métallographiques ont été employés dans cette étude pour caractériser les alliages, leurs brasures ou soudures.

L'influence sur les microstructures de traitements thermiques spécifiques ainsi que la cinétique d'oxydation pourraient ainsi être évalués par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.

La microsonde de Castaing pourrait également être davantage utilisée pour mieux caractériser et avec une plus grande précision que l'EDS les compositions spécifiques des différentes phases des alliages.

D'autres moyens d'analyse tels que la microscopie optique par exemple n'ont pas été employés dans ce travail et seraient susceptibles d'apporter des données supplémentaires.

Tous ces moyens d'analyse métallographique seraient particulièrement intéressants pour caractériser les changements de microstructure au sein des échantillons soumis aux tests de contraintes mécaniques tels que ceux que nous avons évoqués précédemment.

3.3. Etudes électrochimiques

Les études électrochimiques dans différents types de salive ont constitué une grande partie de notre travail pour caractériser la résistance à la corrosion des alliages de l'étude et de leur brasure secondaires.

Quelle que soit l'électrolyte employé, tous les alliages parents et de brasures secondaires se sont révélés extrêmement résistants aux dommages de la corrosion. Ces derniers n'ont pu être mis en évidence pour des conditions de potentiels imposés qui ne peuvent se produire que par l'expérimentation et qu'il est très peu probable (pour ne pas dire impossible) de retrouver dans la cavité buccale. Les résultats obtenus ont tout de même montré, ce qui était attendu, que les alliages à base prédominante se révèlent être les moins résistants comparé aux alliages nobles et de haute noblesse. Cependant, le niveau de résistance reste extrêmement élevé, sans doute par la formation d'une couche de passivation d'oxydes ou d'hydroxydes de chrome qui les protège. Cette résistance à la corrosion des alliages s'est révélée aussi bien lorsqu'ils étaient présents seuls dans l'électrolyte ou lorsqu'ils étaient associés à leur brasure secondaire correspondante lors d'expérimentations de couplage galvaniques.

Concernant le choix de l'électrolyte, la salive de Fusayama acidifiée à pH=2,3 s'impose comme le meilleur choix pour conduire des expérimentations complémentaires, et cela pour plusieurs raisons :

- La salive de Fusayama est la salive artificielle la plus employée dans la littérature
- L'acidification de la salive crée sans doute des conditions assez favorables aux processus de corrosion et facilite la mise en évidence de phénomènes qui se produiraient plus difficilement ou sur une plus longue période qu'avec un électrolyte plus neutre.

Ainsi, bien qu'elle soit considérée par certains auteurs comme n'étant pas la salive qui simule le mieux la salive naturelle, et que sa composition favoriserait les phénomènes de corrosion, compte tenu de la grande résistance à la corrosion observée pour tous les alliages, on peut admettre que cet électrolyte est suffisamment fiable pour simuler les conditions d'une salive particulièrement corrosive.

Le raisonnement consiste alors à admettre qu'un alliage résistant dans cette salive le serait d'autant plus dans une salive naturelle peut être moins corrosive.

Concernant l'expérimentation proprement dite, la cellule électrochimique et son système de température contrôlée par circulation de fluide externe employés représente un excellent montage pour toutes les expérimentations futures. Le suivi de potentiel à l'abandon, les mesures de résistance de polarisation et les polarisations cycliques (surtout pour la partie en potentiel croissant) permettent des données pertinentes et classiquement employées dans d'autres études de la littérature. Ces conditions expérimentales sont aussi recommandées par une norme ISO et devront être naturellement reconduits pour les études futures.

Par ailleurs, les expérimentations de Tafel restent intéressantes pour préciser la nature des oxydants dans la partie cathodique de la réaction principalement, la partie anodique se révélant quasi toujours inexploitable. D'autres expérimentations potentiostatiques soumettant les électrodes à une valeur de potentiel imposée, constitue aussi un moyen intéressant de caractériser les nouveaux alliages à étudier. Des expérimentations en mesure d'impédance autour de E_{corr} ou pour d'autres valeurs de potentiel qui n'ont pas du tout été conduites dans cette étude sont également susceptibles d'apporter des informations complémentaires.

Comme il l'a déjà été admis précédemment, c'est sans aucun doute sur la nature des alliages étudiés que devraient se recentrer l'essentiel des perspectives de cette étude pour ce qui concerne la corrosion. Tous les systèmes à base prédominante (PB) et les nouveaux systèmes type Co-Pd constituent là aussi l'orientation la plus pertinente.

Par ailleurs, tous les couplages de notre étude ayant été réalisés entre un alliage et sa brasure secondaire, il serait intéressant d'appréhender l'influence d'autres alliages beaucoup moins nobles susceptibles d'être présents dans la cavité buccale tels que les amalgames dentaires (à base de Cu, Ag, Hg).

Enfin, la variation des conditions d'aération ou de désaération de la solution pourraient être évaluée de manière plus approfondie pour les expérimentations qui concernent les alliages.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE 1

Figure 1.1 : Infrastructure métallique (à gauche) et bridge céramo-métallique en situation clinique (à droite)

Figure 1.2 : Les principaux composants d'une armature de bridge

Figure 1.3 : correspondances des CDT entre alliage et céramique

CHAPITRE 3

Figure 3.1 : étapes de coulée et de préparation des échantillons pour l'étude métallographique

Figure 3.2 : échantillon pour soudure laser enrobé dans le plâtre pour maintenir l'espace du joint de soudure

Figure 3.2 : échantillon pour soudure laser enrobé dans le plâtre pour maintenir l'espace du joint de soudure, puis échantillons soudés au laser

Figure 3.3 : Electrode de première génération G1

Figure 3.4 : Electrode deuxième génération G2

Figure 3.5 : Schéma du profil d'analyse à la microsonde

Figure 3.6 : Schéma du montage électrochimique et de l'électrode de travail

Figure 3.7 : photo de la cellule électrochimique et montage à trois électrodes

CHAPITRE 4

Figure 4.1 : Exemples de courbes ne présentant qu'une manifestation endothermique au chauffage et qu'une manifestation exothermique au refroidissement (ici alliages parents dSIGN91 et W) ; détermination des températures de début et fin de fusion, et de début et fin de solidification

Figure 4.2 : Exemples de courbes présentant deux manifestations endothermiques au chauffage et deux exothermiques au refroidissement (ici brasures primaire Super solder et secondaire LFWG)

Figure 4.3 : Alliages parents : températures ATD de début de fusion et fin de solidification et de fin de fusion et début de solidification avec comparaison avec les températures de solidus et de liquidus données par le fabricant

Figure 4.4 : Brasures primaires : températures ATD de début de fusion et fin de solidification et de fin de fusion et début de solidification), avec comparaison avec les températures de solidus et de liquidus données par le fabricant

Figure 4.5 : Brasures secondaires : températures ATD de début de fusion et fin de solidification et de fin de fusion et début de solidification avec comparaison avec les températures de solidus et de liquidus données par le fabricant

Figure 4.6 : Tracé des températures de début et fin de fusion données par le fabricant et mesurées par ATD (en bas) en fonction des teneurs cumulées en éléments plus réfractaires que l'or, diminuées de celles en éléments moins réfractaires que l'or, le tout divisé par la teneur cumulée en or et en cuivre qui sont globalement de mêmes températures de fusion

Figure 4.7 : Images MEB du dSIGN 98 brut en BSE grossissement 250 et 1000

Figure 4.8 : Images MEB de l'Aquarius Hard brut en BSE grossissement 250 et 1000

Figure 4.9 : Images MEB de dSIGN 91 brut en BSE grossissement 250 et 1000

Figure 4.10: Images MEB du Lodestar brut en BSE grossissement 250 et 1000

Figure 4.11 : Images MEB du W brut en BSE grossissement 250 et 1000

Figure 4.12: Images MEB du dSIGN 59 brut en BSE grossissement 250 et 1000

Figure 4.13: Images MEB du Pisces Plus brut en BSE grossissement 250 et 1000

Figure 4.14: Images MEB du 4All brut en BSE grossissement 250 et 1000

Figure 4.15 : micrographies de l'alliage Pisces Plus commercialisé par Ivoclar et des synthèses réalisées au laboratoire en faisant varier la teneur des principaux composants. Les images sont en mode BSE au grossissement x250

Figure 4.16 : Effets des traitements thermiques sur Aquarius Hard (micrographies et profils DRX)

Figure 4.17 : Effets des traitements thermiques sur dSIGN 59 (micrographies et profils DRX)

Figure 4.18 : Effets des traitements thermiques sur Lodestar (micrographies et profils DRX)

Figure 4.19 : Effets des traitements thermiques sur dSIGN 91 (micrographies et profils DRX)

Figure 4.20 : Effets des traitements thermiques sur Pisces Plus (micrographies et profils DRX)

Figure 4.21 : évolutions des micro- et macroduretés des alliages de l'étude avec les traitements thermiques

Figure 4.22 : Valeurs des duretés mesurées selon les alliages

Figure 4.23 : évolutions des micro- et macroduretés des alliages synthétisés avec les traitements thermiques

Figure 4.24 : Courbes de dilatation thermique cycliques des alliages HN ; à gauche : évolution de la déformation en fonction du temps ; à droite : superposition des cycles de déformation tracés en fonction de la température

Figure 4.25 : Courbes de dilatation thermique cycliques des alliages N et PB ; à gauche : évolution de la déformation en fonction du temps ; à droite : superposition des cycles de déformation tracés en fonction de la température

Figure 4.26 : Evolution des coefficients moyens de dilatation ou de rétraction sur tout le chauffage ou tout le refroidissement, de cycle en cycle

Figure 4.27 : Images au MEB en mode BSE des échantillons brasés en primaire et en secondaire.

Figure 4.28 : Images au MEB en mode BSE des échantillons brasés ; W et dSIGN59 : brasures primaire et secondaire ; 4all et Pisces Plus : brasures primaires uniquement

Figure 4.29 : profils de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent pour les échantillons des alliages dSIGN 98, Aquarius Hard, dSIGN 91. et leur brasure primaire et secondaire.

Figure 4.30: profils de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent pour les échantillons des alliages Lodestar, W, dSIGN 59. et leur brasure primaire (à gauche) et secondaire (à droite)

Figure 4.31 : profils de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent pour les échantillons des alliages à base prédominante 4 All et Pisces Plus et leur brasure primaire

Figure 4.32 : micrographie et profil de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent dSIGN 98 et sa soudure laser.

Figure 4.33 : micrographie et profil de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent dSIGN 91 et sa soudure laser.

Figure 4.34 : micrographie et profil de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le

centre de la brasure vers l'alliage parent dSIGN 59 et sa soudure laser.

Figure 4.35 : micrographie et profil de concentration des éléments obtenus à la microsonde de Castaing depuis le centre de la brasure vers l'alliage parent dSIGN 59 et sa soudure laser.

CHAPITRE 5

Figure 5.1 : suivi du potentiel à l'abandon d'une électrode de Pt et polarisation cyclique du Pt dans une solution de NaCl 9g/L pH= 7,4

Figure 5.2 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour le dSIGN 98 et Aquarius Hard

Figure 5.3 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour le dSIGN 91 et Lodestar

Figure 5.4 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour le W et dSIGN 59

Figure 5.5 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour le 4All et Pisces Plus

Figure 5.6 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour .585 et .615

Figure 5.7 : courbes potentiodynamiques dans les deux solutions NaCl pour .650 et LFWG

Figure 5.8 : courbes de Polarisation cycliques obtenues pour une sélection d'alliages représentative

Figure 5.9 : Deux exemple de couplage galvanique (a: alliage HN et b: alliage PB)

Figure 5.10 : Evolution du potentiel E_{ocp} en fonction du temps pour les 4 types de comportements représentés par un alliage.

Figure 5.11 E_{corr} à t=1 heure pour tous les alliages en fonction de la quantité totale des éléments nobles (Au, Pt and Pd).

Figure 5.12 : Evolution du potentiel à l'abandon E_{ocp} pendant 2heures pour les alliages parents (2 séries de mesures)

Figure 5.13 : Evolution du potentiel à l'abandon E_{ocp} pendant 2heures pour les brasures secondaires (2 séries de mesures).

Figure 5.14 : Evolution des Résistance de polarisation à t=1h et t=2h pour les alliages parents (2 séries de mesures).

Figure 5.15 : Evolution des Résistance de polarisation à t=1h et t=2h pour les brasures secondaires (2 séries de mesures).

Figure 5.16 : évolution du courant de corrosion pour les alliages parents

Figure 5.17 : évolution du courant de corrosion pour les brasures secondaires

Figure 5.18 : exemples de courbes de polarisation du dSIGN 91 et de sa brasure secondaire .615 et équilibres électrochimiques de leurs constituants principaux selon Pourbaix.

Figure 5.19 : Courbes de Tafel : pour chaque graphe une brasure secondaire et les alliages parents auxquels elle est associée

Figure 5.20 : Evolution du potentiel commun et des courants d'échange pour les couples considérés

Figure 5.21 : Evolution du potentiel commun et des courants d'échange pour les couples considérés

Figure 5.23 : Evolution des résistances de polarisation en fonction du temps, pour les huit alliages parents (A) et pour les quatre alliages de brasure secondaire (B) (dans chaque cas : moyenne des deux valeurs de $R_p \pm$ un écart-type)

Figure 5.23 : Evolution du potentiel libre E_{ocp} en fonction du temps, pour les huit alliages parents (A) et pour les quatre alliages de brasure secondaire (B) (dans chaque cas : moyenne des deux valeurs de $E_{ocp} \pm$ un écart-type)

Figure 5.24 Evolution de l'intensité de corrosion I_{corr} (valeur de son logarithme décimal) tirée des valeurs de R_p (Stern-Geary) en fonction du temps, pour les huit alliages parents) et pour les quatre alliages de brasure secondaire

Figure 5.25 : Polarisation cyclique pour le dSIGN98 (avec les correspondances des domaines de Pourbaix)

Figure 5.26 : Courbes de Tafel pour chaque brasure et leurs alliages associés

Figure 5.27 : couplages galvaniques dans la salive de Fusayama modifiée

Figure 5.28 : Courbes de polarisation cycliques obtenues pour les alliages HN: dSIGN 98, Aquarius Hard, dSIGN91 et Lodestar; positions des valeurs retenues pour la polarisation potentiostatique

Figure 5.29 : Courbes de polarisation cycliques obtenues pour les alliages W (HN), dSIGN 59, (N), Pisces Plus et 4All (PB); positions des valeurs retenues pour la polarisation potentiostatique

Figure 5.30 : Courbes de polarisation cycliques obtenues pour les brassures secondaires ; positions des valeurs retenues pour la polarisation potentiostatique

Figure 5.31 : micrographies de l'électrode de l'alliage Aquarius Hard avant expérimentation en mode SE (A), et après polarisation à 1470 mV pendant 72 à droite en mode SE (B) et BSE (C)

Figure 5.32 : Electrode .585 corrodée après polarisation à 1470 mV pendant 72 : photographie à gauche, image MEB x500 en mode SE au centre et BSE à droite.

Figure 5.33 : Cartographie EDS des éléments analysés à la surface de .585 corrodé

Figure 5.34 : microstructure de Pisces Plus à l'état initial (A), après polarisation à + 1000 mV (B) et +1470mV (C) (mode BSE, x500)

Figure 5.35 : microstructure de dSIGN91 à l'état initial (A), après polarisation à + 1000 mV (B) et +1470mV (C) (mode BSE, x500)

Figure 5.36 : Evolution des potentiels à l'abandon pour le Pisces Plus et les alliages synthétisés

Figure 5.37 : Partie ascendante des polarisations cycliques des électrodes Pisces Plus et de ses variantes synthétisées

Figure 5.38 : courbes de Tafel obtenues avec une électrode de travail et une contre-électrode en platine dans les trois électrolytes de l'étude dans des conditions enrichies en oxygène (en bleu) et appauvries en oxygène (en violet).

Figure 5.39 : comparaison des potentiels à l'abandon et des valeurs de R_p pour chaque solution dans les deux conditions d'aération

Figure 5.40 : comparaison des potentiels de corrosion et des valeurs de I_{corr} pour chaque solution dans les deux conditions d'aération

Figure 5.41 : Superposition des courbes potentio-dynamiques du dSIGN98 et de sa brasure préconisée .585

Figure 5.42 : Superposition des courbes potentio-dynamiques de Aquarius Hard et de sa brasure préconisée .650

Figure 5.43 : Superposition des courbes potentio-dynamiques du dSIGN91, du Lodestar, du dSIGN59 et de leur brasure préconisée .615

Figure 5.44 : Superposition des courbes potentio-dynamiques de l'alliage W, du 4ALL, du Pisces Plus et de leur brasure préconisée LFWG

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE 1

Tableau 1-I : Classification de l'ADA (1983)

Tableau 1-II : Sélection des alliages, brasures et soudures correspondantes

Tableau 1-III : composition générale des différents alliages de l'étude

Tableau 1-IV : composition générale des différentes brasures et soudures de l'étude

CHAPITRE 3

Tableau 3-I : Cycles thermiques d'oxydation

Tableau 3-II : cycles reproduisant les conditions de cuisson de la céramique IPS dSIGN (Ivoclar Vivadent®)

Tableau 3-III : alliages parents et brasures secondaires correspondantes

Tableau 3-IV : alliages parents, soudures laser correspondantes et paramètres du soudage.

Tableau 3-V : Paramètres de brasage secondaire

Tableau 3-VI : surfaces des électrodes de l'étude

Tableau 3-VII : Proportions théoriques des différents éléments constitutifs des alliages synthétisés sur le modèle du Pisces Plus pour un lingot de 30g.

Tableau 3-VIII : Proportions théoriques des différents éléments constitutifs des alliages synthétisés sur le modèle du 4All pour un lingot de 30g.

Tableau 3-IX : programmation des cycles d'ATD

Tableau 3-X : composition de la salive AFNOR

Tableau 3-XI : composition de la salive de Fusayama

Tableau 3-XII : valeurs des potentiels imposés pour les électrodes d'alliages parents

Tableau 3-XIII : valeurs des potentiels imposés pour les électrodes de brasures secondaires

CHAPITRE 4

Tableau 4-I : composition générale des alliages parents de l'étude

Tableau 4-II : Résultats de dépouillement des courbes ATD ; comparaison des intervalles de fusion et de solidification avec ceux donnés par le fabricant (toutes températures en °C)

Tableau 4-III : Températures (°C) de fusion des éléments présents dans les alliages parent et de brasure

Tableau 4-IV : Analyses EDS du dSIGN 98 brut de coulée

Tableau 4-V : Analyses EDS de l'Aquarius Hard brut de coulée

Tableau 4-VI : Analyses EDS du dSIGN91 brut de coulée

Tableau 4-VII: Analyses EDS du Lodestar brut de coulée

Tableau 4- VIII: Analyses EDS du W brut de coulée

Tableau 4-IX: Analyses EDS du dSIGN 59 brut de coulée

Tableau 4-X : Analyses EDS du Pisces Plus brut de coulée

Tableau 4-XI: Analyses EDS du 4All brut de coulée

Tableau 4-XII: Rappel des systèmes des alliages de l'étude

Tableau 4-XIII : Rappel des systèmes des alliages de l'étude

Tableau 4-XIV. Valeurs des coefficients de dilatation thermique moyens pour la partie chauffage entière et pour la partie refroidissement entière de tous les cycles thermiques successifs pour tous les alliages

Tableau 4-XV : association des alliages parents et de leurs brasures correspondantes

Tableau 4-XVI : Compositions générale des brasures primaires et secondaires

Tableau 4-XVII : analyse descriptives des échantillons brasés et de leur santé métallurgique

Tableau 4-XVIII : évaluation de la quantité de défauts métallurgiques présents pour chaque combinaison

Tableau 4-XIX : valeurs de microdureté des alliages et de leurs brasures mesurées sur les échantillons B1 & B2

CHAPITRE 5

Tableau 5- I : Valeurs de E_{ocp} et de R_p pour les alliages parents et les brasures secondaires et état des éléments principaux à ces valeurs selon le diagramme de Pourbaix

Tableau 5-II : données déterminées dans les courbes potentiodynamiques (alliages PB)

Tableau 5-III : données déterminées dans les courbes potentiodynamiques (alliages nobles)

Tableau 5-IV : données déterminées dans les courbes potentiodynamiques (brasures secondaires)

Tableau 5-V : Valeurs moyennes du potentiel du couplage et de la densité de courant échangé mesurés pendant 2 heures pour chaque couplage {alliage parent <-> brasure secondaire}

Tableau 5-VI : Evolution du potentiel E_{ocp} des brasures sur 2 heures et de E_{corr} soit $E(I=0)$ obtenu sur les deux parties de la courbe de polarisation cyclique ($E \uparrow$ and $E \downarrow$); correspondance avec le diagramme de Pourbaix pour les principaux (tous les potentiels sont indiquées mV et par rapport à ENH); en bas les espèces correspondantes au niveau d'oxydation des éléments.

Tableau 5-VII : Evolution du potentiel E_{ocp} des brasures sur 2 heures et de E_{corr} soit $E(I=0)$ obtenu sur les deux parties de la courbe de polarisation cyclique ($E \uparrow$ and $E \downarrow$); correspondance avec le diagramme de Pourbaix pour les principaux (tous les potentiels sont indiquées mV et par rapport à ENH); en bas les espèces correspondantes au niveau d'oxydation des éléments.

Tableau 5-VIII : Signification des degrés d'oxydation des éléments selon Pourbaix

Tableau 5-IX Résultats de l'analyse de TAFEL pour tous les alliages (potentiel de corrosion, densité de courant, coefficient anodique et cathodiques de Tafel); détermination de β_c et I_{corr} à partir de la partie cathodique de la courbe de Tafel

Tableau 5-X : Résultats des couplages galvaniques et comparaison avec la hiérarchie des potentiels observés durant les expérimentations de Tafel

Tableau 5-XI : Potentiels à l'abandon et résistances de polarisation avant polarisation cyclique (alliages parents), domaines d'oxydation théoriques des éléments pour les deux critères de corrosion en fonction de la concentration des ions métalliques

Tableau 5-XII : Potentiels à l'abandon et résistances de polarisation avant polarisation cyclique (brasures)

Tableau 5-XIII : Potentiels à l'abandon et résistances de polarisation avant Tafel et domaines d'oxydation théoriques des éléments pour le critère de corrosion de 1Mol/L de concentration des ions métalliques

Tableau 5-XIV : Exploitations des courbes de polarisation (alliages parents)

Tableau 5-XV : Exploitations des courbes de polarisation (brasures secondaires)

Tableau 5-XVI : Potentiels de corrosion (E_{corr}) et densités du courant de corrosion (i_{corr}) obtenues après expérimentations et calculs de Tafel ; comparaison avec les niveaux d'oxydation théoriques (à $pH=2,3$ et pour un critère de corrosion de 1Mol/L d'ions métalliques correspondant) des principaux éléments constitutifs des alliages, et valeurs de coefficients de Tafel

Tableau 5-XVII : Etat électrochimique des éléments selon le diagramme de Pourbaix (critères de 1Mol/L et 10^{-6} Mol/L), pour les différents potentiels appliqués à $pH=2,3$ et résultats des teneurs ICP

Tableau 5-XVIII : Etat électrochimique des éléments selon le diagramme de Pourbaix (critères de 1Mol/L et 10^{-6} Mol/L), pour les différents potentiels appliqués à $pH=2,3$ et résultats des teneurs ICP

Tableau 5-XIX : Etat électrochimique des éléments selon le diagramme de Pourbaix (critères de 1Mol/L et 10^{-6} Mol/L), pour les différents potentiels appliqués à $pH=2,3$ et résultats des teneurs ICP

Tableau 5-XX : analyse EDS de l'électrode Aquarius Hard avant et après polarisations

Tableau 5-XXI : analyse EDS de l'électrode .585 avant et après polarisations

Tableau 5-XXII : variation des compositions des alliages synthétisés similaires du Pisces Plus

Tableau 5-XXIII : Potentiels à l'abandon et résistances de polarisations du Pisces Plus et des alliages synthétisés avant polarisation cyclique

Tableau 5-XXIV : exploitation des courbes de polarisation cycliques

Tableau 5-XXV : Suivis de potentiel, résistances de polarisation et résultats des l'analyse de Tafel (potentiel de corrosion, densité de courant, coefficients de Tafel) des trois principales solutions dans des conditions de suroxygénation et de désaération.

Tableau 5-XXVI : évolution dans le temps du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (alliage dSIGN98 avec sa brasure secondaire préconisée .585) ; domaines de Pourbaix : critère 1 Mol/L d'éléments oxydés dissous en solution

Tableau 5-XXVII : évolution dans le temps du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (alliage Aquarius Hard avec sa brasure secondaire préconisée .650) ; Pourbaix : critère 1 Mol/L

Tableau 5-XXVIII : évolution dans le temps du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (alliages dSIGN91, Lodestar, dSIGN59 avec leur brasure 2ndaire préconisée .615) ; Pourbaix : critère 1 Mol/L

Tableau 5-XXIX : évolution dans le temps du potentiel de corrosion et de la résistance de polarisation (alliages W, 4ALL et Pisces Plus avec leur brasure 2^{aire} préconisée LFWG) ; Pourbaix : critère 1 Mol/L

Tableau 5-XXX : potentiel commun et courant d'échange anodique des couplages galvaniques réalisés dans les deux salives artificielles

ANNEXES

ANNEXE 1 : PROPRIETES DES ALLIAGES DE L'ETUDE**Tableau I : Sélection des alliages, brasures et soudures correspondantes**

Alloys	Class. Identalloy®	Brasure I ^{aire}	Brasure II ^{aire}	Laser
IPS d.SIGN 98	HN	HGPKF 1015 Y	.585	Laser Ceramic Yellow PdF
Aquarius Hard	HN	HGPKF 1015 Y	.650	Laser Ceramic Yellow
IPS d.SIGN 91	HN	SHFWC	.615	Laser Ceramic White
Lodestar	HN	HFWC	.615	Laser Ceramic White
W	HN	HFWC	LFWG	Laser Ceramic White
IPS d.SIGN 59	N	SHFWC	.615	Laser Ceramic Yellow
Pisces Plus	PB	Super Solder	LFWG	Laser Ceramic White
4all	PB	Super Solder	LFWG	Laser Ceramic White

Norme Identalloy :

- **HN** = High Noble : Au+Pt+Pd > 60% ; Au > 40 %
- **N** = Noble : Au+Pt+Pd > 25 %
- **PB** = Predominantly Base = Non nobles: Au+Pt+Pd < 25%

Tableau II : Alliages parents étudiés et leurs équivalents (en juin 2008)

IVOCLAR VIVADENT	METALOR	CLAL	CENDRES ET METAUX	DEGUDENT
D 98	V Gnathos Plus	E 920	Esteticor Helvetica	Degudent G
Aquarius Hard	V Supra Gold		Esteticor Ideal H	Degudent H
D 91	-	E 720	Esteticor focus	-
Lodestar	V Deltalo SF	EC 730	Esteticor Opal	Deva 4
W	V Deltaloy		Esteticor Economic	Degudor
D 59	Ceradelta	E 530	Esteticor New Start	Por-Son 4
IVOCLAR VIVADENT	PENTRON	BEGO	CHUTZ DENTAL	FLAMARC
Pisces Plus	Rex 4	-	-	-
4 All	Rex V	Wiron 99	Nicor	Nicrallium N2

ANNEXES

Tableau III : Composition des alliages parents (données fabricant) :

Alliages HN & N	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	Ga	In	Ir	Re	Ru	Sn	Zn	autres
IPS d.SIGN 98	85,9	12,1	-	-	-	-	<1,0	<1,0	-	-	-	2,0	Fe<1, Mn<1, Ta<1
Aquarius Hard	86,1	8,5	2,6	-	-	-	1,4	-	-	<1,0	-	-	Fe<1, Li<1, Ta<1
IPS d.SIGN 91	60,0	-	30,55	-	-	1,0	8,4	-	<1,0	<1,0	-	-	-
Lodestar	51,5	-	38,5	-	-	1,5	8,5	-	<1,0	<1,0	-	-	-
W	54,0	-	26,4	15,5	-	-	1,5	-	<1,0	<1,0	2,5	-	Li<1,0
IPS d.SIGN 59	-	<1,0	59,2	27,9	-	-	2,7	-	<1,0	<1,0	8,2	1,3	Li<1,0

Alliages PB	Ni	Co	Cr	Mo	Al	Si	Mn	Fe	B	Ga	Nb	W	autres
Pisces Plus	61,5	-	22,0	-	2,3	2,6	-	-	-	-	-	11,2	Mischmetal<1
4all	61,4	-	25,7	11,0	<1,0	1,5	<1,0	-	-	-	-	-	-

Tableau IV : Composition et intervalles de fusion des brasures primaires, secondaires et des soudures laser (données fabricant) :

Brasures primaires	Au	Pd	Ag	Cu	In	Li	Mn	Ni	Ru	Zn	autres	Intervalle de fusion °C	Point de fusion °C
HGPKF 1015 Y	60,0	-	36,5	-	<1,0	-	-	-	-	<1,0	Pt<2,1 ; Ir<1,0 ; Sn<1,0	975-1035	1015
SHFWC	47,0	10,3	41,0	-	1,4	-	-	-	<1,0	-	-	1045-1105	1065
HFWC	45,0	12,4	41,5	-	1,0	<1,0	-	-	<1,0	-	-	1100-1165	1135
Super Solder	-	53,5	7,0	-	-	<1,0	-	35,6	-	-	Sn 3,8	1085-1135	1135

Brasures secondaires	Au	Ag	Cu	Ga	In	Li	Ni	Sn	Zn	Intervalle de fusion °C	Point de fusion* °C
.650 Gold Solder	65,0	13	19,6	2,0	-	-	-	-	<1,0	785-835	830
.615 Fine Solder	61,3	13,1	17,4	-	7,6	-	-	-	<1,0	690-775	775
.585 Fine solder	58,5	16,0	18,0	7,2	-	-	-	-	<1,0	655-785	725
LFWG	56,1	27,4	-	-	<1,0	-	-	<1,0	15,8	670-730	730

*NB : le « point de fusion » est une donnée technique pour la programmation du four pour la brasure et non pas une donnée métallurgique pour ces alliages caractérisés par un intervalle de fusion.

Soudures laser	Au	Pt	Pd	Ag	Cu	In	Zn	Autres	Intervalle de fusion C
Laser Ceramic Yellow PdF	85,9	12,09	-	-	-	<1	1,5	Fe/Mn<1; Ir<1; Ta < 1	1055-1170
Laser Ceramic Yellow	85,0	7,45	3,0	3,0	-	1,5	-	Ir<1	1200-1290
Laser Ceramic White	50,0	-	5,99	72,5	-	3,0	-	Ru<1	1085-1215

ANNEXES

Tableau V : Noblesse, couleur, intervalles de fusion et CDT des alliages parents (données fabricant):

ALLIAGES	Class. Identallloy®	Couleur	Intervalle de fusion	CDT (25 à 500°)	CDT (20 à 600°)
IPS d.SIGN 98	HN	Jaune riche	1055-1170	14,3	14,6
Aquarius Hard	HN	Jaune riche	1010-1135	14,5	14,8
IPS d.SIGN 91	HN	blanc	1175-1305	14,2	14,4
Lodestar	HN	blanc	1215-1290	14,1	14,3
W	HN	blanc	1230-1280	14,2	14,5
IPS d.SIGN 59	N	blanc	1230-1310	14,5	14,8
Pisces Plus	PB	blanc	1255-1330	14,1	14,4
4all	PB	blanc	1260-1350	13,8	14,1

Tableau VI : Comparaison des intervalles de fusion des alliages parents, des brasures et soudures (données fabricant):

Alliage	Intervalle de fusion	Brasure I ^{aire}	Intervalle de fusion	Brasure II ^{aire}	Intervalle de fusion	Soudures Laser	Intervalle de fusion
IPS d.SIGN 98	1055-1170	HGPKF 1015 Y	975-1035	.585	655-785	Laser Ceramic Yellow PdF	1055-1170
Aquarius Hard	1215-1290	HGPKF 1015 Y	975-1035	.650	785-835	Laser Ceramic Yellow	1055-1170
IPS d.SIGN 91	1175-1305	SHFWC	1045-1105	.615	690-775	Laser Ceramic White	1085-1215
Lodestar	1230-1280	HFWC	1100-1165	.615	690-775	Laser Ceramic White	1085-1215
W	1230-1310	HFWC	1100-1165	LFWG	670-730	Laser Ceramic White	1085-1215
IPS d.SIGN 59	1010-1135	SHFWC	1045-1105	.615	690-775	Laser Ceramic Yellow	1055-1170
Pisces Plus	1255-1330	Super Solder	1085-1135	LFWG	670-730	Laser Ceramic White	1085-1215
4all	1260-1350	Super Solder	1085-1135	LFWG	670-730	Laser Ceramic White	1085-1215

Tableau VI : Propriétés mécaniques des alliages parents (données fabricant*) :

Alliage	Dureté Vickers	Module d'élasticité (en MPa)	Resistance à la Traction (MPa)	Limite d'allongement à 0,2% (MPa)	Allongement à la rupture (en %)
IPS d.SIGN 98	220	80	585	510	8
Aquarius Hard	205	88	530	455	13
IPS d.SIGN 91	250	108	655	500	31
Lodestar	240	98	705	495	20
W	220	113	660	455	21
IPS d.SIGN 59	230	139	755	490	14
Pisces Plus	280	183	765	600	10
4all	235	200	720	375	12

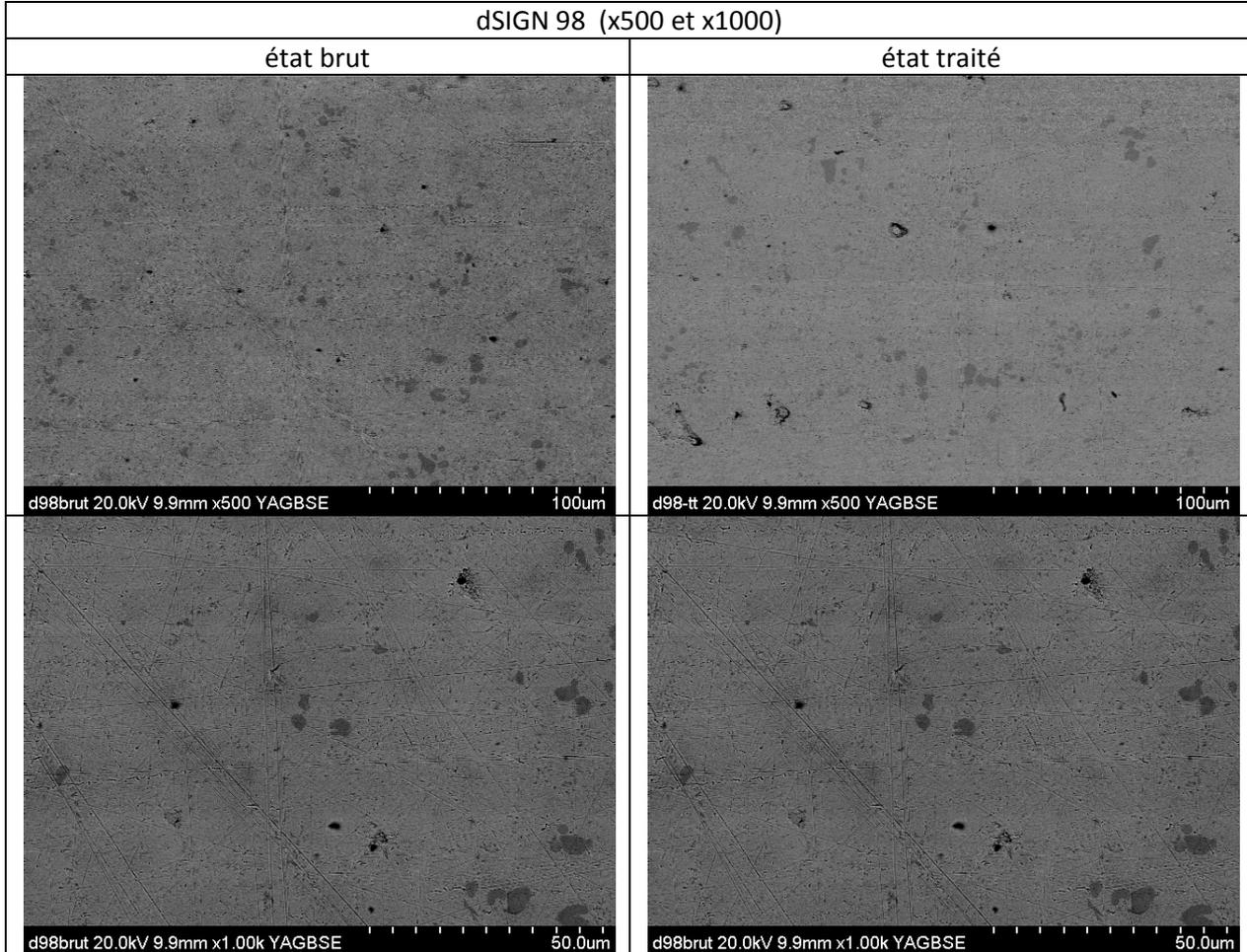
* données du fabriquant obtenues après cuissons de la céramique

ANNEXES

ANNEXE 2 : INFLUENCES DES TRAITEMENTS THERMIQUES

★ **dSIGN 98**

▪ **Images MEB en BSE grossissement 500 et 1000**



▪ **Analyse des images MEB en BSE grossissement 500 : proportion des précipités**

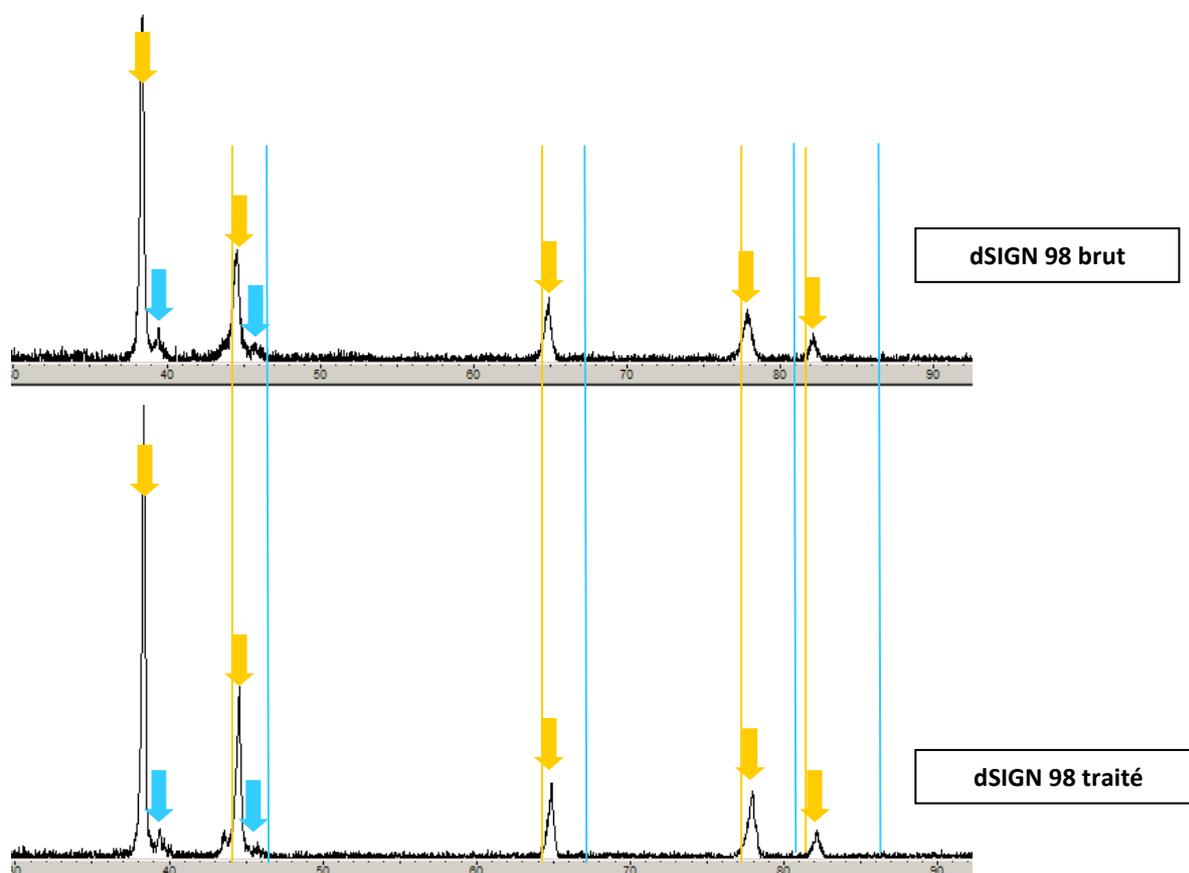
dSIGN 98 image jpeg BSE x500	brut	traité
Précipité recherché	Précipités noirs	
Seuillage Photoshop	85	105
proportion	5,08%	5,40 %

ANNEXES

▪ Analyses EDS

dSIGN 98		Au	Pt	Zn	In	Ir	Ta	Mn	Fe
Compo fabricant		85,9	12,1	2,0	<1	<1	<1	<1	<1
Etat brut	EDS moy x1000	83,1	14,7	1,46	0	0	<1	<1	<1
	EDS matrice	84,3	13,2	1,66	0,4	0	<1	0	<1
	EDS précipités	3,55	76,3	1,2	0	4,3	13,8	<1	<1
Etat traité	EDS moy x1000	81,9	14,3	1,6	<1	1	<1	<1	<1
	EDS matrice	83,6	13,9	1,8	<1,0	<1,0	0	0	<1
	EDS précipités	6,8	76,4	2	<1	1,4	12,6	<1	<1

▪ Analyses DRX

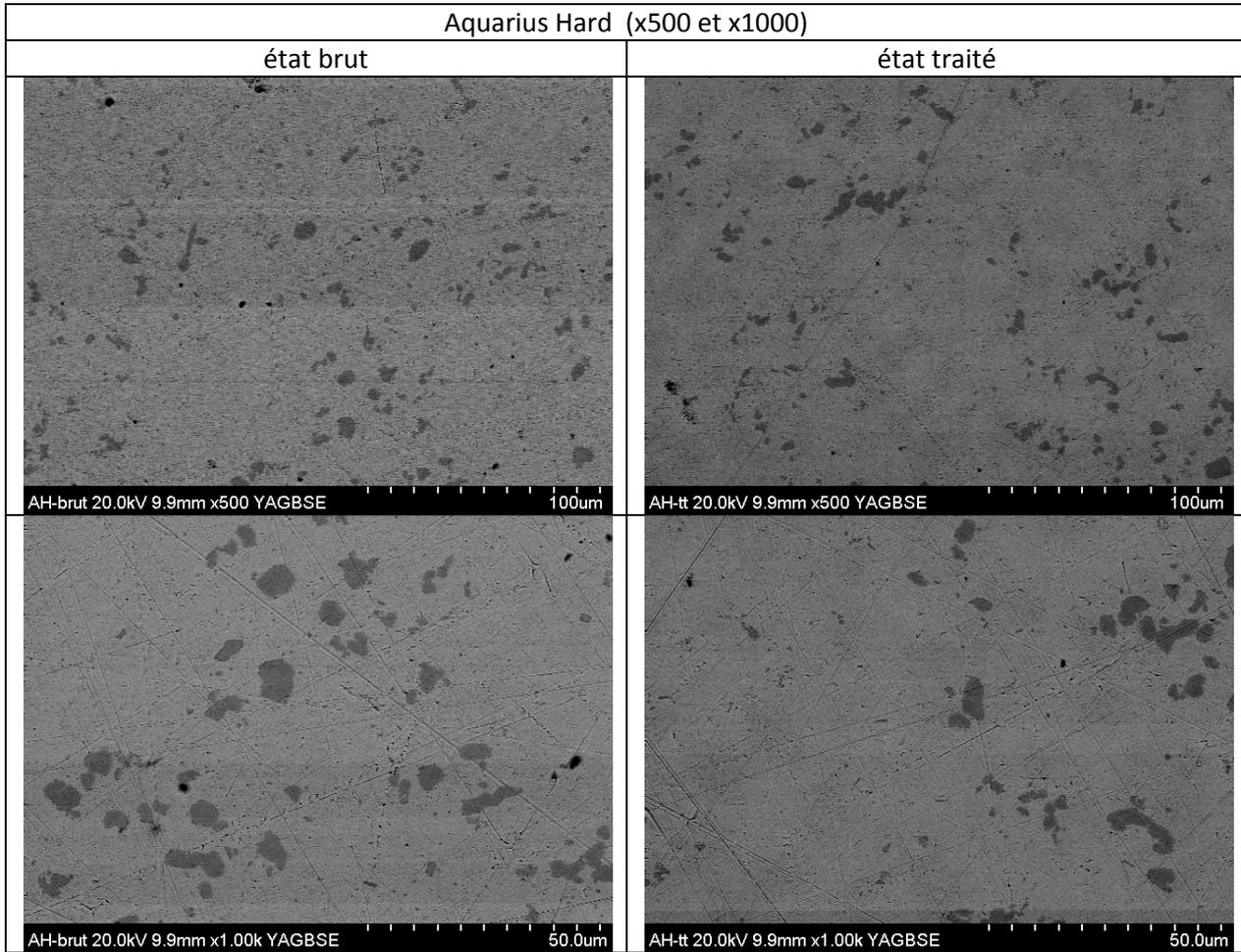


- Pics théoriques de l'or
- Pics théoriques du platine
- ➔ Pics expérimentaux probables de l'or
- ➔ Pics expérimentaux probables du platine

ANNEXES

* Aquarius Hard

▪ Images MEB en BSE grossissement 500 et 1000



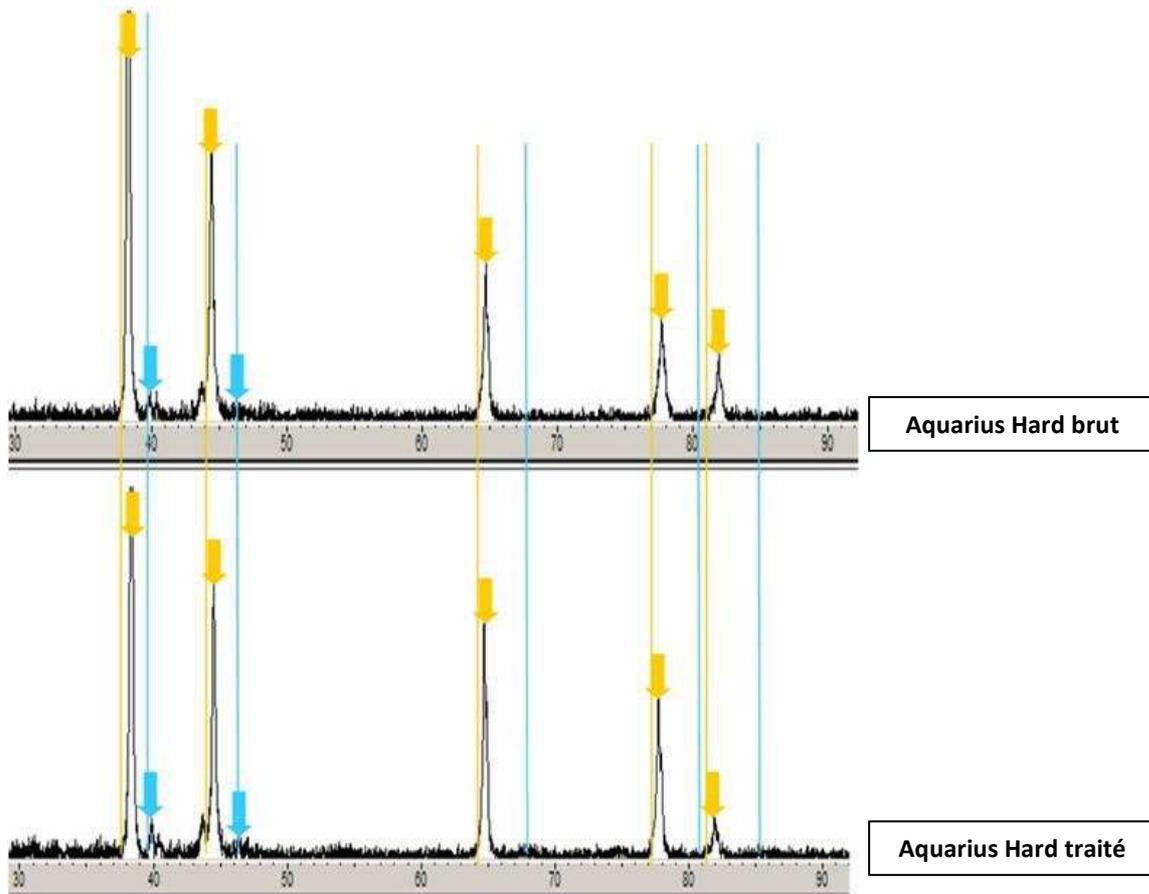
▪ Analyse des images MEB en BSE grossissement 500 : proportion des précipités

Aqu. Hard image jpeg BSE x500	brut	traité
Précipité recherché	Précipités noirs	
Seuillage Photoshop	83	83
proportion	6,02%	5.83%

▪ Analyses EDS

Aquarius Hard		Au	Pt	Pd	In	Ru	Fe	Li	Ta
Compo fabricant		86,1	8,5	2,6	1,4	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Etat brut	EDS moy x1000	83,4	9,9	2,6	1,1	1,6	<1	-	1,16
	EDS matrice	90,3	4,2	2,2	1,5	1	<1	-	<1
	EDS précipités	3,4	76,6	0,7	0,5	<1	<1	-	18,7
Etat traité	EDS moy x1000	86,2	8,3	2,5	1,0	1,0	<1	-	<1
	EDS matrice	90,1	4,9	2,2	1,5	0,25	<1	-	<1
	EDS précipités	0	79,4	0	<1	2,1	2,2	-	15,7

▪ Analyses DRX

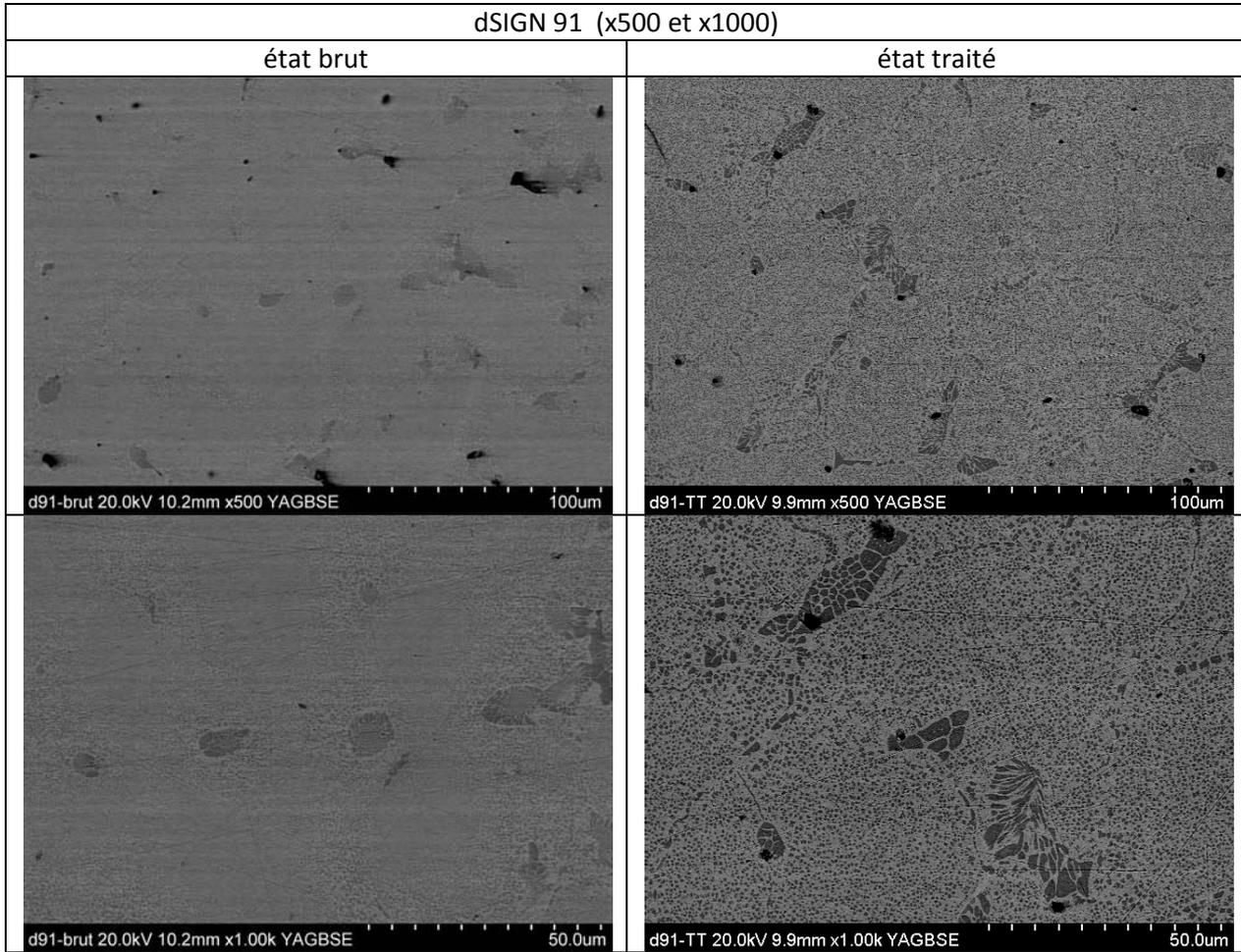


- Pics théoriques de l'or
- Pics théoriques du platine
- ➔ Pics expérimentaux probables de l'or
- ➔ Pics expérimentaux probables du platine

ANNEXES

* dSIGN 91

▪ Images MEB en BSE grossissement 500 et 1000



▪ Analyse des images MEB en BSE grossissement 500 : proportion des précipités

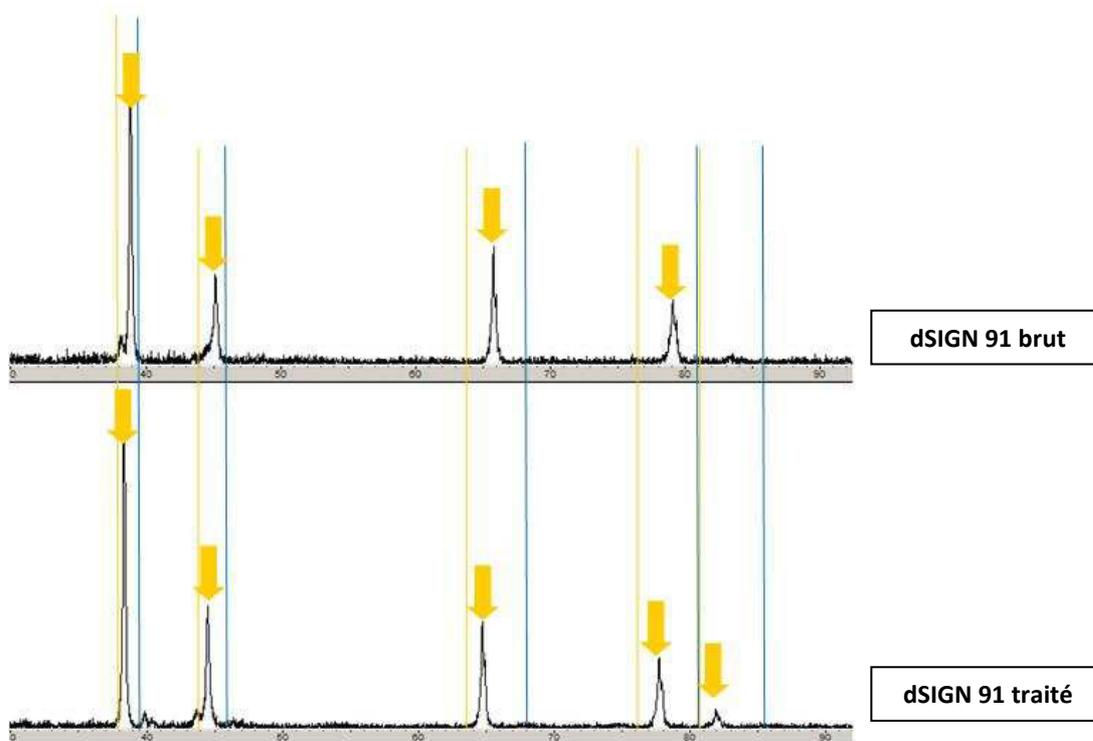
d91 image jpeg BSE x500	brut	traité
Précipité recherché	Précipités noirs	
Seuillage Photoshop	90	84
proportion	5,52%	16,42%

ANNEXES

▪ Analyses EDS

dSIGN 91		Au	Pd	Ga	In	Re	Ru
Compo fabricant		60,0	30,5 5	1,0	8,4	<1,0	<1,0
Etat brut	EDS moy x1000	58	31,7	1,3	8,9	<1	<1
	EDS matrice	58,4	31	1	8,9	0	<1
	EDS précipités	54	33	2,6	10	<1	<1
Etat traité	EDS moy x1000	57,8	31,3	1,4	8,8	0,6	0
	EDS matrice	64,4	28,0	0,9	6,4	0	<1
	EDS précipités	46,2	38,5	3	12,3	0	0

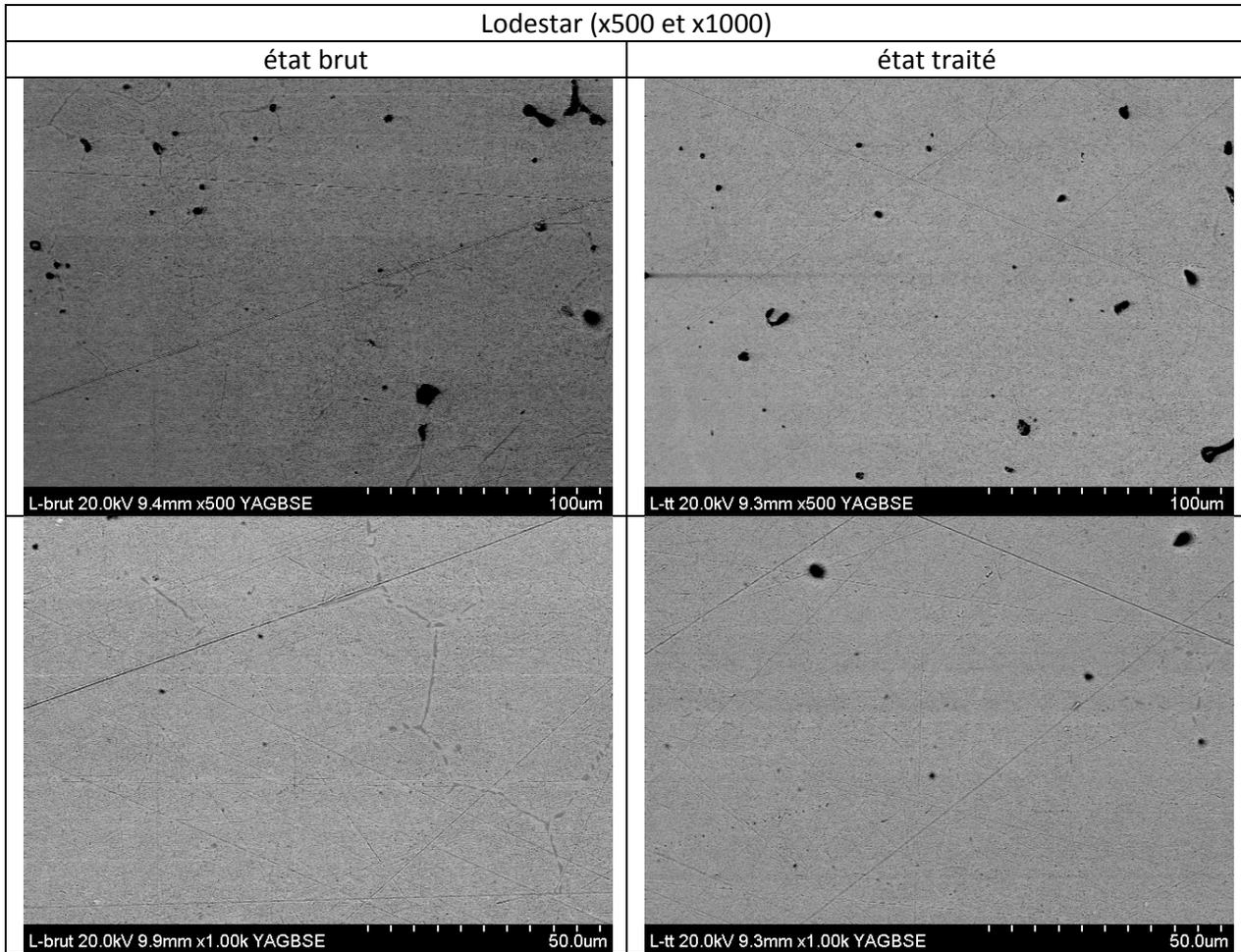
▪ Analyses DRX



ANNEXES

* Lodestar

▪ Images MEB en BSE grossissement 500 et 1000



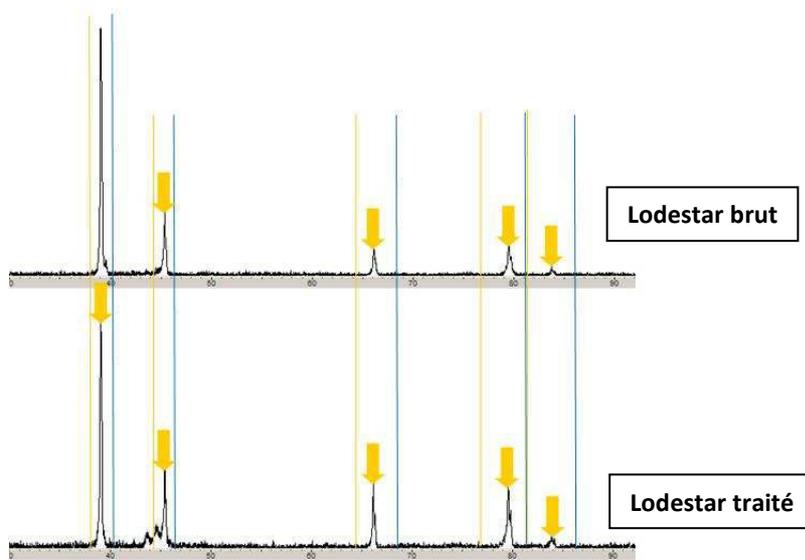
▪ Analyse des images MEB en BSE grossissement 500 : proportion des précipités

Les très petits précipités très uniformément répartis ne présentent pas de contraste suffisant pour réaliser une analyse d'image susceptible d'évaluer de manière fiable l'évolution de cette fraction.

▪ Analyses EDS

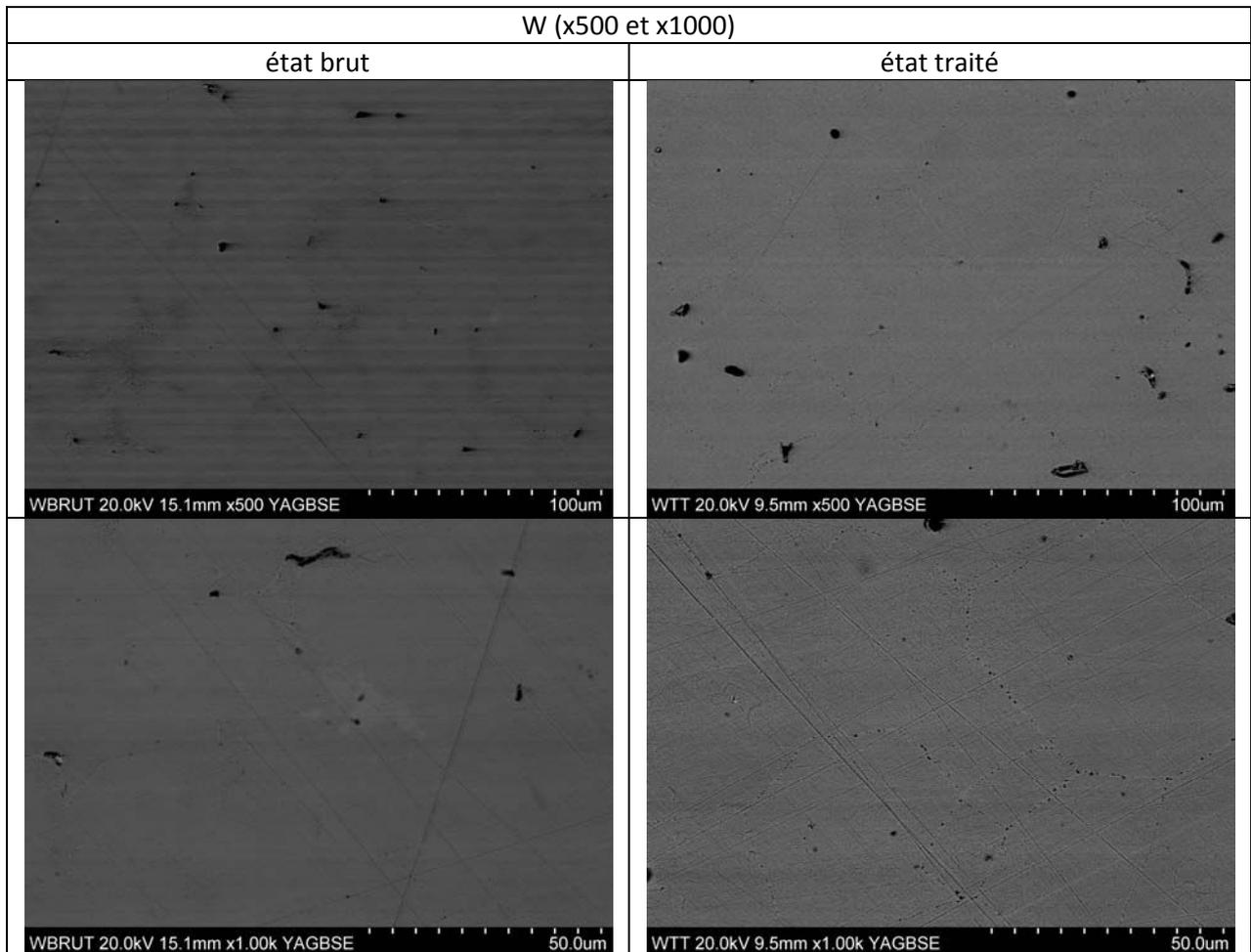
Lodestar		Au	Pd	Ga	In	Re	Ru
Compo fabricant		51,5	38,5	1,5	8,5	<1,0	<1,0
Etat brut	EDS moy x1000	51,5	38,5	1,5	8,5	<1,0	<1,0
	EDS matrice	52,0	36,9	1,9	8,5	<1	<1
	EDS précipités	54,6	36,3	1,9	8,9	<1	<1
Etat traité	EDS moy x1000	52,9	37,9	1,7	7,4	<1	<1
	EDS matrice	53,5	36,2	1,6	7,9	<1	<1
	EDS précipités	46,6	40,7	3,2	9,4	<1	<1

▪ **Analyses DRX**



- Pics théorique de l'or
- Pics théoriques du palladium
- ➔ Pics expérimentaux probables de l'or

▪ **Images MEB en BSE grossissement 500 et 1000**



ANNEXES

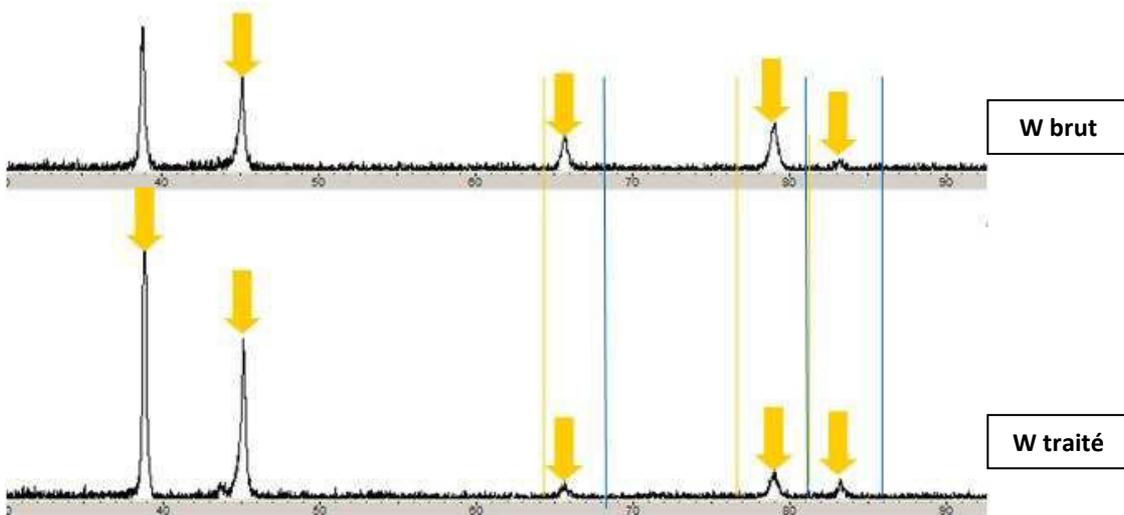
▪ Analyse des images MEB en BSE grossissement 500 : proportion des précipités

Les très petits précipités très uniformément répartis ne présentent pas de contraste suffisant pour réaliser une analyse d'image susceptible d'évaluer de manière fiable l'évolution de cette fraction.

▪ Analyses EDS

W		Au	Pd	Ag	In	Re	Ru	Sn
Compo fabricant		54,0	26,4	15,5	1,5	<1,0	<1,0	2,5
Etat brut	EDS moy x1000	55,0	25,5	15,2	1,6	<1	<1	2
	EDS matrice claire	52,8	25,1	16,9	1	<1	<1	3
	EDS phase sombre	49	28,9	14,7	1,2	1,5	<1	4,6
Etat traité	EDS moy x1000	53,9	26,8	14,7	1,55	<1,0	<1,0	1,9
	EDS matrice	53,5	27,1	16,2	<1,0	<1,0	<1,0	1,4
	EDS phase sombre	52,5	27,3	15,9	<1,0	1,2	<1,0	2,2

▪ Analyses DRX

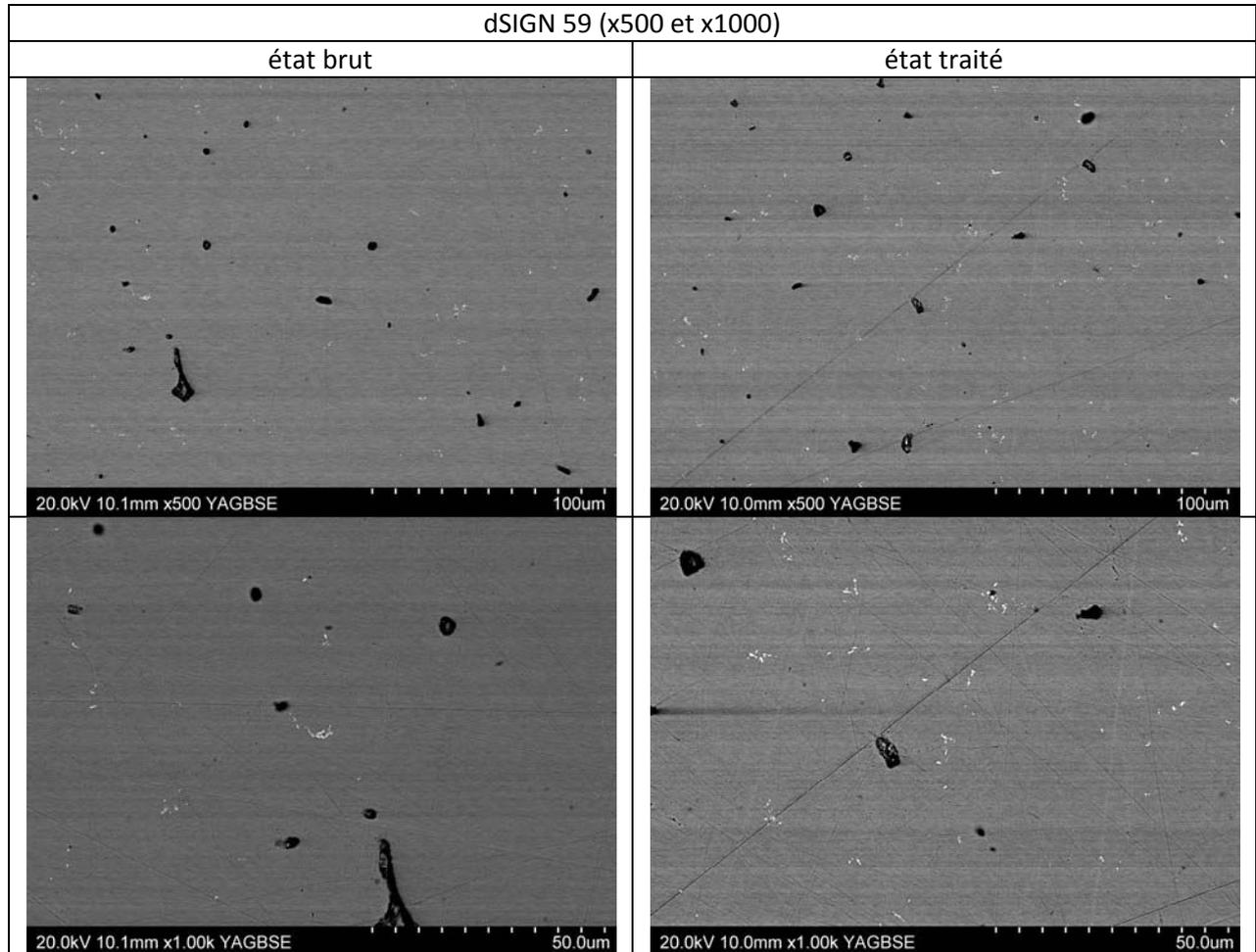


- Pics théorique de l'or
- Pics théoriques du palladium
- ➔ Pics expérimentaux probables de l'or

ANNEXES

* **dSIGN 59**

▪ **Images MEB en BSE grossissement 500 et 1000**



▪ **Analyse des images MEB en BSE grossissement 500 : proportion des précipités**

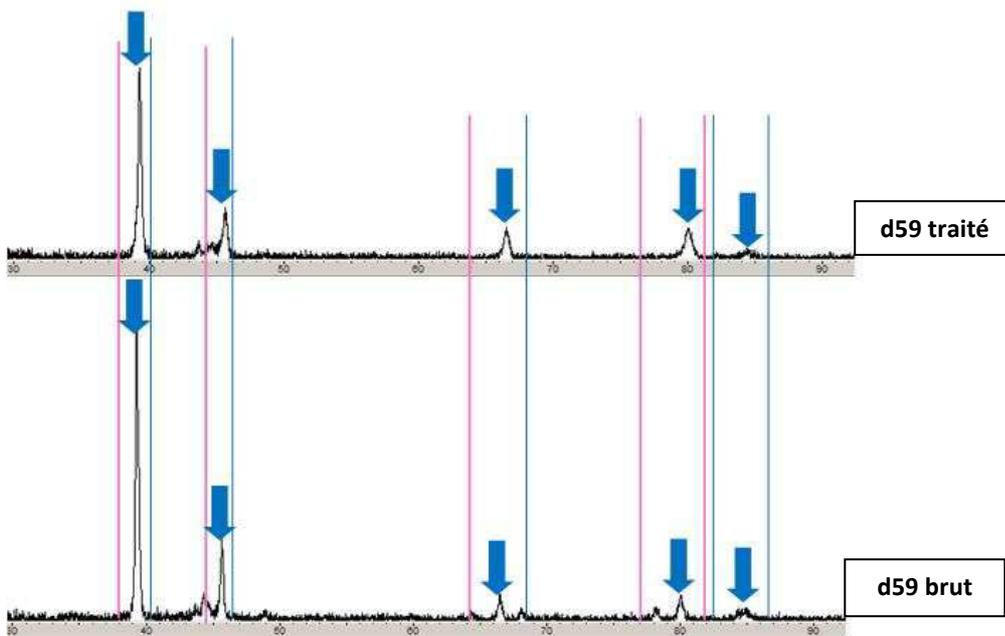
dSIGN 59 image jpeg BSE x500	brut	traité
Précipité recherché	Précipités noirs	
Seuillage Photoshop	142	152
proportion	0,26%	0,36%

ANNEXES

▪ Analyses EDS

d.SIGN 59		Pt	Pd	Ag	In	Re	Ru	Sn	Zn
Compo fabricant		<1,0	59,2	27,9	2,7	<1,0	<1,0	8,2	1,3
Etat brut	EDS moy x1000	0,5	58,0	30,7	1,6	0	0	7,8	1,1
	EDS matrice claire	0	62,7	23,9	2	0	<1	9,6	1
	EDS précipités blancs	0,7	11,7	3,2	0	51,6	31,5	1,2	0
Etat traité	EDS moy x1000	0,57	58,9	29,5	1,7	0	<1	7,7	1,3
	EDS matrice	0	62,2	24	2,2	0	0	9,6	1
	EDS précipités blancs	1,6	19,5	9,2	0,3	36,3	30	2	1

▪ Analyses DRX

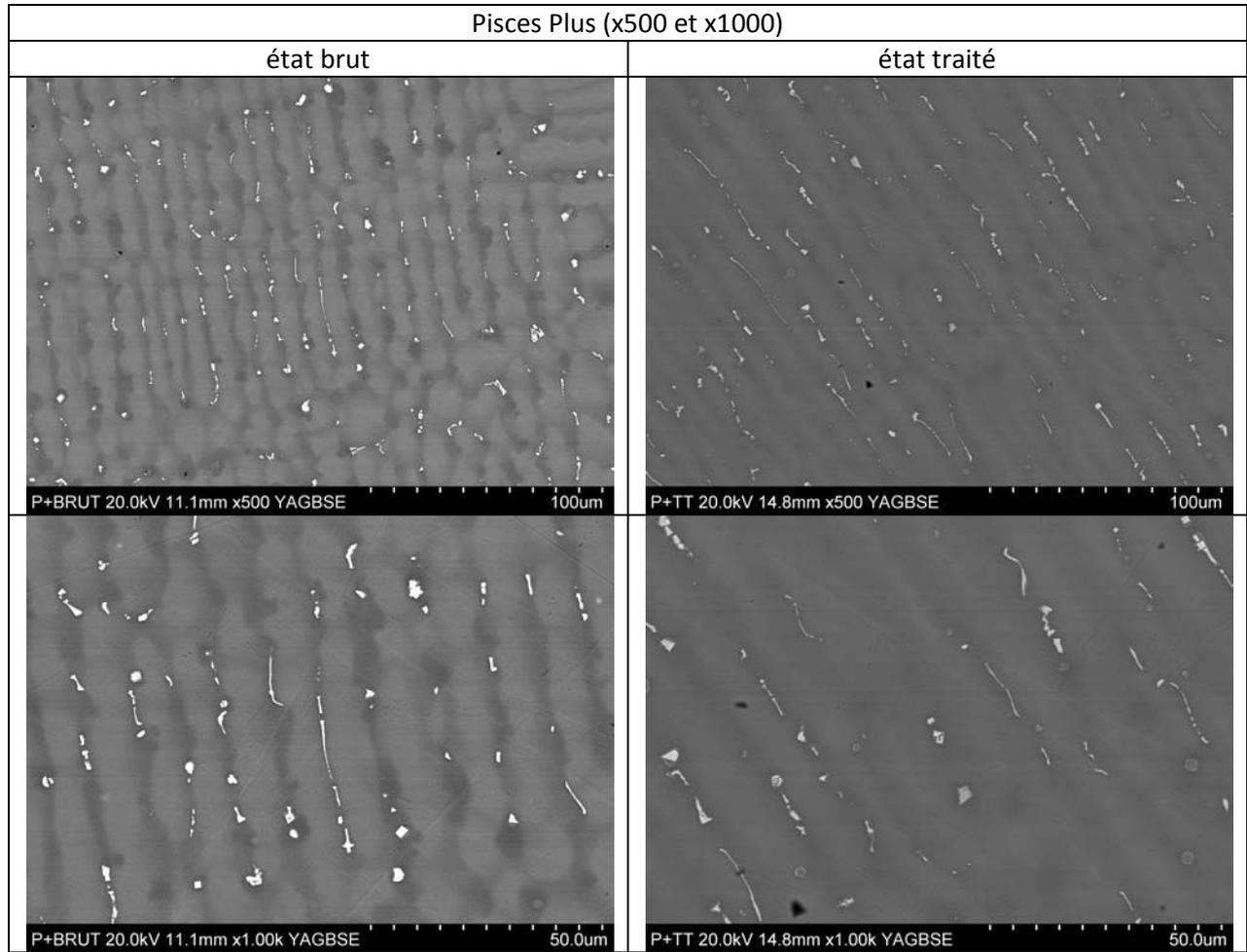


- Pics théoriques du palladium
- Pics théoriques de l'argent
- ➔ Pics expérimentaux probables du palladium

ANNEXES

* Pisces Plus

▪ Images MEB en BSE grossissement 500 et 1000



▪ Analyse des images MEB en BSE grossissement 500 : proportion des précipités

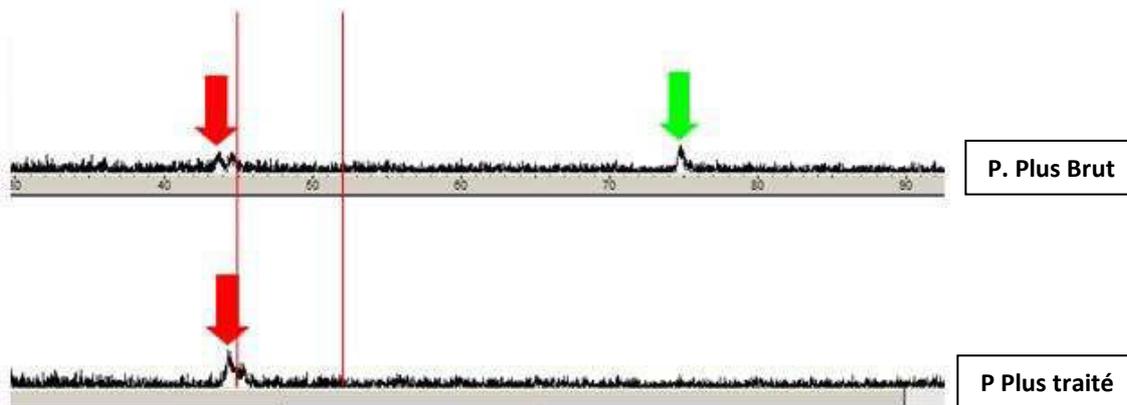
P. Plus image jpeg BSE x500	brut	traité
Précipité recherché	Précipités noirs	
Seuillage Photoshop	155	155
proportion	1,30%	0,51%

ANNEXES

▪ Analyses EDS

Pisces Plus		Ni	Cr	Al	Si	W
Compo fabricant		<1,0	59,2	27,9	2,7	<1,0
Etat brut	EDS moy x1000	61,4	22,6	1,5	3,1	11,3
	EDS dendrite claire	60,3	22,4	1,7	3,1	12,5
	EDS zones sombres	65,5	22,6	1,8	3,5	6,5
	EDS précipités blancs	27,5	23,0	0,3	5,7	43,6
Etat traité	EDS moy x1000	60,2	22,0	1,8	3,5	12,5
	EDS dendrite	60,2	22,1	1,8	3,5	12,4
	EDS précipités blancs	29,6	28,4	0,6	3,6	37,8

▪ Analyses DRX

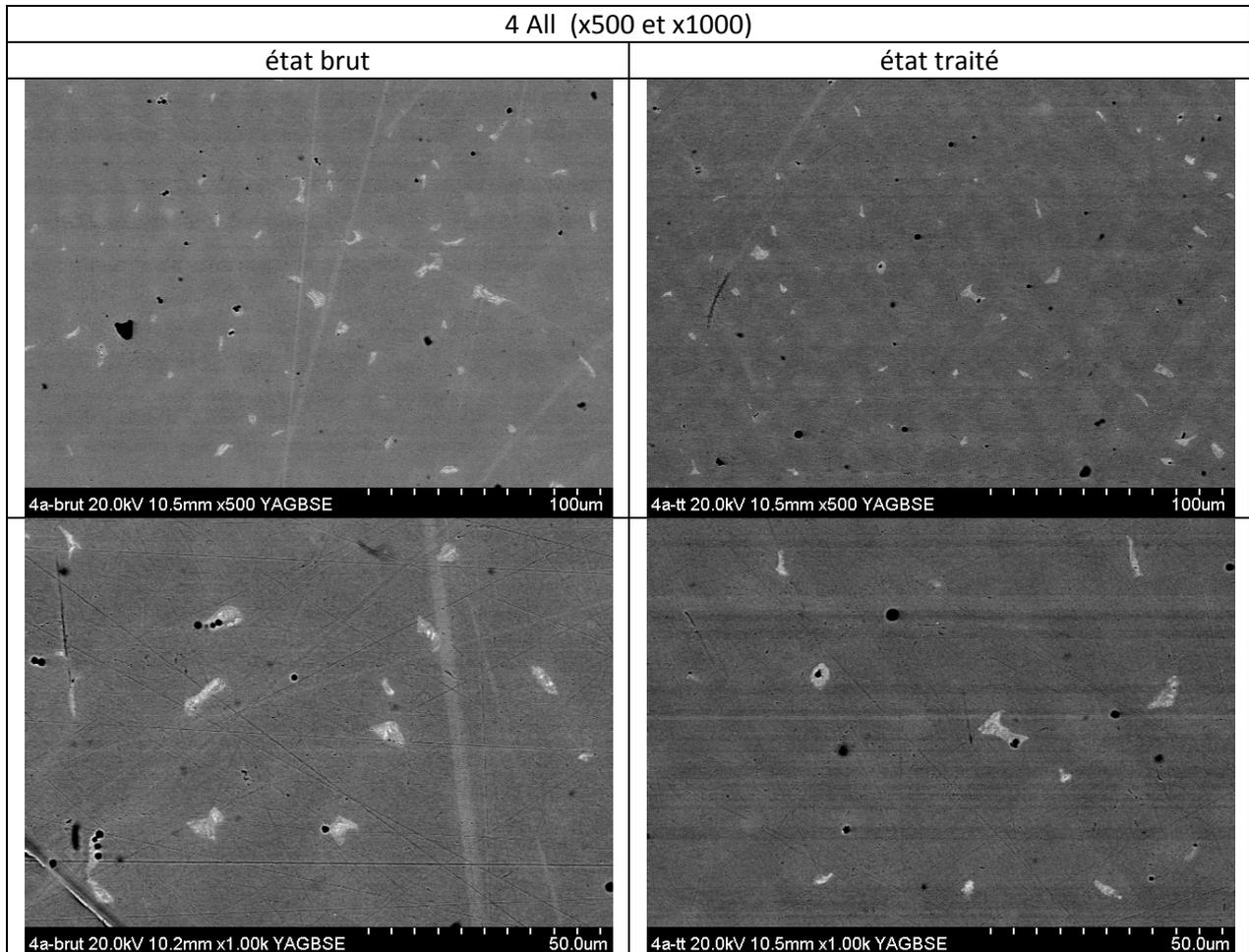


- Pics théorique du Nickel
- Pic théorique de W_5Si_3
- ➡ Pic expérimental du Nickel
- ➡ Pic expérimental du Tungstène (

ANNEXES

* 4 All

▪ Images MEB en BSE grossissement 500 et 1000



▪ Analyse des images MEB en BSE grossissement 500 : proportion des précipités

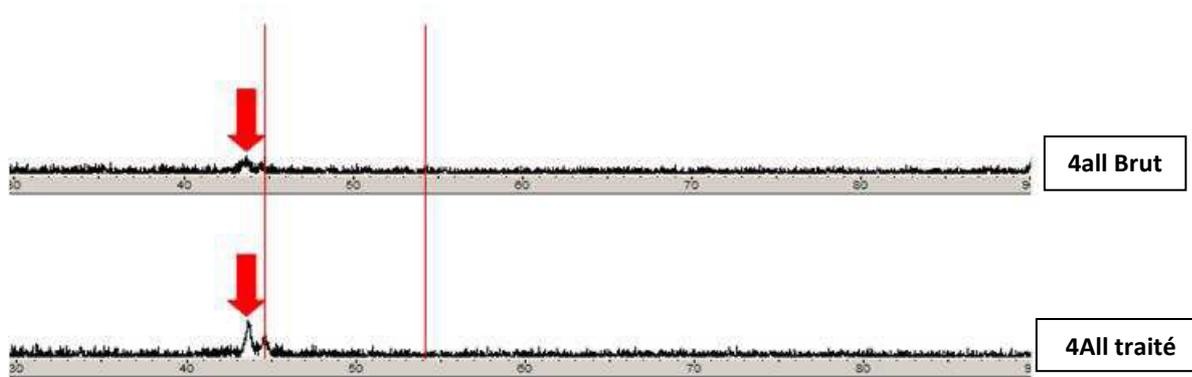
4 All image jpeg BSE x500	brut	traité
Précipité recherché	Précipités noirs	
Seuillage Photoshop	151	120
proportion	0,70%	0,84%

ANNEXES

▪ Analyses EDS

4 All		Ni	Cr	Mo	Al	Si	Mn	Fe
Compo fabricant		61,4	25,7	11,0	<1,0	1,5	<1,0	-
Etat brut	EDS moy x1000	60,2	24,5	11,4	<1	2,3	<1	1,3
	EDS précipités blancs	43,0	20,0	31,5	0	4,5	0	<1
Etat traité	EDS moy x1000	60,2	24,4	11,5	<1	2,3	<1	1,4
	EDS précipités blancs	42,7	21,2	31	<1	4	0	1

▪ Analyses DRX



— Pics théoriques du Nickel

➔ Pic expérimental du Nickel

LISTE DES PUBLICATIONS ET DES COMMUNICATIONS

- **S** : communication scientifique
- **C.A.** : communication affichée
- **C.O** : communication orale

Publications internationales

S **DE MARCH P, BERTHOD P.**

A metallographic study of several alloys and of their pre-solder and pos-solder joints used in dental prostheses:

Mater Sci Indian J 2008; 4: 297-305.

S **DE MARCH P, BERTHOD P.**

Electrochemical behaviour in corrosion and galvanic corrosion of several alloys used in fixed partial dentures when immersed in a fusayama saliva

Material Sciences, An Indian Journal 2008 in press.

S **DE MARCH P, BERTHOD P, HAUX E, GRESET V**

Corrosion of some selected ceramic alloys used in fixed partial dentures and their post solder-joints in a synthetic neutral saliva

Eur J Oral Sci 2009; 117: 76-85
(Impact Factor = 2,071)

S **DE MARCH P, BERTHOD P.**

Electrochemical Behavior of Alloys for Fixed Partial Denture

The Open Corrosion Journal, 2009; 2: 6-14

S **JANIAUT L, KEDINGER L, BERTHOD P, DE MARCH**

Influence of the chemical composition of a parent alloy used in fixed partial denture on its corrosion in an acidified fusayama's saliva

Mater Sci Indian J 2009.

S **DE MARCH P, BERTHOD P, DERVISEVIC B, VALLATA A**

Comportement électrochimique d'alliages et brasures dentaires utilisés en prothèse fixée dans une salive artificielle Fusayama

U.P.B. Sci. Bull. Scientific Bulletin - University "Politehnica" of Bucharest, Series B: Chemistry and Materials Science 2010; 72(2): 53-68.

- S** **DE MARCH P, BERTHOD P.**
Corrosion in a neutral artificial saliva of metallic alloys used for frameworks strengthening fixed partial dentures
Mater Sci Indian J : accepted for publication 28th February, 2010

Proceedings

- **INTERNATIONAUX**

- S** **DE MARCH P, BERTHOD P, D'AGOSTINO C, ROMDER F.**
Electrochemical properties of dental alloys in various simple solutions simulating saliva.
Eurocorr, the european corrosion congress. 7-11 sept 2008 (Edinburg)

- S** **DE MARCH P, BERTHOD P, GRESET V, HAUX E.**
Study of the possible galvanic corrosion of several prosthetic alloys coupled with their usual post-solder in an artificial saliva.
Eurocorr, the european corrosion congress. 7-11 sept 2008 (Edinburg)

- S** **DE MARCH P, BERTHOD P**
Corrosion of some selected ceramic alloys used in fixed partial dentures and their post-solder joint in Fusayama's synthetic saliva
Eurocorr, the european corrosion congress. 6-10 sept 2009 (Nice)

- S** **DE MARCH P, BERTHOD P, HELFER M**
Study of the behaviour of different dental alloys in case of exposure to high and very potentials
Eurocorr, the european corrosion congress. sept 2010 (Moscou)

- **NATIONAUX**

- S** **DE MARCH P, BERTHOD P**
Etude électrochimique de la corrosion en salive artificielle d'alliages dentaires pour armature de prothèse fixée
Congrès Matériaux 2010 : oct. 2010 (Nantes, France)

Communications affichées

- **INTERNATIONALES**

- CA** **DE MARCH P, BERTHOD P, D'AGOSTINO C, ROMDER F.**

Electrochemical properties of dental alloys in various simple solutions simulating saliva.
Eurocorr, the european corrosion congress. 7-11 sept 2008 (Edinburg)

- CA** **DE MARCH P, BERTHOD P, GRESET V, HAUX E.**

Study of the possible galvanic corrosion of several prosthetic alloys coupled with their usual post-solder in an artificial saliva.
Eurocorr, the european corrosion congress. 7-11 sept 2008 (Edinburg)

- CA** **DE MARCH P, BERTHOD P, HELFER M**

Study of the behaviour of different dental alloys in case of exposure to high and very potentials
Eurocorr, the european corrosion congress. sept 2010 (Moscou)

- CA** **KEDINGER L, JANIAUT L, CORROY A-S, CLEMENT L, DE MARCH P, BERTHOD P**

Influence of the chemical composition of nickel+chromium – based dental alloys on their corrosion behaviour in an artificial saliva
Eurocorr, the european corrosion congress. sept 2010 (Moscou)

- **NATIONALES**

- CA** **DE MARCH P, BERTHOD P, STEINMETZ P**

Etude métallographique et électrochimique des alliages et brasures utilisés en prothèses fixées dentaires céramo-métalliques. Séminaire de l'Ecole doctorale EMMA 2007 (10 mai)

- CA** **DE MARCH P, BERTHOD P**

Etude électrochimique du comportement en corrosion des alliages et brasures dentaires utilisés en prothèse fixée.
Journées d'électrochimie 2007 du 2 au 6 juillet, Lyon

- CA** **DE MARCH P, BERTHOD P, STEINMETZ P**
Etude métallographique et électrochimique des alliages et brasures utilisés en prothèses fixées dentaires céramo-métalliques.
Séminaire du CNEPO (Collège National des Enseignants de Prothèses), septembre 2007
- CA** **DE MARCH P, BERTHOD P**
Etude électrochimique de la corrosion en salive artificielle d'alliages dentaires pour armature de prothèse fixée
Congrès Matériaux 2010 : oct. 2010 (Nantes, France)

Communications orales

- **INTERNATIONALES**

- CO** **DE MARCH P, BERTHOD P, DERVISEVIC B, VALLATA A**
Comportement électrochimique d'alliages et brasures dentaires utilisés en prothèse fixée dans une salive artificielle Fusayama
Journées d'électrochimie 2009 – Sinaia (Roumanie) – 6-10 juillet 2009
- CO** **DE MARCH P, BERTHOD P**
CORROSION OF SOME SELECTED CERAMIC ALLOYS USED IN FIXED PARTIAL DENTURES AND THEIR POST SOLDER-JOINTS IN FUSAYAMA'S SYNTHETIC SALIVA
5 septembre 2009 (Nice) Congrès Eurocorr 2009

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 : BRIDGES CERAMO-METALLIQUES : CONCEPTS & TECHNIQUES	5
1. Définition et problématique des prothèses fixées plurales (ou bridges) céramo-métalliques.....	7
1.1. Définition générale	7
1.2. Réalisation de l'infrastructure métallique	8
1.3. Brasures et soudures en prothèse fixée	8
1.3.1. Soudure ou brasure	9
1.3.2. Les brasures primaires.....	9
1.3.3. Les brasures secondaires.....	10
1.3.4. Les brasures à infrarouge	10
1.3.5. Les soudures laser	11
1.4. Spécificités liées à l'application de la céramique cosmétique.....	11
1.5. Spécificités des infrastructures métalliques recouvertes de céramiques	12
1.5.1. Compatibilité des températures de fusion et des coefficients de dilatation thermique	12
1.5.2. Traitements de surface des alliages	13
1.5.2.1. Nettoyage de surface des alliages.....	13
1.5.2.2. Traitement d'oxydation des alliages.....	13
2. Natures des alliages pour restaurations céramo-métalliques	14
2.1. Classification des alliages	14
2.2. Spécificités des alliages pour restaurations céramo-métalliques.....	15
2.3. Les systèmes des alliages (d'après Naylor) (1.19).....	15
2.3.1. Les principaux systèmes de haute noblesse.....	16
2.3.1.1. Système à haute teneur en or.....	16
2.3.1.2. Système or-platine-palladium.....	16
2.3.1.3. Système or-palladium-argent	16
2.3.1.4. Système or-palladium	16
2.3.2. Les principaux systèmes des alliages nobles	17
2.3.2.1. Système palladium-argent	17
2.3.2.2. Système à haute teneur en palladium	17
2.3.3. Les principaux systèmes des alliages à base prédominante.	17
2.3.3.1. Système nickel-chrome	17
2.3.3.2. Système cobalt-chrome	18
2.3.3.3. Les autres systèmes	18
2.4. Le rôle des constituants des alliages.....	18
2.4.1. Constituant des alliages nobles.....	18
2.4.2. Les constituants des Alliages Non Nobles.....	21
3.Sélection et composition des alliages de l'étude	22

Chapitre 2: PROBLEMATIQUE	27
1.Intérêt de l'étude des armatures et de leurs brasures en prothèse fixée	29
2.Etude des microstructures et propriétés physiques : données actuelles	31
3.Etudes de la corrosion des alliages et brasures : données actuelles.....	33
3.1. Choix de l'électrolyte simulant le milieu buccal : les salives artificielles	34
3.2. Les essais de caractérisation possibles	35
3.2.1. Les tests en immersion	35
3.2.2. Mesures électrochimiques	36
3.3. Variabilité des conditions.....	38
3.3.1. Conditions de pH	38
3.3.2. Conditions d'aération	39
Chapitre 3: DETAILS EXPERIMENTAUX	45
1.Réalisation des échantillons issus d'alliages de la gamme d'Ivoclar-vivadent	47
1.1. Mise en forme par fusion et solidification	47
1.2. Traitements thermiques appliqués	48
1.2.1. Réalisation des traitements thermiques	49
1.3. Réalisation des échantillons pour l'étude des brasures et soudures.....	50
1.3.1. Echantillons pour les brasures primaires :	50
1.3.2. Echantillons pour l'étude des soudures laser	52
1.3.3. Echantillons pour les brasures secondaires.....	54
1.3.4. Préparation métallographique	55
1.4. Préparation des échantillons pour l'étude des effets des traitements thermiques sur les alliages parents	55
1.5. Préparation des électrodes pour l'étude électrochimique	55
1.6. Noms et synthèse des échantillons d'études réalisés à partir des alliages commerciaux.....	58
2.Elaboration des échantillons pour l'étude des alliages Ni-Cr elaborés au laboratoire.....	59
2.1. Elaboration	59
2.2. Découpes et traitements thermiques	61
2.3. Echantillons métallographiques	61
2.4. Electrodes pour l'étude électrochimique des alliages synthétisés	61
2.5. Noms et synthèse des échantillons d'étude réalisés à partir des alliages synthétisés.....	62
3.Caractérisations métallographiques	62
3.1. Etude des microstructures	62
3.1.1. Microstructures des alliages brasés ou soudés	62
3.1.2. Etude des microstructures des alliages bruts et traités thermiquement.....	63
3.1.3. Etude des microstructures des électrodes	63
3.2. Etude quantitative des compositions métallurgiques	64
3.3. Analyse des profils d'interdiffusion.....	64

3.4. Analyse des microstructures par diffraction de rayons X	65
4. Propriétés physiques et mécaniques des alliages	65
4.1. Détermination des températures de solidus et de liquidus.	65
4.2. Etude en dilatométrie	66
4.3. Tests de microdureté et de dureté	66
4.3.1. Microdureté.....	66
4.3.2. Macroducté.....	67
5. Etudes électrochimiques	67
5.1. Montages électrochimiques	68
5.2. Solutions électrolytiques.....	70
5.2.1. NaCl 9g/L.....	70
5.2.2. Salive AFNOR	70
5.2.3. Salive de Fusayama modifiée	71
5.3. Paramètres et conditions d'enregistrement des données	71
5.3.1. Expérimentations de polarisations cycliques	71
5.3.1.1. Polarisation cyclique pour les électrodes G1.....	73
5.3.1.2. Polarisation cyclique pour les électrodes EST.....	73
5.3.1.3. Polarisation cyclique pour apprécier le domaine d'activité de l'électrolyte.	73
5.3.2. Mesures de Tafel	73
5.3.2.1. Expérimentations pour l'appréciation de l'influence du solvant et de l'oxygène	74
5.3.3. Couplages galvaniques	75
5.3.4. Mesures d'intensités en conditions potentiostatiques	76
5.3.4.1. Préparation spécifiques des électrodes G2	76
5.3.4.2. Paramètres électrochimiques des expérimentations en potentiels imposés.....	76
5.3.4.3. Analyses microstructurales des électrodes corrodées et des produits de corrosion.....	77
5.3.4.4. Analyse ICP des produits de corrosion en solution.....	78
Chapitre 4: ETUDE DES PROPRIETES CHIMIQUES ET MICROSTRUCTURALES	81
1. Composition des alliages	83
2. Températures de solidus et de liquidus	84
2.1. Intervalles de fusion.....	84
2.1.1. Allure générale des courbes d'ATD	84
2.1.2. Valeurs de températures de solidus et de liquidus déterminées.....	85
2.2. Analyse des résultats en liaison avec la composition chimique des alliages.....	88
3. Microstructures et compositions des alliages brut de coulée	90
3.1. dSIGN 98.....	90
3.2. Aquarius Hard	91
3.3. dSIGN 91.....	92
3.4. Lodestar	93

3.5. W	94
3.6. dSIGN 59.....	95
3.7. Pisces Plus	96
3.8. 4 All.....	97
3.9. Microstructures des alliages Ni-Cr synthétisés sur la base du Pisces Plus.....	98
3.10. Synthèse au sujet des microstructures observées.....	99
4. Influences des traitements thermiques	99
4.1. Evolution des microstructures	100
4.1.1. Généralités.....	100
4.1.2. Cas où les traitements thermiques n'ont pas d'effet significatif sur les microstructures.....	101
4.1.3. Cas où les traitements thermiques ont des effets significatifs sur les microstructures.....	103
4.2. Sur les propriétés mécaniques : tests de duretés.....	105
4.2.1. Evolution des duretés avec les traitements thermiques	105
4.2.2. Comparaison des duretés mesurées et des duretés fabricant.....	107
4.2.3. Duretés des alliages PB synthétisés.....	107
5 Etude des variations des coefficients de dilatation thermique avec les traitements thermiques.....	109
5.1. Evolution dilatométrique générale des huit alliages parent.....	110
5.2. Evolution des valeurs de CDT des huit alliages parents.....	113
6. Aspect métallographiques des brasures primaires et secondaires	114
6.1. Analyse descriptives des brasures au MEB	114
6.1.1. Analyse synthétique des microstructures	118
6.1.2. Analyse des zones d'interdiffusion : apport de la microsonde.....	118
6.2. Analyse de la santé métallurgique des alliages et de leurs brasures.....	122
6.3. Microduretés des alliages et de leurs brasures	123
6.4. Synthèse des observations métallographiques des brasures.....	124
7. Aspect métallographiques des soudures laser.....	125

Chapitre 5: ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES PARENTS ET DES BRASURES SECONDAIRES	133
1. Comportements dans la solution de NaCl à 9g/L.....	136
1.1. Comportement électrochimique de la solution.....	136
1.2. Suivis de potentiel et résistances de polarisation.....	137
1.3. Polarisation cycliques.....	140
1.4. Calculs des coefficients de Tafel.....	145
1.5. Couplages galvaniques.....	147
1.6. Synthèse et commentaires généraux.....	149
2. Comportements dans la salive artificielle AFNOR à pH=7,40	152
2.1. Suivis des potentiels à l'abandon.....	152
2.1.1. Eocp avant polarisation cyclique.....	152

2.1.2. Reproductibilité et évolution des potentiels E_{ocp} avec le temps.	154
2.2. Mesures & évolution des résistances de polarisation	155
2.3. Calculs des courants de corrosion.....	156
2.4. Analyse des courbes de polarisation cyclique	158
2.5. Expérimentations de Tafel	162
2.6. Couplages galvaniques.....	165
2.7. Commentaires généraux.....	168
3.Comportements dans la salive artificielle de Fusayama modifiée (pH=2,3).....	169
3.1. Suivis des potentiels à l'abandon E_{ocp} et résistances de polarisation (R_p).....	169
3.1.1. Reproductibilité et évolution des potentiels E_{ocp} avec le temps.....	172
3.1.2. Reproductibilité et évolution des résistances de polarisation (R_p) avec le temps.	174
3.2. Analyses des courbes de polarisation cyclique.....	178
3.3. Expérimentations de Tafel	181
3.4. Couplages galvaniques.....	183
3.5. Expérimentations en potentiel constant imposé.....	186
3.6. Influence de la composition chimique d'un alliage sur son comportement en corrosion : exemple du Pisces Plus	196
3.7. Commentaires généraux.....	200
4.Réactions électrochimiques liées au solvant, aux conditions d'aération	202
5.Synthèse du comportement général des alliages en fonction du type d'électrolyte employé.	204
5.1. Potentiel à l'abandon, résistance de polarisation et polarisations cycliques.....	204
5.2. Couplages galvaniques dans les deux salives artificielles	209
5.3. Discussion / conclusion	211
Chapitre 6: CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	213
1.Sélection des alliages étudiés.....	217
1.1. Selon leur composition chimique	217
1.2. Selon leur état métallurgique	219
2.Réalisation des échantillons	219
2.1. Mise en forme des échantillons.....	219
2.2. Dimensions des échantillons.....	220
3.Expérimentations	221
3.1. Tests mécaniques.....	221
3.2. Etudes métallographiques, et caractéristiques métallurgiques	221
3.3. Etudes électrochimiques.....	222
LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX.....	225
ANNEXES	235
LISTE DES PUBLICATIONS ET DES COMMUNICATIONS	255

ETUDE METALLOGRAPHIQUE ET ELECTROCHIMIQUE DES ALLIAGES ET BRASURES UTILISES EN PROTHESE FIXEE DENTAIRE CERAMO-METALLIQUE

Résumé :

Cette recherche porte sur l'étude métallographique et électrochimique des brasures primaires et secondaires pour huit alliages employés en prothèse fixée dentaire (cinq de haute noblesse, un noble et deux non nobles) et leurs brasures correspondantes réalisées de façon conventionnelle. Des soudures laser ont également été réalisées.

La première partie de l'étude concerne la caractérisation des propriétés des alliages et des brasures sur le plan de leurs propriétés physiques, de leur microstructure, de leur comportement mécanique. L'étude a révélée notamment qu'il pouvait exister des défauts métallurgiques plus ou moins important au sein des alliages parent et des zone de liaison métallurgiques.

Une deuxième partie de l'étude porte sur le comportement électrochimique des alliages et brasures secondaires dans différents types d'électrolyte simulant la salive. Les alliages sont étudiés individuellement et en couplage galvanique. Leur comportement en corrosion est ainsi analysé. Ces études montrent que tous les alliages étudiés (y compris les non nobles) présentaient une très grande résistance à la corrosion.

Mots clés : prothèse fixée dentaire, alliages dentaires, brasures dentaires, microstructure, corrosion

Métallographic and electrochemical study of alloys and solders used in metal-ceramic fixed partial dentures.

Summary :

This study deals with metallographic and electrochemical properties of eight parent alloys used in fixed partial denture (five High Noble, one Noble and two predominantly based alloy), and their corresponding pre- and post-solder realized in conventionnal way. Laser solder have also been realized.

In the first part of the study, parent alloys and their corresponding solders were characterized by considering their physical properties, microstructure and mechanical aspect. Different types of internal defects were noticed in several parent alloys and solder joints.

The second main aspect of the study concerns electrochemical comportement of parents alloys and their post-solders alloys in different in several types of electrolyte simulating artificial saliva. Parent alloys are study individually and in galvanic coupling conditions. The results show that all alloys of the study (predominantly based alloys included) are very corrosion resistant.

Keywords : fixed partial denture, dental alloys, solders, microstructure, corrosion