Influence des coulées successives sur des alliages Ni-Cr et Co-Cr employés en odontologie prothétique

Anne-Sophie Vaillant-Corroy

▶ **To cite this version:**

Anne-Sophie Vaillant-Corroy. Influence des coulées successives sur des alliages Ni-Cr et Co-Cr employés en odontologie prothétique. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université de Lorraine, 2019. Français. NNT : 2019LORR0056 . tel-02328727

HAL Id: tel-02328727

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02328727

Submitted on 23 Oct 2019

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

THÈSE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITÉ DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des Matériaux

Présentée par :

Anne-Sophie VAILLANT

Influence des coulées successives sur des alliages Ni-Cr et Co-Cr employés en odontologie prothétique

Soutenance publique à Nancy le mardi 18 juin 2019

Membres du jury :

Jacques DEJOU	Professeur des Universités - Université d'Aix-Marseille	Rapporteur
Corinne TADDÉI	Professeur des Universités - Université de Strasbourg	Rapporteur
Dominique DALOZ	Professeur des Universités - Université de Lorraine	Examinateur
Laurence LUPI	Professeur des Universités - Université de Nice	Examinateur
Marie-Christine RECORD	Professeur des Universités - Université d'Aix-Marseille	Examinateur
Julien ZOLLINGER	Maître de Conférences des Universités - Université de Lorraine	Examinateur
Franck CLEYMAND	Maître de Conférences des Universités - HDR – HC - Université de Lorraine	Directeur de Thèse
Solenne FLEUTOT	Maître de Conférences des Universités - Université de Lorraine	Codirectrice de Thèse
Pascal DE MARCH	Maître de Conférences des Universités - Université de Lorraine	Invité
Jean-Marc MARTRETTE	Professeur des Universités - Université de Lorraine	Invité

Institut Jean Lamour – UMR 7198 – ARTEM – CS 50840 – 54011 Nancy Cedex
Université de Lorraine – École doctorale N°606 : Chimie – Mécanique – Matériaux – Physique (C2MP)

Sommaire

SOMMAIRE 2
ABREVIATIONS ET TRADUCTIONS 6
INDEX DES FIGURES 8
INDEX DES TABLEAUX 17
INTRODUCTION 20
BIBLIOGRAPHIE 23

I ALLIAGES EMPLOYES EN ODONTOLOGIE PROTHETIQUE ET PROBLEMATIQUE DE LA RECOULEE 24

I.1 DESCRIPTION DES RESTAURATIONS CORONO-PERIPHERIQUES 25
I.2 ALLIAGES UTILISES EN VUE DE LA REALISATION DE RESTAURATIONS CORONO-PERIPHERIQUES 27
I.2.1 Structure et microstructure des alliages Co-Cr et Ni-Cr 28
I.2.2 Propriétés des alliages Co-Cr et Ni-Cr 32
I.2.3 Influence des éléments composant les alliages Co-Cr et Ni-Cr 37
I.3 TECHNIQUE DE LA COULEE A CIRE PERDUE 40
I.3.1 Mise en œuvre 40
I.3.2 Contrôle de la qualité métallurgique 44
I.4 PROBLEMATIQUE DE L'UTILISATION D'ALLIAGES CO-CR ET NI-CR RECOULES EN ODONTOLOGIE 46
I.4.1 Raisons pour lesquelles les alliages sont recoulés 52
I.4.2 Pièces potentiellement recoulées 52
I.4.3 Traitement de l'alliage avant recoulée 53
I.4.4 Limites des recoulées 55
I.4.5 Proportion d'alliage à recouler 56
I.4.6 Nombre de recoulées admises 57
I.4.7 Effet des recoulées sur la microstructure des alliages 57
I.4.8 Effet des recoulées sur les différentes propriétés des alliages 59
I.5 BIBLIOGRAPHIE 65

II MATERIELS ET METHODES 76

II.1 ALLIAGES ETUDIES 77
II.2 REALISATION DES ECHANTILLONS 78
II.3 METHODES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS 83
II.3.1 Analyse thermique différentielle 83
II.3.2 Caractérisation métallurgique 84
II.3.3 Diffraction des rayons X 88
II.3.4 Mesures de dureté 89
II.3.5 Caractérisation par indentation instrumentée 90
II.3.6 Synthèse graphique des méthodes d'analyse employées 96
II.4 BIBLIOGRAPHIE 97

III CARACTERISATION DE L'ALLIAGE CO-CR (COLADO CC®) 99

III.1 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE 100
III.2 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE 102
III.2.1 Observation en MEB de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf 102
III.2.2 Influence des recoulées sur la microstructure 108
III.2.3 Défauts de coulée 112
III.2.4 Discussion générale 115
III.3 CARACTERISATION CHIMIQUE 120
III.3.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf 120
III.3.2 Influence des recoulées sur les quantifications chimiques 135

III.3.3 Discussion générale 141
III.4 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE 142
III.4.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf 142
III.4.2 Influence des recoulées sur la structure cristallographique 148
III.4.3 Discussion générale 151
III.5 CARACTERISATION MECANIQUE 152
III.5.1 Dureté Vickers 152
III.5.2 Nano-indentation 158
III.5.3 Discussion générale 163
III.6 BIBLIOGRAPHIE 164

IV CARACTERISATION DE L'ALLIAGE NI-CR (COLADO NC®) 170

IV.1 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE 171
IV.2 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE 173
IV.2.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf 173
IV.2.2 Influence des recoulées sur la microstructure 177
***IV.2.3** Défauts de coulée 182*
IV.2.4 Discussion générale 186
IV.3 CARACTERISATION CHIMIQUE 188
IV.3.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf 188
IV.3.2 Influence des recoulées sur les quantifications chimiques 193
IV.3.3 Discussion générale 199
IV.4 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE 200
IV.4.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf 200
IV.4.2 Influence des recoulées sur la structure cristallographique 206
IV.4.3 Discussion générale 209
IV.5 CARACTERISATION MECANIQUE 210
IV.5.1 Dureté Vickers 210
IV.5.2 Nano-indentation 216
IV.6 BIBLIOGRAPHIE 222

V ANALYSE DE LA MICROSEGREGATION ET CHEMIN DE SOLIDIFICATION 225

V.1 RAPPELS SUR LA SEGREGATION 226
V.2 TECHNIQUE D'ANALYSE 227
V.3 ANALYSE DE LA MICROSEGREGATION 230
V.3.1 Alliage Co-Cr 230
V.3.2 Alliage Ni-Cr 241
BIBLIOGRAPHIE 250
CONCLUSION 251
PERSPECTIVES 253

VI . ANNEXES 254

VI.1 ANNEXES RELATIVES AU MANUSCRIT 257
VI.1.1 Chapitre 1. Alliages employés en odontologie prothétique 257
VI.1.2 Chapitre 2. Matériels et méthodes 262
VI.1.3 Chapitre 3. Caractérisation de l'alliage Co-Cr (Colado CC®) 265
VI.1.4 Chapitre 4. Caractérisation de l'alliage Ni-Cr (Colado NC®) 282
VI.1.5 Chapitre 5. Micro ségrégation 290
VI.1.6 Bibliographie 292

VI.2 ANNEXES RELATIVES AU TRAVAIL DE THESE 296
VI.2.1 Publication *296*
VI.2.2 Communications orales *311*
VI.2.3 Communications affichées *313*

TABLE DES MATIERES 318

RESUMES 324

Abréviations et traductions

Abréviations		Traduction
%m	Pourcentage massique	Weight percentage
A_c	Aire de contact sous charge projetée	Projected contact area
ATD	Analyse Thermo Différentielle	Differential thermal analysis
MER	Mode électrons rétrodiffusés	Back Scatterring Electron (BSE)
cc	Cubique Centré (réseau)	Cubic centered
CFAO	Conception et Fabrication Assistées par Ordinateur	Computer-aided design/computer-aided manufacturing
cfc	Cubique Faces Centrées (réseau)	Face-centered cubic (FCC)
E	Module d'élasticité	Young modulus
E'_c	Module d'élasticité réduit de contact	Reduced Young's modulus
F	Force appliquée	Applied force
F_s	Fraction solide	Solid fraction
H	Dureté	Hardness
h	Déplacement de l'indenteur	Indentation depth
h_c	Profondeur de contact	Contact depth
hc	Hexagonal Compact (réseau)	Hexagonal close-packed (hcp)
h_{max}	Déplacement maximal de l'indenteur	maximum depth
HN	Hautement noble (alliage)	High Noble
h_p	Profondeur permanente de l'indenteur	Remnant depth
h_r	Hauteur de contact	Tangent depth
h_s	Déplacement causé par le déplacement élastique	Elastic depth
HV	Dureté Vickers	Vickers Hardness
ISO	Organisation Internationale de Standardisation	International Organization for Standardization
K_{de}	Coefficient de dissipation élastique	Elastic dissipation coefficient
K_{dp}	Coefficient de dissipation plastique	Plastic dissipation coefficient

MEB	Microscopie Électronique à Balayage	Scanning Electron Microscopy
N	Noble (alliage)	Noble
PB	Base prédominante (alliage)	Predominantly based
r	Rhomboédrique (réseau)	Rhombohedric
S	Rigidité de contact entre indenteur et échantillon	Contact stiffness
SE	Mode électrons secondaires	Secondary Electron
tcp	Phase topologiquement compacte	Topologically close-packed
u.a.	Unité arbitraire	Arbitrary Unit
US	Ultrasons	Ultrasonic
W_e	Énergie libérée lors du retour élastique	Elastic energy
W_p	Énergie libérée lors du retour plastique	Plastic energy
W_t	Énergie totale	Total energy

Index des figures

CHAPITRE I.

FIGURE I-1. A. PILIER DENTAIRE ET PILIER IMPLANTAIRE. B. COURONNE DENTAIRE ET COURONNE IMPLANTAIRE (CHRU NANCY)..... 25

FIGURE I-2. DIFFERENTS ELEMENTS D'UN BRIDGE. A. PREPARATIONS DENTAIRES DESTINEES A RECEVOIR UNE ARMATURE. B. ARMATURE METALLIQUE EN PLACE SUR LE MODELE DE TRAVAIL (CHRU NANCY). L'INTERMEDIAIRE EST L'ELEMENT QUI SE SUBSTITUE A LA DENT MANQUANTE..... 25

FIGURES I-3. ÉTAPES DE REALISATION. A. ARMATURE METALLIQUE. B. PREMIERES COUCHES DE CERAMIQUE CUITES SUR L'ARMATURE (CHRU NANCY)..... 26

FIGURE I-4. COUPE D'UNE RESTAURATION CERAMO-METALLIQUE (CHRU NANCY). 26

FIGURE I-5. COUPE ISOTHERME DANS LE DIAGRAMME D'EQUILIBRE TERNAIRE CO-CR-MO A 1200°C (D'APRES[14,22]), LE ROND ROUGE INDIQUE UNE COMPOSITION MOYENNE DE L'ALLIAGE CO-CR. 28

FIGURE I-6. COUPE ISOTHERME DANS LE DIAGRAMME D'EQUILIBRE TERNAIRE NI-CR-W A 1100°C (D'APRES[23]), LE ROND ROUGE INDIQUE UNE COMPOSITION MOYENNE DE L'ALLIAGE NI-CR. 29

FIGURE I-7. MICROSTRUCTURE DENDRITIQUE OBSERVEE SUR UN ALLIAGE CO-CR-MO-SI [31]. 30

FIGURE I-8. LONGUEURS CARACTERISTIQUES DE LA STRUCTURE DENDRITIQUE : ESPACEMENT INTERDENDRITIQUE PRIMAIRE Λ1, SECONDAIRE Λ2 ET TERTIAIRE Λ3 (D'APRES HAMOUDA[38]). 31

FIGURE I-9. MAUVAISES ADAPTATIONS MARGINALES DE RESTAURATIONS CORONO-PERIPHERIQUES ENTRAINANT DE MULTIPLES COMPLICATIONS. 32

FIGURE I-10. PHENOMENE D'ECAILLAGE : RUPTURE DE LA LIAISON CERAMO-METALLIQUE. 33

FIGURE I-11. DIFFERENTS TYPES DE FRACTURES SUR UNE PROTHESE FIXEE CERAMO-METALLIQUE. A. FRACTURE ADHESIVE. B. FRACTURE COHESIVE (D'APRES FARZIN [54]). 34

FIGURE I-12. MAQUETTES POSITIONNEES SUR LE SOCLE. 41

FIGURES I-13. MISE EN REVETEMENT. A. DEBUT D'ENDUCTION LENTE AU PINCEAU EN EVITANT LES VIBRATIONS. B. MISE EN PLACE DU COFFRAGE. C ET D. MAQUETTE RECOUVERTE AVEC UNE EPAISSEUR DE 1 CM DE MATERIAU REFRACTAIRE. 41

FIGURE I-14. CALCINATION DE LA CIRE. 42

FIGURE I-15. COULEE DE L'ALLIAGE. A. ALLIAGE EN FUSION. B. MISE EN PLACE DU MOULE REFRACTAIRE. C. INJECTION DE L'ALLIAGE EN FUSION DANS LE MOULE. D. MOULE RETIRE DE LA FRONDE. 42

FIGURE I-16. A. PIECES COULEES. B. PIECES DEBARRASSEES DU REVETEMENT. 43

FIGURE I-17. MASSELOTTE. 43

FIGURE I-18. POROSITE OBSERVE SUR UN ECHANTILLON D'ALLIAGE NI-CR. 44

FIGURE I-19. DIAGRAMME DE LA CONDUITE DE L'ENTRETIEN TELEPHONIQUE AUPRES DES PROTHESISTES LORRAINS. 47

FIGURE I-20. REPARTITION DES PROTHESISTES INTERROGES A LA QUESTION : " AVEZ-VOUS POUR HABITUDE DE RECOULER LES ALLIAGES PB UTILISES POUR VOS RESTAURATIONS CERAMO-METALLIQUES ? »..... 47

FIGURE I-21. REPARTITION DU NOMBRE DE COULEES SUBIES PAR LES ALLIAGES CHEZ LES PROTHESISTES DECLARANT RECOULER LES ALLIAGES..... 48

FIGURE I-22. REPARTITION DES PROTHESISTES EN CE QUI CONCERNE LE POURCENTAGE D'ALLIAGE NEUF INCLUS A CHAQUE COULEE. . 48
FIGURE I-23. STRATEGIE DE RECHERCHE ET RESULTATS. 50
FIGURE I-24. HISTOGRAMME PRESENTANT LE NOMBRE DE PUBLICATIONS PAR ANNEE. 51
FIGURE I-25. PIECES POUVANT ETRE RECOULEES. A. MASSELOTTE. B. INLAY-CORE PRESENTANT UN DEFAUT DE COULEE. 52
FIGURE I-26. MICROSTRUCTURE D'UN ALLIAGE CO-CR. A. BRUT DE COULEE. B. AVEC UN APPORT DE 25% D'ALLIAGE RECOULE [30]. .. 58

CHAPITRE II.

FIGURE II-1. REALISATION DES MAQUETTES EN CIRE. A. CAPTURE D'ECRAN DU FICHIER .STL DE CONCEPTION DES ECHANTILLONS. B. DISQUE DE CIRE SYNTHETIQUE USINE. 78
FIGURE II-2. REALISATION DES ECHANTILLONS. A. PIECES COULEES ENCORE ATTACHEES A LA MASSELOTTE PAR LES TIGES DE COULEE. B ÉCHANTILLONS SEPARES PRETS POUR LE POLISSAGE. 79
FIGURE II-3. LOTS D'ECHANTILLONS ISSUS DE L'ALLIAGE CO-CR. 80
FIGURE II-4. LOTS D'ECHANTILLONS ISSUS DE L'ALLIAGE NI-CR. 81
FIGURE II-5. CLICHE(BSE) UTILISE POUR CARACTERISER LA MICROSTRUCTURE (ECHANTILLON$(CoCr)754$). 85
FIGURE II-6. CLICHE(SE) UTILISE POUR LE CALCUL DES ESPACEMENTS PRIMAIRE ET SECONDAIRE DES DENDRITES (ECHANTILLON$(CoCr)754$). 86
FIGURE II-7. CYCLE DE L'ESSAI EN INDENTATION INSTRUMENTEE. 91
FIGURE II-8. COURBE FORCE-PENETRATION OBTENUE PAR UN ESSAI D'INDENTATION INSTRUMENTEE. LA PARTIE (AB) CORRESPOND A LA CHARGE ET LA PARTIE (BC) CORRESPOND A LA DECHARGE. 92
FIGURE II-9 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA HAUTEUR DE CONTACT SELON LE MODELE D'OLIVER ET PHARR. LA PENETRATION DE L'INDENTEUR H COMPREND LA PROFONDEUR DE CONTACT h_c, ENTRE L'INDENTEUR ET L'ECHANTILLON, ET D'AUTRE PART, L'ENFONCEMENT h_s CAUSE PAR LE DEPLACEMENT ELASTIQUE A L'EXTERIEUR DU CONTACT [18,19]. 93

CHAPITRE III.

FIGURE III-1. COURBES ATD OBTENUES A DIFFERENTES TEMPERATURES POUR L'ALLIAGE$(CoCr)01$ 100
FIGURE III-2. IMAGE EN MICROSCOPIE OPTIQUE DEMONTRANT UNE MICROSTRUCTURE PERIODIQUE, ECHANTILLON$(CoCr)0\ 1$. .. 102
FIGURE III-3. IMAGE TYPE ANALYSEE POUR LA QUANTIFICATION DE LA TAILLE DE GRAINS, ECHANTILLON$(CoCr)0\ 1$. 102
FIGURE III-4. A A D. IMAGES MEB EN BSE DES MICROSTRUCTURES DE L'ALLIAGE 100% NEUF A DIFFERENTS GROSSISSEMENTS. A ET B. MICROSTRUCTURE PRESENTANT UNE MATRICE NOIRE ET DES ZONES BLANCHES. C ET D. LES CHIFFRES CORRESPONDENT AUX 4 PHASES SECONDAIRES OBSERVEES : UNE PREMIERE ZONE DENOMMEE 1 QUI EST DE COULEUR BLANCHE, UNE DEUXIEME ZONE DENOMMEE 2 QUI EST DE COULEUR GRIS CLAIR, UNE TROISEME ZONE DENOMMEE 3 QUI EST DE COULEUR GRIS PLUS CLAIR, ET UNE DERNIERE ZONE DENOMMEE 4 QUI SEMBLE ETRE UN EUTECTIQUE. 104
FIGURE III-5. POROSITES PRESENTES DANS L'ECHANTILLON $(CoCr)01$ 105
FIGURE III-6. THERMOGRAMME OBTENU EN ATD, ECHANTILLON$(CoCr)01$. 106

FIGURE III-7. IMAGE OBTENUE EN NANO-TOMOGRAPHIE (ECHANTILLON$(CoCr)01$) NE PERMETTANT PAS L'ANALYSE DU POURCENTAGE DE POROSITE. 107
FIGURE III-8. IMAGES REPRESENTATIVES OBTENUES EN MEB POUR L'ALLIAGE CO-CR. A :$(CoCr)01$, B : $(CoCr)253$, C $(CoCr)1003$ET D : $(CoCr)1004$. 108
FIGURE III-9. TAILLE DE GRAINS MOYENNE POUR CHAQUE ECHANTILLON DE L'ALLIAGE CO-CR. 109
FIGURE III-10. FRACTION SURFACIQUE MOYENNE DES PHASES SECONDAIRES POUR CHAQUE ECHANTILLON DE L'ALLIAGE CO-CR. ... 109
FIGURE III-11. ESPACEMENTS INTERDENDRITIQUES PRIMAIRES MOYENS MESURES POUR CHAQUE ECHANTILLON DE L'ALLIAGE CO-CR. 110
FIGURE III-12. ESPACEMENTS INTERDENDRITIQUES SECONDAIRES MOYENS MESURES POUR CHAQUE ECHANTILLON DE L'ALLIAGE CO-CR. 110
FIGURE III-13. IMAGE BSE D'UN ALLIAGE CO-CR A. BRUT DE COULEE B. APRES HUIT COULEES. D'APRES MAKSIMOVIC [8]. 111
FIGURE III-14. LOCALISATION DES POROSITES. A) ÉCHANTILLON$(CoCr)01$. B) ÉCHANTILLON$(CoCr)252$. C) ÉCHANTILLON $(CoCr)752$. D) ÉCHANTILLON$(CoCr)1002$. 112
FIGURE III-15. POURCENTAGES MOYENS DE POROSITE POUR CHAQUE GROUPE D'ECHANTILLONS. LES FAIBLES ECARTS TYPES CALCULES NE SONT QUE PEU VISIBLES SUR LE GRAPHIQUE. 114
FIGURE III-16. ÉVOLUTION DU DIAMETRE MOYEN DES POROSITES DES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE CO-CR. 115
FIGURE III-17. VUE 3D DE LA SURFACE D'UN ECHANTILLON SABLE. 118
FIGURE III-18. EXEMPLE DE SPECTRE D'ENERGIE RECUEILLI LORS D'UNE ANALYSE EDS. LA POSITION DES RAIES PERMET D'IDENTIFIER L'ELEMENT CHIMIQUE A L'ORIGINE DE L'EMISSION DU PHOTON. LES ELEMENTS IDENTIFIES ICI SONT CO, CR, MO, W, GA ET FE. 120
FIGURE III-19. REPARTITION DU COBALT, DU CHROME, DU MOLYBDENE, DU TUNGSTENE, DU GALLIUM ET DU FER DANS LE DOMAINE SELECTIONNE POUR L'ECHANTILLON COMPOSE UNIQUEMENT D'ALLIAGE NEUF. LES ESPACES INTERDENDRITIQUES SONT PLUS RICHES EN W ET MO MAIS PLUS PAUVRES EN CO ET CR. 122
FIGURE III-20. REPARTITION DU COBALT, DU CHROME, DU MOLYBDENE ET DU TUNGSTENE DANS LE DOMAINE SELECTIONNE POUR L'ECHANTILLON COMPOSE UNIQUEMENT D'ALLIAGE NEUF. 123
FIGURE III-21. CONCENTRATIONS MASSIQUES MOYENNES EN SOLUTE DE LA MATRICE ET DES PHASES SECONDAIRES OBSERVEES. 124
FIGURE III-22. IMAGE MEB D'UN PROFIL REALISE SUR UN ECHANTILLON BRUT DE COULEE. LA FLECHE VERTE INDIQUE LE CHEMIN D'ANALYSE DE L'ECHANTILLON. 134
FIGURE III-23. PROFIL EDS REALISE SUR UN ECHANTILLON CO-CR BRUT DE COULEE. LES ENCADRES A ET B CORRESPONDENT AUX TROIS ZONES OBSERVEES. 134
FIGURE III-24. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON$(CoCr)253$. 135
FIGURE III-25. FIGURE 11. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON$(CoCr)753$. 136
FIGURE III-26. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON$(CoCr)254$. 136
FIGURE III-27. MOYENNES DES POINTES EDS DANS LA MATRICE DES ECHANTILLONS. LES ECARTS TYPES TROP FAIBLES POUR ETRE VISIBLES SUR LE GRAPHIQUE. 137
FIGURE III-28. MOYENNES DES POINTES EDS DANS LES PHASES SECONDAIRES DES ECHANTILLONS. LES ECARTS TYPES TROP FAIBLES POUR ETRE REPRESENTES NE SONT DE FAIT PAS VISIBLES SUR LE GRAPHIQUE. LES VALEURS SONT TOUTEFOIS COMPRISES DANS L'INTERVALLE DE CONFIANCE CALCULE. 138

FIGURE III-29. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES EN COBALT DANS LES ECHANTILLONS NE COMPRENANT AUCUNE PROPORTION D'ALLIAGE NEUF. 139
FIGURE III-30. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES EN COBALT DANS LES ECHANTILLONS COMPRENANT 25% D'ALLIAGE NEUF..... 139
FIGURE III-31. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES EN COBALT DANS LES ECHANTILLONS NE COMPRENANT 50% D'ALLIAGE NEUF..... 140
FIGURE III-32. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES EN COBALT DANS LES ECHANTILLONS NE COMPRENANT 75% D'ALLIAGE NEUF..... 140
FIGURE III-33. DIFFRACTOGRAMMES DE L'ECHANTILLON $(CoCr)01$. 142
FIGURE III-34. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ECHANTILLON CO-CR COMPOSE UNIQUEMENT D'ALLIAGE NEUF. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE CO, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE COCR, EN VERT UNE PHASE DENOMMEE COCRMOW ET EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE Co_3Mo. 143
FIGURE III-35. REPRESENTATION DU RESEAU DE BRAVAIS DE LA PHASE Γ-CO. 143
FIGURE III-36. REPRESENTATION DU RESEAU DE BRAVAIS DE LA PHASE E-Co_3Mo. 144
FIGURE III-37. REPRESENTATION DU RESEAU DE BRAVAIS DE LA PHASE R-CO-CR. 145
FIGURE III-38. REPRESENTATION DU RESEAU DE BRAVAIS DE LA PHASE Σ-CO-CR. 146
FIGURE III-39. IMAGES MEB EN BSE DES MICROSTRUCTURES DE L'ALLIAGE BRUT DE COULEE A DIFFERENTS GROSSISSEMENTS ; 1 : PHASE R, 2 : PHASE E, 3 : PHASE Σ, 4 : MICROSTRUCTURE EUTECTIQUE Γ-CO ET R. 147
FIGURE III-40. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE CO-CR COULE DEUX FOIS. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE CO, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE COCR, EN VERT UNE PHASE DENOMMEE COCRMOW ET EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE Co_3Mo. 148
FIGURE III-41. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE CO-CR COULE TROIS FOIS. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE CO, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE COCR, EN VERT UNE PHASE DENOMMEE COCRMOW ET EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE Co_3Mo. 149
FIGURE III-42. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE CO-CR COULE QUATRE FOIS. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE CO, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE COCR, EN VERT UNE PHASE DENOMMEE COCRMOW ET EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE Co_3Mo. 149
FIGURE III-43. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE CO-CR COULE CINQ FOIS. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE CO, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE COCR, EN VERT UNE PHASE DENOMMEE COCRMOW ET EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE Co_3Mo. 150
FIGURE III-44. VALEURS DES MOYENNES DE DURETE VICKERS OBTENUES POUR LES TROIS ESSAIS REALISES. 152
FIGURE III-45. ÉVOLUTION DES VALEURS MOYENNES DE DURETE DE L'ALLIAGE CO-CR SANS AJOUT D'ALLIAGE NEUF. LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES JUSQU'A LA TROISIEME COULEE, ET LE SONT POUR LA QUATRIEME ET LA CINQUIEME COULEE. 153
FIGURE III-46. ÉVOLUTION DES VALEURS MOYENNES DE DURETE DE L'ALLIAGE CO-CR COMPRENANT 25% D'APPORT D'ALLIAGE NEUF. LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES JUSQU'A LA QUATRIEME COULEE. ELLES SONT SIGNIFICATIVES POUR LA CINQUIEME COULEE. 154

FIGURE III-47. ÉVOLUTION DES VALEURS MOYENNES DE DURETE DE L'ALLIAGE CO-CR COMPRENANT 50% D'APPORT D'ALLIAGE NEUF. LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES..... 155
FIGURE III-48. ÉVOLUTION DES VALEURS MOYENNES DE DURETE DE L'ALLIAGE CO-CR COMPRENANT 75% D'APPORT D'ALLIAGE NEUF. LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES..... 155
FIGURE III-49. CORRELATION DE LA DURETE AVEC LE POURCENTAGE DE POROSITE POUR L'ALLIAGE CO-CR. 157
FIGURE III-50. COURBE DE NANO-INDENTATION POUR L'ALLIAGE CO-CR COMPOSE UNIQUEMENT D'ALLIAGE NEUF. 158
FIGURE III-51. ÉVOLUTION DES DEPLACEMENTS MAXIMAUX, ELASTIQUES, ET PLASTIQUES SUR LES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE CO-CR. 159
FIGURE III-52. ÉVOLUTION DE LA PART PLASTIQUE ET ELASTIQUE DE L'ENERGIE TOTALE DEVELOPPEE SUR LES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE CO-CR..... 160
FIGURE III-53. ÉVOLUTION DES VALEURS DE MODULES D'ELASTICITE DES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE CO-CR (EXPRIMES EN GPA). LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES (P>0,5). 161
FIGURE III-54. ÉVOLUTION DES VALEURS DE DURETE D'INDENTATION DES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE CO-CR LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES (P>0,5). 162

CHAPITRE IV.

FIGURE IV-1. COURBES ATD OBTENUES A DIFFERENTES TEMPERATURES POUR L'ALLIAGE NI-CR..... 171
FIGURE IV-2. IMAGE EN MEB DEMONTRANT UNE MICROSTRUCTURE PERIODIQUE, ECHANTILLON$(NiCr)0\ 1$..... 173
FIGURE IV-3. IMAGE TYPE ANALYSEE (MO, FILTRE POLARISANT) POUR LA QUANTIFICATION DE LA TAILLE DE GRAINS, ECHANTILLON$(NiCr)0\ 1$. 173
FIGURE IV-4. IMAGES MEB EN BSE DES MICROSTRUCTURES DE L'ALLIAGE$(NiCr)0\ 1$A DIFFERENTS GROSSISSEMENTS. LES CHIFFRES CORRESPONDENT AUX DEUX PHASES SECONDAIRES OBSERVEES : UNE PREMIERE PHASE DENOMMEE 1 QUI EST DE COULEUR BLANCHE, UNE DEUXIEME ZONE DE COULEUR MIXTE GRIS CLAIR ET PLUS FONCE, SEMBLANT ETRE UN EUTECTOÏDE. 174
FIGURE IV-5. POROSITES PRESENTES DANS L'ECHANTILLON$(NiCr)01$..... 175
FIGURE IV-6. IMAGES OBTENUES EN MEB POUR L'ALLIAGE NI-CR. A. $(NiCr)01$; B. $(NiCr)502$; C. $(NiCr)754$; D. $(NiCr)255$. 177
FIGURE IV-7. IMAGES OBTENUES EN MEB POUR L'ALLIAGE$(NiCr)502$. 178
FIGURE IV-8. TAILLE DE GRAINS MOYENNE POUR CHAQUE ECHANTILLON DE L'ALLIAGE NI-CR. 178
FIGURE IV-9. FRACTIONS SURFACIQUES MOYENNES DES PHASES SECONDAIRES POUR CHAQUE ECHANTILLON DE L'ALLIAGE NI-CR. . 179
FIGURE IV-10.ESPACEMENTS INTERDENDRITIQUES PRIMAIRES MOYENS MESURES POUR CHAQUE ECHANTILLON DE L'ALLIAGE NI-CR. 179
FIGURE IV-11. ESPACEMENTS INTERDENDRITIQUES SECONDAIRES MOYENS MESURES POUR CHAQUE ECHANTILLON DE L'ALLIAGE NI-CR. 180
FIGURE IV-12. FISSURE OBSERVEE SUR L'ECHANTILLON$(NiCr)1004$..... 180
FIGURE IV-13. INCLUSIONS MISES EN EVIDENCE SUR LES ECHANTILLONS (ECHANTILLON$(NiCr)503$)..... 182
FIGURE IV-14. POROSITES OBSERVEES SUR LES ECHANTILLONS (ECHANTILLON$(NiCr)1005$)..... 182

FIGURE IV-15. IMAGES MEB MONTRANT LES LOCALISATIONS DES POROSITES AVEC LE MODE SE. A.$(NiCr)753$. B. $(NiCr)754$ 183
FIGURE IV-16. POURCENTAGES DE POROSITE MOYENS POUR CHAQUE GROUPE D'ECHANTILLONS. LES FAIBLES ECARTS TYPES CALCULES NE SONT QUE PEU VISIBLES SUR LES GRAPHIQUES. 184
FIGURE IV-17. ÉVOLUTION DU DIAMETRE MOYEN DES POROSITES DES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE NI-CR. 185
FIGURE IV-18. EXEMPLE DE SPECTRE D'ENERGIE RECUEILLI LORS D'UNE ANALYSE EDS. LA POSITION DES RAIES PERMET D'IDENTIFIER L'ELEMENT CHIMIQUE A L'ORIGINE DE L'EMISSION DU PHOTON. LES ELEMENTS IDENTIFIES ICI SONT NI, CR, W, AL, SI ET MO. 188
FIGURE IV-19. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON BRUT DE COULEE. 189
FIGURE IV-20. FIGURE III 19. REPARTITION DU COBALT, DU NI, CR, MO, W, AL ET SI DANS LE DOMAINE SELECTIONNE POUR L'ECHANTILLON COMPOSE UNIQUEMENT D'ALLIAGE NEUF. 190
FIGURE IV-21. POINTES EDS DANS LES DEUX TYPES DE PHASES SECONDAIRES OBSERVEES. A. ZONE EUTECTOÏDE. B. PHASE CLAIRE. 190
FIGURE IV-22. CONCENTRATIONS MOYENNES EN SOLUTES DANS LA PHASE PRINCIPALE (MATRICE), LES PHASES CLAIRES, ET LES PHASES SOMBRES. 191
FIGURE IV-23. IMAGE MEB D'UN PROFIL REALISE (ECHANTILLON$(NiCr)01$). LA FLECHE JAUNE INDIQUE LE TRAJET DU PROFIL DE CONCENTRATION. 192
FIGURE IV-24. PROFIL DE CONCENTRATIONS SUR UNE PHASE SECONDAIRE (ECHANTILLON$(NiCr)01$). 192
FIGURE IV-25. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON$(NiCr)1002$. 193
FIGURE IV-26. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON$(NiCr)1004$. 194
FIGURE IV-27. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON$(Ni-Cr)1005$ 194
FIGURE IV-28. PARTICULES D'ALUMINE OBSERVEE EN MEB. 195
FIGURE IV-29. ÉVOLUTION DES MOYENNES DES POINTES EDS DANS LA COMPOSITION GLOBALE DES ECHANTILLONS NI-CR. 196
FIGURE IV-30. ÉVOLUTION DES MOYENNES DES POINTES EDS DANS LA MATRICE DES ECHANTILLONS NI-CR. 197
FIGURE IV-31. ÉVOLUTION DES MOYENNES DES POINTES EDS DANS LES PHASES SECONDAIRES CLAIRES DES ECHANTILLONS NI-CR (%M). 197
FIGURE IV-32. ÉVOLUTION DES MOYENNES DES POINTES EDS DANS LES ZONES EUTECTOÏDES DES ECHANTILLONS NI-CR. 198
FIGURE IV-33. DIFFRACTOGRAMMES DE L'ECHANTILLON $(NiCr)01$. 200
FIGURE IV-34. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE NI-CR COMPOSE UNIQUEMENT D'ALLIAGE NEUF. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE NI, EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE $MoSi_2$, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE $NiSi_2$ ET EN VERT UNE PHASE DENOMMEE Al_2O_3. 201
FIGURE IV-35. REPRESENTATION DE LA PHASE Γ-NI, CUBIQUE FACE CENTREE. 202
FIGURE IV-36. REPRESENTATION DE LA PHASE $NiSi_2$, HEXAGONALE. 202
FIGURE IV-37. REPRESENTATION DE LA PHASE $MoSi_2$, HEXAGONALE. 203
FIGURE IV-38. IMAGES MEB EN BSE DES MICROSTRUCTURES DE L'ALLIAGE BRUT DE COULEE A DIFFERENTS GRANDISSEMENTS ; 1 : PHASE $MoSi_2$., ET 2 MICROSTRUCTURE EUTECTIQUE Γ-NI ET Ni_2Si. 204
FIGURE IV-39. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE NI-CR COULE DEUX FOIS. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE NI, EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE $MoSi_2$ ET EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE $NiSi_2$. 206

FIGURE IV-40. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE NI-CR COULE TROIS FOIS. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE NI, EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE $MoSi_2$, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE $NiSi_2$ ET EN VERT UNE PHASE DENOMMEE Al_2O_3. 207
FIGURE IV-41. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE NI-CR COULE QUATRE FOIS. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE NI, EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE $MoSi_2$, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE $NiSi_2$ ET EN VERT UNE PHASE DENOMMEE Al_2O_3. 207
FIGURE IV-42. DIFFRACTOGRAMME CUMULE DE L'ALLIAGE NI-CR COULE CINQ FOIS. EN ROUGE, LA PHASE PRINCIPALE DENOMMEE NI, EN ROSE UNE PHASE DENOMMEE $MoSi_2$, EN BRUN, UNE PHASE DENOMMEE $NiSi_2$ ET EN VERT UNE PHASE DENOMMEE Al_2O_3. 208
FIGURE IV-43. VALEURS DE DURETE OBTENUES POUR LES TROIS ESSAIS REALISES SUR L'ALLIAGE NI-CR. 210
FIGURE IV-44. ÉVOLUTION DES VALEURS MOYENNES DE DURETE DE L'ALLIAGE NI-CR SANS AJOUT D'ALLIAGE NEUF. LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES JUSQU'A LA TROISIEME COULEE, ET LE SONT POUR LA QUATRIEME ET LA CINQUIEME COULEE. 211
FIGURE IV-45. ÉVOLUTION DES VALEURS MOYENNES DE DURETE DE L'ALLIAGE NI-CR COMPRENANT 25% D'APPORT D'ALLIAGE NEUF. LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES POUR LA SECONDE COULEE, ET LE SONT POUR LA TROISIEME, LA QUATRIEME ET LA CINQUIEME COULEE. 212
FIGURE IV-46. ÉVOLUTION DES VALEURS MOYENNES DE DURETE DE L'ALLIAGE NI-CR COMPRENANT 50% D'APPORT D'ALLIAGE NEUF. 213
FIGURE IV-47. ÉVOLUTION DES VALEURS MOYENNES DE DURETE DE L'ALLIAGE NI-CR COMPRENANT 75% D'APPORT D'ALLIAGE NEUF. 213
FIGURE IV-48. CORRELATION DE LA DURETE AVEC LE POURCENTAGE DE POROSITE POUR L'ALLIAGE NI-CR. 215
FIGURE IV-49. COURBES DE NANO-INDENTATION POUR L'ALLIAGE NI-CR COMPOSE UNIQUEMENT D'ALLIAGE NEUF. 216
FIGURE IV-50. ÉVOLUTION DES DEPLACEMENTS MAXIMAUX, ELASTIQUES, ET PLASTIQUES SUR LES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE NI-CR. 217
FIGURE IV-51. ÉVOLUTION DE LA PART PLASTIQUE ET ELASTIQUE DE L'ENERGIE TOTALE DEVELOPPEE SUR LES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE NI-CR. 218
FIGURE IV-52. ÉVOLUTION DES VALEURS DE MODULES D'ELASTICITE DES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE NI-CR (EXPRIMES EN GPA). 219
FIGURE IV-53.ÉVOLUTION DES VALEURS DE DURETE D'INDENTATION DES ECHANTILLONS DE L'ALLIAGE NI-CR LES DIFFERENCES OBSERVEES NE SONT PAS STATISTIQUEMENT SIGNIFICATIVES ($p>0,5$). 220

CHAPITRE V.

FIGURE V-1. GRILLE D'ANALYSE DE 200 POINTS SUR UN ECHANTILLON DE CO-CR. 227
FIGURE V-2. EXEMPLE DE COURBE OBTENUE POUR L'ALLIAGE CO-CR. 228
FIGURE V-3. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE DE L'ALLIAGE CO-CR BRUT DE COULEE. 230

FIGURE V-4. SURFACES DE LIQUIDUS DU SYSTEME CO-MO-CR, CALCULEES SUR THERMOCALC AVEC LES DONNEES ISSUES DE (36) ET DU CHEMIN DE SOLIDIFICATION DE CO-CR-MO. LE ROND VIDE INDIQUE LE DEBUT DE LA SOLIDIFICATION ET LE ROND PLEIN LA FIN DE CELLE-CI. 233
FIGURE V-5. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE CO-CR ENTIEREMENT COULE DEUX FOIS..... 235
FIGURE V-6. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE CO-CR ENTIEREMENT COULE TROIS FOIS. 236
FIGURE V-7. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE CO-CR ENTIEREMENT COULE QUATRE FOIS. 237
FIGURE V-8. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE CO-CR ENTIEREMENT COULE CINQ FOIS. 238
FIGURE V-9. VALEURS DU COEFFICIENT DE PARTAGE APPARENT KAPP DE CHAQUE SOLUTE POUR TOUS LES ECHANTILLONS CO-CR RECOULES ENTIEREMENT. 239
FIGURE V-10. VALEURS DE L'INDICE DE SEGREGATION DE CHAQUE SOLUTE POUR TOUS LES ECHANTILLONS CO-CR RECOULES ENTIEREMENT. 240
FIGURE V-11. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE NI-CR BRUT DE COULEE. 241
FIGURE V-12. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE NI-CR ENTIEREMENT COULE DEUX FOIS. 244
FIGURE V-13. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE NI-CR ENTIEREMENT COULE TROIS FOIS..... 245
FIGURE V-14. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE NI-CR ENTIEREMENT COULE QUATRE FOIS. 245
FIGURE V-15. ÉVOLUTION DES CONCENTRATIONS MASSIQUES DES ELEMENTS EN FONCTION DE LA FRACTION SOLIDE POUR L'ALLIAGE NI-CR ENTIEREMENT COULE CINQ FOIS..... 246
FIGURE V-16. VALEURS DU COEFFICIENT DE PARTAGE APPARENT KAPP DE CHAQUE SOLUTE POUR TOUS LES ECHANTILLONS NI-CR NE CONTENANT PAS D'ALLIAGE NEUF. 247
FIGURE V-17. VALEURS DE L'INDICE DE SEGREGATION DE CHAQUE SOLUTE POUR TOUS LES ECHANTILLONS NI-CR RECOULES ENTIEREMENT. 248

CHAPITRE VI.

FIGURE VI-1 : SCHEMA DE PRINCIPE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X (D'APRES [49])..... 262
FIGURE VI-2. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr252$. 271
FIGURE VI-3. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr502$. 271
FIGURE VI-4. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr752$. 272

FIGURE VI-5. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr1002$. 272
FIGURE VI-6. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr503$. 273
FIGURE VI-7. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr1003$. 273
FIGURE VI-8. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr754$. 274
FIGURE VI-9. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr1004$. 274
FIGURE VI-10. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr255$. 275
FIGURE VI-11. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr505$. 275
FIGURE VI-12. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr755$. 276
FIGURE VI-13. CARTOGRAPHIES OBTENUES POUR L'ECHANTILLON $CoCr1005$. 276

Index des tableaux

CHAPITRE I.

Tableau I-1. Synthese des principales proprietes mecaniques des alliages a base predominante destines a la prothese fixee ceramo-metallique, et norme ISO associee [19,65–69]. Comparaison a titre d'exemple avec les alliages nobles a plus de 50%m d'or. 35

Tableau I-2. Synthese des effets de chaque element d'apport de l'alliage sur ses proprietes. La couleur VERTE correspond a une amelioration de la propriete citee tandis que la couleur ORANGE correspond a une diminution de la propriete citee. 39

Tableau I-3. Synthese des protocoles de traitement des alliages avant recoulee. 54

Tableau I-4. Évolution des proprietes mecaniques des alliages avec les recoulees. 61

Tableau I-5. Synthese des recommandations des etudes en fonction des parametres etudies. En ROUGE, les recoulees ne sont pas recommandees. En ORANGE, elles sont tolerees a certaines conditions. En VERT, les recoulees sont admises. 63

CHAPITRE II.

Tableau II-1. Composition de l'alliage Co-Cr etudie (donnee par le fabricant (% massique)). 77

Tableau II-2. Composition de l'alliage Ni-Cr etudie (donnee par le fabricant (% massique)). 77

Tableau II-3. Denomination des echantillons de l'alliage Colado CC®. 82

Tableau II-4. Denomination des echantillons de l'alliage Colado NC®. 83

Tableau II-5. Abreviations de la partie indentation instrumentee 95

CHAPITRE III.

Tableau III-1. Temperatures de solidus, liquidus, et intervalle de solidification determines par ATD a differentes vitesse de chauffe. Les donnees a 0 K/min ont ete extrapolees a vitesse nulle. 101

Tableau III-2. Écarts entre les concentrations massiques indiquees par le fabricant et les donnees experimentales pour l'alliage Co-Cr. 121

Tableau III-3. Phases identifiees dans la region interdendritique et leurs compositions moyennes mesurees par element i en EDS (%at.). 147

Tableau III-4. Caracteristiques principales de l'alliage Co-Cr brut de coulee : deplacement maximal de l'indenteur (hmax), profondeur permanente de l'indenteur (hp), deplacement elastique (he), travail elastique (We), travail plastique (Wp), coefficient de dissipation elastique (Kde), coefficient de dissipation plastique (Kdp), module d'Young (E), durete d'indentation (H). 158

CHAPITRE IV.

TABLEAU IV-1. TEMPERATURES DE SOLIDUS, LIQUIDUS, ET INTERVALLE DE SOLIDIFICATION DETERMINES PAR ATD A DIFFERENTES VITESSE DE CHAUFFE. LES DONNEES A 0 K/MIN ONT ETE EXTRAPOLEES A VITESSE NULLE..... 172

TABLEAU IV-2. ÉCARTS TROUVES ENTRE LES CONCENTRATIONS MASSIQUES INDIQUEES PAR LE FABRICANT ET LES DONNEES EXPERIMENTALES POUR L'ALLIAGE NI-CR..... 189

TABLEAU IV-3. CARACTERISTIQUES PRINCIPALES DE L'ALLIAGE NI-CR BRUT DE COULEE : DEPLACEMENT MAXIMAL DE L'INDENTEUR (HMAX), PROFONDEUR PERMANENTE DE L'INDENTEUR (HP), DEPLACEMENT ELASTIQUE (HE), TRAVAIL ELASTIQUE (WE), TRAVAIL PLASTIQUE (WP), COEFFICIENT DE DISSIPATION ELASTIQUE (KDE), COEFFICIENT DE DISSIPATION PLASTIQUE (KDP), MODULE D'YOUNG (E), DURETE D'INDENTATION (H). 216

CHAPITRE V.

TABLEAU V-1. PHASES IDENTIFIEES DANS LA REGION INTERDENDRITIQUE ET LEURS COMPOSITIONS MOYENNES MESUREES PAR ELEMENT I EN EDX (%AT.). 231

TABLEAU V-2. VALEURS DETERMINEES DES COEFFICIENTS DE PARTAGE, COMPOSITIONS MOYENNES MESUREES, PENTES DE LIQUIDUS ET LE PRODUIT $m_i^L.(1-k_i^{APP}).C_0$. 232

TABLEAU V-3. PHASES IDENTIFIEES DANS LA REGION INTERDENDRITIQUE ET LEURS COMPOSITIONS MOYENNES MESUREES PAR ELEMENT I EN EDS (%MASSIQUE)..... 242

TABLEAU V-4. VALEURS DETERMINEES DES COEFFICIENTS DE PARTAGE, COMPOSITIONS MOYENNES MESUREES, PENTES DE LIQUIDUS ET LE PRODUIT $m_i^L.(1-k_i^{APP}).C_0$. 243

TABLEAU V-5. INDICE DE SEGREGATION POUR CHAQUE ELEMENT. 243

Introduction

Les restaurations corono-périphériques permettent la réhabilitation prothétique d'organes dentaires délabrés au niveau coronaire. Elles sont classiquement constituées d'une infrastructure assurant la résistance mécanique d'une part et le soutien de la céramique cosmétique d'autre part. L'infrastructure peut être en zircone ou en alliage métallique selon les contingences cliniques. Dans le cas d'une infrastructure métallique, on parle de prothèse céramo-métallique. Il existe également des prothèses entièrement en zircone ou entièrement métallique. Le choix se fait selon des critères cliniques précis comme l'état bucco-dentaire, l'existence de para-fonction à type de bruxisme, la localisation sur l'arcade ou encore l'espace prothétique disponible. Lorsque le choix de la restauration se porte sur une base métallique, un choix s'offre à nouveau s'agissant de l'alliage à utiliser.

En prothèse fixée céramo-métallique, deux principaux types d'alliages sont employés [1] : les alliages cobalt-chrome [2–5] et les alliages nickel-chrome [2,6,7]. Ces alliages peuvent être mis en forme de différentes manières : usinage dans un bloc d'alliage (technique soustractive) [8], micro-fusion laser à partir d'une poudre d'alliage (technique additive) [9] ou encore technique traditionnelle de coulée à cire perdue [10]. Une grande partie des restaurations céramo-métalliques fait appel à ce dernier procédé d'élaboration. Que ce soit pour des raisons économiques ou écologiques, une majorité des prothésistes réutilise l'alliage issu de la masselotte ou de précédentes coulées inabouties pour couler à nouveau des pièces prothétiques. Les coulées successives sont ainsi aujourd'hui communément admises dans la pratique. Toutefois, afin de préserver les qualités initiales de l'alliage, de façon empirique, une proportion variable d'alliage neuf est adjointe à l'alliage ayant déjà subi de précédentes coulées [11]. Rien pourtant dans la littérature ne vient étayer scientifiquement cette pratique somme toute empirique [12].

Les objectifs de notre travail sont de caractériser les **alliages Co-Cr** (Colado CC®, Ivoclar-Vivadent, Schaam, Lichtenstein) et **Ni-Cr** (Colado NC®, Ivoclar-Vivadent, Schaam, Lichtenstein) bruts de coulée, puis d'évaluer l'influence des recoulées successives sur la microstructure, la composition chimique, le pourcentage de porosité, la structure cristallographique, la microségrégation, la dureté et le comportement en nano-indentation desdits alliages.

Nous avons fait varier deux paramètres pour étudier l'influence des **recoulées** : leur **nombre** ainsi que le **pourcentage d'alliage neuf** introduit dans chacun des échantillons. Ces derniers ont été réalisés au sein d'un laboratoire de prothèse dentaire (LCL Vident, Dombasle-sur-Meurthe) pour être coulés dans des conditions reflétant la pratique clinique. Ils ont été élaborés selon la technique de la coulée à cire perdue [13].

Le **premier** chapitre permet de resituer la thématique dans son **contexte** médical et scientifique puis de faire un état de l'art au sujet des recoulées d'alliages dentaires Co-Cr et à Ni-Cr grâce à une revue de littérature type Cochrane. L'influence des recoulées sur la microstructure et les propriétés mécaniques, biologiques, chimiques et de fabrication des alliages y est analysée.

Les matériaux étudiés dans notre étude et l'ensemble des **techniques** et **méthodes** utilisées au cours de ce travail sont présentés au **deuxième** chapitre.

La caractérisation microstructurale, chimique, structurale et mécanique les alliages **Co-Cr** Colado CC®) composés uniquement d'alliage neuf ainsi que l'influence des coulées successives sur ces mêmes paramètres sont alors présentés dans notre **troisième** chapitre.

Le **quatrième** chapitre est consacré aux résultats des mêmes caractérisations sur les alliages **Ni-Cr** (Colado NC®).

Enfin, le **cinquième** chapitre analyse la **microségrégation** des alliages étudiés ainsi que l'influence des recoulées sur celle-ci.

Bibliographie

1. Shillingburg HT, Hobo S, Whitsett LD. Bases fondamentales de prothèse fixée. Paris: Ed. cdp; 1998.

2. Sarantopoulos DM, Beck KA, Holsen R, Berzins DW. Corrosion of CoCr and NiCr dental alloys alloyed with palladium. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2011 Jan 1;105(1):35–43.

3. Chen Y, Li Y, Kurosu S, Yamanaka K, Tang N, Chiba A. Effects of microstructures on the sliding behavior of hot-pressed CoCrMo alloys. Wear. 2014 Nov 15;319(1–2):200–10.

4. Escobedo J, Méndez J, Cortés D, Gómez J, Méndez M, Mancha H. Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a CoCrMo alloy. Materials & Design. 1996;17(2):79–83.

5. Henriques B, Soares D, Silva FS. Microstructure, hardness, corrosion resistance and porcelain shear bond strength comparison between cast and hot pressed CoCrMo alloy for metal–ceramic dental restorations. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2012 Aug;12:83–92.

6. De Micheli SM, Riesgo O. Electrochemical study of corrosion in NiCr dental alloys. Biomaterials. 1982 Oct;3(4):209–12.

7. Yavuz T. Effect of Surface Treatment on Elemental Composition of Recast NiCr Alloy. Materials Sciences and Applications. 2012;03(03):163–7.

8. Boitelle P, Mawussi B, Tapie L, Fromentin O. A systematic review of CAD/CAM fit restoration evaluations. J Oral Rehabil. 2014 Nov;41(11):853–74.

9. Kim K-B, Kim J-H, Kim W-C, Kim J-H. Three-Dimensional Evaluation of Gaps Associated with Fixed Dental Prostheses Fabricated with New Technologies. J Prosthet Dent. 2014 Dec;112(6):1432–6.

10. James J, Julian J, Rahul J, Philip GB, Devassy JP, Reba PB. Effect of Recasting on Physical Properties of Base Metal Alloys: An In Vitro Study. J Int Soc Prev Community Dent. 2018 Oct;8(5):457–62.

11. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2005;93(2):158–63.

12. Vaillant-Corroy A-S, Corne P, De March P, Fleutot S, Cleymand F. Influence of recasting on the quality of dental alloys: A systematic review. J Prosthet Dent. 2015 Apr;114(2):205–11.

13. Ortorp A, Jonsson D, Mouhsen A, von Steyern PV. The fit of cobalt-chromium three-unit fixed dental prostheses fabricated with four different techniques: A comparative in vitro study. Dent Mater. 2011 Apr;27(4):356–63.

I Alliages employés en odontologie prothétique et problématique de la recoulée

I.1 Description des restaurations corono-périphériques

Une restauration corono-périphérique est une « coiffe de substitution restaurant les volumes coronaires délabrés (partie de la dent atteinte par un processus carieux ou traumatique) et protégeant les tissus dentaires résiduels (partie de la dent indemne de tout processus carieux ou traumatique)»[1] . La dent doit être préparée pour recevoir une restauration. Celle-ci peut être unitaire, c'est-à-dire ne concerner qu'une seule dent, et peut alors également être appelée « couronne prothétique » : la Figure I-1 (parties A et B) représente ainsi deux prothèses unitaires : une sur dent et une sur implant. La restauration peut aussi être plurale, c'est-à-dire concerner plusieurs dents, et peut alors être également appelée « bridge », la Figure I-2 (parties A et B) illustre ainsi une préparation pour bridge et l'armature de celui-ci. En denture naturelle, la dent préparée est aussi dénommée pilier dentaire, ou dent support s'il s'agit d'un bridge.

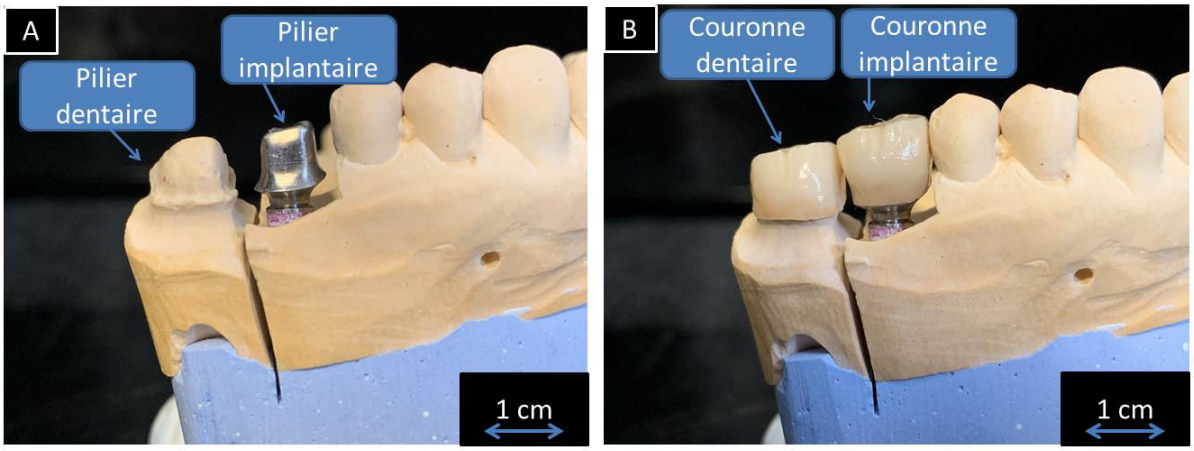


Figure I-1. A. Pilier dentaire et pilier implantaire. B. Couronne dentaire et couronne implantaire (CHRU Nancy).

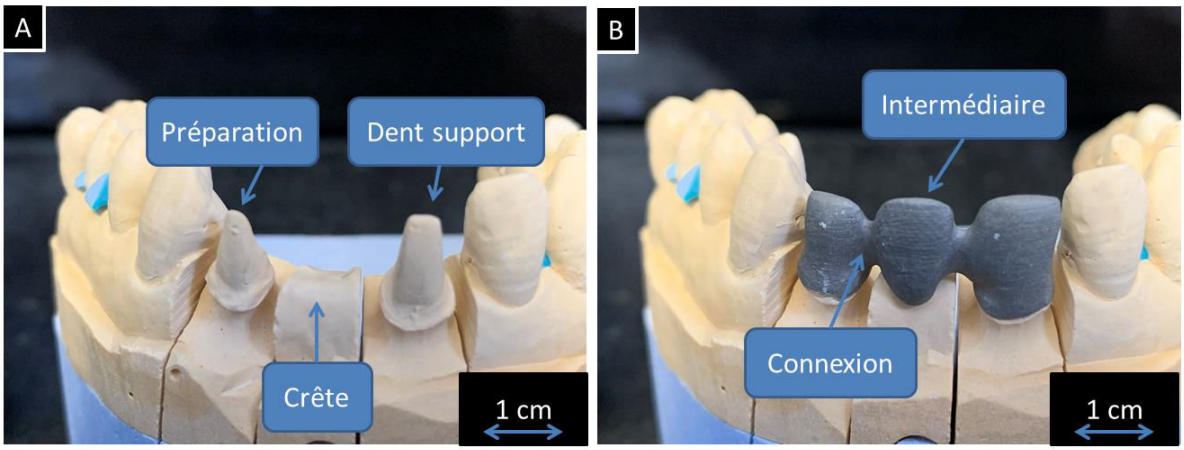
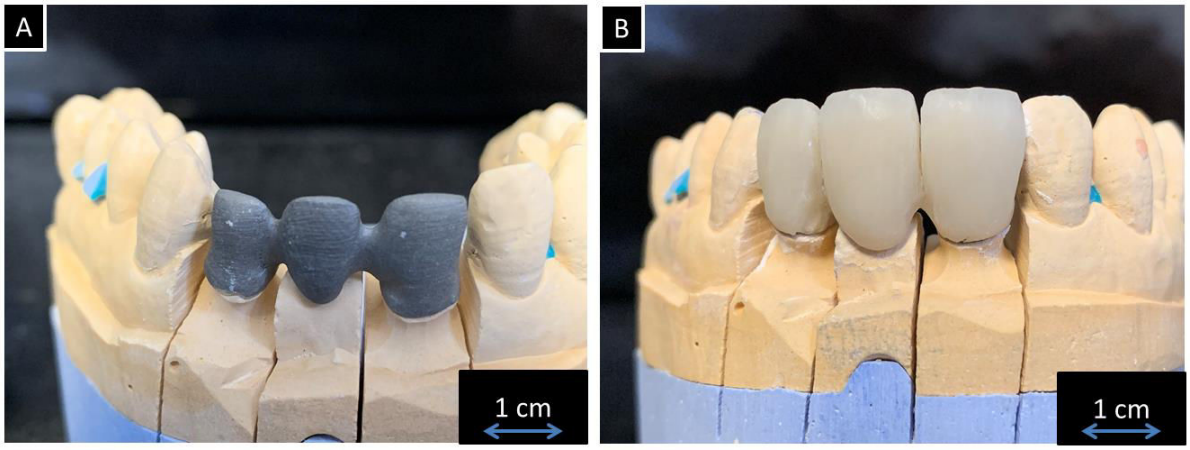


Figure I-2. Différents éléments d'un bridge. A. Préparations dentaires destinées à recevoir une armature. B. Armature métallique en place sur le modèle de travail (CHRU Nancy). L'intermédiaire est l'élément qui se substitue à la dent manquante.

Les « prothèses fixées céramo-métalliques » sont constituées d'une armature métallique (parfois appelée chape, ou infrastructure) homothétique à la restauration finale et surmontée d'une ou plusieurs couches de vitrocéramique cosmétique qui permet(tent) de restaurer la forme finale et la couleur des dents naturelles (Figures I-3). La Figure I-4 présente une coupe d'une restauration céramo-métallique permettant d'objectiver l'infrastructure métallique supportant la vitrocéramique cosmétique.



Figures I-3. Étapes de réalisation. A. Armature métallique. B. Premières couches de céramique cuites sur l'armature (CHRU Nancy).

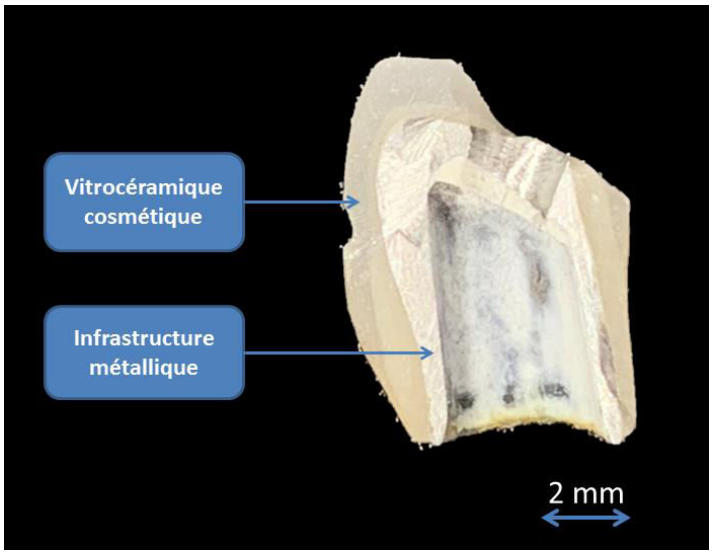


Figure I-4. Coupe d'une restauration céramo-métallique (CHRU Nancy).

Plusieurs techniques sont employées pour réaliser l'infrastructure métallique : coulée à cire perdue [2], usinage dans un bloc d'alliage (technique soustractive) [3], microfusion laser à partir d'une poudre d'alliage (technique additive) [4]. Toutefois, une grande partie des armatures métalliques est encore réalisée par la technique de la coulée à cire perdue à partir d'une maquette en cire [5–7]. Nous détaillerons ainsi par la suite cette technique (chapitre I.3).

I.2 Alliages utilisés en vue de la réalisation de restaurations corono-périphériques

Différentes classifications des alliages utilisés en odontologie ont été proposées selon leur composition (alliages nobles, non nobles), selon leur coût (alliages précieux, semi-précieux, ou non précieux) ou encore selon leurs propriétés physiques. Aujourd'hui, la classification de l'American Dental Association (ADA) datant de 1991 et le système de classification des alliages dentaires permettent de distinguer [8–10]:

- les alliages « Hautement Nobles » (HN) contenant 60% en masse ou plus d'un métal noble (or, palladium ou platine) avec au moins 40% d'or : ces alliages sont faciles à couler [11]. On peut citer les alliages Au-Pt, ou Au-Pd. Ils ont été largement utilisés jusqu'en 1968 (année lors de laquelle le prix de l'or n'a plus été limité aux États-Unis et a donc connu une hausse importante) ;

- les alliages « Nobles » (N) contenant au moins 25% en masse de métal noble (or, palladium ou platine) : ils offrent une alternative plus économique aux systèmes de haute noblesse et présentent également d'excellentes propriétés, notamment une bonne coulabilité et une bonne liaison avec la céramique. On peut citer les alliages Pd-Cu ou Pd-Ag ;

- les alliages à base de métaux non nobles, ou à Base Prédominante (PB) contenant moins de 25% en masse de métal noble, généralement des alliages à base de nickel (Ni) et de chrome (Cr) ou de cobalt (Co) et de chrome [12]. En 1974, une nouvelle flambée des coûts des métaux nobles a provoqué un intérêt grandissant pour ces alliages déjà très utilisés pour la fabrication des châssis de prothèses amovibles.

La composition chimique des **alliages Ni-Cr** est un mélange de 60 à 80% massique de nickel, 10 à 25%m de Cr, un minimum de 4%m de tungstène (W) et plus rarement du béryllium (Be) (maximum 2%m)[13]. Ils sont aujourd'hui moins employés que les alliages Co-Cr en raison de leur potentielle toxicité [14–18]. Cette toxicité n'est pas démontrée scientifiquement [12].

Les **alliages Co-Cr** sont composés selon la règle suivante : la somme des teneurs en Co et en Cr doit être supérieure à 85%m , la teneur en Cr doit être au minimum de 25%m et celle en molybdène (Mo) au minimum de 4%m [19]. La littérature rapporte toutefois que 8% de la population serait intolérante au Co [17]. Une étude publiée en 2013 a conclu à l'innocuité des alliages Co-Cr d'un point de vue corrosion [20].

I.2.1 Structure et microstructure des alliages Co-Cr et Ni-Cr

Pour une composition moyenne classique (60%m Co, 25%m Cr, 5%m Mo), les alliages Co-Cr sont constitués d'une matrice dendritique cubique face centrée (cfc) dénommée γ-Co, principalement constituée de cobalt (Figure I-5, coupe choisie à 1200°C car il s'agissait d'une des seules disponibles dans la littérature, le rond rouge indique une composition moyenne pour un alliage Co-Cr). Cependant l'analyse de la littérature met en évidence au moins une phase supplémentaire, dénommée σ et de structure hexagonale compacte (hc) [21] Elle pourrait être déterminée sur la Figure I-5 en supposant que la ligne séparant la phase γ-Co de la phase γ-Co + σ soit décalée vers la gauche (concentration inférieure en Cr).

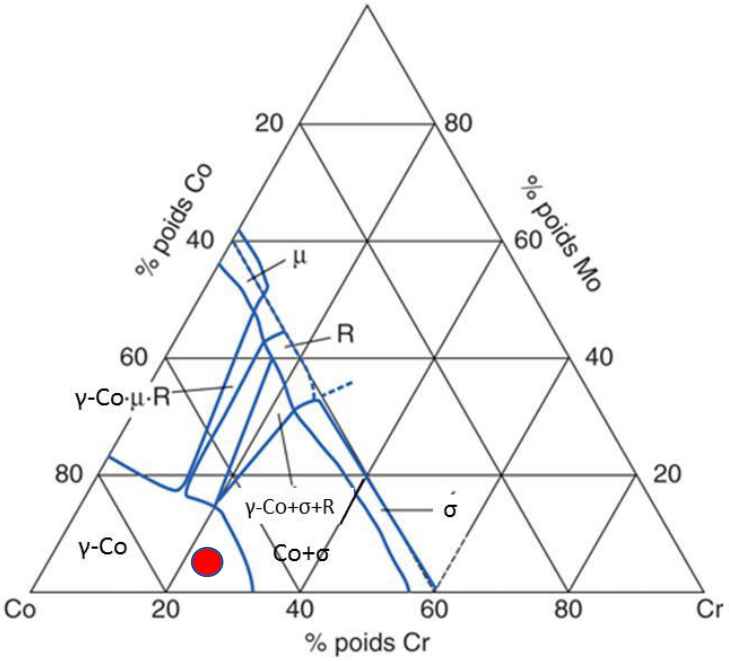


Figure I-5. Coupe isotherme dans le diagramme d'équilibre ternaire Co-Cr-Mo à 1200°C (d'après[14,22]), le rond rouge indique une composition moyenne de l'alliage Co-Cr.

Pour une composition moyenne classique (65%m Ni, 20%m Cr, 7%m W), les alliages Ni-Cr sont constitués d'une matrice dendritique cfc (dénommée γ-Ni), principalement constituée de nickel. Une seconde phase dénommée σ est également présente (Figure I-6, coupe à 1100°C disponible dans la littérature, le rond rouge indique une composition moyenne pour un alliage Ni-Cr).

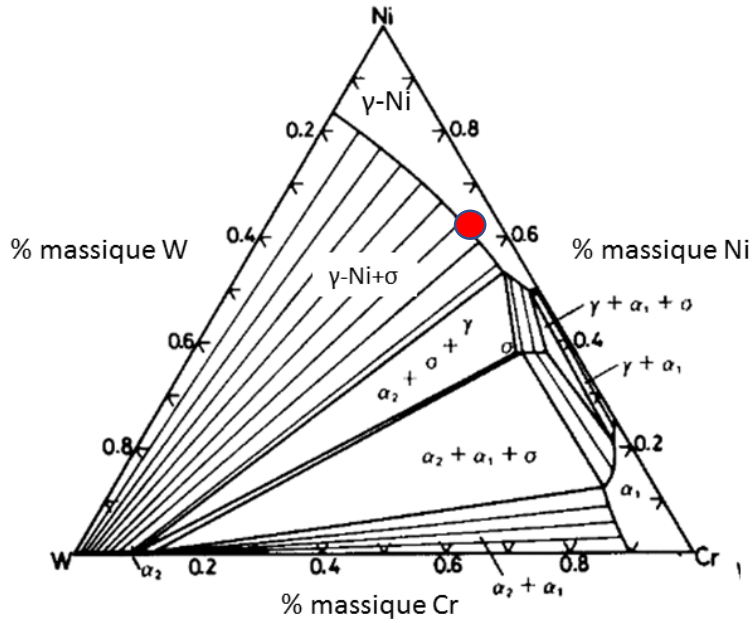


Figure I-6. Coupe isotherme dans le diagramme d'équilibre ternaire Ni-Cr-W à 1100°C (d'après[23]), le rond rouge indique une composition moyenne de l'alliage Ni-Cr.

Même si une étude publiée en 2006 ne faisait état d'aucune phase secondaire [24], la caractérisation des microstructures obtenues dans des conditions réelles de solidification indique un écart à ces structures idéales proposées par les diagrammes qui correspondent en fait à des échantillons obtenus dans des conditions d'équilibre. La forme réelle est de type dendritique [25–34]. Telles que présentées Figure I-7, les dendrites formées lors du refroidissement atteignent des dimensions nettement plus importantes (sans précision chiffrée dans la littérature) que celles observées pour les alliages nobles ne contenant pas d'élément affineur de grain. La matrice est généralement formée par la solution solide [27], alors que les espaces interdendritiques sont constitués par une ou plusieurs phases plus complexes (non décrites dans l'article cité), contenant notamment des composants à bas point de fusion, souvent sous la forme d'un composé lamellaire du type eutectique [22]. Les joints de grains peuvent également être le siège d'un phénomène de précipitation [35].

De manière générale, la microstructure est à gros grains (entre 20 et 100 µm) pour ces alliages coulés, comme observé sur la Figure I-7 [14,19,30,31,36].

En conclusion, à part la structure dendritique, il n'existe aucun consensus quant à la microstructure des alliages PB.

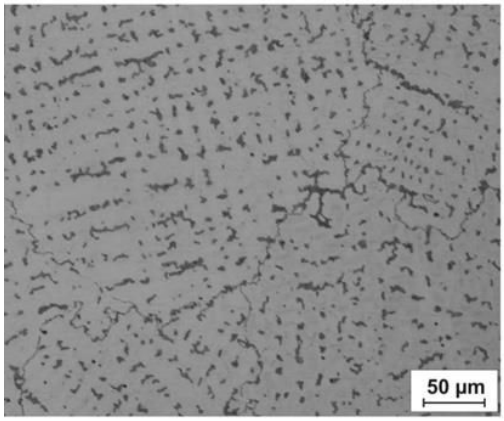


Figure I-7. Microstructure dendritique observée sur un alliage Co-Cr-Mo-Si [31].

Conséquence clinique de la microstructure à gros grains.

Les alliages dont la structure est composée de gros grains possèdent une limite élastique plus basse et une déformation plastique moins uniforme, et en conséquence des propriétés mécaniques moins élevées. Un trait de fracture traverse ainsi plus rapidement une structure à gros grains. Enfin, si la taille des grains de l'alliage d'infrastructure est supérieure à 50 µm, il peut se produire des fissures dans la vitrocéramique cuite sur cette infrastructure, en raison d'un coefficient de dilatation thermique très différent d'un grain à l'autre [37].

Il serait ainsi préférable d'obtenir une microstructure à grains fins.

La structure dendritique des grains contient des branches «ramifiées» progressivement au cours de la solidification. La Figure I-8 représente les différentes longueurs caractéristiques de la structure dendritique qui séparent les branches primaires et secondaires et tertiaires. Nous nous intéressons dans ce travail uniquement aux espacements dendritiques primaires (λ1) et secondaires (λ2) [38].

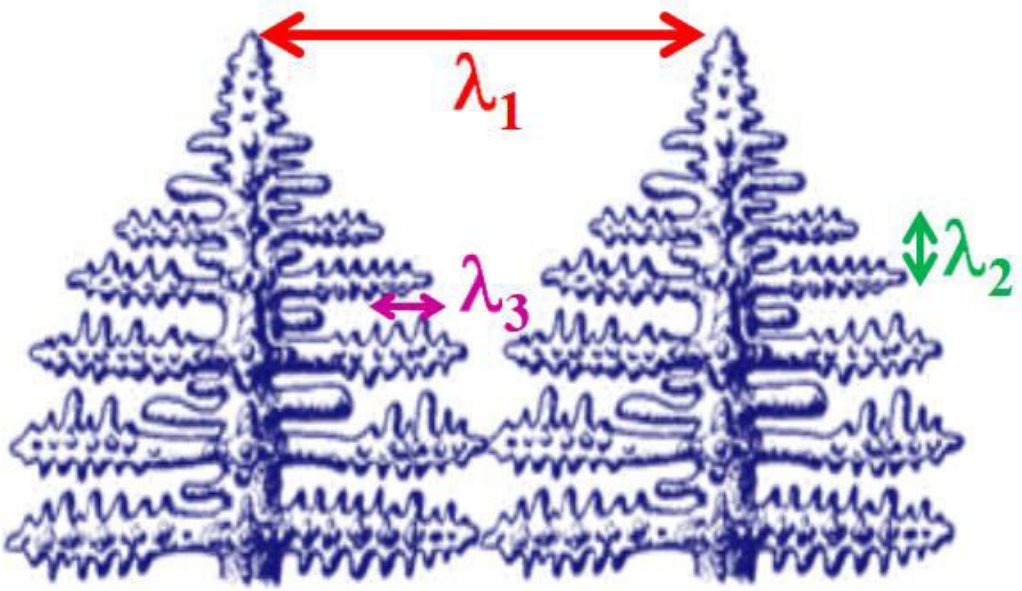


Figure I-8. Longueurs caractéristiques de la structure dendritique : espacement interdendritique primaire λ1, secondaire λ2 et tertiaire λ3 (d'après Hamouda[38]).

I.2.2 Propriétés des alliages Co-Cr et Ni-Cr

Outre leur faible coût, les alliages PB possèdent des propriétés intéressantes qui les rendent comparables aux alliages nobles et tout à fait utilisables par les prothésistes. Ces propriétés seront décrites en trois parties : coulabilité et propriétés de l'interface céramo-métallique, propriétés mécaniques puis biologiques [39].

I.2.2.A Coulabilité, propriétés de l'interface céramo-métallique et colorimétrique

Du fait de leur dureté plus élevée, les alliages PB sont d'après Yavuz plus difficiles à **couler** que les alliages nobles [40]. Les alliages PB présentent un intervalle de fusion (intervalle de température entre le solidus - température à partir de laquelle un alliage cesse d'être entièrement solide -, et le liquidus - température au-dessus de laquelle l'alliage est entièrement liquide -) plus élevé que celui des alliages nobles [41]. Les alliages à base de Ni et à base de Co ont en effet un intervalle de fusion compris entre 1150 et 1325°C et une température de coulée comprise entre 1390 et 1500°C alors que les alliages N ont un intervalle de fusion compris entre 850 et 975°C et une température de coulée comprise entre 1030 et 1100°C.

L'adaptation marginale d'une restauration (absence totale de hiatus entre le pilier dentaire et la restauration) est un paramètre important à prendre en compte dans les restaurations prothétiques [42]. Une mauvaise adaptation marginale conduit à une accumulation de plaque bactérienne, des reprises de lésions carieuses ou des lésions parodontales pouvant entraîner à terme une perte de la restauration [43–45] (Figure I-9) . On considère qu'un joint (hiatus) inférieur à 100 µm garantit une bonne adaptation marginale [39].

Figure I-9. Mauvaises adaptations marginales de restaurations corono-périphériques entraînant de multiples complications.

Remarque : adhésion et adhérence

L'adhésion regroupe les phénomènes physico-chimiques qui se produisent lorsque deux matériaux sont mis en contact intime, dans le but de créer une résistance mécanique à la séparation. Une fois le contact établi, l'énergie nécessaire pour réaliser la séparation s'appelle énergie d'adhésion. Elle ne doit pas être confondue avec **l'adhérence**, qui est au contraire la force nécessaire pour réaliser cette même séparation. L'adhésion est soit directe, soit médiée par un matériau intermédiaire. Les essais mécaniques permettent d'accéder à l'énergie d'adhérence qui englobe le travail d'adhésion thermodynamique et l'énergie utilisée pour alimenter les phénomènes dissipatifs qui se développent au cours d'un essai [46].

La liaison céramo-métallique doit être suffisante pour permettre la cohésion pérenne de la vitrocéramique cosmétique à l'infrastructure durant tout le temps de service et sous toutes les contraintes subies. Cette cohésion permet d'éviter les fractures de céramique (Figure I-10) (appelés phénomènes d'écaillage, craquelures ou « chipping »). Deux types d'études permettent de caractériser la liaison céramo-métallique : l'étude de la couche d'oxyde et l'étude des valeurs d'adhérence. La norme ISO 9693 établit que la résistance à l'amorce de craquelure/décollage du matériau métallique et de la céramique doit être supérieure à 25 MPa [47,48]. Un projet de révision de cette norme ISO (à paraître en 2019) fait état de ce même nombre minimal.

Figure I-10. Phénomène d'écaillage : rupture de la liaison céramo-métallique.

Les propriétés de la couche d'oxyde à la surface des alliages ont une influence sur l'adhésion de la céramique à l'alliage. Cette adhésion est dans tous les cas meilleure pour les alliages nobles que pour des alliages à base prédominante [49]. La perte d'éléments comme le zinc, l'étain (Sn), l'indium, ou le fer induite par les coulées successives peut ainsi nuire à la formation de la couche d'oxyde durant la première phase d'oxydation, ceci pouvant éventuellement entraver l'adhésion de la céramique [50–53].

L'étude de l'adhésion de la céramique au substrat métallique est menée par la fractographie. Une étude a déterminé que les fractures cohésives sont largement prédominantes [51].

Fracture cohésive et adhésive

Une fracture cohésive se fait au sein du matériau lui-même (alliage ou vitrocéramique) alors qu'une fracture adhésive se fait au niveau de l'interface céramo-métallique (Figure I-11.)

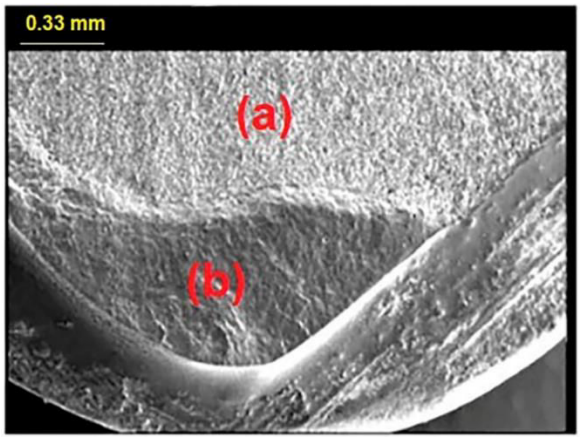


Figure I-11. Différents types de fractures sur une prothèse fixée céramo-métallique. a. Fracture adhésive. b. Fracture cohésive (d'après Farzin [54])

La **couleur** est un des déterminants primordiaux dans le succès d'une restauration [55,56]. Les alliages PB nécessitent la mise en place d'une première couche de vitrocéramique opaque afin de masquer la couleur grise de l'infrastructure (cette couche permet également la liaison avec l'infrastructure) [37].

I.2.2.B Propriétés mécaniques

La **dureté Vickers** (symbolisée « HV ») est généralement plus importante pour les alliages PB (>300 HV, force appliquée de 1 kgf pendant 15 secondes [19,33,36]) que pour les alliages N ou HN (≈ 200 HV force appliquée de 150 gf durant 15 secondes [57–59]). Les structures des alliages PB sont ainsi 40 à 50 % plus dures que celles des alliages nobles [14,60–62], ce qui permet de réaliser des

infrastructures plus légères et plus fines (2 à 3/10 mm d'épaisseur). Une plus grande dureté de la partie métallique de la restauration entraîne moins de déformation et donc une diminution des contraintes sur la vitrocéramique [19,25,60].

La **limite d'élasticité** (symbolisée « σ_y »), autour de 450 MPa pour les alliages N et HN et plus élevée pour les alliages PB (entre 640 et 700 MPa [19]) est un avantage. En pratique, un alliage doté d'une limite d'élasticité élevée supporte une contrainte plus importante avant de subir la moindre déformation. Il autorise donc la réalisation d'armatures plus fines avec des embrasures largement dégagées [37].

L' **allongement à la rupture** (ou malléabilité) est équivalent pour les alliages PB, N et HN et reste supérieur à 3 % [19,58,63]. En pratique, un alliage doté d'un allongement à la rupture élevé peut garantir une plus grande longévité de l'infrastructure métallique.

Le **module d'élasticité** (ou module d'Young, symbolisé « E ») des alliages PB, situé entre 150 et 280 GPa permet de réaliser des restaurations prothétiques de longue portée (ou travée). En pratique, un alliage doté d'un module d'élasticité élevé autorise la réalisation de travées plus longues et diminue le risque de déformation des chapes.

Les principales propriétés mécaniques de ces alliages ainsi que la norme ISO 22674 de 2016 s'y rapportant [64] sont synthétisées dans le Tableau I-1. Ces valeurs très dépendantes des conditions d'élaboration des échantillons étant très variables d'un alliage à l'autre, ce tableau présente un intérêt essentiellement comparatif.

Tableau I-1. Synthèse des principales propriétés mécaniques des alliages à base prédominante destinés à la prothèse fixée céramo-métallique, et norme ISO associée [19,65–69]. Comparaison à titre d'exemple avec les alliages nobles à plus de 50%m d'or.

Type d'alliages	Limite d'élasticité σy (MPa)	Limite de rupture (MPa)	Module d'élasticité E (GPa)	Allongement à la rupture (%)	Dureté (H_v)
Ni-Cr	255-730	400-1000	150-210	8-20	210-380
Co-Cr	460-640	520-820	145-220	6-15	330-465
Norme ISO 22674 :2016	>500	-	150	>10	-
Alliages N	450-600	-	100-120	7-20	

I.2.2.C Propriétés biologiques

Le relargage éventuel d'éléments métalliques pouvant engendrer des réactions tissulaires inflammatoires, constitue un danger potentiel pour la santé des patients [45,70]. L'un des effets majeurs de ce relargage est la **cytotoxicité** sur les tissus adjacents aux restaurations [71,72]. Il s'agit de la propriété des alliages à être toxiques pour les cellules environnant les prothèses en service. Une étude menée en 1999 par Wataha démontre qu'après 10 mois d'immersion la perte de masse des alliages Ni-Cr est équivalente à celle des alliages N (entre 5 et 50 µg/cm²) [73].

Les alliages à base prédominante sont potentiellement soumis à différents types de **corrosion** (galvanique, de fatigue, ou due à l'hétérogénéité du métal [37,74]) en fonction de leur composition et de l'environnement auquel ils sont soumis [75]. Le principal électrolyte du milieu buccal est la salive. Il s'agit d'un milieu très variable en fonction de la nature du bol alimentaire ingéré, des variations de température intra-orale, des différences d'aération selon les zones considérées, de la composition de la plaque dentaire ou du tartre, de certains états physiologiques (grossesse) et/ou pathologiques (diabète). Les liquides physiologiques peuvent constituer un second électrolyte agissant sur les restaurations, particulièrement dans les zones plus ou moins anaérobie (sulcus). Enfin, le sang, qui peut être présent dans la cavité buccale au niveau des zones tissulaires inflammatoires, constitue également un électrolyte particulièrement agressif [76]. De nombreuses études ont démontré que toute restauration est soumise au phénomène de corrosion. Cela implique ensuite une redistribution des ions libérés dans la cavité buccale et plus généralement dans le corps [77–79].

Le comportement en corrosion d'un alliage dépend de plusieurs paramètres mais surtout de la réponse systémique de l'hôte [78,80]. Les alliages PB présentent une résistance à la corrosion plus faible que les N ou HN : des valeurs de potentiels à l'abandon (potentiel pris par un alliage métallique donné par rapport un électrolyte donné) sont rapportées aux alentours de 100 mV pour des alliages HN et N [57] . Une autre étude portant sur des alliages PB rapporte des valeurs moins élevées, entre -133 et 58 mV [81] (des valeurs allant au-delà de 100mV peuvent engendrer un effet antithrombogène et donc un risque majoré de saignement) [82]. De manière plus générale, les alliages Co-Cr montrent une meilleure résistance à la corrosion que les alliages Ni-Cr, étant eux-mêmes déjà très résistants [19,26,83–85].

En conclusion, bien que les alliages PB ne soient pas considérés comme nocifs du point de vue de leurs corrosion et cytotoxicité, il faut rester vigilant lors de leur utilisation [26]. Les normes ISO doivent ainsi être systématiquement respectées [13].

I.2.3 Influence des éléments composant les alliages Co-Cr et Ni-Cr

Les deux principaux alliages employés en odontologie sont à base de nickel (Ni) ou de cobalt (Co). Certains éléments composant les alliages Ni-Cr et Co-Cr, même présents à de faibles concentrations, ont des effets démontrés sur les propriétés et/ou la structure de l'alliage final [11].

Le **nickel** (Ni) constitue avec le chrome et le molybdène la matrice des alliages Ni-Cr, sous la forme d'une solution solide de substitution. Une concentration importante en Ni augmente l'allongement à la rupture, la ductilité, et la limite l'élasticité [86]. Cependant, le rôle de Ni dans l'organisme est très contesté de par son potentiel allergène [37].

Le **cobalt** (Co) constitue avec le chrome et le molybdène la matrice des alliages Co-Cr-Mo, sous la forme d'une solution solide de substitution. Il apporte résistance, rigidité, et dureté. Il augmente le Coefficient de Dilatation Thermique (CDT) et agit comme un agent durcisseur.

Le **chrome** (Cr) augmente la dureté des alliages à base de Ni ou Co et contribue surtout à sa résistance à la corrosion [19,60,87] en formant une couche de passivation (de quelques nanomètres) stable à la surface des alliages (lorsque sa teneur est de 13 à 30% massique) [9,11,19,25,82,88,89]. Cette couche de passivation apparaît spontanément au contact de l'air ambiant, par oxydation. Il confère à l'alliage sa résistance aux hautes températures [14,82]. Quand les concentrations en chrome sont supérieures à 30% massique, l'alliage devient beaucoup plus difficile à couler et il se forme une phase secondaire riche en chrome (souvent dénommée phase σ), fragile et diminuant la résistance à la corrosion. Cette phase peut également se former lorsque l'alliage refroidit trop vite [19,40]. Il faudrait donc idéalement avoir une concentration en chrome légèrement inférieure à 30% massique. Le chrome ne ségrège pas beaucoup dans les alliages Ni-Cr et sa teneur est moins importante dans les phases secondaires que dans la matrice [24,25].

Le **tungstène** (W) durcit la solution solide terminale et permet, dans le cadre de restaurations céramo-métalliques, de minimiser les contraintes résiduelles dues à la différence importante des coefficients de dilatation thermique des matériaux à assembler [19]. Il renforce également la liaison céramo-métallique [14].

Le **molybdène** (Mo) améliore la résistance à la corrosion (lorsque sa teneur est de 4 à 7,5%m)[89], augmente la dureté et la ductilité, 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 à des concentrations comprises entre 3 et 6%m [19,40,82,90]. Le molybdène associé au nickel et au chrome participe à la formation des phases intermédiaires qui se forment dans les zones interdendritiques des alliages Ni-Cr. Cet élément permet de réduire la dimension des grains.

L'aluminium (Al) est un agent durcissant qui influence la formation d'oxydes (de type Al_2O_3) et de composés intermétalliques de type Ni_3Al lorsqu'il est en présence de nickel : ce composé augmente considérablement la limite d'élasticité et la résistance à la traction de l'alliage [40,90].

Le **bore** (B) peut former avec le nickel des composés intermétalliques comme Ni_3B qui contribuent à un abaissement de l'intervalle de solidification 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.

Le **niobium** (Nb) renforce la liaison céramo-métallique, affine le grain, augmente la dureté et améliore la coulabilité en rendant l'alliage plus fluide[86].

Le **gallium** (Ga) renforce la liaison céramo-métallique et abaisse le point de fusion [47] Il permet également d'affiner la taille des grains [19].

Le **fer** (Fe) augmente la solidité, affine le grain et facilite le travail à chaud mais réduit la résistance en corrosion.

Le **silicium** (Si) favorise le durcissement et la résistance à la corrosion. Le silicium peut également former avec le nickel des précipités très fins Ni_3B-Ni_5Si_2 [91]. De plus, il améliore la coulabilité [26,40].

Le **lanthane** (La) améliore la qualité de la liaison céramo-métallique [92].

Les principales propriétés de ces éléments sont synthétisées dans le Tableau I-2.

Tableau I-2. Synthèse des effets de chaque élément d'apport de l'alliage sur ses propriétés. La couleur verte correspond à une amélioration de la propriété citée tandis que la couleur orange correspond à une diminution de la propriété citée.

	Coulabilité	Durcissement	Résistance à la corrosion	Résistance à l'usure	Rigidité	Dureté	Allongement à la rupture	Ductilité	Élasticité	Liaison céramo-métallique
Ni										
Cr										
Mo										
Co										
W										
Mo										
Al										
B										
Nb										
Ga										
Fe										
Si										
La										

I.3 Technique de la coulée à cire perdue

Lorsqu'un métal est fondu, puis refroidi, on observe d'abord une chute rapide de la température jusqu'à son point de surfusion (phénomène au cours duquel un corps reste liquide à une température inférieure à son point de fusion), favorisant la germination (les atomes provenant du métal en fusion s'attachent sur les germes de cristallisation pour former une structure cristalline). Le dégagement de la chaleur latente de fusion associé à la solidification conduit à une augmentation de la température. Le métal se solidifie tout en produisant un retrait de volume [37].
La mise en œuvre de la coulée à cire perdue est décrite dans une première partie avant d'aborder le contrôle de la qualité métallurgique.

I.3.1 Mise en œuvre

La coulée à cire perdue, ou fonderie de précision, nécessite la réalisation préalable d'une maquette de la pièce métallique souhaitée, en cire ou en résine calcinable. Cette maquette est la préfiguration de l'élément prothétique à réaliser. Des canaux d'alimentation sont fixés à la masselotte pour permettre le passage de l'alliage en fusion jusqu'à la maquette à couler. Ils permettent également de l'isoler lors de la solidification, ceci afin d'éviter les défauts métallurgiques dans cette zone. Une tige de coulée, amenant le plus rapidement possible l'alliage en fusion dans la maquette à couler via les canaux d'alimentation et des tiges « «évents » (appelées aussi « refroidisseurs ») sont fixés à la maquette (Figure I-12). Le but des évents est d'accélérer le processus de solidification d'une zone critique afin de lui assurer des qualités métallurgiques optimales. Ils permettent aussi l'évacuation des gaz formés dans le moule du fait de la réaction entre le réfractaire et l'alliage en fusion.

Remarque : La masselotte a pour rôle d'alimenter la pièce de fonderie en alliage liquide. La masselotte se trouve ensuite isolée par la solidification accélérée du canal d'alimentation. Les défauts de coulée se dirigent alors préférentiellement vers le noyau de chaleur situé au centre de la maquette.

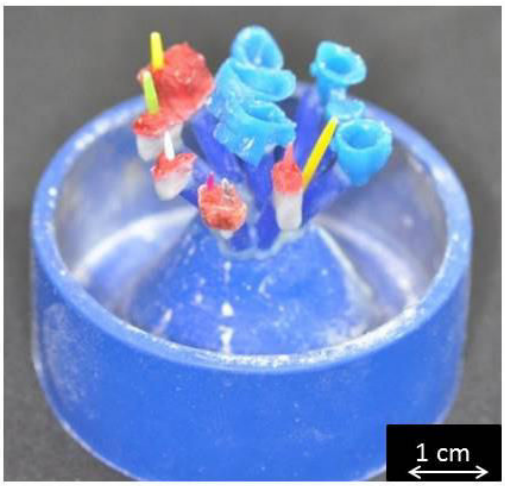
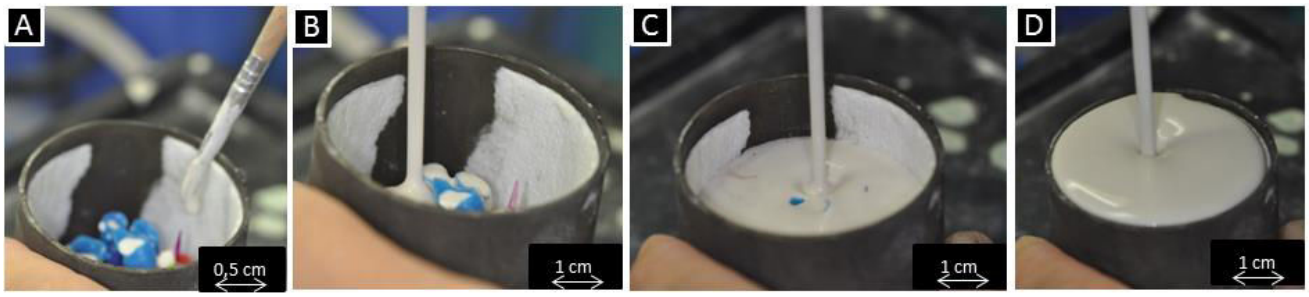


Figure I-12. Maquettes positionnées sur le socle.

Remarque : les techniques de coulée à cire perdue confrontent leurs utilisateurs à deux problèmes majeurs : la variation dimensionnelle du matériau utilisé pour la réalisation des maquettes, ainsi que celle des alliages utilisés pour leurs reproductions. Ces variations volumétriques, matérialisées par une contraction linéaire lors du refroidissement (estimées à moins de 1% pour la cire, 1% pour les alliages nobles, et à 2% pour les alliages non nobles [93,94]), doivent être compensées par une expansion correspondante du revêtement (dit de ce fait revêtement compensateur) utilisé pour la réalisation des moules lors de la fonderie de précision.

La maquette est ensuite positionnée dans un revêtement compensateur à liant phosphate qui va épouser parfaitement sa forme [95,96] . Cette étape consiste à enrober la maquette dans un matériau réfractaire permettant la reproduction précise de sa forme et de ses caractéristiques morphologiques [39]. Le coffrage est mis en place et rempli jusqu'à recouvrir la maquette avec une épaisseur d'1 cm environ (Figures I-13, A-D).



Figures I-13. Mise en revêtement. A. Début d'enduction lente au pinceau en évitant les vibrations. B. Mise en place du coffrage. C et D. Maquette recouverte avec une épaisseur de 1 cm de matériau réfractaire.

Après solidification complète du revêtement, la maquette est totalement éliminée par chauffage (processus dénommé calcination, Figure I-14). Cette étape laisse alors un moule vide que viendra remplir l'alliage en fusion.

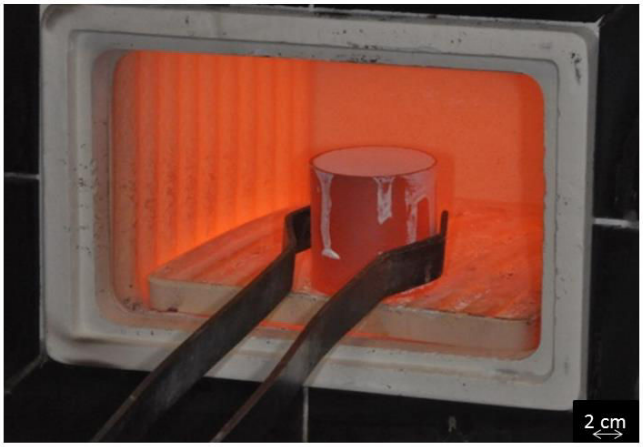


Figure I-14. Calcination de la cire.

L'alliage choisi est ensuite porté à fusion par induction électromagnétique au niveau du creuset puis injecté au sein du matériau réfractaire à l'aide d'une fronde à induction qui permet un bon contrôle de la température : le métal fondu est ainsi envoyé automatiquement et avec précision dans le moule (Figure I-15).

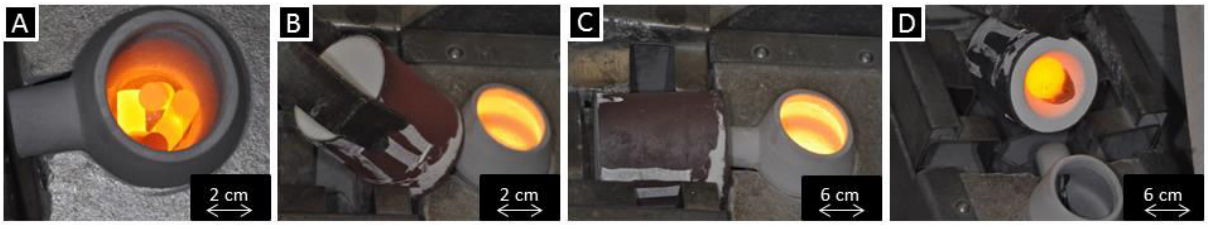


Figure I-15. Coulée de l'alliage. A. Alliage en fusion. B. Mise en place du moule réfractaire. C. Injection de l'alliage en fusion dans le moule. D. Moule retiré de la fronde.

Après solidification de l'alliage, l'ensemble subit un refroidissement à l'air ambiant. La ou les pièce(s) coulée(s) est (sont) débarrassée(s) du revêtement (Figure I-16).

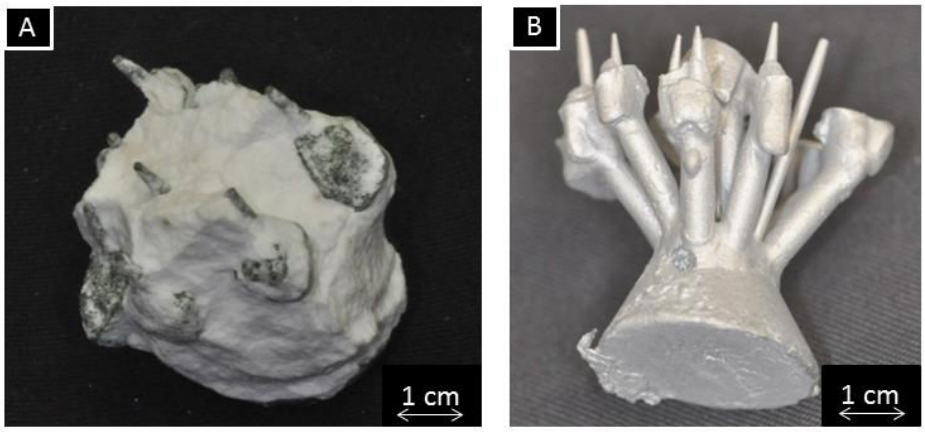


Figure I-16. A. Pièces coulées. B. Pièces débarrassées du revêtement.

Les tiges de coulée sont sectionnées et la pièce est nettoyée par projection de particules d'alumine sous pression. Les opérations de finition et polissage sont alors réalisées [94]. La pièce métallique obtenue est la reproduction précise de la maquette originale. La masselotte pourra éventuellement être recoulée ultérieurement (Figure I-17)[12].

Figure I-17. Masselotte.

I.3.2 Contrôle de la qualité métallurgique

Après coulée, il convient de faire un contrôle visuel de la qualité de la pièce obtenue susceptible de présenter plusieurs types de défauts [97].

Parmi ceux-ci figurent les inclusions non métalliques. On distingue deux types d'inclusions en fonction de leur origine : d'une part les inclusions « exogènes » issues du moule et des réfractaires et d'autre part les inclusions « endogènes » ou « secondaires » formées lors de l'élaboration qui correspondent à une réactivité sélective des éléments oxydables (Cr, Mn, Si ou Al). Ces inclusions peuvent nuire aux propriétés telles que la résistance à la fatigue ou à la corrosion [98]. La morphologie des inclusions secondaires est étroitement liée à la ségrégation interdendritique et à la microstructure dendritique et peut être très variée suivant les conditions de croissance [99].

Plusieurs impuretés peuvent se dégager sous forme gazeuse pendant la solidification. Lorsque les gaz contenus dans le métal ne peuvent s'échapper complètement, ils restent piégés en créant des cavités qui subsisteront après solidification : en fonction du stade de la solidification où elles apparaissent et en fonction de leurs formes, ces cavités prennent le nom de soufflures, porosités, microporosités ou microretassures [99]. Les porosités sont les défauts les plus couramment observés au sein des microstructures coulées [25] (Figure I-18).

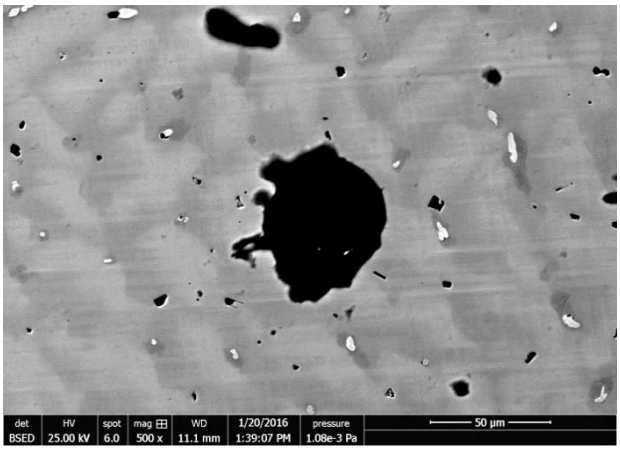


Figure I-18. Porosité observé sur un échantillon d'alliage Ni-Cr.

Les porosités sont principalement dues à une solidification mal contrôlée. Au moment de la solidification, s'il ne reste pas suffisamment d'alliage en fusion pour compenser le retrait, des espaces vides localisés se forment : il s'agit de porosités de rétraction. Si, en raison d'une température insuffisamment élevée, la température de fonte de l'alliage est proche du liquidus, la solidification se fait trop rapidement et un retrait peut être observé dans toute la coulée, provoquant une microporosité générale. En cas de température du moule réfractaire trop basse, les porosités sont localisées en surface. Par contre, si l'alliage est surchauffé, le centre de la masse en fusion reste chaud trop longtemps par rapport à la masse externe en contact avec les parois les plus froides et des espaces vides peuvent se former entre la « croûte » externe et le centre de la masse [37].

I.4 Problématique de l'utilisation d'alliages Co-Cr et Ni-Cr recoulés en odontologie

De manière générale, les industriels et les grandes normes internationales préconisent de ne pas employer d'alliages préalablement coulés [14,47,100]. Toutefois, aucun texte règlementaire n'interdit réellement cette pratique [101]. Les alliages dentaires sont ainsi recoulés de manière empirique depuis qu'ils sont employés et les premières publications écrites à ce sujet datent de 1962 [102], ils semblent toujours l'être actuellement étant donnée la richesse de la littérature [27,29,101,103–108]. D'un point de vue réglementaire, il suffit pour les laboratoires de prothèses concernés de ne pas demander la certification ISO correspondante [100]. C'est ainsi que se pose la problématique de l'utilisation d'alliages recoulés dans le domaine de l'odontologie [109,110].

Nous avons mené une étude téléphonique chez les prothésistes des départements de la Meurthe et Moselle, de la Moselle et des Vosges afin de confirmer ou infirmer l'hypothèse selon laquelle de nombreux laboratoires de prothèses réutilisent des alliages précédemment coulés. La majorité des prothésistes de la région a été contactée et plusieurs questions ont été posées, tout en en garantissant le parfait anonymat des réponses (le diagramme de conduite de l'entretien téléphonique est rappelé Figure I-19).

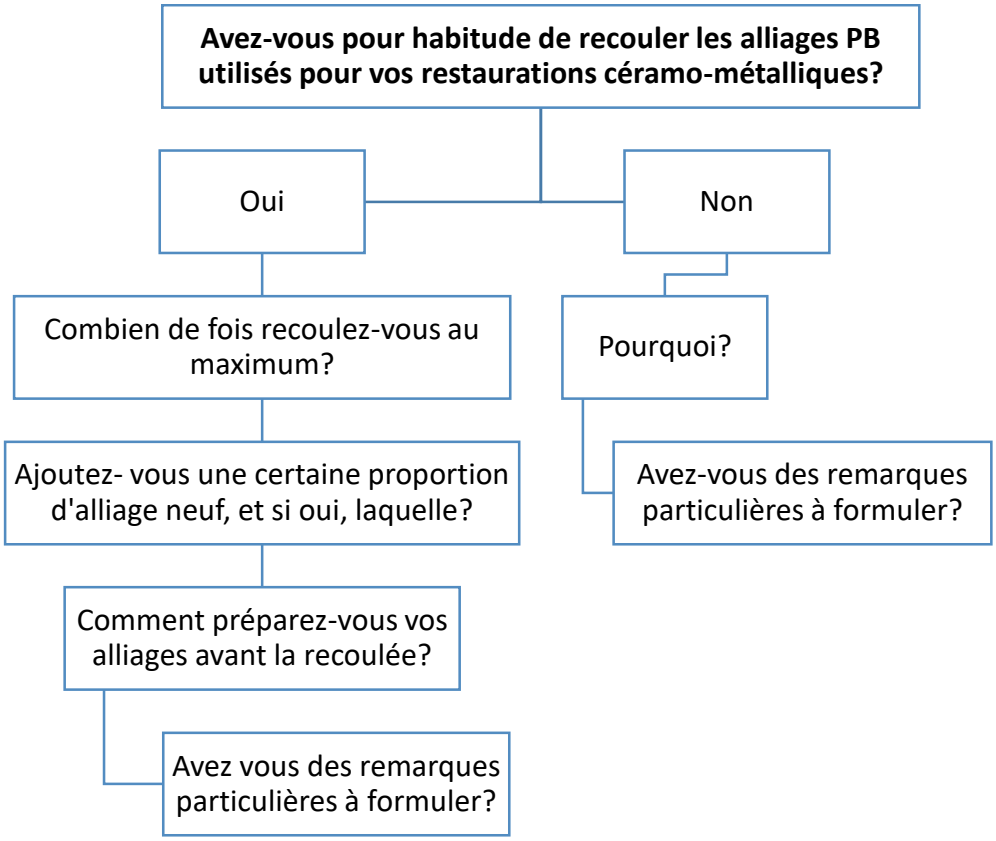


Figure I-19. Diagramme de la conduite de l'entretien téléphonique auprès des prothésistes lorrains.

Lorsque personne ne répondait, un seul rappel était effectué. Au total, 43 prothésistes ont pu être joints sur environ 100 laboratoires répertoriés dans l'annuaire. 73% des personnes interrogées ont déclaré recouler les alliages PB utilisés (Figure I-20).

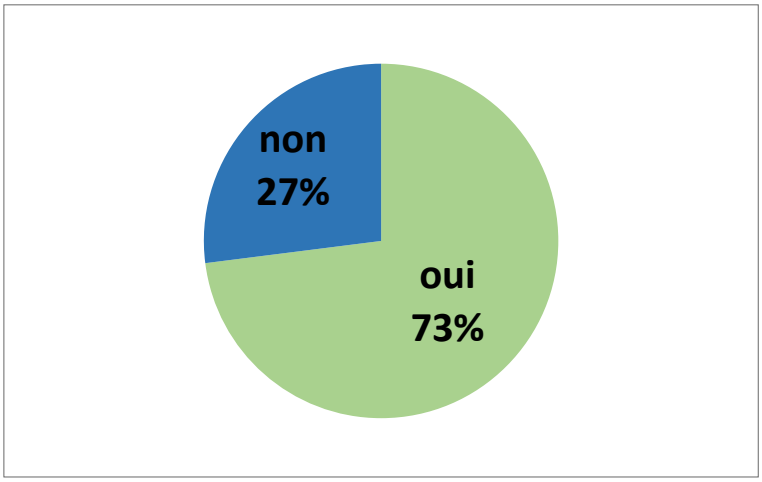


Figure I-20. Répartition des prothésistes interrogés à la question : " Avez-vous pour habitude de recouler les alliages PB utilisés pour vos restaurations céramo-métalliques ? ».

Pour ceux qui ne pratiquent pas les recoulées (plusieurs réponses étaient possibles), les raisons évoquées sont les « impuretés dans le métal » pour la moitié d'entre eux, un rapport « bénéfice financier/temps passé » défavorable pour un tiers d'entre eux et enfin l'interdiction de recouler des alliages en raison d'une certification particulière (10%). Parmi les prothésistes pratiquant la recoulée d'alliages, 22% recoulent deux fois, 32% recoulent trois fois, 4% recoulent quatre fois, 9% recoulent 10 fois, et 33% recoulent un nombre infini de fois ou ne le déterminent pas (Figure I-21). La question « pourquoi un tel nombre de recoulées » n'a pas été posée.

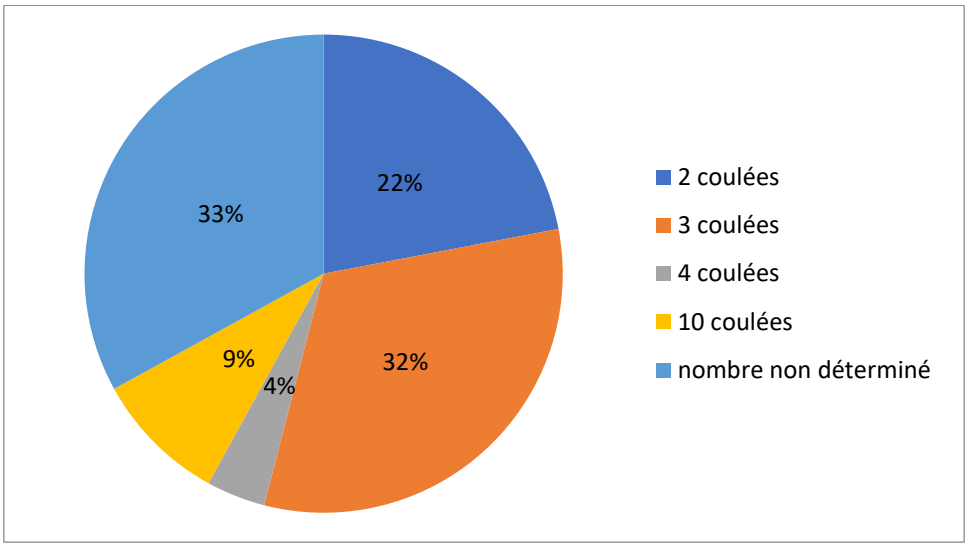


Figure I-21. Répartition du nombre de coulées subies par les alliages chez les prothésistes déclarant recouler les alliages.

Tous ajoutent à chaque recoulée une proportion d'alliage neuf variant de 50 à 85%. La moitié des prothésistes déclarent ajouter 50% d'alliage neuf à chaque coulée (Figure I-22).

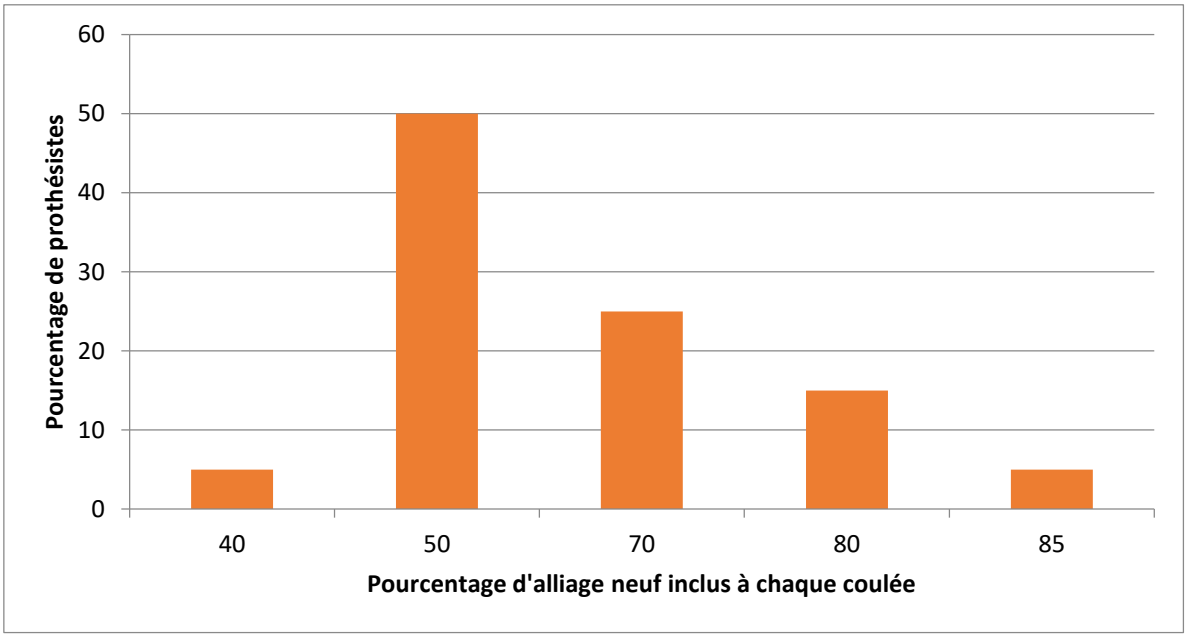


Figure I-22. Répartition des prothésistes en ce qui concerne le pourcentage d'alliage neuf inclus à chaque coulée.

Les pièces devant subir des coulées successives sont toutes sablées. Un prothésiste rapporte une utilisation de vapeur pour nettoyer les pièces. Enfin une remarque formulée par la moitié des prothésistes interrogés a retenu notre attention : près de la moitié d'entre eux nous ont en effet dit ne pas recouler les alliages pour des réalisations de reconstitutions de longue portée (plus de 4 éléments) sans toutefois invoquer de raisons spécifiques.

Une enquête téléphonique est également mentionnée dans l'étude de Gupta publiée en 2012 qui conclut que tous les prothésistes interrogés réemploient quatre à cinq fois l'alliage précédemment coulé, en rajoutant à chaque coulée la même proportion d'alliage neuf que d'alliage recoulé, sans toutefois préciser comment réaliser la traçabilité du « nombre de recoulées » pour chaque alliage [27].

Nous avons publié une revue exhaustive de littérature suivant la méthodologie Cochrane [111]. L'objectif était d'étudier les possibilités de recoulées d'alliages dentaires en s'intéressant aux critères suivants : les raisons de recouler des alliages, les pièces potentiellement recoulées, l'éventuel traitement de l'alliage avant recoulées, les limites des recoulées, la proportion d'alliage à recouler, le nombre de recoulées admises, les effets des recoulées sur la microstructure des alliages et les potentiels effets sur les propriétés des alliages étudiés [110]. La stratégie de recherche est représentée Figure I-23 et décrite en détail dans l'article présent en annexe VI .2.

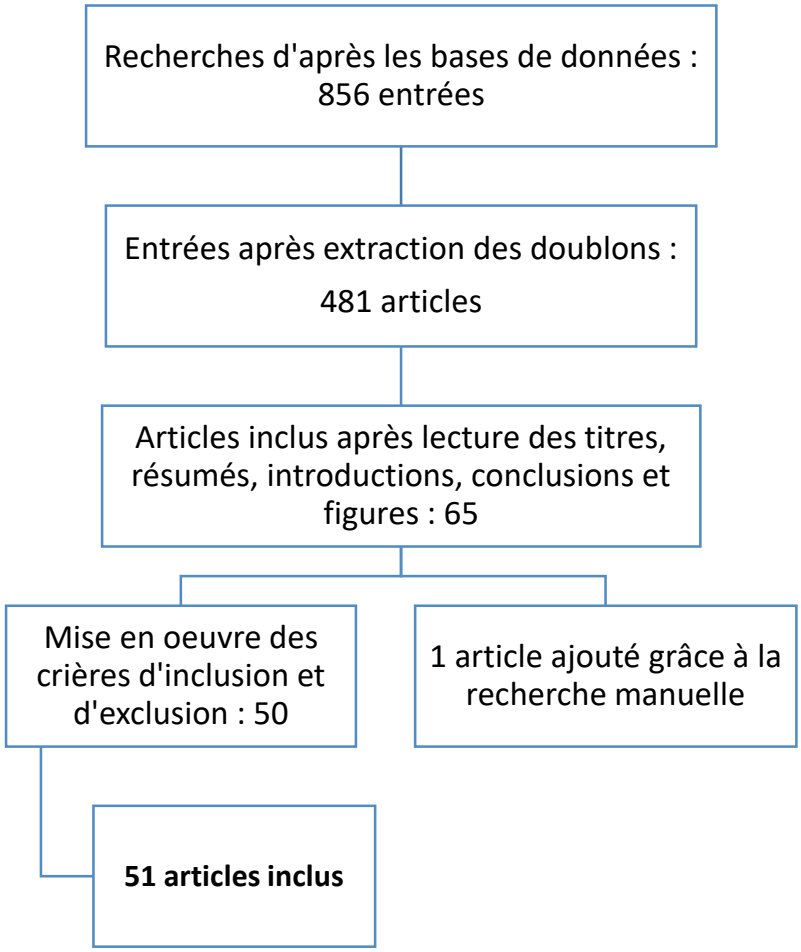


Figure I-23. Stratégie de recherche et résultats.

Sur les 856 articles extraits des bases de données choisies, 51 ont entièrement satisfait les critères d'inclusion. Les articles étudiés sont présentés en annexe VI.1.1, dans un tableau qui détaille la composition de l'alliage, le nombre de recoulées, l'éventuel pourcentage d'alliage neuf ajouté, et la conclusion générale de l'auteur. Les études incluses ont été publiées entre 1974 et 2018. 65% des études ont été publiées il y a moins de 10 ans, ce qui démontre à quel point ce sujet reste d'actualité (Figure I-24).

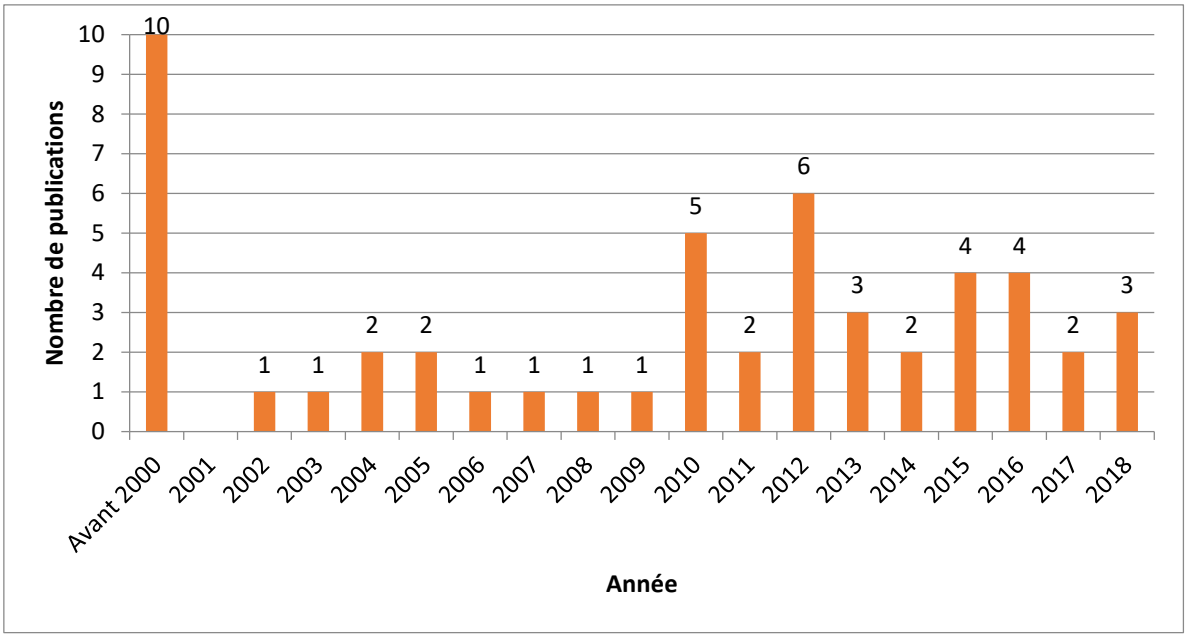


Figure I-24. Histogramme présentant le nombre de publications par année.

Dans les années 1990 les auteurs s'attachaient particulièrement à l'étude des alliages N, alors qu'aujourd'hui ce sont principalement les alliages PB qui sont étudiés, et plus particulièrement les alliages Co-Cr. Une explication à cette évolution pourrait être le potentiel allergène du nickel [112] même s'il a été démontré une implication extrêmement faible de ce composant dans les manifestations allergiques au niveau buccal [113].

Parmi toutes les études, le nombre de recoulées varie de 1 à 10. Le pourcentage d'alliage neuf ajouté varie entre 0 et 100% en masse, et la valeur moyenne observée est de 50%.

Remarque : une difficulté rencontrée lors de cette revue de littérature était liée au nombre important de paramètres étudiés, ainsi qu'au nombre important de protocoles utilisés, ne permettant pas de conclure en établissant des recommandations formelles après lecture et synthèse de toutes les études.

I.4.1 Raisons pour lesquelles les alliages sont recoulés

Trois raisons principales sont évoquées quant aux raisons poussant les prothésistes à employer des alliages précédemment coulés : la première d'entre elles est le contexte politique et économique actuel incitant à réaliser un maximum d'économies financières [12].

La deuxième raison est la préservation des ressources naturelles [114]. Nous nous trouvons actuellement dans une période de transition et la population prend conscience que les ressources naturelles ne sont pas illimitées : il faut donc les préserver. Dans ce but, la règle des « 4R » est proposée : réutiliser (« re-use » au lieu de jeter), réparer (« repair » au lieu de jeter), reconditionner (« remanufacture » au lieu de jeter), recycler (« recycling » au lieu de jeter).

Enfin la protection de l'environnement est également évoquée par certains auteurs [2]. La recoulée des alliages permet effectivement des bénéfices environnementaux en termes d'économie d'énergie et de diminution des volumes de déchets [59,114]. En effet, le fait de recouler les alliages permet de leur donner une « seconde vie » et ainsi d'allonger la durée de vie de la matière première.

I.4.2 Pièces potentiellement recoulées

Les laboratoires de prothèse dentaire réutilisent fréquemment les surplus de coulée (la masselotte notamment) ou des pièces coulées présentant un défaut métallurgique (couronne, inlay-core) tels que présentés Figure I-25 [27,101].

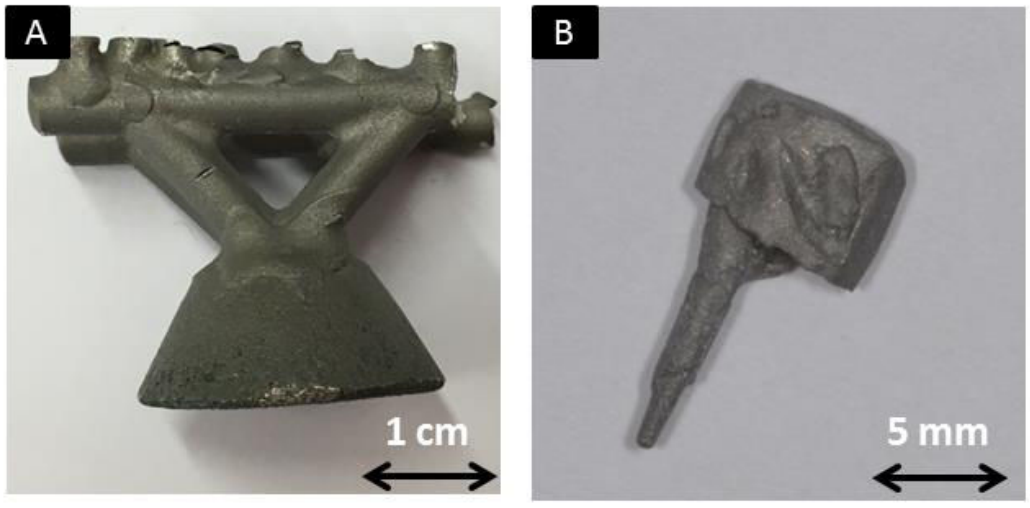


Figure I-25. Pièces pouvant être recoulées. A. Masselotte. B. Inlay-core présentant un défaut de coulée.

I.4.3 Traitement de l'alliage avant recoulée

Les surfaces d'un alliage précédemment coulé sont contaminées par des restes de revêtement, et des oxydes métalliques. Bauer *et al* ont démontré l'impact négatif de l'introduction d'impuretés sur les propriétés mécaniques [115]. La préparation mécanique et chimique de l'alliage avant recoulée a été étudiée et de nombreux protocoles ont ainsi été établis, sans aboutir, une fois encore, à des recommandations claires [40,116]. La majeure partie des recommandations fait état d'un sablage par des particules d'alumine (Al_2O_3) de différents diamètres (Tableau I-3). Les protocoles diffèrent selon que l'on s'intéresse à un alliage noble ou non. Les protocoles concernant les alliages nobles sont cités pour comparaison. Les traitements proposés peuvent eux aussi engendrer des contaminations : la surface des pièces coulées peut ainsi être contaminée par l'alumine durant le sablage à l'Al_2O_3, ce qui peut amener à trouver des particules d'alumine dans les alliages recoulés.

Auteur	Type d'alliage	Sablage et protocole si indiqué		Polissage	Rinçage	Autre
Agrawal [117]			- Distance : 50 mm - Durée : 5 min - Tailles des particules d'Al_2O_3 : 250 µm			
Al-Hiysiat [52,118]	Ni-Cr et Co-Cr	oui	- Distance : 2mm - Durée : 1 min - Tailles des particules d Al_2O_3 : 110 µm - Pression : 3 atm	non		
	Ni-Cr et Co-Cr	oui	- Distance : 2mm - Durée : 1 min - Tailles des particules d'Al_2O_3 : 250 µm - Pression : 6 atm	oui	eau distillée	
Bauer[119]	Ti	oui				
Hong [43]	Pd-Ag	oui	Tailles des particules d'Al_2O_3 : 50 µm		eau distillée + ultrasons	Inspection visuelle des pièces
Kul [120]	Co-Cr	oui	Tailles des particules d'Al_2O_3 : 50 µm			Inspection visuelle des pièces
Lin [121]	Co-Cr	non				
	CP Ti	oui				
	base Pd	oui	Billes de verre			
	base Au	oui	Billes de verre			

Tableau I-3. Synthèse des protocoles de traitement des alliages avant recoulée.

I.4.4 Limites des recoulées

Les **alliages N** sont recoulés de manière usuelle en ajoutant à chaque recoulée une proportion variable d'alliage neuf (la majorité des auteurs s'accordant sur le nombre de 50%) : cette technique est validée scientifiquement [122]. L'analyse de la littérature fait toutefois état d'un grand nombre de publications mentionnant des modifications au niveau de la composition chimique, du comportement mécanique (dureté, limite d'élasticité) et du comportement en corrosion de ces alliages nobles : ces modifications sont néanmoins mineures et permettent de rester dans les limites fixées par les normes ISO [28,123,124] .

Les études traitant des possibilités de recoulée des **alliages PB** montrent des résultats discordants. Certains auteurs ne rapportent aucune différence significative dans les propriétés testées, notamment dans le domaine mécanique et cytotoxique, et admettent sans restriction la recoulée d'alliages dentaires [59,115]. D'autres avancent la nécessité d'ajouter un minimum de 50% d'alliage neuf afin de garantir l'optimisation des principales propriétés des alliages [53,75]. D'autres considèrent que les coulées successives ne doivent être permises dans aucun cas et à aucune condition, évoquant des propriétés mécaniques altérées (limite d'élasticité, allongement), une diminution de la cohésion céramo-métallique et des variations de composition chimique des alliages recoulés [40,63,101,125]. Des variations de valeurs caractérisant des propriétés comme la corrosion, la résistance à la cytotoxicité ou encore la quantité d'éléments relargués sont ainsi rapportées dans la littérature et seront détaillées plus en aval [27,126–128]. Les porosités provenant des masselottes (dues à l'enrichissement de la masselotte en gaz dissous) semblent être une des principales difficultés engendrées par la recoulée d'alliage, créant ainsi des possibilités d'échec mécanique des prothèses en service [129].

Les opposants aux recoulées évoquent quatre arguments majeurs en défaveur de la recoulée d'alliage : les changements de propriétés physiques, de composition, de microstructure et de corrosion :

i. De trop nombreuses recoulées peuvent mener à des changements de propriétés physiques qui diminueraient ensuite la fluidité de l'alliage [102], ce qui l'empêcherait ainsi de pouvoir remplir correctement le moule.

ii. Des changements de composition au cours des recoulées sont décrits [50]. Des éléments comme le Ni, le Co, le Cu et le Fe seraient « perdus » durant les procédures de coulée, du fait des phénomènes d'évaporation et/ou d'oxydation. Le relargage de Ni, Cr, Co et Fe semble en effet augmenter lorsque la quantité d'alliage recoulé augmente [41,50,105,118,130]. Les résultats montrent aussi que des coulées successives peuvent avoir une influence sur la

composition des alliages en diminuant la teneur en Zn. Le zinc est très avide en oxygène pendant la coulée et permet de minimiser l'oxydation d'autres éléments constitutifs de l'alliage [51,103,122,125,131].

iii. D'un point de vue de la microstructure, l'augmentation potentielle des tailles des grains et du nombre de porosités engendreraient des changements microstructuraux qui pourraient également affecter les propriétés notamment mécaniques des alliages [29,125].

iv. Au niveau de la corrosion, si l'alliage recoulé est immergé pendant un certain temps (étude in vitro simulant le milieu buccal, alliages recoulés immergés dans cette étude durant 3 jours), le relargage d'ions Cu, Fe et Ni augmente lorsque la période d'immersion augmente, tout comme la cytotoxicité [77,118].

Remarque : ces arguments sont majoritairement évoqués au sujet des alliages PB car les alliages N montrent une bien meilleure stabilité en terme de composition chimique, de microstructure, de microdureté et de relargage ionique [29].

I.4.5 Proportion d'alliage à recouler

Pour recouler un alliage, le prothésiste a deux possibilités : soit une recoulée de la totalité de l'alliage, soit une recoulée partielle. L'usage courant veut que l'on utilise un minimum de 50% d'alliage neuf lorsque l'on recoule une pièce métallique destinée à être utilisée pour une reconstitution céramo-métallique [12,49,52,77,90,103,105,106,132,133]. Le fondement de cette recommandation empirique est que certains éléments secondaires, comme le cuivre ou le zinc, présents dans de faibles proportions dans la composition originale (moins de 1% massique), pourraient être perdus durant la recoulée de l'alliage à travers les phénomènes de volatilisation ou d'oxydation [124,130]. La diminution de la proportion de ces éléments pourrait diminuer l'adhésion de la céramique au métal, compromettant ainsi la pérennité des restaurations des patients [43,51,134]. Cependant, aucune étude n'utilise l'analyse chimique pour expliquer quelle teneur en élément augmenterait du fait de cette perte d'élément (Cu ou Zn).

D'autres auteurs préconisent en revanche de ne pas utiliser d'alliage recoulé, considérant les effets potentiellement négatifs de l'ajout d'alliage précédemment coulé, évoquant notamment l'augmentation du potentiel effet cytotoxique du relargage d'ions métalliques dans la salive du patient [52] : les ions Cu^{+}, Sn^{4+}, Cr^{3+} et Ti^{2+} sont cités [43,51,124,130,134].

I.4.6 Nombre de recoulées admises

Les études publiées sur le sujet montrent une grande variabilité. Les conclusions des auteurs vont de la contre-indication absolue à la possibilité de recouler plus de 100 fois l'alliage initial [29].

Pour Ucar *et al.*, l'impossibilité de recoulée provient d'une mauvaise liaison céramo-métallique lorsque l'alliage est recoulé [63].

À titre d'illustration de la possibilité de recoulée, nous ne prendrons que deux exemples. 1) pour Reisbick *et al.*, le métal peut être recoulé jusque 3 fois et aucun effet négatif n'apparaîtrait en terme de propriétés mécaniques [125]. 2) Peraire *et al.*, après un travail sur les alliages N et PB, propose d'aller jusqu'à sept générations sans ajout de métal neuf. Il se base sur l'étude des compositions chimiques, de la microstructure, de la microdureté, et du relargage d'ions Zn^{2+} ou Sn^{4+}[135].

Toutefois, on peut dégager deux grandes tendances chez les partisans de la recoulée. En étudiant un ensemble de paramètres comme la microdureté, les essais de traction et l'adhésion métal-céramique, 43% des études proposent de se limiter à **une seule recoulée** tandis que 25% des auteurs s'accordent sur le chiffre maximum de **quatre recoulées** [51,53,103,122,125,131].

Remarque : la variation de résultats observée provient surtout du fait que les études ne comparent jamais les mêmes variables avec les mêmes alliages et la même proportion d'alliage recoulé, ce qui donne au final des résultats très différents.

I.4.7 Effet des recoulées sur la microstructure des alliages

La taille des grains ne semblent pas évoluer avec les recoulées : aucune donnée chiffrée n'est mentionnée mais les auteurs se livrent à une appréciation subjective de la taille des grains [135]. Certains auteurs notent une tendance à l'homogénéisation de la structure dendritique avec la distinction nette entre matrice et dendrites qui disparaît [28]. D'autres en revanche ne notent aucune différence [30]. Gupta estime qu'en présence d'un alliage 100% recoulé, la taille des dendrites devient plus importante, que les dendrites se rapprochent et que leur répartition devient moins organisée [27]. En revanche, avec 25% massique d'alliage neuf ajouté à l'alliage précédemment recoulé, la taille des dendrites semblerait à nouveau diminuer. Toutefois, la majorité des auteurs s'accordent à dire que la microstructure dendritique reste globalement constante au fur et à mesure des recoulées (Figure I-26) [25,30] .

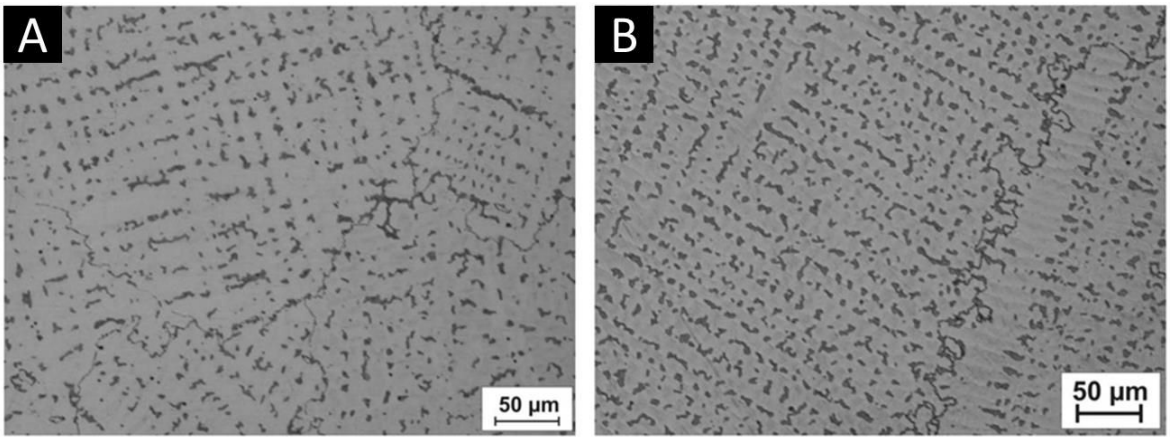


Figure I-26. Microstructure d'un alliage Co-Cr. A. brut de coulée. B. avec un apport de 25% d'alliage recoulé [30].

Du point de vue des défauts de coulées, ce sont les porosités qui sont citées le plus fréquemment. Dans une première étude, aucune différence sur le nombre de porosités n'est démontrée sans toutefois ni les dénombrer ni les mesurer [127], une seconde rapporte des petites porosités sans toutefois les mesurer [31]. Une autre étude fait part de « nombreuses » porosités dans les échantillons sans quantification chiffrée [29]. En ce qui concerne le pourcentage d'inclusion pouvant provenir de résidu de matériau réfractaire, seuls deux auteurs en font mention et n'en caractérisent que très peu voire pas du tout [29,30] : les recoulées semblent ainsi ne pas avoir d'incidence sur le pourcentage d'inclusion.

I.4.8 Effet des recoulées sur les différentes propriétés des alliages

I.4.8.A Coulabilité, propriétés de l'interface céramo-métallique et colorimétrique

Deux publications démontrent que la recoulée d'alliages PB ne semble pas avoir d'influence sur la **coulabilité**. Les auteurs vont même jusqu'à conclure sur l'inutilité d'ajouter une certaine proportion d'alliage neuf [78,136].

L'impact des coulées successives sur l'**adaptation marginale** d'une restauration a été évalué : une différence statistique mais non significative cliniquement a été observée : le groupe comprenant des alliages complètement recoulés (sans ajout d'alliage neuf) présente une moins bonne adaptation marginale (hiatus de 12µm) que le groupe composé uniquement d'alliage 100% neuf (hiatus de 7µm). Toutefois ces valeurs restent tout à fait compatibles avec la mise en service d'une restauration prothétique de qualité. On considère qu'un joint inférieur à 100 µm garantit l'adaptation marginale de la restauration [50]. Une autre étude modère ces propos en concluant également à une adaptation marginale bien meilleure lorsque l'alliage utilisé est 100% neuf, impliquant ainsi un impact négatif des recoulées sur ce paramètre [116,137]. Les chiffres donnés dans ces études restent néanmoins dans la limite des 100 µm permettant de conclure à une innocuité des recoulées sur l'adaptation marginale des restaurations.

La perte d'éléments comme le zinc, l'étain, l'indium, ou le fer, induite par les recoulées, peut nuire à la formation de la couche d'oxyde durant la première phase d'oxydation, ceci pouvant éventuellement entraver l'adhésion de la céramique et diminuer ainsi la cohésion de l'**interface métal-céramique** [50–53]. Une étude propose ainsi d'ajouter de l'alliage neuf pour pallier le déficit d'adhésion [122], tandis que deux autres indiquent une diminution de l'adhésion de la céramique à l'alliage en apportant 50% d'alliage neuf [107,138]. De manière générale, l'épaisseur de la couche d'oxyde formée diminue au fur et à mesure que le nombre de coulées augmentent [43,138]. Un seul auteur ne propose aucune restriction de recoulée au regard de ses résultats : il n'y aurait aucun impact négatif des recoulées sur l'adhésion de la céramique sur les alliages (toujours > 25 MPa) [139].

Les **fractures** cohésives sont prédominantes et les fractures adhésives n'ont pas pu être mises en relation avec le pourcentage d'alliage recoulé, ce qui appuie la nécessité d'ajout d'au moins 50% de métal neuf et d'un nettoyage performant des pièces avant recoulée, les auteurs recommandant également de ne pas aller au-delà de trois recoulées [51,134].

La **couleur** est un déterminant primordial dans le succès d'une restauration [55,56]. Une seule étude publiée en 2012 par Ylmaz *et al.* a été publiée à ce sujet et ne démontre aucune influence de la recoulée sur ce paramètre [140].

I.4.8.B Propriétés mécaniques

En ce qui concerne la **résistance à la rupture**, les valeurs diminuent avec les recoulées [125] dans une première étude quand une seconde n'indique aucune différence significative [27]. La **limite d'élasticité** diminue généralement avec les recoulées [27,29,] même si une étude présente quant à elle des valeurs augmentées sans aucun apport d'alliage neuf et en coulant successivement les alliages trois fois [125]. Le **module d'élasticité** reste généralement constant avec les recoulées et demeure dans les valeurs recommandées par l'ADA et les normes ISO (le module d'élasticité devant être supérieur à 150GPa [13])[2]. La **résistance à la traction** reste constante [29,103,125] même si deux études concluent à une diminution des valeurs [27,31]. La majorité des études montrent une diminution des valeurs de **dureté** [2,27,28,31,119] ou une évolution non significative [135] : il est intéressant de noter que la dureté retrouve les valeurs initiales lorsqu'un minimum de 25% d'alliage neuf est introduit à chaque recoulée [27].

Au total, les neuf publications retenues sur ce sujet démontrent des modifications sur le plan des propriétés mécaniques mais qui n'auraient pas ou peu d'influence finale sur le comportement en service de ces matériaux (Tableau I-4).

Remarque : les résultats concernant les effets des recoulées sur les propriétés mécaniques des alliages sont contradictoires, étant donné que les études publiées sur le sujet ne sont pas calibrées avec les mêmes alliages, mêmes proportions d'alliages neufs et mêmes techniques d'analyse. Toutefois, même lorsque des études sont similaires, les auteurs ne trouvent pas forcément des résultats identiques. Les conditions d'élaboration des échantillons étant rarement précisées, il s'agit peut-être là de la variable à étudier dans ces cas.

Tableau I-4. Évolution des propriétés mécaniques des alliages avec les recoulées.

Auteur	Propriété étudiée	Résultats
James [2]	Résistance à la traction	Pas de différence significative
	Module d'élasticité	Pas de différence significative
	Dureté	Diminution des valeurs pour l'alliage entièrement recoulé une fois
Nelson et al [29]	Résistance à la traction	Valeurs des générations 2, 4 et 9 inférieures aux recommandations de l'ADA (minimum de 6300 kg/cm²), les valeurs des autres générations restent supérieures et les moyennes restent dans les valeurs normales
	Limité d'élasticité	Valeurs des générations 5, 8, et 9 inférieures aux recommandations de l'ADA (minimum de 4200 kg/cm²) les valeurs des autres générations restent supérieures ; peu de variation entre la première et dernière recoulée
	Module d'élasticité	Valeur moyenne de toutes les générations supérieures aux valeurs données par l'ADA (1,54 × 10^6 kg/cm²)
	Pourcentage d'élongation	Pas de différence significative mais deux valeurs en dessous de la valeur donnée par l'ADA (1,54%)
	Microdureté	Valeurs comprises entre 335 et 390 HV (supérieures aux recommandations pour les alliages Ni-Cr-Mo), pas de différente significative entre les différentes générations d'alliages
Mirkovic [141]	Module d'élasticité	Diminution du module d'élasticité pour les alliages recoulés
Reisbick et al [125]	Allongement à la rupture	Diminution des valeurs pour les alliages recoulés
	Résistance à la traction	Pas de différence significative
	Limité d'élasticité	Diminution des valeurs pour les alliages recoulés
Peraire et al [135]	Microdureté	Pas de différence statistiquement significative dans le groupe des alliages Ni-Cr
Walczak et al [31]	Module d'élasticité	196 GPa
	Résistance à la traction	Valeurs inférieures pour les alliages recoulés
	Microdureté	• Valeurs supérieures à celles annoncées par le fabricant (375 HV10) • Augmentation des valeurs pour les alliages recoulés
Gupta et al [27]	Résistance à la traction	Diminution des valeurs pour les alliages recoulées
	Microdureté	Diminution puis augmentation en rajoutant de l'alliage neuf à l'alliage préalablement recoulé
	Limite d'élasticité	Diminution des valeurs pour les alliages recoulés
	Allongement à la rupture	Pas de différence statistiquement significative
Hesby et al [103]	Résistance à la traction	Pas de différence statistiquement significative
	Microdureté	Diminution des valeurs pour les alliages recoulés
Maksimovic [28]	Microdureté	Diminution légère de la macro dureté pour les alliages recoulés

I.4.8.C Propriétés biologiques

La recoulée d'alliage peut avoir un impact sur la cytotoxicité [142,143], notamment car les éléments relargués tels que Co, Ga, Ni, Cr ou encore Mo peuvent engendrer des relations enzymatiques favorisant la nécrose tissulaire [144].

La viabilité tissulaire à proximité d'alliages recoulés a été étudiée et la **cytotoxicité** augmente lorsque des alliages recoulés sont employés (alliage Ni-Cr) et alors que pour les alliages 100% neufs les pourcentages de cellules vivantes varient entre 60% et 62%, ils sont compris entre 47% et 53% lorsque l'alliage est recoulé avec un apport de 50% d'alliage neuf [129]. Au fur et à mesure des recoulées, les alliages Co-Cr semblent être plus sujets à la cytotoxicité que les alliages Ni-Cr [118]. Pour cette raison, certaines études recommandent de ne pas réutiliser d'alliage PB compte tenue de la potentielle cytotoxicité induite [45].

Les mesures électrochimiques démontrent une moins bonne **résistance à la corrosion** pour les alliages Ni-Cr au fur et à mesure des coulées successives même si les valeurs restent caractéristiques des matériaux hautement résistants à la corrosion [25]. Le faible impact des recoulées sur les valeurs du courant de corrosion ne contre-indique ainsi pas la recoulée d'alliages PB [26,126,145].

I.4.8.D Synthèse

Une synthèse concernant l'influence des recoulées sur les différentes propriétés des alliages est réalisée Tableau I-5. Au total, 57% des études démontrent que la recoulée est une technique valable, avec 40% des études se rapportant à l'étude des propriétés biologiques, 33% aux propriétés mécaniques, 18% à la liaison céramo-métallique, le reste étant partagé entre l'étude des propriétés microstructurales, de l'adaptation marginale, du traitement avant la recoulée des alliages, des propriétés de coulabilité ou encore de variation colorimétrique.

Tableau I-5. Synthèse des recommandations des études en fonction des paramètres étudiés. En rouge, les recoulées ne sont pas recommandées. En orange, elles sont tolérées à certaines conditions. En vert, les recoulées sont admises.

Auteur	Propriétés mécaniques	Propriétés biologiques	Interface métal-céramique	Autres paramètres
Agrawal [117]				
Al-Hiyasat [45]				
Atluri [101]				
Ameer [145]				
Augustin [25]				
Ayad [50]				
Ayad [146]				
Ayad [124]				
Bajoghli [137]				Adaptation marginale
Beer Lech[12]				
Cairovic [147]				
Cairovic [108]				
Gupta [27]	Au moins 50% d'apport d'alliage neuf			
Hesby [103]				
Hong [43]				
Horasawa [148]		4 recoulées maximum		
Imirzalioglu [52]				
James [2]				
Jochen [138]			Au moins 50% d'apport	
Khamis [128]				
Kul [120]				
Lin [121]				Pré-traitement
Liu [139]				
Loch [26]				
Lopes [116]				Adaptation marginale
Madani [104]				
Maksimovic [28]				
Meenakshi [107]				
Mirkovic [141]				
Nelson [29]				
Oyar [105]				
Ozdemir [126]				
Palaskar [78]				Coulabilité
Palaskar [127]				
Peraire [135]				
Presswood [131]				
Rasmussen [51]			Au moins 50% d'apport	
Reddy [129]				
Reisbick [125]				
Stefanovic [149]				
Sharma [150]				Coulabilité
Tuccillo [122]			Ajout d'alliage neuf	
Ucar [151]				
Vaillant [110]				Revue
Walczak [31]				
Walczak [30]				
Yavuz [40]				
Yilmaz [140]				Couleur
Wazzan [152]				

En se basant sur l'analyse de la littérature, **les conclusions de ce chapitre sont :**

→ L'usage courant proposant l'ajout de 50 % d'alliage neuf à chaque recoulée n'est pas scientifiquement validé.

→ La majorité des auteurs s'accorde à recommander un nombre maximum de quatre recoulées.

→ Aucun protocole clair n'a été établi concernant l'analyse des différents paramètres étudiés, ce qui limite fortement la comparaison et l'exploitation des données.

→ Aucun consensus n'a été trouvé au sein de la communauté scientifique concernant les possibilités de coulées successives.

C'est ainsi que nous avons établi **les objectifs de ce travail** :

→ Caractériser des alliages Co-Cr et Ni-Cr du point de vue microstructural, chimique, structural et mécanique.

→ Étudier les possibilités de recoulée en incluant des échantillons représentatifs de la majorité des combinaisons alliages neufs / alliages recoulés pouvant être employées en odontologie prothétique.

I.5 Bibliographie

1. Archien C, Cooman J de. Dictionnaire de prothèse odontologique. Paris: Éd. SNPMD; 2004.
2. James J, Julian J, Rahul J, Philip GB, Devassy JP, Reba PB. Effect of Recasting on Physical Properties of Base Metal Alloys: An In Vitro Study. J Int Soc Prev Community Dent. 2018 Oct;8(5):457–62.
3. Boitelle P, Mawussi B, Tapie L, Fromentin O. A systematic review of CAD/CAM fit restoration evaluations. J Oral Rehabil. 2014 Nov;41(11):853–74.
4. Kim K-B, Kim J-H, Kim W-C, Kim J-H. Three-Dimensional Evaluation of Gaps Associated with Fixed Dental Prostheses Fabricated with New Technologies. J Prosthet Dent. 2014 Dec;112(6):1432–6.
5. Zhou Y, Li N, Yan J, Zeng Q. Comparative analysis of the microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods. J Prosthet Dent. 2018 Oct;120(4):617–23.
6. Van Noort R. The future of dental devices is digital. Dental Materials. 2012 Jan;28(1):3–12.
7. Serra-Prat J, Cano-Batalla J, Cabratosa-Termes J, Figueras-Alvarez O. Adhesion of Dental Porcelain to Cast, Milled, and Laser-Sintered Cobalt-Chromium Alloys: Shear Bond Strength and Sensitivity to Thermocycling. J Prosthet Dent. 2014 Sep;112(3):600–5.
8. American Dental Association. Current Dental Terminology. 1991;1.
9. Akagi K, Okamoto Y, Matsuura T, Horibe T. Properties of test metal ceramic titanium alloys. J Prosthet Dent. 1992 Sep;68(3):462–7.
10. Classification system for cast alloys. Council on Dental Materials, Instruments, and Equipment. J Am Dent Assoc. 1984 Nov;109(5):766.
11. De March P. Etude métallographique et électrochimique des alliages et brasures utilisés en prothèse fixée dentaire céramo-métallique [Thèse de doctorat]. [France]: EMMA - Ecole Doctorale Energie - Mécanique - Matériaux; 2011.
12. Beer-Lech K, Palka K, Skic A, Surowska B, Golacki K. Effect of Recasted Material Addition on the Quality of Metal-Ceramic Bond: A Macro-, Micro-, and Nanostudy. Adv Mater Sci Eng. 2018;3271950.
13. ISO. ISO 22674-Médecine bucco-dentaire — Matériaux métalliques pour les restaurations fixes et amovibles et les appareillages. AFNOR; 2016.
14. Beaufils S, Daltin A-L, Millet P. Alliages non précieux (hors titane et ses alliages). Encyclopédie médico-chirurgicale. 2016 Dec 23;11(1):1–9.

15. Levi L, Barak S, Katz J. Allergic reactions associated with metal alloys in porcelain-fused-to-metal fixed prosthodontic devices-A systematic review. Quintessence International. 2012 Nov;43(10):871–7.
16. Vamnes JS, Lygre GB, Grönningsæter AG, Gjerdet NR. Four years of clinical experience with an adverse reaction unit for dental biomaterials. Community Dentistry & Oral Epidemiology. 2004 Apr;32(2):150–7.
17. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: A review. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2000 Feb;83(2):223–34.
18. Kim HR, Jang S-H, Kim YK, Son JS, Min BK, Kim K-H, et al. Microstructures and Mechanical Properties of Co-Cr Dental Alloys Fabricated by Three CAD/CAM-Based Processing Techniques. Materials. 2016 Jul;9(7):596.
19. Al Jabbari YS. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. J Adv Prosthodont. 2014;6(2):138–45.
20. Augustyn-Pieniążek J, Lukaszczyk A, Zapala R. Microstructure and Corrosion Resistance Characteristics of Cr-Co-Mo Alloys Designed for Prosthetic Materials. Archives of Metallurgy and Materials. 2013 Dec 1;58(4):1281–5.
21. Kurosu S, Nomura N, Chiba A. Effect of Sigma Phase in Co-29Cr-6Mo Alloy on Corrosion and Mechanical Properties. In: Chang YW, Kim NJ, Lee CS, editors. Advanced Materials and Processing. Durnten-Zurich: Trans Tech Publications Ltd; 2007. p. 777.
22. Meyer J, Degrange M. Alliages nickel-chrome et alliages cobalt-chrome pour la prothèse dentaire. 23-065-T-10. In: Encyclopédie Médico-Chirurgicale. 1992. p. 12. (Odontologie; vol. 2).
23. Kajihara M, Kikuchi M, Tanaka R. Calculation of the Equilibrium Phase-Diagram of the Ni-Cr-W Ternary-System. Tetsu To Hagane-J Iron Steel Inst Jpn. 1986 May;72(7):862–9.
24. Perricone MJ, Dupont JN. Effect of composition on the solidification behavior of several Ni-Cr-Mo and Fe-Ni-Cr-Mo alloys. Metall and Mat Trans A. 2006 Apr 1;37(4):1267–80.
25. Augustyn-Nadzieja J, Łukaszczyk A, Loch J. Effect of Remelting of the Ni-22Cr-9Mo Alloy on its Microstructural and Electrochemical Properties. Archives of Metallurgy and Materials. 2017;62(1):411–8.
26. Loch J, Krzykala A, Lukaszczyk A, Augustyn-Pieniazek J. Corrosion Resistance and Microstructure of Recasting Cobalt Alloys Used in Dental Prosthetics. Arch Foundry Eng. 2017 Jun;17(2):63–8.
27. Gupta S, Mehta AS. The effect of remelting various combinations of new and used cobalt-chromium alloy on the mechanical properties and microstructure of the alloy. Indian Journal of Dental Research. 2012;23(3):341–7.
28. Maksimovic VM, Stoiljkovic MM, Cairovic AD. Some consequences of repeated casting of Co-Cr dental alloy. J Serb Chem Soc. 2016;81(11):1307–19.

29. Nelson DR, Palik JF, Morris HF, Comella MC. Recasting a nickel-chromium alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1986 Jan;55(1):122–7.
30. Walczak M, Pienak D, M. Niewczas A. Effect of recasting on the useful properties CoCrMoW alloy. Maintenance and reliability. 2014;16(2):330–6.
31. Walczak M, Beer K, Surowska B, Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2012 Jun;12(2):171–7.
32. Szala M, Beer-Lech K, Gancarczyk K, Kilic OB, Pędrak P, Özer A, et al. Microstructural Characterisation of Co-Cr-Mo Casting Dental Alloys. Advances in Science and Technology Research Journal. 2017 Dec 5;11(4):76–82.
33. Lapcevic AR, Jevremovic DP, Puskar TM, Williams RJ, Eggbeer D. Comparative analysis of structure and hardness of cast and direct metal laser sintering produced Co-Cr alloys used for dental devices. Rapid Prototyping J. 2016;22(1):144–51.
34. Asgar K, Allan FC. Microstructure and physical properties of alloys for partial denture castings. J Dent Res. 1968;47(2):189–97.
35. Grégoire G, Grosgogeat B, Millet P, Rocher P. Alliages dentaires. Société Francophone des Biomatériaux Dentaires; 2010.
36. Han X, Sawada T, Schille C, Schweizer E, Scheideler L, Geis-Gerstorfer J, et al. Comparative Analysis of Mechanical Properties and Metal-Ceramic Bond Strength of Co-Cr Dental Alloy Fabricated by Different Manufacturing Processes. Materials. 2018 Oct;11(10):1801.
37. Mahiat Y. La matière apprivoisée. CRG. Paris: Editions CRG; 1998. 249 p.
38. Hamouda HB. Modélisation et simulation de la structure de solidification dans les superalliages base-nickel : application AM1 [Internet] [phdthesis]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris; 2012 [cited 2019 Mar 21]. Available from: https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-01202342/document
39. Shillingburg HT, Hobo S, Whitsett LD. Bases fondamentales de prothèse fixée. Paris: Ed. cdp; 1998.
40. Yavuz T. Effect of Surface Treatment on Elemental Composition of Recast NiCr Alloy. Materials Sciences and Applications. 2012;03(03):163–7.
41. Sims C, Stoloff N, Hagel W. Superalloys ii. 1987.
42. Amin BM, Aras MA, Chitre V. A comparative evaluation of the marginal accuracy of crowns fabricated from four commercially available provisional materials: An in vitro study. Contemporary Clinical Dentistry. 2015;6(2):161–5.
43. Hong JM, Razzoog ME, Lang BR. The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. J Prosthet Dent. 1988 Apr;59(4):420–5.
44. Yeo I-S, Yang J-H, Lee J-B. In vitro marginal fit of three all-ceramic crown systems. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2003 Nov;90(5):459–64.

45. Al-Hiyasat AS, Bashabsheh OM, Darmani H. An investigation of the cytotoxic effects of dental casting alloys. Int J Prosthodont. 2003;16(1):8–12.
46. Dezellus O. Synthesis, microstructure and properties of metal/metal or metal/ceramic interfaces [Habilitation à diriger des recherches]. Université Claude Bernard - Lyon I; 2010.
47. Goldberg M. Les alliages dentaires. Paris: Association Dentaire Française; 2004. 63 p. (Dossiers de l'ADF).
48. ISO. ISO 9693-1-Médecine bucco-dentaire - Essais de compatibilité - Partie 1: Systèmes métallo-céramiques. AFNOR; 2012.
49. McLean JW. The Science and Art of Dental Ceramics Volume 1: The Nature of Dental Ceramics and their Clinical Use. Berlin: Quintessenz Verlag; 2011.
50. Ayad MF. Compositional stability and marginal accuracy of complete cast crowns made with as-received and recast type III gold alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2002 Feb;87(2):162–6.
51. Rasmussen ST, Doukoudakis AA. The effect of using recast metal on the bond between porcelain and a gold-palladium alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1986 Apr;55(4):447–53.
52. Imirzalioglu P, Alaaddinoglu E, Yilmaz Z, Oduncuoglu B, Yilmaz B, Rosenstiel S. Influence of recasting different types of dental alloys on gingival fibroblast cytotoxicity. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2012 Jan;107(1):24–33.
53. ASUNAVICE KJ. Phillips science of dental materials. 11th ed. St Louis: Elsevier; 2003.
54. Farzin M, Giti R, Asalforush-Rezaiye A. The Effect of Multiple Firings on the Shear Bond Strength of Porcelain to a New Millable Alloy and a Conventional Casting Alloy. Materials. 2018 Apr;11(4):478.
55. Preston JD. Current status of shade selection and color matching. Quintessence Int. 1985 Jan;16(1):47–58.
56. Li X, Zhang P, Yang J, Guo T. Influence of particle size distribution of dental opacifier on the color of titanium opaque porcelain. Journal of Dentistry. 2011 Jul;39, Supplement 1:e45–50.
57. Nierlich J, Papageorgiou SN, Bourauel C, Hültenschmidt R, Bayer S, Stark H, et al. Corrosion behavior of dental alloys used for retention elements in prosthodontics. Eur J Oral Sci. 2016 Jun;124(3):287–94.
58. Thompson GA, Luo Q, Hefti A. Analysis of four dental alloys following torch/centrifugal and induction/ vacuum-pressure casting procedures. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2013 Dec;110(6):471–80.
59. Peraire M, Martinez-Gomis J, Anglada JM, Bizar J, Salsench J, Gil FJ. Effects of Recasting on the Chemical Composition, Microstructure, Microhardness, and Ion Release of 3 Dental Casting Alloys and Titanium. International Journal of Prosthodontics. 2007;20(3):286–8.

60. Wylie CM, Shelton RM, Fleming GJP, Davenport AJ. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. Dental Materials. 2007 Jun;23(6):714–23.
61. Cheylan J, Archien C. Biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques dentaires. Réal Clin. 2005;(16):169–86.
62. Joias RM, Tango RN, Junho de Araujo JE, Junho de Araujo MA, Ferreira Anzaloni Saavedra G de S, Paes-Junior TJ de A, et al. Shear bond strength of a ceramic to Co-Cr alloys. J Prosthet Dent. 2008 Jan;99(1):54–9.
63. Ucar Y, Brantley WA, Johnston WM, Dasgupta T. Mechanical Properties, Fracture Surface Characterization, and Microstructural Analysis of Six Noble Dental Casting Alloys. J Prosthet Dent. 2011 Jun;105(6):394–402.
64. ISO. ISO 22674-Médecine bucco-dentaire — Matériaux métalliques pour les restaurations fixes et amovibles et les appareillages. AFNOR; 2016.
65. Dharmar S, Rathnasamy RJ, Swaminathan TN. Radiographic and metallographic evaluation of porosity defects and grain structure of cast chromium cobalt removable partial dentures. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1993 Apr;69(4):369–73.
66. Zangeneh S, Lashgari HR, Roshani A. Microstructure and tribological characteristics of aged Co–28Cr–5Mo–0.3C alloy. Materials & Design. 2012 May;37:292–303.
67. Escobedo J, Méndez J, Cortés D, Gómez J, Méndez M, Mancha H. Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a CoCrMo alloy. Materials & Design. 1996;17(2):79–83.
68. Yamanaka K, Mori M, Chiba A. Effects of carbon concentration on microstructure and mechanical properties of as-cast nickel-free Co–28Cr–9W-based dental alloys. Materials Science and Engineering: C. 2014 Jul 1;40:127–34.
69. Dequatremare M, Devers T. Précis des matériaux: de la conception aux contrôles. Paris: Dunod; 2012.
70. Reuling N, Wisser W, Jung A, Denschlag HO. Release and detection of dental corrosion products in vivo: development of an experimental model in rabbits. J Biomed Mater Res. 1990 Aug;24(8):979–91.
71. Brune D. Mechanisms and kinetics of metal release from dental alloys. International Endodontic Journal. 2007 Sep 25;21(2):135–42.
72. Craig RG, Hanks CT. Cytotoxicity of Experimental Casting Alloys Evaluated by Cell Culture Tests. Journal of Dental Research. 1990 Aug;69(8):1539–42.
73. Wataha JC, Lockwood PE, Nelson SK, Bouillaguet S. Long-term cytotoxicity of dental casting alloys. Int J Prosthodont. 1999 Jun;12(3):242–8.
74. Geisgerstorfer J. In-Vitro Corrosion Measurements of Dental Alloys. J Dent. 1994 Aug;22(4):247–51.

75. Phillips RW, Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. Phillips' science of dental materials. St. Louis, Mo.: Elsevier/Saunders; 2013.
76. Grosgogeat B, Colon P. La corrosion. Société Francophone des Biomatériaux Dentaires; 2010.
77. Wataha JC, Lockwood PE. Release of elements from dental casting alloys into cell-culture medium over 10 months. Dent Mater. 1998 Mar;14(2):158–63.
78. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of Recasting of Nickel: Chromium Alloy on its Castability. Journal of Indian Prosthodontic Society. 2010 Sep;10(3):160–4.
79. Walton JN, Gardner FM, Agar JR. A survey of crown and fixed partial denture failures: length of service and reasons for replacement. J Prosthet Dent. 1986 Oct;56(4):416–21.
80. 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.
81. Sarantopoulos DM, Beck KA, Holsen R, Berzins DW. Corrosion of CoCr and NiCr dental alloys alloyed with palladium. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2011 Jan 1;105(1):35–43.
82. Schmidt R. Comportement des matériaux dans les milieux biologiques. 1ère. PPUR; 1999. 468 p. (Traité des matériaux; vol. 7).
83. Evans EJ, Thomas IT. The in vitro toxicity of cobalt-chrome-molybdenum alloy and its constituent metals. Biomaterials. 1986;7(1):25–9.
84. Craig RG, Hanks CT. Reaction of fibroblasts to various dental casting alloys. J Oral Pathol. 1988 Aug;17(7):341–7.
85. Viennot S, Dalard F, Lissac M, Grosgogeat B. Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations. Eur J Oral Sci. 2005 Feb;113(1):90–5.
86. Bezzon OL, de Mattos M da G, Ribeiro RF, Rollo JM. Effect of beryllium on the castability and resistance of ceramometal bonds in nickel-chromium alloys. J Prosthet Dent. 1998 Nov;80(5):570–4.
87. Virtanen S, Milosev I, Gomez-Barrena E, Trebse R, Salo J, Konttinen YT. Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. Acta Biomater. 2008 May;4(3):468–76.
88. Gourley JM. Current status of semi-precious and conventional gold alloys in restorative dentistry. Dent J. 1975 Aug;41(8):453–5.
89. Loch J, Łukaszczyk A, Augustyn-Pieniążek J, Krawiec H. Electrochemical Behaviour of Co-Cr and Ni-Cr Dental Alloys. Solid State Phenomena. 2015;227:451–4.
90. Sakaguchi RL, Powers JM. Craig's restorative dental materials. 12th ed. Philadelphia, PA: Elsevier/Mosby; 2012.

91. Bumgardner JD, Lucas LC. Surface analysis of nickel-chromium dental alloys. Dent Mater. 1993 Jul;9(4):252–9.
92. Zhou Y, Li N, Wang H, Yan J, Liu W, Xu S. Effects of the rare earth element lanthanum on the metal-ceramic bond strength of dental casting Co-Cr alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2019 Jan 16;
93. Revêtements compensateurs [Internet]. EM-Consulte. [cited 2013 Nov 6]. Available from: http://www.em-consulte.com/article/20459/revetements-compensateurs
94. Guyonnet JJ, Grégoire G, Champion S, Champion J, Joniot B. Notions fondamentales sur le travail des métaux [23-646-A-10]. In: Encyclopédie Médico-Chirurgicale [Internet]. 1992. (Odontologie). Available from: http://www.em.premium.com/article/20393
95. ISO. ISO 15912:2016-04. Médecine bucco-dentaire - Revêtements et matériaux pour modèles réfractaires. AFNOR; 2016.
96. Grosgogeat B, Balayre F, Malquarti G, Vincent B. Revêtements compensateurs. In: Encyclopédie Médico-Chirurgicale. 1996. (Odontologie; vol. 2).
97. Porojan L, Porojan S, Bortun C, Savencu C. Deffects in Dental Alloys Cast Single Tooth Restorations. Rev Chim. 2015 Feb;66(2):210–2.
98. Brugirard J, Guiraldenq P. Fonderie en pratique dentaire [23-646-C-10]. In: Encyclopédie Médico-Chirurgicale. 1989. (EMC - Odontologie).
99. Lesoult G, Rettenmayr M, Hillert M, Lesoult G. Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures. 1. éd. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes; 2010. 1073 p. (Traité des matériaux).
100. ISO. ISO 13485:2012 - Dispositifs médicaux - Systèmes de management de la qualité - Exigences à des fins réglementaires. AFNOR; 2012.
101. Atluri KR, Vallabhaneni TT, Tadi DP, Vadapalli SB, Tripuraneni SC, Averneni P. Comparative Evaluation of Metal-ceramic Bond Strengths of Nickel Chromium and Cobalt Chromium Alloys on Repeated Castings: An In vitro Study. Journal of International Oral Health. 2014;6(5):99–103.
102. Harcourt H. Remelting of cobalt-chromium alloys. Bristish Dental Journal. 1962;198–204.
103. Hesby DA, Kobes P, Garver DG, Pelleu Jr. GB. Physical properties of a repeatedly used nonprecious metal alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1980 Sep;44(3):291–3.
104. Madani AS, Rokni SR, Mohammadi A, Bahrami M. The Effect of Recasting on Bond Strength between Porcelain and Base-Metal Alloys. Journal of Prosthodontics. 2011 Apr;20(3):190–4.
105. Oyar P, Can G, Atakol O. Effects of environment on the release of Ni, Cr, Fe, and Co from new and recast Ni-Cr alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2014;112(1):64–9.

106. Henriques GEP, Consani S, Rollo JMD de A, Andrade e Silva F. Soldering and remelting influence on fatigue strength of cobalt-chromium alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1997 Aug;78(2):146–52.

107. Meenakshi T, Bharathi M, Komala J. Evaluation of the Effect of recasting Nickel-chromium Base Metal Alloy on the Metal-ceramic Bond Strength: An in vitro Study. J Contemp Dent Pract. 2017 Sep 1;18(9):837–41.

108. Čairović A, Maksimović V, Radović K, Đurišić S. The effect of recasting on biological properties of Ni-Cr dental alloy. Srpski arhiv za celokupno lekarstvo. 2016;144(11–12):574–9.

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

110. Vaillant-Corroy A-S, Corne P, De March P, Fleutot S, Cleymand F. Influence of recasting on the quality of dental alloys: A systematic review. J Prosthet Dent. 2015 Apr;114(2):205–11.

111. Green S, PT Higgins J. Preparing a Cochrane review [Internet]. Cochrane; Available from: http://handbook.cochrane.org

112. Lu Y, Chen W, Ke W, Wu S. Nickel-based (Ni-Cr and Ni-Cr-Be) alloys used in dental restorations may be a potential cause for immune-mediated hypersensitivity. Med Hypotheses. 2009 Nov;73(5):716–7.

113. Setcos JC, Babaei-Mahani A, Silvio LD, Mjör IA, Wilson NHF. The safety of nickel containing dental alloys. Dental Materials. 2006 Dec;22(12):1163–8.

114. Ayres RU. Metals recycling: economic and environmental implications. Resources, Conservation and Recycling. 1997 Nov;21(3):145–73.

115. Bauer J, Cella S, Pinto MM, Costa JF, Reis A, Loguercio AD. The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. Resources, Conservation and Recycling. 2010 Oct;54(12):1312–6.

116. Lopes MB, Consani S, Sinhoreti MAC, Correr-Sobrinho L. Influence of recasting palladium-silver alloy on the fit of crowns with different marginal configurations. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2005 Nov;94(5):430–4.

117. Agrawal A, Hashmi SW, Rao Y, Garg A. Evaluation of Surface Roughness and Tensile Strength of Base Metal Alloys Used for Crown and Bridge on Recasting (Recycling). J Clin Diagn Res. 2015;9(7):ZC01-04.

118. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2005 Feb;93(2):158–63.

119. Bauer J, Cella S, Pinto MM, Costa JF, Reis A, Loguercio AD. The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. Resources, Conservation and Recycling. 2010 Oct;54(12):1312–6.

120. Kul E, Aladag LI, Yesil Duymus Z. Comparison of the metal-ceramic bond after recasting and after laser sintering. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2015 Jul;114(1):109–13.

121. Lin H, Zhang H, Li X, Cheng H. Treatment of multiple ceramic alloys before recasting. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2013 Jul;110(1):29–40.
122. Tuccillo JJ, Lichtenberger H, Nielsen JP. Composition Stability of Gold Base Dental Alloys for Different Melting Techniques. Journal of Dental Research. 1974 Sep;53(5):1127–31.
123. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy. Dent Mater. 2004 May;20(4):352–7.
124. Ayad MF, Ayad GM. Corrosion Behavior of As-Received and Previously Cast Type III Gold Alloy. J Prosthodont. 2010 Apr;19(3):194–9.
125. Reisbick MH, Grantley WA. Mechanical Property and Microstructural Variations for Recast Low-Gold Alloy. International Journal of Prosthodontics. 1995 Aug 7;8(4):346–50.
126. Ozdemir S, Arikan A. Effects of recasting on the amount of corrosion products released from two Ni-Cr base metal alloys. Eur J Prosthodont Restor Dent. 1998 Dec;6(4):149–53.
127. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of recasting of nickel-chromium alloy on its porosity. Contemporary Clinical Dentistry. 2010 Oct;1(4):237–42.
128. Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. Int Dent J. 1995 Jun;45(3):209–17.
129. Reddy NR, Abraham AP, Murugesan K, Matsa V. An Invitro Analysis of Elemental Release and Cytotoxicity of Recast Nickel-Chromium Dental Casting Alloys. Journal of Indian Prosthodontic Society. 2011 Jun;11(2):106–12.
130. Ayad MF. Compositional stability and marginal accuracy of complete cast crowns made with as-received and recast type III gold alloy. J Prosthet Dent. 2002 Feb;87(2):162–6.
131. Presswood RG. Multiple recast of a nickel-chromium-beryllium alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1983 Aug;50(2):198–9.
132. Baum L. Textbook of operative dentistry. 3rd ed. Philadelphia: Saunders; 1995. 661 p.
133. Rosenstiel SF. Contemporary fixed prosthodontics. 4th ed. St. Louis, Mo: Mosby/Elsevier; 2006. 1130 p.
134. Papazoglou E, Brantley WA, Johnston WM, Carr AB. Effects of dental laboratory processing variables and in vitro testing medium on the porcelain adherence of high-palladium casting alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1998 May;79(5):514–9.
135. Peraire M, Martinez-Gomis J, Anglada JM, Bizar J, Salsench J, Gil FJ. Effects of Recasting on the Chemical Composition, Microstructure, Microhardness, and Ion Release of 3 Dental Casting Alloys and Titanium. International Journal of Prosthodontics. 2007 Jun 5;20(3):286–8.
136. Mosleh I, Abdul-Gabbar F, Farghaly A. Castability evaluation and effect of recasting of ceramo-metal alloys. Egypt Dent J. 1995 Oct;41(4):1357–62.

137. Bajoghli F, Nosouhian S, Badrian H, Goroohi H, Saberian A, Gadesi L. Effect of Base Metal Alloys Recasting on Marginal Integrity of Castable Crowns. Journal of Contemporary Dental Practice. 2013 Apr 3;14(2):255–8.

138. Jochen DG, Caputo AA, Matyas J. Reuse of silver-palladium ceramic metal. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1991 Apr;65(4):588–91.

139. Liu R, Johnston WM, Holloway JA, Brantley WA, Dasgupta T. The effect of metal recasting on porcelain-metal bonding: A force-to-failure study. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2010 Sep;104(3):165–72.

140. Yilmaz B, Ozcelik TB, Johnston WM, Kurtulmus-Yilmaz S, Company AM. Effect of alloy recasting on the color of opaque porcelain applied on different dental alloy systems. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2012 Dec;108(6):362–9.

141. Mirkovic N, Draganjac M, Statmenkovic D, Ristic L. Effect of recasting on the thickness of metal-ceramic interface of nickel-chromium and cobalt-chromium alloys. Vojnosanit Pregl. 2008 May;65(5):365–9.

142. Goehlich V, Marek M. Corrosion behavior of PdCu and PdCo alloys in synthetic saliva. Dental Materials. 1990 Apr;6(2):103–10.

143. Bumgardner JD, Lucas LC. Corrosion and cell culture evaluations of nickel-chromium dental casting alloys. J Appl Biomater. 1994;5(3):203–13.

144. Schedle A, Samorapoompichit P, Rausch-Fan XH, Franz A, Füreder W, Sperr WR, et al. Response of L-929 fibroblasts, human gingival fibroblasts, and human tissue mast cells to various metal cations. J Dent Res. 1995 Aug;74(8):1513–20.

145. Ameer MA, Khamis E, Al-Motlaq M. Electrochemical behaviour of recasting Ni–Cr and Co–Cr non-precious dental alloys. Corrosion Science. 2004;46(11):2825–36.

146. Ayad MF, Vermilyea SG, Rosenstiel SF. Corrosion behavior of as-received and previously cast high noble alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2008 Jul;100(1):34–40.

147. Cairovic A, Djordjevic I, Bulatovic M, Mojic M, Momcilovic M, Stosic-Grujicic S, et al. In vitro assessment of ni-cr and co-cr dental alloys upon recasting: cellular compatibility. Dig J Nanomater Biostruct. 2013 Jun;8(2):877-U461.

148. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver–palladium alloy. Dental Materials. 2004 May;20(4):352–7.

149. Stefanovic VB, Lazic ZR, Mirkovic NJ, Taso EE, Simeunovic NM, Nesic JZ. Edx Analysis of Metal-Ceramic Interfaces of Recasted Nickel-Chromium Dental Alloys. Hem Ind. 2018;72(3):149–56.

150. Sharma A, Rodrigues SJ, Shetty TB, Shenoy VK, Mundathaje M, Saldanha S. Evaluation of effect of recasting of nickel-chromium alloy on its castability using different investment materials: An in vitro study. Indian J Dent Res. 2016 Apr;27(2):190–4.

151. Ucar Y, Aksahin Z, Kurtoglu C. Metal Ceramic Bond After Multiple Castings of Base Metal Alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2009 Sep;102(3):165–71.
152. Wazzan A, A K, Al Hussaini I, Nazzawi A, A A. Bond compatibility of low-fusing porcelain to recast titanium. Pakistan Oral and Dental Journal. 2006;125–30.

II Matériels et méthodes

Ce travail porte sur des alliages PB Co-Cr et Ni-Cr destinés aux restaurations céramo-métalliques. L'objectif de ce travail est dans un premier temps d'élaborer des échantillons représentatifs de la majorité des combinaisons alliages neufs / alliages recoulés pouvant être employées. Ces échantillons seront ensuite caractérisés et l'étude des possibilités de recoulée sera réalisée.

II.1 Alliages étudiés

Deux types d'alliages ont été étudiés : un alliage Co-Cr (de nom commercial Colado CC®) et un alliage Ni-Cr (de nom commercial Colado NC®), mis à disposition par la société Ivoclar Vivadent® (Ivoclar-Vivadent, Schaam, Lichtenstein). Les compositions données par le fabricant sont indiquées dans les Tableau II-1 et Tableau II-2 (aucune marge d'erreur communiquée). Ces alliages sont certifiés Identalloy, CE 0123 et sont conformes aux normes ISO 22674, 10271 et 9693 [1–3].

Tableau II-1. Composition de l'alliage Co-Cr étudié (donnée par le fabricant (% massique)).

Élément	Co	Cr	Mo	W	Ga	Nb	Fe	B	Si
% massique	59,0	25,5	5,5	5,0	3,2	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0

Tableau II-2. Composition de l'alliage Ni-Cr étudié (donnée par le fabricant (% massique)).

Élément	Ni	Cr	W	Si	Al	Mo	La
% massique	65,6	20,1	7,1	3,3	2,4	1,3	<1,0

La première analyse réalisée sera l'étude des compositions chimiques données par le fabricant.

II.2 Réalisation des échantillons

Des maquettes en cire synthétique, de mêmes dimensions que les futurs échantillons métalliques (10x5x1mm^3), sont conçues et usinées par Fabrication Assistée par Ordinateur (FAO) (machine à usiner Opéra system pro-expert 5, Euromax) (Figure II-1).

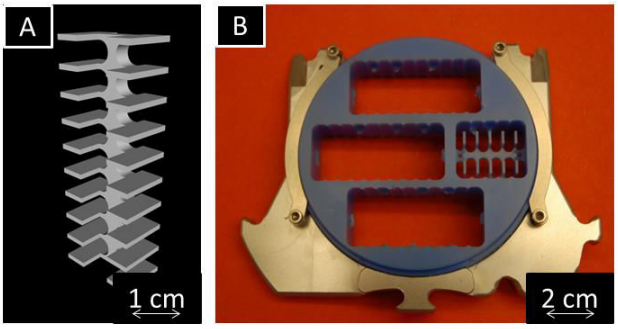


Figure II-1. Réalisation des maquettes en cire. A. Capture d'écran du fichier .stl de conception des échantillons. B. Disque de cire synthétique usiné.

Dix pièces de cire, de dimension 10x5x1mm^3, sont raccordées à un râteau et à une tige de coulée en cire. L'ensemble est placé dans un cylindre investi de revêtement (Castorit® All Speed, Dentaurum®). Le préchauffage ainsi que la calcination de la pièce sont réalisés dans un four de chauffe à une température de 800°C (Programix 100,Ugin Dentaire, France). La fusion est réalisée dans un creuset à induction, à une température comprise entre 1450 et 1500°C pour les alliages Co-Cr et à une température comprise entre 1390 et 1445°C pour les alliages Ni-Cr. La coulée est obtenue par force centrifuge constante (fronde Neutor Digital multi hertz, Manfrédi, France). Après coulée, un ensemble contenant la masselotte, le râteau et les échantillons est obtenu (Figure II-2, A). Cet ensemble est sablé à l'alumine (Al_2O_3, 50 µm) conformément à la norme FEPA 42-1:2006 (Sableuse Vario Jet Automatic, Renfert, Allemagne) et les échantillons sont ensuite séparés des tiges de coulée à l'aide d'un disque monté sur pièce à mains. Les pièces dites brutes de coulée sont ainsi obtenues (Figure II-2, B).

Pour tous les échantillons suivants, les mêmes méthodes sont utilisées systématiquement. Seules varient les proportions massiques d'alliage d'apport.

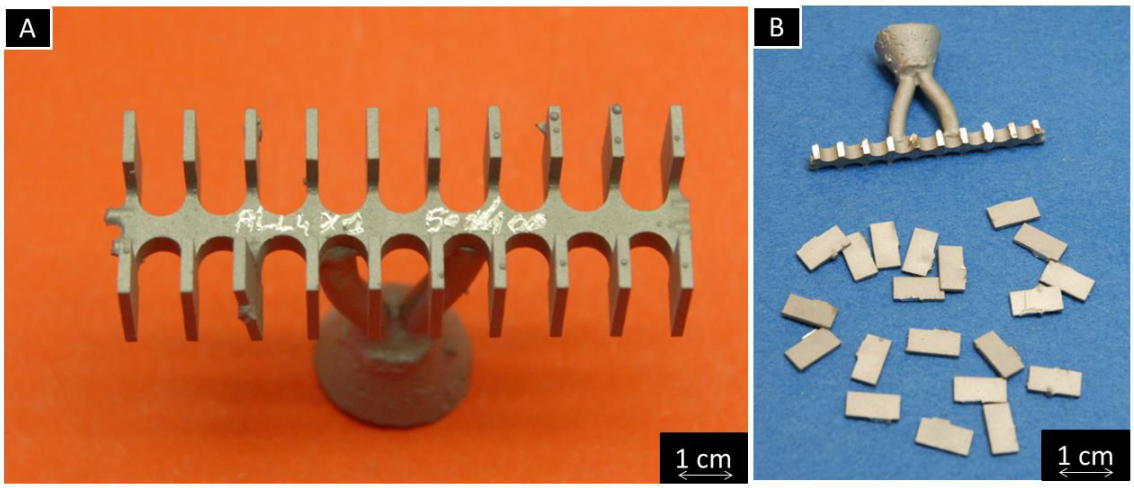


Figure II-2. Réalisation des échantillons. A. Pièces coulées encore attachées à la masselotte par les tiges de coulée. B Échantillons séparés prêts pour le polissage.

Afin d'étudier l'influence des coulées successives et pour être le plus exhaustif possible compte tenu de l'analyse de la littérature, 17 types d'échantillons sont réalisés pour chaque alliage (Co-Cr et Ni-Cr) : un échantillon d'alliage neuf et 16 échantillons constitués d'un mélange d'alliage neuf (0, 25, 50, ou 75% en masse) et recoulé (1, 2, 3 ou 4 fois). Pour chaque type d'échantillon, 10 pièces ont été coulées. Aucun traitement thermique n'a été réalisé sur les échantillons afin de les observer bruts de coulée [4]. Ces paramètres ont été définis par les résultats issus de l'analyse de la littérature décrite au chapitre précédent [5].

Avant de procéder à la recoulée des alliages pour la réalisation des échantillons, le traitement choisi est basé sur les travaux d'Al- Hiysiat *et al.* qui ont étudié les différents traitements possibles avant recoulée d'alliages dentaires [6]. Une air-abrasion (jet abrasif de poudre fine d'alumine et d'eau) est réalisée avec des particules de 250 µm d'Al_2O_3 à 2 mm de distance de l'échantillon durant 1 minute avec une pression de 6 atm. Les échantillons sont ensuite polis puis rincés à l'eau distillée. Ils sont ensuite maintenus durant 2 minutes dans un bain à ultrasons contenant de l'éthanol, avant un dernier rinçage à l'eau distillée.

Les Figure II-3 et Figure II-4 synthétisent les différents lots d'échantillons.
Les Tableau II-3 et Tableau II-4 synthétisent les dénominations données aux échantillons.

Figure II-3. Lots d'échantillons issus de l'alliage Co-Cr.

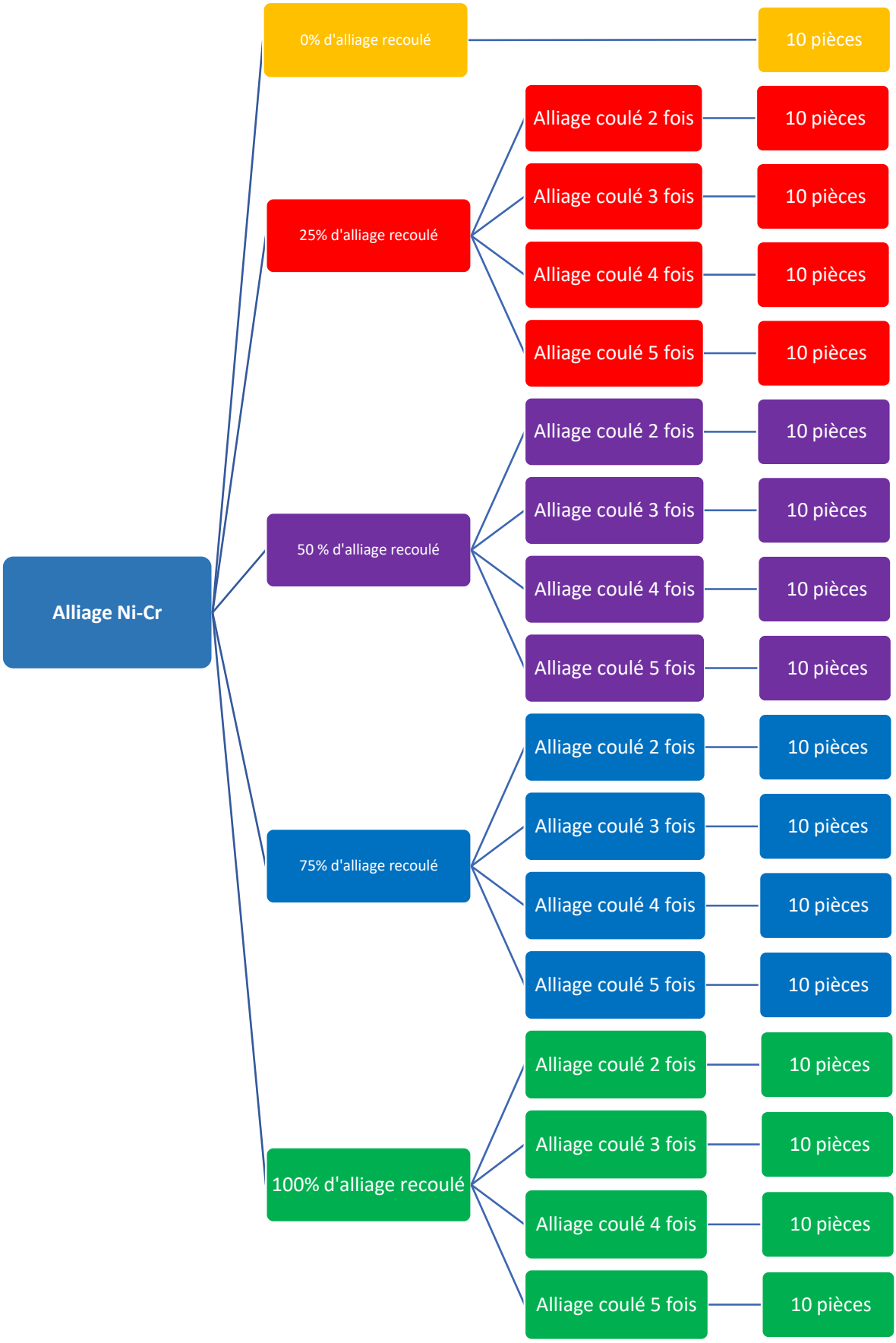


Figure II-4. Lots d'échantillons issus de l'alliage Ni-Cr.

La **notation des échantillons** est :

$$(\alpha \mathrm{Cr})_{p}^{n}$$

où **α** correspond à Co pour l'alliage base Cobalt et à Ni pour l'alliage base Nickel, **n** au nombre de coulées subies par la proportion d'alliage recoulé, et **p** à la proportion massique d'alliage recoulé. Les valeurs noires ne varient pas : Cr correspondant à l'abréviation du Chrome contenu dans l'échantillon.

Si l'on prend un exemple, avec $(\mathrm{CoCr})_{25}^{3}$: il s'agit d'un échantillon de **Cobalt**-Chrome, dans les proportions suivantes : **25**% d'alliage coulé **3** fois et par déduction 75% d'alliage neuf.

Tableau II-3. Dénomination des échantillons de l'alliage Colado CC®.

Nom de l'échantillon	Proportion massique en alliage neuf (%)	Proportion massique en alliage recoulé (%)	Nombre de coulée(s) subie(s) par l'alliage recoulé
$(\mathrm{CoCr})_{0}^{1}$	100	0	1
$(\mathrm{CoCr})_{25}^{2}$	75	25	2
$(\mathrm{CoCr})_{50}^{2}$	50	50	2
$(\mathrm{CoCr})_{75}^{2}$	25	75	2
$(\mathrm{CoCr})_{100}^{2}$	0	100	2
$(\mathrm{CoCr})_{25}^{3}$	75	25	3
$(\mathrm{CoCr})_{50}^{3}$	50	50	3
$(\mathrm{CoCr})_{75}^{3}$	25	75	3
$(\mathrm{CoCr})_{100}^{3}$	0	100	3
$(\mathrm{CoCr})_{25}^{4}$	75	25	4
$(\mathrm{CoCr})_{50}^{4}$	50	50	4
$(\mathrm{CoCr})_{75}^{4}$	25	75	4
$(\mathrm{CoCr})_{100}^{4}$	0	100	4
$(\mathrm{CoCr})_{25}^{5}$	75	25	5
$(\mathrm{CoCr})_{50}^{5}$	50	50	5
$(\mathrm{CoCr})_{75}^{5}$	25	75	5
$(\mathrm{CoCr})_{100}^{5}$	0	100	5

Tableau II-4. Dénomination des échantillons de l'alliage Colado NC®.

Nom de l'échantillon	Proportion massique en alliage neuf	Proportion massique en alliage recoulé	Nombre de coulée(s) subie(s) par l'alliage recoulé
$(NiCr)_0^1$	100	0	1
$(NiCr)_{25}^2$	75	25	2
$(NiCr)_{50}^2$	50	50	2
$(NiCr)_{75}^2$	25	75	2
$(NiCr)_{100}^2$	0	100	2
$(NiCr)_{25}^3$	75	25	3
$(NiCr)_{50}^3$	50	50	3
$(NiCr)_{75}^3$	25	75	3
$(NiCr)_{100}^3$	0	100	3
$(NiCr)_{25}^4$	75	25	4
$(NiCr)_{50}^4$	50	50	4
$(NiCr)_{75}^4$	25	75	4
$(NiCr)_{100}^4$	0	100	4
$(NiCr)_{25}^5$	75	25	5
$(NiCr)_{50}^5$	50	50	5
$(NiCr)_{75}^5$	25	75	5
$(NiCr)_{100}^5$	0	100	5

II.3 Méthodes d'analyse des échantillons

II.3.1 Analyse thermique différentielle

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un échantillon témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié. Avec la différence de température observée entre l'échantillon et la référence, un graphique représentant cette différence en fonction de la température de l'échantillon peut être tracé. Le graphique obtenu est appelé courbe thermique différentielle.

Des mesures en ATD ont été réalisées sur un appareil SETARAM ATD SETSYS 1750 pour chaque alliage sur les échantillons bruts de coulée afin d'étudier l'évolution potentielle des températures caractéristiques de transformation, ainsi que celles des éventuels changements de phase. Une portion d'environ 20mg d'échantillon a été découpée pour chaque alliage afin de procéder à ces essais. Ils ont été réalisés sous balayage d'hélium (gaz neutre) pour éviter toute réaction éventuelle avec l'échantillon (oxydation et/ou niturations) après plusieurs cycles alternant mise

sous vide primaire et remise à la pression atmosphérique. Après quelques cycles d'essai, aucun phénomène d'oxydation du matériau n'est mis en évidence. Lors de la montée en température, l'échantillon est maintenu à 200°C durant une dizaine de minutes (palier de dégazage) pendant lesquelles l'enceinte contenant l'échantillon et la référence est à nouveau soumise à un pompage primaire, avant mise en place du balayage sous flux d'hélium. Ces multiples opérations permettent de se débarrasser des différents composés organiques pouvant être présents, comme des résidus d'alcool ou de graisse.

L'analyse des thermogrammes obtenus a été réalisée sur le modèle des méthodes décrites dans la littérature [7–9]. L'intervalle de température bornant les pics exothermiques ou endothermiques correspond à **l'intervalle de transformation**. Les températures de début et de fin de transformation correspondent aux points de décrochement et de raccordement entre la courbe enregistrée pendant l'essai et la ligne de base qui serait obtenue en l'absence de transformation. Seules les courbes de chauffe ont été utilisées pour déterminer les températures de changement de phase : on s'affranchit ainsi du phénomène de surfusion ainsi que du refroidissement non linéaire de l'échantillon. Les essais ont été réalisés à trois vitesses différentes : 10, 20 et 30 $K.min^{-1}$ afin de pouvoir ensuite extrapoler les résultats à vitesse nulle, et ainsi disposer des valeurs à l'équilibre. Plus la vitesse est basse, plus la résolution sera haute.

II.3.2 Caractérisation métallurgique

Les échantillons ont été enrobés à chaud dans de la résine acrylique de polyméthyl méthacrylate comprenant de la poudre de cuivre (LaboPress-3, Struers) pour i) faciliter les étapes de polissage ii) positionner l'échantillon plus facilement sur les portes échantillons et iii) optimiser les observations MEB.

Un polissage mécanique a ensuite été réalisé selon le protocole suivant sur une machine à polir (LaboPol-5, Struers™, Champigny sur Marne, France) avec du papier au carbure de silicium (SiC) à granulométrie décroissante : grades successivement utilisés : 80 → 120 → 320 → 500 → 800 → 1200 → 2400 → 4000 µm. Le polissage est poursuivi à la pâte diamantée 3 µm puis 1 µm jusqu'à l'obtention d'un poli miroir. Un polissage mécano-chimique final est ensuite réalisé à la silice colloïdale 0,03 µm puis 0,01 µm (OP-S, Struers™, Champigny sur Marne, France). Entre chaque étape de polissage, les échantillons sont nettoyés dans un bain à ultrasons (contenant de l'éthanol) durant 5 min et observés en microscopie optique afin de s'assurer de l'absence de rayure. Enfin, juste avant l'observation, la surface polie des échantillons est nettoyée à l'éthanol puis à l'air comprimé afin d'éliminer toute poussière potentielle apparue dans l'intervalle.

II.3.2.A Analyse de la microstructure

L'analyse de la **taille des grains** nécessite une attaque acide à l'eau régale (60 mL d'acide chlorhydrique + 20 mL d'acide nitrique) durant 30 à 45 secondes. L'analyse a ensuite été conduite manuellement avec un microscope optique (Axioplan 2 imaging, Zeiss, Marly le Roi, France). Cette analyse a été faite en se référant à la norme ISO 643 décrivant cette technique [10]. Pour chaque échantillon observé, 5 images ont été réalisées et les tailles des grains (lorsqu'ils étaient visibles entièrement) ont été mesurées sur chaque image.

Pour une caractérisation microstructurale plus précise ainsi que la caractérisation chimique, un autre lot d'échantillons est analysé avec un microscope électronique à balayage (MEB) Quanta™ 650FEG (FEI™, Oregon, États-Unis) équipé de détecteurs d'électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE). La tension d'accélération du faisceau utilisée dans cette étude varie de 20 à 30 kV. La taille du spot du faisceau a été choisie à 5 nm pour obtenir une meilleure résolution. Les deux modes de fonctionnement principaux d'imagerie sont utilisés : BSE et SE.

Le mode BSE permet de visualiser les **différentes phases en présence**. Macroscopiquement, une phase est une zone homogène d'un système, elle est physiquement séparable (Figure II-5).

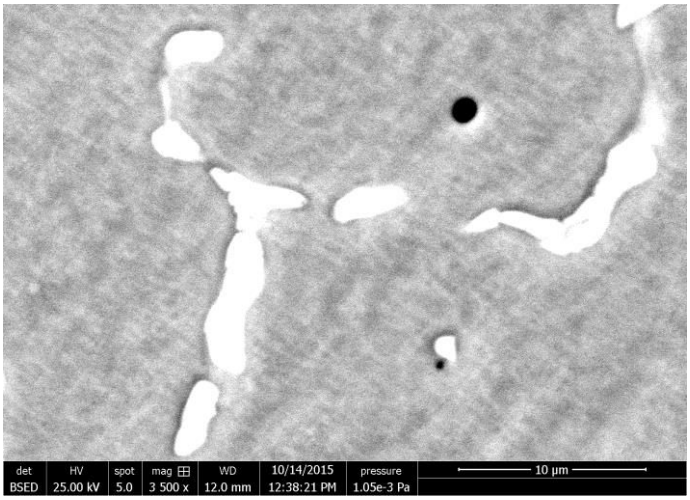


Figure II-5. Cliché(BSE) utilisé pour caractériser la microstructure (échantillon$(CoCr)_{75}^{4}$).

Le mode SE permet d'obtenir une bonne représentation de la surface de l'échantillon. L'intensité des électrons secondaires dépend essentiellement de l'angle d'incidence local. L'information est essentiellement topographique. Un logiciel d'analyse d'images en libre accès, Image J [11], a été utilisé afin de caractériser la **microstructure**. Cinq images au même grandissement (x500) ont été réalisées pour chaque échantillon. Elles sont utilisées pour quantifier le **pourcentage de porosité** : pour chaque échantillon, 4 clichés MEB représentatifs (SE) ont été choisis et analysés. Le **diamètre moyen des porosités** a été calculé pour chaque échantillon. La **fraction surfacique des phases principales** et **secondaires** a aussi été quantifiée : pour chaque échantillon, 4 clichés MEB représentatifs (SE) ont été choisis analysés. Des analyses d'images ont également été réalisées afin de mesurer **l'espacement primaire et secondaire des dendrites** (notés respectivement λ1 et λ2, Figure II-6). Pour ce faire, pour chaque échantillon, une moyenne de mesures (faites à la main) a été réalisée pour chaque échantillon sur l'ensemble des dendrites visibles sur deux clichés MEB représentatifs.

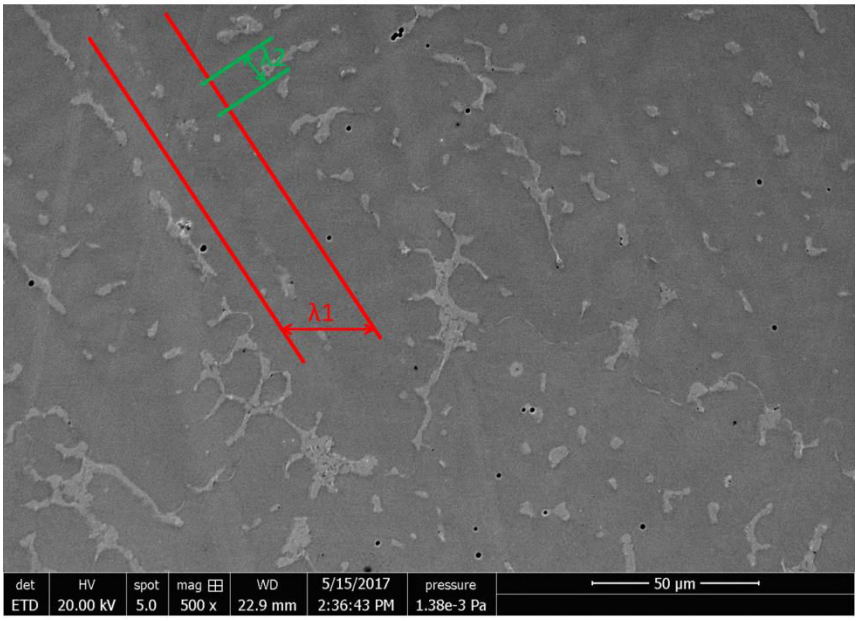


Figure II-6. Cliché(SE) utilisé pour le calcul des espacements primaire et secondaire des dendrites (échantillon $(CoCr)^{4}_{75}$).

Afin de comparer les tailles de grains, le pourcentage de porosité, la fraction surfacique des phases secondaires et l'espacement inter bras dendritiques, des **analyses statistiques qualitatives** ont été réalisées. Elles ont été menées à l'aide du logiciel GraphPad ™ Prism7 (GraphPad ™, Californie, États-Unis) à l'aide de tests non paramétriques de Mann-Whitney comparer les groupes d'échantillons deux à deux. La probabilité $p < 0,05$ a été considérée comme significative.

II.3.2.B Cartographie X

La cartographie X permet une acquisition point par point selon une matrice, où est ensuite reportée, sous forme de niveaux de couleurs attribuées à chaque élément, l'intensité de la raie mesurée pendant un temps donné. Une **cartographie de la répartition des éléments** est ainsi obtenue. Pour chaque échantillon préparé, une cartographie de chaque élément a été réalisée à grandissement constant, avec une tension d'accélération des électrons de 25kV durant 2 heures. L'intensité d'une couleur indique la quantité relative de l'élément.

II.3.2.C Spectrométrie à dispersion d'énergie

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) couplée au MEB permet la **détermination de la composition chimique** de la surface examinée. Il s'agit d'une technique semi-quantitative. Le détecteur employé permet de tracer un spectre représentant l'intensité des raies en fonction de leur énergie d'émission. Son exploitation permet d'évaluer la composition chimique de surface du matériau. Les photons X sont émis à une longueur caractéristique de l'atome par cascade électronique : lorsqu'un électron primaire vient éjecter un électron d'un niveau de cœur du matériau, un électron d'un niveau supérieur vient combler la lacune électronique par désexcitation. Ce phénomène étant probabiliste, il dépend du numéro atomique de l'atome (plus il est faible et plus la probabilité d'émission d'un photon X est faible). Pour cette raison, la quantification des éléments légers ($Z < 11$) est moins précise que pour des éléments plus lourds. Elle est impossible pour les éléments H et He.

Pour chaque échantillon, différentes mesures ont été réalisées grâce au détecteur EDS. Un premier spectre est réalisé afin d'avoir une vision globale de l'alliage, le temps d'acquisition étant fixé à 60 secondes. 20 analyses ponctuelles réparties aléatoirement sur toute la surface de l'échantillon sont ensuite réalisées permettant de calculer la **composition moyenne** en différents éléments. Ces résultats sont comparés avec les valeurs données par le fabricant.

Des analyses ponctuelles sont enfin réalisées pour **quantifier chimiquement chaque phase visualisée** sur l'alliage. Cette analyse a été conduite avec une tension d'accélération de l'ordre de 25 kV et une taille de spot de 5 nm.

II.3.2.D Pourcentages de porosité

Les calculs de **pourcentages de porosité** ont été réalisés grâce à un logiciel d'analyse d'images en libre accès, Image J [11]. Les images issues de l'observation MEB en mode électrons secondaires sont d'abord intégrées dans le logiciel, puis séparées par canaux (rouge, vert ou bleu) afin de garder celle présentant le meilleur contraste. La luminosité et le contraste sont ajustés de manière à obtenir une image de bonne qualité, c'est-à-dire contrastant les défauts à analyser. Un seuillage est ensuite réalisé pour s'assurer de prendre en compte la totalité des défauts : le seuil correspond à une valeur de niveau de gris susceptible de séparer l'image en deux composantes (objets et fond). On obtient ainsi une simplification de l'image en image binaire. L'analyse peut alors être lancée, le résultat apparaissant sous la forme d'un dessin comptabilisant les porosités à analyser associé à un tableau de résultats mentionnant les paramètres prédéfinis pour chaque particule. Afin de quantifier efficacement les porosités pour chaque échantillon, quatre clichés (SE) représentatifs à faible grandissement ont été réalisés puis analysés. Le **diamètre moyen des porosités** a ensuite été calculé pour chaque échantillon.

II.3.3 Diffraction des rayons X

Le principe de la diffraction des rayons X est rappelé en annexe. L'objectif de cette caractérisation est de différencier et caractériser **les différentes phases** en présence dans les échantillons.
Les diffractogrammes des échantillons ont été réalisés sur un appareil de diffraction en configuration θ-2θ (modèle D8 Discover, Brukers™, Wissembourg, France) dont la source de rayonnement X utilisée est du cobalt. Un filtre K_β est positionné afin de s'affranchir de ce rayonnement. Compte tenu de la grande taille de grains, la surface a été balayée en réalisant une moyenne de 35 diffractogrammes par échantillon afin de déceler toutes les raies de diffraction possibles. Chaque diffractogramme a ensuite été analysé afin de ne garder que ceux présentant des raies spécifiques.
Le même protocole a été employé pour les échantillons coulés 1, 2, 3, 4 et 5 fois.
Les diffractogrammes sont présentés en considérant l'intensité (nombre de coups) reçue par le détecteur en fonction de l'angle 2θ (exprimé en degrés). Les **diffractogrammes** ainsi obtenus sont analysés en les comparant avec les diffractogrammes issus de bases de données disponibles et accessibles via le logiciel Diffrac.EVA (Bruker™, Massachussets, États-Unis) [12]. Les **phases identifiées** ont été dessinées avec le logiciel Diamond (Crystal Impact™, Bonn, Allemagne).

II.3.4 Mesures de dureté

Le principe de ces mesures est rappelé en annexe.

Des mesures de **micro-dureté** ont été réalisées avec un micro-duromètre (MXT50, Matsuzawa, Akita, Japon) sur les échantillons polis miroir et nettoyés comme vu précédemment. L'appareil est configuré pour réaliser un essai de dureté par pénétration de type Vickers. La mise au point est réalisée grâce au contrôle sur le moniteur. L'étalonnage est effectué sur un échantillon de dureté connue. Des mesures de **macro-dureté** ont également été réalisées avec un macro-duromètre sur les mêmes échantillons repolis.
Pour les mesures de micro-dureté, 10 mesures ont été réalisées pour chaque échantillon, avec des charges de 100gf (HV1) et de 300gf (HV3), la moyenne et les écarts types ont ensuite été calculés.
Pour les mesures de macro-dureté, 10 mesures ont été réalisées pour chaque échantillon, avec une charge à HV10 appliquée durant 15 secondes, la moyenne et les écarts types ont ensuite été calculés.

Afin de comparer les mesures de dureté, des **analyses statistiques qualitatives** ont été réalisées. Elles ont été menées à l'aide du logiciel GraphPad ™ Prsim7 (GraphPad ™, Californie, États-Unis) à l'aide de tests non paramétriques de Mann-Whitney comparer les groupes d'échantillons deux à deux. La probabilité $p < 0,05$ a été considérée comme significative.

II.3.5 Caractérisation par indentation instrumentée

Le principe de l'essai est rappelé en annexe.

II.3.5.A Dispositif expérimental

Un nano-indenteur a été utilisé (NHT, CSM Instruments, Graz, Autriche). La visualisation de la surface est réalisée grâce à un microscope optique muni de deux objectifs (grossissement X50 et X100) et permet de i. déterminer la zone à indenter ii. d'observer et mesurer l'empreinte d'indentation. Une table de positionnement assure le déplacement de l'échantillon du microscope à l'indenteur. Un ordinateur assure la gestion de chaque élément, coordonne l'ensemble et enregistre la force de déplacement pendant tout le cycle d'indentation : charge, maintien, décharge. Le nano indenteur autorise des forces appliquées de 0,1 à 100 mN. La calibration de l'indenteur est réalisée en utilisant un échantillon parfaitement connu (valeurs du coefficient de Poisson et module d'élasticité).

La norme NF en ISO 14577-1 précise la manière de réaliser ces essais de pénétration instrumentée [13]. L'échantillon doit être poli comme décrit précédemment. Il est en effet primordial que la surface de la base de l'échantillon soit parfaitement polie et plane et repose entièrement en contact avec le porte-échantillon. Compte tenu de la sensibilité au déplacement de l'appareil d'indentation instrumentée, il faut garantir la stabilité de l'échantillon lors de l'application de la charge pour obtenir des résultats exacts. Après avoir placé chaque nouvel échantillon sur le porte-échantillon, un étalonnage permettant de détecter la surface est réalisé (cette étape permet d'indiquer la position de la surface de l'échantillon à la machine).

L'indenteur Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire et d'angle au sommet 65,03°) a été choisi car les échantillons sont massifs. Il a la particularité d'avoir la même fonction d'aire qu'un indenteur Vickers (même relation entre l'aire de contact projetée et la profondeur de contact).

Le cycle imposé consiste pour chaque échantillon en une charge constate de 150 mN avec un palier de maintien de 10s (Figure II-7). Les vitesses de charge et de décharge sont fixées à 300 nm/min.

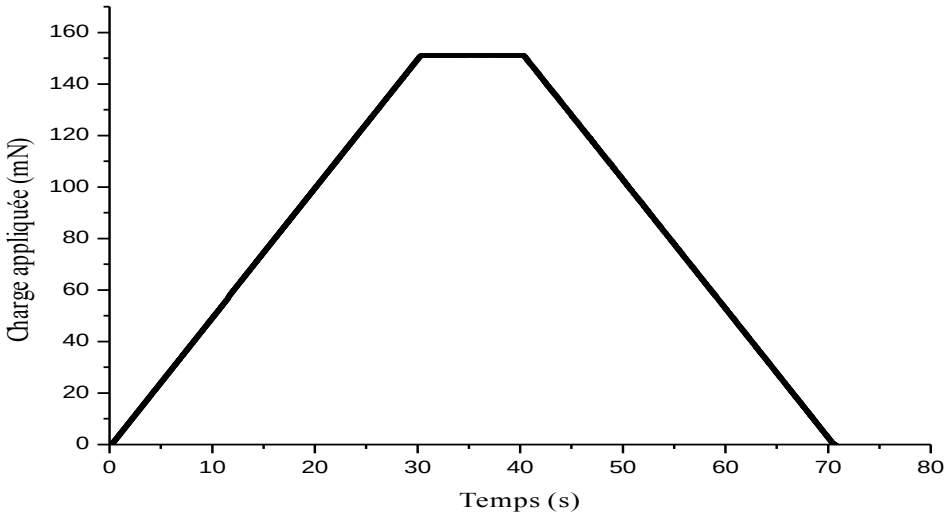


Figure II-7. Cycle de l'essai en indentation instrumentée.

Pour chaque échantillon testé, une matrice simple (trois indentations en X et trois indentations en Y, avec un pas de 0,5 micron) a été réalisée afin de garantir la fiabilité des résultats. Compte tenu des forces et des déplacements appliqués, le niveau sonore de la pièce doit être limité et l'appareil doit être installé sur un système qui amortit les basses fréquences (plaque de marbre).

Les données brutes sont ainsi obtenues en force F et en déplacement h. Pour obtenir la profondeur de pénétration h, il est nécessaire d'identifier manuellement le point initial de contact entre l'indenteur et le matériau : il s'agit du point où la pente de la courbe change, ce qui correspond à la montée en charge. Après essai, une courbe charge-pénétration (ou courbe d'indentation) est tracée. Un exemple est présenté sur la Figure II-8.

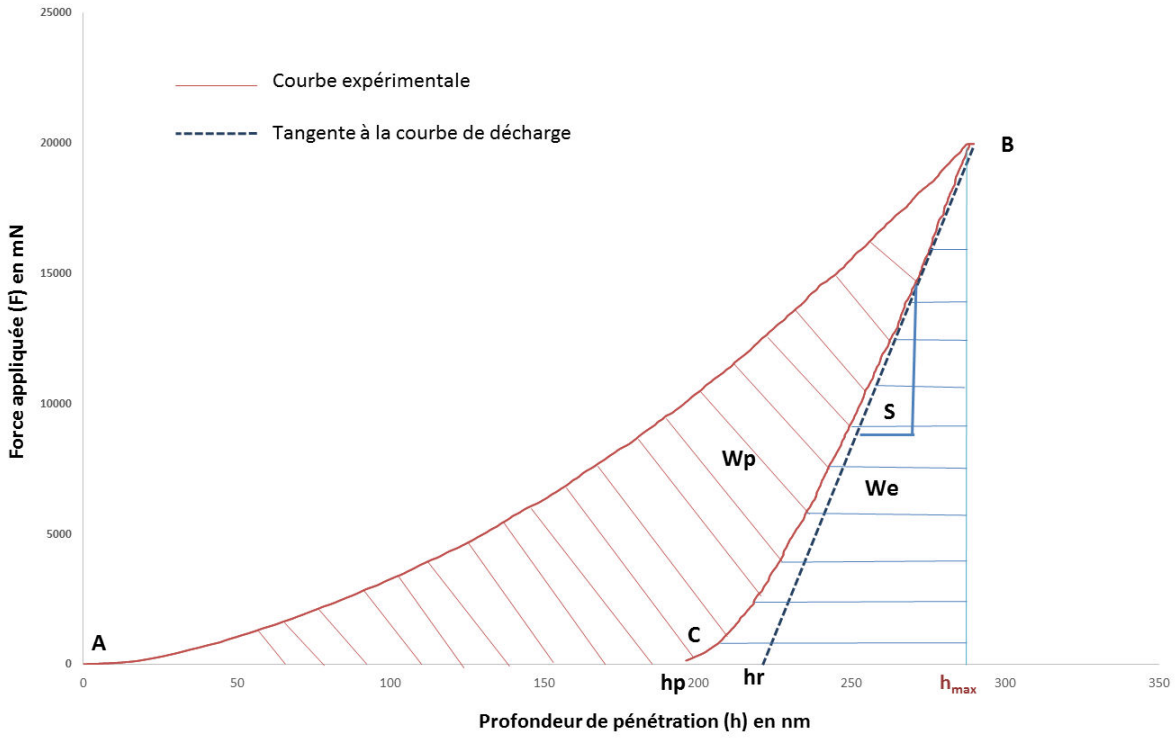


Figure II-8. Courbe force-pénétration obtenue par un essai d'indentation instrumentée. La partie (AB) correspond à la charge et la partie (BC) correspond à la décharge.

Cette courbe possède deux parties distinctes : la première partie (allant du point A au point B) est la courbe de charge correspondant à la pénétration de l'indenteur. La deuxième partie (allant du point B au point C) représente la courbe à la décharge. Elle correspond au retrait de l'indenteur. Au point C, h_p (pour « permanent depth ») représente la **profondeur de l'empreinte résiduelle** dans l'échantillon. Le **déplacement maximal** h_{max} est lu sur la courbe. En traçant la tangente à la courbe de décharge et en considérant l'intersection de cette tangente avec l'axe des abscisses, la hauteur de contact h_r est déterminée, correspondant à l'enfoncement.

À partir de la tangente à la courbe de décharge, la **rigidité de contact** S entre l'indenteur et l'échantillon peut être déterminée car le contact entre l'indenteur et l'échantillon est considéré comme purement élastique lors de la décharge. La méthode s'appuie sur la théorie de Hertz[14] reprise par Bulychev[15] et ensuite développée par Sneddon[16]. Elle prévoit que la pente peut s'écrire en fonction de l'aire de contact et du module réduit sous la forme :

$$S = \left(\frac{dF}{dh}\right) \Big| \; h=h_{max} \qquad (1)$$

Il faut ensuite décorreler de la relaxation ayant lieu sous l'empreinte la hauteur provenant de la relaxation de surface, c'est-à-dire qu'il faut déterminer la profondeur sous contact, ou profondeur vraie h_c à charge maximale. La hauteur de contact h_c est définie par l'équation suivante [17] :

$$h_c = h_{max} - h_s \; avec \; h_s = \varepsilon \frac{F_{max}}{S} \tag{2}$$

Avec ε un facteur lié à la géométrie de l'indenteur, ε=0,75 pour un indenteur Berkovich. La définition de la hauteur de contact selon Oliver et Pharr est illustrée sur la Figure II-9.

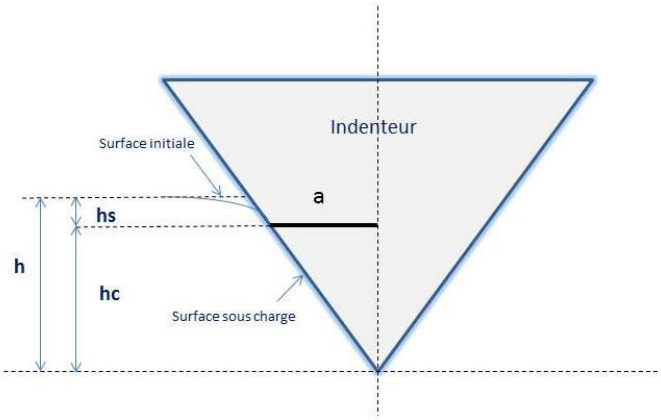


Figure II-9 : Représentation schématique de la hauteur de contact selon le modèle d'Oliver et Pharr. La pénétration de l'indenteur h comprend la profondeur de contact h_c, entre l'indenteur et l'échantillon, et d'autre part, l'enfoncement h_s causé par le déplacement élastique à l'extérieur du contact [18,19].

Pour relier la hauteur de contact h_c à l'aire de contact projetée, Oliver et Pharr proposent d'utiliser une fonction d'aire pour tenir compte de l'imperfection géométrique à l'extrémité de la pointe. La relation est la suivante [18,19] :

$$A_c = 24{,}5h_c^2 \tag{3}$$

Il est ensuite possible d'extraire le **module d'élasticité réduit de contact** entre l'indenteur et l'échantillon E'_c* à partir des données issues de la courbe de décharge car le retrait de l'indenteur est conditionné par le retour élastique dû à l'élasticité du matériau[18,20,21]En supposant que le début de la courbe de décharge est dominé par l'élasticité du matériau, nous pouvons calculer, [18,20,21] :

$$E'c = \frac{S}{2} * \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \tag{4}$$

Cette expression est obtenue à partir des équations de Sneddon qui a calculé les expressions de la force et de la pénétration d'indenteurs coniques, sphériques et cylindriques [16]. Pharr a montré que l'équation précédente est utilisable pour tout indenteur axisymétrique [19].

Étant donné que E' dépend de l'élasticité de l'échantillon et de l'indenteur, le **module d'élasticité** E du matériau peut être écrit à partir de la relation suivante [22] :

$$\frac{1}{E'_c} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu_s^2}{E} \quad (5)$$

Avec les indices i et s faisant référence aux caractéristiques de l'indenteur (i) et de l'échantillon (s, pour « sample »). Ici l'indenteur est en diamant avec un coefficient de Poisson de 0,07 et un module d'élasticité de 1140 GPa. Le coefficient de Poisson de l'échantillon est de 0,30.

La **dureté** peut être obtenue de la courbe d'indentation. La dureté au sens d'Oliver et Pharr prend en compte les déformations élastiques et plastiques et tient donc plus d'une pression élastoplastique moyenne du contact d'indentation que de la dureté macroscopique classique. La dureté d'indentation H s'écrit :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \quad (6)$$

Les enregistrements des courbes de mise en charge et décharge permettent aussi de déterminer l'énergie dépensée au cours de l'essai pour déformer de façon élastique et de façon plastique en mesurant les aires indiquées. L'**énergie libérée lors du retour élastique du matériau** W_e correspond à l'aire sous la courbe de déchargement. L'**énergie liée à la déformation plastique du matériau** W_p correspond à l'aire entre les courbes de chargement et de déchargement. Enfin, l'**énergie totale** W_t mise en jeu pendant le test d'indentation correspond à la somme de W_p et W_e.

Le **coefficient de dissipation plastique** K_d, correspondant à la participation de l'énergie plastique à l'énergie totale est calculé tel que :

$$K_{dp} = \frac{W_p}{W_p + W_e} \quad (7)$$

Le **coefficient de dissipation élastique** K_e, correspondant à la participation de l'énergie élastique à l'énergie totale est calculé tel que :

$$K_{de} = \frac{W_e}{W_p + W_e} \quad (8)$$

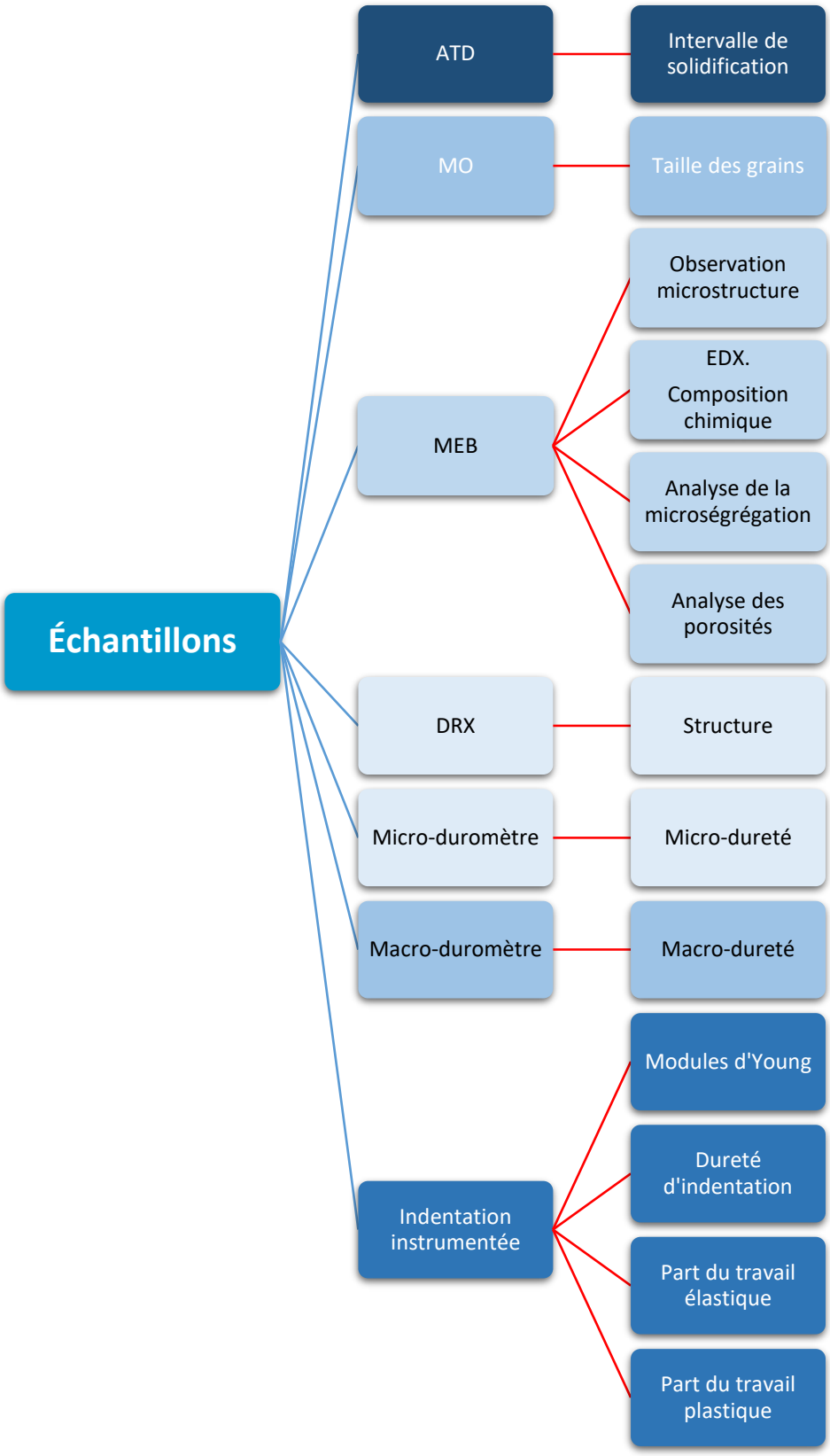
Les différentes abréviations de cette section sont rappelées dans le tableau ci-dessous (Tableau II-5).

Tableau II-5. Abréviations de la partie indentation instrumentée.

A_c	Aire de contact sous charge projetée
E	Module d'élasticité
E'_c	Module d'élasticité réduit de contact
F	Force appliquée
H	Dureté
h	Déplacement de l'indenteur
h_c	Profondeur de contact
h_{max}	Déplacement maximal de l'indenteur
h_p	Profondeur permanente de l'indenteur
h_r	Hauteur de contact, ou profondeur plastique, déterminée par le contact entre la ligne de base et la tangente à la pente de décharge
h_s	Déplacement causé par le déplacement élastique
K_{de}	Coefficient de dissipation élastique
K_{dp}	Coefficient de dissipation plastique
S	Rigidité de contact entre indenteur et échantillon
W_e	Énergie libérée lors du retour élastique = aire sous la courbe de décharge
W_p	Énergie libérée lors du retour plastique = aire entre les courbes de charge et de décharge
W_t	Énergie totale

Afin de comparer les mesures de modules d'élasticité et de dureté, des **analyses statistiques qualitatives** ont été réalisées. Elles ont été menées à l'aide du logiciel GraphPad ™ Prsim7 (GraphPad ™, Californie, États-Unis) à l'aide de tests non paramétriques de Mann-Whitney comparer les groupes d'échantillons deux à deux. La probabilité $p < 0,05$ a été considérée comme significative.

II.3.6 Synthèse graphique des méthodes d'analyse employées



II.4 Bibliographie

1. ISO. ISO 9693-1-Médecine bucco-dentaire - Essais de compatibilité - Partie 1: Systèmes métallo-céramiques. AFNOR; 2012.

2. ISO. ISO 22674-Médecine bucco-dentaire — Matériaux métalliques pour les restaurations fixes et amovibles et les appareillages. AFNOR; 2016.

3. ISO. ISO 10271:2011. Médecine bucco-dentaire -Méthodes d'essai de corrosion des matériaux métalliques. AFNOR; 2011.

4. Asgar K, Allan FC. Microstructure and physical properties of alloys for partial denture castings. J Dent Res. 1968;47(2):189–97.

5. Vaillant-Corroy A-S, Corne P, De March P, Fleutot S, Cleymand F. Influence of recasting on the quality of dental alloys: A systematic review. J Prosthet Dent. 2015 Apr;114(2):205–11.

6. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2005 Feb;93(2):158–63.

7. Zollinger J. Influence de l'oxygène sur le comportement à la solidification d'aluminiures de titane binaires et alliés au niobium basés sur le composé intermétallique [gamma]-TiAI. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL; 2008.

8. Shull RD, Joshi A. Thermal analysis in metallurgy. The Minerals, Metals & Materials Society; 1992.

9. Boettinger WJ, Kattner UR. On differential thermal analyzer curves for the melting and freezing of alloys. Metall and Mat Trans A. 2002 Jun 1;33(6):1779–94.

10. ISO. ISO 643 Détermination micrographique de la grosseur de grain apparente. ICS : 77.040.99. AFNOR; 2013.

11. Ledru Y, Piquet R, Michel L, Schmidt F, Bernhart G. Quantification 2-D et 3-D de la porosité par analyse d'images dans les matériaux composites stratifiés aéronautiques = 2-D and 3-D void quantification with analyses in aeronautic composite laminates. In: LAMON PO et J, editor. Toulouse, France: AMAC; 2009. p. 11 p.

12. DIFFRAC.SUITE EVA Service & Support - X-ray diffraction [Internet]. Bruker.com. Available from: https://www.bruker.com

13. ISO. ISO 14577-1:2015. Matériaux métalliques - Essai de pénétration instrumenté pour la détermination de la dureté et de paramètres des matériaux - Partie 1: Méthode d'essai. AFNOR; 2015.

14. Hertz H. On the contact of elastic solids. Hertz's Miscellaneous Papers. 1991;5:156–71.

15. Bulychev SI, Alekhin VP, Shorshorov MK, Ternovkii G. Determining Young modulus frome the indenter penetration diagram, english translation of Zavodskaya Laboratoriya. 1975;41:1409–12.

16. Sneddon IN. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. International Journal of Engineering Science. 1965 May;3(1):47–57.

17. Fischer-Cripps A. Nanoindentation. Springer-Verlag New York. New York, NY: Springer New York; 2011. 282 p. (Mechanical Engineering Series; vol. 1).

18. Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. Journal of Materials Research. 1992 Jun;7(06):1564–83.

19. Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. Journal of Materials Research. 2004;19(1):3–20.

20. Loubet J, Georges J, Meille G. Vickers Indentation Curves of Elastoplastic Materials. In: Blau P, Lawn B, editors. Microindentation Techniques in Materials Science and Engineering. 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959: ASTM International; 1985. p. 72–89.

21. Doerner MF, Nix WD. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. Journal of Materials Research. 1986 Aug;1(04):601–9.

22. Timošenko SP, Goodier JN. Theory of elasticity. 3rd ed. Auckland: McGraw-Hill; 2004. 567 p. (Engineering societies monographs).

III Caractérisation de l’alliage Co-Cr (Colado CC®)

III.1 Analyse thermique différentielle

Les températures de transformation de phases ont été déduites des thermogrammes obtenus en analyse thermique différentielle (ATD, Figure III-1). T_s et T_l représentent sur le graphique respectivement les températures de solidus et liquidus. T_1 correspond à un changement dans la pente, ce qui indique une transformation péritectique : la phase solide se transforme en une phase solide et une phase liquide de compositions définies [1]. T_2 correspond à la fin des transformations ayant lieu durant ce premier pic. Le grand pic entre T_2 et T_l correspond à la fusion de la majorité de la phase principale de cet alliage.

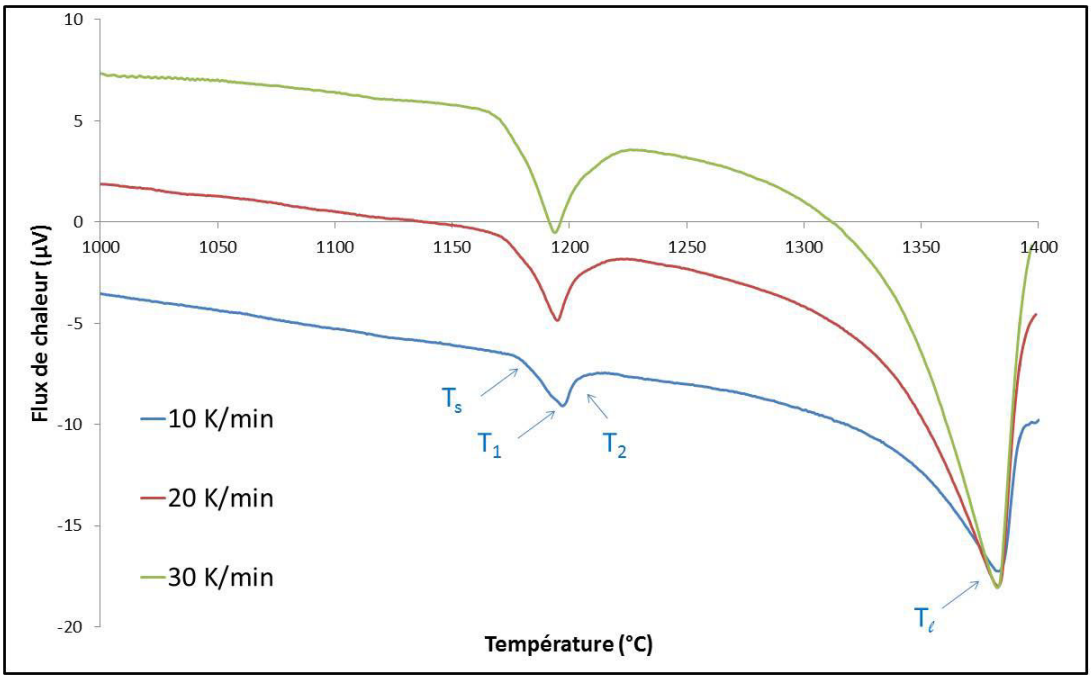


Figure III-1. Courbes ATD obtenues à différentes températures pour l'alliage $(CoCr)_0^1$.

Toutes les températures ont été déterminées aux trois vitesses étudiées (10, 20 et 30 K/min) et ont été extrapolées à 0K/min pour obtenir des valeurs à un quasi équilibre. Les données sont synthétisées dans le Tableau III-1, où ΔT_0 correspond à l'intervalle de fusion ou de solidification de l'alliage. Cet alliage montre un grand intervalle de solidification de 218°C, avec des températures de solidus et liquidus de respectivement 1168°C et 1386°C.

Selon la norme ISO 22674, pour un alliage dont la température de solidus est inférieure ou égale à 1 200 °C, les températures de solidus et de liquidus ne doivent pas s'écarter de plus de ± 20 °C de la valeur indiquée dans la documentation accompagnant l'emballage. Dans notre cas, l'alliage respecte bien cette recommandation, car les valeurs indiquées dans la documentation sont l'intervalle 1175-1385°C. D'autre part, les recoulées (2e et 3e courbe) n'ont pas affecté les températures de solidus et liquidus.

Aucune transformation de phase n'a été décelée en dessous de 1000°C. Etant donné la faible masse de l'échantillon (≤20mg), il est possible que des transformations à faible enthalpie n'aient pas été détectées.

Tableau III-1. Températures de solidus, liquidus, et intervalle de solidification déterminés par ATD à différentes vitesse de chauffe. Les données à 0 K/min ont été extrapolées à vitesse nulle.

Température de chauffe (K/min)	T_S (°C)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	T_L (°C)	ΔT_0 (°C)
30	1167	1184	1208	1392	225
20	1170	1185	1208	1390	220
10	1166	1187	1205	1388	222
0	1168	1188	1204	1386	218

Ce qu'il faut retenir :

→ Les valeurs calculées sont en parfaite conformité avec les exigences de la coulée et l'ensemble du processus de réalisation prothétique. En effet, il est nécessaire que la température de fusion des alliages destinés à être chauffés dans un second temps (cuisson de la céramique cosmétique) soit supérieure à celle de la céramique qui sera utilisée par la suite (aux alentours de 950°C).
Les températures atteintes pour la suite du protocole ne dépassant jamais les 950°C, les valeurs expérimentales sont en adéquation avec les normes.

→ Les valeurs déterminées par ATD confirment les températures indiquées par l'industriel quant à la réalisation de la coulée de l'alliage.

III.2 Caractérisation microstructurale

III.2.1 Observation en MEB de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

Les images obtenues en microscopie optique permettent de visualiser une microstructure intragranulaire dendritique (Figure III-2).

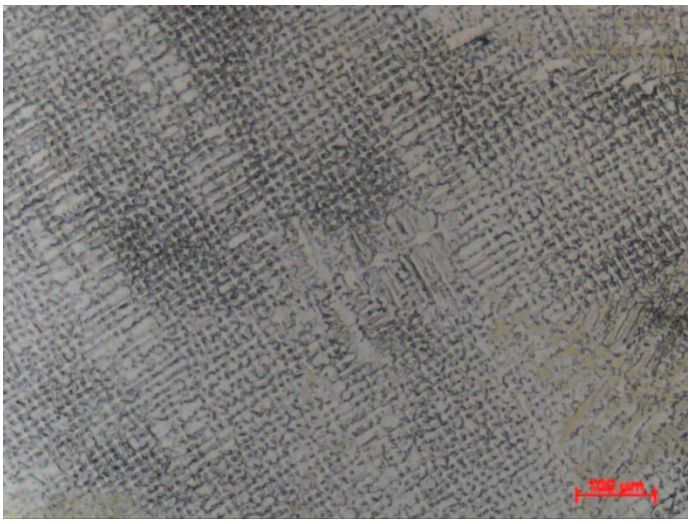


Figure III-2. Image en microscopie optique démontrant une microstructure périodique, échantillon $(CoCr)_0^1$.

Selon la norme ISO 643, la taille de grain est mise en évidence par l'examen micrographique d'une section polie de l'échantillon [2]. L'analyse des images obtenues met ainsi en évidence une **taille de grain** importante, allant de 1052 à 2279 µm, donnant une moyenne de 1989 ±474 µm , ce qui est concordant avec le refroidissement lent de l'échantillon une fois coulé (un exemple d'image analysée est donnée sur la Figure III-3).

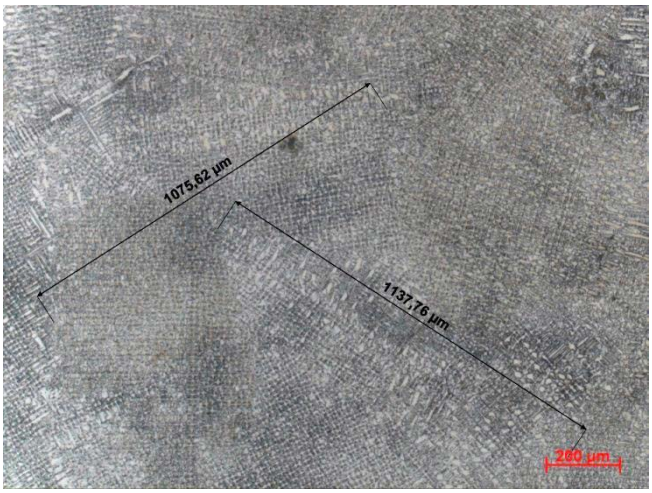


Figure III-3. Image type analysée pour la quantification de la taille de grains, échantillon $(CoCr)_0^1$.

La Figure III-4 (images A à D) montre des images en microscopie éléctronique à balayage en mode BSE de la microstructure de l'alliage $(CoCr)_0^1$ à différentes échelles : les parties A et B révèlent une microstructure comprenant une zone majoritaire de couleur gris foncée et des zones plus claires semblant minoritaires.

Les images C et D révèlent des variations au sein des zones claires : le chiffre 1 indique une zone de couleur blanche brillante. Le chiffre 2 indique une zone gris clair, le chiffre 3 une zone gris plus clair, et une dernière zone dénommée 4. La zone 4 a une morphologie eutectoïde [3] .

Comme décrit au cours du premier chapitre, la microstructure observée n'est pas celle attendue d'après le diagramme de phase ternaire CoCrMo (chapitre I) qui ne montrait qu'une seule phase en présence suivant la composition chimique indiquée par le fabricant. Les éléments d'addition jouent ainsi certainement un rôle important dans la solidification de cet alliage.

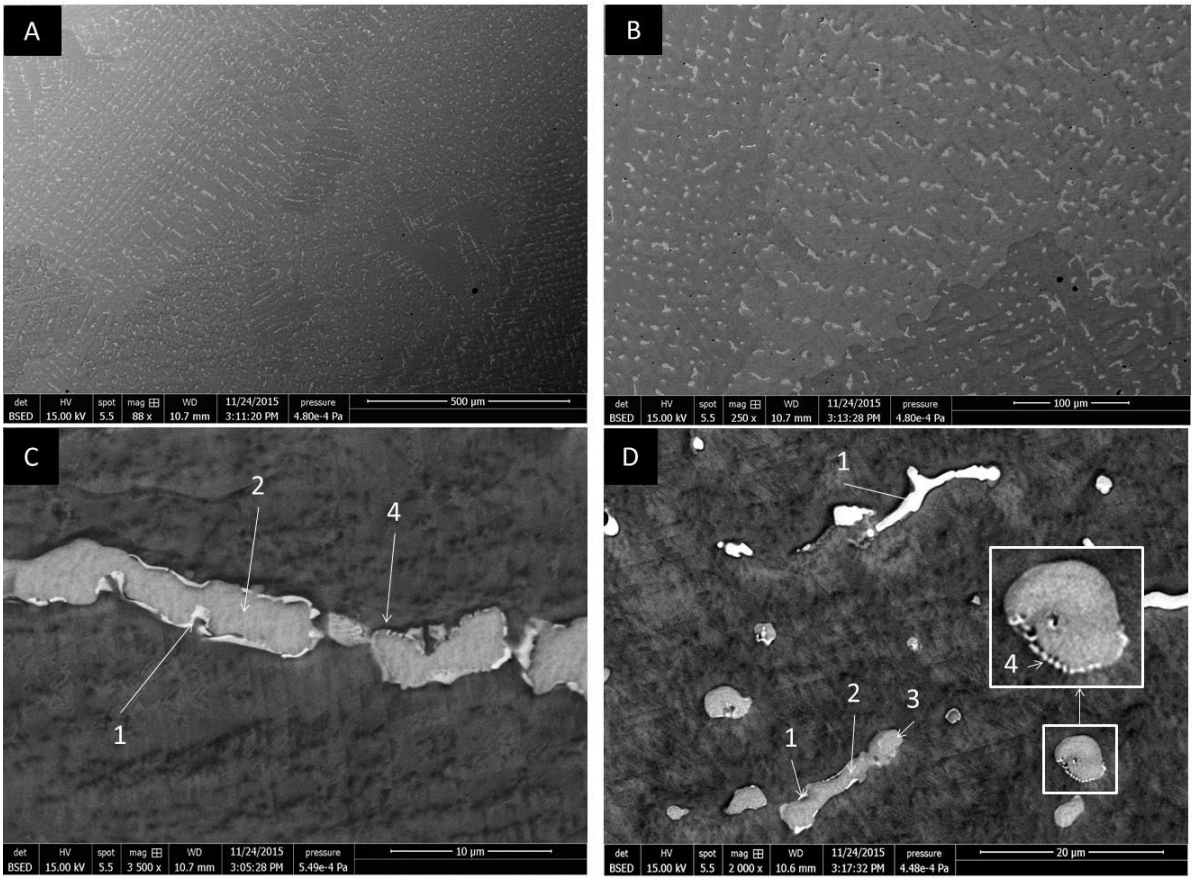


Figure III-4. A à D. Images MEB en BSE des microstructures de l'alliage 100% neuf à différents grossissements. A et B. Microstructure présentant une matrice noire et des zones blanches. C et D. Les chiffres correspondent aux 4 phases secondaires observées : une première zone dénommée 1 qui est de couleur blanche, une deuxième zone dénommée 2 qui est de couleur gris clair, une troisième zone dénommée 3 qui est de couleur gris plus clair, et une dernière zone dénommée 4 qui semble être un eutectique.

Dans le cas de structures dendritiques bien formées (ce qui est la cas ici), les distances interdendritiques sont mesurées perpendiculairement aux branches [3]. Les images décrites précédemment (BSE) ont ainsi permis de mesurer les **espacements interdendritiques**.
Pour l'échantillon$(CoCr)_0^1$, les espacements interdendritiques primaires présentent une moyenne de 27 ± 8 µm et les espacements interdendritiques secondaires ont une moyenne de 11 ± 3 µm.

Les images obtenues en MEB (grâce au détecteur SE) ont permis de quantifier **la fraction surfacique moyenne de phases secondaires**.
Elle est calculée pour l'échantillon $(CoCr)_0^1$ à 11,1 ± 3,8 %.

La présence de **porosités sphériques** (Figure III-5) est caractérisée sur l'échantillon $(CoCr)_0^1$: elles ont un diamètre moyen 1,3 ± 0,3 µm (4 clichés représentatifs analysés). Le pourcentage de porosité calculé est de 0,030 ± 0,002 % pour l'échantillon$(CoCr)_0^1$.

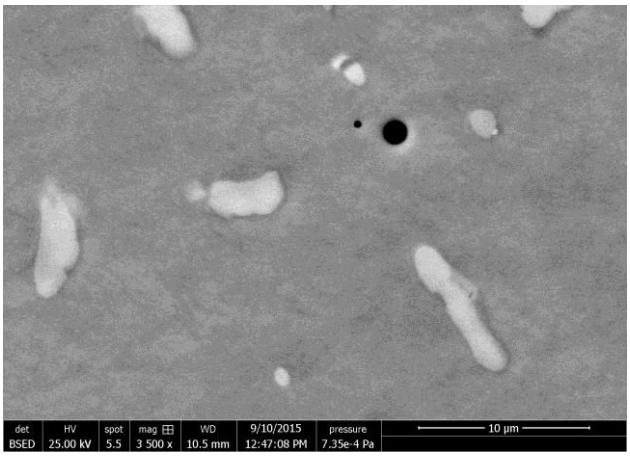


Figure III-5. Porosités présentes dans l'échantillon $(CoCr)_0^1$

Interprétation

La microstructure observée correspond à une microstructure dendritique [4–7]. L' observation de plusieurs phases est cohérente avec l'analyse de la littérature même si peu d'articles relatent un nombre de phases supérieur à trois, ce qui est pré-supposé par notre analyse [6–10]. La large taille de grains observée dans nos échantillons est corrélée par la littérature, même si les études ne donnent pas de valeurs chiffrées [5].

Si l'on se réfère aux thermogrammes tracés grâce à l'ATD à 30K/min (Figure III-6), on observe au cours du refroidissement que l'alliage en fusion refroidit de plus de 100°C avant que le solide ne se forme, ce qui signifie que les germes ne se forment pas facilement et seront donc peu nombreux [11]. La grande taille de grains observée dans nos échantillons provient donc du fait que peu de germes sont formés au cours de la solidification, donnant ainsi au final peu de grains.

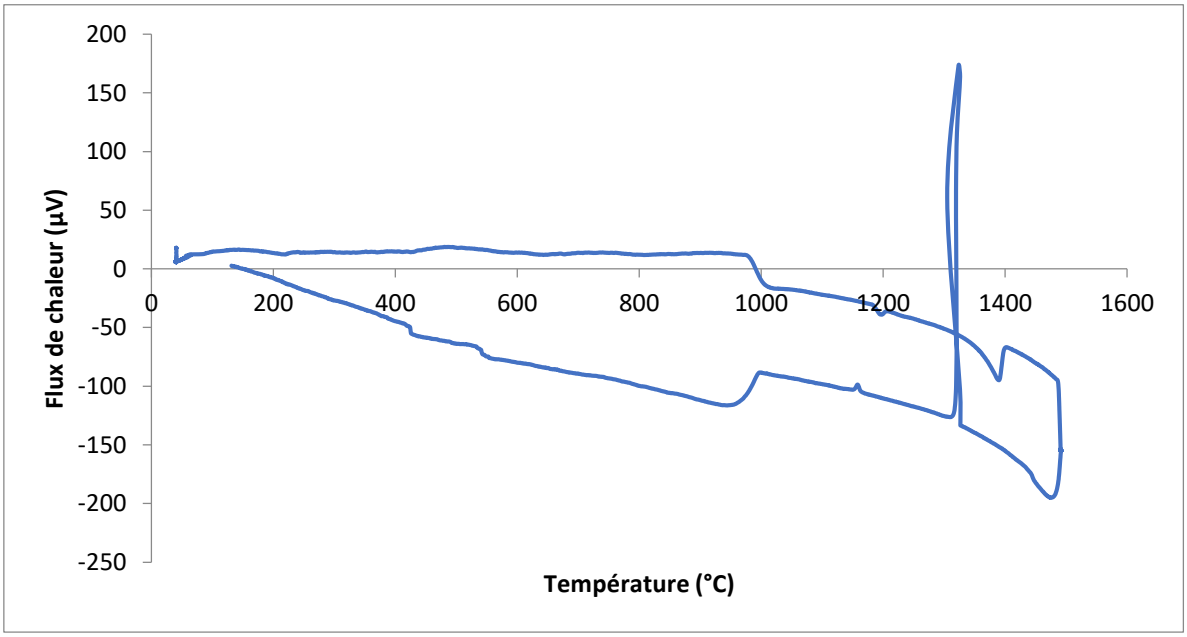


Figure III-6. Thermogramme obtenu en ATD, échantillon $(CoCr)_0^1$.

Lors de la solidification, plusieurs impuretés peuvent se dégager sous forme gazeuse. L'origine des gaz est de nature diverse : soit de l'air entraîné mécaniquement au cours de la coulée, de l'air contenu dans les moules et n'ayant pu s'échapper en raison d'évents insuffisants, soit des gaz dissous dans le métal dont la solubilité est nettement plus élevée dans le métal liquide que dans le métal solide. Au cours de la solidification ils tendent à se dégager dès que leur concentration dans le liquide a atteint une valeur critique, permettant aux bulles gazeuses de se former et de se développer [3,12]. Lorsque les gaz contenus dans le métal ne peuvent se dégager complètement au cours de la solidification, ils restent emprisonnés en créant des cavités qui subsisteront dans les pièces. Suivant le stade de solidification où ces cavités apparaissent et suivant leur taille, leur forme et leur répartition dans le produit, elles seront désignées différemment.
Dans notre cas, on parlera de porosités. Les porosités observées impactent directement la qualité de l'échantillon (notamment en terme de propriétés mécaniques) car elles sont considérées comme une zone de faiblesse potentielle.

Remarque : l'analyse du pourcentage de porosité n'a pas été possible en micro-tomographie, du fait de la trop petite taille des défauts. Les essais réalisés n'ont pas démontré de défaut dans aucun des échantillons, comme le montre l'exemple de la Figure III-7 (des retassures auraient pu être caractérisées mais sans certitude). De fait, nous n'avons obtenu qu'une analyse surfacique, alors que la tomographie aurait permis une analyse volumique plus intéressante.

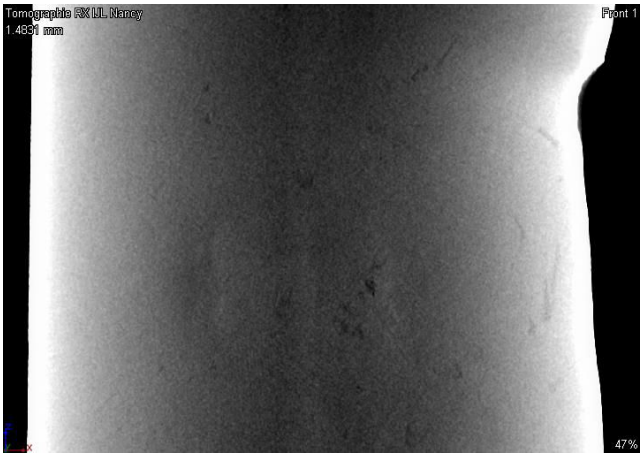


Figure III-7. Image obtenue en nano-tomographie (échantillon $(CoCr)_0^1$) ne permettant pas l'analyse du pourcentage de porosité.

III.2.2 Influence des recoulées sur la microstructure

Quels que soient le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage recoulé inclus, tous les échantillons présentent une microstructure dendritique (quelques clichés représentatifs sont présentés Figure III-8, A à D). Les phases secondaires sont principalement localisées au niveau des régions inter dendritiques.

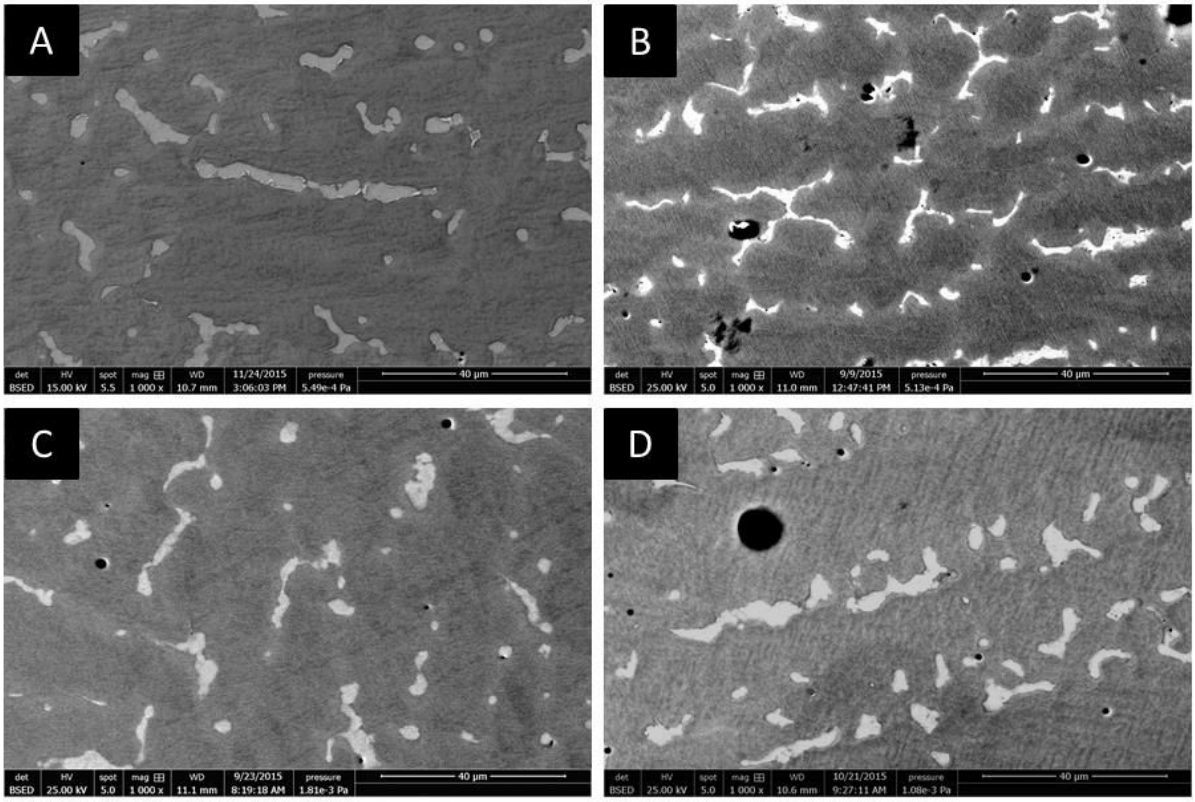


Figure III-8. Images représentatives obtenues en MEB pour l'alliage Co-Cr. A : $(CoCr)_0^1$*, B :* $(CoCr)_{25}^3$*, C* $(CoCr)_{100}^3$ *et D :* $(CoCr)_{100}^4$.

La taille moyenne des grains est constante, quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf apporté. Elle varie entre 1810 et 2130 µm (Figure III-9, valeurs précisées en annexe VI.1.3). L'analyse statistique réalisée avec le test de Mann-Whitney a rapporté des différences non significatives (p>0,05).

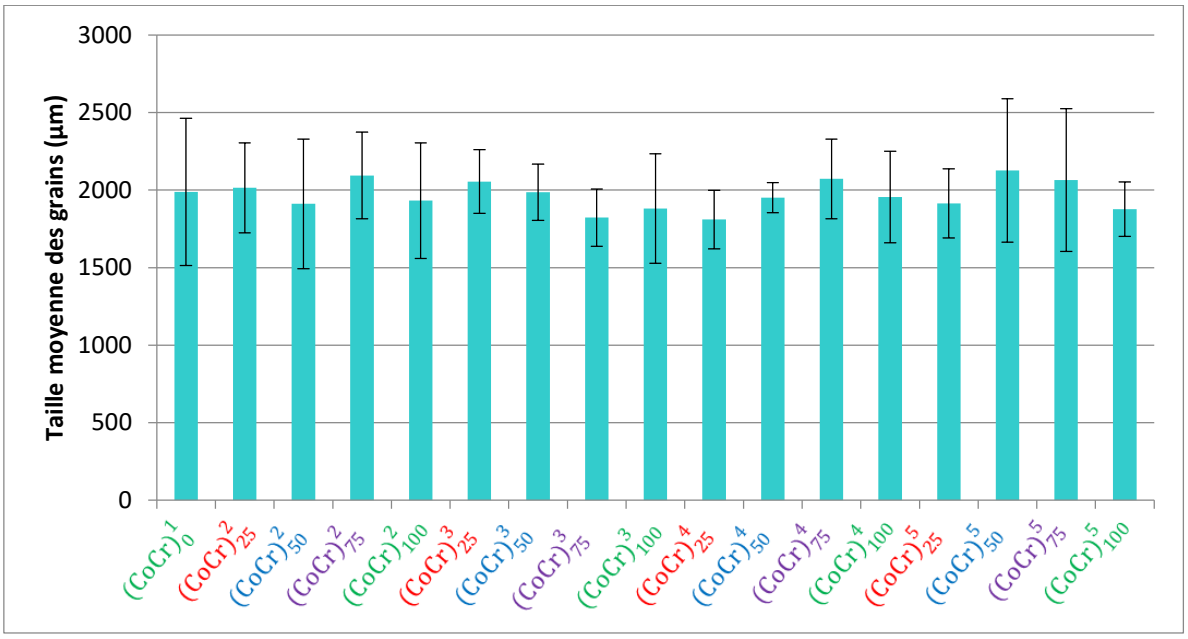


Figure III-9. Taille de grains moyenne pour chaque échantillon de l'alliage Co-Cr.

Les phases secondaires ont une fraction surfacique moyenne constante quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf inclus. Cette fraction moyenne varie entre 8,8 et 11,1 % (Figure III-10, les valeurs sont précisées en annexe VI.1.3). L'analyse statistique réalisée avec le test de Mann-Whitney a rapporté des différences non significatives (p>0,05).

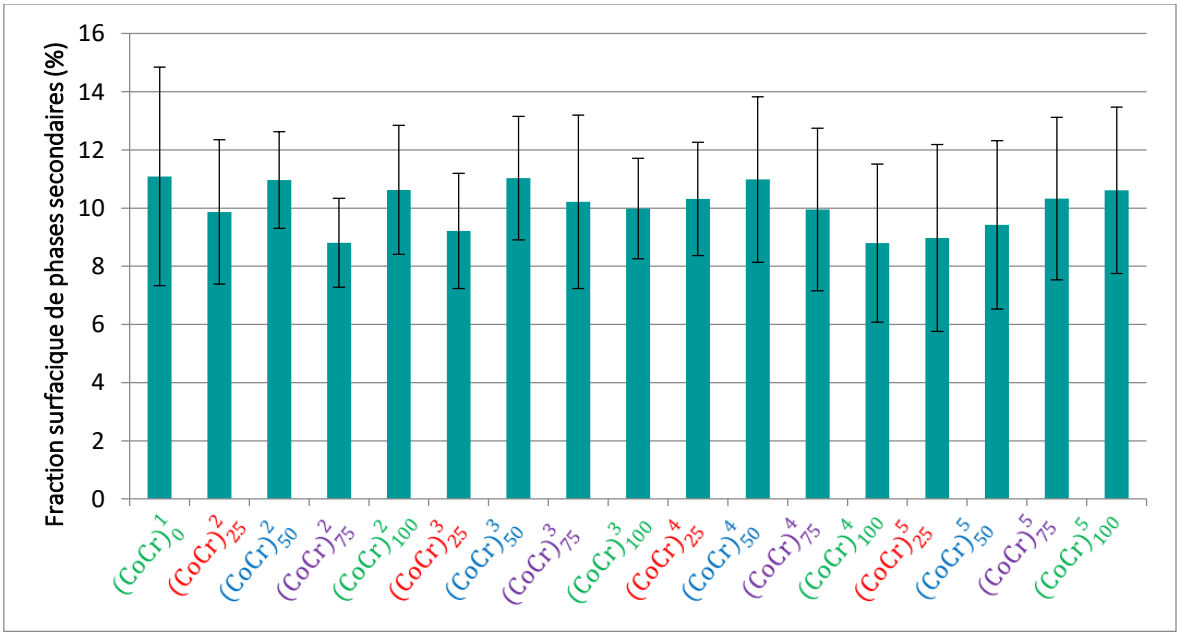


Figure III-10. Fraction surfacique moyenne des phases secondaires pour chaque échantillon de l'alliage Co-Cr.

Les espacements interdendritiques primaires et secondaires moyens sont constants quel que soit le pourcentage d'alliage neuf et quel que soit le nombre de coulées subies par la portion d'alliage déjà coulé : les valeurs moyennes des espacements interdendritiques primaires varient entre 23 et 31 µm (Figure III-11, les valeurs sont précisées en annexe VI.1.3).

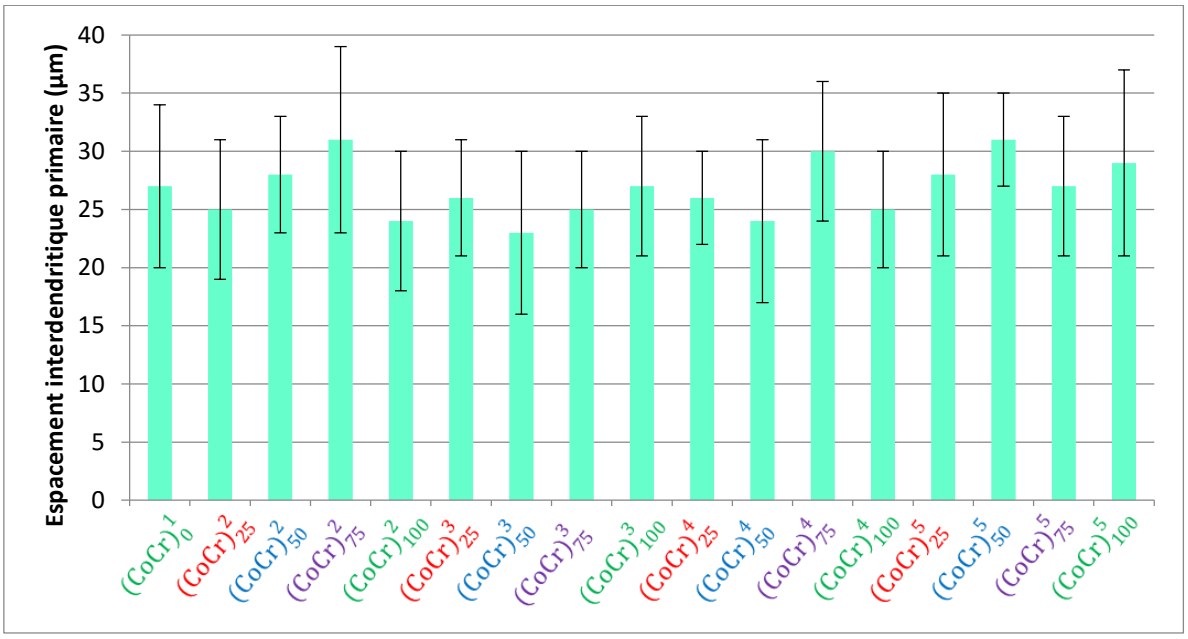


Figure III-11. Espacements interdendritiques primaires moyens mesurés pour chaque échantillon de l'alliage Co-Cr.

Les valeurs moyennes des espacements interdendritiques secondaires varient entre 9 et 11 µm (Figure III-12, les valeurs sont précisées en annexe VI.1.3). Les analyses statistiques réalisées avec le test de Mann-Whitney ont rapporté des différences non significatives ($p>0,05$ pour les espacements primaires et secondaires).

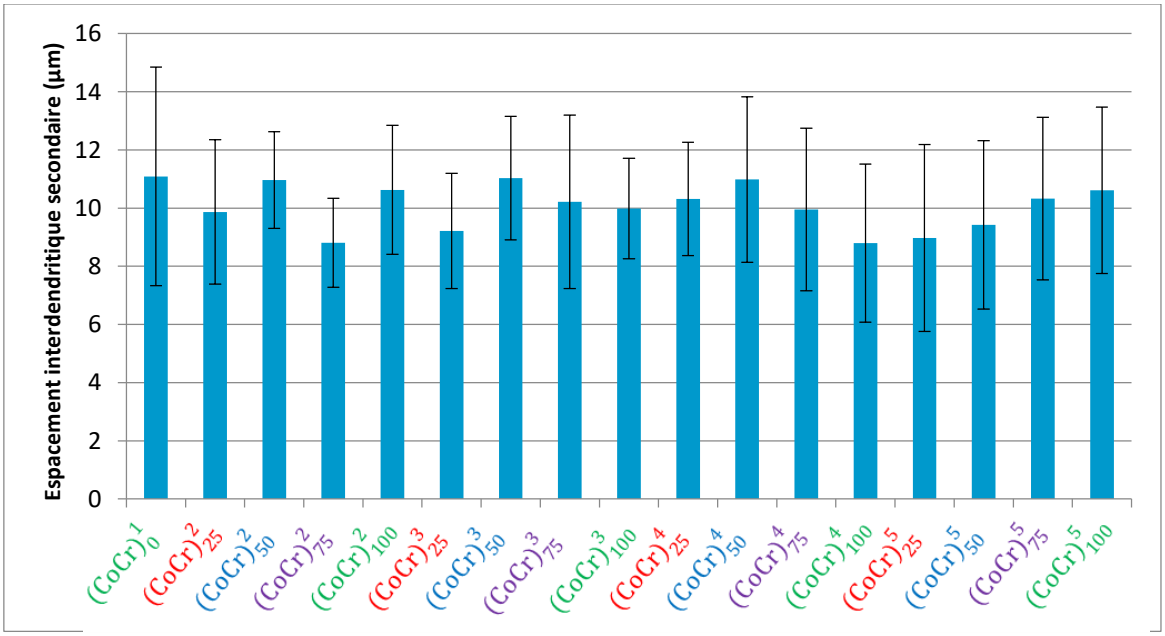


Figure III-12. Espacements interdendritiques secondaires moyens mesurés pour chaque échantillon de l'alliage Co-Cr.

Discussion

Dans cette étude, nous avons montré que la microstructure dendritique était conservée, quels que soient le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf apporté. Aucune variation statistique significative dans les grandeurs caractéristiques n'a été observée (test de Mann-Whitney, p>0,05) sur la taille moyenne des grains, la fraction surfacique des phases primaires et secondaires ni sur les espacements interdendritiques primaires et secondaires. Les études publiées sur le sujet observaient majoritairement une constance dans la microstructure dendritique, bien qu'aucune valeur chiffrée n'ait été donnée [13,14].

Maksimovic *et al* ont observé dans leur étude que la microstructure avait tendance à s'homogénéiser avec les recoulées, en allant jusque huit coulées successives sans apport d'alliage neuf [8] (Figure III-13).

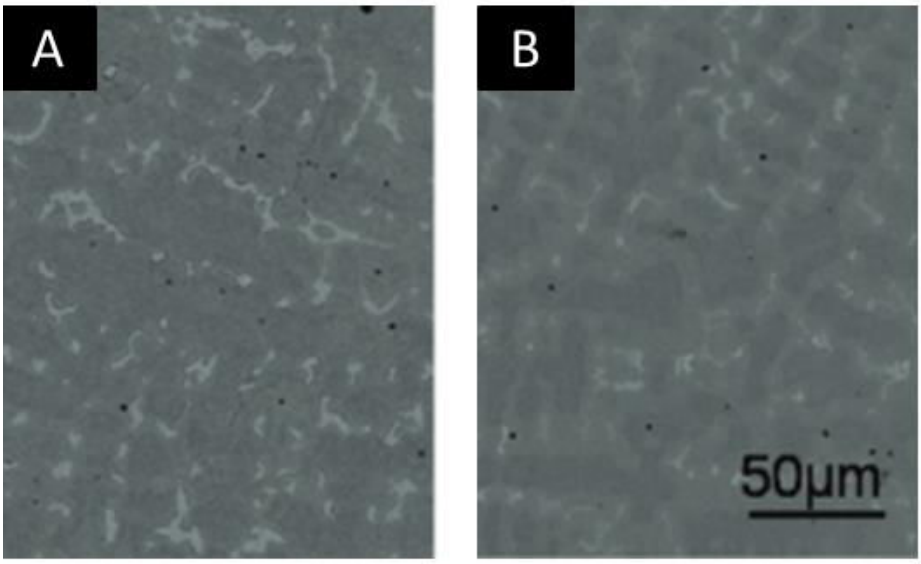


Figure III-13. Image BSE d'un alliage Co-Cr A. brut de coulée B. Après huit coulées. D'après Maksimovic [8].

Une autre étude rapporte que dans les échantillons préparés avec uniquement de l'alliage précédemment coulé, les dendrites semblaient se rapprocher avec une diminution de la fraction surfacique de la phase γ-Co, mais qu'en ajoutant un minimum de 25%m d'alliage neuf, la microstructure dendritique serait stabilisée[9]. Nous n'avons pas fait ce constat dans nos échantillons, avec une distribution dendrites-espace interdendritique statistiquement constant au fur et à mesure des recoulées, quel que soit le pourcentage d'alliage neuf apporté.

Les phases secondaires sont principalement localisées au niveau des régions inter dendritiques, ce qui concorde avec les données analysées dans la littérature [8,13,15,16].

III.2.3 Défauts de coulée

Aucune **inclusion** pouvant éventuellement provenir d'un reste de matériau réfractaire et/ou de sablage n'a été observée sur les échantillons de cette étude.

Aucune **retassure** (défaut cavitaire aux bords très irréguliers, lié à la solidification) n'a été observée sur les échantillons étudiés, quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf d'apport.

En revanche des **porosités** ont été localisées sur toute la surface des échantillons quel que soit le nombre de coulée et le pourcentage d'alliage neuf d'apport, sans localisation préférentielle, certaines étant situées aléatoirement dans la matrice et d'autres situées au niveau des phases secondaires (Figure III-14).

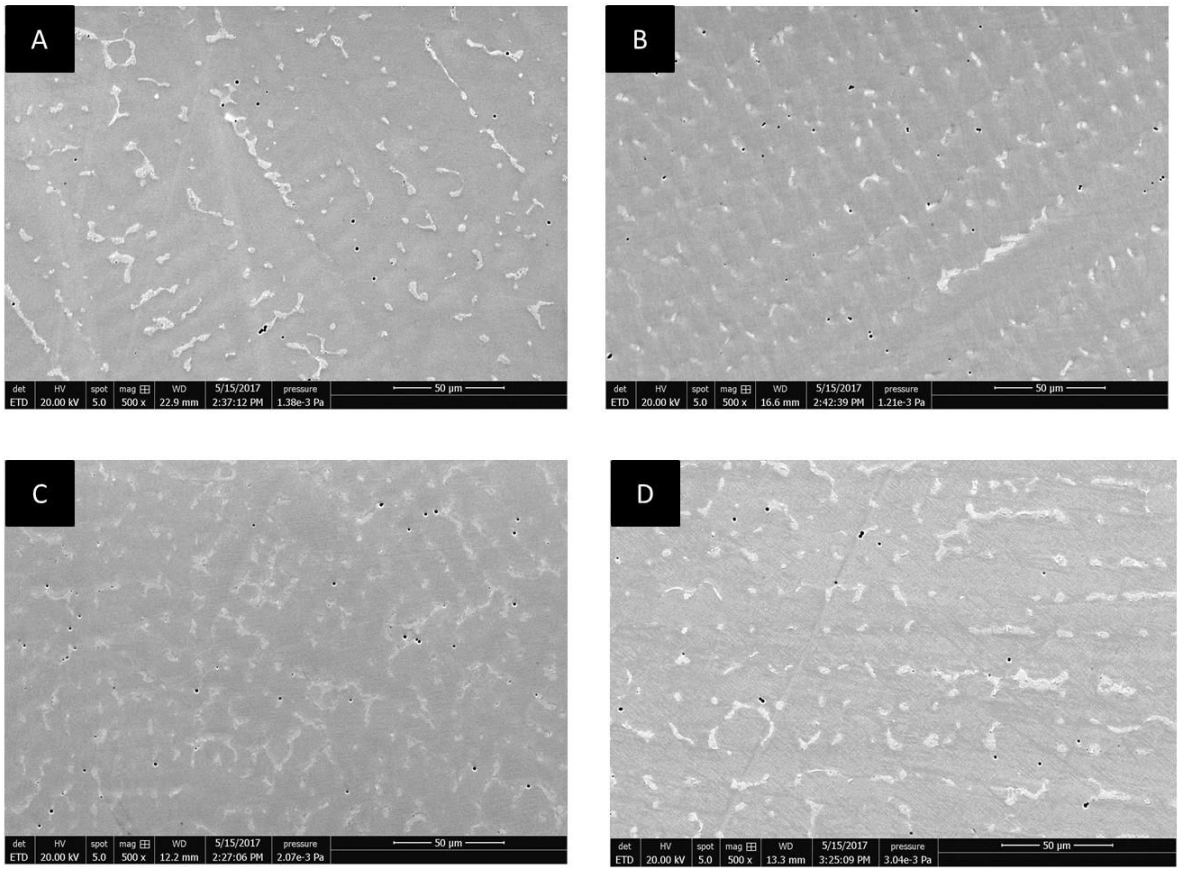


Figure III-14. Localisation des porosités. A) Échantillon$(CoCr)_0^1$. B) Échantillon$(CoCr)_{25}^2$. C) Échantillon $(CoCr)_{75}^2$. D) Échantillon$(CoCr)_{100}^2$.

Les **porosités** des échantillons ayant une même proportion d'alliage neuf ont été comparées entre elles (Figure III-15, valeurs situées en annexe VI.1.3).

Des porosités ont été observées sur tous les échantillons analysés. Le pourcentage de porosité moyen varie de 0,03% pour l'alliage composé à 100% d'alliage neuf à 0,63% pour l'alliage composé uniquement d'alliage recoulé cinq fois.

Pour chaque recoulée, un apport d'alliage neuf (25, 50 ou 75%m) entraîne une augmentation du pourcentage de porosité comparativement aux résultats obtenus pour un alliage entièrement recoulé.

La différence la plus significative est obtenue pour les alliages entièrement recoulés, (0% d'alliage neuf, test de Mann Whitney $p=0<0,0001$) : lors de la cinquième coulée, le pourcentage de porosité a été multiplié par 20 par rapport au pourcentage initial.

Une différence significative est également notée pour les échantillons d'alliage ne contenant que de l'alliage coulé quatre fois (Mann Whitney $p=0,0210$).

On considère habituellement qu'un pourcentage de porosité supérieur à 1% est à plus haut risque pour la prothèse en service. Toutes les valeurs se situant en dessous de cette limite, recouler un alliage jusqu'à cinq fois n'est pas plus risqué que d'utiliser un alliage neuf.

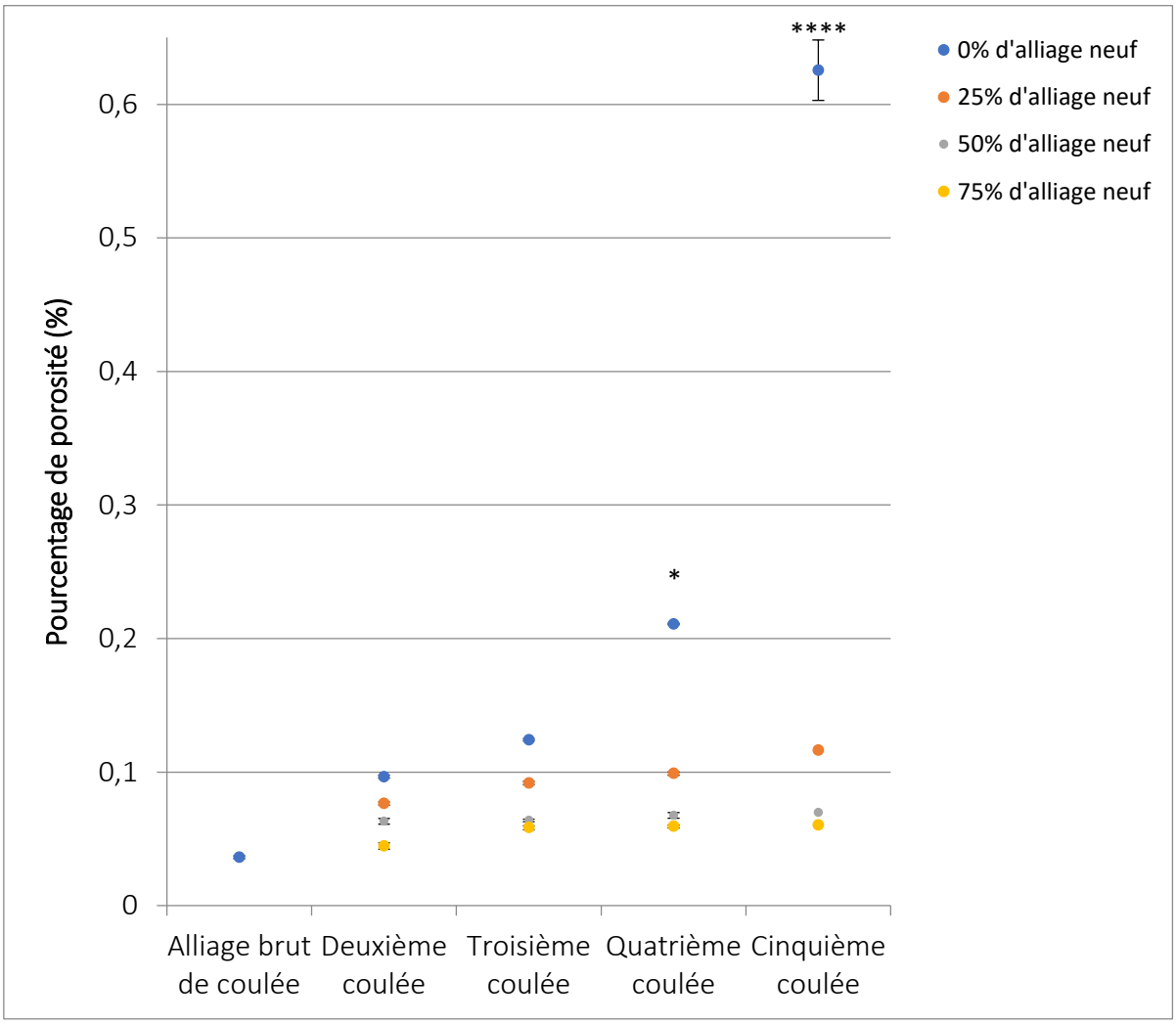


Figure III-15. Pourcentages moyens de porosité pour chaque groupe d'échantillons. Les faibles écarts types calculés ne sont que peu visibles sur le graphique.

* p<0,05 soit un résultat significatif à plus de 95%

** p<0,01 soit un résultat significatif à plus de 99%

*** p<0,001 soit un résultat significatif à plus de 99,9%

**** p<0,0001 soit un résultat significatif à plus de 99,99%

Le diamètre moyen des porosités observées à la surface des échantillons est constant quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage précédemment coulé inclus (Figure III-16, valeurs précisées en annexe VI.1.3). Il varie entre 1,1 et 1,6 µm. Les analyses statistiques réalisées avec le test de Mann-Whitney ont rapporté des différences non significatives (p>0,05).

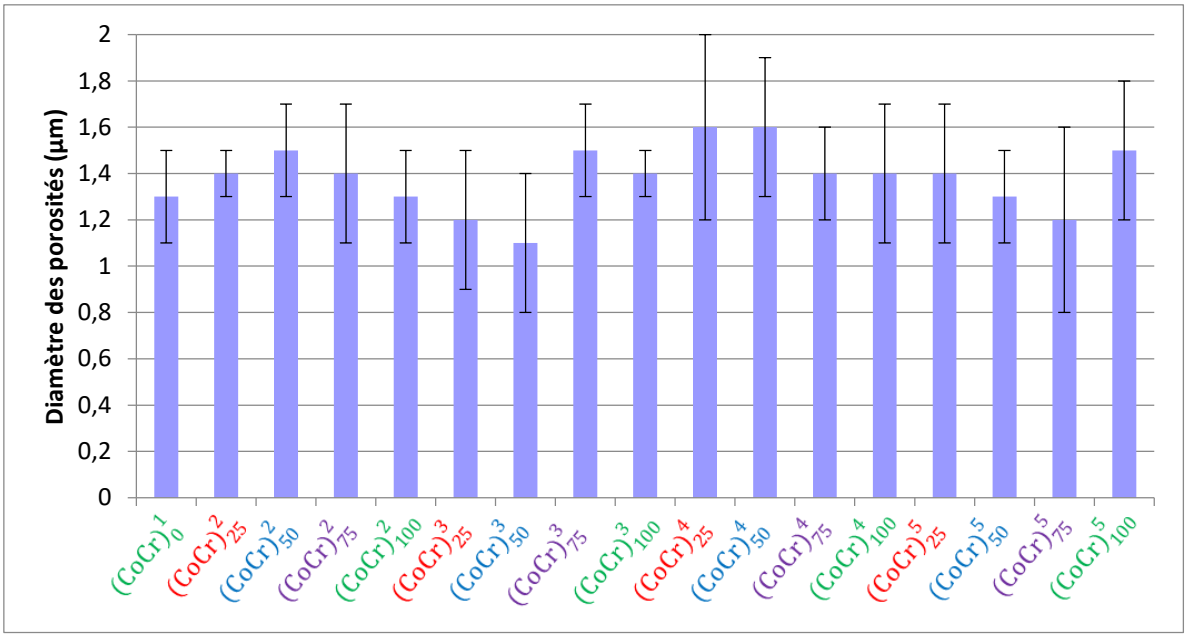


Figure III-16. Évolution du diamètre moyen des porosités des échantillons de l'alliage Co-Cr.

III.2.4 Discussion générale

Les échantillons composés uniquement d'alliage neuf ($(CoCr)^1_0$) sont homogènes d'un point de vue macroscopique. La **microstructure** observée est une microstructure dendritique avec une phase principale et au moins une phase secondaire située dans les espaces interdendritiques. Cette phase secondaire semble être inhomogène en terme de composition chimique car on remarque plusieurs niveaux de couleurs au sein de cette phase. La synthèse des publications sur le sujet fait état pour les alliages bruts de coulée d'une matrice de solution solide avec une structure typiquement dendritique, présentant des phases secondaires dans la région interdendritique, ce qui concorde avec nos conclusions [5,6,8,9,13,17–20].

En introduisant de l'alliage précédemment coulé (variation du pourcentage d'alliage précédemment coulé introduit et du nombre de coulées), les échantillons analysés ne montrent pas de différence statistiquement significative d'un point de vue microstructural : la microstructure est dendritique pour tous les échantillons observés. Les **espacements interdendritiques primaires et secondaires** sont constants quel que soit le nombre de coulées

et le pourcentage d'alliage neuf inclus, tout comme la **fraction surfaciques des phases secondaires**. Cette constance est également décrite dans la littérature [6]. Deux auteurs notent pourtant une tendance à l' homogénéisation avec la distinction nette entre matrice et dendrites qui disparaîtrait [8,21]. D'autres en revanche ne notent aucune différence : la structure semble constante au fur et à mesure des recoulées [13]. Gupta estime qu'en présence d'un alliage 100% recoulé, la taille des dendrites devient plus importante, elles se rapprochent et leur répartition devient moins organisée. En revanche, si on ajoute 25%m d'alliage neuf à l'alliage précédemment recoulé, la taille des dendrites semble diminuer [9].

Les échantillons observés dans notre travail présentent une large **taille de grains** (1 à 2 mm) sans variation statistiquement significative au fur et à mesure des recoulées. Cette importante taille de grains s'explique par le refroidissement lent des alliages [16,22–24]. La littérature étudiée à ce sujet fait également état d'une large taille de grains, sans toutefois donner de précision chiffrée : « de l'ordre de quelques millimètres » [5,13,17,24]. Aucune étude n'a conclu à une variation de taille de grains lorsque les alliages sont recoulés.

Les inclusions pouvant être observées sur un alliage coulé provenant majoritairement de résidus de matériau réfractaire ou de particules d'alumine (servant à éliminer le matériau réfractaire), le protocole de nettoyage de l'alliage une fois coulé est primordial [18]. Aucune **inclusion** n'a été observée sur les échantillons, ce qui peut tendre à valider le protocole de nettoyage des alliages précédemment coulés. Seuls trois études font mention de ce paramètre et rapportent un très faible pourcentage d'inclusion (voire aucune), sans jamais donner de valeur [7,13,14,18,25].

Les **porosités** sont les défauts de coulée les plus courants observés cliniquement et les plus décrits dans la littérature [20,26–29]. Elles constituent une zone de faiblesse pour deux raisons. D'une part la porosité en elle-même diminue la surface de section de la pièce prothétique et par conséquent diminue sa densité et son homogénéité (on peut ainsi observer des porosités au niveau du trait de fracture de pièces coulées), et d'autre part la porosité peut permettre l'initiation d'une fêlure, engendrant ensuite une potentielle fracture de la pièce prothétique (on ne peut ainsi pas voir cette porosité au niveau du trait de fracture) [30].

Dans notre travail, une double localisation a été observée : certaines se situent dans la matrice, d'autres au niveau des phases secondaires. La localisation au niveau des phases secondaires peut trouver une explication dans le mode de solidification [26]. La solidification se manifeste par le remplissage des espaces interdendritiques par le liquide. Le développement initial de la structure dendritique tend à diviser le liquide restant en petites poches de liquide qui, pendant la suite de la solidification, se comportent comme des entités propres. En fin de solidification, des défauts d'alimentation peuvent exister : soit il n'y a plus de liquide disponible soit, comme la pression diminue, le liquide disponible ne peut couler du fait de sa viscosité et de la résistance apportée par la structure dendritique [26]. Les porosités observées dans notre étude pourraient également être dues à un refroidissement hétérogène qui n'aurait peut-être pas permis le remplissage complet de l'espace par le mélange des deux alliages (neuf et recoulé) en fusion avant solidification [28].

Dans notre étude, le **pourcentage de porosité** de l'échantillon $(CoCr)_0^1$ est de 0,030 ± 0,002%. Ce résultat est concordant avec les données des études publiées sur le sujet [28,31–34].

Si l'on rajoute 50 ou 75% d'alliage neuf lors de la coulée suivante, le pourcentage de porosité de nos échantillons est quasiment équivalent à celui de l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf. En revanche, si l'alliage est complètement recoulé, le pourcentage de porosité augmente fortement lors de la quatrième coulée. Lors de la cinquième coulée, ce pourcentage est multiplié par 20.

Les auteurs ne s'accordent pas sur la quantité de porosités présentes à la surface des échantillons. Certains n'observent aucune porosité [9,35], Palaskar ne décompte des porosités que dans un seul échantillon recoulé [36], Walczak trouve de petites porosités sans toutefois réaliser un comptage précis [17], quand Nelson en observe de nombreuses dans les échantillons (sans quantification chiffrée) [18]. Reisbick observe des porosités sur les échantillons bruts de coulée au niveau d'un trait de fracture (lors d'un test de fracture) et de manière générale en observe beaucoup plus quand le nombre de recoulées augmente [37].

Le diamètre moyen des porosités n'a pas évolué de manière statistiquement significative au fur et à mesure des recoulées. Aucune donnée de la littérature n'a été lue à ce sujet.

Nous présentons dans ce travail deux hypothèses concernant l'augmentation du pourcentage de porosité au fur et à mesure des recoulées. La **première** provient du mode de réalisation des échantillons similaire à celui réalisé au sein des laboratoires de prothèses. Lorsque l'on s'apprête à recouler un alliage, celui-ci possède à sa surface une couche d'oxyde. Même en le polissant et en le sablant, cette couche d'oxyde ne peut être enlevée lors de son introduction dans le moule. Ce qui implique qu'une fois fondu, la couche d'oxyde se solidifie avec le reste de l'alliage. Le métal étant coulé par centrifugation, les oxydes peuvent « s'enrouler » en piégeant du gaz, et la

solidification se faisant, des porosités localisées dans la matrice se forment. La **seconde** hypothèse provient de l'état de surface de l'échantillon. En sortie d'usine, la surface de l'alliage est parfaitement lisse. Lors des recoulées et des sablages successifs, il se peut que la surface soit rendue beaucoup plus rugueuse et qu'en chauffant, du gaz reste absorbé entre les aspérités, que ces poches soient collapsées dans le métal liquide et que les bulles de gaz à la surface n'ayant pas le temps d'être évacuées lors de la centrifugation soient ensuite retrouvées au sein de la matrice des échantillons. Nous avons ainsi réalisé une analyse de surface d'un échantillon prêt à être recoulé avec un profilomètre (Smart WLI, GBS, Rovigo, Italie) : les images obtenues pourraient être en faveur de cette dernière hypothèse car la surface présente des rugosités (Figure III-17). Afin de pallier cette difficulté, il faudrait envisager de polir plus soigneusement (peut être jusqu'au poli « miroir » ?) les alliages devant être recoulés, cela diminuerait la rugosité de surface et permettrait à un moindre volume de gaz (formant ensuite des porosités) de se voir emprisonner. On pourrait également envisager un dégazage sous vide lors de la préparation des alliages à recouler.

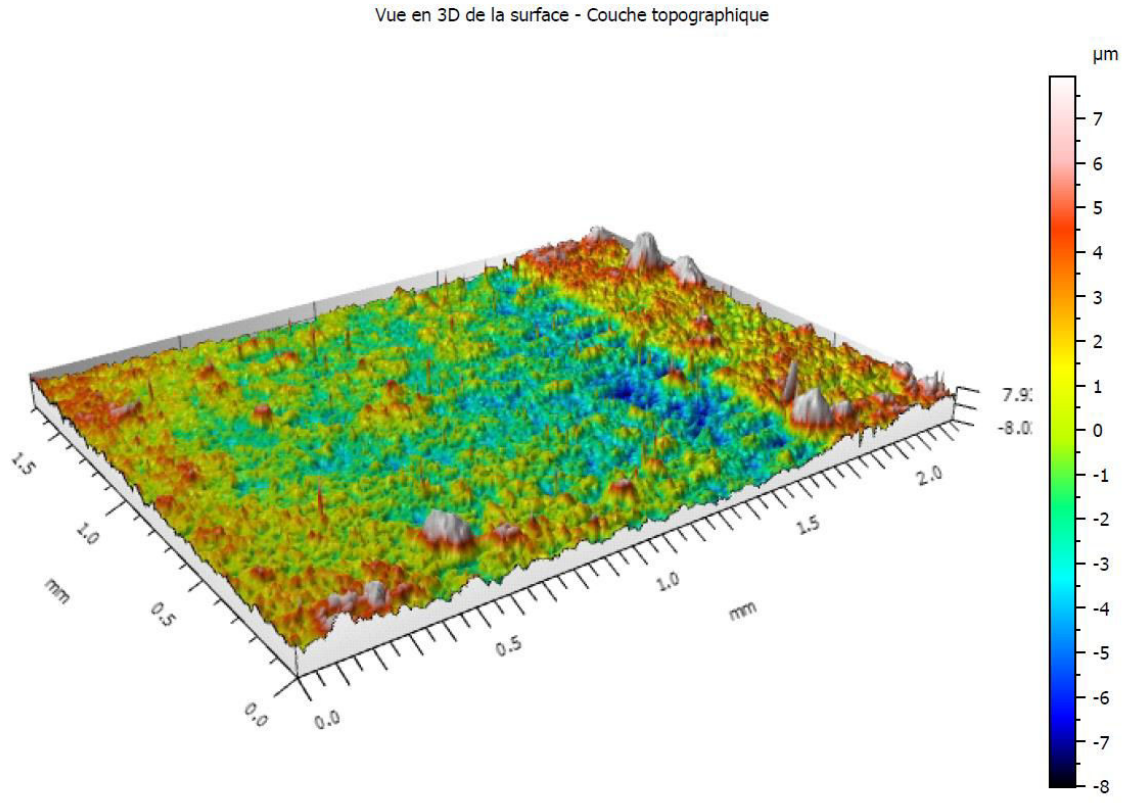


Figure III-17. Vue 3D de la surface d'un échantillon sablé.

Les porosités sont préférentiellement le siège d'initiation de fracture [34] , ce qui pousse à essayer d'obtenir des pièces en contenant le moins possible. Cependant la littérature ne rapporte aucun pourcentage de porosité considéré comme « acceptable », ce qui ne nous permet pas de conclure précisément quant à une éventuelle défaillance des échantillons au-delà d'un certain pourcentage de porosité. Toutefois on considère de manière usuelle que les pourcentages de porosité se rapprochant de 1% sont considérés à plus haut risque.

Ce qu'il faut retenir :

La microstructure dendritique des alliages reste constante avec les recoulées.

La taille des grains est assez grosse, sans variation notable avec les recoulées.

Les recoulées engendrent une augmentation du pourcentage de porosité qui reste en adéquation avec les besoins d'une prothèse en service (≤1%)

III.3 Caractérisation chimique

La solidification des alliages Co-Cr donne lieu pour chaque échantillon à une microstructure brute de coulée qui fait ici l'objet du second degré de leur caractérisation après la caractérisation microstructurale. Tous les échantillons observés dans ce travail sont composés d'une matrice et de phases secondaires. Seules les proportions massiques de Co, Cr, Mo, W, Ga et Fe ont pu être évaluées, les concentrations en Nb, B et Si étant trop faibles et de fait imprécises avec cette technique d'analyse (0,5% d'imprécision de mesure).

III.3.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

L'identification des éléments présents dans l'échantillon $(CoCr)_0^1$ est permise grâce à la réalisation de spectres d'énergie (Figure III-18). Ces spectres permettent de s'assurer que l'on observe bien les éléments indiqués comme entrant dans la composition de l'alliage par le fabricant, à savoir Co, Cr, Mo, W, Ga et Fe.

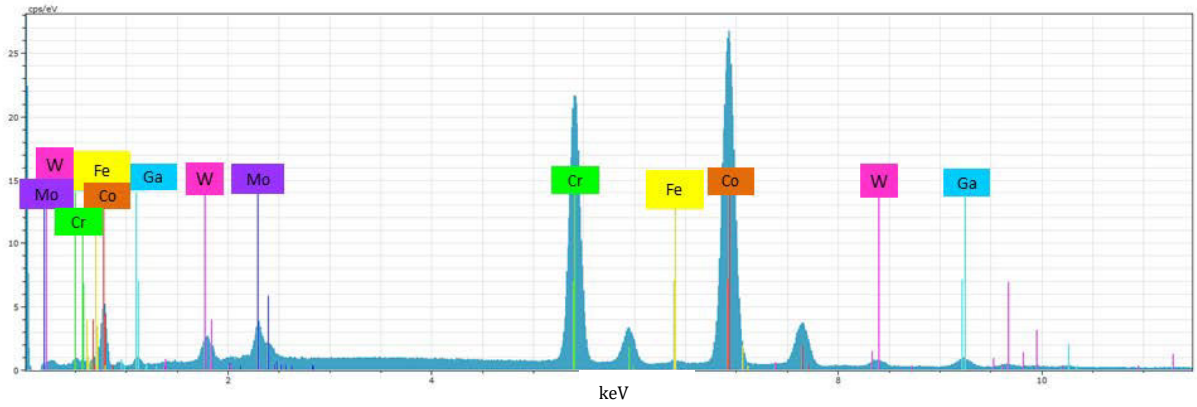


Figure III-18. Exemple de spectre d'énergie recueilli lors d'une analyse EDS. La position des raies permet d'identifier l'élément chimique à l'origine de l'émission du photon. Les éléments identifiés ici sont Co, Cr, Mo, W, Ga et Fe.

Une analyse EDS sur une grande surface de l'échantillon a permis de mesurer les concentrations moyennes de chaque élément au sein de l'alliage brut de coulée. Le Tableau III-2 montre les écarts trouvés entre les données indiquées par le fabricant et les données expérimentales : les plus significatifs sont ceux des éléments Co (augmentation de la teneur de 59 à 63,5%m) et Mo (diminution de la teneur de 5,5 à 3,9%m). Une augmentation de la concentration massique en Co n'aura a priori que peu d'influence sur la qualité de l'échantillon : celui-ci pourrait présenter une dureté plus élevée. Par contre une diminution de la teneur en Mo pourrait avoir des conséquences cliniques étant donné que cet élément permet d'augmenter la résistance à la corrosion. Le MEB utilisé ayant un pourcentage d'erreur de 0,5% en EDS, les écarts sont significatifs pour Co, Cr et Mo.

Tableau III-2. Écarts entre les concentrations massiques indiquées par le fabricant et les données expérimentales pour l'alliage Co-Cr.

Élément (%m)	**Co**	**Cr**	**Mo**	**W**	**Ga**	**Nb**	**Fe**	**B**	**Si**
Données fabricant	59,0	25,5	5,5	5,0	3,2	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
Moyennes EDS	62,5	25,3	4,2	4,4	2,7	<1,0	0,3	<1,0	<1,0

Les cartographies permettent de caractériser les différences de distribution des éléments entre les différentes phases des échantillons. À l'issue de l'analyse, il est possible d'observer la répartition de chaque élément sur la zone. Un exemple pour les éléments Co, Cr, Mo, W, Ga et Fe sur la surface sélectionnée est donné sur la Figure III-19. Sur les cartographies réalisées, on constate une différence de couleur très marquée pour le Co, le Mo et le W entre la matrice et la ou les phases secondaires, et une différence moins marquée pour le Cr, le Ga et dans une moindre mesure pour le Fe. On remarque qu'en comparant ces six images avec l'image en électrons rétrodiffusés située au milieu de la figure, la matrice semble principalement riche en Co (couleur plus prononcée). Les phases secondaires semblent moins riches en Co que la matrice, mais plus riches en Mo et W. Les concentrations en Cr et en Fe semblent équivalentes dans la matrice ainsi que dans les phases secondaires dans la mesure où le contraste de couleur est très peu marqué. Toutefois l'évaluation de la composition de ces éléments par la cartographie manque de précision. C'est pourquoi des mesures en EDS ont été réalisées.

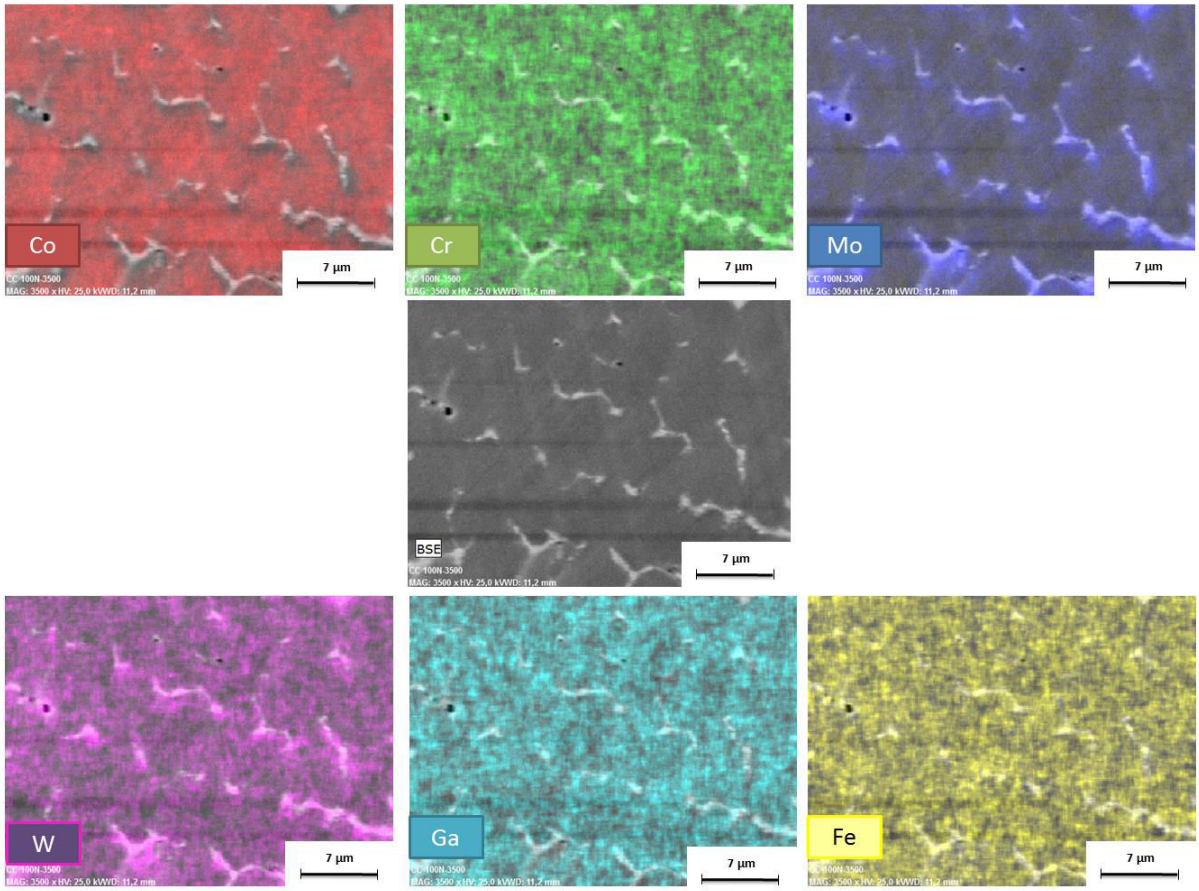


Figure III-19. Répartition du cobalt, du chrome, du molybdène, du tungstène, du gallium et du fer dans le domaine sélectionné pour l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf. Les espaces interdendritiques sont plus riches en W et Mo mais plus pauvres en Co et Cr.

Des cartographies ont également été réalisées sur une zone à plus fort grossissement afin de déterminer les potentielles différences de composition au sein des phases secondaires (Figure III-20, Ga et Fe ne sont pas représentés car non significatifs). On distingue alors différentes zones au sein de la phase secondaire : une première plus riche en Mo et pauvre en Cr, une seconde zone pauvre en Co et plus riche en Cr et Mo et une troisième plus riche en W et plus pauvre en Cr.

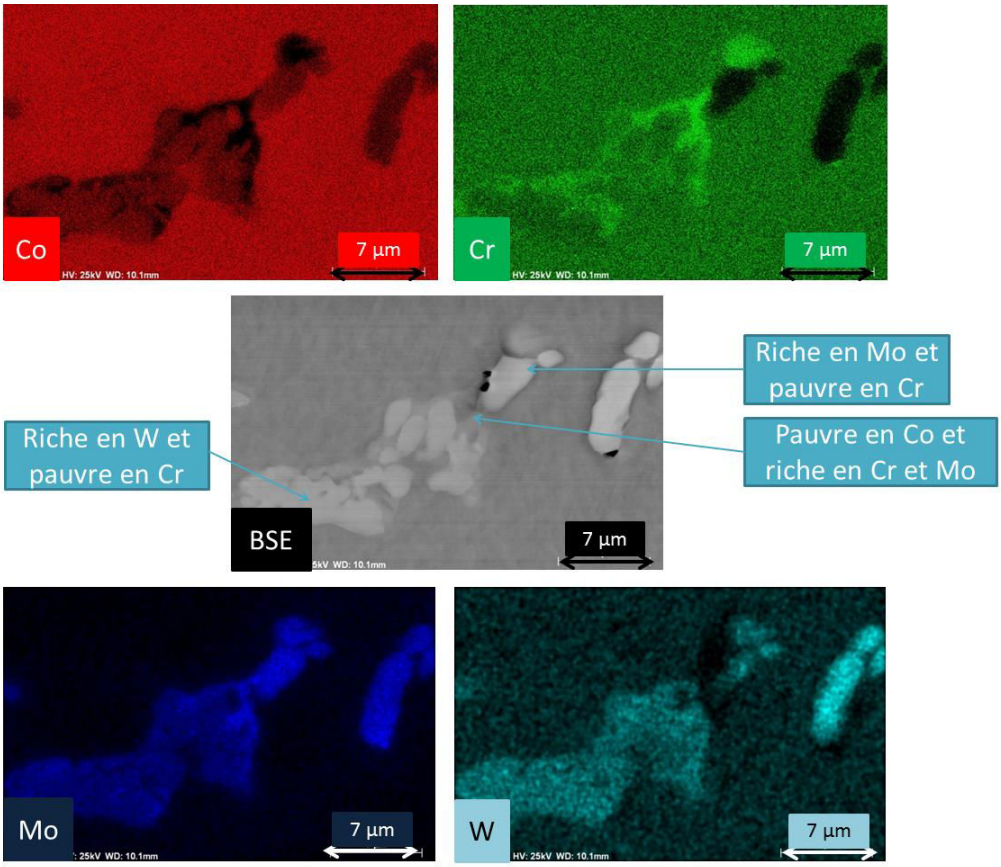


Figure III-20. Répartition du cobalt, du chrome, du molybdène et du tungstène dans le domaine sélectionné pour l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf.

Dix analyses ponctuelles EDS ont été réalisées dans la matrice et 10 analyses ponctuelles EDS au sein des phases secondaires (Figure III-21, les valeurs de Nb, Si, B et Fe ne sont pas notées car trop faibles pour être fiables).

Comme le suggérait l'analyse des cartographies, la matrice est principalement composée de **Co** : la concentration de cet élément est de 63,5%m dans la matrice alors qu'elle n'est que de 46,7%m dans les phases secondaires : la différence est statistiquement significative ($p<0,01$).

Dans les phases secondaires, on observe une teneur beaucoup plus importante en **Mo** (14,4%m contre 3,9%m dans la matrice, $p<0,01$) et en **W** (10,4%m contre 4,1%m dans la matrice, $p<0,05$).

La concentration en **Cr** est équivalente dans tout l'échantillon, se situant aux alentours de 26%m ($p>0,5$).

Les concentrations en **Ga** et en **Fe** ne peuvent être discutées compte tenu de leur trop faible concentration.

Ces éléments confirment l'existence d'au moins deux phases dans cet alliage.

Remarque : les écarts constatés en moyennant les concentrations observées dans la phase principale et les phases secondaires sont dus à la fraction surfacique élevée de phase principale (87%).

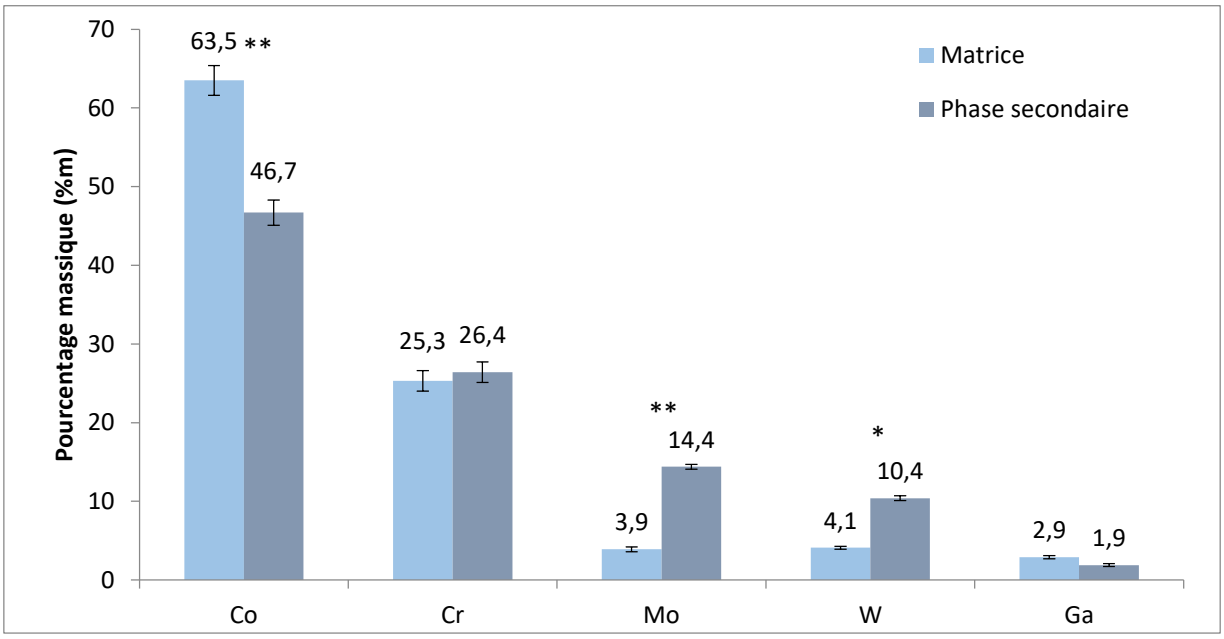


Figure III-21. Concentrations massiques moyennes en soluté de la matrice et des phases secondaires observées.

* $p<0,05$ soit un résultat significatif à plus de 95%

** $p<0,01$ soit un résultat significatif à plus de 99%

*** $p<0,001$ soit un résultat significatif à plus de 99,9%

**** $p<0,0001$ soit un résultat significatif à plus de 99,99%

Des profils de concentration sur les phases secondaires ont été réalisés afin de déterminer les différentes compositions chimiques en présence (Figure III-22). Plusieurs zones sont remarquées et analysées, dénommées A, B et C.

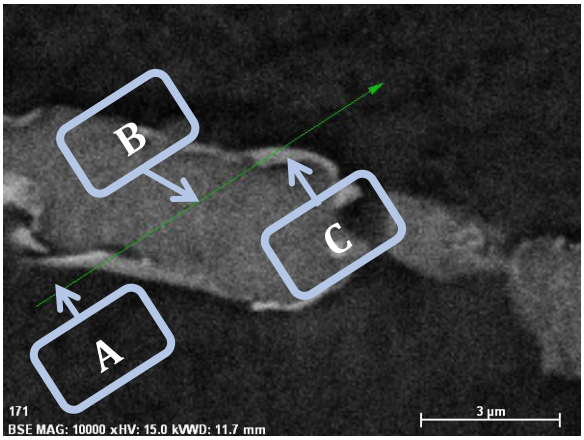


Figure III-22. Image MEB d'un profil réalisé sur un échantillon brut de coulée. La flèche verte indique le chemin d'analyse de l'échantillon.

On remarque une différence de composition chimique entre les zones A et B : la teneur en cobalt diminue d'environ 60 %m au niveau de la matrice (A) à 45%m au niveau de la phase gris clair (B). La concentration en molybdène est beaucoup plus importante (30%m) dans la phase très claire (C) qui pourrait être une phase de diffusion entre A et C. La concentration en Mo reste plus importante que dans la matrice (A) au niveau de la phase gris clair (B) La concentration en Cr, W et Ga est équivalente sur toute la surface d'analyse (Figure III-23).

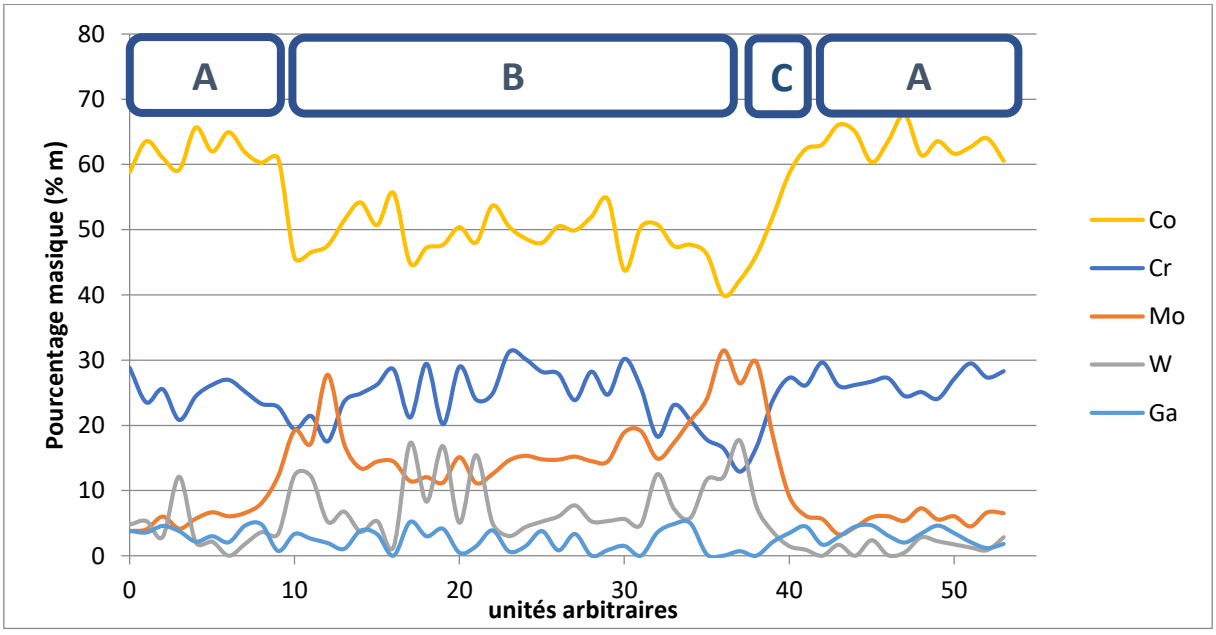


Figure III-23. Profil EDS réalisé sur un échantillon Co-Cr brut de coulée. Les encadrés A et B correspondent aux trois zones observées.

III.3.2 Influence des recoulées sur les quantifications chimiques

Les cartographies réalisées pour chaque échantillon confirment la présence d'une matrice riche en cobalt avec des phases secondaires localisées dans les espaces interdendritiques (Figure III-24, Figure III-25, Figure III-26, d'autres cartographies sont disponibles en annexe VI.1.3). Les cartographies permettent de voir les différences de distribution entre les différentes phases des échantillons et on peut faire le même constat que pour l'échantillon brut de coulée : une différence de couleur très marquée pour le Co, le Mo et le W. La différence de couleur est nettement moins marquée entre les différentes phases pour le Cr, le Ga et pour le Fe, ce qui indique que ces éléments sont certainement présents dans une concentration équivalente dans les différentes phases présentes au sein des échantillons. Il semble que les phases secondaires blanches soient plus pauvres en Co et plus riches en Mo et W, la concentration en Cr semble constante (différence topographique très faible de la couleur verte). Les cartographies sont équivalentes pour l'ensemble des échantillons analysés.

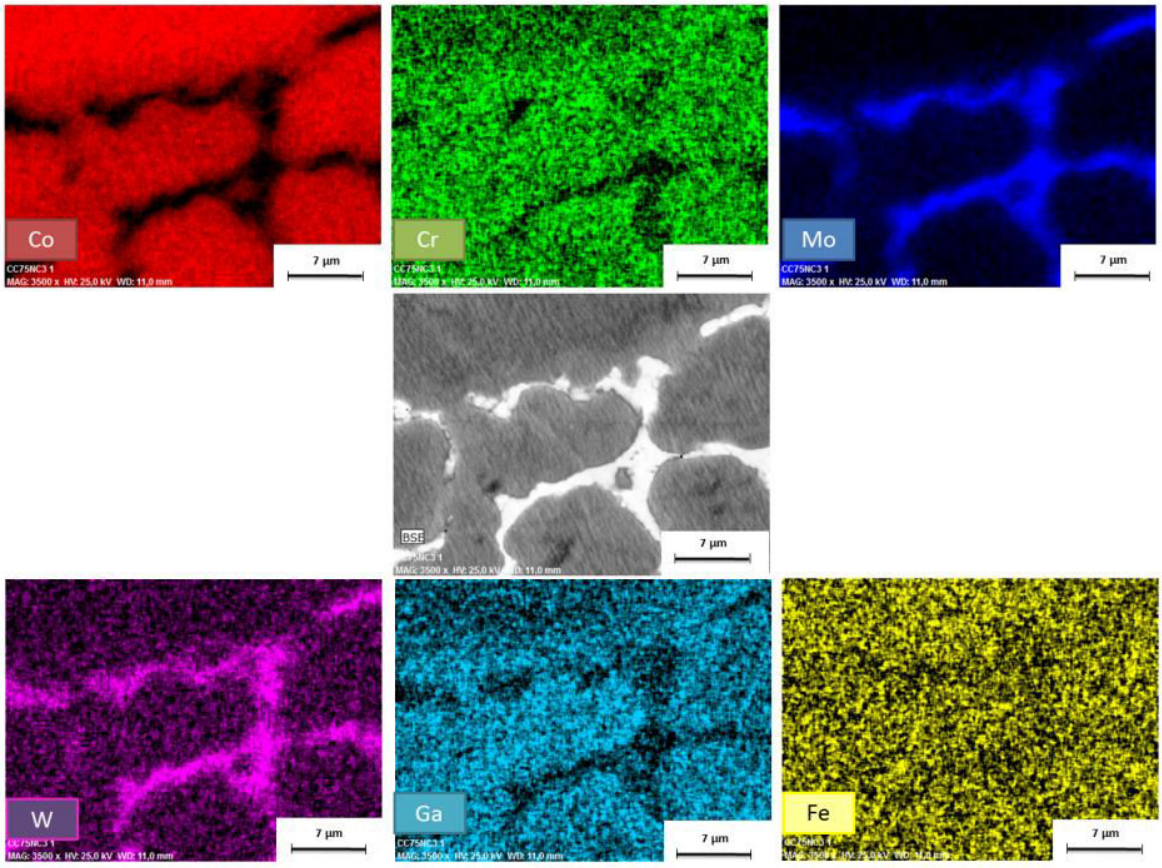


Figure III-24. Cartographies obtenues pour l'échantillon $(CoCr)_{25}^{3}$.

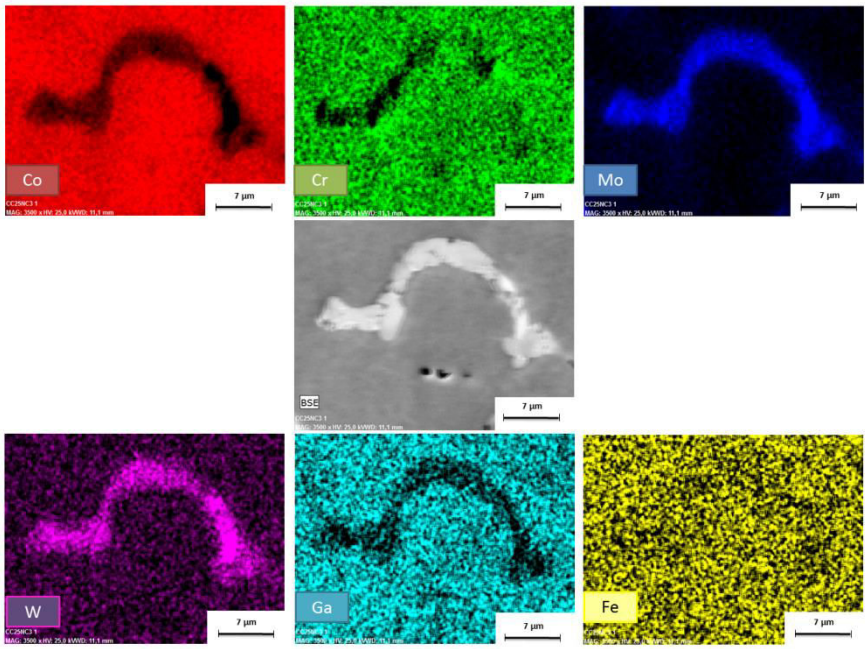


Figure III-25. Figure 11. Cartographies obtenues pour l'échantillon $(CoCr)_{75}^{3}$.

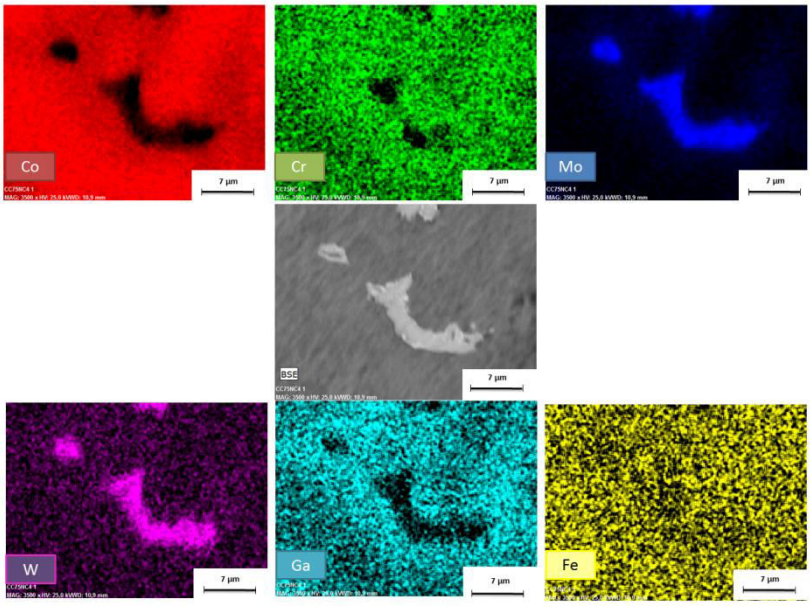


Figure III-26. Cartographies obtenues pour l'échantillon $(CoCr)_{25}^{4}$.

Dix analyses ponctuelles EDS ont été réalisées dans la matrice et 10 analyses ponctuelles EDS au sein des phases secondaires de chaque échantillon. La différence de composition entre la matrice et les phases secondaires est confirmée dans tous les échantillons recoulés (Figure III-27 et Figure III-28, valeurs situées en annexe VI.1.3). La matrice reflète globalement la composition globale de l'échantillon. La concentration en **Co** est beaucoup plus importante dans la matrice que dans les phases secondaires. La concentration en **Cr** est constante entre matrice et phases secondaires et n'évolue pas non plus au fur et à mesure des recoulées. Les concentrations en **Mo** et **W** sont inférieures dans la matrice et n'évoluent pas au cours des recoulées. Aucun écart de valeur n'a été observé comme statistiquement significatif (p >0,5).

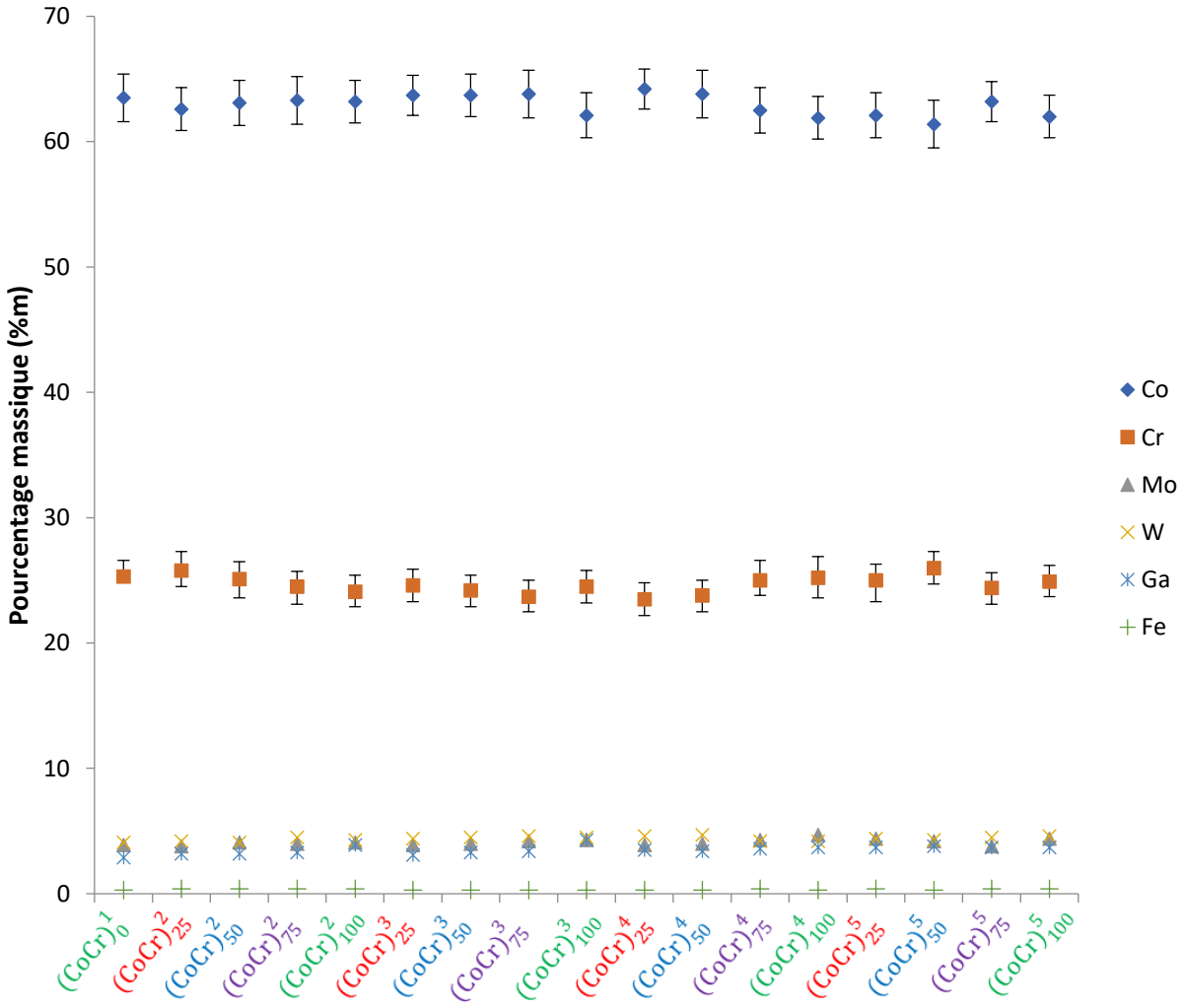


Figure III-27. Moyennes des pointés EDS dans la matrice des échantillons. Les écarts types trop faibles pour être visibles sur le graphique.

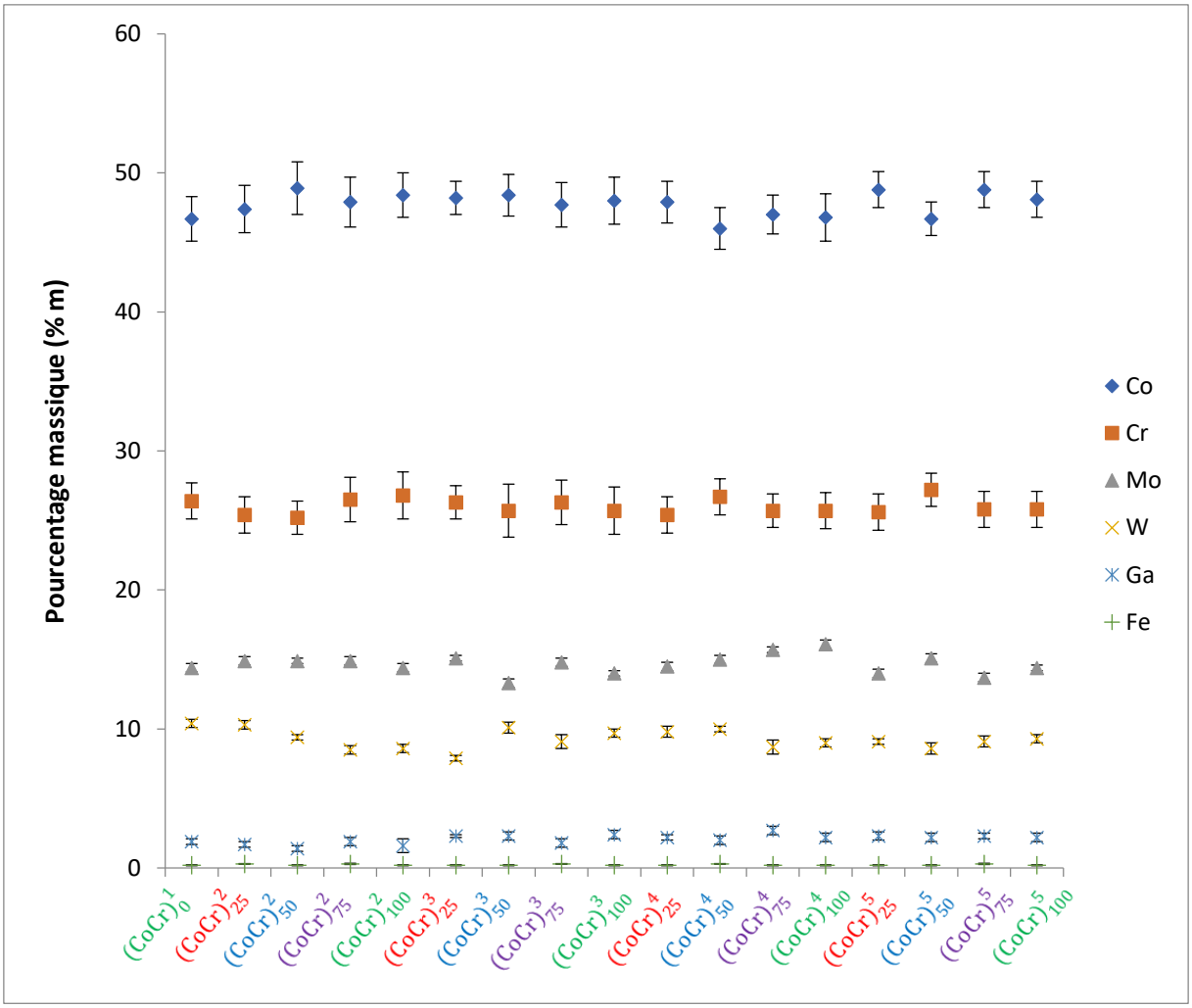


Figure III-28. Moyennes des pointés EDS dans les phases secondaires des échantillons. Les écarts types trop faibles pour être représentés ne sont de fait pas visibles sur le graphique. Les valeurs sont toutefois comprises dans l'intervalle de confiance calculé.

D'un point de vue général, aucune différence significative de composition chimique n'apparaît au fur et à mesure des recoulées. Les valeurs sont constantes pour tous les éléments quels que soient le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf apporté.

Pour chaque élément, nous avons aussi comparé les éléments comparables entre eux, c'est-à-dire comprenant la même proportion d'alliage neuf, à savoir 75, 50 et 0%. Il n'y a aucune variation statistiquement significative dans les concentrations en différents éléments (Figure III-29, Figure III-30, Figure III-31 et Figure III-32 pour Co).

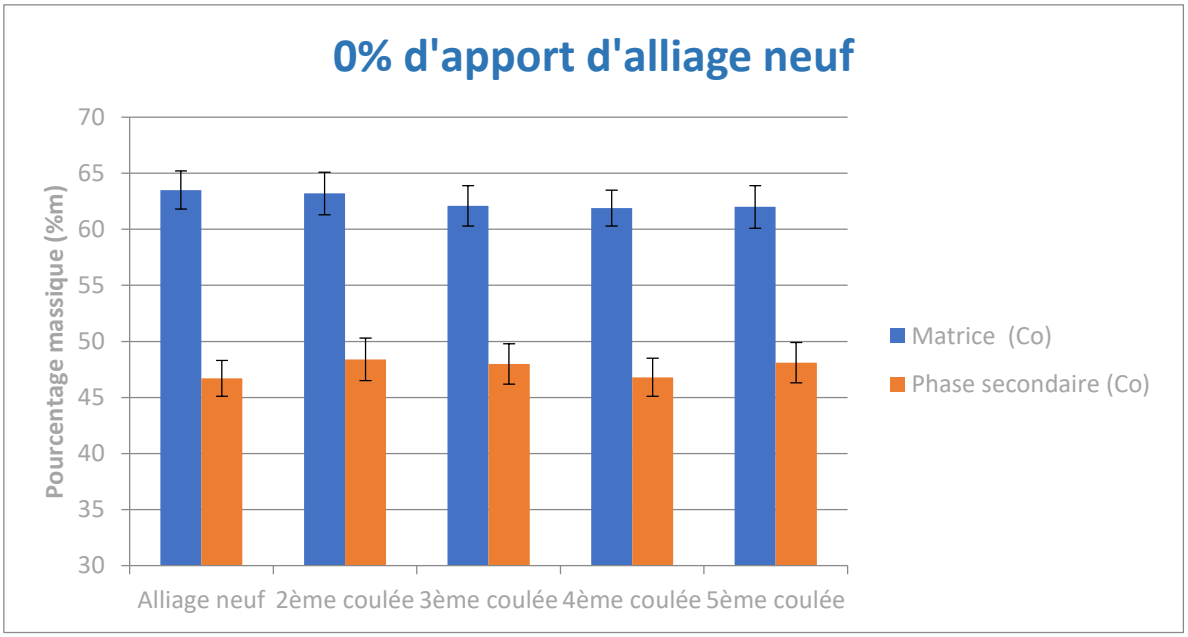


Figure III-29. Évolution des concentrations massiques en cobalt dans les échantillons ne comprenant aucune proportion d'alliage neuf.

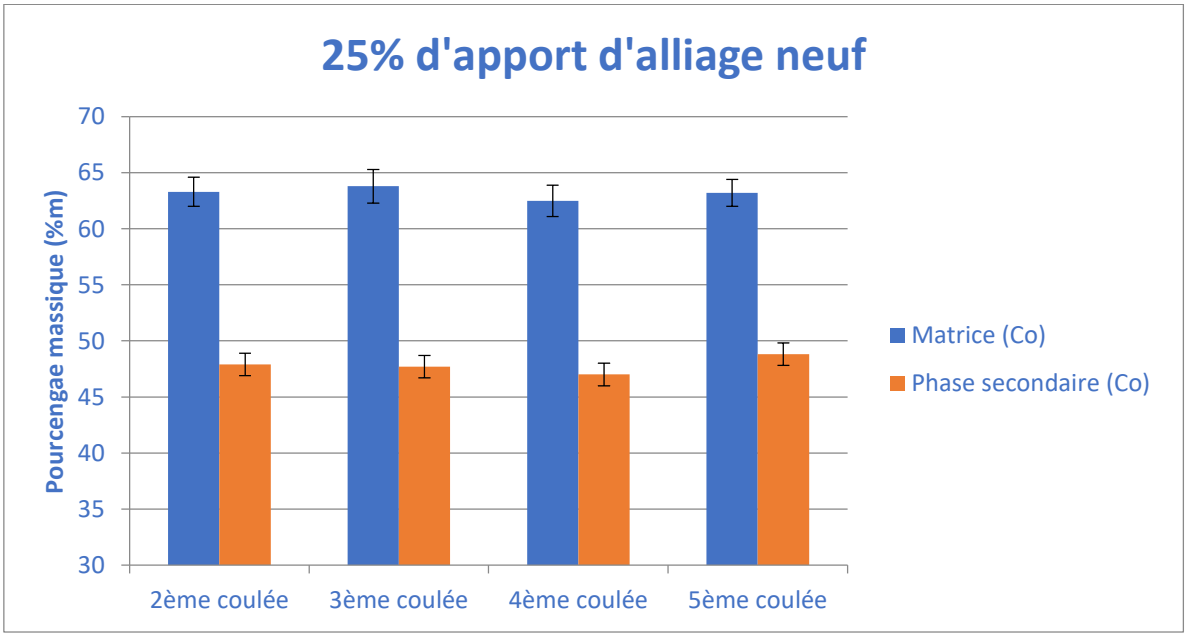


Figure III-30. Évolution des concentrations massiques en cobalt dans les échantillons comprenant 25% d'alliage neuf.

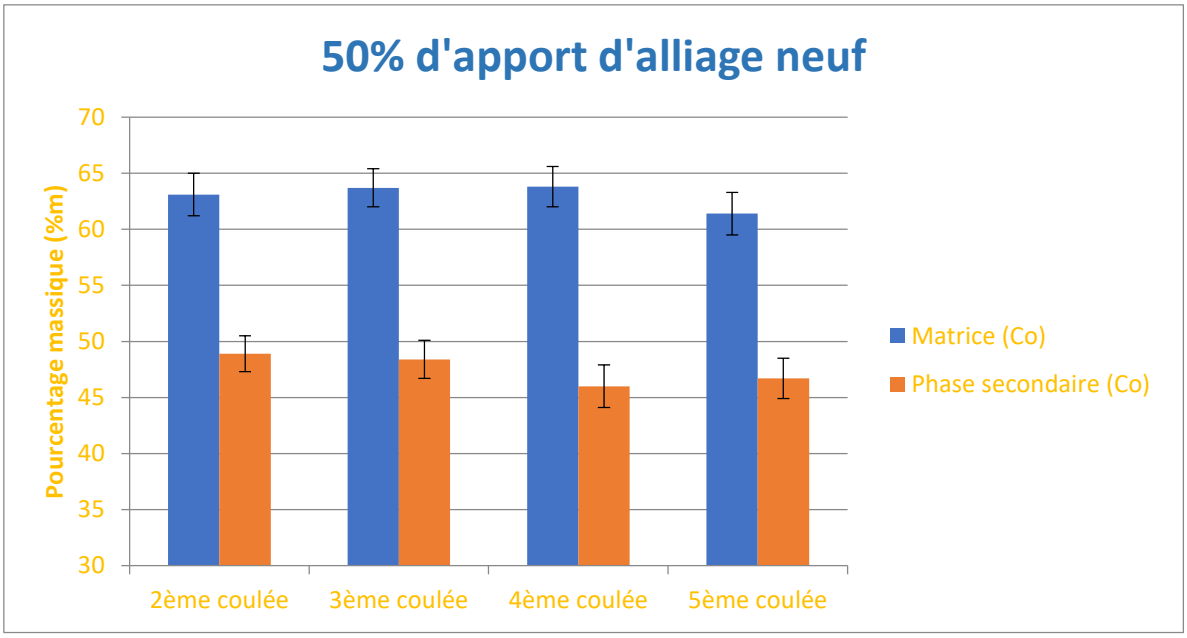


Figure III-31. Évolution des concentrations massiques en cobalt dans les échantillons ne comprenant 50% d'alliage neuf.

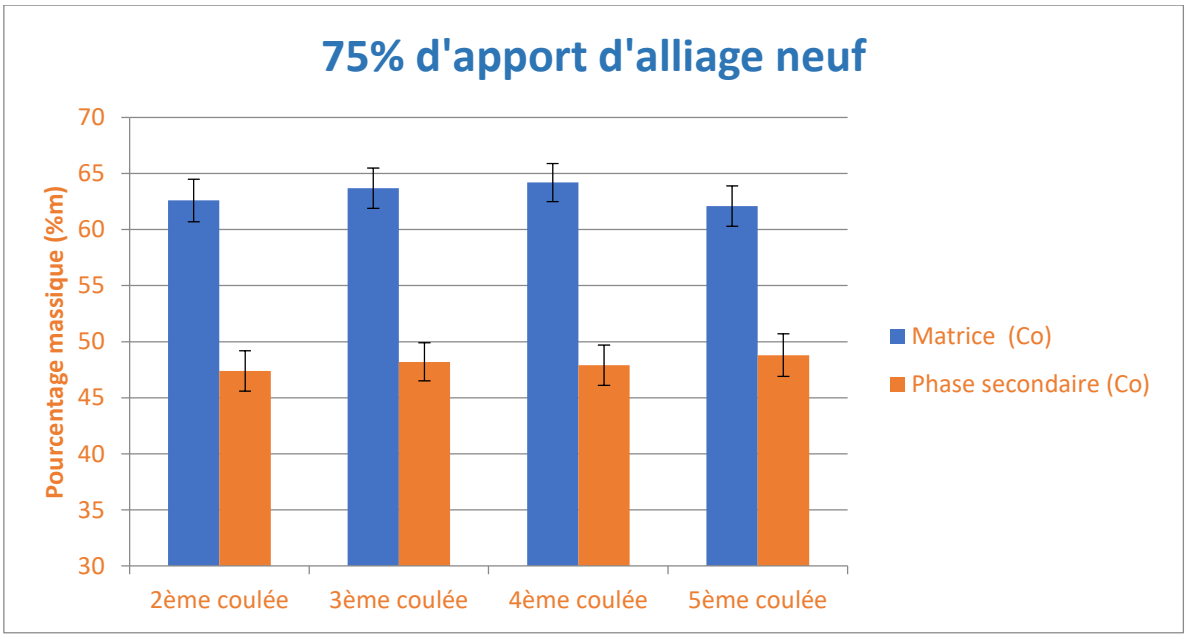


Figure III-32. Évolution des concentrations massiques en cobalt dans les échantillons ne comprenant 75% d'alliage neuf.

Ce travail implique que la composition chimique reste constante pour l'ensemble des échantillons quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf inclus à chaque recoulée. Certains auteurs avaient pourtant décrit la perte de certains éléments (Cr, Co) au cours des recoulées [38–41].

Conclusion : les compositions chimiques des alliages Co-Cr (Colado CC®) restent constantes au fur et à mesure des recoulées, tout comme les différences de concentration entre matrice et phases secondaires.

III.3.3 Discussion générale

De manière générale on peut faire le constat que les recoulées n'ont aucune influence statistiquement significative sur les concentrations observées en différents éléments les constituant, tout comme la distribution des différents éléments dans les régions dendritiques et interdendritiques. Les études publiées à ce sujet sont discordantes.

Certaines études observent des variations notables de composition chimique au cours des recoulées (allant jusqu'à une diminution de 20%m de la concentration massique en **cobalt**, ou à une multiplication par 2,5 des concentrations en **molybdène**) [8,42,43] mais signifient une probable non implication clinique de ces variations. D'autres études sur ce sujet n'observent aucune variation de composition chimique [13,18,38,44–47]. Etant donné que les mesures sont faites sur des surfaces globales d'échantillon, on peut se demander si une distribution inhomogène des éléments (due à la présence de plusieurs phases) ne pourrait pas être à l'origine des différences de valeurs observées par certains auteurs, cette hypothèse étant avancée dans les limites des résultats de certaines études [38,42].

Concernant le **chrome**, les études divergent également : certaines constatent une stabilité de sa concentration [8], d'autres notent une légère tendance à la diminution [47]. Toutefois, au vue de l'incertitude des résultats en EDS, cette diminution constatée (variation de 0,6 %m) semble peu certaine. Si la concentration en chrome est supérieure à 30%m l'alliage est beaucoup plus difficile à couler et il y a formation d'une phase secondaire pouvant diminuer la résistance à la corrosion de l'alliage concerné [48,49]. Dans notre étude, les concentrations en chrome dans la composition globale des échantillons est toujours inférieure à 30%m, ce qui implique que l'alliage est facile à couler [42].

Une seule étude portant sur la caractérisation chimique des différentes phases observées montre les mêmes variations de composition chimique mais n'étudie pas l'influence des recoulées sur celles-ci [7]. Certains auteurs avaient noté une tendance à l'homogénéisation de la microstructure mais ne donnaient pas de donnée chiffrée [28].

Ce qu'il faut retenir :

Toute la littérature analysée sur le sujet des recoulées faisait état d'un minimuim de 50% d'alliage neuf à ajouter à chaque recoulée. Cette règle empirique était basée sur le fait que certains éléments secondaires, présents en faible quantité, pourraient être « perdus » durant les recoulées [38,42]. Nous n'observons ce phénomène sur aucun de nos échantillons, ce qui implique que cette recommandation du « 50% neuf » n'est pas utile si l'on se concentre sur cette variable. Toutefois une analyse plus fine des éléments trace (sonde de Castaing par exemple) permettrait d'affiner cette analyse.

III.4 Structure cristallographique

III.4.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

La principale difficulté lors de l'analyse structurale a été l'obtention difficile de diffractogrammes reproductibles, en raison de la taille importante des grains. La Figure III-33 présente l'ensemble des diffractogrammes obtenus pour l'échantillon contenant uniquement de l'alliage neuf (les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité). Étant donné que la taille de la pointe (1mm) est inférieure à la taille de grains, les diffractogrammes observés sont différents en fonction de l'orientation des grains (position de Bragg ou non). Chaque diffractogramme a ensuite été étudié afin d'analyser les différentes raies. Une fois les diffractogrammes contenant des raies différentes extraits, ils ont été « sommés » mathématiquement en un seul diffractogramme pour en faciliter l'analyse.

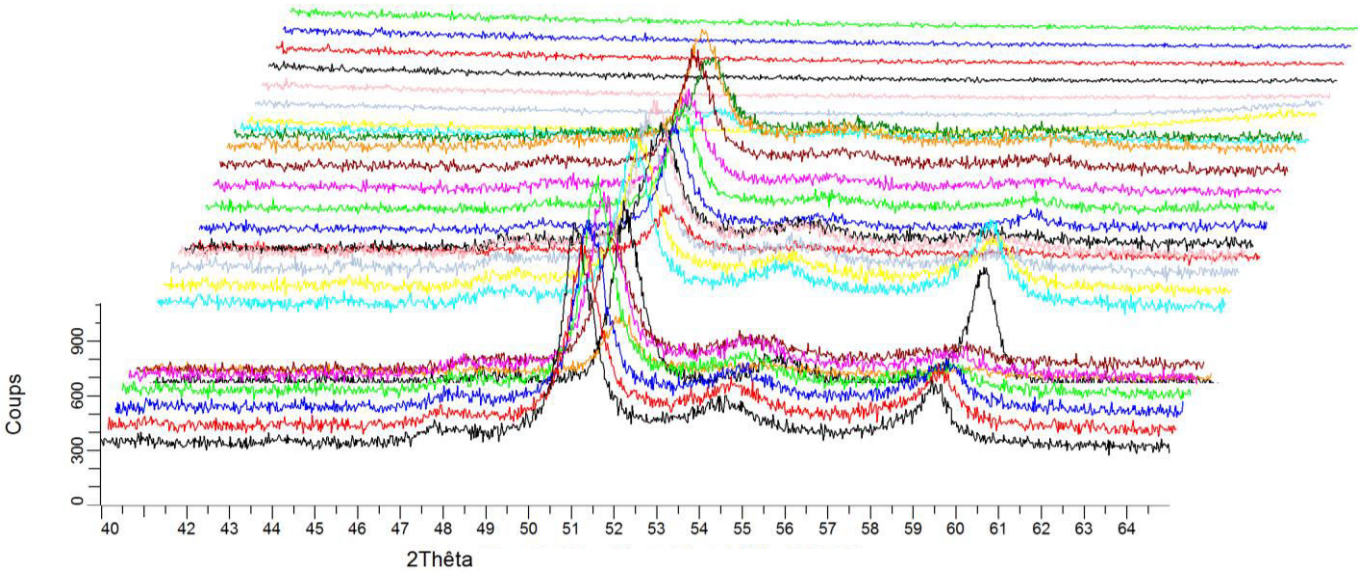


Figure III-33. Diffractogrammes de l'échantillon $(CoCr)_0^1$.

Le diffractogramme présentant les raies les mieux résolues a été extrait et analysé (Figure III-34). Trois raies principales sont dénombrées, situés à 51,5°, 54,5° et 59,5°. Quatre phases sont ainsi identifiées : en rouge une phase nommée matrice, en brun, une phase dénommée CoCr, en vert une phase dénommée R et en rose une phase dénommée Co3Mo.

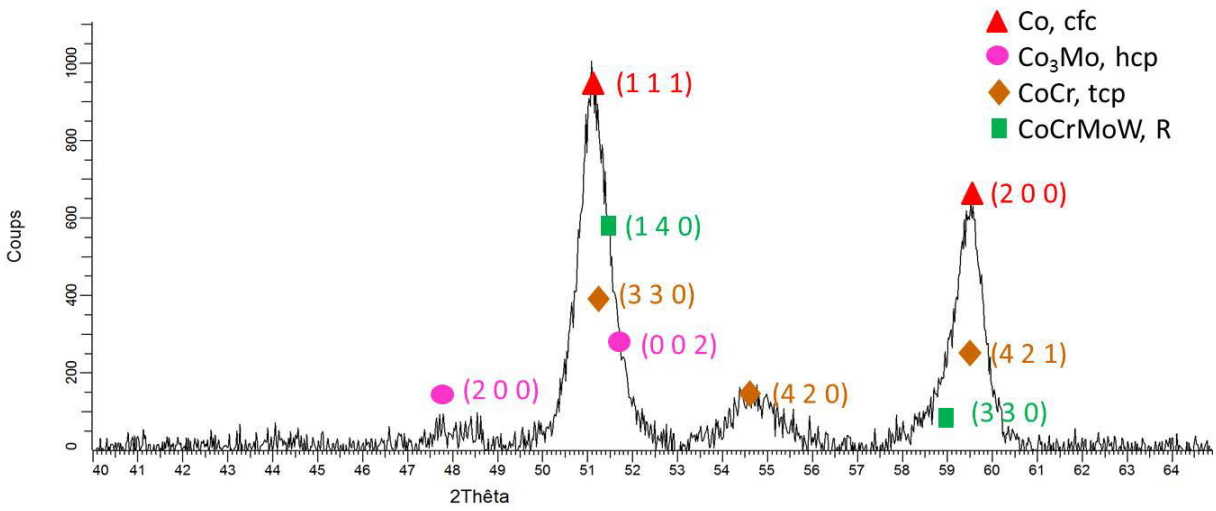


Figure III-34. Diffractogramme cumulé de l'échantillon Co-Cr composé uniquement d'alliage neuf. En rouge la phase principale dénommée Co, en brun une phase dénommée CoCr, en vert une phase dénommée CoCrMoW et en rose une phase dénommée Co_3Mo.

La phase principale de l'alliage Co-Cr étudié est une phase cfc, dénommée γ-Co (fiche PDF 00-015-0806, Figure III-35). Son groupe d'espace est Fm- 3m(125) avec un paramètre de maille a égal à 3,5442 Å. Cette phase correspond aux raies situées à 54,5° et 59,5°. Il s'agit de la matrice de l'alliage Co-Cr.

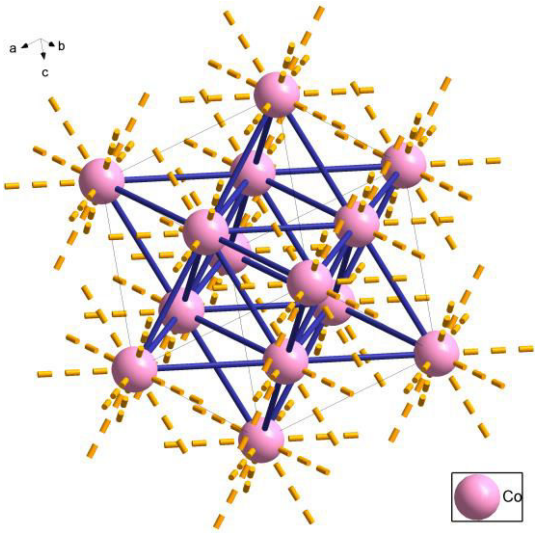


Figure III-35. Représentation du réseau de Bravais de la phase γ-Co.

La nature des phases secondaires formées durant la solidification dépend fortement de la composition chimique et des paramètres de solidification. Les additions de W ou de Mo associées à une haute teneur en Cr (>25 %m) ont mené à la formation des différentes phases secondaires.

La phase ε est une phase au réseau hexagonal compact, de composition Co_3M (M=Mo, W) et de symbole de Pearson hP8.00 (PDF 00-029-0488, Figure III-36). Son groupe d'espace est P 63/mmc (194) et ses paramètres de maille sont a=5,1245 Å et c=4,1125 Å. Cette phase correspond à la raie située à 54,5°. Les données de la fiche PDF correspondante indique que cette phase est riche en Mo et en W, ce qui correspond à la principale phase secondaire de l'alliage étudié.

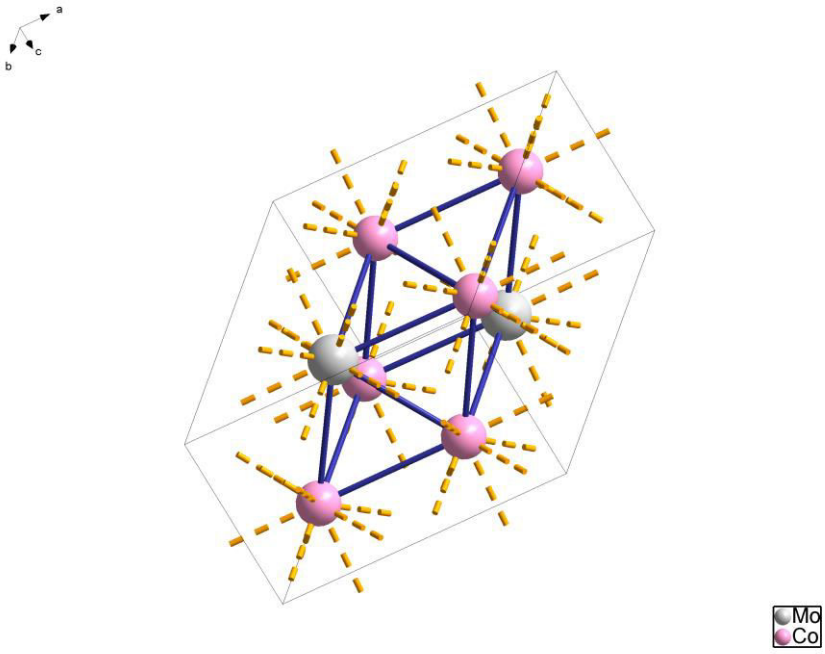


Figure III-36. Représentation du réseau de Bravais de la phase ε-Co_3Mo.

La phase R (PDF 04-015-5441, phase de Frank-Kasper, symbole de Pierson hR53.00, Figure III-37) est une solution solide de structure rhombohédrique dont la composition s'approche de $Co_{44}Cr_{28}RM_{28}$, RM signifiant Refractoy Metals (= Mo, W) [50,51]. Son groupe d'espace est R-3 (148). Cette phase correspond aux raies situées à 54,5° et 59,5°. Les données de la fiche PDF correspondante indique que cette phase est riche en Mo, en W et en Nb, ce qui correspond à la phase secondaire très blanche de l'alliage étudié (valeurs données dans le Tableau III-3). Ces valeurs correspondent à la composition de la phase R observée avec le diagramme de phase du système Co-Cr-Mo [52].

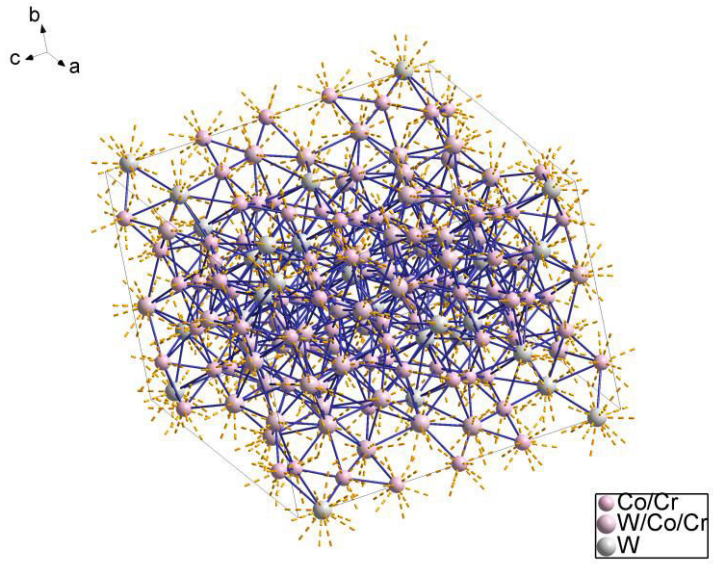


Figure III-37. Représentation du réseau de Bravais de la phase R-Co-Cr.

La phase σ-CoCr est de type tétragonale centrée (tcp) et n'est que très peu observée sur les échantillons analysés. Son symbole de Pearson est tP30.00 (PDF 03-065-9906, Figure III-38). Son groupe d'espace est P42/mnm (136) et ses paramètres de maille sont a=8,81 Å et c=4,56 Å. Cette phase correspond aux raies situées à 54,5° 55,5° et 59,5°. Les données de la fiche PDF correspondante indiquent que cette phase est riche en Cr, ce qui correspond à la phase secondaire blanche de l'alliage étudié

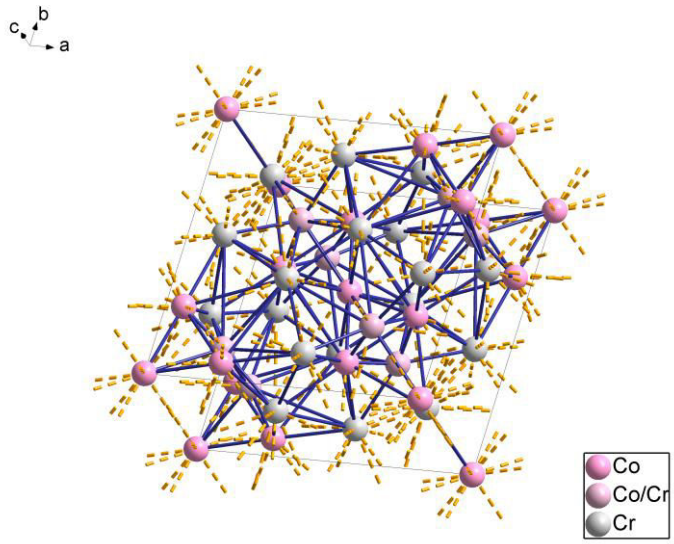


Figure III-38. Représentation du réseau de Bravais de la phase σ-Co-Cr.

Discussion

L'analyse DRX est cohérente avec les compositions chimiques mesurées en EDS données dans le Tableau III-3 si l'on considère la concentration en molybdène équivalent, selon Mo_{eq}=%Mo + %W + %Nb.

Tableau III-3. Phases identifiées dans la région interdendritique et leurs compositions moyennes mesurées par élément i en EDS (%at.).

i	Co	Cr	Mo	W	Nb	Mo+W+Nb	Ga	Fe
Phase R	48,7	23,0	15,9	6,0	4,8	26,7	1,2	0,4
Phase σ	36,6	43,0	13,2	2, 7	3,0	18,9	1,1	0,4
Phase ε	53,9	31,5	7,2	3,1	0,8	11,1	3,1	0,4

La Figure III-39 représente les différentes phases observées au sein de l'alliage Co-Cr maintenant identifiées. La phase 1 correspond ainsi à la phase R, la phase 2 à la phase ε et la phase 3 à la phase σ. La microstructure dénomée 4, quant à elle, est un eutectique γ-Co et R.

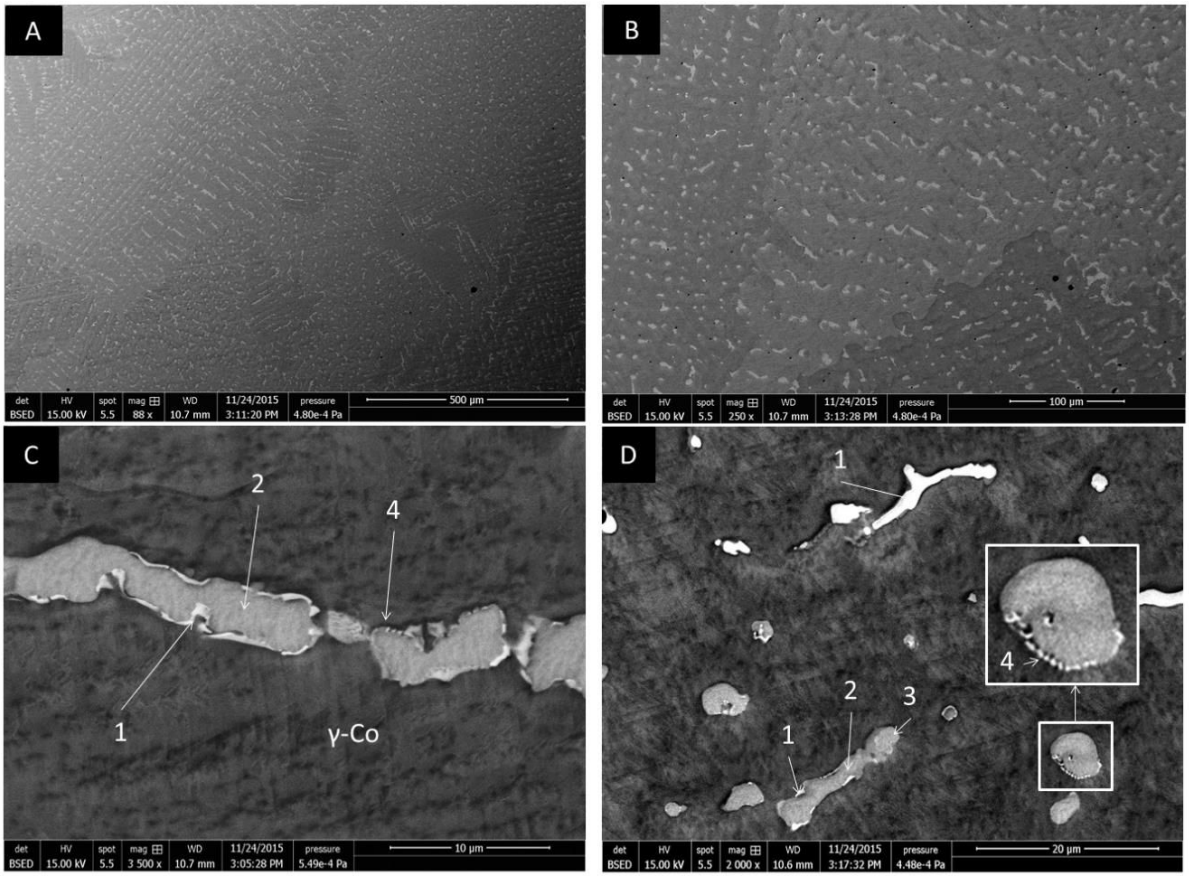


Figure III-39. Images MEB en BSE des microstructures de l'alliage brut de coulée à différents grossissements ; 1 : phase R, 2 : phase ε, 3 : phase σ, 4 : microstructure eutectique γ-Co et R.

La prévision des séquences de solidification et de l'apparition de phases secondaires est un défi pour la plupart des alliages de plus de 3 éléments, et il n'existe à notre connaissance aucune description thermodynamique des alliages dentaires Co-Cr alors que les diagrammes ternaires Co-Mo-W, Co-Cr-W and Co-Cr-Mo ont été partiellement déterminés [15,52–54]. En ce qui concerne les données cinétiques, comme les mobilités atomiques, seuls quelques systèmes ternaires ont décrit la phase γ-cfc [55–57]. La présence des phases γ-Co et σ a été précédemment décrite pour des alliages Co-Cr et est ainsi bien documentée [10,14,15,19,20,27,49,53,54,58–64].

III.4.2 Influence des recoulées sur la structure cristallographique

→ Tous les diffractogrammes sont présentés en annexe VI.1.3.

Aucune étude à notre connaissance n'a caractérisé l'évolution structurale des alliages Co-Cr avec les coulées successives.

Les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon coulé deux fois $(CoCr)^2_{100}$, trois fois $(CoCr)^3_{100}$, quatre fois $(CoCr)^4_{100}$ et cinq fois $(CoCr)^5_{100}$ ont permis d'indexer des phases identiques à l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf : une phase principale γ-Co et trois phases secondaires ε, σ et R (respectivement Figure III-40, Figure III-41, Figure III-42 et Figure III-43). Les échantillons observés n'ayant aucune orientation préférentielle, il était inutile de travailler selon la méthode des « rocking curves » [65].

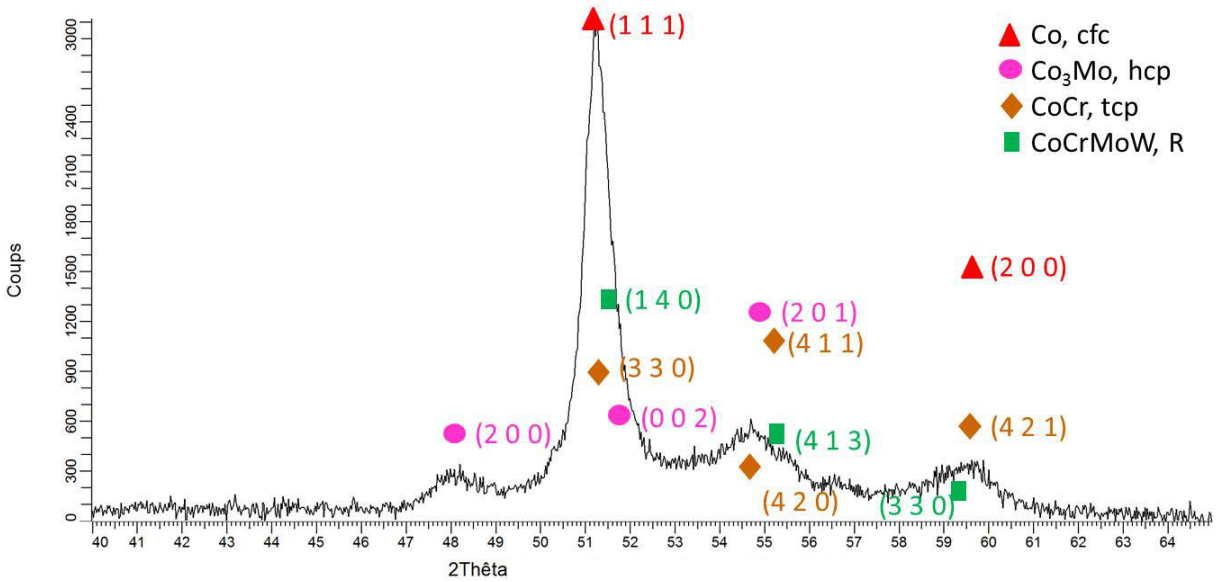


Figure III-40. Diffractogramme cumulé de l'alliage Co-Cr coulé deux fois. En rouge, la phase principale dénommée Co, en brun, une phase dénommée CoCr, en vert une phase dénommée CoCrMoW et en rose une phase dénommée Co_3Mo.

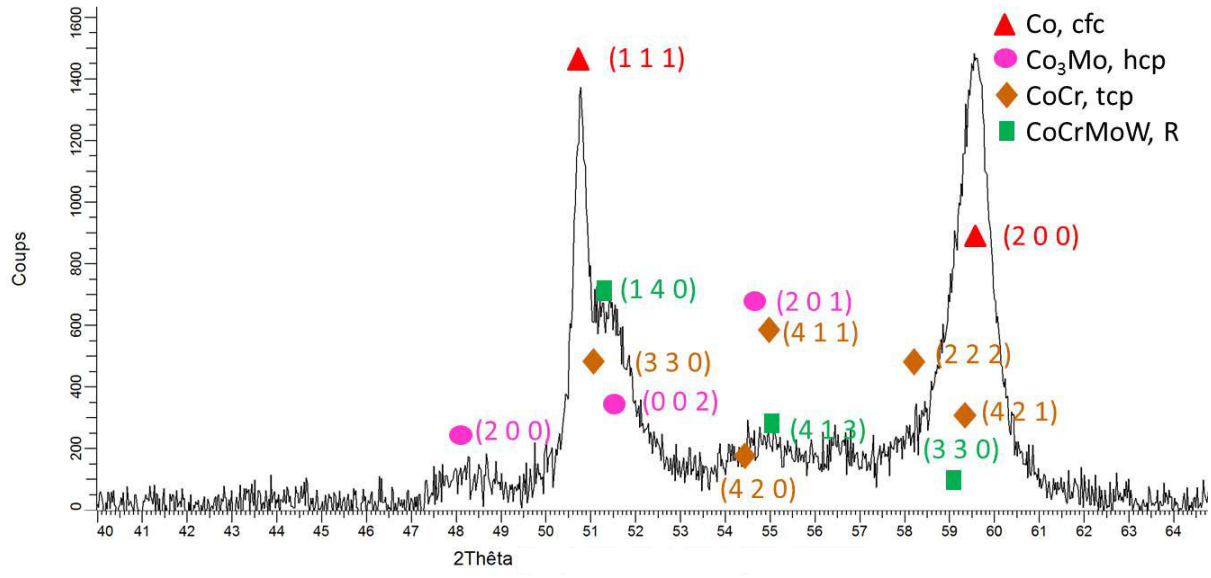


Figure III-41. Diffractogramme cumulé de l'alliage Co-Cr coulé trois fois. En rouge, la phase principale dénommée Co, en brun, une phase dénommée CoCr, en vert une phase dénommée CoCrMoW et en rose une phase dénommée Co_3Mo.

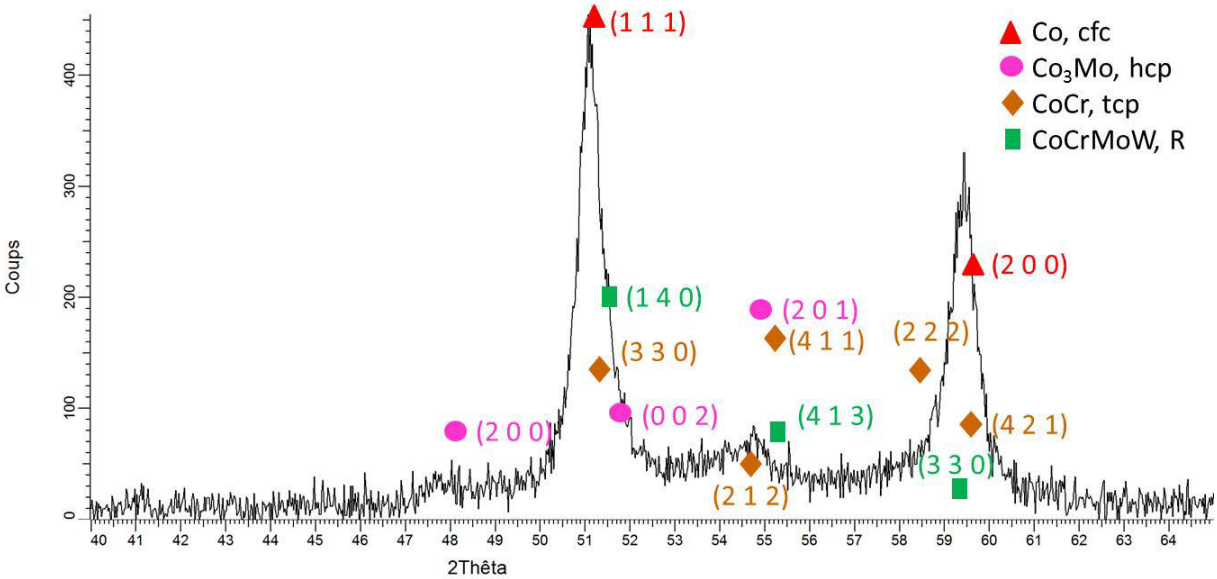


Figure III-42. Diffractogramme cumulé de l'alliage Co-Cr coulé quatre fois. En rouge, la phase principale dénommée Co, en brun, une phase dénommée CoCr, en vert une phase dénommée CoCrMoW et en rose une phase dénommée Co_3Mo.

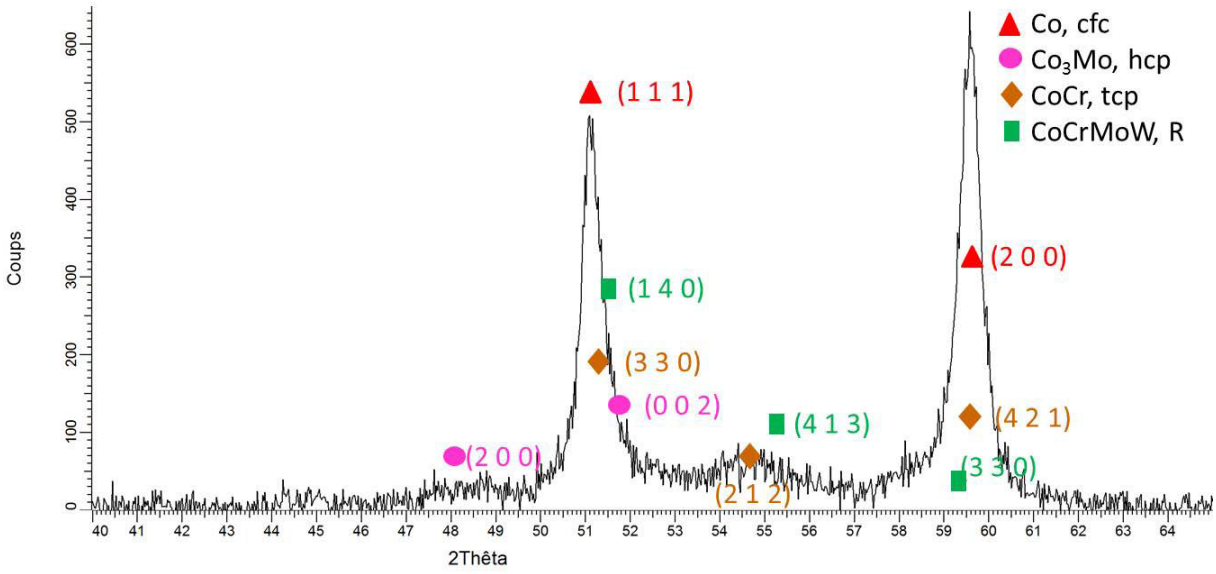


Figure III-43. Diffractogramme cumulé de l'alliage Co-Cr coulé cinq fois. En rouge, la phase principale dénommée Co, en brun, une phase dénommée CoCr, en vert une phase dénommée CoCrMoW et en rose une phase dénommée Co_3Mo.

Les recoulées n'ont donc pas affecté les phases en présence. Aucune modification de phase n'a été mise en évidence. Les mêmes phases sont observées sur tous les alliages : une phase principale γ-Co, et trois phases secondaires, R, ε et σ. L'analyse cristallographique des échantillons de l'alliage Co-Cr est cohérente avec les résultats obtenus en imagerie.

III.4.3 Discussion générale

La structure cristallographique a été identifiée pour l'alliage étudié. La phase principale est bien celle décrite par le diagramme de phase ternaire CoCrMo [66,67], à savoir une solution solide riche en Co et en Cr de structure cfc [7,10,19,20,68]. Seule la phase secondaire ε, au réseau hexagonal compact, de composition Co_3M (M=Mo, W) est décrite [10,19,20,69]. La phase σ-CoCr, tétragonale centrée, est citée comme « faisant peut être partie des espaces interdendritiques » dans une publication [68]. Les autres phases ne sont pas indexées dans les publications lues à ce sujet car très souvent, les alliages étudiés contiennent du carbone précipitant des carbures, contrairement à notre alliage qui n'en contient pas [7,13,19,68].

La structure cristallographique n'a pas évolué au cours des recoulées. Les mêmes phases sont caractérisées au sein de tous les échantillons du même alliage. Des différences d'intensité sont constatées mais elles sont dues à la grande taille de grains ne permettant pas une diffraction identique malgré un protocole identique pour tous les échantillons. Walczak *et al*, dans leur étude publiée en 2014 sur un alliage CoCrMoW (contenant du carbone) font un constat identique quant à la constance de la structure cristallographique de l'alliage au cours des recoulées [13]. L'analyse cristallographique faite dans cette étude ne peut être discutée ici car le carbone a induit la formation de carbures identifiés.

Ce qu'il faut retenir :

→ Les raies issues de l'analyse DRX de l'alliage Co-Cr ont été indexées et identifiées : une phase principale γ-Co et trois phases secondaires R-$Co_{44}Cr_{28}M_{28}$, σ-CoCr et ε-Co_3M.

→ Aucune évolution structurale n'est observée au cours de recoulées.

→ D'un point de vue structural, aucune contre-indication à la recoulée d'alliages ne peut être évoquée.

III.5 Caractérisation mécanique

III.5.1 Dureté Vickers

III.5.1.A Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

Le fabricant Ivoclar® déclare une dureté de 340 Vickers, sans toutefois préciser à quelle charge les essais ont été effectués. La valeur est cohérente avec nos résultats pour HV 10 (Figure III-44). La dureté diminue quand la charge augmente, ce qui selon El-Bediwi pourrait signifier que la surface de l'échantillon a une dureté plus élevée que les couches plus profondes [70]. Une autre hypothèse serait un phénomène d'écrouissage pourrait apparaître sous des charges plus importantes ce qui engendrerait des valeurs de dureté différentes.

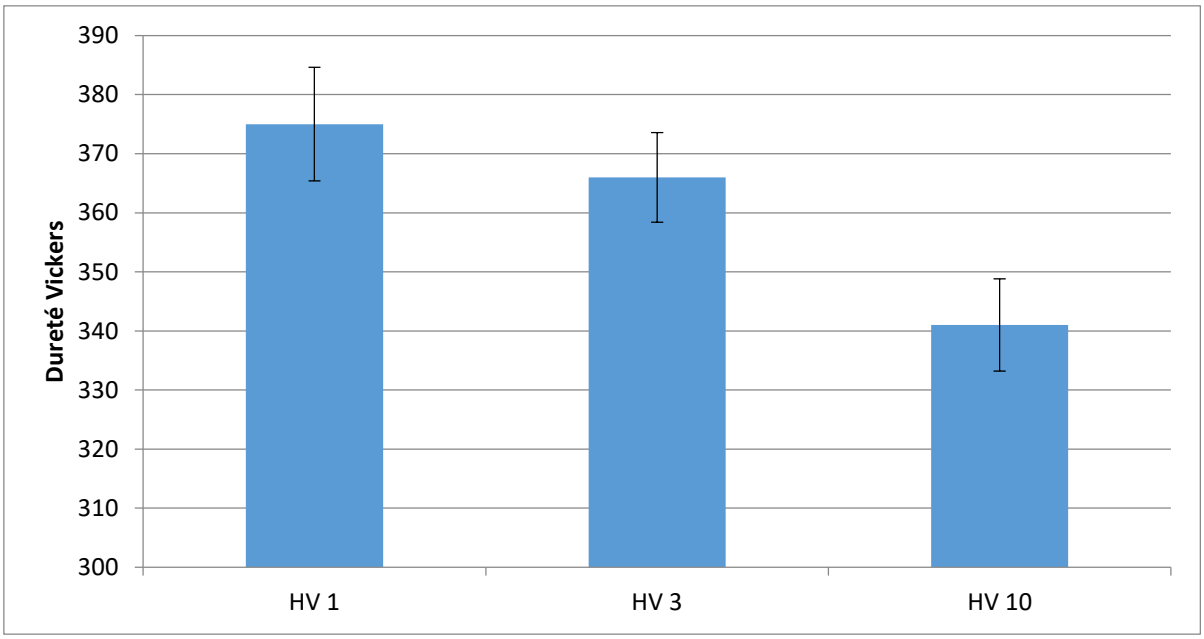


Figure III-44. Valeurs des moyennes de dureté Vickers obtenues pour les trois essais réalisés.

III.5.1.B Influence des recoulées sur les mesures de dureté

→ Toutes les valeurs sont précisées en annexes.

Les valeurs de dureté semblent diminuer lorsque le nombre de coulées augmente. L'analyse statistique prouve que sans apport d'alliage neuf, les valeurs de dureté sont significativement inférieures pour les quatrième et cinquième coulée ($p<0,01$). L'analyse statistique prouve que pour HV1, HV3 et HV10 les différences ne sont pas statistiquement significatives. ($p>0,5$, Figure III-45, valeurs situées en annexe VI.1.3) pour les première, deuxième et troisième coulées.

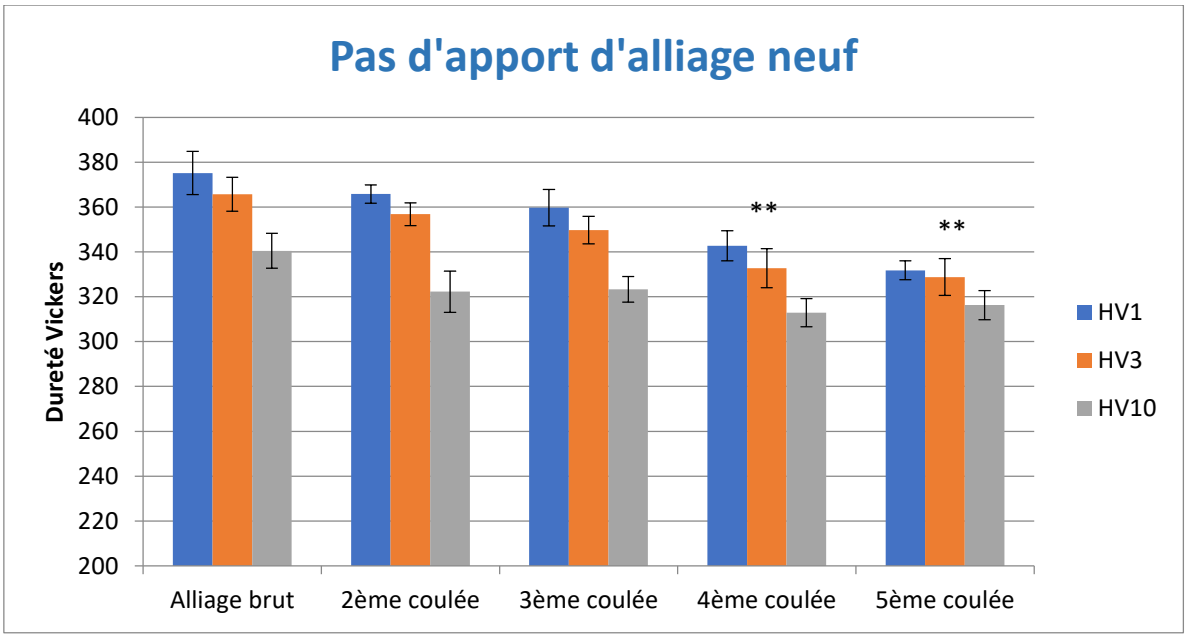


Figure III-45. Évolution des valeurs moyennes de dureté de l'alliage Co-Cr sans ajout d'alliage neuf. Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives jusqu'à la troisième coulée, et le sont pour la quatrième et la cinquième coulée.

* $p<0,05$ soit un résultat significatif à plus de 95%

** $p<0,01$ soit un résultat significatif à plus de 99%

*** $p<0,001$ soit un résultat significatif à plus de 99,9%

**** $p<0,0001$ soit un résultat significatif à plus de 99,99%

L'analyse statistique prouve que lorsque 25% d'alliage neuf est inclus à chaque coulée, les valeurs de dureté sont significativement inférieures pour la cinquième coulée ($p<0,01$). L'analyse statistique prouve que pour HV1, HV3 et HV10 les différences ne sont pas statistiquement significatives ($p>0,5$, Figure III-46, valeurs situées en annexe VI.1.3) jusqu'à quatre coulées.

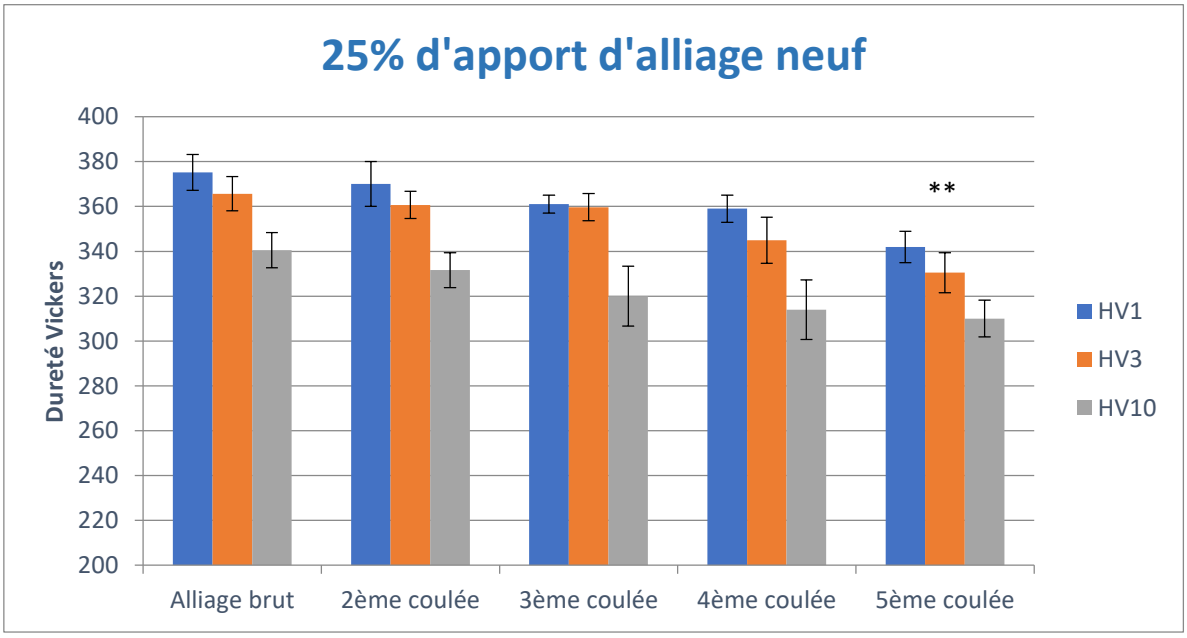


Figure III-46. Évolution des valeurs moyennes de dureté de l'alliage Co-Cr comprenant 25% d'apport d'alliage neuf. Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives jusqu'à la quatrième coulée. Elles sont significatives pour la cinquième coulée.

* $p<0,05$ soit un résultat significatif à plus de 95%

** $p<0,01$ soit un résultat significatif à plus de 99%

*** $p<0,001$ soit un résultat significatif à plus de 99,9%

**** $p<0,0001$ soit un résultat significatif à plus de 99,99%

L'analyse statistique montre que pour HV1, HV3 et HV10 les différences ne sont pas statistiquement significatives ($p>0,5$, Figure III-47 et Figure III-48, valeurs situées en annexe VI.1.3) quel que soit le nombre de coulées lorsque 50 ou 75% d'alliage neuf sont inclus à chaque coulée. Cela implique qu'en ajoutant 50 ou 75% d'alliage neuf, les valeurs de dureté ne sont pas impactées jusqu'à la cinquième coulée.

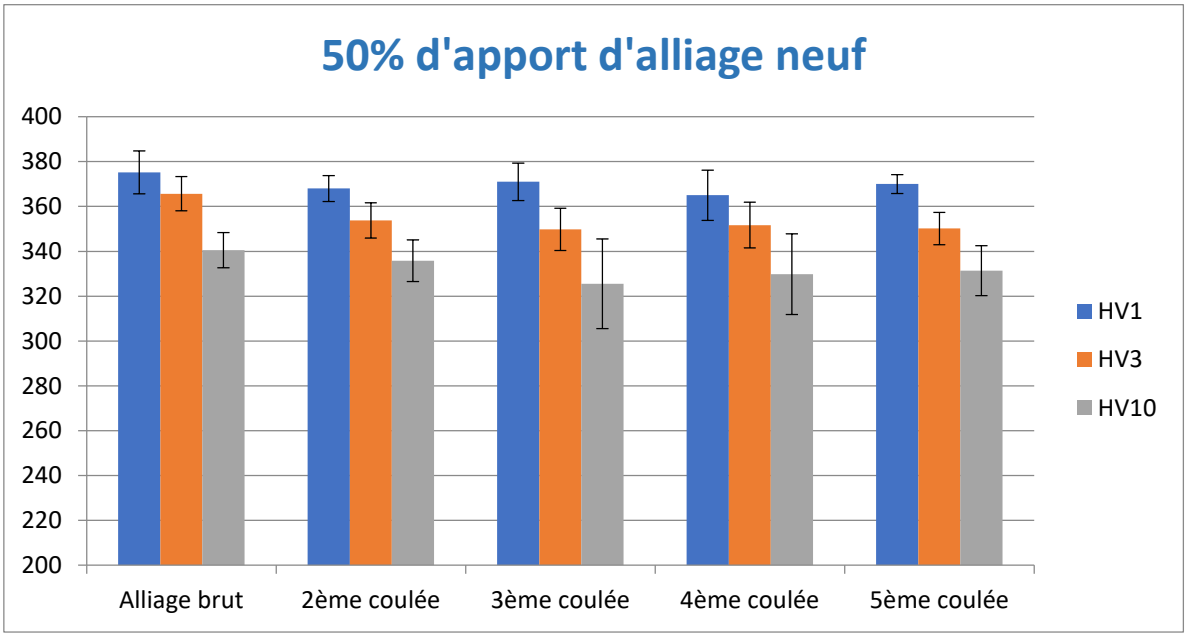


Figure III-47. Évolution des valeurs moyennes de dureté de l'alliage Co-Cr comprenant 50% d'apport d'alliage neuf. Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives.

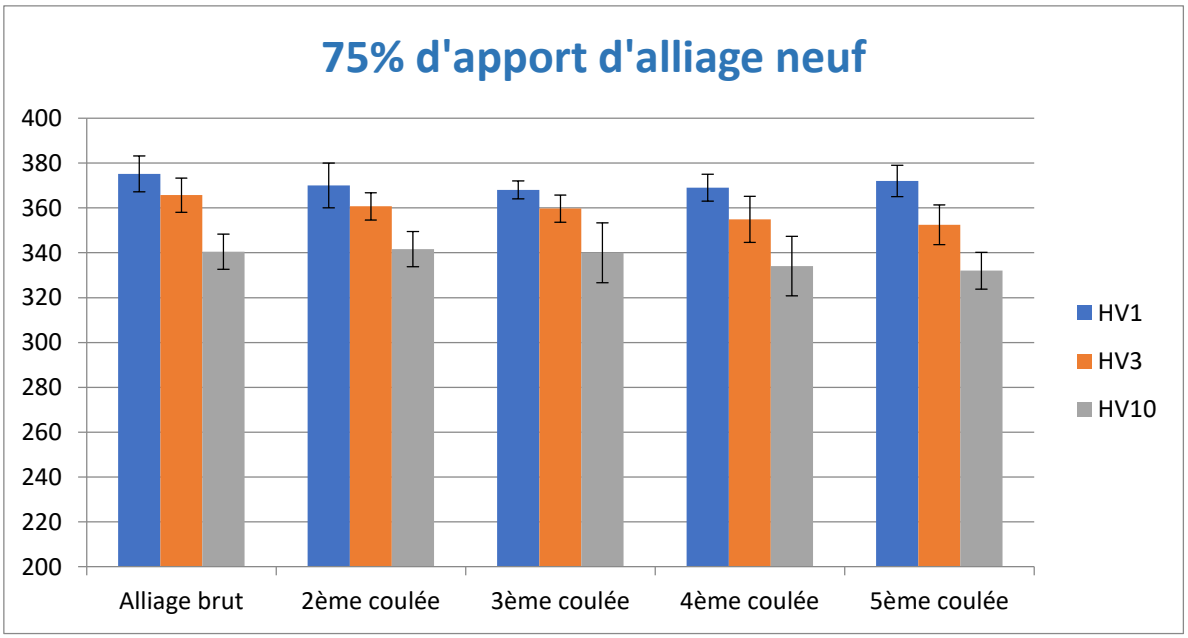


Figure III-48. Évolution des valeurs moyennes de dureté de l'alliage Co-Cr comprenant 75% d'apport d'alliage neuf. Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives.

Dans notre travail portant jusqu'à cinq coulées successives, un minimum de 50% d'alliage neuf est nécessaire pour que la dureté Vickers soit équivalente à celle de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf.

La synthèse de la littérature à ce sujet démontre que les valeurs de dureté diminuent en augmentant le nombre de coulées, puis ré-augmentent pour se stabiliser lorsqu'on ajoute de l'alliage neuf [8,9,13]. Une autre étude stipule une diminution des valeurs de dureté avec les recoulées, statistiquement non significative, lorsqu'aucun apport d'alliage neuf n'était effectué [71].

Toutefois, trois études ont conclu que la dureté augmentait légèrement pour les alliages composés uniquement d'alliage recoulé, l'hypothèse avancée étant une contamination par des particules d'Al_2O_3 (utilisées pour nettoyer les alliages entre chaque recoulée), ce qui amène à ré-insister sur l'importance de pratiquer un nettoyage aux ultrasons avant de recouler les alliages, ce qui a justement été réalisé dans notre étude [13,17,35]. Aucune inclusion n'ayant été observée au sein de nos échantillons, il est normal de ne pas obtenir des conclusions identiques à l'étude précédente.

D'autres études concluent que la dureté augmente avec les recoulées mais les tests sont réalisés sur des échantillons qui comprennent systématiquement du carbone : dans la majorité des cas, avec les recoulées les auteurs observent la formation de précipités carbonés augmentant de fait la dureté des échantillons au fur et à mesure des recoulées [17,35,40,43,72,73].

Plusieurs études ne notent aucune différence dans les valeurs de dureté : elles portent sur des échantillons Co-Cr et le protocole indique un ajout de 50% d'alliage neuf à chaque recoulée (en allant jusque trois pour une, et jusqu'à dix pour l'autre). C'est ce que nous observons dans ce travail : l'ajout de 50% d'alliage neuf permet d'obtenir des valeurs de dureté proches de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf [9,13,18,47,71].

Les valeurs cibles de dureté pour un alliage destiné à la réalisation de prothèse céramo-métallique se situent au-delà de 295 HV [71]. Pour les charges appliquées à nos échantillons, aucun résultat ne se situe en dessous de 295 HV. Les résultats de notre étude permettraient donc de ne pas contre-indiquer la recoulée d'alliages Co-Cr. Il pourrait néanmoins sembler important de ne pas trop s'écarter des valeurs initiales de dureté de l'alliage développé par le fabricant.

Dans notre étude, les valeurs de dureté de l'alliage Co-Cr diminuent mais restent toujours supérieures à 295 HV en considérant les écarts-types, ce qui implique que les recoulées sont tout à fait possibles du point de vue des valeurs de dureté.

On peut avancer l'hypothèse que la diminution des valeurs de dureté serait en corrélation avec l'augmentation des porosités au fur et à mesure des recoulées. Les observations engendrées par la Figure III-49, représentant sur un même graphique l'évolution des valeurs de dureté et des pourcentages de porosité pour tous les échantillons, semblent aller dans ce sens. On note en effet une corrélation inverse entre les valeurs de dureté (qui diminuent au fur et à mesure des coulées mais présentent des valeurs proches de la valeur initiale avec un ajout d'alliage neuf) et les valeurs de pourcentages de porosité (qui augmentent au fur et à mesure des coulées mais présentent des valeurs proches de la valeur initiale avec un ajout d'alliage neuf). Il semble exister une valeur seuil du pourcentage de porosité au-delà de laquelle les valeurs de dureté diminueraient fortement : cette valeur se situerait aux alentours de 0,1%. Pour éviter les diminutions des valeurs de dureté au fur et à mesure des coulées, il faudrait donc agir sur une augmentation moins marquée des pourcentages de porosité.

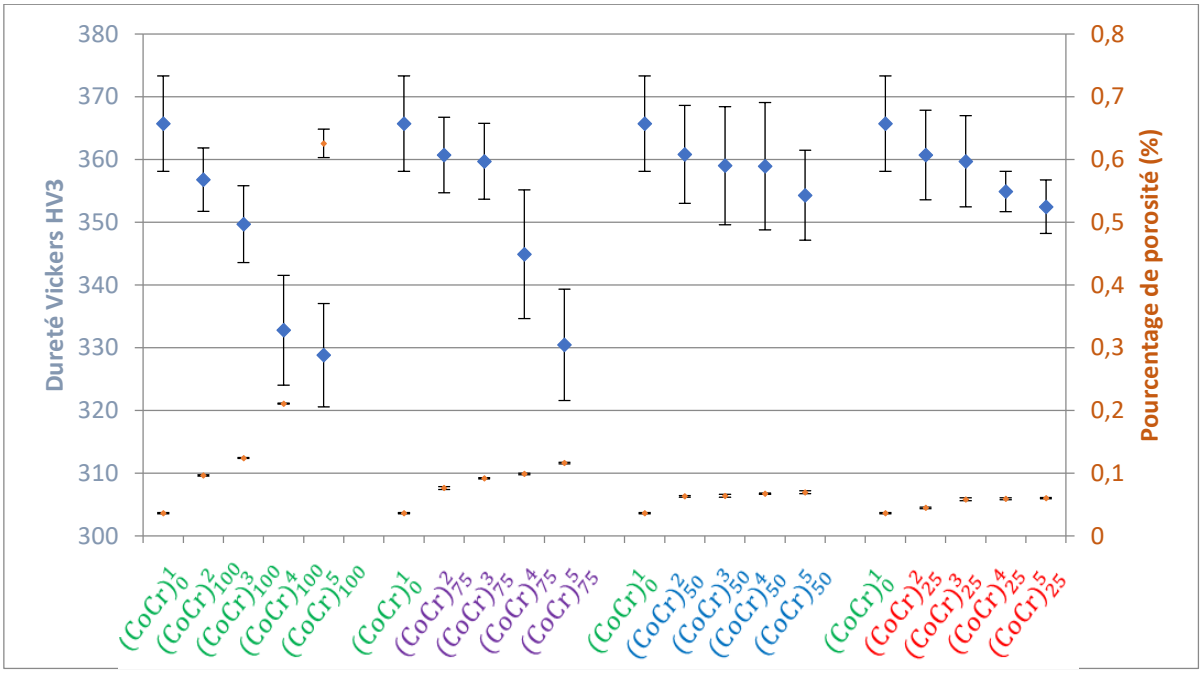


Figure III-49. Corrélation de la dureté avec le pourcentage de porosité pour l'alliage Co-Cr.

III.5.2 Nano-indentation

III.5.2.A Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

Les essais réalisés pour l'échantillon brut de coulée permettent tout d'abord de valider la reproductibilité des mesures (Figure III-50). Les petites variations observées correspondent à l'erreur de mesure de l'appareil utilisé.

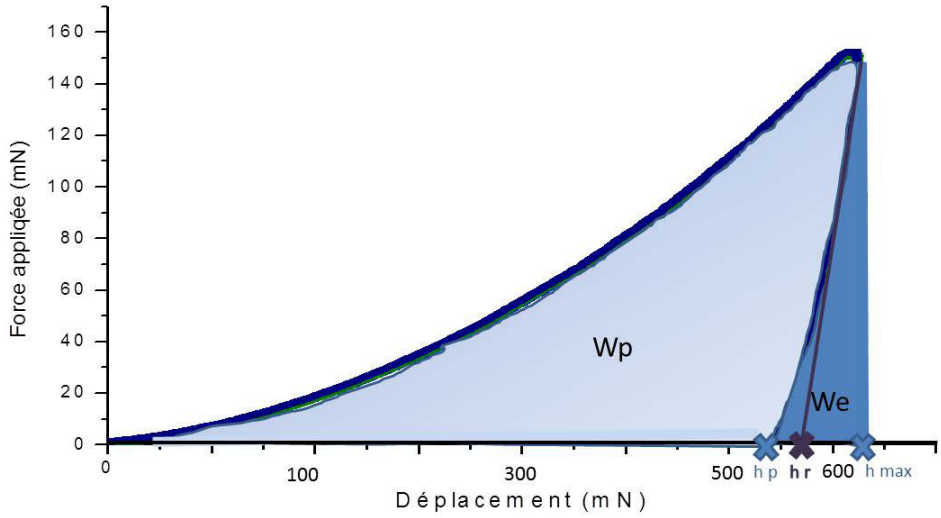


Figure III-50. Courbe de nano-indentation pour l'alliage Co-Cr composé uniquement d'alliage neuf.

Les caractéristiques principales de ces courbes d'indentation sont données dans le Tableau III-4. La valeur du module d'élasticité calculé expérimentalement (200 GPa) concorde parfaitement avec celle donnée par l'industriel (198 GPa). On constate la grande part de l'énergie plastique (Kdp = 87%) à l'énergie totale.

Tableau III-4. Caractéristiques principales de l'alliage Co-Cr brut de coulée : déplacement maximal de l'indenteur (hmax), profondeur permanente de l'indenteur (hp), déplacement élastique (he), travail élastique (We), travail plastique (Wp), coefficient de dissipation élastique (Kde), coefficient de dissipation plastique (Kdp), module d'Young (E), dureté d'indentation (H).

hmax (nm)	hp (nm)	he (nm)	We (pJ)	Wp (pJ)	Kde (%)	Kdp (%)	E (GPa)	H
603	554	48	5237	36515	13	87	200	0,2

III.5.2.A Influence des recoulées sur les mesures réalisées

→ Toutes les valeurs sont précisées en annexe.

La Figure III-51 montre l'évolution des déplacements maximaux, élastiques, et plastiques au cours des essais réalisés. L'écart entre les valeurs de la profondeur maximale d'indentation h_{max} et de la profondeur résiduelle démontre une contribution de la déformation élastique à la déformation totale en indentation pour l'ensemble des essais réalisés. Les déplacements totaux proviennent principalement du déplacement plastique. D'un point de vue clinique, les contraintes de mastication appliquées à une restauration prothétique en service sont dans le domaine élastique. Le déplacement élastique h_e étant constant, l'introduction d'alliage précédemment coulé n'a qu'une faible influence sur la qualité de la restauration prothétique.
On ne constate aucune différence statistiquement significative sur les déplacements maximaux, élastiques et plastiques au cours des recoulées, peu importe le nombre de coulées et la quantité d'alliage neuf inclus à chaque recoulée ($p>0,5$).

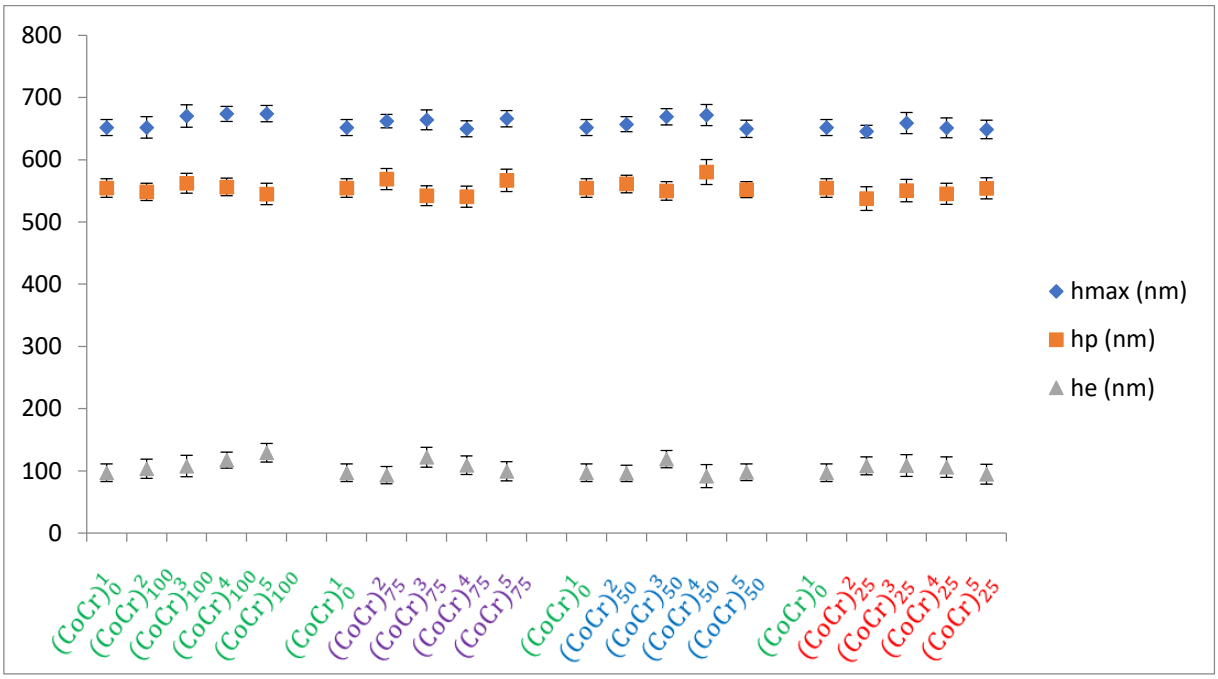


Figure III-51. Évolution des déplacements maximaux, élastiques, et plastiques sur les échantillons de l'alliage Co-Cr.

La Figure III-52 démontre l'évolution de la part plastique et élastique de l'énergie totale développée. Aucune différence statistiquement significative n'est observée au cours des recoulées, peu importe le nombre de coulées et la quantité d'alliage neuf inclus à chaque recoulée ($p>0,5$).

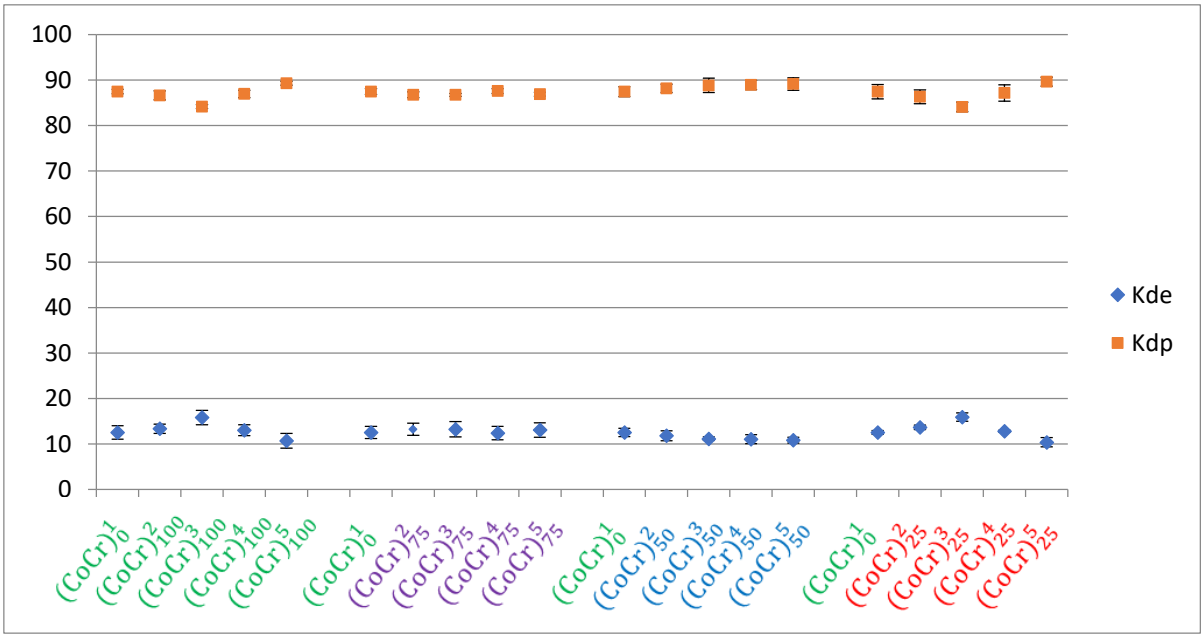


Figure III-52. Évolution de la part plastique et élastique de l'énergie totale développée sur les échantillons de l'alliage Co-Cr.

Les valeurs du module d'élasticité restent comprises dans l'intervalle de confiance, quelle que soit la proportion d'alliage précédemment coulé ajouté (Figure III-53, valeurs situées en annexe VI.1.3).

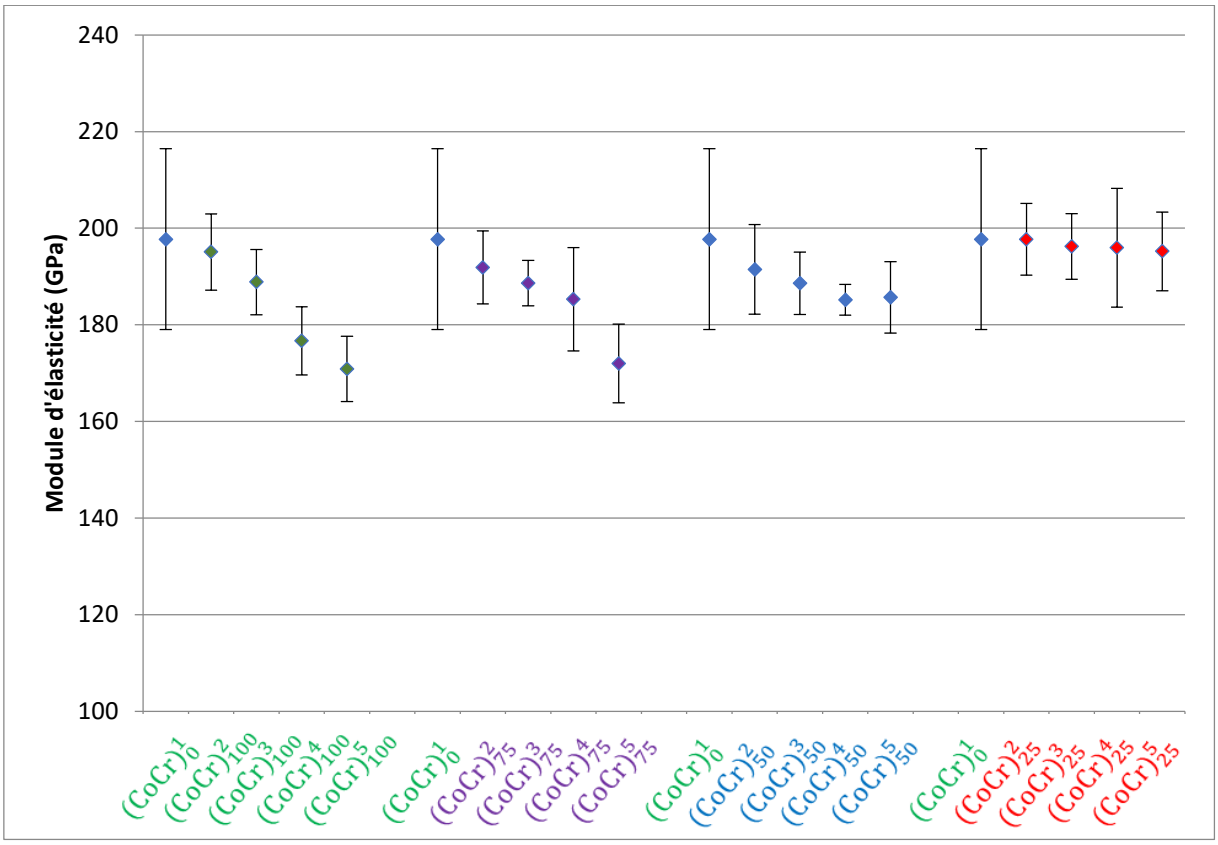


Figure III-53. Évolution des valeurs de modules d'élasticité des échantillons de l'alliage Co-Cr (exprimés en GPa). Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives (p>0,5).

Au fur et à mesure des recoulées, sans apport d'alliage neuf, on observe une tendance à la diminution des valeurs du module d'élasticité dès la deuxième coulée mais les valeurs restent toutefois comprises dans l'écart type. La valeur initiale est de 200 GPa, et la valeur du module d'élasticité de l'alliage comprenant uniquement de l'alliage coulé cinq fois est de 170 GPa.
L'analyse statistique menée conclut à des différences statistiquement non significatives.
Ces résultats nous amènent à dire que le module d'élasticité diminue lorsque le nombre de recoulées augmente si l'on n'amène pas d'alliage neuf. Le module d'élasticité caractérisant la rigidité du matériau, on peut déduire de ces résultats qu'un alliage coulé cinq fois sans apport d'alliage neuf, utilisé pour la réalisation d'une restauration plurale, pourrait ne pas être suffisamment rigide pour résister aux forces auxquelles elle sera soumise. Si l'on veut rester au plus proche des valeurs initiales, il faudrait donc ajouter à chaque coulée un minimum de 75% d'alliage neuf : ceci est valable pour 5 coulées successives.

Le module d'élasticité diminuant entraîne une diminution de la rigidité de la pièce prothétique. Pour une couronne coulée unitaire, un certain taux de déformation ne pose pas de problème. Par contre, un bridge de longue portée céramo-métallique nécessite le choix d'un alliage de grande rigidité afin d'éviter la fracture de la céramique cosmétique qui est un matériau fragile. Toutefois les normes précisent un module d'élasticité devant être supérieur à 150 GPa, ce qui est tout à fait le cas des échantillons testés, qui répondent ainsi tous à la norme ISO 22674 [74]. De ce point de vue, les alliages Co-Cr peuvent être recoulés sans restriction, avec ou sans ajout d'alliage neuf, jusqu'à cinq fois.

L'analyse statistique des résultats obtenus en dureté d'indentation ne révèle aucune différence significative au cours des coulées successives (Figure III-54, Mann Whitney, p>0,5, valeurs situées en annexe VI.1.3).

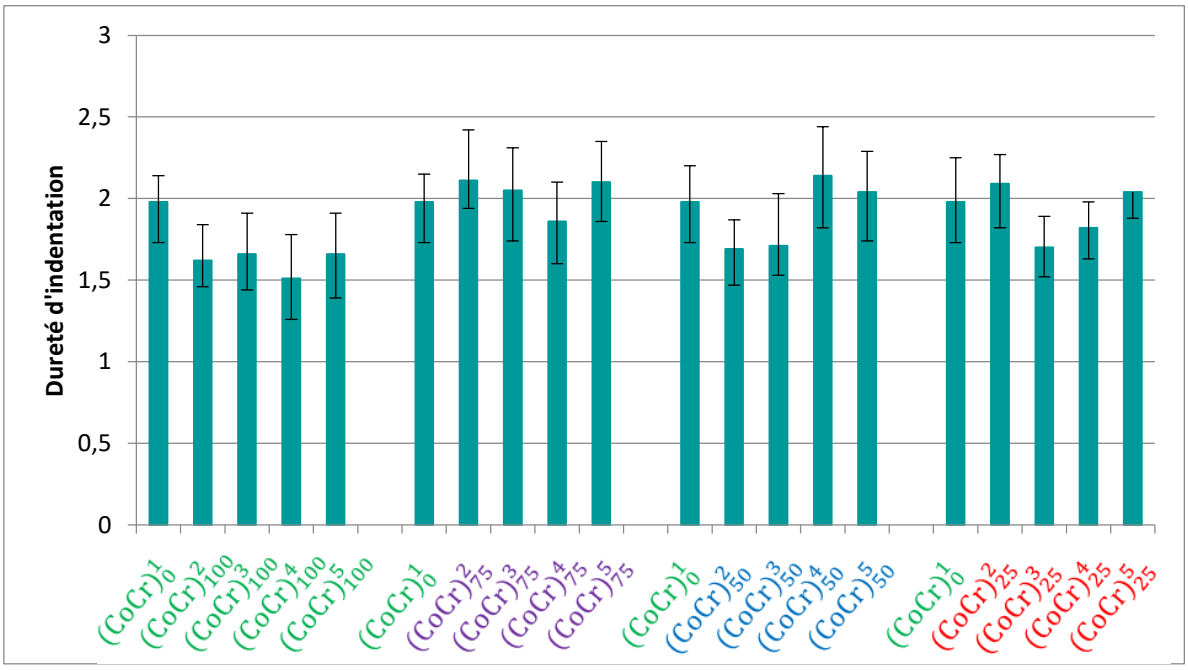


Figure III-54. Évolution des valeurs de dureté d'indentation des échantillons de l'alliage Co-Cr Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives (p>0,5).

III.5.3 Discussion générale

La part de l'énergie plastique est très importante par rapport à l'énergie élastique développée.
Dans ce travail, on peut constater de manière générale une constance des valeurs du module d'élasticité lorsque le nombre de recoulées augmente, tout comme la part plastique et élastique de l'énergie développée. Ces résultats sont conformes à l'analyse de la littérature [14,18].
De nombreux essais ont été réalisés afin d'analyser les caractéristiques des phases secondaires, mais la petite taille de ceux-ci corrélée à l'imprécision de l'impact de la pointe de l'indenteur ont rendu l'expérience impossible. Afin d'écarter la notion d'hétérogénéité du matériau, les indentations prises en compte n'étaient que celles de la matrice.
La dureté calculée des échantillons grâce aux mesures faites en nano-indentation ne correspond pas aux valeurs obtenues en microdureté (Figure III-54). Cette différence a été étudiée dans la littérature et peut s'expliquer par la fait que l'on utilise en nano-indentation l'aire projetée au lieu de l'aire résiduelle réelle [75]. Les valeurs obtenues dans notre travail sont cohérentes avec celles calculées dans l'étude de He *et al* [76].
Il est souhaitable que les alliages utilisés en restauration céramo-métallique possèdent un module d'élasticité élevé. En effet, en raison de son caractère fragile, la céramique doit être soutenue par une infrastructure rigide et non déformable ; de plus, pour que cette rigidité ne soit pas obtenue aux dépens de l'esthétique ou de la santé du parodonte marginal, ces alliages doivent pouvoir être coulés en sections minces. Les échantillons testés répondent à cette demande, même avec les recoulées, peu importe le pourcentage d'alliage neuf inclus.

Ce qu'il faut retenir :

→ Les valeurs du module d'élasticité restent supérieures à la norme pour des alliages à destination dentaire (150 GPa).

→ L'ajout de 75% d'alliage neuf permet de rester dans les valeurs de module d'élasticité proches de celle de l'alliage brut de coulée.

III.6 Bibliographie

1. Bobadilla M, Lacaze J, Lesoult G. Influence des conditions de solidification sur le déroulement de la solidification des aciers inoxydables austénitiques. Journal of Crystal Growth. 1988 Jul 1;89(4):531–44.
2. ISO. ISO 643 Détermination micrographique de la grosseur de grain apparente. ICS : 77.040.99. AFNOR; 2013.
3. Lesoult G, Rettenmayr M, Hillert M, Lesoult G. Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures. 1. éd. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes; 2010. 1073 p. (Traité des matériaux).
4. Łukaszczyk A., Augustyn-PieniążEk J. Corrosion Resistance of Co-Cr-Mo Alloy Used in Dentistry. amm. 2015;60(1):523.
5. Asgar K, Allan FC. Microstructure and physical properties of alloys for partial denture castings. J Dent Res. 1968;47(2):189–97.
6. Loch J, Krzykala A, Lukaszczyk A, Augustyn-Pieniazek J. Corrosion Resistance and Microstructure of Recasting Cobalt Alloys Used in Dental Prosthetics. Arch Foundry Eng. 2017 Jun;17(2):63–8.
7. Szala M, Beer-Lech K, Gancarczyk K, Kilic OB, Pędrak P, Özer A, et al. Microstructural Characterisation of Co-Cr-Mo Casting Dental Alloys. Advances in Science and Technology Research Journal. 2017 Dec 5;11(4):76–82.
8. Maksimovic VM, Stoiljkovic MM, Cairovic AD. Some consequences of repeated casting of Co-Cr dental alloy. J Serb Chem Soc. 2016;81(11):1307–19.
9. Gupta S, Mehta AS. The effect of remelting various combinations of new and used cobalt-chromium alloy on the mechanical properties and microstructure of the alloy. Indian Journal of Dental Research. 2012;23(3):341–7.
10. Zhou Y, Li N, Yan J, Zeng Q. Comparative analysis of the microstructures and mechanical properties of Co-Cr dental alloys fabricated by different methods. J Prosthet Dent. 2018 Oct;120(4):617–23.
11. Galenko PK, Phanikumar G, Funke O, Chernova L, Reutzel S, Kolbe M, et al. Dendritic solidification and fragmentation in undercooled Ni-Zr alloys. Mater Sci Eng A-Struct Mater Prop Microstruct Process. 2007 Mar 25;449:649–53.
12. Lesoult G. Microporosity in cast alloys: simple considerations on its formation. Int J Cast Metals Res. 2009 Aug;22(1–4):2–7.
13. Walczak M, Pienak D, M. Niewczas A. Effect of recasting on the useful properties CoCrMoW alloy. Maintenance and reliability. 2014;16(2):330–6.

14. Walczak M, Beer K, Surowska B, Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2012 Jun;12(2):171–7.
15. Giacchi JV, Morando CN, Fornaro O, Palacio HA. Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys. Materials Characterization. 2011 Jan;62(1):53–61.
16. Yamanaka K, Mori M, Chiba A. Assessment of precipitation behavior in dental castings of a Co–Cr–Mo alloy. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2015 Oct;50:268–76.
17. Walczak M, Beer K, Surowska B, Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2012 Jun;12(2):171–7.
18. Nelson DR, Palik JF, Morris HF, Comella MC. Recasting a nickel-chromium alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1986 Jan;55(1):122–7.
19. Kim HR, Jang S-H, Kim YK, Son JS, Min BK, Kim K-H, et al. Microstructures and Mechanical Properties of Co-Cr Dental Alloys Fabricated by Three CAD/CAM-Based Processing Techniques. Materials. 2016 Jul;9(7):596.
20. Koutsoukis T, Zinelis S, Eliades G, Al-Wazzan K, Rifaiy MA, Al Jabbari YS. Selective Laser Melting Technique of Co-Cr Dental Alloys: A Review of Structure and Properties and Comparative Analysis with Other Available Techniques. J Prosthodont. 2015 Jun;24(4):303–12.
21. Anwar M, Tripathi A, Kar SK, Sekhar KC. Effect of PFM Firing Cycles on the Mechanical Properties, Phase Composition, and Microstructure of Nickel-Chromium Alloy. J Prosthodont. 2015 Dec;24(8):634–41.
22. Thompson GA, Luo Q, Hefti A. Analysis of four dental alloys following torch/centrifugal and induction/ vacuum-pressure casting procedures. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2013 Dec;110(6):471–80.
23. Ady AB. Effect of solidification time on the microstructure and physical properties of dental gold casting alloys. J Dent Res. 1966;45(3):921–6.
24. Yamanaka K, Mori M, Torita Y, Chiba A. Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of Co-33Cr-9W alloys prepared by dental casting. J Mech Behav Biomed Mater. 2018 Jan;77:693–700.
25. Gunasegaram DR, Farnsworth DJ, Nguyen TT. Identification of critical factors affecting shrinkage porosity in permanent mold casting using numerical simulations based on design of experiments. Journal of Materials Processing Technology. 2009 Feb 1;209(3):1209–19.
26. Lewis AJ. A metallographic evaluation of porosity occurring in removable partial denture castings. Aust Dent J. 1979 Dec;24(6):408–11.
27. Al Jabbari YS, Koutsoukis T, Barmpagadaki X, Zinelis S. Metallurgical and interfacial characterization of PFM Co–Cr dental alloys fabricated via casting, milling or selective laser melting. Dental Materials. 2014;30(4):79–88.

28. Maksimović VM, Čairović AD, Pantić JR, Cvijović-Alagić IL. The recasting effects on the high gold dental alloy properties. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. 2015;51(1):55–9.

29. Porojan L, Porojan S, Bortun C, Savencu C. Deffects in Dental Alloys Cast Single Tooth Restorations. Rev Chim. 2015 Feb;66(2):210–2.

30. Lewis AJ. Radiographic evaluation of porosities in removable partial denture castings. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1978 Mar;39(3):278–81.

31. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy. Dent Mater. 2004 May;20(4):352–7.

32. Liu R, Johnston WM, Holloway JA, Brantley WA, Dasgupta T. The effect of metal recasting on porcelain-metal bonding: A force-to-failure study. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2010 Sep;104(3):165–72.

33. Liu CT, Tortorelli PF, Horton JA, Carmichael CA. Effects of alloy additions on the microstructure and properties of CrCr2Nb alloys. Materials Science and Engineering: A. 1996 Aug 30;214(1):23–32.

34. Reisbick MH, Grantley WA. Mechanical Property and Microstructural Variations for Recast Low-Gold Alloy. International Journal of Prosthodontics. 1995 Aug 7;8(4):346–50.

35. Bauer J, Cella S, Pinto MM, Costa JF, Reis A, Loguercio AD. The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. Resources, Conservation and Recycling. 2010 Oct;54(12):1312–6.

36. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of recasting of nickel-chromium alloy on its porosity. Contemporary Clinical Dentistry. 2010 Oct;1(4):237–42.

37. Reisbick MH, Grantley WA. Mechanical Property and Microstructural Variations for Recast Low-Gold Alloy. International Journal of Prosthodontics. 1995 Aug 7;8(4):346–50.

38. Ayad MF. Compositional stability and marginal accuracy of complete cast crowns made with as-received and recast type III gold alloy. J Prosthet Dent. 2002 Feb;87(2):162–6.

39. Oyar P, Can G, Atakol O. Effects of environment on the release of Ni, Cr, Fe, and Co from new and recast Ni-Cr alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2014;112(1):64–9.

40. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2005;93(2):158–63.

41. Sims C, Stoloff N, Hagel W. Superalloys ii. 1987.

42. Yavuz T. Effect of Surface Treatment on Elemental Composition of Recast NiCr Alloy. Materials Sciences and Applications. 2012;03(03):163–7.

43. Harcourt H. Remelting of cobalt-chromium alloys. Bristish Dental Journal. 1962;198–204.

44. Augustyn-Nadzieja J, Łukaszczyk A, Loch J. Effect of Remelting of the Ni-22Cr-9Mo Alloy on its Microstructural and Electrochemical Properties. Archives of Metallurgy and Materials. 2017;62(1):411–8.

45. Tuccillo JJ, Lichtenberger H, Nielsen JP. Composition Stability of Gold Base Dental Alloys for Different Melting Techniques. Journal of Dental Research. 1974 Sep;53(5):1127–31.

46. Presswood R. Multiple Recast of a Nickel Chromium Beryllium Alloy. J Prosthet Dent. 1983;50(2):198–9.

47. Peraire M, Martinez-Gomis J, Anglada JM, Bizar J, Salsench J, Gil FJ. Effects of Recasting on the Chemical Composition, Microstructure, Microhardness, and Ion Release of 3 Dental Casting Alloys and Titanium. International Journal of Prosthodontics. 2007;20(3):286–8.

48. Sakaguchi RL, Powers JM. Craig's restorative dental materials. 12th ed. Philadelphia, PA: Elsevier/Mosby; 2012.

49. Al Jabbari YS. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. J Adv Prosthodont. 2014;6(2):138–45.

50. Komura Y, Sly WG, Shoemaker DP. The crystal structure of the R phase, Mo–Co–Cr. Acta Cryst, Acta Crystallogr. 1960 Aug 10;13(8):575–85.

51. Barrows RG, Newkirk JB. Phase equilibria in the Co-Cr-W system with special emphasis on the R-phase. Metallography. 1972;5(6):515–41.

52. Wang W, Yin F, Zhang M, Zhao M, Li Z. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Co-Cr-Mo System. J Phase Equilib Diffus. 2014 Oct;35(5):544–54.

53. Wang CP, Wang J, Guo SH, Liu XJ, Ohnuma I, Kainuma R, et al. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Co–Mo–W system. Intermetallics. 2009;17(8):642–50.

54. Yang S, Jiang M, Li H, Wang L. Thermodynamic assessment of Co-Cr-W ternary system. Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2011 Oct;21(10):2270–5.

55. Zhou Z, Liu Y. Atomic Mobilities and Diffusivities in fcc Co-Cr-Ti Alloys. J Phase Equilib Diffus. 2016 Apr;37(2):155–61.

56. Zangeneh S, Lashgari HR, Roshani A. Microstructure and tribological characteristics of aged Co–28Cr–5Mo–0.3C alloy. Materials & Design. 2012 May;37:292–303.

57. Escobedo J, Méndez J, Cortés D, Gómez J, Méndez M, Mancha H. Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of a CoCrMo alloy. Materials & Design. 1996;17(2):79–83.

58. Matković T, Matković P, Malina J. Effects of Ni and Mo on the microstructure and some other properties of Co–Cr dental alloys. Journal of Alloys and Compounds. 2004 Mar 10;366(1–2):293–7.

59. Henriques B, Soares D, Silva FS. Microstructure, hardness, corrosion resistance and porcelain shear bond strength comparison between cast and hot pressed CoCrMo alloy for metal–ceramic dental restorations. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2012 Aug;12:83–92.

60. Ozkomur A, Ucar Y, Ekren O, Arai Shinkai RS, Teixeira ER. Characterization of the interface between cast-to Co-Cr implant cylinders and cast Co-Cr alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2016 May;115(5):592–600.

61. Yamanaka K, Mori M, Chiba A. Effects of carbon concentration on microstructure and mechanical properties of as-cast nickel-free Co–28Cr–9W-based dental alloys. Materials Science and Engineering: C. 2014 Jul 1;40:127–34.

62. Dharmar S, Rathnasamy RJ, Swaminathan TN. Radiographic and metallographic evaluation of porosity defects and grain structure of cast chromium cobalt removable partial dentures. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1993 Apr;69(4):369–73.

63. Saldívar-García AJ, López HF. Microstructural effects on the wear resistance of wrought and as-cast Co-Cr-Mo-C implant alloys. J Biomed Mater Res A. 2005 Aug 1;74(2):269–74.

64. Ramírez-Vidaurri LE, Castro-Román M, Herrera-Trejo M, García-López CV, Almanza-Casas E. Cooling rate and carbon content effect on the fraction of secondary phases precipitate in as-cast microstructure of ASTM F75 alloy. Journal of Materials Processing Technology. 2009 Feb 19;209(4):1681–7.

65. Maitra T, Pradhan A, Mukherjee S, Nayak A, Bhunia S. Evaluation of spontaneous superlattice ordering in MOCVD grown AlxGa1-xAs epilayer on GaAs (100) using X-ray reflectivity and rocking curve analysis. Physica E. 2019 Feb;106:357–62.

66. Beaufils S, Daltin A-L, Millet P. Alliages non précieux (hors titane et ses alliages). Encyclopédie médico-chirurgicale. 2016 Dec 23;11(1):1–9.

67. Meyer J, Degrange M. Alliages nickel-chrome et alliages cobalt-chrome pour la prothèse dentaire. 23-065-T-10. In: Encyclopédie Médico-Chirurgicale. 1992. p. 12. (Odontologie; vol. 2).

68. Augustyn-Pieniążek J, Lukaszczyk A, Zapala R. Microstructure and Corrosion Resistance Characteristics of Cr-Co-Mo Alloys Designed for Prosthetic Materials. Archives of Metallurgy and Materials. 2013 Dec 1;58(4):1281–5.

69. Takaichi A, Suyalatu, Nakamoto T, Joko N, Nomura N, Tsutsumi Y, et al. Microstructures and mechanical properties of Co–29Cr–6Mo alloy fabricated by selective laser melting process for dental applications. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2013 May;21:67–76.

70. El-Bediwi A, Saad M, El-Fallal AA, El-Helaly T. Electrochemical corrosion behavior, Vickers microhardness, and microstructure of Co–Cr and Ni–Cr dental alloys. Radiation Effects and Defects in Solids. 2009;164(11):712–8.

71. Hesby DA, Kobes P, Garver DG, Pelleu Jr. GB. Physical properties of a repeatedly used nonprecious metal alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1980 Sep;44(3):291–3.
72. A Al A, Ali. Evaluation of macrohardness of recast-ed Cobalt–chromium alloy. Al-Rafidain Dental Journal. 2007 Mar 28;0(5):111–7.
73. Hong JM, Razzoog ME, Lang BR. The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. J Prosthet Dent. 1988 Apr;59(4):420–5.
74. ISO. ISO 22674-Médecine bucco-dentaire — Matériaux métalliques pour les restaurations fixes et amovibles et les appareillages. AFNOR; 2016.
75. Qian LM, Li M, Zhou ZR, Yang H, Shi XY. Comparison of nano-indentation hardness to microhardness. Surf Coat Technol. 2005 May 31;195(2–3):264–71.
76. He LH, Swain MV. Nanoindentation derived stress-strain properties of dental materials. Dent Mater. 2007 Jul;23(7):814–21.

IV Caractérisation de l’alliage Ni-Cr (Colado NC®)

IV.1Analyse thermique différentielle

Les températures de transformation de phases ont été déduites des thermogrammes obtenus en ATD, en considérant le chauffage de l'échantillon (Figure IV-1). T_1 représente un petit pic pouvant correspondre à la formation d'un eutectique. T_s et T_ℓ représentent respectivement les températures de solidus et liquidus. Les thermogrammes obtenus montrent des changements de pente sensiblement identiques aux trois vitesses observées. Ces températures ont été déterminées aux différentes vitesses et ont été extrapolées à 0K/min afin d'obtenir des valeurs à un quasi-équilibre.

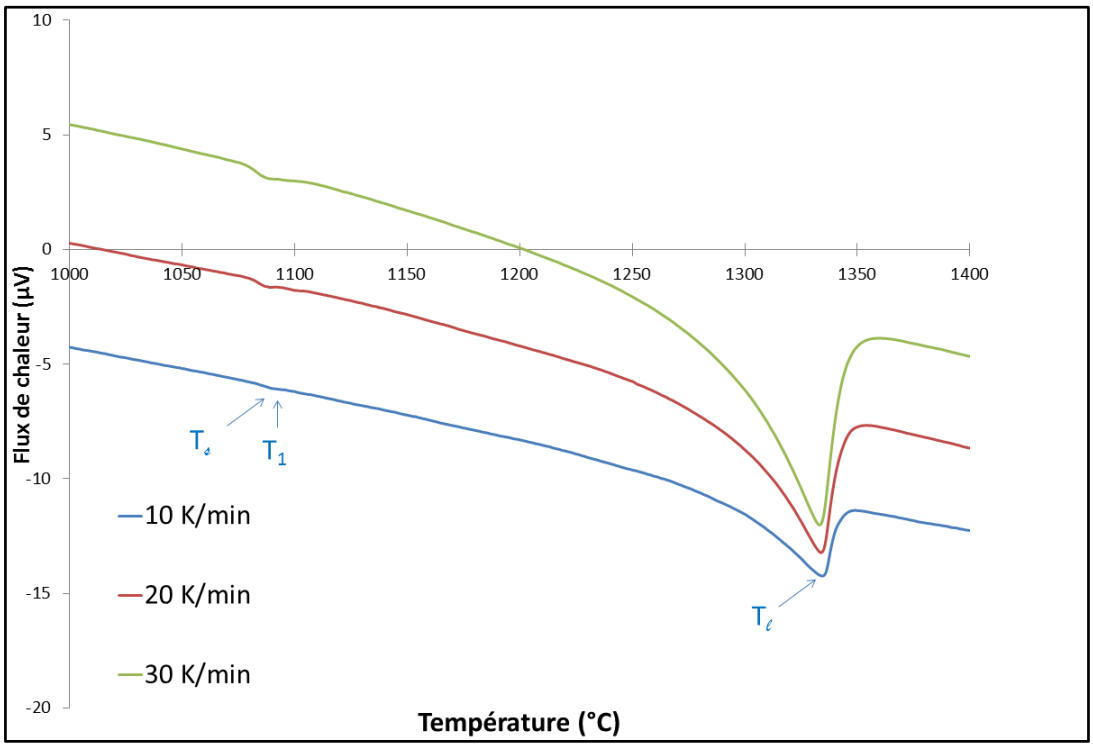


Figure IV-1. Courbes ATD obtenues à différentes températures pour l'alliage Ni-Cr.

Les données sont synthétisées dans le Tableau IV-1, où ΔT_0 correspond à l'intervalle de fusion (ou de solidification) de l'alliage. Aucune transformation de phase n'a été détectée en dessous de 1000°C. Etant donné la faible masse de l'échantillon utilisé pour cette analyse (≈20mg), il est possible que des transformations à faible enthalpie n'aient pas pu être détectées.

Cet alliage montre un grand intervalle de solidification de 109°C avec des températures de solidus et liquidus de respectivement 1223°C et 1332°C. Les deuxième et troisième courbe ne montrant aucune variation notable, on peut affirmer que les coulées successives ne modifient pas les températures de transformation de phases.

Tableau IV-1. Températures de solidus, liquidus, et intervalle de solidification déterminés par ATD à différentes vitesse de chauffe. Les données à 0 K/min ont été extrapolées à vitesse nulle.

Température de chauffe (K/min)	T_S (°C)	T_L (°C)	ΔT_0 (°C)
30	1073	1330	107
20	1073	1334	111
10	1073	1334	111
0	**1073**	**1332**	**109**

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ Pour les deux alliages, les valeurs déterminées par ATD confirment les températures de coulées données par le fabricant.

→ Les valeurs calculées sont pour les deux alliages en conformité avec les exigences de la coulée et l'ensemble du processus de réalisation prothétique. En effet, il est nécessaire que la température de fusion des alliages destinés à être chauffés dans un second temps (cuisson de la céramique cosmétique) soit inférieure à celle de la céramique qui sera utilisée par la suite (aux alentours de 950°C).

→ Pas d'influence des coulées successives sur les températures de changements de phases.

IV.2Caractérisation microstructurale

IV.2.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

Les images obtenues en MEB permettent de visualiser au sein des grains une microstructure périodique (Figure IV-2).

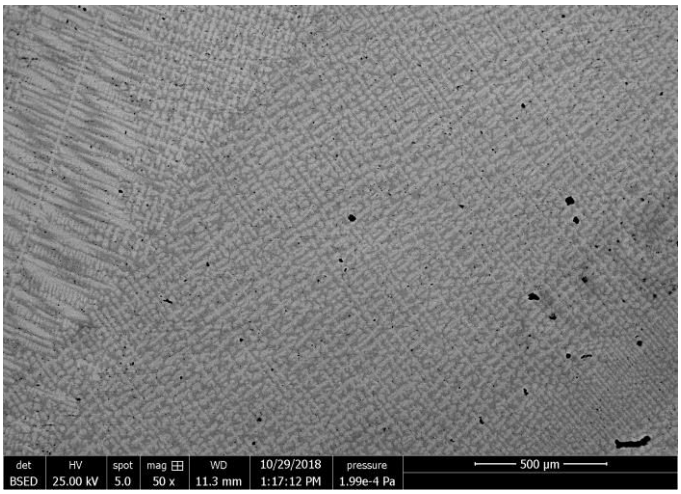


Figure IV-2. Image en MEB démontrant une microstructure périodique, échantillon $(NiCr)_0^1$.

Selon la norme ISO 643, la taille de grain est mise en évidence par l'examen micrographique d'une section polie de l'échantillon [2]. L'analyse des images obtenues en microscopie optique met ainsi en évidence une **taille de grain** importante, allant de 1536 à 2716 µm, donnant une moyenne de 2056 ±330 µm , ce qui est concordant avec le refroidissement lent de l'échantillon une fois coulé (un exemple d'image analysée est donnée sur la Figure IV-3).

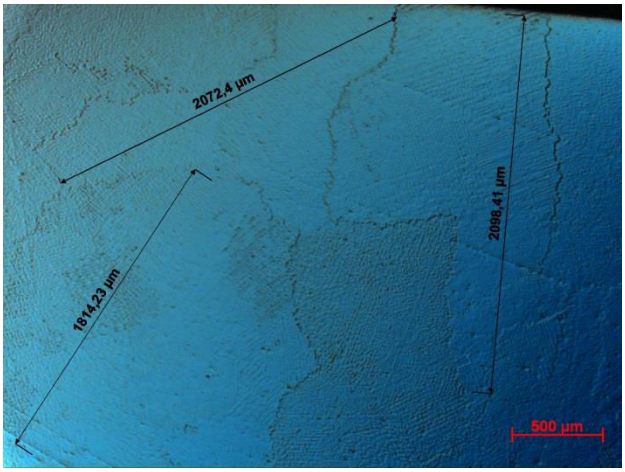


Figure IV-3. Image type analysée (MO, filtre polarisant) pour la quantification de la taille de grains, échantillon $(NiCr)_0^1$.

La Figure IV-4 (A à D) montre des images en microscopie électronique à balayage en mode BSE de la microstructure de l'alliage $(NiCr)_0^1$: la partie A révèle une microstructure intragranulaire périodique comprenant une matrice de couleur gris clair ainsi que des zones semblant minoritaires. Ces zones sont des phases dites secondaires car minoritaires. Une première phase secondaire fléchée 1 dans la Figure IV-4 (parties B et D) qui est de couleur blanche et une deuxième zone fléchée 2 dans la Figure IV-4 C et D qui est de couleur mixte gris clair et plus foncé, sont ainsi observées. La zone 2 a une morphologie eutectoïde [3]. Des petites zones très fines de couleur noire sont également observées, disséminées sur toute la surface de l'échantillon.
Bien que non encore prouvé, nous appellerons la matrice la phase principale et nous définirons la zone 1 comme une phase secondaire car elle est localisée dans les espaces interdendritiques. La zone 2 sera définie par le terme « zone eutectoïde ».

Comme décrit au cours du premier chapitre, la microstructure observée pourrait s'apparenter à celle attendue par le diagramme ternaire NiCrSi qui montrait une phase principale et une phase secondaire.

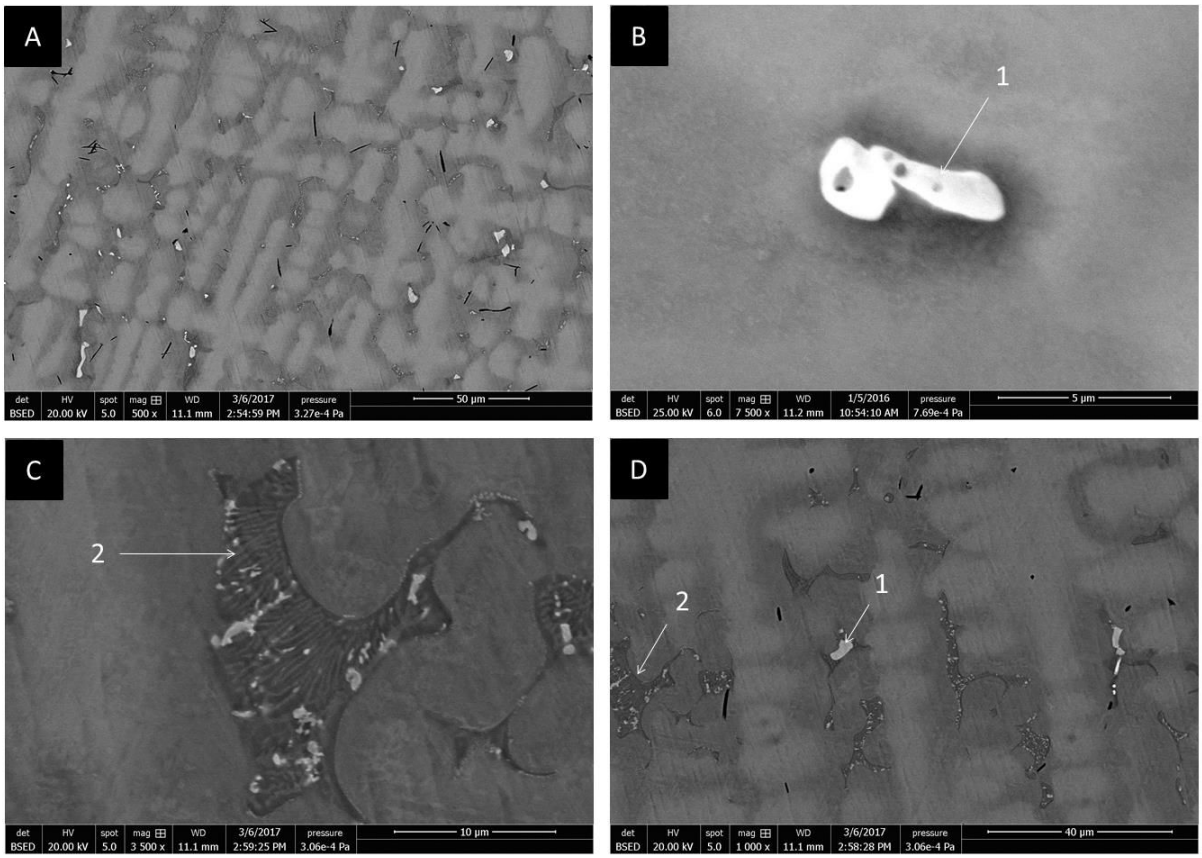


Figure IV-4. Images MEB en BSE des microstructures de l'alliage $(NiCr)_0^1$ à différents grossissements. Les chiffres correspondent aux deux phases secondaires observées : une première phase dénommée 1 qui est de couleur blanche, une deuxième zone de couleur mixte gris clair et plus foncé, semblant être un eutectoïde.

Les images obtenues en MEB (SE) ont permis de quantifier **la fraction surfacique moyenne des phases secondaires**. Elle est calculée pour l'échantillon $(NiCr)_0^1$ à 5,1 ± 0,1%.

Les images décrites précédemment ont aussi permis de mesurer les **espacements interdendritiques**. Pour l'échantillon$(NiCr)_0^1$, les espacements interdendritiques primaires ont une moyenne de 26 ± 4 µm et les espacements interdendritiques secondaires ont une moyenne de 10,8 ± 5,6 µm.

On constate la présence de porosités sphériques (Figure IV-5) en surface de l'échantillon $(NiCr)_0^1$, de diamètre moyen 1,5±0,2 µm (4 clichés représentatifs analysés). Le pourcentage moyen de porosité est de 0,030 ±0,002 %.

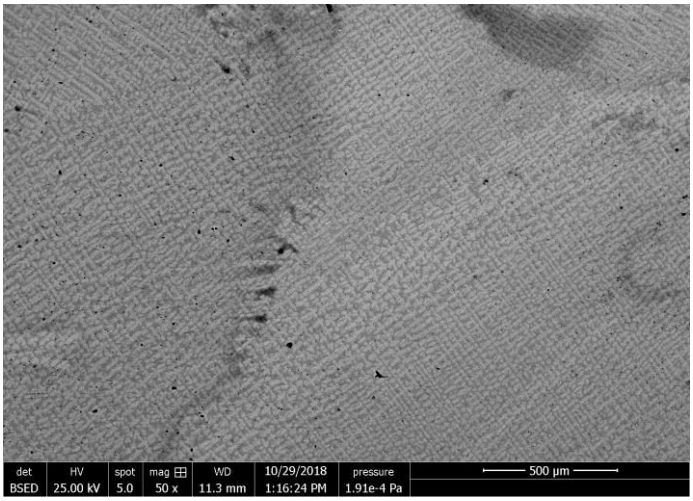


Figure IV-5. Porosités présentes dans l'échantillon$(NiCr)_0^1$.

Interprétation

La microstructure observée correspond à une microstructure dendritique, typique des alliages Ni-Cr coulés [4–6]. Les phases secondaires sont localisées dans les espaces interdendritiques. La large taille de grains est cohérente avec le mode de solidification de l'alliage (chapitre II).

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ La microstructure des deux alliages est dendritique.

→ Elle est constituée dans les deux cas d'une matrice et d'une ou plusieurs phases secondaires. → La taille de grains est plus importante pour l'alliage Ni-Cr (2056 ± 330 µm) que pour l'alliage Co-Cr (1989 ± 474 µm), même si dans les deux cas elle est considérée comme grande car très supérieure à 1mm.

→ L'alliage Co-Cr présente une fraction surfacique moyenne de phase secondaire deux fois plus importante (11,1 ± 3,8 %) que l'alliage Ni-Cr (5,1 ± 0,1%).

→ Les espacements interdendritiques primaires et secondaires sont constants pour les deux alliages.

→ Des porosités sphériques sont présentes sur toutes les images analysées. Le pourcentage de porosité et le diamètre de celles-ci sont identiques pour les deux alliages.

IV.2.2 Influence des recoulées sur la microstructure

La microstructure dendritique est constante sur tous les échantillons analysés quels que soient le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage recoulé inclus. La Figure IV-6 (A à D) présente quelques micrographies caractéristiques réalisées en MEB-SE. Les échantillons sont composés d'une phase principale (matrice) et de phases secondaires qui sont de deux types : des phases blanches et des phases mixtes eutectoïdes. Les phases secondaires sont localisées au niveau des espaces interdendritiques.

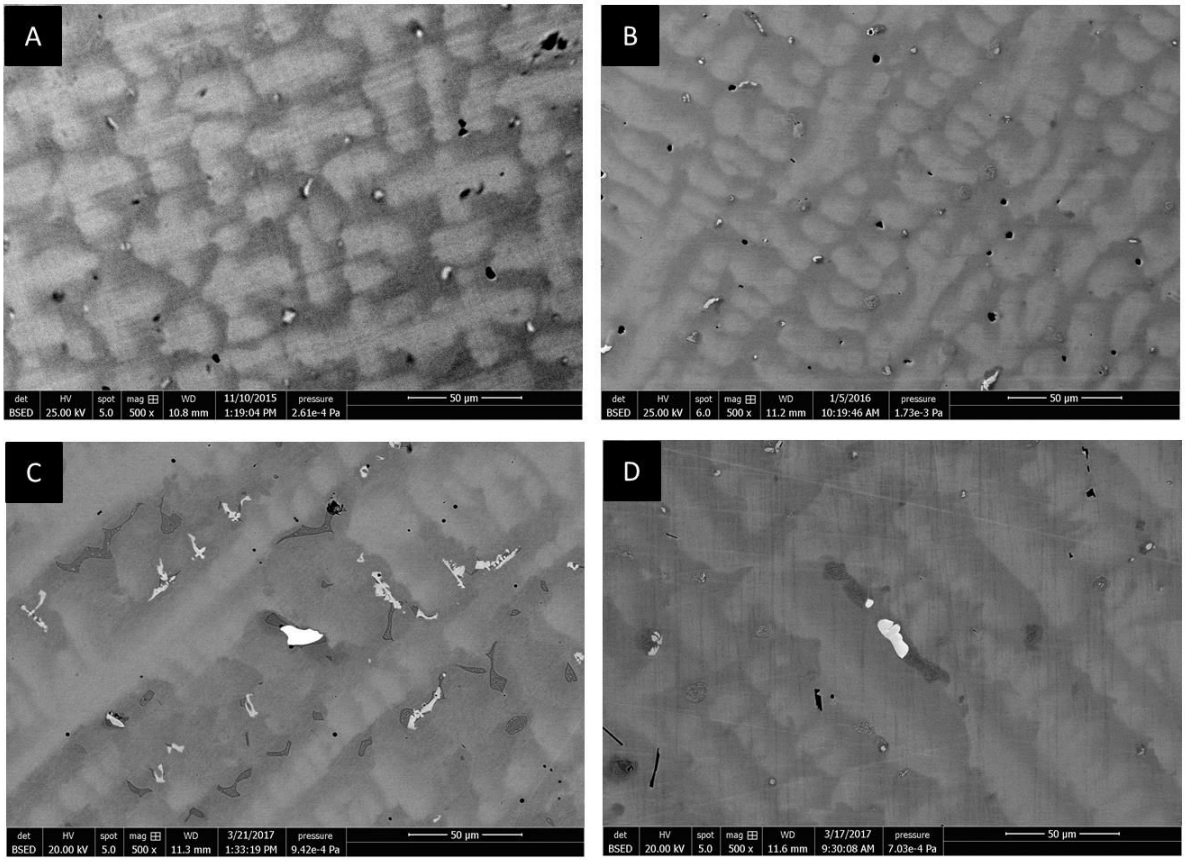


Figure IV-6. Images obtenues en MEB pour l'alliage Ni-Cr. A. $(NiCr)_0^1$ *; B.* $(NiCr)_{50}^2$ *; C.* $(NiCr)_{75}^4$ *; D.* $(NiCr)_{25}^5$.

Les phases secondaires sont parfois imbriquées les unes dans les autres (Figure IV-7).

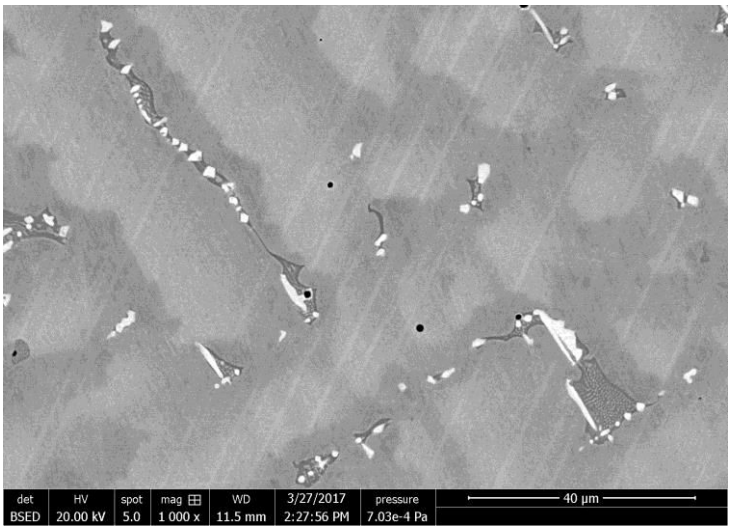


Figure IV-7. Images obtenues en MEB pour l'alliage $(NiCr)^{2}_{50}$.

La taille moyenne des grains est constante quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf inclus. Cette taille varie entre 1652 et 2100µm (Figure IV-8, valeurs précisées en annexe VI.1.4). L'analyse statistique réalisée avec le test de Mann-Whitney a rapporté des différences non significatives (p>0,05). Les écarts types ne variant que très peu, on ne peut pas conclure quant à une potentielle stabilisation ou déstabilisation de la taille des grains au fur et à mesure des recoulées.

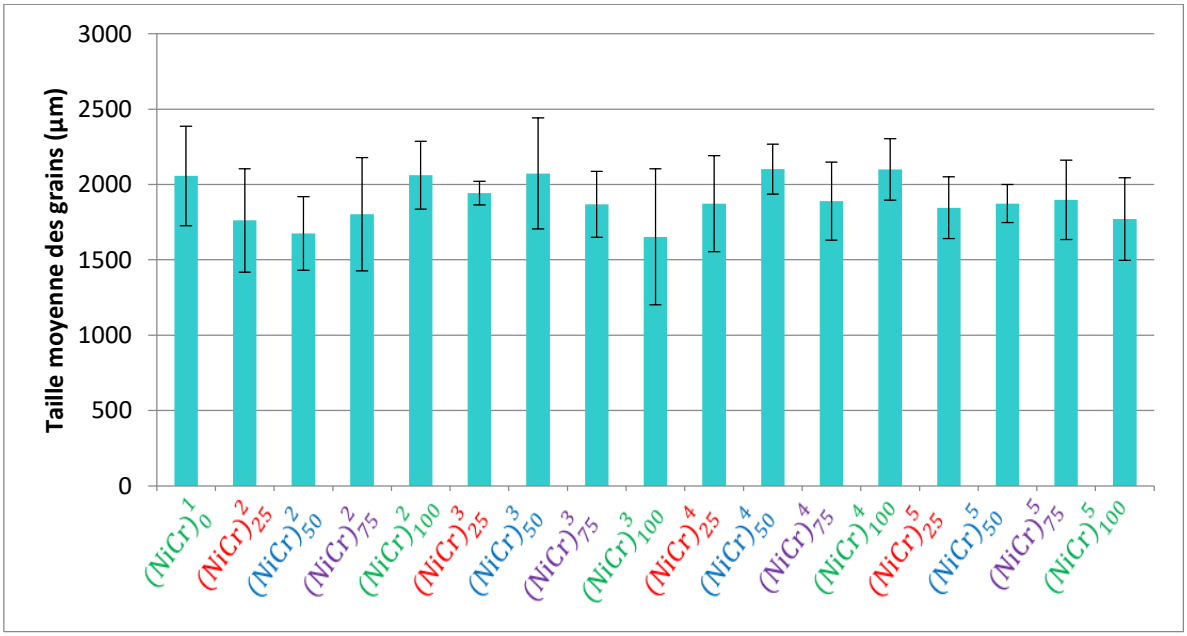


Figure IV-8. Taille de grains moyenne pour chaque échantillon de l'alliage Ni-Cr.

Les fractions surfaciques secondaires sont constantes quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf inclus. Ce pourcentage est constant, autour de 5 % (Figure IV-9, les valeurs sont précisées en annexe VI.1.4). L'analyse statistique réalisée a rapporté des différences non significatives (p>0,05).

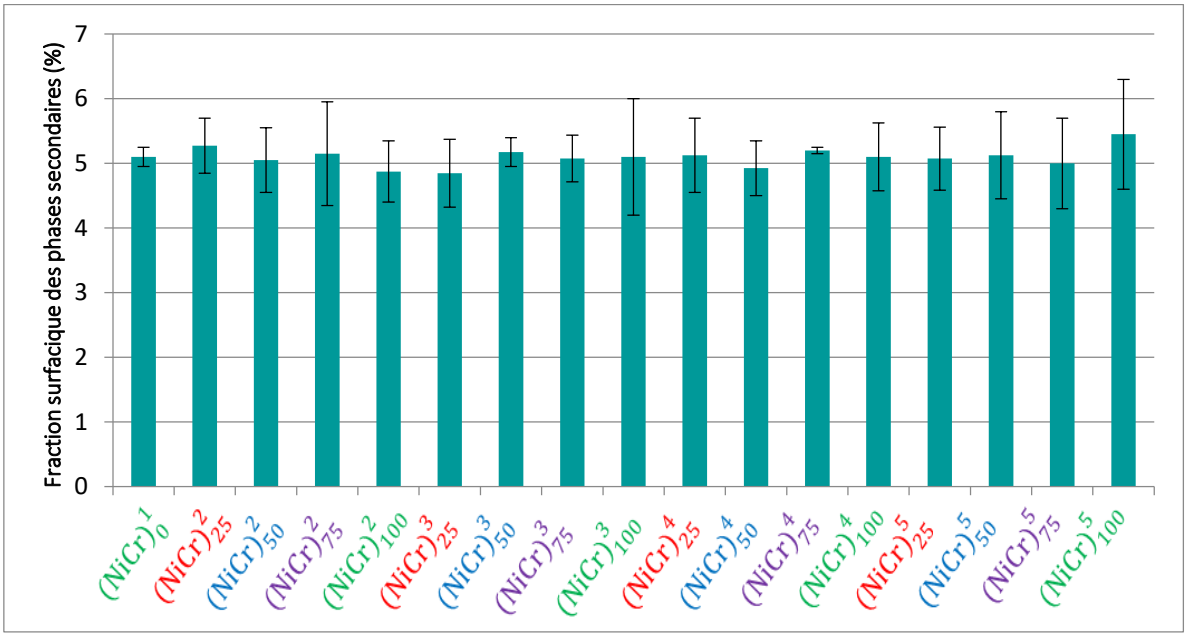


Figure IV-9. Fractions surfaciques moyennes des phases secondaires pour chaque échantillon de l'alliage Ni-Cr.

Les espacements interdendritiques primaires et secondaires sont constants quel que soit le pourcentage d'alliage neuf et quel que soit le nombre de coulées subies par la portion d'alliage déjà coulé : les valeurs moyennes des espacements interdendritiques primaires varient entre 22 et 29 µm (Figure IV-10, les valeurs sont précisées en annexe VI.1.4).

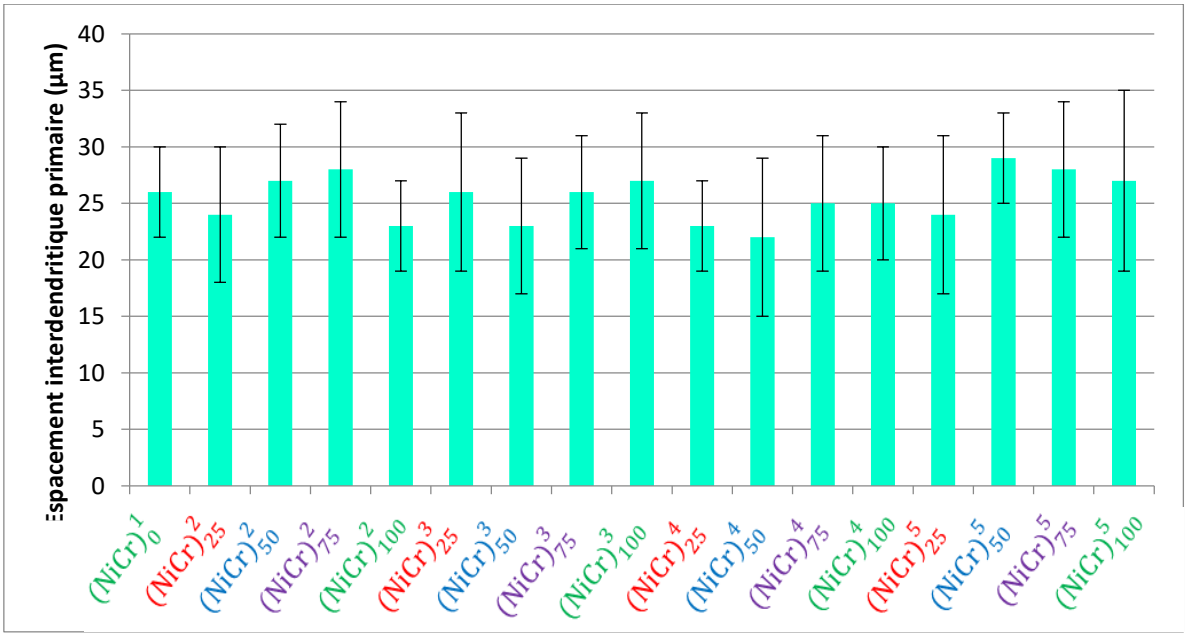


Figure IV-10.Espacements interdendritiques primaires moyens mesurés pour chaque échantillon de l'alliage Ni-Cr.

Les valeurs moyennes des espacements interdendritiques secondaires varient entre 8±2 et 11±3 µm (Figure IV-11, les valeurs sont précisées en annexe VI.1.4). Les analyses statistiques réalisées avec le test de Mann-Whitney ont rapporté des différences non significatives (p>0,05).

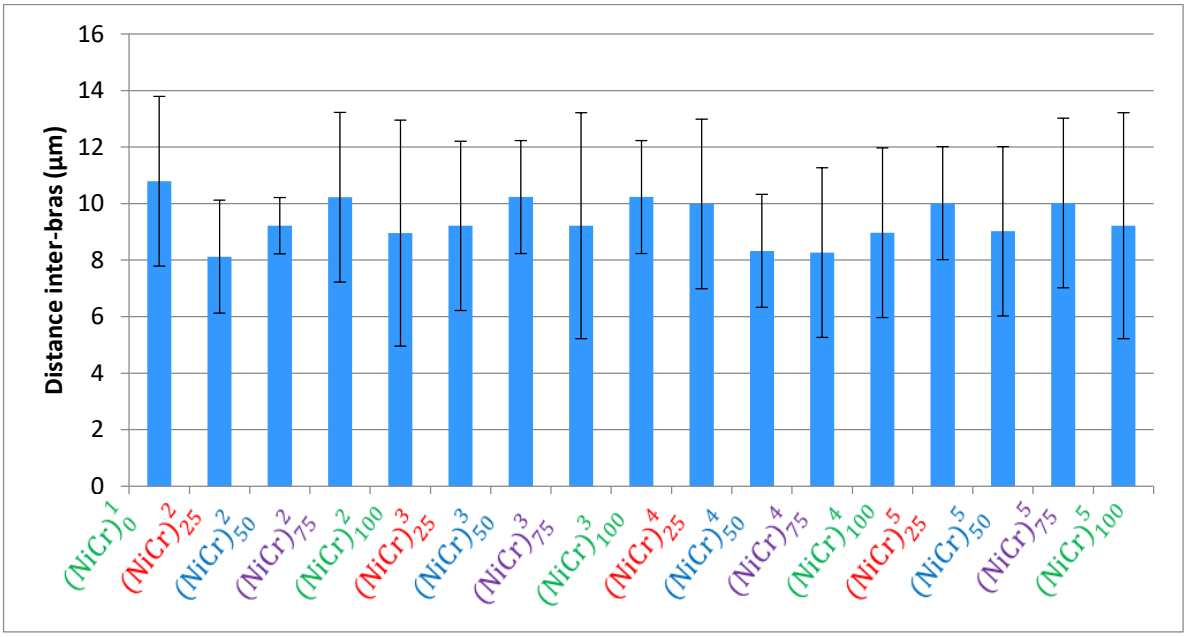


Figure IV-11. Espacements interdendritiques secondaires moyens mesurés pour chaque échantillon de l'alliage Ni-Cr.

Sur un seul échantillon, ($(NiCr)^4_{100}$), une grande **fissure** (Figure IV-12) a été observée. Les autres échantillons observés étaient indemnes de fissure apparente. Il pourrait s'agir d'un bifilm, décrit par Campbell.

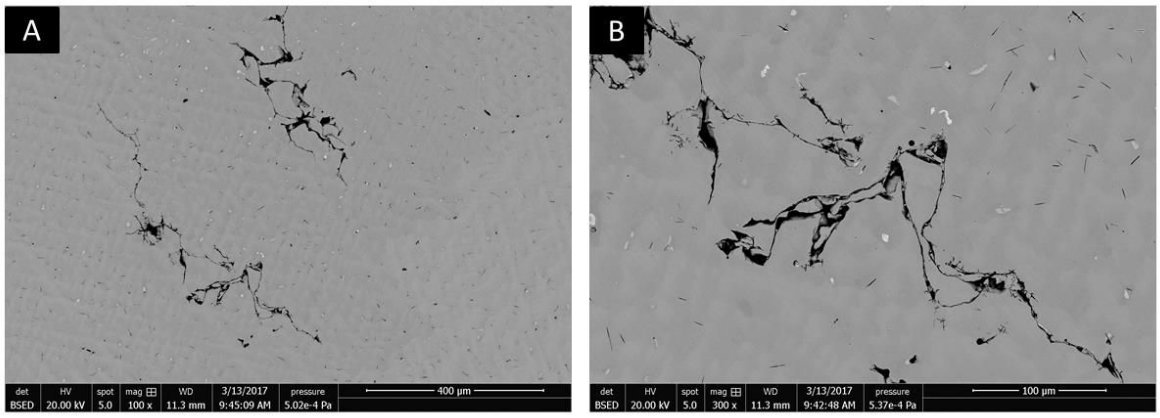


Figure IV-12. Fissure observée sur l'échantillon $(NiCr)^4_{100}$.

Discussion

Dans cette étude, nous avons montré que la microstructure dendritique était conservée. Aucune variation statistiquement significative dans les grandeurs caractéristiques n'a été observée (taille des grains, espacements interdendritiques primaires et secondaires, fraction surfacique des phases secondaires). Les études s'intéressant à la microstructure des alliages recoulés ne font état d'aucune variation significative [4,5,7]

Les phases secondaires sont principalement localisées au niveau des régions inter dendritiques, ce qui concorde avec les données issues de la littérature [5,8–11].

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ La microstructure dendritique de ces deux alliages est constante quels que soient le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf d'apport, en termes de taille de grains, d'espacements interdendritiques primaires et secondaires et de fraction surfacique des phases secondaires.

→ Elle est systématiquement constituée d'une matrice et d'une ou plusieurs phases secondaires.

→ La taille des grains reste généralement plus importante pour l'alliage Ni-Cr que pour l'alliage Co-Cr.

→ Les échantillons d'alliage Co-Cr présente une fraction surfacique moyenne de phase secondaire plus importante (11,1 ± 3,8 %) que l'alliage Ni-Cr (5,1 ± 0,1%) ; les différences observées ne sont pas statistiquement significatives.

→ Les espacements interdendritiques primaires et secondaires sont constants pour les deux types d'alliage quelle que soit leur composition.

IV.2.3 Défauts de coulée

Aucune **retassure** n'a été observée sur aucun échantillon quel que soit le nombre de coulée et le pourcentage d'alliage neuf apporté.

Des **inclusions** de forme allongée sont mises en évidence sur les échantillons ayant déjà été recoulés partiellement ou complètement (Figure IV-13).

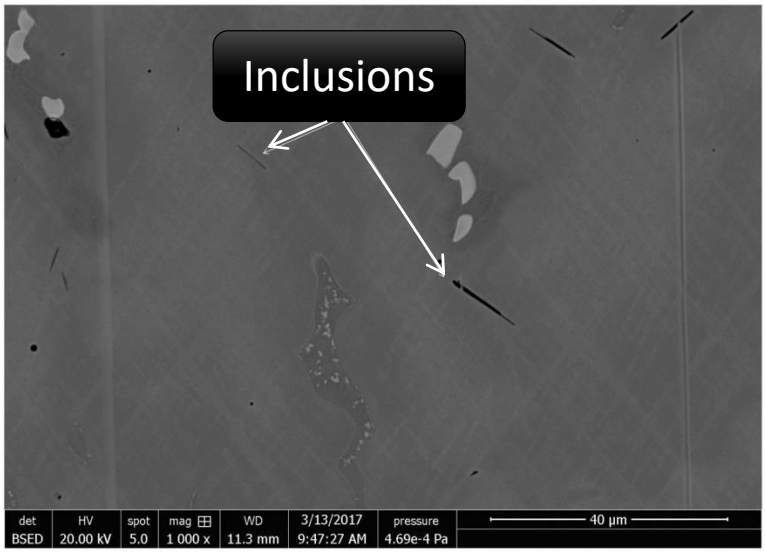


Figure IV-13. Inclusions mises en évidence sur les échantillons (échantillon$(NiCr)^{3}_{50}$).

Des **porosités** qui ont une forme sphérique et régulière sont visibles sur tous les échantillons, quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf ajouté (Figure IV-14).

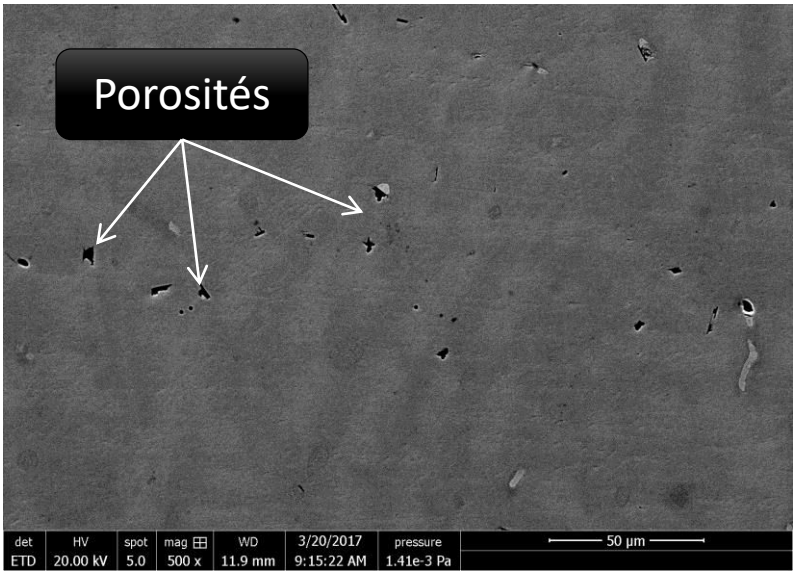


Figure IV-14. Porosités observées sur les échantillons (échantillon$(NiCr)^{5}_{100}$).

Les porosités sont disséminées à travers les échantillons et sont réparties aléatoirement, ce qui est concordant avec la littérature [12]. Les porosités sont tout autant situées au milieu de la matrice qu'au niveau des phases secondaires. La Figure IV-15 montre quelques clichés réalisés avec le mode SE du MEB, dont l'exploitation a permis la quantification des porosités.

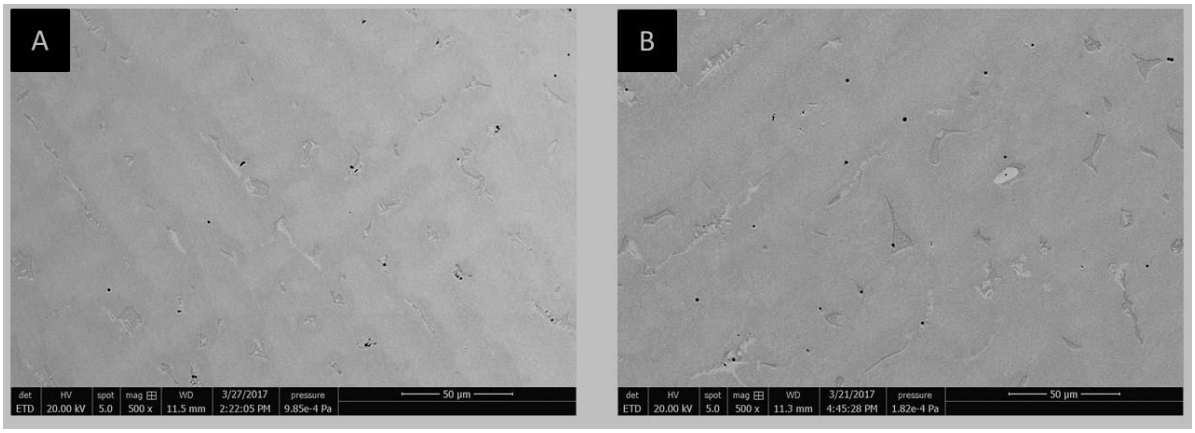


Figure IV-15. Images MEB montrant les localisations des porosités avec le mode SE. A. $(NiCr)_{75}^{3}$ *. B.* $(NiCr)_{75}^{4}$ *.*

Les porosités des échantillons ayant une même proportion d'alliage neuf ont été comparées entre elles (Figure IV-16, valeurs en annexe VI.1.4).

Des porosités sont caractérisables sur tous les échantillons. Le pourcentage de porosité moyen varie de 0,03% pour l'alliage composé à 100% d'alliage neuf à 0,69% pour l'alliage composé uniquement d'alliage recoulé cinq fois. La différence la plus significative se situe pour les alliages entièrement recoulés, (0% d'alliage neuf, test de Mann Whitney p=0<0,001) : pour $NiCr_{100}^{5}$, le pourcentage de porosité est multiplié par huit par rapport au pourcentage initial. En ajoutant 25% d'alliage neuf, le pourcentage de porosité double entre la deuxième et la cinquième recoulée, en passant de 0,14 à 0,41% (la différence est significative pour un ajout de 25% d'alliage neuf lors de la quatrième et la cinquième coulée). En revanche, en ajoutant à chaque recoulée 50 % ou 75% d'alliage neuf, le pourcentage de porosité reste globalement constant (différences non significatives).

En conclusion, plus on augmente les recoulées sans apport d'alliage neuf, plus le pourcentage de porosité augmente. En revanche, si l'on ajoute 50 ou 75% d'alliage neuf, le pourcentage mesuré équivaut aux valeurs obtenues pour l'alliage composé uniquement d'alliage neuf.

L'augmentation du pourcentage de porosité provient de l'alliage recoulé introduit dans nos échantillons.

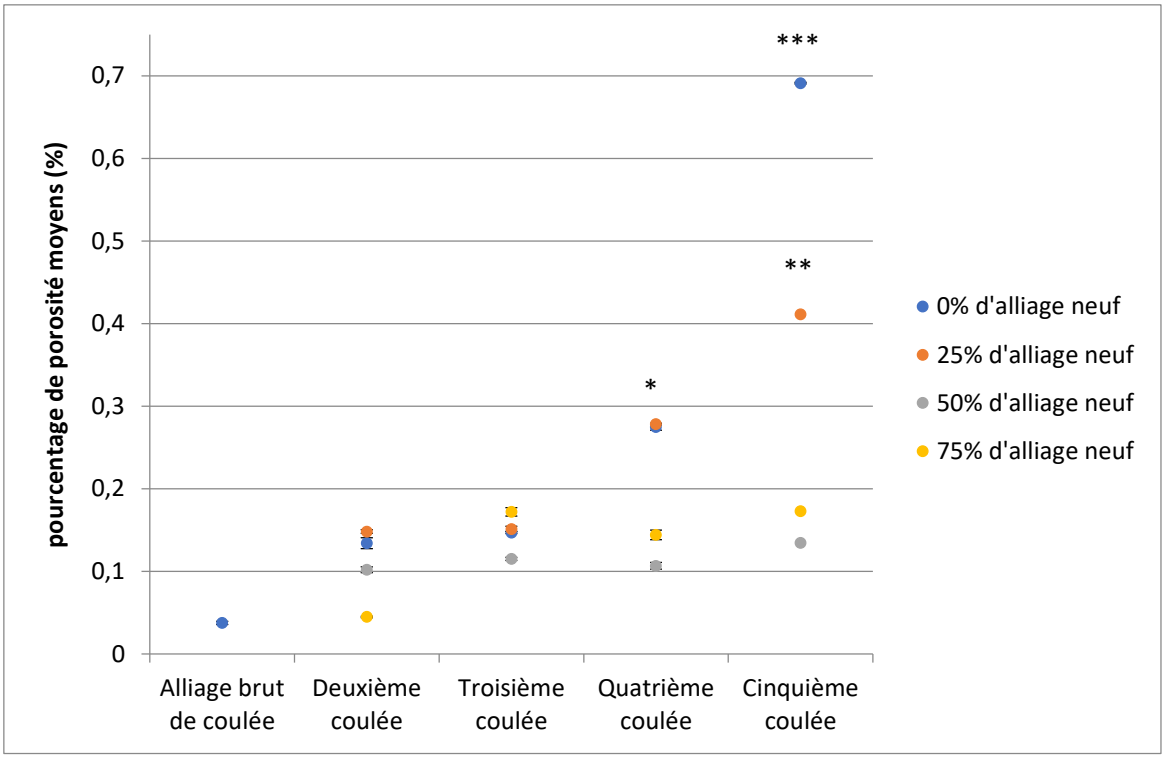


Figure IV-16. Pourcentages de porosité moyens pour chaque groupe d'échantillons. Les faibles écarts types calculés ne sont que peu visibles sur les graphiques.

* p<0,05 soit un résultat significatif à plus de 95%

** p<0,01 soit un résultat significatif à plus de 99%

*** p<0,001 soit un résultat significatif à plus de 99,9%

**** p<0,0001 soit un résultat significatif à plus de 99,99%

On considère habituellement qu'un pourcentage de porosité supérieur à 1% est à plus haut risque pour la prothèse en service. Toutes les valeurs se situant en dessous de cette limite, recouler un alliage jusqu'à cinq fois n'est pas plus risqué que d'utiliser un alliage neuf.

Le diamètre moyen des porosités observées à la surface des échantillons est constant quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage précédemment coulé inclus (Figure IV-17, valeurs précisées en annexe VI.1.4). Il varie entre 1,2 ± 0,2 µm et 1,8 ± 0,2 µm. Les analyses statistiques réalisées avec le test de Mann-Whitney ont rapporté des différences non significatives ($p>0,05$).

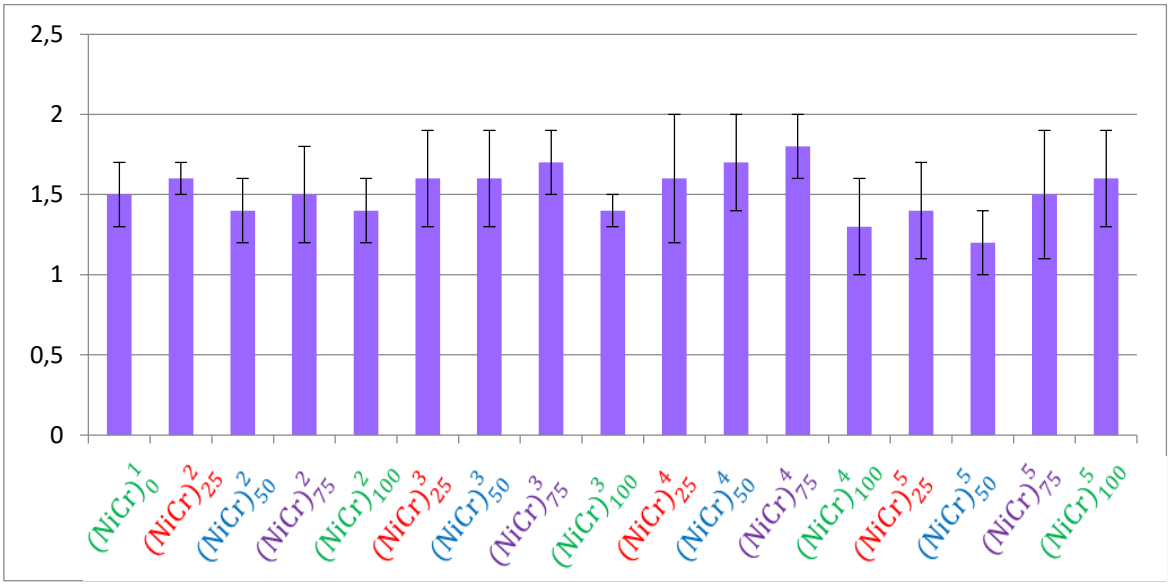


Figure IV-17. Évolution du diamètre moyen des porosités des échantillons de l'alliage Ni-Cr.

IV.2.4 Discussion générale

Les échantillons composés uniquement d'alliage neuf $(NiCr)_0^1$ sont homogènes d'un point de vue macroscopique. La **microstructure** observée est une microstructure dendritique avec une phase principale et deux zones secondaires situées dans les espaces interdendritiques. La synthèse des publications sur le sujet fait état pour les alliages brut de coulée d'une matrice de solution solide avec une structure typiquement dendritique, présentant des phases secondaires dans la région interdendritique [4,8,11,13,14].

En introduisant de l'alliage précédemment coulé (variation du pourcentage et du nombre de coulées), les échantillons analysés ne montrent pas de différence significative : la **microstructure** est dendritique pour tous les échantillons observés. La taille des grains, les espacements interdendritiques primaires et secondaires et la fraction surfacique des phases secondaires sont constantes quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf inclus, Cette constatation est concordante avec les données de la littérature [5].

En ce qui concerne la **taille des grains**, les échantillons observés font état d'une large taille (1,5 à 2 mm), sans variation statistiquement significative au fur et à mesure des recoulées. La littérature valide cette large taille de grains, sans toutefois donner de précision chiffrée : « de l'ordre de quelques millimètres » [11,13,15].

Des **inclusions** ont été observées. Seules trois études en font mention rapportant une quasi absence d'inclusion mais sans évaluation chiffrée [4,11,16]. Ces inclusions provenant majoritairement de restes de matériau réfractaire ou de particules d'alumine servant à éliminer le matériau réfractaire, le protocole de nettoyage de l'alliage une fois coulé est primordial [4].

Dans notre étude, le pourcentage de porosité augmente nettement au fur et à mesure des recoulées, et le pourcentage « initial » pour l'alliage neuf est équivalent pour les deux types d'échantillon : 0,03 ± 0,002. Ces résultats sont tout à fait concordants avec les données de la majorité des études [18–22]. Si l'on rajoute 50 ou 75% d'alliage neuf, le pourcentage de porosité redevient quasiment équivalent à celui de l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf. Les auteurs ne s'accordent pas sur la quantité de porosités présentes à la surface des échantillons. Certains n'observent aucune porosité [14,23], Palaskar ne décompte des porosités que dans un seul échantillon recoulé [24], Walczak trouve de petites porosités sans toutefois réaliser un comptage précis [13], quand Nelson en observe de nombreuses dans les échantillons (mais aucune notion de quantification chiffrée) [4]. Reisbick observe des porosités sur les échantillons brut de coulée au niveau d'un trait de fracture (lors d'un test de fracture) et de manière générale en observe beaucoup plus quand le nombre de recoulées augmente [25].

Le diamètre moyen des porosités n'a pas évolué de manière statistiquement significative au fur et à mesure des recoulées. Aucune donnée de la littérature n'a été lue à ce sujet.
Comme expliqué au chapitre précédent, les **porosités** constituent une zone de faiblesse de la pièce coulée [17]. Les porosités sont préférentiellement le siège d'initiation de fracture [22] , ce qui pousse à essayer d'obtenir des pièces en contenant le moins possible. Cependant, la littérature ne rapporte aucun pourcentage de porosité considéré comme « acceptable », ce qui ne nous permet pas de conclure précisément quant à une éventuelle défaillance des échantillons au-delà d'un certain pourcentage de porosité. Toutefois on peut considérer que les pourcentages se rapprochant de 1% sont considérés comme à haut risque.

Ce qu'il faut retenir :

→ La microstructure dendritique des alliages reste constante avec les recoulées et la taille des grains est assez grosse, sans variation notable avec les recoulées.

→ Les valeurs des pourcentages de porosité restent en dessous de 1%, quel que soit le nombre de coulées et le pourcentage d'alliage neuf ajouté.

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ Aucune retassure n'a été mise en évidence au sein des deux types d'alliages.

→ Des inclusions ont été observées uniquement sur les échantillons d'alliage Ni-Cr.

→ Des porosités ont été localisées sur les deux alliages étudiés. Leur diamètre moyen n'évolue pas de manière significative au cours des recoulées.

→ L'analyse du pourcentage de porosité met en évidence une augmentation nette de ce pourcentage si l'alliage est recoulé sans apport d'alliage neuf (différences statistiquement significatives).

→ Toutes les valeurs se situant en dessous de la limite de 1% de pourcentage de porosité, recouler un alliage Co-Cr ou Ni-Cr jusqu'à cinq fois n'est pas plus risqué que d'utiliser un alliage neuf.

IV.3Caractérisation chimique

La solidification des alliages Ni-Cr donne lieu pour chaque échantillon à une microstructure brute de coulée qui fait ici l'objet du second degré de leur caractérisation après la caractérisation microstructurale. Tous les échantillons observés dans ce travail sont composés d'une matrice et de phases secondaires. Seules les proportions massiques de Ni, Cr, W, Al, Si et Mo ont pu être évaluées, celles de La étant trop faibles et imprécises avec cette technique d'analyse (0,5% d'imprécision de mesure).

IV.3.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

L'identification des éléments présents dans l'échantillon est permise grâce à la réalisation de spectres d'énergie (Figure IV-18). Comme pour l'alliage Co-Cr, les résultats obtenus sont confrontés aux données fournies par le fabricant, à savoir la présence de Ni, Cr, W, Al, Si et Mo selon la composition indiquée le chapitre II dans le tableau II.2.

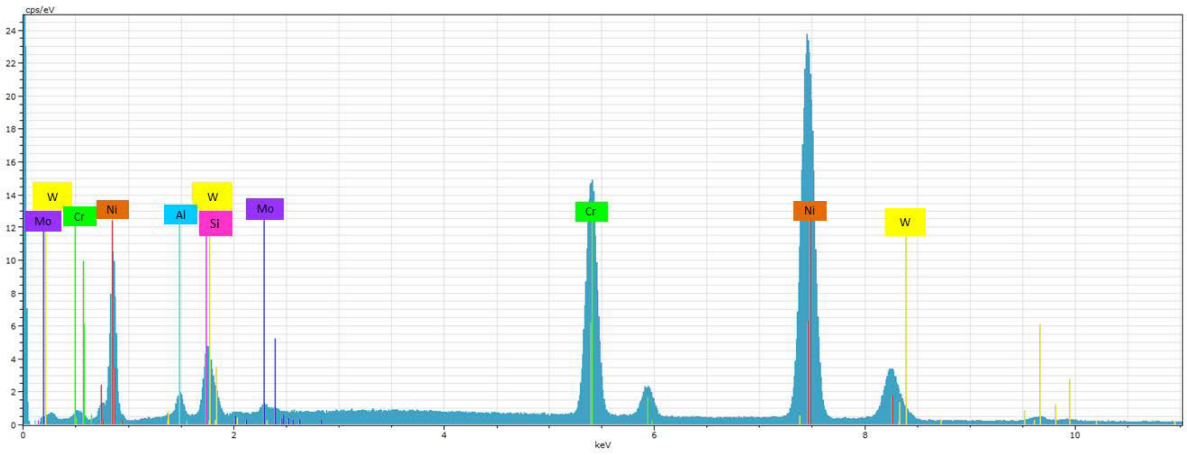


Figure IV-18. Exemple de spectre d'énergie recueilli lors d'une analyse EDS. La position des raies permet d'identifier l'élément chimique à l'origine de l'émission du photon. Les éléments identifiés ici sont Ni, Cr, W, Al, Si et Mo.

Une analyse EDS sur une grande surface de l'échantillon a permis de mesurer les concentrations moyennes de chaque élément au sein de l'alliage brut de coulée. Le Tableau IV-2 montre les écarts trouvés entre les données indiquées par le fabricant et les données expérimentales : le seul écart significatif est celui du Cr (augmentation de la teneur de 3,2±1%). Une augmentation de la concentration massique en Cr pourrait entraîner une augmentation de la dureté [26]. Les concentrations expérimentales en Ni, W, Al, Si et Mo sont très proches de celles annoncées par le fabricant.

Tableau IV-2. Écarts trouvés entre les concentrations massiques indiquées par le fabricant et les données expérimentales pour l'alliage Ni-Cr.

Élément (%m)	Ni	Cr	W	Al	Si	Mo	La
Données fabricant	65,6	20,1	7,1	2,4	3,3	1,3	<1,0
Moyennes EDS	66,9	23,3	6,0	2,2	2,5	1,1	<1,0

Les cartographies permettent de caractériser les différences de distribution des éléments entre les différentes phases des échantillons, comme le montre l'exemple Figure IV-19 pour les éléments Ni, Cr, Mo, W, Al et Si sur une surface sélectionnée. Les cartographies réalisées pour chaque élément confirment la présence d'une matrice riche en Ni, Cr, Mo, W et Al. Ni, Mo et W semblent répartis de manière homogène sur toute la surface de l'échantillon observé.

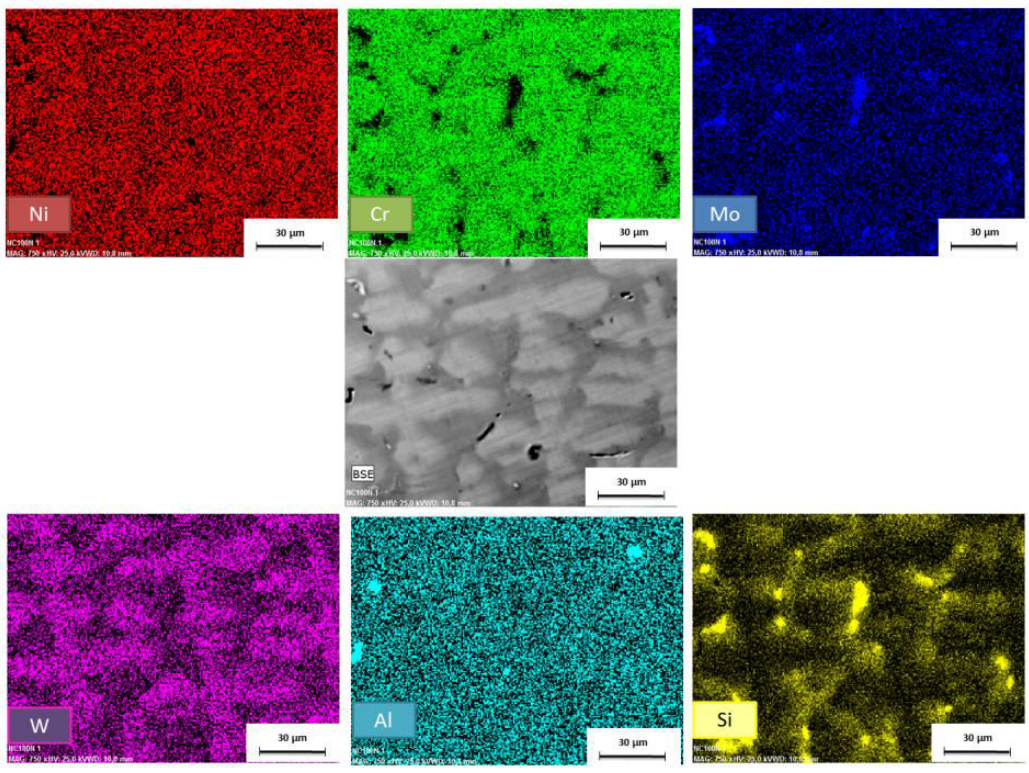


Figure IV-19. Cartographies obtenues pour l'échantillon brut de coulée.

Des cartographies ont également été réalisées sur une zone à plus fort grossissement afin de déterminer les différences de composition potentielles au sein des phases secondaires (Figure IV-20). On distingue alors une phase plus riche en Mo et en Si et plus pauvre en Cr que la matrice, elle est indiquée par la flèche →. On peut également observer que la zone eutectoïde est similaire en terme de composition chimique à la matrice, plus pauvre en Cr, et plus riche en Mo et Si.

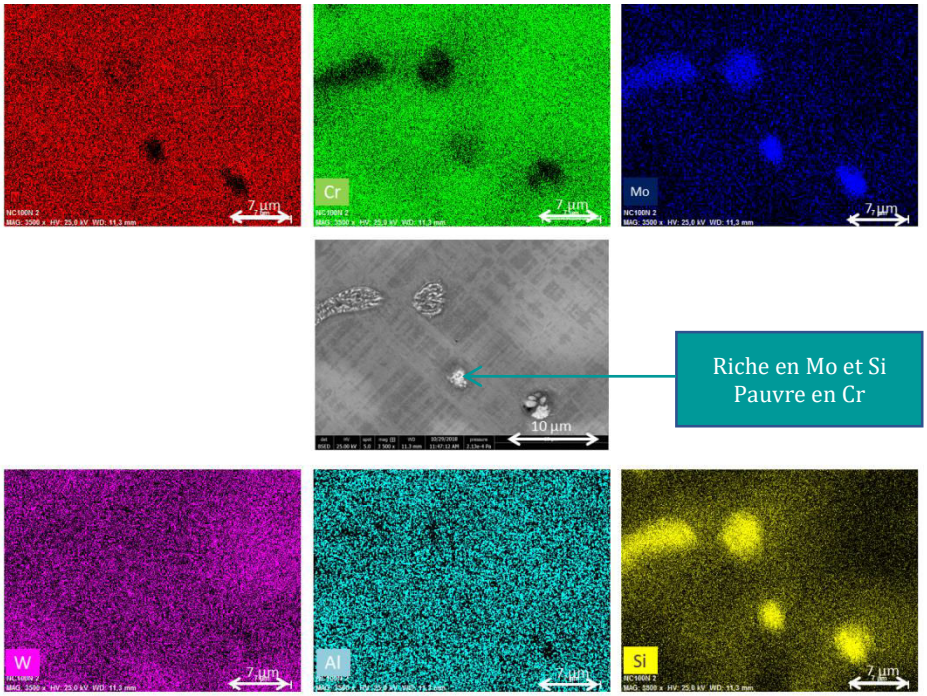


Figure IV-20. Figure III 19. Répartition du cobalt, du Ni, Cr, Mo, W, Al et Si dans le domaine sélectionné pour l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf.

Dix analyses ponctuelles EDS ont été réalisées dans la matrice et 10 analyses ponctuelles EDS au sein des zones eutectoïdes et des phases secondaires claires (Figure IV-21).

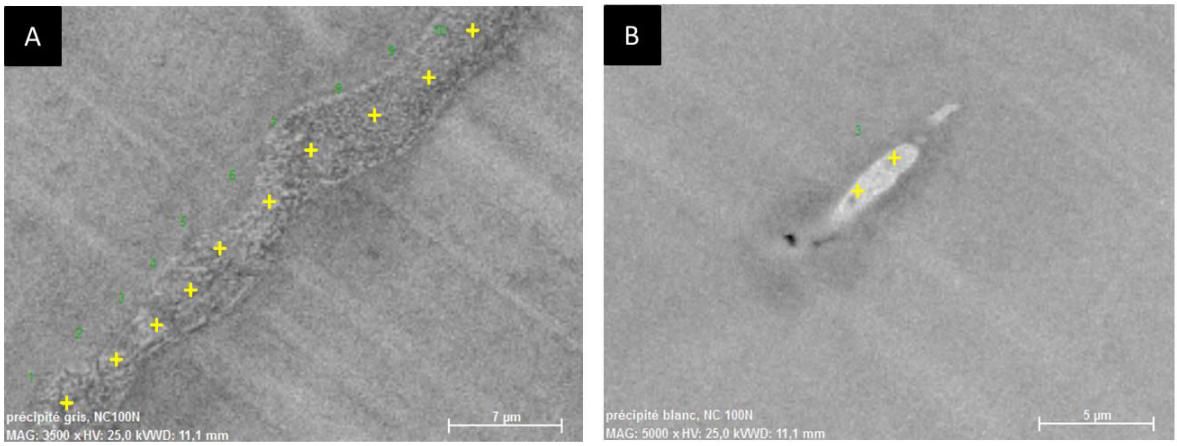


Figure IV-21. Pointés EDS dans les deux types de phases secondaires observées. A. Zone eutectoïde. B. Phase claire.

La matrice et les zones eutectoïdes semblent avoir une composition similaire pour la majeure partie des solutés, ce qui pourrait nous orienter vers la définition de cette phase sombre comme un mélange (eutectique ?) entre la phase principale et une autre phase (Figure IV-22, valeurs en annexe VI.1.4).

L'analyse statistique montre que la teneur en **Ni** est significativement plus importante dans la matrice (69%m) et les zones eutectoïdes que dans les phases claires (38%m) ($p<0,01$).

Les concentrations en **Cr, Si** et **Al** ne varient pas statistiquement ($p>0,5$).

Les concentrations en **Mo** sont statistiquement plus importantes dans les phases claires (9%m) que dans les zones eutectoïdes (3%m) et la matrice (1%m) ($p<0,05$).

La teneur en **W** est équivalente dans la matrice et les zones eutectoïdes mais la concentration dans les phases claires est statistiquement plus importante (16%m) que dans la matrice (5%m) et les zones eutectoïdes (2%m) ($p<0,01$).

Cette description est en accord avec les travaux de Cieslak : les phases secondaires sont enrichies en molybdène et tungstène et appauvris en nickel par rapport à la matrice, tout comme le fait que les teneurs en chrome sont équivalentes sur toute la surface de l'échantillon [27].

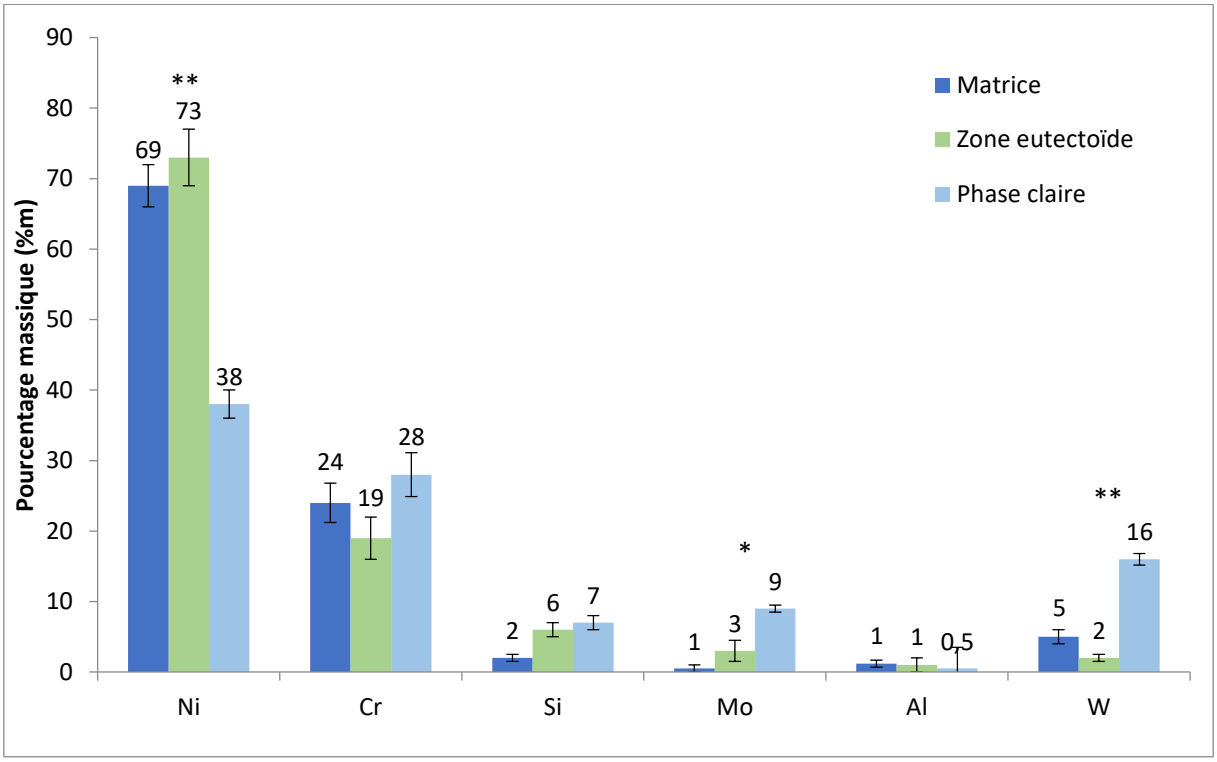


Figure IV-22. Concentrations moyennes en solutés dans la phase principale (matrice), les phases claires, et les phases sombres.

* $p<0,05$ soit un résultat significatif à plus de 95%

** $p<0,01$ soit un résultat significatif à plus de 99%

*** $p<0,001$ soit un résultat significatif à plus de 99,9%

**** $p<0,0001$ soit un résultat significatif à plus de 99,99%

Des profils de concentration sur les phases secondaires ont été réalisés afin de déterminer les différentes compositions chimiques en présence (Figure IV-23). Plusieurs zones sont remarquées et analysées, dénommées A (au sein de la matrice), B (au sein d'une phase secondaire claire) et C (au sein d'une zone eutectoïde).

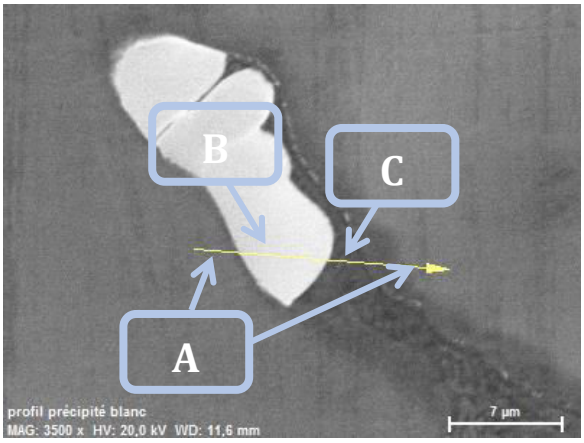


Figure IV-23. Image MEB d'un profil réalisé (échantillon$(NiCr)_0^1$). La flèche jaune indique le trajet du profil de concentration.

Le profil obtenu confirme les données présentées précédemment pour les phases secondaires claires, à savoir une concentration dans la zone B en Ni de l'ordre de 40%m, en Cr de l'ordre de 20%m, et en W de l'ordre de 18%m. Les concentrations en Cr, Al et Si sont peu variables. On peut également constater que la zone C située sur dans une zone eutectoïde a une composition proche de celle de la zone A à l'exception de Si qui est équivalent à celle de la zone B (Figure IV-24).

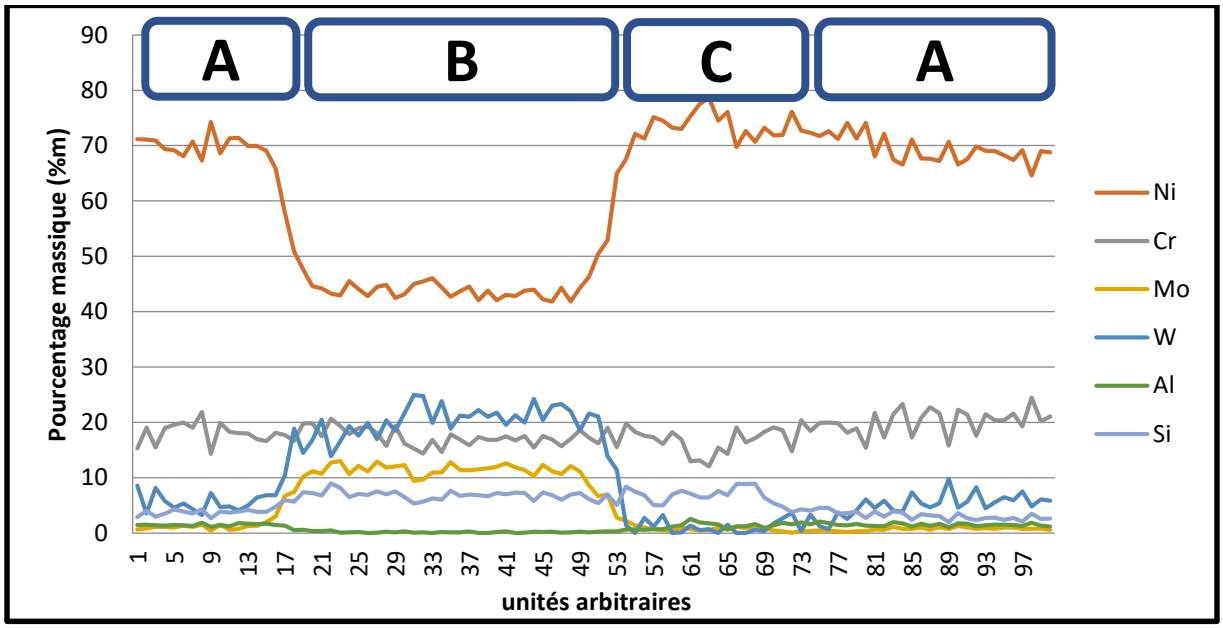


Figure IV-24. Profil de concentrations sur une phase secondaire (échantillon$(NiCr)_0^1$).

IV.3.2 Influence des recoulées sur les quantifications chimiques

Les cartographies réalisées pour chaque échantillon confirment la présence de la matrice riche en Ni avec des zones secondaires de différents types localisées dans les espaces interdendritiques (Figure IV-25, Figure IV-26, Figure IV-27). D'après les différentiels de couleur, les phases secondaires claires semblent beaucoup moins riches en Ni mais plus riches en Si et en Mo que les zones eutectoïdes et que la matrice. La répartition du Cr semble assez homogène sur toute la surface de l'échantillon. Les différentiels de couleur ne varient pas en fonction des recoulées.

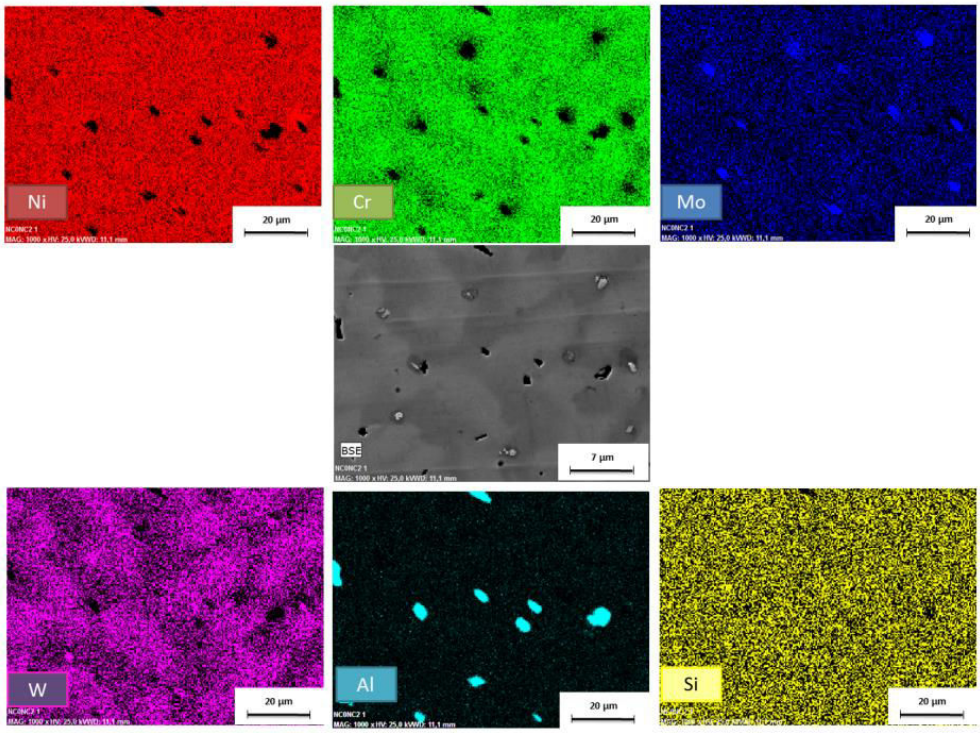


Figure IV-25. Cartographies obtenues pour l'échantillon $(NiCr)^{2}_{100}$.

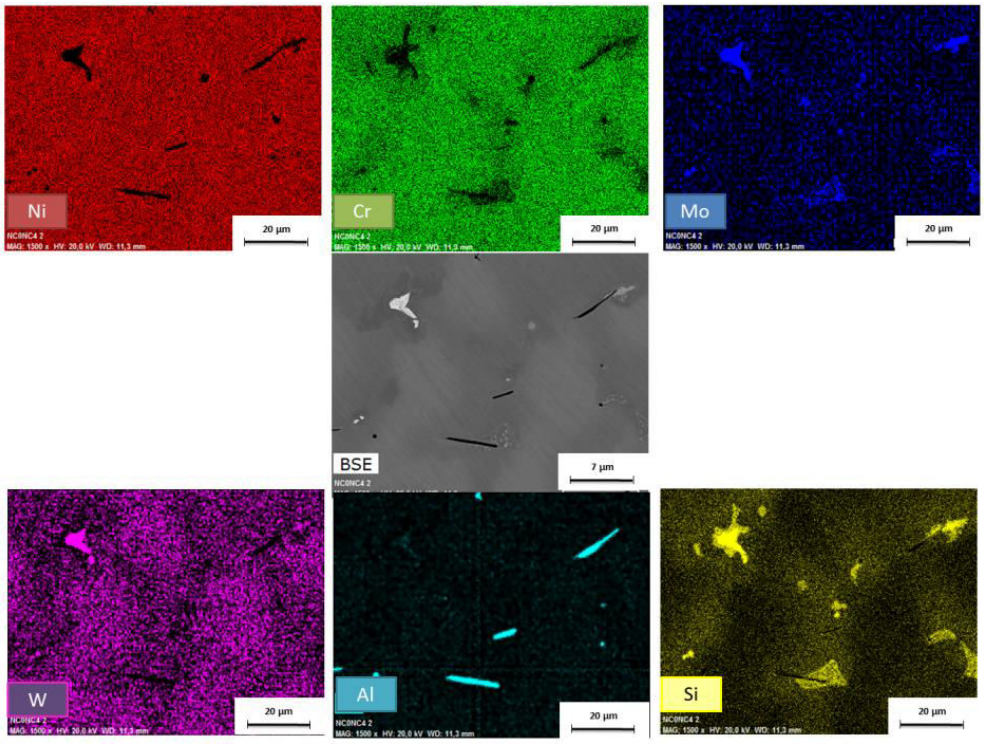


Figure IV-26. Cartographies obtenues pour l'échantillon $(NiCr)_{100}^{4}$.

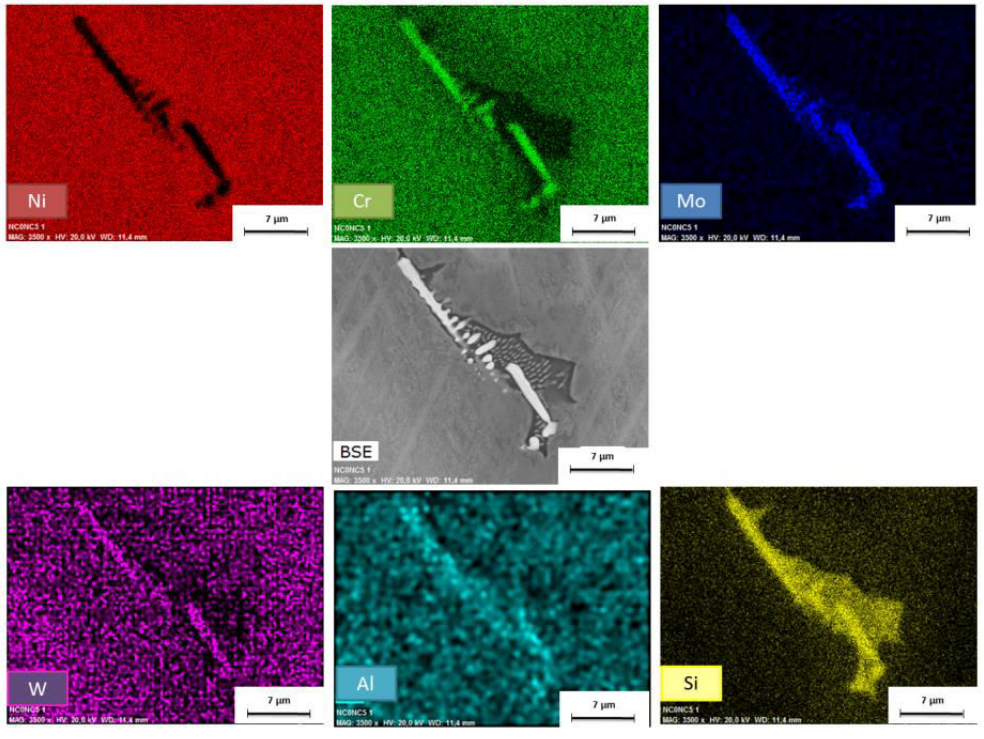


Figure IV-27. Cartographies obtenues pour l'échantillon $(Ni - Cr)_{100}^{5}$.

En revanche, on constate la présence de particules riches en Al sur les échantillons. Ces particules apparaissent rondes sur l'échantillon ne comprenant que de l'alliage coulé deux fois, et plus allongées sur l'échantillon ne comprenant que de l'alliage coulé quatre fois (Figure IV-25 et Figure IV-26).

Notre hypothèse serait une contamination par la poudre d'alumine servant à débarrasser les échantillons des restes de matériau réfractaire et autres impuretés avant recoulée. Une analyse en microscopie électronique a donc été conduite afin d'observer la forme de ces particules. La forme visualisée (longue) pourrait correspondre aux particules d'alumine de taille différentes (50 ou 200µm) selon différents plans de coupe (Figure IV-28).

Les particules d'alumine ne semblent pas entraver la qualité de l'alliage, une étude conclut même à leur intérêt dans la mesure où elles permettent de diminuer l'épaisseur de la couche d'oxyde et ainsi améliorer la qualité de la liaison céramo-métallique [28].

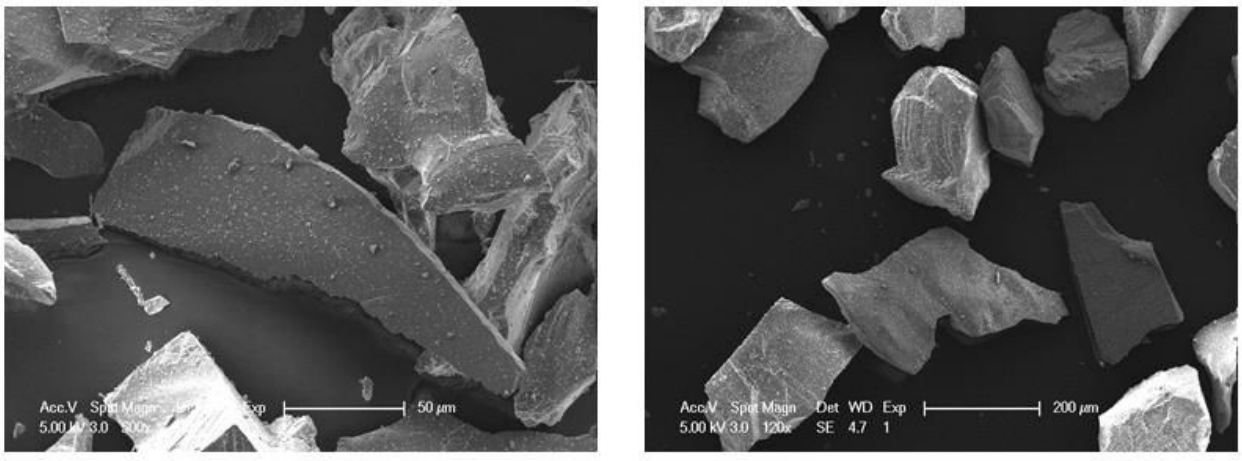


Figure IV-28. Particules d'alumine observée en MEB.

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ Les coulées successives n'ont aucune influence sur la composition chimique des différentes phases en présence.

→ La présence de particules d'Al_3O_3 sur les échantillons de Ni-Cr et pas sur ceux de Co-Cr pose question. Notre hypothèse est celle d'une manipulation imprécise lors de la préparation des échantillons, avec peut être un rinçage non efficace à l'eau distillée après la procédure de sablage.

Une grille d'analyse ponctuelle (200 points) a été réalisée sur un échantillon afin de caractériser la composition chimique moyenne pour chaque élément. Dix analyses ponctuelles EDS ont été réalisées dans la matrice et 10 analyses ponctuelles EDS au sein des zones secondaires de chaque échantillon (zone eutectoïde et phase claire).

Les moyennes montrent que la composition globale des échantillons en Ni, Cr, W, Al, Si et Mo reste statistiquement constante sur tous les échantillons, et que les recoulées n'ont eu aucune influence sur celle-ci (Figure IV-29, p>0,5 valeurs en annexe VI.1.4).

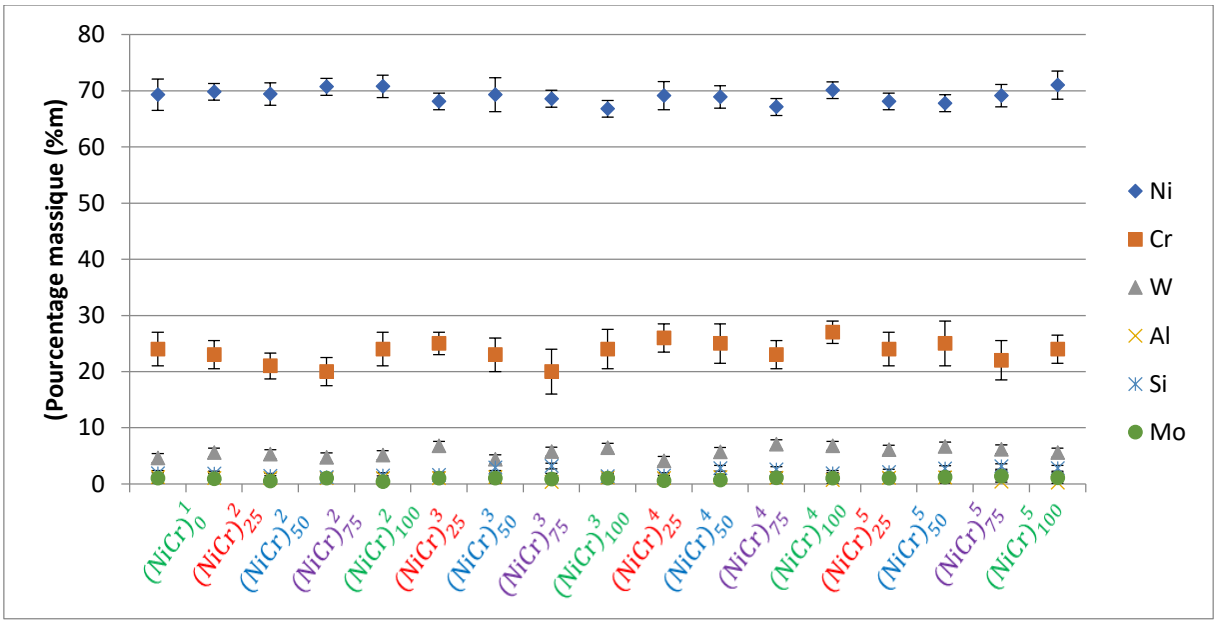


Figure IV-29. Évolution des moyennes des pointés EDS dans la composition globale des échantillons Ni-Cr.

La Figure IV-30 présente les résultats des moyennes des pointés EDS dans la matrice de l'alliage Ni-Cr (valeurs en annexe VI.1.4). Comme pour la composition globale, les recoulées n'ont aucune influence statistiquement significative sur les valeurs observées (p>0,5).

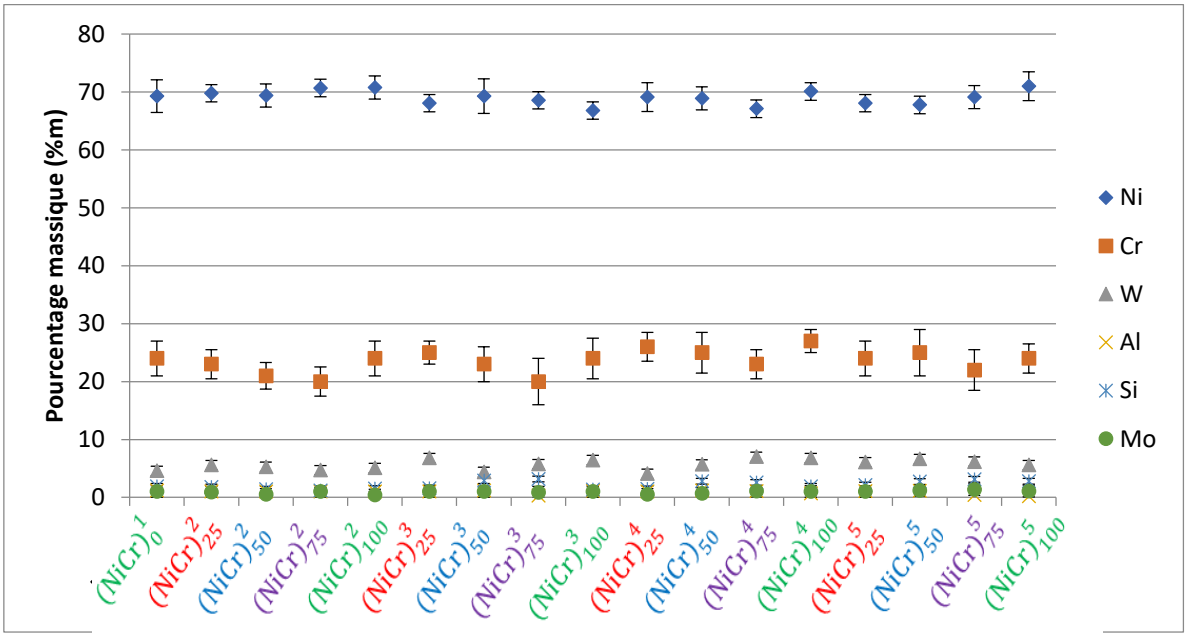


Figure IV-30. Évolution des moyennes des pointés EDS dans la matrice des échantillons Ni-Cr.

La Figure IV-31 présente les résultats des moyennes des pointés EDS dans les phases secondaires claires de l'alliage Ni-Cr. Aucune différence statistiquement significative n'est observée avec les recoulées (p>0,5, valeurs en annexes VI.1.4).

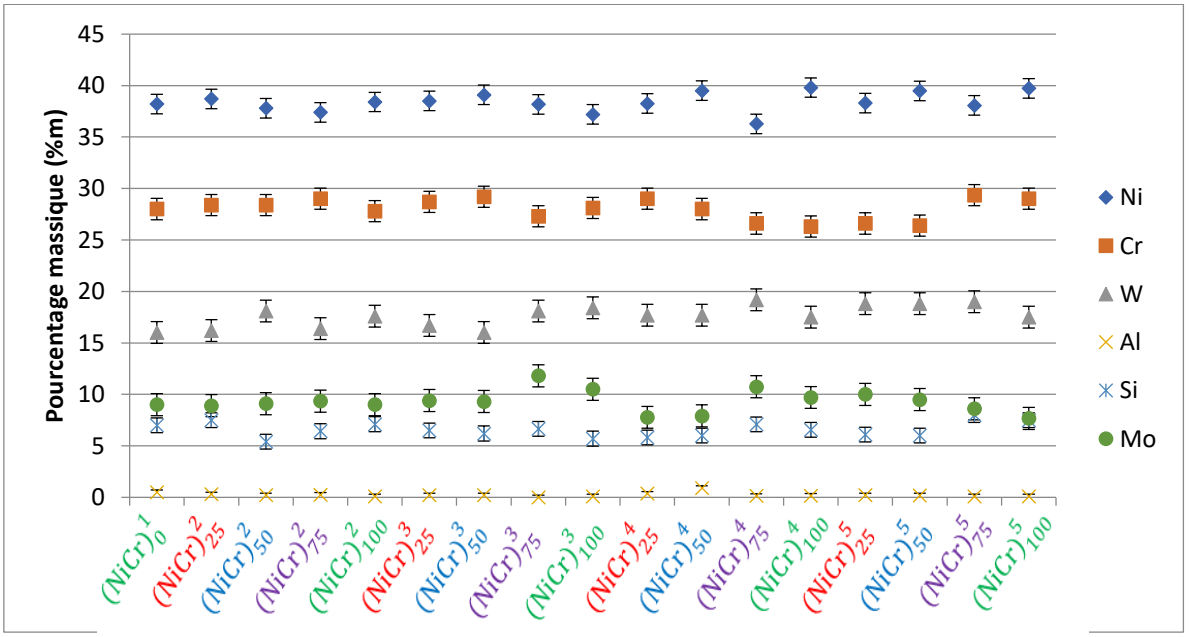


Figure IV-31. Évolution des moyennes des pointés EDS dans les phases secondaires claires des échantillons Ni-Cr (%m).

La Figure IV-32 présente les résultats des moyennes des pointés EDS dans les phases secondaires sombres.

Deux constats peuvent être faits. Le premier est que la composition moyenne n'évolue pas avec les recoulées. Le second constat est l'augmentation des concentrations en Ni (≈70%m) par rapport à celles observées dans la matrice.

Les concentrations en Al, Si et Mo sont constantes et de l'ordre de 1%m.

Aucune différence statistiquement significative n'est observée avec les recoulées. Les valeurs sont données dans un tableau situé en annexe VI.1.4.

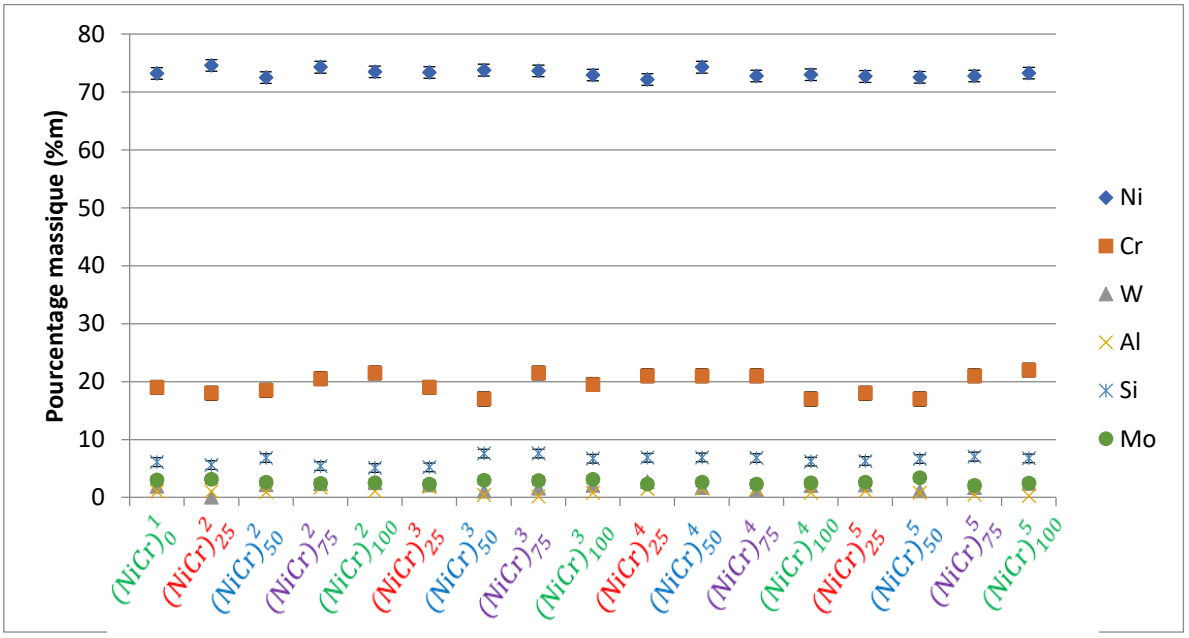


Figure IV-32. Évolution des moyennes des pointés EDS dans les zones eutectoïdes des échantillons Ni-Cr.

IV.3.3 Discussion générale

Quels que soient le nombre de coulées et le pourcentage d'apport d'alliage neuf, les recoulées n'ont aucune influence sur les concentrations observées pour les différents éléments les constituant, tout comme la distribution des différents éléments dans les régions dendritiques et interdendritiques. La majorité des études sont concordantes avec nos résultats concernant l'absence d'influence des recoulées sur la composition chimique des échantillons [4,5,11,29–32]. Concernant le Cr, les études divergent : certaines constatent une stabilité de ses valeurs [8], d'autres notent une légère tendance à la diminution [32]. Toutefois, au vue de l'incertitude des résultats donnée par l'EDS, cette diminution constatée (variation de 0,6 %) semble peu certaine.
Aucune étude n'a été publiée sur l'influence des recoulées sur la caractérisation chimique précise des différentes phases observées. Certains auteurs avaient noté une tendance à l'homogénéisation de la microstructure mais sans donnée chiffrée [20].

Ce qu'il faut retenir :

Toute la littérature analysée sur le sujet des recoulées fait état d'un minimum de 50% d'alliage neuf à ajouter à chaque recoulée. Cette règle empirique était basée sur le fait que certains éléments secondaires, présents en faible quantité, pourraient être « perdus » durant les recoulées [7,31]. Nous n'observons ce phénomène sur aucun de nos échantillons, ce qui implique que cette recommandation du « 50% neuf » n'est pas utile si l'on se concentre sur cette variable.

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ Les recoulées n'ont aucune influence sur les concentrations observées en différents éléments les constituant, tout comme la distribution des différents éléments dans les régions dendritiques et interdendritiques.

IV.4Structure cristallographique

IV.4.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

La principale difficulté lors de l'analyse structurale a été l'obtention de diffractogrammes reproductibles, en raison de la taille importante des grains. La Figure IV-33 présente l'ensemble des diffractogrammes obtenus pour l'échantillon contenant uniquement de l'alliage neuf (les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité). Étant donné que la taille de la pointe (1mm) est inférieure à la taille des grains, les diffractogrammes observés sont différents en fonction de l'orientation des grains (position de Bragg ou non). Chaque diffractogramme a ensuite été étudié afin d'analyser les différentes raies. Une fois les diffractogrammes contenant des raies différentes extraits, ils ont été « sommés » mathématiquement en un seul diffractogramme pour en faciliter l'analyse.

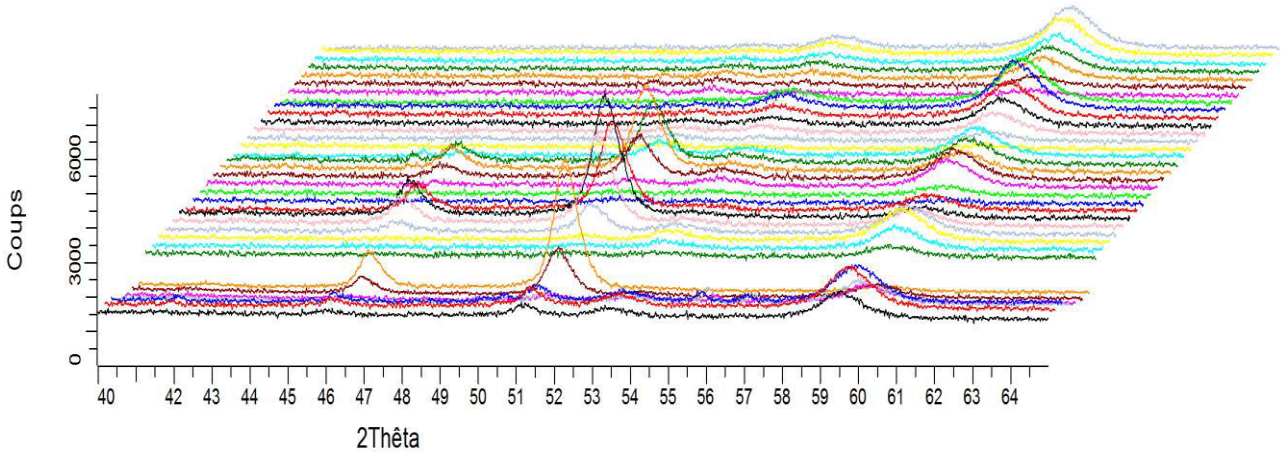


Figure IV-33. Diffractogrammes de l'échantillon $(NiCr)_0^1$.

Les diffractogrammes présentant des raies différentes ont été extraits afin de faciliter l'analyse, puis ont été sommés (Figure IV-34). On dénombre six raies principales, situées à 46°, 48,5°, 51,5°, 53,6°, 55,5°, 57° et 60°. Quatre phases ont été identifiées : en rouge une phase nommée Ni, en rose une phase dénommée $MoSi_2$, en brun une phase dénommée $NiSi_2$ et en vert une phase dénommée Al_2O_3.

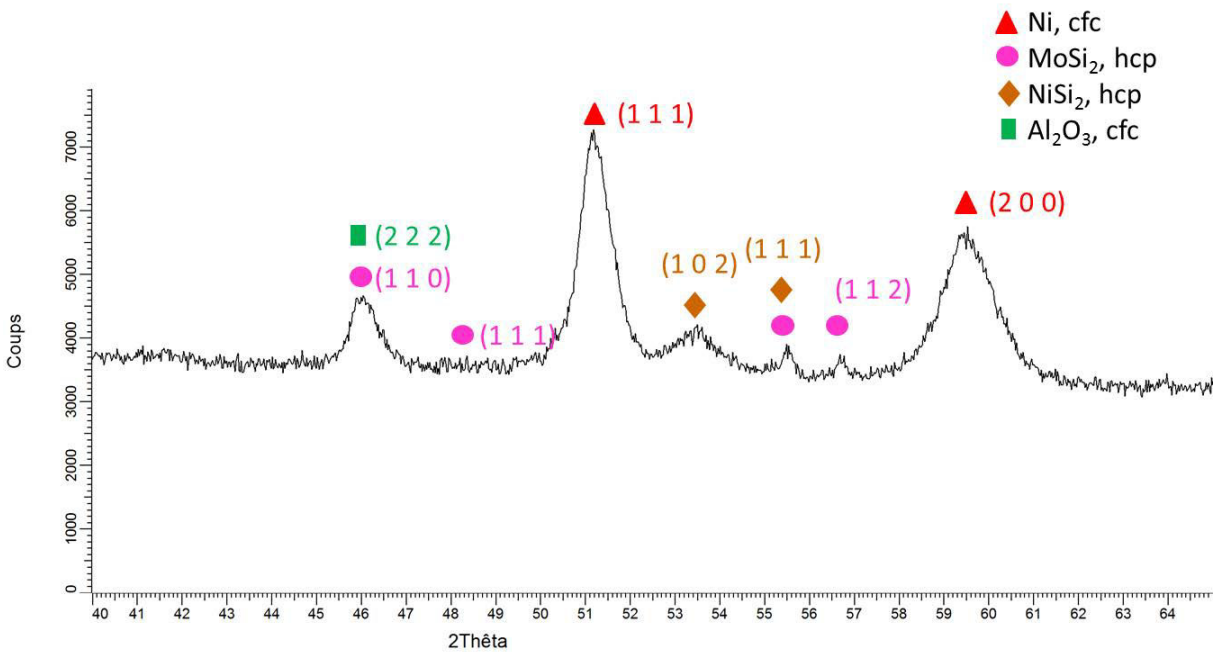


Figure IV-34. Diffractogramme cumulé de l'alliage Ni-Cr composé uniquement d'alliage neuf. En rouge, la phase principale dénommée Ni, en rose une phase dénommée $MoSi_2$, en brun, une phase dénommée $NiSi_2$ et en vert une phase dénommée Al_2O_3.

Nous avons pu identifier la phase principale de nickel CFC (PDF 04-007-4102, symbole de Pearson cP8.00, Figure IV-35). Son groupe d'espace est Pm-3n (223) avec un paramètre de maille a égal à 4,588Å. Cette phase correspond aux raies situées à 51,5° et 60°. Il s'agit de la matrice de l'alliage Ni-Cr.

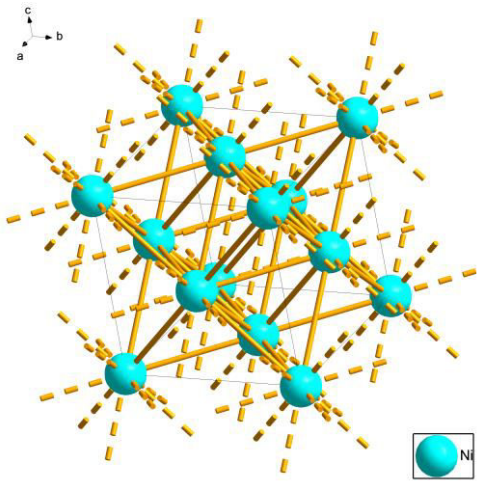


Figure IV-35. Représentation de la phase γ-Ni, cubique face centrée.

La première phase secondaire indexée est une phase $NiSi_2$ de structure hexagonale (PDF 01-072-2547, Figure IV-36), son groupe d'espace est P6322 (182) avec des paramètres de maille a=b=3,836 Å et c=4,948 Å. Son symbole de Pearson est hP6.00. Cette phase correspond aux raies situées à 53,6°et 55,5°. Une zone eutectoïde a été observée sur les clichés MEB. L'analyse chimiqe a montré qu'il s'agissait certainement d'un eutectique entre la matrice (riche en Ni et en Cr) et une phase riche en Si. Étant donnée sa compositon chimique, cette zone pourrait être cette phase riche en Si.

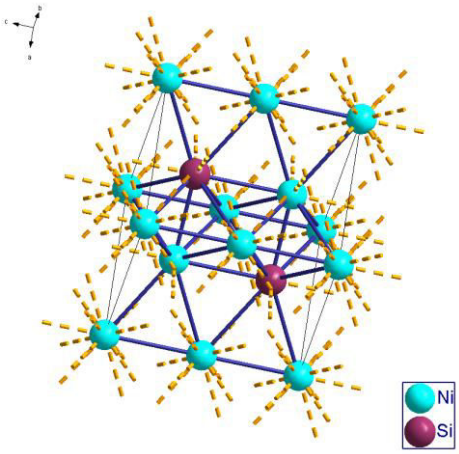


Figure IV-36. Représentation de la phase $NiSi_2$, hexagonale.

La seconde phase identifiée est une phase $MoSi_2$ de structure hexagonale (PDF 04-018-0302, Figure IV-37), son groupe d'espace est P6222 (180) avec des paramètres de maille a=b=4,6016 Å et c=6,5700 Å. Son symbole de Pearson est hP9.00. Cette phase correspond aux raies situées aux alentours de 46°, 48,5°, 55,5°et 57°. Une phase secondaire claire a été observée sur les clichés MEB. L'analyse chimique a montré que cette phase était pauvre en Ni, en Cr, mais riche en Mo et W. Il pourrait donc s'agir de cette phase.

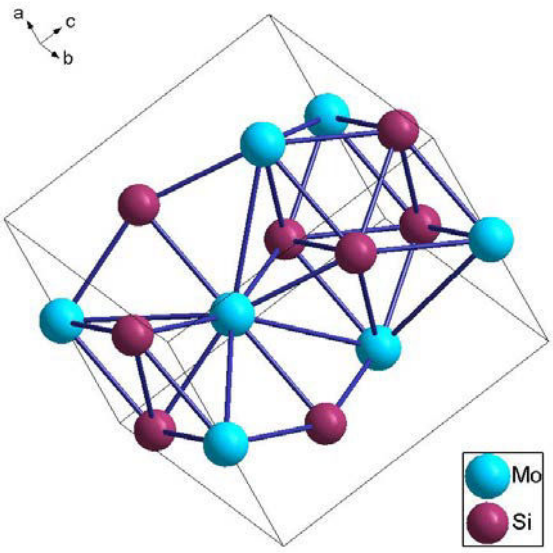


Figure IV-37. Représentation de la phase $MoSi_2$, hexagonale.

La dernière phase identifiée une phase Al_2O_3 de structure cubique (PDF 00-056-0457), son groupe d'espace est Fd3m (227) avec des paramètres de maille a=b=c=7,911 Å. Son symbole de Pearson est cF55.00. Cette phase correspond aux raies situées à 51,5° et 60°. L'analyse des clichés MEB a montré de potentielles inclusions d'alumine (dues à un déficit de nettoyage après le sablage) qui sont donc confirmées avec ce diffractogramme.

La Figure IV-38 représente les différentes phases observées au sein de l'alliage Ni-Cr maintenant identifiées. La phase 1 correspond ainsi à la phase $MoSi_2$, la phase 2 à un eutectique entre la phase principale γ-Ni et une phase Ni_2Si.

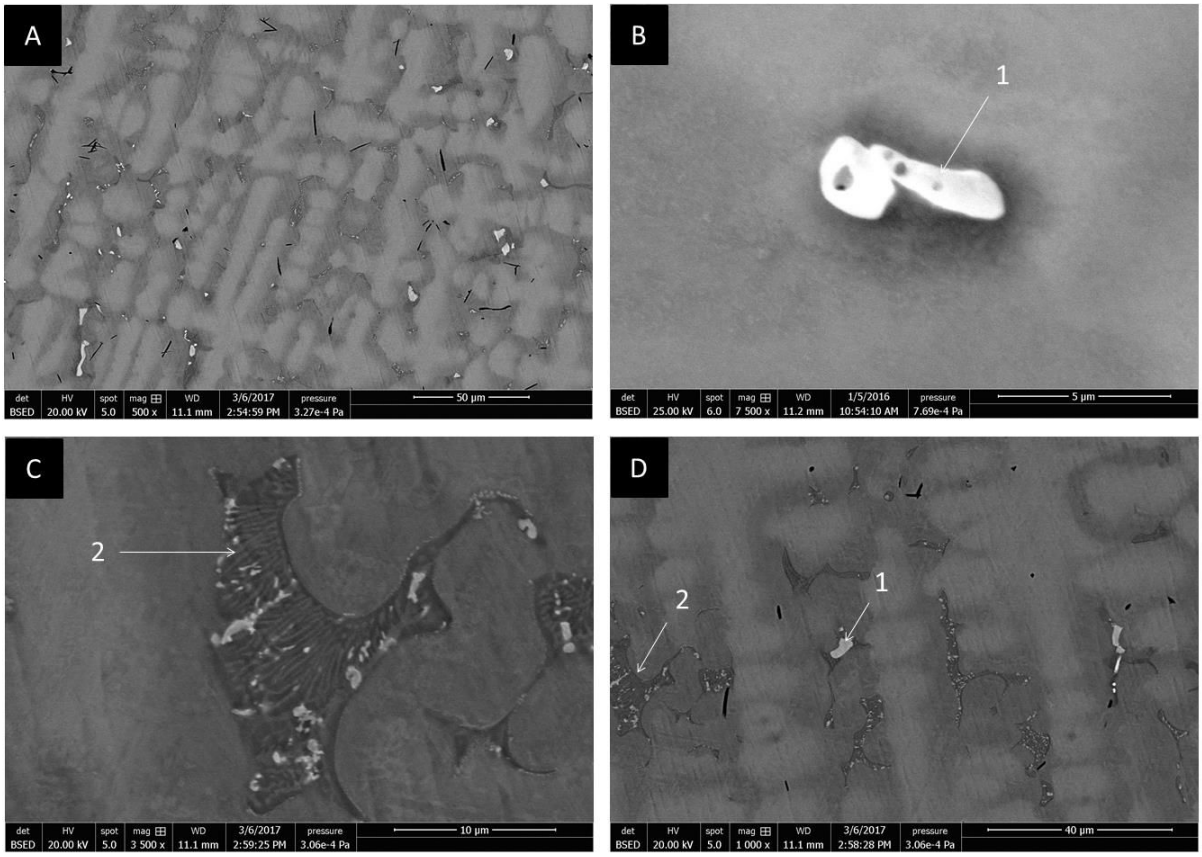


Figure IV-38.Images MEB en BSE des microstructures de l'alliage brut de coulée à différents grandissements ; 1 : phase $MoSi_2$., et 2 microstructure eutectique γ-Ni et Ni_2Si.

Discussion

Les phases de l'alliage Ni-Cr ont ainsi été indexées : la matrice cfc de solution solide de Ni et de Cr, et deux phases secondaires, une de composition $MoSi_2$ et une deuxième de composition Ni_2Si, formant un eutectique avec la phase principale.

La phase principale de structure cfc indexée ici a précédemment été décrite dans des alliages tels que celui étudié dans ce travail [5,33].

Toutefois aucune étude à notre connaissance n'a déterminé la nature des phases secondaires présentes dans un alliage comprenant de nombreux éléments d'addition.

Certaines études font part d'une absence de phases secondaires détectables en DRX alors qu'elles étaient détectées en microscopie [33]. Ce résultat peut être expliqué par le faible pourcentage de ces phases secondaires qui fait qu'elle ne peuvent être détectées avec les rayons X. C'est également pour cette raison qu'aucune phase faisant intervenir les autres élements d'addition de l'alliage n'a pu être détectée dans les échantillons étudiés.

Certains auteurs ont simulé numériquement les phases potentiellement en présence mais n'ont pu les identidier en DRX et font part d'une phase potentielle Cr_3Si, non observée dans nos échantillons [34].

Certaines phases secondaires ont pu être identifiées sur des alliages contenant du carbone, ce qui n'est pas le cas de l'alliage étudié dans ce travail, nous empêchant ainsi de corréler nos résultats, même si la phase principale est bien une solution solide γ-Ni [5].

IV.4.2 Influence des recoulées sur la structure cristallographique

→ Tous les diffractogrammes sont présentés en annexe VI.1.4.

Aucune étude à notre connaissance n'a caractérisé l'évolution structurale des alliages Ni-Cr avec les coulées successives.

Les diffractogrammes obtenus pour l'échantillon coulé deux fois $(NiCr)^2_{100}$, trois fois $(NiCr)^3_{100}$, quatre fois $(NiCr)^4_{100}$ et cinq fois $(NiCr)^5_{100}$ ont permis d'indexer des phases identiques à l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf : une phase principale γ-Ni et deux phases secondaires $MoSi_2$ et $NiSi_2$. Seul l'échantillon ne contenant que de l'alliage recoulé deux fois ne contient pas de phase d'alumine Al_2O_3.

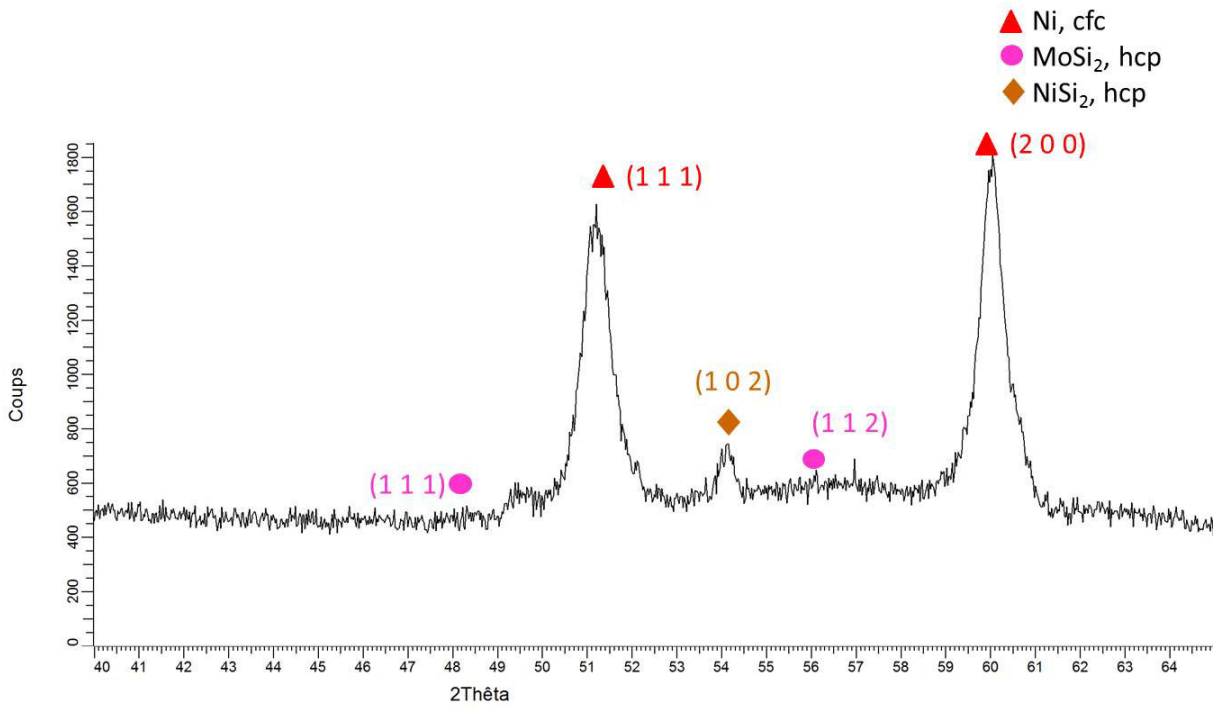


Figure IV-39. Diffractogramme cumulé de l'alliage Ni-Cr coulé deux fois. En rouge, la phase principale dénommée Ni, en rose une phase dénommée $MoSi_2$ et en brun, une phase dénommée $NiSi_2$.

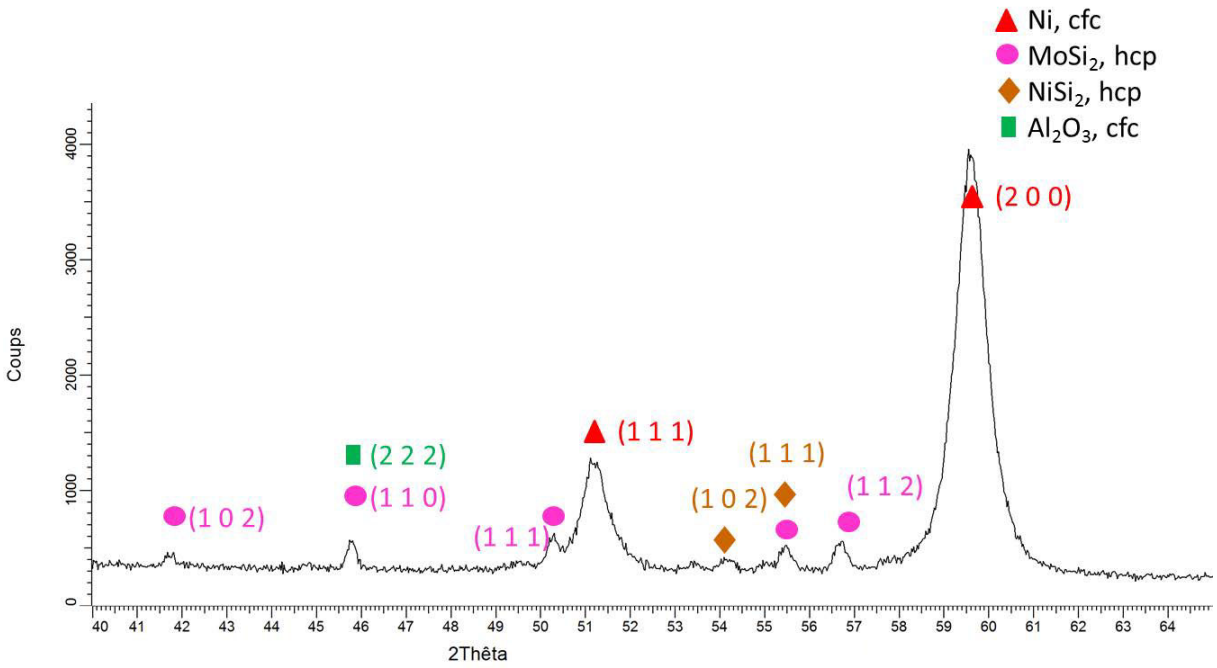


Figure IV-40. Diffractogramme cumulé de l'alliage Ni-Cr coulé trois fois. En rouge, la phase principale dénommée Ni, en rose une phase dénommée $MoSi_2$, en brun une phase dénommée $NiSi_2$ et en vert une phase dénommée Al_2O_3.

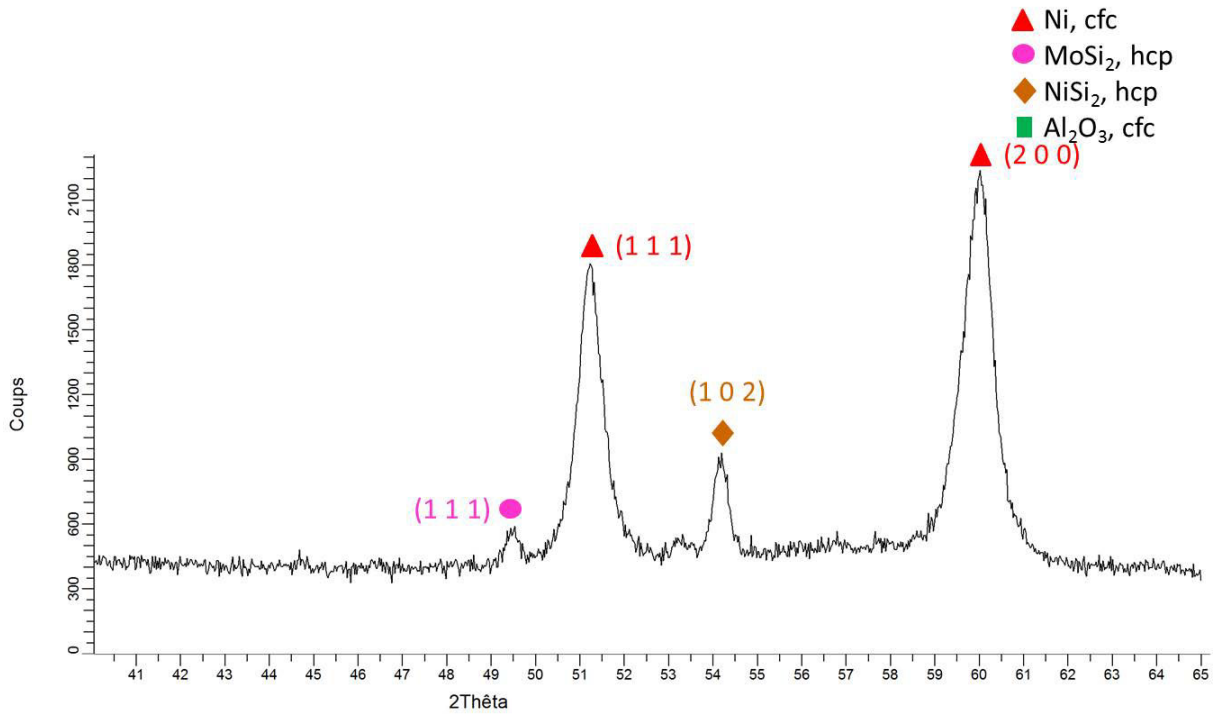


Figure IV-41. Diffractogramme cumulé de l'alliage Ni-Cr coulé quatre fois. En rouge, la phase principale dénommée Ni, en rose une phase dénommée $MoSi_2$, en brun une phase dénommée $NiSi_2$ et en vert une phase dénommée Al_2O_3.

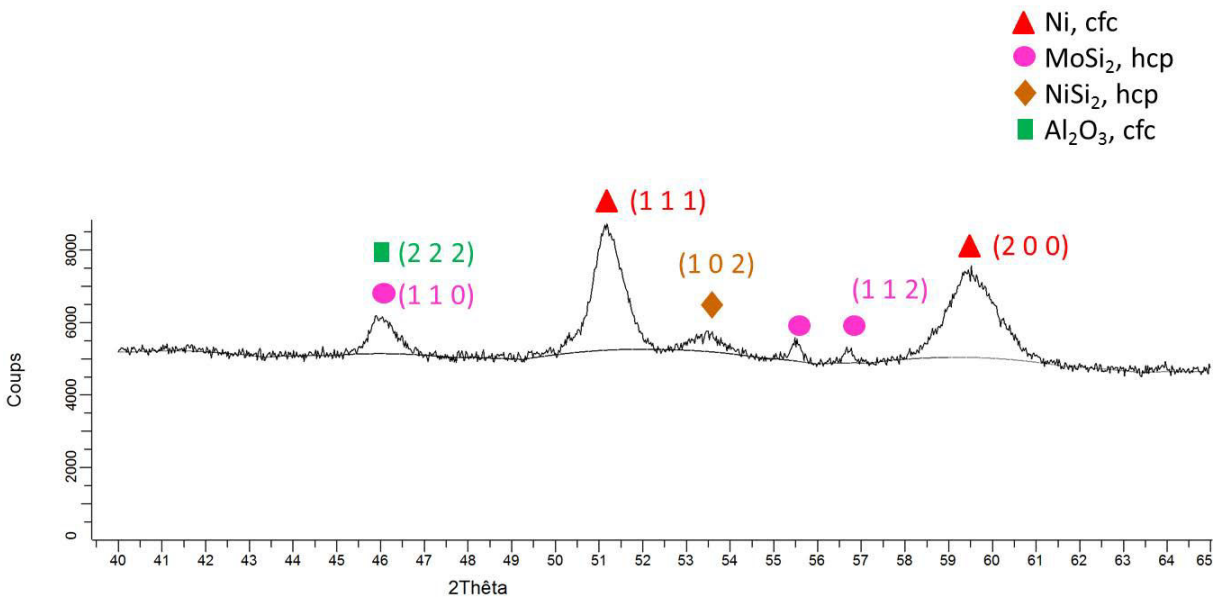


Figure IV-42. Diffractogramme cumulé de l'alliage Ni-Cr coulé cinq fois. En rouge, la phase principale dénommée Ni, en rose une phase dénommée $MoSi_2$, en brun, une phase dénommée $NiSi_2$ et en vert une phase dénommée Al_2O_3.

Les recoulées n'ont pas affecté la structure de l'alliage Ni-Cr, et les diffractogrammes obtenus sont indexés selon les mêmes phases au fur et à mesure des recoulées. Les mêmes phases sont observées sur tous les alliages : une phase principale γ-Ni, et deux phases secondaires. L'analyse cristallographique des échantillons de l'alliage Ni-Cr est cohérente avec les résultats obtenus en imagerie.

IV.4.3 Discussion générale

La structure cristallographique n'a pas évolué au cours des recoulées. Les mêmes phases sont caractérisées au sein de tous les échantillons du même alliage.

Une étude caractérisant l'influence des coulées successives sur un alliage Ni-Cr démontre également l'absence d'impact des recoulées [5].

Les raies du diffractogramme de l'échantillon ne contenant que de l'alliage recoulé deux fois ne permettent pas d'indexer de phase d'alumine Al_2O_3 mais cela ne signifie pas pour autant qu'il n'en contient pas. L'alumine étant présent en très faible quantité, il est possible qu'il n'ait pas été présent sur les zones diffractées.

Ce qu'il faut retenir :

→ Les phases de l'alliage Ni-Cr ont été identifiées : une phase principale γ-Ni et deux phases secondaires Ni-Cr.

→ Aucune évolution structurale au cours de recoulées.

→ D'un point de vue structural : aucune contre-indication à la recoulée d'alliages.

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ Les différentes phases en présence ont pu être identifiées.

→ Les recoulées n'ont eu aucune influence sur la structure des échantillons observés.

IV.5Caractérisation mécanique

IV.5.1 Dureté Vickers

IV.5.1.A Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

Le fabricant Ivoclar® déclare une dureté de 340 Vickers, sans toutefois préciser à quelle charge les essais ont été effectués. La valeur est inférieure à nos résultats en ce qui concerne HV1 et HV3 et similaire pour HV10 (Figure IV-43, valeurs précisées en annexe VI.1.4) [13]. La dureté diminue quand la charge augmente, ce qui pourrait signifier que la surface de l'échantillon a une dureté plus élevée que les couches plus profondes [35].

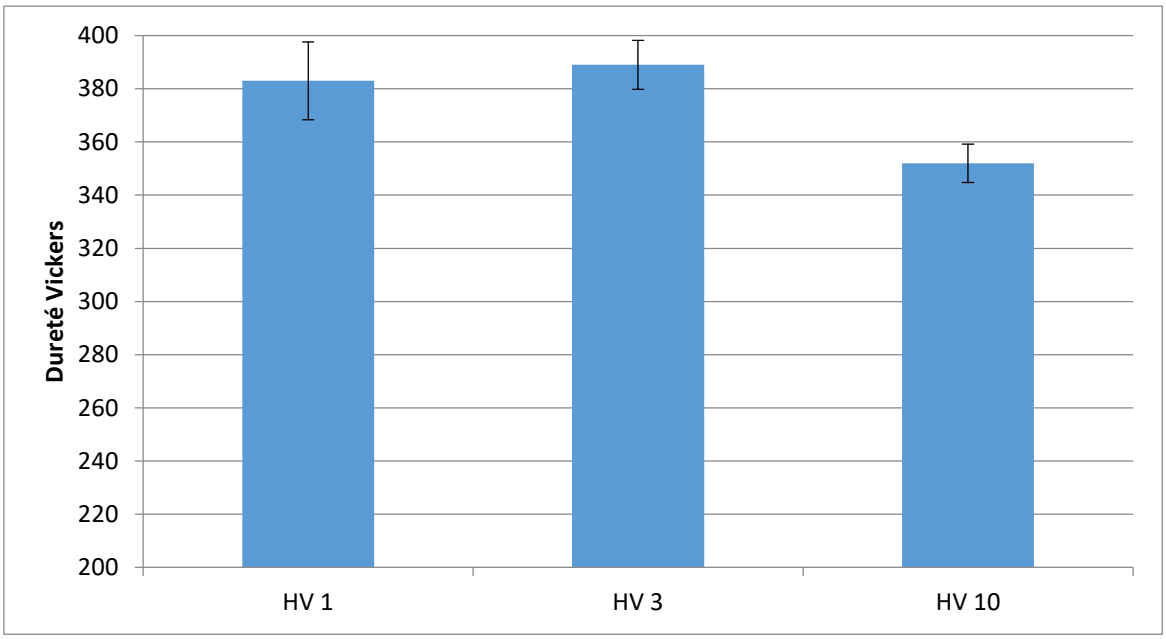


Figure IV-43. Valeurs de dureté obtenues pour les trois essais réalisés sur l'alliage Ni-Cr.

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

- La valeur de dureté donnée par le fabricant est inférieure à nos résultats en ce qui concerne HV1 et HV3 et similaire pour HV10 pour les deux alliages étudiés.
- Pour les deux alliages, la dureté diminue quand la charge augmente, ce qui signifie que la surface de l'échantillon a une dureté plus élevée que les couches plus profondes

IV.5.1.B Influence des recoulées sur les mesures de dureté

→ Toutes les valeurs sont précisées en annexes VI.1.4

Les variations de valeurs de dureté ne sont pas significatives entre la première, deuxième et troisième coulée. En revanche, entre la première et la quatrième coulée et entre la première et la cinquième coulée, les différences sont statistiquement significatives (p<0,001, Figure IV-44).

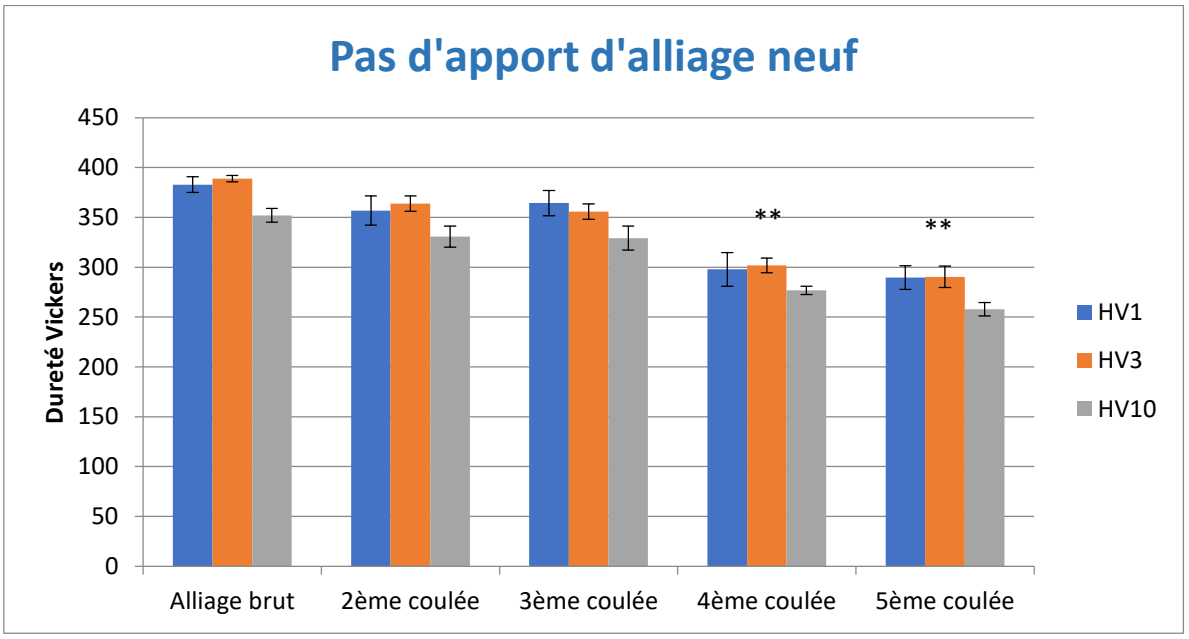


Figure IV-44. Évolution des valeurs moyennes de dureté de l'alliage Ni-Cr sans ajout d'alliage neuf. Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives jusqu'à la troisième coulée, et le sont pour la quatrième et la cinquième coulée.

* p<0,05 soit un résultat significatif à plus de 95%

** p<0,01 soit un résultat significatif à plus de 99%

*** p<0,001 soit un résultat significatif à plus de 99,9%

**** p<0,0001 soit un résultat significatif à plus de 99,99%

Lorsque l'on ajoute 25% d'alliage neuf à chaque recoulé, les valeurs passent de 380 Vickers pour l'échantillon composé à 100% d'alliage neuf à 285 Vickers pour l'échantillon $NiCr_{75}^{5}$, ce qui correspond à une baisse de 25 points, statistiquement significative. Toutefois, la valeur de dureté reste constante pour les deux premières coulées (différences non significatives, p>0,05). Les valeurs entre quatrième et cinquième coulée restent constantes (HV1, HV3 et HV10) et sont significativement inférieures à celles de l'alliage brut, avec p<0,001 (Figure IV-45).

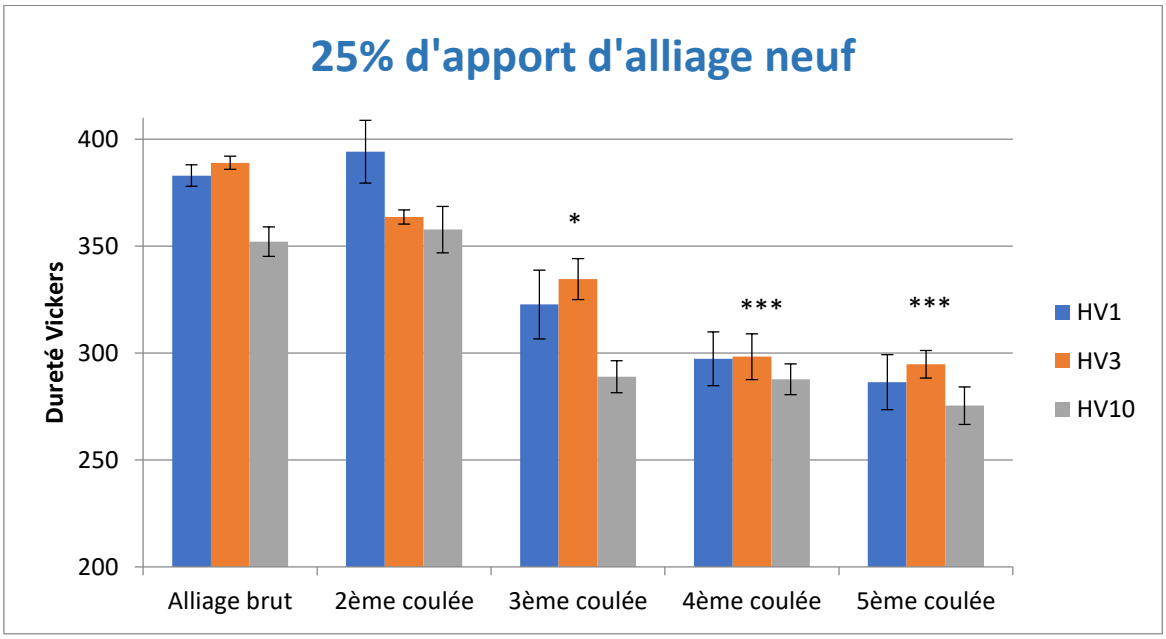


Figure IV-45. Évolution des valeurs moyennes de dureté de l'alliage Ni-Cr comprenant 25% d'apport d'alliage neuf. Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives pour la seconde coulée, et le sont pour la troisième, la quatrième et la cinquième coulée.

* p<0,05 soit un résultat significatif à plus de 95%

** p<0,01 soit un résultat significatif à plus de 99%

*** p<0,001 soit un résultat significatif à plus de 99,9%

**** p<0,0001 soit un résultat significatif à plus de 99,99%

Lorsque l'on ajoute 50% ou 75% d'alliage neuf, les différences de valeurs de dureté observées ne sont pas statistiquement significatives (p>0,5), ce qui implique que l'ajout de 50% ou 75% d'alliage neuf est envisageable du point de vue de la dureté des alliages coulés. (Figure IV-46 et Figure IV-47).

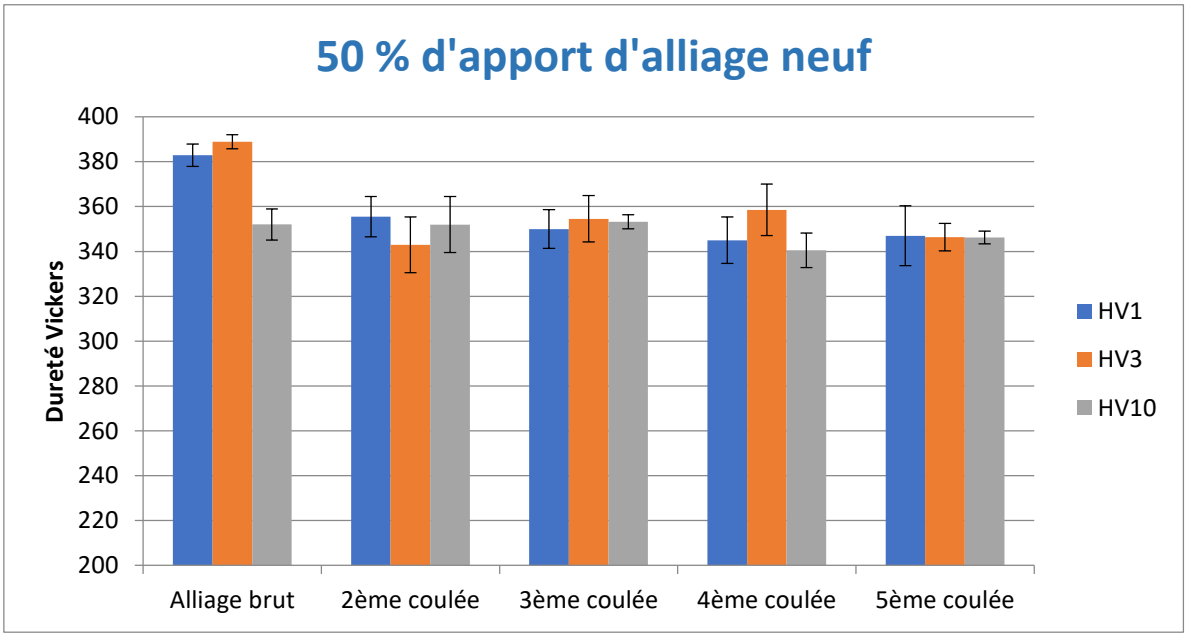


Figure IV-46. Évolution des valeurs moyennes de dureté de l'alliage Ni-Cr comprenant 50% d'apport d'alliage neuf.

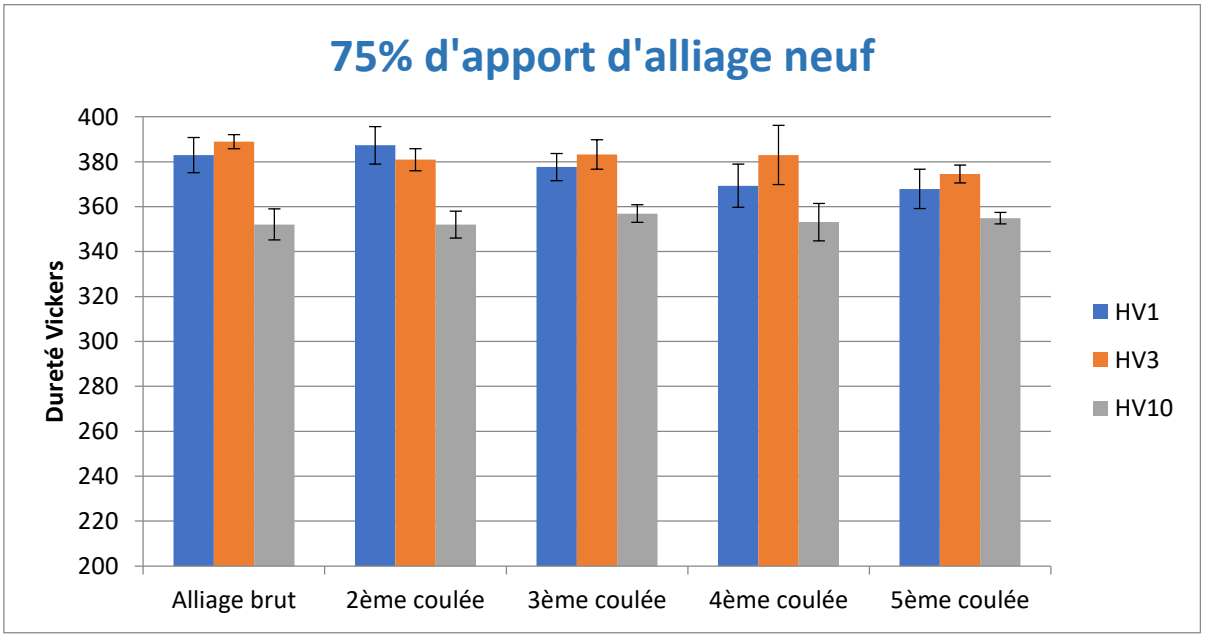


Figure IV-47. Évolution des valeurs moyennes de dureté de l'alliage Ni-Cr comprenant 75% d'apport d'alliage neuf.

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ Les deux alliages étudiés évoluent de la même manière : l'ajout de 50 ou 75% d'alliage neuf permet de stabiliser les valeurs de dureté.

→ En ne faisant aucun apport d'alliage neuf, les valeurs sont constantes pour les trois premières coulées pour les deux alliages étudiés.

→ En ajoutant 25% d'alliage neuf, les écarts de valeurs ne sont pas statistiquement significatifs pour les quatre premières coulées pour l'alliage Co-Cr et seulement pour les deux premières coulées pour les échantillons de l'alliage Ni-Cr.

IV.5.1.C Discussion générale

Les valeurs de dureté diminuent dans notre étude au fur et à mesure des recoulées, ce qui est également présenté dans la littérature [36].

Deux études n'observent aucune différence significative sur la dureté des alliages recoulés [4,37].

Certaines études concluent que la dureté augmente avec les recoulées mais les tests sont réalisés sur des échantillons qui comprennent systématiquement du carbone : dans la majorité des cas, avec les recoulées les auteurs observent la formation de précipités carbonés augmentant de fait la dureté des échantillons au fur et à mesure des recoulées [13,23,38–41].

Les valeurs cibles de dureté pour un alliage destiné à la réalisation de prothèse céramo-métallique se situent au-delà de 295 HV [36]. Pour les charges appliquées à nos échantillons, aucun résultat ne se situe en dessous de 295 HV.

Les résultats de notre étude permettraient donc de ne pas contre-indiquer la recoulée d'alliages Ni-Cr. Toutefois, il pourrait sembler important de ne pas trop s'écarter des valeurs initiales de dureté de l'alliage développé par le fabricant [42].

Dans notre étude, les valeurs de dureté diminuent mais restent toujours supérieures à 295 HV en considérant les écarts-types, ce qui implique que les recoulées sont tout à fait possibles du point de vue des valeurs de dureté.

Comme pour l'alliage Co-Cr, on peut avancer l'hypothèse que la diminution des valeurs de dureté serait en corrélation avec l'augmentation des porosités au fur et à mesure des recoulées. La Figure IV-48 semble aller dans ce sens. On note en effet une corrélation inverse entre les valeurs de dureté (qui diminuent au fur et à mesure des coulées mais présentent des valeurs proches de la valeur initiale avec un ajout d'alliage neuf) et les valeurs de pourcentage de porosité (qui augmentent au fur et à mesure des coulées mais démontrent des valeurs proches de la valeur initiale avec un ajout d'alliage neuf). Il semble exister une valeur seuil du pourcentage de porosité au-delà de laquelle les valeurs de dureté diminueraient fortement : cette valeur se situerait aux alentours de 0,2%. Pour éviter les diminutions des valeurs de dureté au fur et à mesure des coulées, il faudrait faire en sorte d'obtenir une moindre augmentation des pourcentages de porosité.

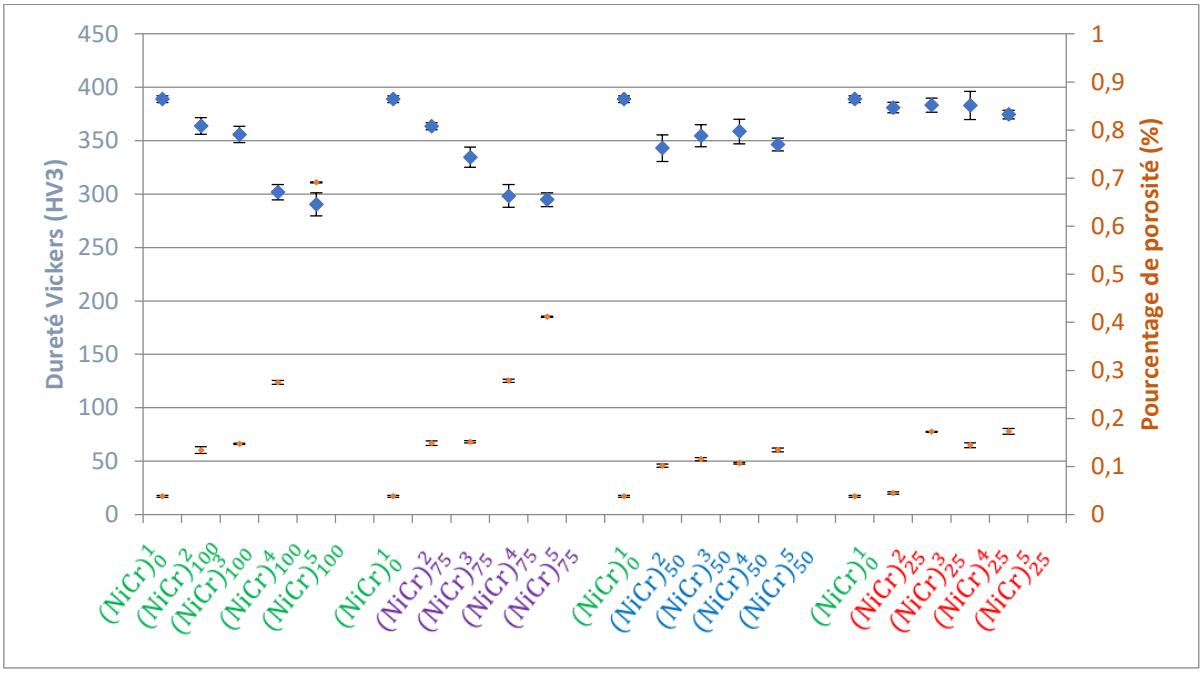


Figure IV-48. Corrélation de la dureté avec le pourcentage de porosité pour l'alliage Ni-Cr.

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ Les deux alliages étudiés présentent des valeurs de dureté diminuées lorsque les valeurs de pourcentages de porosité augmentent.

→ Les recoulées n'engendrent pas de valeur de dureté inférieures au seuil minimum demandé : pas de contre-indication.

→ Il semble exister une valeur seuil du pourcentage de porosité (0,1% pour l'alliage Co-Cr et 0,2% pour l'alliage Ni-Cr) au-delà de laquelle les valeurs de dureté diminueraient fortement.

IV.5.2 Nano-indentation

IV.5.2.A Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf

Les essais réalisés pour l'échantillon brut de coulée permettent tout d'abord de valider la reproductibilité des mesures. Les petites variations observées correspondent à l'erreur de mesure de l'appareil utilisé (Figure IV-49).

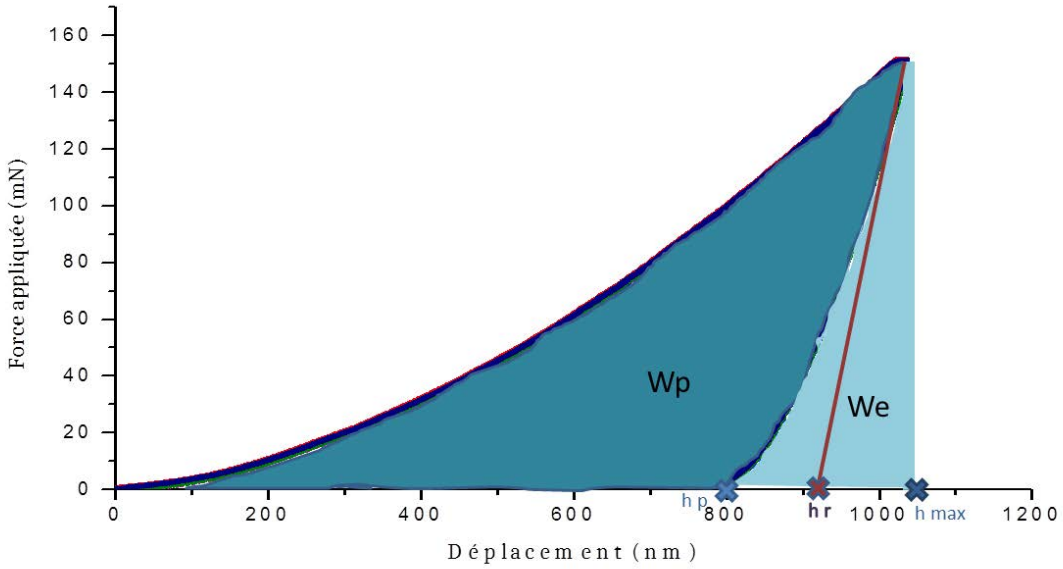


Figure IV-49. Courbes de nano-indentation pour l'alliage Ni-Cr composé uniquement d'alliage neuf.

La valeur du module d'élasticité calculé expérimentalement (160 MPa) est inférieure à celle donnée par l'industriel (196 MPa). On constate la grande part de l'énergie plastique (79%) à l'énergie totale.

Tableau IV-3. Caractéristiques principales de l'alliage Ni-Cr brut de coulée : déplacement maximal de l'indenteur (hmax), profondeur permanente de l'indenteur (hp), déplacement élastique (he), travail élastique (We), travail plastique (Wp), coefficient de dissipation élastique (Kde), coefficient de dissipation plastique (Kdp), module d'Young (E), dureté d'indentation (H).

hmax (nm)	hp (nm)	he (nm)	We (pJ)	Wp (pJ)	Kde (%)	Kdp (%)	E (GPa)	H
1036	798	238	18176	69013	21	79	161	720

IV.5.2.B Influence des recoulées sur les mesures de nano-indentation

→ Toutes les valeurs sont précisées en annexe VI.1.4.

La Figure IV-50 montre l'évolution des déplacements maximaux, élastiques, et plastiques au cours des essais réalisés. Aucune différence statistiquement significative n'est observée au cours des recoulées, peu importe le nombre de coulées et la quantité d'alliage neuf inclus à chaque recoulée ($p>0,5$). D'un point de vue clinique, les contraintes de mastication appliquées à une restauration prothétique en service sont dans le domaine élastique. Le déplacement élastique h_e étant quasiment constant, l'introduction d'alliage précédemment coulé n'a pas d'influence sur la qualité de la restauration prothétique.

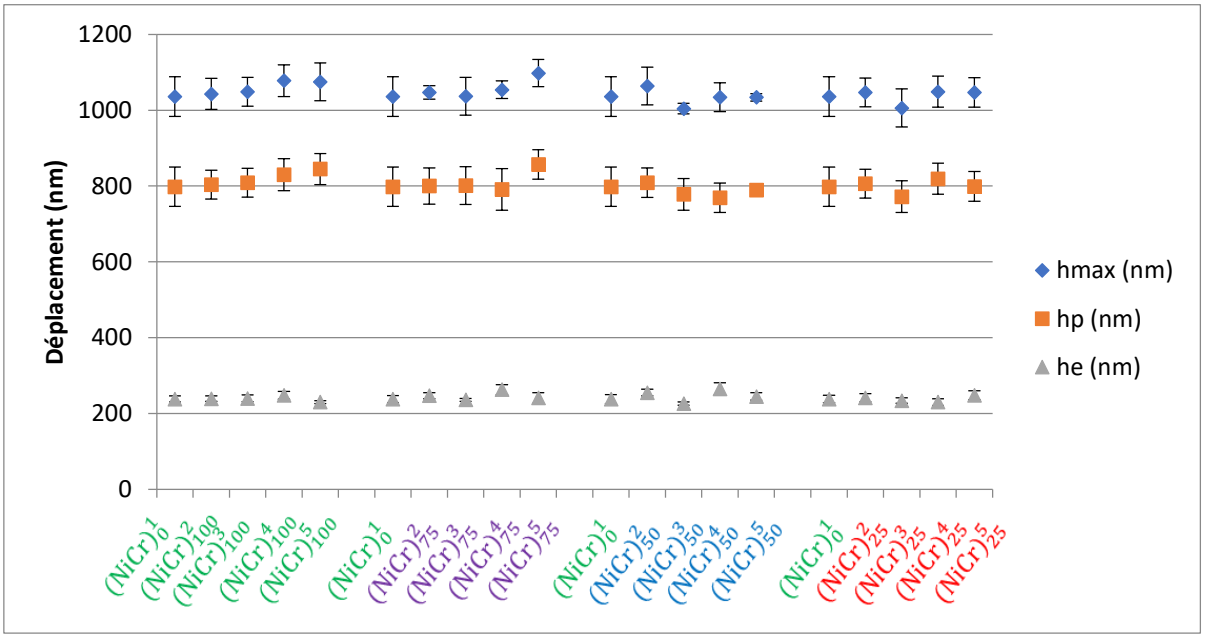


Figure IV-50. Évolution des déplacements maximaux, élastiques, et plastiques sur les échantillons de l'alliage Ni-Cr.

La Figure IV-51 démontre l'évolution de la part plastique et élastique de l'énergie totale développée. On ne constate aucune différence statistiquement significative au cours des recoulées, peu importe le nombre de coulées et la quantité d'alliage neuf inclus à chaque recoulée ($p>0,5$).

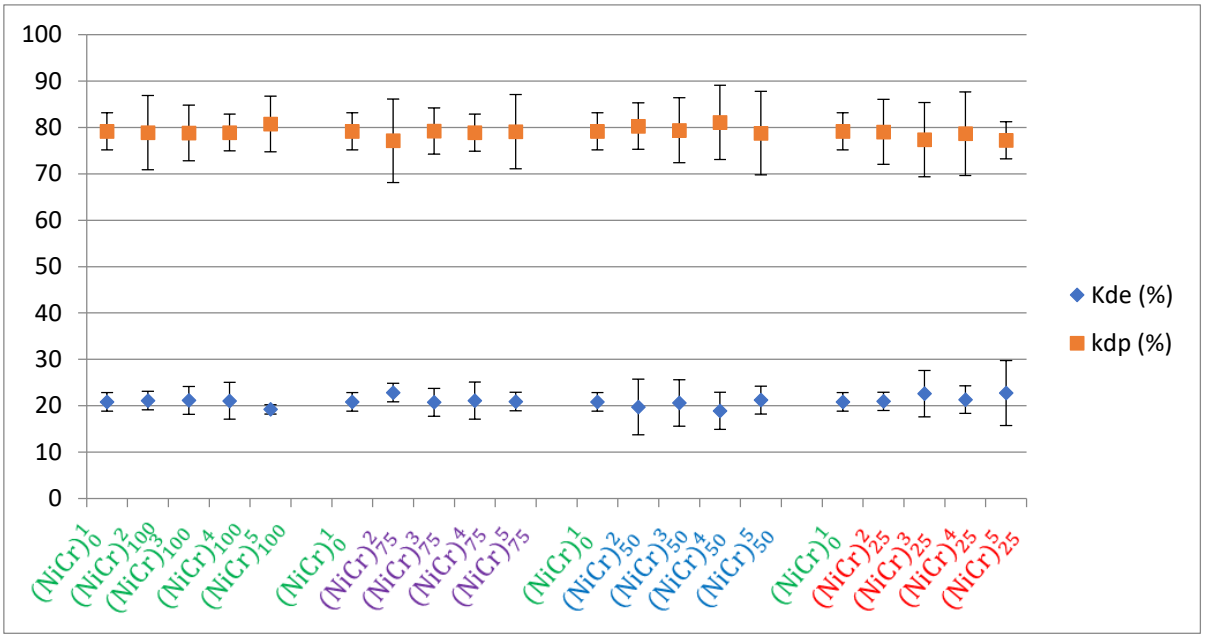


Figure IV-51. Évolution de la part plastique et élastique de l'énergie totale développée sur les échantillons de l'alliage Ni-Cr.

Au fur et à mesure des recoulées, lorsque l'on n'ajoute pas d'alliage neuf, on observe une tendance à la diminution des valeurs du module d'élasticité mais les différences constatées ne sont pas statistiquement significatives (p>05, Figure IV-52).

Le module d'élasticité caractérisant la rigidité du matériau, on peut déduire de ces résultats qu'un alliage coulé cinq fois sans apport d'alliage neuf, utilisé pour la réalisation d'une restauration plurale, pourrait ne pas être suffisamment rigide pour résister aux forces auxquelles elle sera soumise. Lorsque l'on ajoute 25 % d'alliage neuf, les valeurs diminuent franchement par rapport aux valeurs initiales à partir de la troisième coulée. Lorsque l'on ajoute 50% d'alliage neuf, les valeurs restent diminuées par rapport aux valeurs initiales quel que soit le nombre de coulées et c'est en ajoutant 75% d'alliage neuf que le module d'élasticité n'évolue pas.

L'ADA recommande pour les valeurs de modules d'élasticité un minimum de 150 GPa [1,4]. En tenant compte des écarts types et de l'erreur sur la mesure, tous les échantillons testés répondent à cette recommandation. De ce point de vue, les alliages Ni-Cr peuvent être recoulés sans restriction, avec ou sans ajout d'alliage neuf, jusqu'à cinq fois. Toutefois cette affirmation est à nuancer lorsque l'on s'intéresse à la tendance nette à la diminution des valeurs sans présence d'alliage neuf.

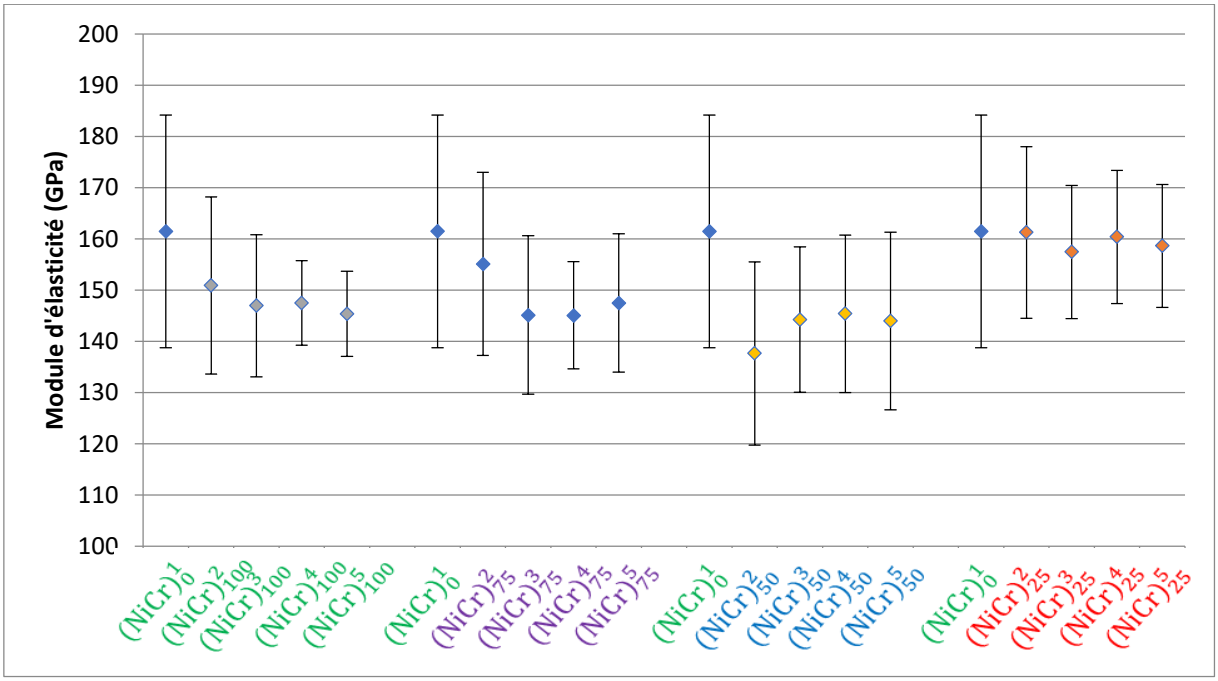


Figure IV-52. Évolution des valeurs de modules d'élasticité des échantillons de l'alliage Ni-Cr (exprimés en GPa).

L'analyse statistique des résultats obtenus en dureté d'indentation ne révèle aucune différence significative au cours des coulées successives (Mann Whitney, p>0,5, Figure IV-53).

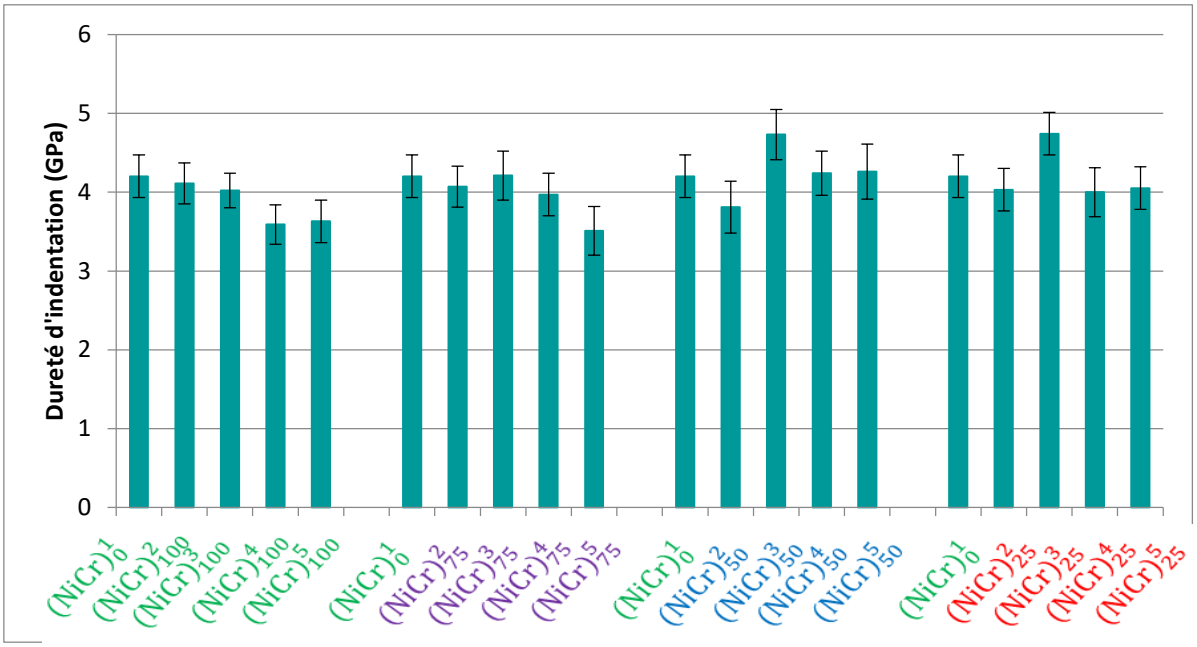


Figure IV-53.Évolution des valeurs de dureté d'indentation des échantillons de l'alliage Ni-Cr Les différences observées ne sont pas statistiquement significatives (p>0,5).

IV.5.2.C Discussion générale

Dans ce travail, on peut constater de manière générale une constance des valeurs du module d'élasticité lorsque le nombre de recoulées augmente, tout comme la part plastique et élastique de l'énergie développée. Ces résultats sont conformes à l'analyse de la littérature [4,42,43].

De nombreux essais ont été réalisés afin d'analyser les caractéristiques des précipités de seconde phase, mais la petite taille de ceux-ci corrélée à l'imprécision de l'impact de la pointe de l'indenteur ont rendu l'expérience impossible. Afin d'écarter la notion d'hétérogénéité du matériau, les indentations prises en compte n'étaient que celles de la matrice.

Il est souhaitable que les alliages utilisés en restauration céramo-métallique possèdent un module d'élasticité élevé. En effet, en raison de son caractère fragile, la céramique doit être soutenue par une infrastructure rigide et non déformable ; de plus, pour que cette rigidité ne soit pas obtenue aux dépens de l'esthétique ou de la santé du parodonte marginal, ces alliages doivent pouvoir être coulés en sections minces. Les échantillons testés répondent à cette demande, même avec les recoulées, peu importe le pourcentage d'alliage neuf inclus.

Ce qu'il faut retenir :

Les valeurs du module d'élasticité restent supérieures à la norme pour des alliages à destination dentaire (150 GPa).

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ La part de l'énergie plastique très supérieure à l'énergie élastique développée, est plus importante pour l'alliage Co-Cr.

→ Aucune différence statistiquement significative n'est observée sur les valeurs de modules d'élasticité ni sur celles de dureté d'indentation.

→ Les coulées successives ne sont pas contre-indiquées du point de vue des valeurs de modules d'Young et de dureté d'indentation.

IV.6Bibliographie

1. ISO. ISO 22674-Médecine bucco-dentaire — Matériaux métalliques pour les restaurations fixes et amovibles et les appareillages. AFNOR; 2016.
2. ISO. ISO 643 Détermination micrographique de la grosseur de grain apparente. ICS : 77.040.99. AFNOR; 2013.
3. Lesoult G, Rettenmayr M, Hillert M, Lesoult G. Thermodynamique des matériaux: de l'élaboration des matériaux à la genèse des microstructures. 1. éd. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes; 2010. 1073 p. (Traité des matériaux).
4. Nelson DR, Palik JF, Morris HF, Comella MC. Recasting a nickel-chromium alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1986 Jan;55(1):122–7.
5. Augustyn-Nadzieja J, Łukaszczyk A, Loch J. Effect of Remelting of the Ni-22Cr-9Mo Alloy on its Microstructural and Electrochemical Properties. Archives of Metallurgy and Materials. 2017;62(1):411–8.
6. Asgar K, Allan FC. Microstructure and physical properties of alloys for partial denture castings. J Dent Res. 1968;47(2):189–97.
7. Yavuz T. Effect of Surface Treatment on Elemental Composition of Recast NiCr Alloy. Materials Sciences and Applications. 2012;03(03):163–7.
8. Maksimovic VM, Stoiljkovic MM, Cairovic AD. Some consequences of repeated casting of Co-Cr dental alloy. J Serb Chem Soc. 2016;81(11):1307–19.
9. Giacchi JV, Morando CN, Fornaro O, Palacio HA. Microstructural characterization of as-cast biocompatible Co–Cr–Mo alloys. Materials Characterization. 2011 Jan;62(1):53–61.
10. Yamanaka K, Mori M, Chiba A. Assessment of precipitation behavior in dental castings of a Co–Cr–Mo alloy. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2015 Oct;50:268–76.
11. Walczak M, Pienak D, M. Niewczas A. Effect of recasting on the useful properties CoCrMoW alloy. Maintenance and reliability. 2014;16(2):330–6.
12. Lewis AJ. A metallographic evaluation of porosity occurring in removable partial denture castings. Aust Dent J. 1979 Dec;24(6):408–11.
13. Walczak M, Beer K, Surowska B, Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2012 Jun;12(2):171–7.
14. Gupta S, Mehta AS. The effect of remelting various combinations of new and used cobalt-chromium alloy on the mechanical properties and microstructure of the alloy. Indian Journal of Dental Research. 2012;23(3):341–7.

15. Yamanaka K, Mori M, Torita Y, Chiba A. Effect of nitrogen on the microstructure and mechanical properties of Co-33Cr-9W alloys prepared by dental casting. J Mech Behav Biomed Mater. 2018 Jan;77:693–700.

16. Gunasegaram DR, Farnsworth DJ, Nguyen TT. Identification of critical factors affecting shrinkage porosity in permanent mold casting using numerical simulations based on design of experiments. Journal of Materials Processing Technology. 2009 Feb 1;209(3):1209–19.

17. Lewis AJ. Radiographic evaluation of porosities in removable partial denture castings. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1978 Mar;39(3):278–81.

18. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver-palladium alloy. Dent Mater. 2004 May;20(4):352–7.

19. Liu R, Johnston WM, Holloway JA, Brantley WA, Dasgupta T. The effect of metal recasting on porcelain-metal bonding: A force-to-failure study. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2010 Sep;104(3):165–72.

20. Maksimović VM, Čairović AD, Pantić JR, Cvijović-Alagić IL. The recasting effects on the high gold dental alloy properties. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. 2015;51(1):55–9.

21. Liu CT, Tortorelli PF, Horton JA, Carmichael CA. Effects of alloy additions on the microstructure and properties of CrCr2Nb alloys. Materials Science and Engineering: A. 1996 Aug 30;214(1):23–32.

22. Reisbick MH, Grantley WA. Mechanical Property and Microstructural Variations for Recast Low-Gold Alloy. International Journal of Prosthodontics. 1995 Aug 7;8(4):346–50.

23. Bauer J, Cella S, Pinto MM, Costa JF, Reis A, Loguercio AD. The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. Resources, Conservation and Recycling. 2010 Oct;54(12):1312–6.

24. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of recasting of nickel-chromium alloy on its porosity. Contemporary Clinical Dentistry. 2010 Oct;1(4):237–42.

25. Reisbick MH, Grantley WA. Mechanical Property and Microstructural Variations for Recast Low-Gold Alloy. International Journal of Prosthodontics. 1995 Aug 7;8(4):346–50.

26. Al Jabbari YS. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. J Adv Prosthodont. 2014;6(2):138–45.

27. Cieslak MJ, Headley TJ, Romig AD. The welding metallurgy of HASTELLOY alloys C-4, C-22, and C-276. MTA. 1986 Nov 1;17(11):2035–47.

28. Huang HH, Lin MC, Lee TH, Yang HW, Chen FL, Wu SC, et al. Effect of chemical composition of Ni-Cr dental casting alloys on the bonding characterization between porcelain and metal. J Oral Rehabil. 2005 Mar;32(3):206–12.

29. Tuccillo JJ, Lichtenberger H, Nielsen JP. Composition Stability of Gold Base Dental Alloys for Different Melting Techniques. Journal of Dental Research. 1974 Sep;53(5):1127–31.
30. Presswood R. Multiple Recast of a Nickel Chromium Beryllium Alloy. J Prosthet Dent. 1983;50(2):198–9.
31. Ayad MF. Compositional stability and marginal accuracy of complete cast crowns made with as-received and recast type III gold alloy. J Prosthet Dent. 2002 Feb;87(2):162–6.
32. Peraire M, Martinez-Gomis J, Anglada JM, Bizar J, Salsench J, Gil FJ. Effects of Recasting on the Chemical Composition, Microstructure, Microhardness, and Ion Release of 3 Dental Casting Alloys and Titanium. International Journal of Prosthodontics. 2007;20(3):286–8.
33. Anwar M, Tripathi A, Kar SK, Sekhar KC. Effect of PFM Firing Cycles on the Mechanical Properties, Phase Composition, and Microstructure of Nickel-Chromium Alloy. J Prosthodont. 2015 Dec;24(8):634–41.
34. Zyska A, Konopka Z, Lagiewka M, Kordas P. Castability and Structure of Dental Alloys on a Nickel Base. ARCH FOUNDRY ENG. 2018;18(1):139–44.
35. El-Bediwi A, Saad M, El-Fallal AA, El-Helaly T. Electrochemical corrosion behavior, Vickers microhardness, and microstructure of Co–Cr and Ni–Cr dental alloys. Radiation Effects and Defects in Solids. 2009;164(11):712–8.
36. Hesby DA, Kobes P, Garver DG, Pelleu Jr. GB. Physical properties of a repeatedly used nonprecious metal alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1980 Sep;44(3):291–3.
37. Beer-Lech K, Palka K, Skic A, Surowska B, Golacki K. Effect of Recasted Material Addition on the Quality of Metal-Ceramic Bond: A Macro-, Micro-, and Nanostudy. Adv Mater Sci Eng. 2018;3271950.
38. A Al A, Ali. Evaluation of macrohardness of recast-ed Cobalt–chromium alloy. Al-Rafidain Dental Journal. 2007 Mar 28;0(5):111–7.
39. Harcourt H. Remelting of cobalt-chromium alloys. Bristish Dental Journal. 1962;198–204.
40. Hong JM, Razzoog ME, Lang BR. The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. J Prosthet Dent. 1988 Apr;59(4):420–5.
41. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2005;93(2):158–63.
42. James J, Julian J, Rahul J, Philip GB, Devassy JP, Reba PB. Effect of Recasting on Physical Properties of Base Metal Alloys: An In Vitro Study. J Int Soc Prev Community Dent. 2018 Oct;8(5):457–62.
43. Walczak M, Beer K, Surowska B, Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2012 Jun;12(2):171–7.

V Analyse de la microségrégation et chemin de solidification

V.1 Rappels sur la ségrégation

La ségrégation désigne de manière générale des écarts locaux à la concentration nominale (moyenne) d'un soluté dans un solvant. Il s'agit ainsi d'une différence de composition chimique en un point donné d'une pièce coulée par rapport à sa composition nominale. Cette différence de composition provient de la solidification lors du refroidissement [1].

Problématique. La ségrégation est souvent à l'origine de l'apparition de défauts tels que les microretassures. Elle peut être associée à des phénomènes de précipitations tels que des structures eutectiques [2]. Elle peut également engendrer une augmentation de l'intervalle de solidification. Elle engendre aussi une diminution des propriétés mécaniques : résilience, résistance à la rupture, limite élastique.

Les phénomènes de ségrégation chimique se développent à trois échelles :

- l'échelle de la dendrite avec la **microségrégation intergranulaire**, pouvant être décrite comme une redistribution du soluté entre liquide et solide à courte distance, à l'intérieur d'un petit volume ;
- l'échelle intermédiaire avec les **mésoségrégations** (échelle du millimètre) qui concerne plutôt les produits de coulée continue.
- l'échelle du produit avec les **macroségrégations** (échelle du centimètre, ou plus) ;

Durant la solidification d'un alliage dendritique tels que Co-Cr ou Ni-Cr, le soluté rejeté à l'interface solide/liquide est redistribué à l'échelle locale de la distance entre bras secondaires (10 à 100 µm ; dans ce travail la distance entre bras secondaires est de l'ordre de 10 µm) par diffusion ou par convection. Ce processus va ainsi contrôler la composition, la microstructure et la fraction des différentes phases qui se forment.

La caractérisation de la microségrégation peut se faire de plusieurs manières : soit de manière qualitative soit de manière quantitative en utilisant les techniques de microanalyse. L'évolution de la compréhension du phénomène de microségrégation et la modélisation mathématique ont montré les limites des profils de concentration, ce qui a amené à établir d'autres représentations graphiques expérimentales, appelées courbes de fractions cumulées, qui ont donc été réalisées dans ce travail [3], la technique ayant été scientifiquement validée [4,5].

V.2 Technique d'analyse

Une analyse de la microségrégation a été réalisée pour les échantillons recoulés complétement. La technique utilisée est celle décrite par Zollinger et Daloz [6]. Un échantillonnage à pas régulier est réalisé. Afin de déterminer les caractéristiques microstructurales, une grille d'analyse de 200 points à faible grossissement a été réalisée pour chaque échantillon inclus (X500, Figure V-1).

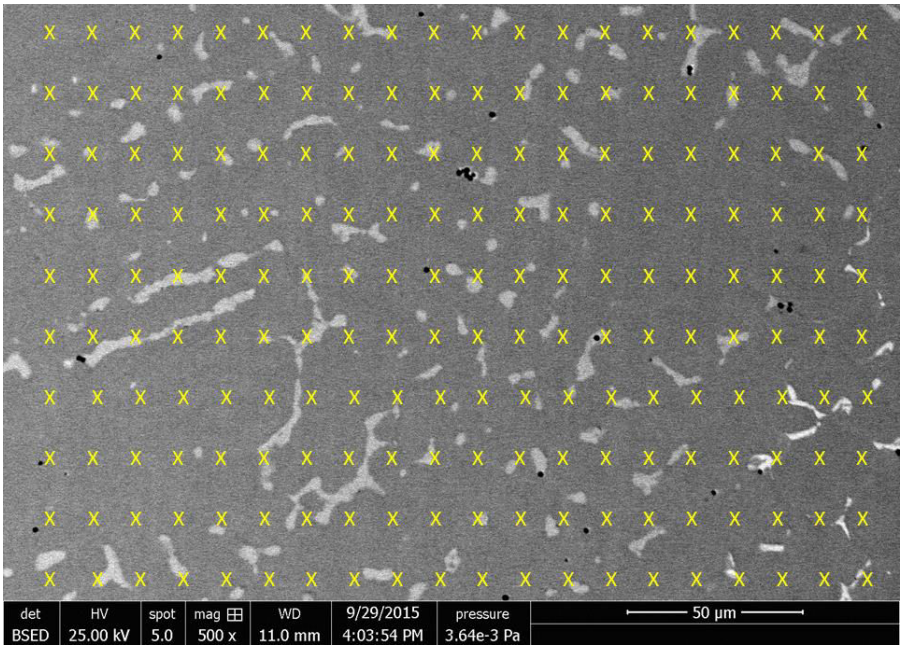


Figure V-1. Grille d'analyse de 200 points sur un échantillon de Co-Cr.

Une courbe est ensuite tracée, représentant les concentrations massiques en différents éléments en fonction de la fraction solide notée F_s (quantité de solide formée au cours de la solidification). L'objectif est donc de trier les éléments pour caractériser la microségrégation. On choisit des éléments présents à de fortes concentrations qui évoluent dans le même sens tout au long de la solidification, avec un coefficient de partage le plus éloigné possible de 1. Le fer ne sera ainsi pas considéré pour l'alliage Co-Cr. Le premier solide formé est celui qui aura la plus petite concentration. **Pour l'alliage Co-Cr**, les courbes sont tracées en fonction de la concentration en **(molybdène + cobalt) croissant** (le cobalt, élément principal, ne sera pas tracé sur les courbes, Figure V-2). Comme les concentrations en Mo et W sont faibles mais que ces éléments s'enrichissent mutuellement tous les deux au cours de la solidification, on utilise la somme des deux concentrations. **Pour l'alliage Ni-Cr**, les courbes sont tracées en fonction de la concentration en **silicium croissant** car celle-ci augmente de manière continue durant la solidification (la proportion massique de nickel, élément principal, n'est pas représentée sur les courbes).

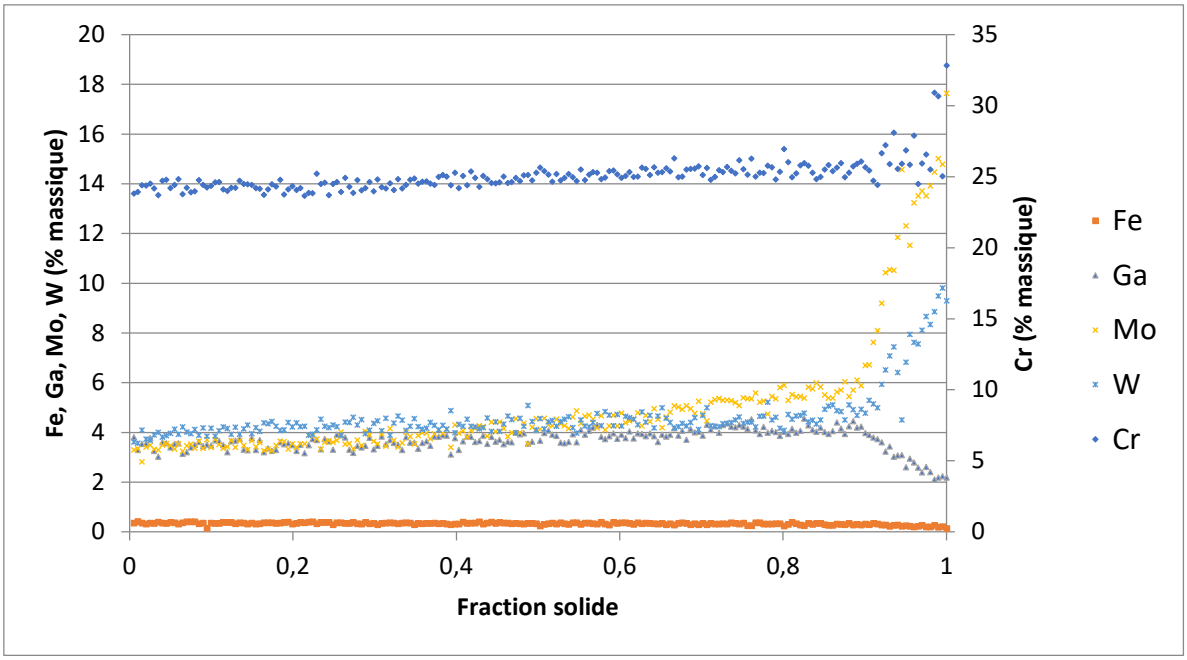


Figure V-2. Exemple de courbe obtenue pour l'alliage Co-Cr.

Sur les courbes obtenues, le premier solide se forme à F_s=0, et le dernier à F_s=1.

Le coefficient de partage est un bon indicateur du comportement en ségrégation d'un élément donné : s'il est inférieur à 1 (et respectivement supérieur à 1), le liquide (et respectivement le solide) est enrichi pendant la solidification. Plus le coefficient de partage est faible, plus l'élément va ségréger. Un coefficient de partage égal à 1 montre qu'il n'y a aucun fractionnement et aucun phénomène de microségrégation. À partir des profils de micro-ségrégation, une approximation du coefficient de partage est réalisée pour chaque élément d'addition de chaque échantillon, il est défini pour le soluté *i* par [7]:

$$k_i = \frac{C_i^S}{C_i^L} \tag{9}$$

Avec C_i^S et C_i^L les concentrations en pourcentage atomique du soluté *i* respectivement dans les phases solides et liquides. Afin de calculer ${C_i}^s$, on fait la moyenne des concentrations des cinq premiers points de la courbe car on sait qu'il y a 0,5% d'incertitude de mesure en EDX. Pour déterminer ${C_i}^l$, on calcule la moyenne des concentrations de tous les points de la courbe car on considère qu'à F_s=0, tout est liquide.

Au début de la solidification le coefficient de partage est

$$k_{i0} = \frac{C_i^S}{C_i^0} \tag{10}$$

Avec C_i^0 la concentration nominale du soluté *i*.

On déduit ensuite pour chaque échantillon la fraction surfacique des phases interdendritiques en se repérant par rapport aux inflexions nettes des courbes tracées. Cette étape permet de confronter les résultats obtenus en analyse d'image.

On calcule également pour chaque élément i, l'indice de ségrégation I_i, tel que

$$I_i = \frac{C^{max} - C^{\min}}{C_{moyenne}} \tag{11}$$

Ici on prend C^{max} la moyenne des cinq points les plus hauts, et C^{min} la moyenne des cinq points les plus bas.

Remarque : en fonction de la valeur de l'indice de ségrégation, on peut déduire l'intensité de ségrégation de l'élément donné : s'il est proche de 0, l'élément concerné ne ségrége pas et plus l'indice augmente, plus l'élément ségrège.

V.3 Analyse de la microségrégation

V.3.1 Alliage Co-Cr

V.3.1.A Caractérisation de l'alliage brut de coulée

L'évolution de la composition des différents éléments au cours de la solidification permet d'analyser les phénomènes de micro ségrégation au sein de l'alliage (Figure V-3). La composition à F_s=0 correpond à la composition du premier solide formé (cœur de dendrite). Lorsque F_s augmente, l'évolution des concentrations en différents éléments donne la composition des phases solides jusqu'à la fin de la solidification (F_s=1). On peut noter qu'à la fin de la solidification, la composition du soluté n'atteint pas les valeurs des concentrations des phases interdendritiques (Tableau V-1). En effet, la stratégie d'échantillonnage utilisée pour estimer la microségrégation ne donne pas des résulats parfaitement fiables pour des fractions solides supérieures à 0,95. Étant donné l'utilisation d'un échantillonnage à pas constant pour lequel les phases de petite taille sont étudiées dans un ensemble avec la matrice, cela pouvant engendrer une sous estimation de l'importance de la microségrégation [6].

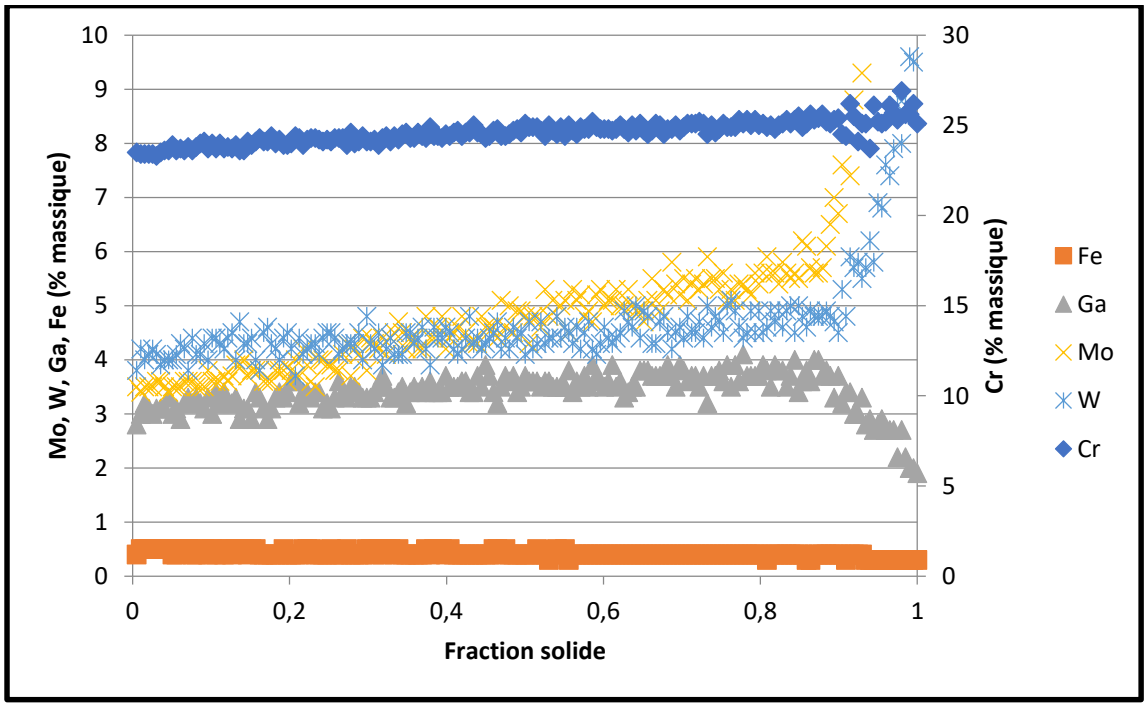


Figure V-3. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide de l'alliage Co-Cr brut de coulée.

Tableau V-1. Phases identifiées dans la région interdendritique et leurs compositions moyennes mesurées par élément i en EDX (%at.).

i	Co	Cr	Mo	W	Nb	Mo+W+Nb	Ga	Fe
Phase R	48,7	23,0	15,9	6,0	4,8	26,7	1,2	0,4
Phase σ	36,6	43,0	13,2	2, 7	3,0	18,9	1,1	0,4
Phase ε	53,9	31,5	7,2	3,1	0,8	11,1	3,1	0,4

Nous pouvons ensuite déduire la **fraction surfacique des phases interdendritiques**. Pendant la solidification de la première phase γ-Co, l'évolution du soluté est continue et sans grande variation. Il y a en revanche une évolution nette de la composition en soluté à F_s=0,88, ce qui indique un changement dans la phase de solidification : les phases interdendritiques obervées commencent ainsi à se former lorsque F_s=0,88 et elles représentent 12% de la fraction surfacique, ce qui est cohérent avec l'analyse d'images réalisée en amont.

Les **coefficients de partage** ont ensuite été déterminés pour tous les éléments d'addition à partir des profils de microségrégation selon l'équation suivante :

$$k_i = \frac{C_i^S}{C_i^L} \qquad (12)$$

Avec C_i^S et C_i^L les concentrations en pourcentage atomique du soluté i respectivement dans les phases solides et liquides (Tableau V-2).

Les valeurs des pentes de liquidus (m_i^L) sont déterminées pour Mo et W par la description thermodynamique du système ternaire Co-Cr-Mo [8], pour Ga par la description du diagramme binaire Co-Ga [9], pour Nb par la description du diagramme binaire Co-Nb [10] et pour Fe par la description du binaire Co-Fe [11]. Étant donné qu'aucune donnée n'est disponible dans la littérature concernant la pente de liquidus du W, les mêmes valeurs ont été prises pour Mo car les diagrammes de phase Co-Cr-W et Co-Cr-Mo sont très similaires.

→ Ces données ont également été utilisées pour calculer le **produit $m_i^L.(1-k_i^{app}).C_0$** pour chaque élément. Ce produit donne un aperçu du comportement en ségrégation.

Remarque : les coefficients de partage calculés avec cette méthode ne sont que des coefficients présumés, ainsi notés k_i^{app} (pour le terme anglais « *apparent* »), car la composition solide mesurée initialement peut être influencée par la surfusion à la pointe des dendrites et par la rétro-diffusion des solutés. De plus, ces coefficients de partage ne sont pas calculés grâce à des valeurs exactes de diagramme de phase mais par une estimation, toutefois assez précise, de ces valeurs.

Tableau V-2. Valeurs déterminées des coefficients de partage, compositions moyennes mesurées, pentes de liquidus et le produit $m_i^L.(1-k_i^{app}).C_0$.

i	Cr	Mo	W	Ga	Nb	Fe
k_i^{app}	0,97	0,64	0,82	0,91	0,10	1,2
$C_i°$ (%at.)	28,3	3,05	1,65	3,04	0,11	0,48
m_i^L (K/%at.)	-2,32	-9,2	-9,2	-9,1	-18,41	-1,8
$(1-k_i^{app}).C_0$	0,73	1,08	0,28	0,27	0,10	0,005
$m_i^L.(1-k_i^{app}).C_0$	1,7	9,9	2,5	2,5	1,841	0,01

On peut déduire du calcul des coefficients de partage que les éléments ségrégant le plus sont en ordre décroissant **Nb**, **Mo**, **W** et le **Ga**. Le **Cr** a un coefficient de partage proche de 1, ce qui signifique qu'il ne ségrège que très peu : c'est bien ce qui était analysé dans l'étude des compositions chimiques du chapitre III. **Fe** est le seul élément avec un coefficient de partage supérieur à 1, ce qui signifie qu'il enrichit la phase solide pendant la solidification.

Quand les phases secondaires apparaissent, on peut voir que **Mo**, **W** et **Nb** ségrègent intensément au moment où la concentration en **Ga** commence à diminuer également. La contribution de ces éléments à la formation des phases secondaires est donc importante.

Mo montre l'effet de ségrégation le plus important depuis le début de la solidification, suivi de loin par **W**, **Ga**, **Nb** et enfin **Cr**. Les effets de **Fe** sont négligables. Cela signifie également que c'est le molybdène qui gouverne le chemin de solidification dans la première phase de solidification, γ-Co et influence la miscrostructure des phases secondaires. On a vu précédemment que la composition en éléments secondaires pouvait être donnée en terme de **molybdène** équivalent (Mo_{eq}). Le chemin de solidification de cet alliage peut ainsi être analysé en se basant sur un système ternaire Co-Cr-Mo, dont la description thermodynamique est connue [8], étant donné qu'aucune donnée n'est disponible dans la littérature pour décrire les alliages Co-Cr-Mo-Ga-W. La composition de notre échantillon peut ainsi être simplifiée, en négligeant l'influence du **gallium**, en un alliage Co-Cr-Mo_{eq}.

Le chemin de solidification obtenu est indiqué sur la surface de liquidus du système Co-Cr-Mo (Figure V-4). Le rond vide indique le début de la solidification et le rond plein la fin de celle-ci. La solidification commence ainsi avec la phase γ-Co, et continue par une réaction eutectique aboutissant à la formation des phases γ-Co et R. La solidification se termine avec une réaction eutectique en trois phases (notée E1 sur la figure) qui sont la phase γ-Co, la phase R et la phase σ.

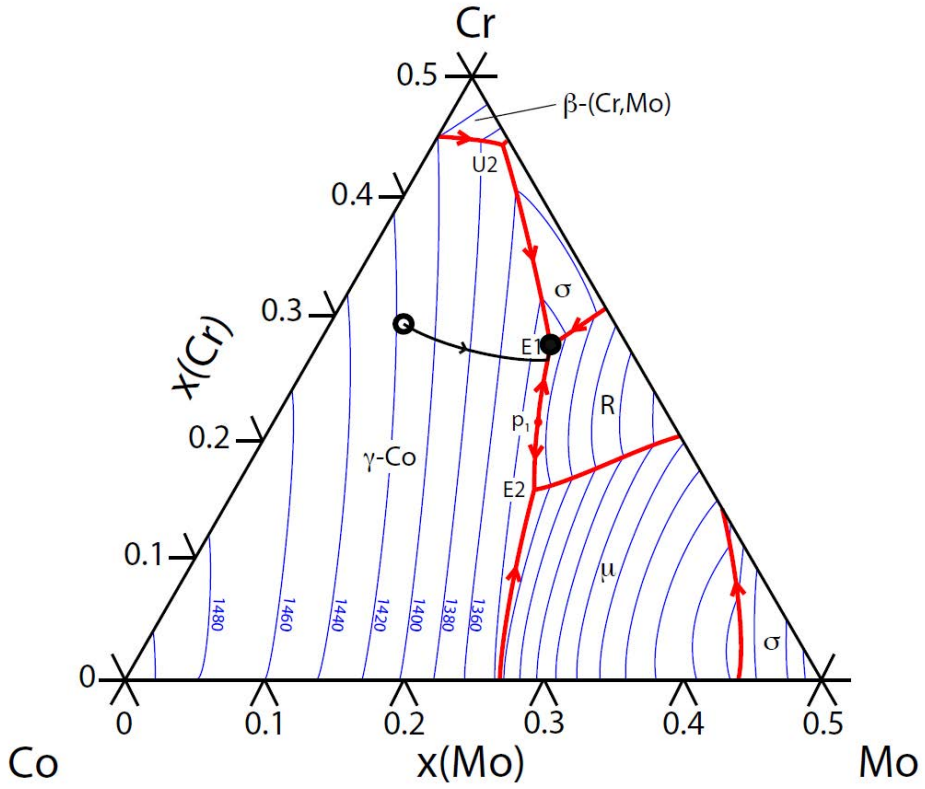


Figure V-4. Surfaces de liquidus du système Co-Mo-Cr, calculées sur Thermocalc avec les données issues de (36) et du chemin de solidification de Co-Cr-Mo. Le rond vide indique le début de la solidification et le rond plein la fin de celle-ci.

La solidification complète de l'alliage Co-Cr-Mo_{eq} peut ainsi être décrite telle que :

$$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + (\gamma + R)_{eut} \rightarrow \gamma + (\gamma + R)_{eut} + (\gamma + R + \sigma)_{eut}$$

Ce chemin de solidification déterminé ne confirme pas l'analyse de la microstructure. Alors qu'on a effectivement observé une microstructure eutectique γ + R à la périphérie des structures interdendritiques, aucune structure eutectique ternaire n'a été observée.

La température de liquidus prévue pour un alliage Co-Cr-Mo_{eq} est de 1418°C, ce qui diffère de 32°C par rapport aux mesures en ATD réalisées sur notre échantillon (mesurée à 1386°C). Si l'on peut déterminer le chemin de solidification avec un système ternaire simplifié, on ne peut en revanche pas prédire la formation des phases. On peut toutefois déterminer le chemin de solidification en combinant les résultats de l'analyse microstructurale, de la microségrégation et de l'analyse de la

composition chimique. L'absence de microstructure eutectique dans le centre de la région interdendritique indique plutôt une réaction péritectique du type $L + \gamma + R \rightarrow \varphi$, où φ = R, σ, ε.

La phase R est la première des phases secondaires à se former via une réaction eutectique $L \rightarrow \gamma + R$. Cette phase contient moins de Cr et de Ga, et plus de Mo, et W que la concentration moyenne de l'alliage. Le liquide interdendritique restant sera ainsi enrichi en Cr et en Ga et appauvri en Mo et W. Ceci est favorable à l'apparition de la phase ε qui disperse la plus haute concentration en Ga au sein de la phase interdendritique, tout comme la plus haute teneur en Cr et la plus faible teneur en Cr, W, et Nb. La phase σ est observée plus sporadiquement mais nous pouvons en faire la même interprétation. Son apparition est favorisée par l'enrichissement du liquide en Cr et l'appauvrissement en Mo, W et Nb, du fait de la réaction $L \rightarrow \gamma + R$. Dans tous les cas, étant donné que la phase σ dissout une aussi faible quantité de Ga que dans la phase R, elle est probablement plus sensible à la teneur locale en Ga en fin de la solidification.

Après analyse des études des systèmes ternaires disponibles dans la littérature, notamment des Co-Cr-Mo et des Co-Cr-W, la phase ε n'est censée être stable que jusqu'à 1000°C dans la région Co-Cr. On pourrait supposer que la phase ε observée en caractérisation microstructurale et détectée en DRX se formerait à l'état solide mais aucune transformation de ce type n'a été détectée en ATD (le signal attendu serait enregistré sur la ligne de base avant d'en décrocher pour former le pic de fusion), ce qui signifie que cette phase pourrait être formée pendant la solidification et certainement stabilisée par le Ga en haute teneur en Ga dans cette phase.

On pourrait ainsi écrire en conclusion le chemin de solidification suivant :

$$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + (\gamma + R)_{eut} \rightarrow L + \gamma + (\gamma + R)_{eut} + R + \varepsilon \rightarrow \gamma + (\gamma + R)_{eut} + R + \varepsilon + \sigma$$

V.3.1.B Influence du nombre de coulées sur la micro ségrégation

Pour les échantillons d'alliage composé uniquement d'alliage coulé deux, trois, quatre et cinq fois, pendant la solidification de la première phase γ-Co, et comme pour l'alliage 100% neuf, l'évolution du soluté est continue et sans grande variation par rapport à l'alliage composé uniquement d'alliage neuf.

Pour ces mêmes alliages, une évoluton nette de la composition en soluté peut être observée à F_s=0,88, ce qui indique un changement dans la phase de solidification : les phases interdendritiques obervées commencent à se former lorsque F_s=0,88 et elles représentent 12% de la fraction surfacique. Ce résultat est sensiblement le même que celui obtenu lors de l'analyse d'images réalisée dans le chapitre III.

Pour les échantillons d'alliage composé uniquement d'alliage coulé deux fois, le fer, le tungstène et le molybdène évoluent de la même manière que pour l'alliage neuf (Figure V-5). Le gallium aussi évolue de la même manière avec une forte chute à partir de F_s=0,88, qui descend un peu plus que pour l'alliage neuf, avec des valeurs finales aux environs de 0,1%m alors qu'elles étaient de 0,3%m pour l'alliage neuf. Le chrome diminue fortement à partir de F_s=0,88 pour atteindre une concentration massique de 17% lorsque F_s=1.

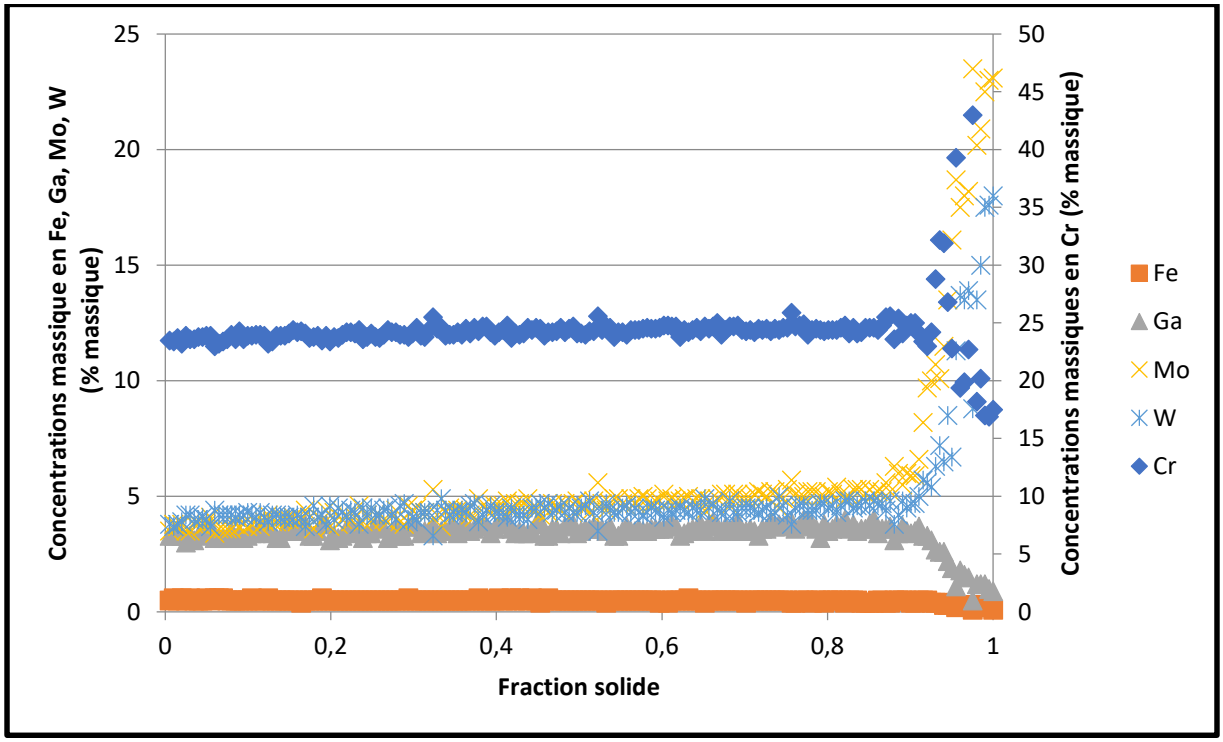


Figure V-5. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Co-Cr entièrement coulé deux fois.

Pour l'alliage composé uniquement d'alliage coulé trois fois, le fer, le tungstène et le molybdène évoluent de la même manière que pour l'alliage neuf et que l'alliage coulé deux fois (Figure V-6). Le gallium aussi évolue de la même manière avec une forte chute à partir de F_s=0,88. Contrairement à l'alliage entièrement recoulé deux fois, le chrome continue d'augmenter doucement à partir de F_s=0,88 pour atteindre une concentration massique de 25,5% lorsque F_s=1, ceci étant la même évolution que pour l'alliage neuf.

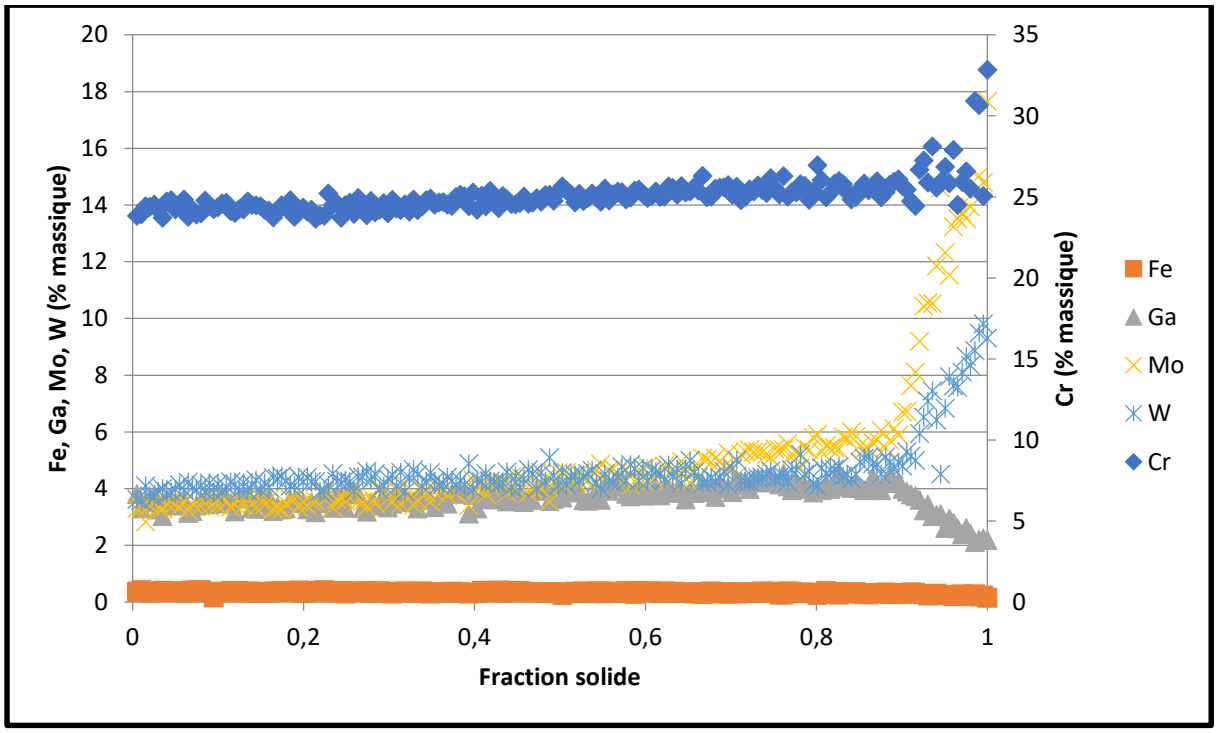


Figure V-6. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Co-Cr entièrement coulé trois fois.

Pour l'alliage composé uniquement d'alliage coulé quatre fois, le fer, le tungstène et le molybdène évoluent de la même manière que pour l'alliage neuf (Figure V-7). Le gallium aussi évolue de la même manière avec une forte chute à partir de F_s=0,88. La concentration en chrome tend à augmenter plus fortement que pour les échantillons précédents, en finissant à 30% de concentration massique lorsque F_s=1.

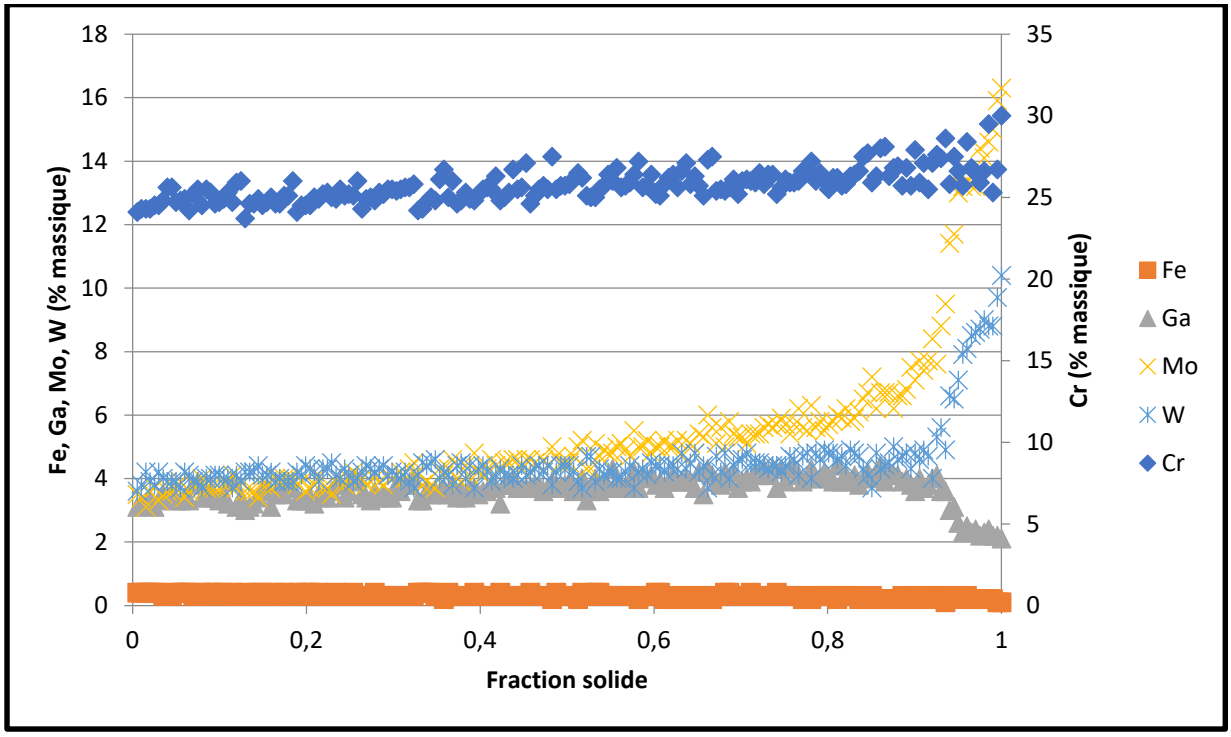


Figure V-7. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Co-Cr entièrement coulé quatre fois.

Pour l'alliage composé uniquement d'alliage coulé cinq fois , le fer, le tungstène et le molybdène évoluent de la même manière que pour l'alliage neuf. Le gallium évolue plus que précedemment avec une forte chute à partir de F_s=0,88, qui descend un peu plus que pour l'alliage neuf, avec des valeurs finales aux environs de 0,1%m alors qu'elles étaient de 2%m pour l'alliage neuf. Comme pour l'échantillon coulé quatre fois, la concentration en chrome tend à augmenter plus fortement que pour les échantillons précédants, en finissant à 30% de concentration massique lorsque F_s=1.

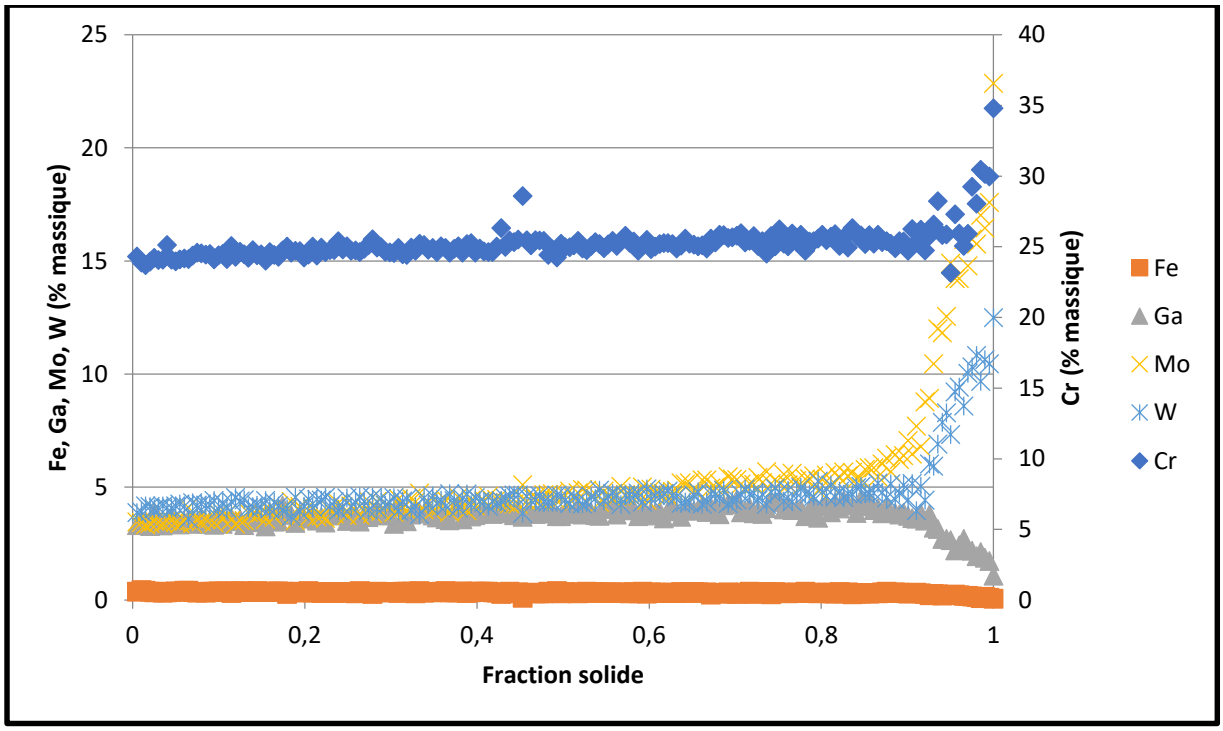


Figure V-8. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Co-Cr entièrement coulé cinq fois.

Plus la ségrégation est importante et plus de phases secondaires éventuellement fragilisantes auront tendance à se former.

Les coefficients de partage calculés pour chaque élément sont très stables au fur et à mesure des recoulées. Aucune variation thermodynamique au cours des recoulées ne paraît donc se produire. Le coefficient de partage du chrome est légèrement inférieur à 1 tout au long des recoulées, ce qui implique un faible pouvoir de ségrégation. (Figure V-9, valeurs données en annexe).

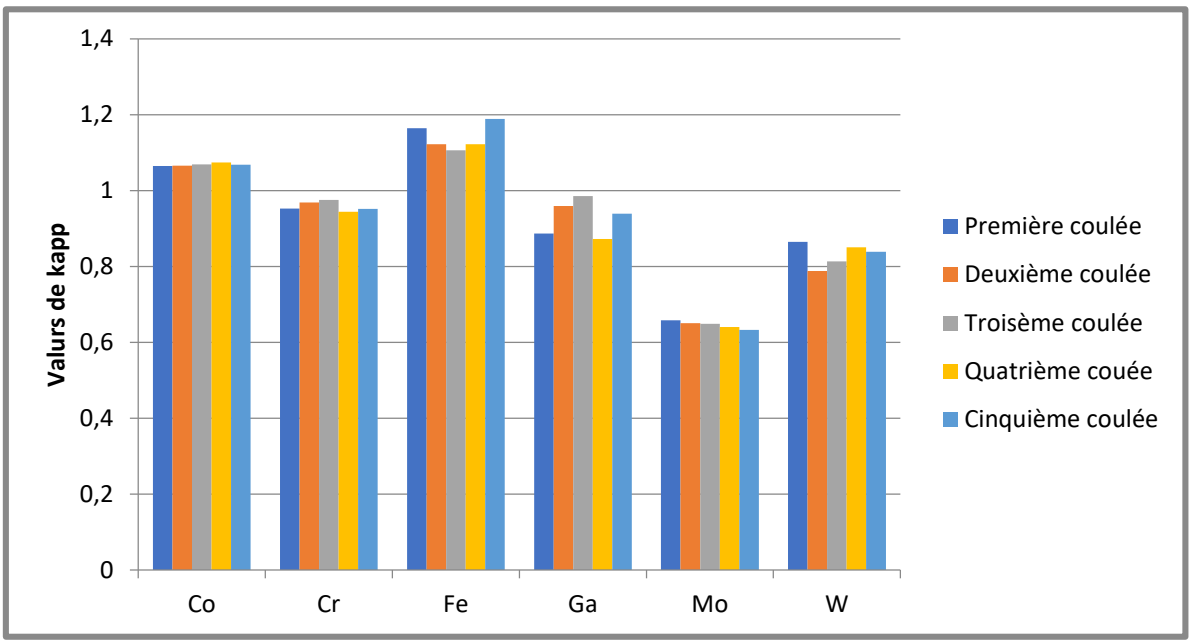


Figure V-9. Valeurs du coefficient de partage apparent kapp de chaque soluté pour tous les échantillons Co-Cr recoulés entièrement.

Les indices de ségrégation calculés pour chaque élément confirment que le molybdène est l'élément qui ségrège le plus, suivi du tungstène, du fer, du gallium puis dans une moindre mesure du cobalt et du chrome. Les recoulées ne semblent pas avoir d'impact sur l'indice de ségrégation, impliquant que le potentiel de ségrégation de chaque élément est constant au fur et à mesure des recoulées (Figure V-10, valeurs données en annexe).

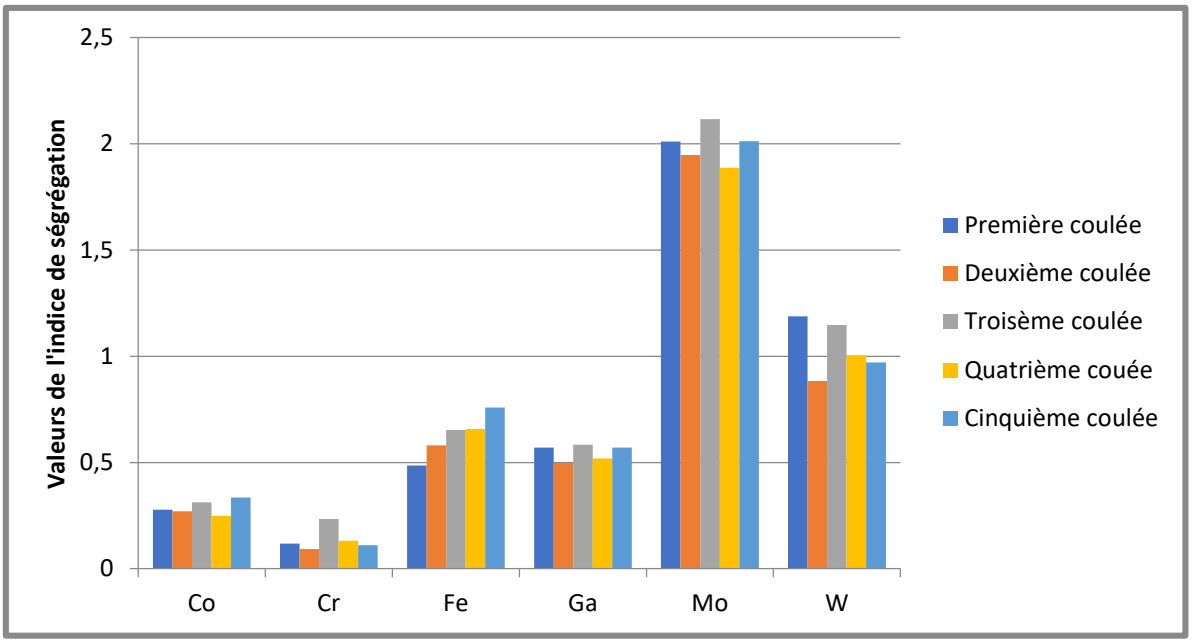


Figure V-10. Valeurs de l'indice de ségrégation de chaque soluté pour tous les échantillons Co-Cr recoulés entièrement.

Conclusion.

Le chemin de solidification de l'alliage Co-Cr reste le même peu importe le nombre de recoulées :

$$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + (\gamma + R)_{eut} \rightarrow L + \gamma + (\gamma + R)_{eut} + R + \varepsilon$$
$$\rightarrow \gamma + (\gamma + R)_{eut} + R + \varepsilon + \sigma$$

V.3.2 Alliage Ni-Cr

V.3.2.A Caractérisation de l'alliage brut de coulée

L'évolution de la composition des différents éléments au cours de la solidification permet d'analyser les phénomènes de micro ségrégation au sein de l'alliage (Figure V-11). La composition à F_s=0 correspond à la composition du premier solide formé (cœur de dendrite). Lorsque F_s augmente l'évolution des concentrations en différents éléments donne la composition des phases solides jusqu'à la fin de la solidification (F_s=1). On peut noter qu'à la fin de la solidification, la composition du soluté n'atteint pas les valeurs des concentrations des phases interdendritiques (Tableau V-3). En effet, la stratégie d'échantillonnage utilisée pour estimer la microségrégation ne donne pas de résultats parfaitement fiables pour des fractions solides supérieures à 0,95. Étant donné l'utilisation d'un échantillonnage à pas constant pour lequel les phases de petite taille sont étudiées dans un ensemble avec la matrice, cela pourrait engendrer une sous estimation de l'importance de la microségrégation [6].

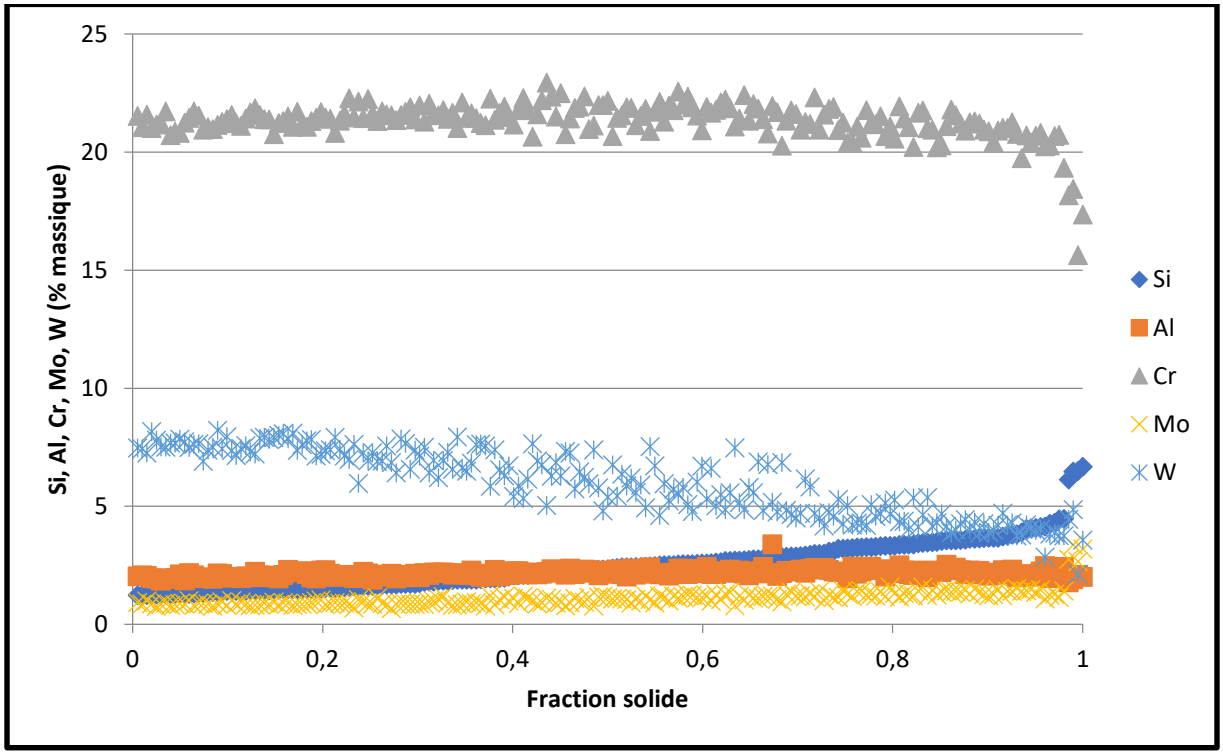


Figure V-11. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Ni-Cr brut de coulée.

Tableau V-3. Phases identifiées dans la région interdendritique et leurs compositions moyennes mesurées par élément i en EDS (%massique).

i	Ni	Cr	Si	Mo	Al	W
Phase sombre	69,7	24,3	3,1	0,8	1,1	1,4
Phase claire	52,1	21,8	7,0	8,5	0,5	9,9
Moyenne	60,9	23,05	5,05	4,65	0,8	5,65

Nous pouvons ensuite déduire la **fraction surfacique des phases interdendritiques**. Pendant la solidification de la première phase γ-Co, l'évolution du soluté est continue et sans grande variation. Une évolution nette de la composition en soluté peut être observée à F_s=0,95, ce qui indique un changement dans la phase de solidification : les phases interdendritiques obervées commencent à se former lorsque F_s=0,95 et elles représentent 5% de la fraction surfacique. Ce résultat est cohérent avec l'analyse d'images réalisées dans le chapitre précédent.
A partir de cette fraction solide, le chrome tend à diminuer, passant de 17,50 %m pour F_s=0,95 à 13,6 %m lorsque F_s=1.

Les **coefficients de partage** sont ensuite déterminés pour tous les éléments d'addition à partir des profils de microségrégation.

Remarque : les coefficients de partage calculés avec cette méthode ne sont que des coefficients présumés, ainsi notés k_i^{app} (pour le terme anglais « *apparent* »), car la composition solide mesurée initialement peut être influencée par la surfusion à la pointe des dendrites et par la rétro-diffusion des solutés. De plus, ces coefficients de partage ne sont pas calculés grâce à des valeurs exactes de diagramme de phase mais par une estimation de ces valeurs.

On peut déduire du calcul des coefficients de partage que les éléments ségrégant le plus sont en ordre décroissant Si, Mo et Al. Le chrome a un coefficient de partage proche de 1, ce qui signifique qu'il ne ségrège que très peu, ce qui est retrouvé dans nos échantillons et dans la littérature [7]. Le tunsgtène est le seul élément avec un coefficient de partage supérieur à 1, ce qui signifie qu'il enrichit la phase solide pendant la solidification (Tableau V-4).

Les **valeurs de pente de liquidus**, notées m_i^L, sont déterminées par la description des diagrammes binaires Ni-Cr [12], Ni-Si [13], Ni-Mo [14], Ni-Al [15], et Ni-W [14].
→ Ces données sont également utilisées pour calculer le **produit $m_i^L.(1-k_i^{app}).C_0$** de chaque élément, permettant de donner un aperçu du comportement en ségrégation de l'élément donné.

Tableau V-4. Valeurs déterminées des coefficients de partage, compositions moyennes mesurées, pentes de liquidus et le produit $m_i^L.(1-k_i^{app}).C_0$.

	Cr	Mo	W	Si	Al
k_i^{app}	0,99	0,79	1,27	0,50	0,93
$C_i°$ (%m)	21,3	1,1	6,0	2,5	2,2
m_i^L (K/%m)	-1,74	-20,7	19,8	-19,5	-7,7
$(1-k_i^{app}).C_0$	0,215	0,1932	-1,998	0,6	0,14
$m_i^L.(1-k_i^{app}).C_0$	0,37	4,0	39,56	11,7	1,078

Le calcul de l'indice de ségrégation nous permet de voir quels éléments ségrègent le plus : il s'agit dans l'échantillon brut de coulée des éléments Mo, Si, W et Al (Tableau V-5).

Tableau V-5. Indice de ségrégation pour chaque élément.

	Ni	Cr	Mo	W	Si	Al
I	0,09	0,34	2,42	1,01	2,18	0,74

On pourrait ainsi écrire en conclusion le chemin de solidification suivant :

$$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MoSi_2 \rightarrow L + \gamma + MoSi_2 + (\gamma + Ni_2Si)_{eut}$$

V.3.2.B Influence des du nombre de coulées sur la micro ségrégation d'un alliage Ni-Cr

Pour tous les alliages recoulés, pendant la solidification de la première phase γ-Ni, et comme pour l'alliage 100% neuf, l'évolution du soluté est continue et sans grande variation par rapport à l'alliage composé uniquement d'alliage neuf.

De la même manière, pour tous les alliages recoulés, une évolution nette de la composition en soluté peut être observée à F_s=0,95, ce qui indique un changement dans la phase de solidification : les phases interdendritiques obervées commencent à se former lorsque F_s=0,95 et elles représentent 5% de la fraction surfacique. Ce résultat est sensiblement le même que celui obtenu lors de l'analyse d'images réalisée dans le chapitre précédent.

Pour l'alliage coulé deux fois, le silicium évolue plus que pour l'alliage coulé une seule fois : il atteint ici une concentration de 9%m à Fs=1 alors qu'il atteignait 6,5%m pour l'alliage neuf. L'aluminium, le tungstène et le molybdène évoluent de la même manière que pour l'alliage neuf. Le chrome diminue à partir de F_s=0,95 pour atteindre une concentration massique de 19% lorsque F_s=1 (Figure V-12).

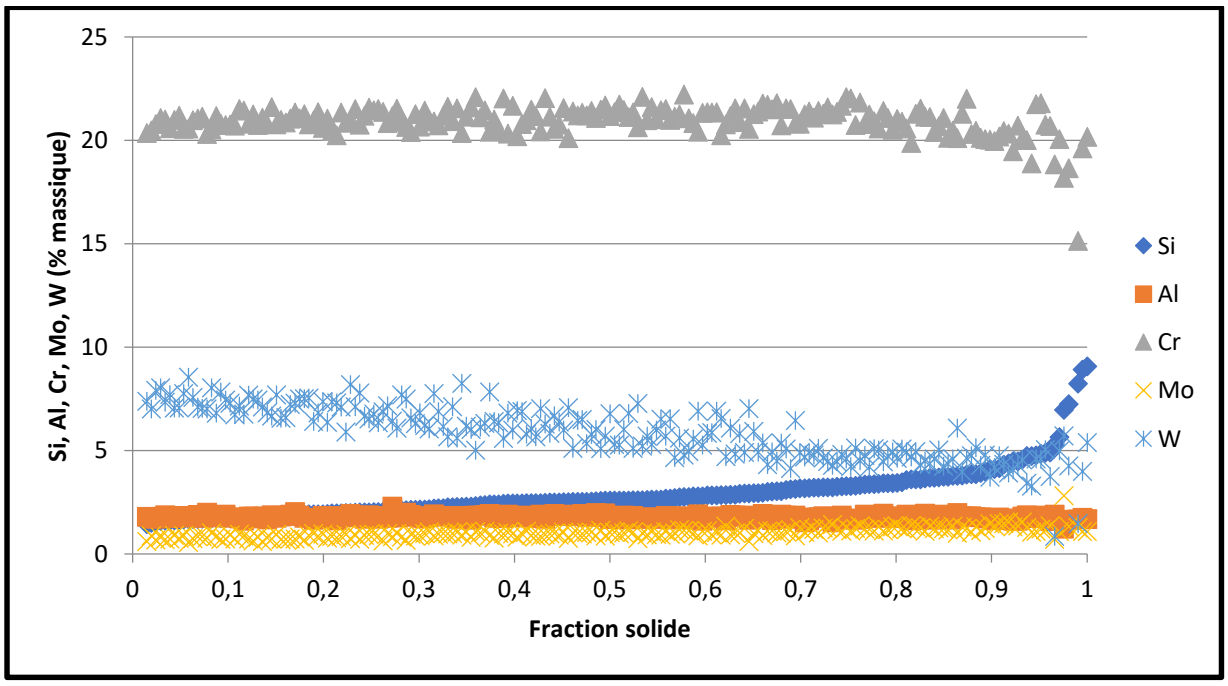


Figure V-12. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Ni-Cr entièrement coulé deux fois.

Pour l'échantillon d'alliage Ni-Cr composé uniquement d'alliage coulé trois fois, les éléments varient de la même manière que pour l'alliage coulé deux fois, sauf le chrome qui diminue à partir de F_s=0,95 pour atteindre une concentration massique de 18 %m lorsque F_s=1 (très légèrement inférieure à l'alliage coulé deux fois).

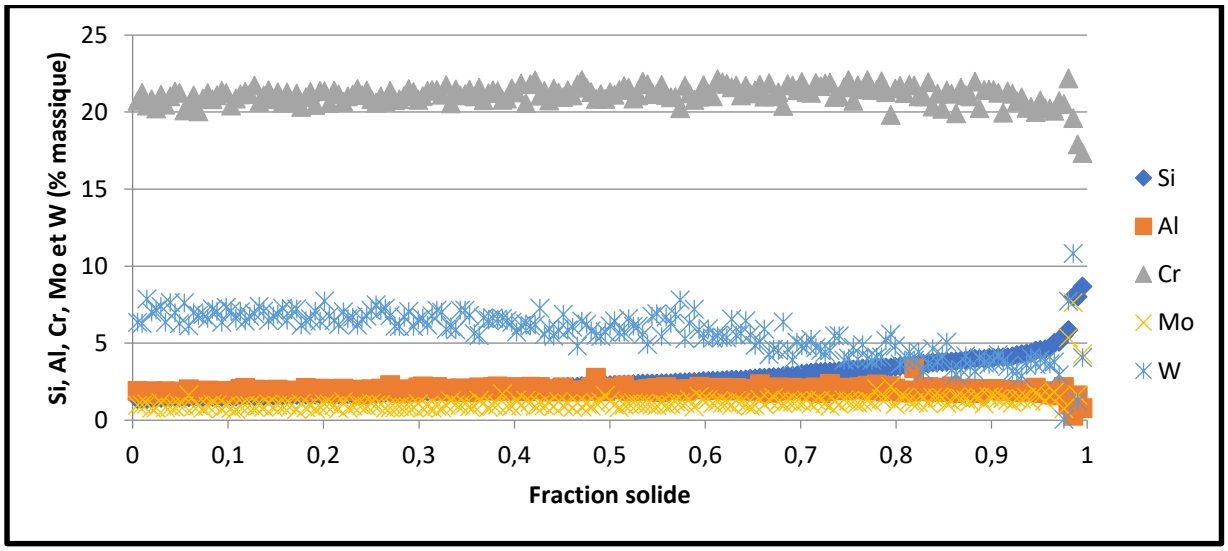


Figure V-13. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Ni-Cr entièrement coulé trois fois.

Pour l'échantillon d'alliage Ni-Cr composé uniquement d'alliage coulé quatre fois, le silicium évolue un peu plus plus que pour l'alliage coulé une seule fois : il atteint ici une concentration de 7,6 %m à F_s=1 alors qu'il atteignait 6,5%m pour l'alliage neuf. L'aluminium, le tungstène et le molybdène évoluent de la même manière que pour l'alliage neuf. Le chrome diminue à partir de F_s=0,95 pour atteindre une concentration massique de 17 %m lorsque F_s=1.

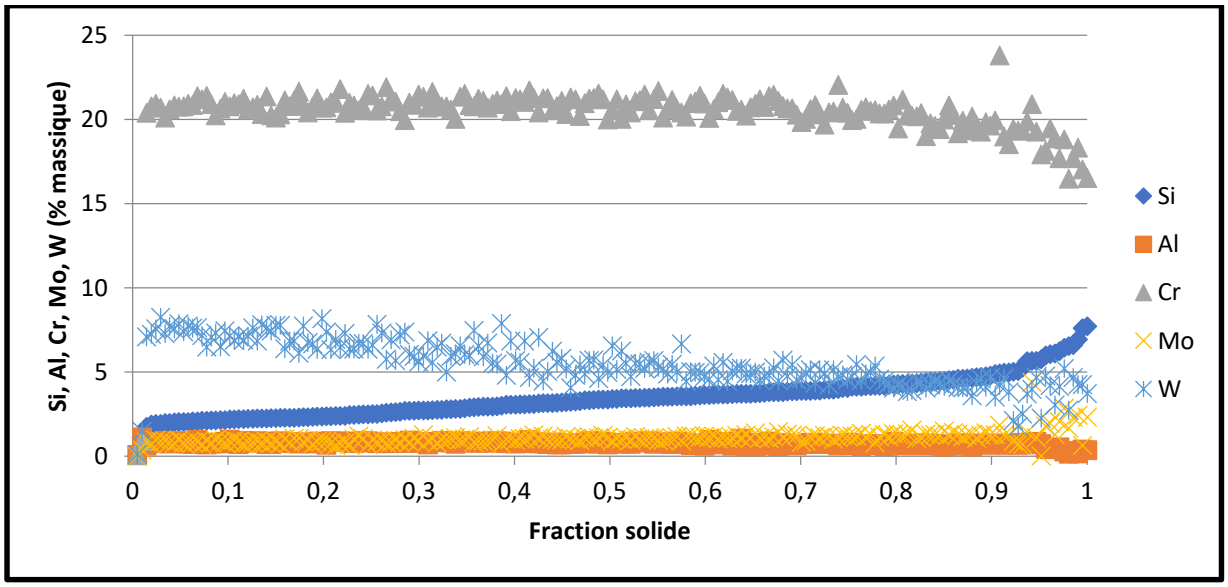


Figure V-14. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Ni-Cr entièrement coulé quatre fois.

Pour l'échantillon d'alliage Ni-Cr composé uniquement d'alliage coulé quatre fois, le silicium évolue un peu plus plus que pour l'alliage coulé une seule fois : il atteint ici une concentration de 8 %m à F_s=1 alors qu'il n'atteignait que 6,5%m pour l'alliage neuf. Le tungstène et le molybdène évoluent de la même manière que pour l'alliage neuf. L'aluminium a une concentration plus faible que pour les autres échantilons analysés. Le chrome diminue plus fortement que pour les autres échantillons analysés à partir de F_s=0,95.

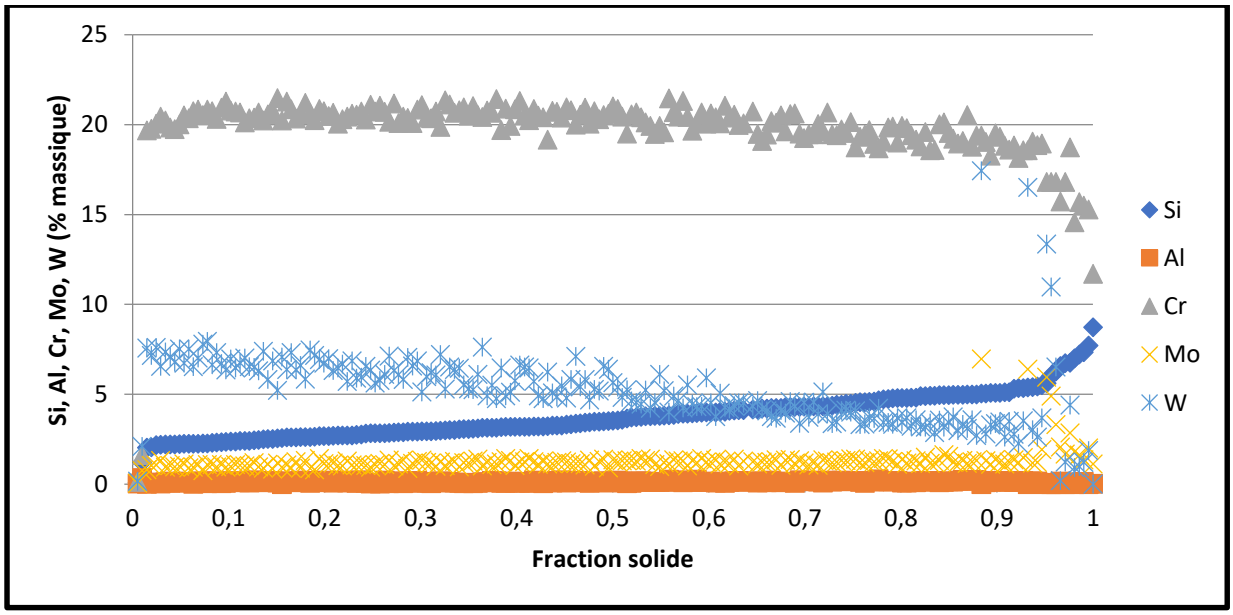


Figure V-15. Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide pour l'alliage Ni-Cr entièrement coulé cinq fois.

Toutes les courbes de microségrégation tracées varient globalement de la même manière (un exemple pour un échantillon comprenant 50% d'alliage neuf donné en annexe). Deux éléments se distinguent : Si et Al.

Les concentrations en Si obtenues en fin de solidification sont différentes en fonction des échantillons et tendent à augmenter lorsque le nombre de coulées augmente : il passe ainsi de 6,5%m pour l'alliage neuf, à 8%m pour l'alliage entièrement coulé cinq fois : entre ces deux valeurs, la concentration monte au maximum jusque 9 %m.

Les concentrations en Al diminuent lorsque le nombre de coulées augmente : elles passent ainsi de 2%m pour l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf à 0,2%m pour l'échantillon composé d'alliage entièrement coulé cinq fois.

Les coefficients de partage calculés pour chaque élément sont stables tout au long des recoulées, ce qui signifie qu'il n'y a pas de changement thermodynamique au cours des recoulées, et que le chemin de solidification reste le même pour tous ces alliages (Figure V-16, valeurs notées en annexe). Le coefficient de partage du W, supérieur à 1, démontre que cet élément n'enrichit pas le liquide lors de la solidification.

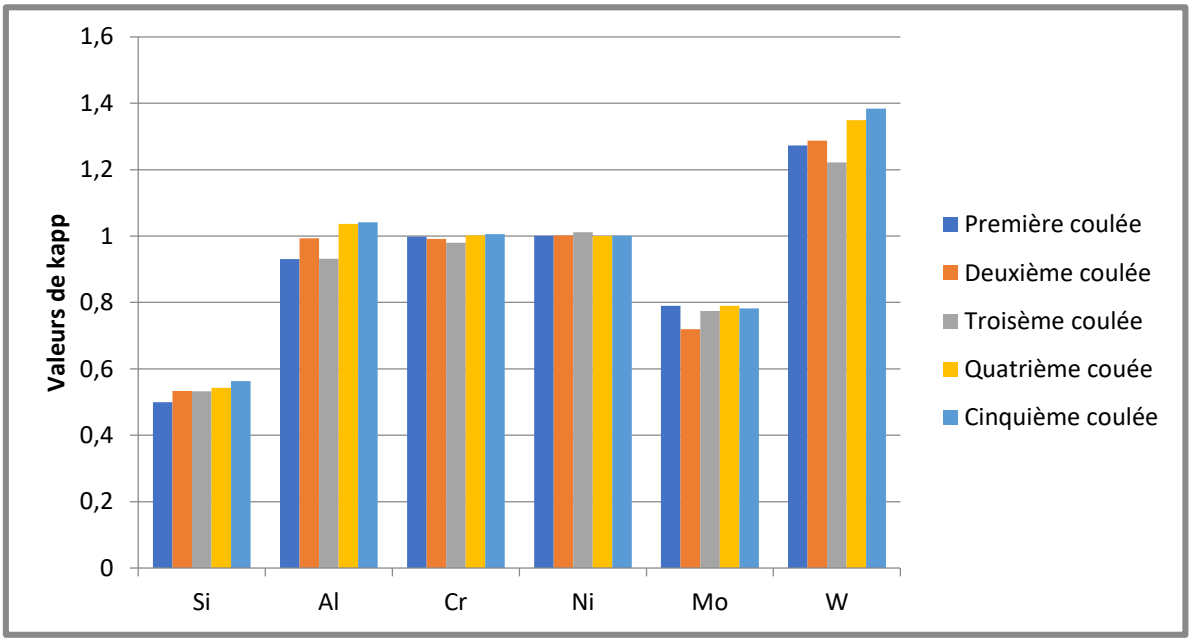


Figure V-16. Valeurs du coefficient de partage apparent kapp de chaque soluté pour tous les échantillons Ni-Cr ne contenant pas d'alliage neuf.

Les indices de ségrégation calculés pour chaque élément confirment que Si est l'élément qui ségrège le plus, suivi du Mo, Fe, W, Al puis dans une moindre mesure de Cr et de Ni.

Les recoulées ont un faible impact sur la ségrégation : les valeurs de l'indice diminuent pour le **Si**, passant de 1,59 pour l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf à 1,07 pour l'échantillon$NiCr_{100}^{5}$.

L'indice de ségrégation d'**Al** augmente légèrement au fur et à mesure des recoulées : il passe de 0,25 pour l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf à 0,59 pour l'échantillon$NiCr_{100}^{5}$.

L'indice de ségrégation du chrome ainsi que celui du **Ni** ne montre aucune variation notable au fur et à mesure des recoulées.

En ce qui concerne le **Mo**, on constate une légère augmentation de l'indice de ségrégation au cours des recoulées, passant de 0,74 pour l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf à 0,90 pour l'échantillon $NiCr_{100}^{5}$; toutefois, l'évolution semble ici assez faible.

L'indice de ségrégation du **W** évolue également assez peu au cours des recoulées, passant de 0,71 pour l'échantillon composé uniquement d'alliage neuf à 0,89 pour l'échantillon $NiCr_{100}^{5}$ (Figure V-17, valeurs notées en annexe).

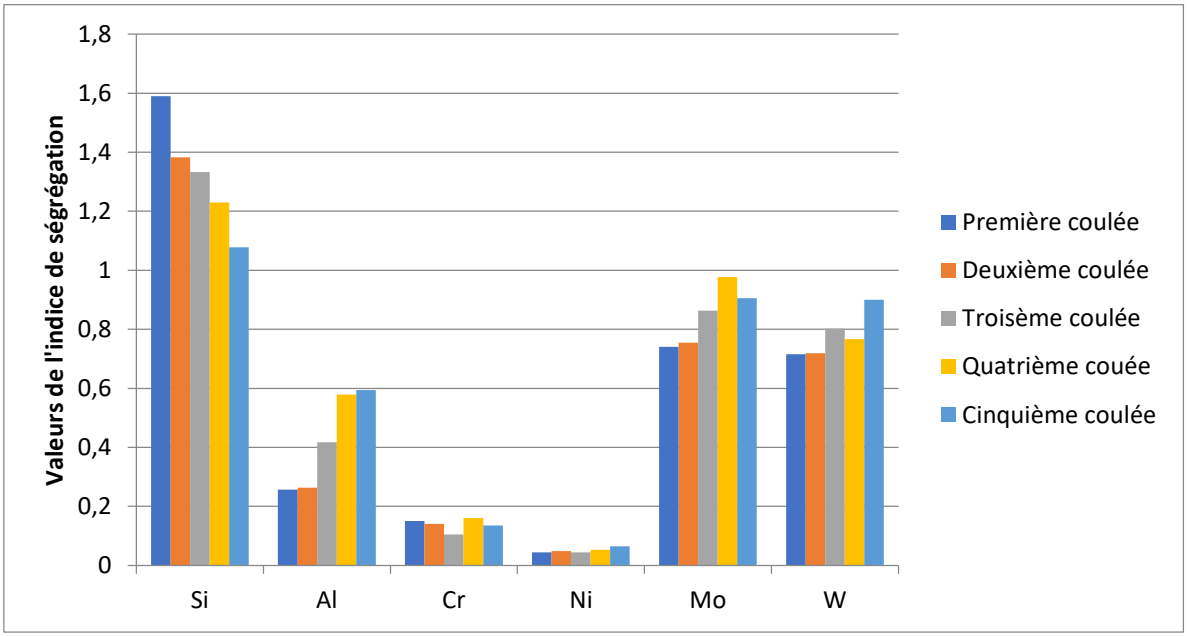


Figure V-17. Valeurs de l'indice de ségrégation de chaque soluté pour tous les échantillons Ni-Cr recoulés entièrement.

Discussion

Aucune variation significative n'a été observée au cours des recoulées. La littérature ne propose pas à notre connaissance d'étude de l'influence des coulées successives sur le chemin de solidification d'un alliage. Toutefois, l'absence d'évolution microstructurale et structurale caractérisée aux chapitres précédents tend à valider l'invariabilité des chemins de solidifications.

Conclusion

Le chemin de solidification de l'alliage Ni-Cr reste le même peu importe le nombre de recoulées :

$$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + MoSi_2 \rightarrow L + \gamma + MoSi_2 + (\gamma + Ni_2Si)_{eut}$$

Comparaison des alliages Co-Cr (Colado CC®) et Ni-Cr (Colado NC®)

→ la microségrégation n'évolue pas avec les recoulées.

→ Les chemins de solidification n'évoluent pas avec les coulées successives.

Bibliographie

1. Addad A. Contribution à l'étude expérimentale des microségrégations dans les aciers présentant une réaction péritectique [Thèse de doctorat]. [Nancy, France]: Laboratoire de science et génie des matériaux et de métallurgie; 2007.

2. Lacaze J, Lesoult G. Nature and properties of semi-solid materials: proceedings of a symposium sponsored by the TMS Solidification Committee of the Materials Design and Manufacturing Division, held during the 1992 annual meeting, San Diego, California, March 1-5, 1992. Sekhar JA, Dantzig JA, TMS Solidification Committee, Minerals, Metals and Materials Society, editors. Warrendale, Pa: Minerals, Metals & Materials Society; 1991. 291 p.

3. Lesoult, G. Solidification Macrostructures et qualité des produits. In: Techniques de l'ingénieur Étude des métaux et des alliages : état métallique. 1989. (Techniques de l'ingénieur Étude des métaux et des alliages : état métallique).

4. Gungor MN. A statistically significant experimental technique for investigating microsegregation in cast alloys. MTA. 1989 Nov 1;20(11):2529–33.

5. Lacaze J, Lesoult GRJ. Experimental investigation of the development of microsegregation during solidification of an Al-Cu-Mg-Si aluminium alloy. Materials Science and Engineering: A. 1993 Dec 20;173(1):119–22.

6. Zollinger J, Daloz D. On the sampling methodology to characterize microsegregation. Materials Characterization. 2011 Nov;62(11):1058–65.

7. Perricone MJ, Dupont JN. Effect of composition on the solidification behavior of several Ni-Cr-Mo and Fe-Ni-Cr-Mo alloys. Metall and Mat Trans A. 2006 Apr 1;37(4):1267–80.

8. Wang W, Yin F, Zhang M, Zhao M, Li Z. Experimental Investigation and Thermodynamic Calculation of the Co-Cr-Mo System. J Phase Equilib Diffus. 2014 Oct;35(5):544–54.

9. Komura Y, Sly WG, Shoemaker DP. The crystal structure of the R phase, Mo–Co–Cr. Acta Cryst, Acta Crystallogr. 1960 Aug 10;13(8):575–85.

10. Barrows RG, Newkirk JB. Phase equilibria in the Co-Cr-W system with special emphasis on the R-phase. Metallography. 1972;5(6):515–41.

11. Stein F, Jiang D, Palm M, Sauthoff G, Grüner D, Kreiner G. Experimental reinvestigation of the Co–Nb phase diagram. Intermetallics. 2008 Jun;16(6):785–92.

12. Miller C, Field R, Kaufman M. Phase stability of gamma'-Ni2Cr and alpha-Cr in the Ni-Cr binary. Acta Mater. 2018 Sep 15;157:1–10.

13. Gogebakan M, Kursun C, Gunduz KO, Tarakci M, Gencer Y. Microstructural and mechanical properties of binary Ni-Si eutectic alloys. J Alloy Compd. 2015 Sep 15;643:S219–25.

14. Zhang Q, Zhao J-C. Extracting interdiffusion coefficients from binary diffusion couples using traditional methods and a forward-simulation method. Intermetallics. 2013 Mar;34:132–41.

15. Boisse J. Phase field modeling of precipitation kinetic in Ni-Al, Al-Sc et Al-Zr-Sc alloys. Lille; 2008.

Conclusion

Notre travail porte sur deux alliages à base prédominante destinés à la réalisation d'infrastructures coulées pour restaurations céramo-métalliques employés en prothèse fixée. Un alliage Co-Cr (Colado CC®, Ivoclar-Vivadent, Schaam, Lichtenstein) et un alliage Ni-Cr (Colado NC®, Ivoclar-Vivadent, Schaam, Lichtenstein) ont été étudiés. Le premier axe de cette étude a consisté en la caractérisation microstructurale, chimique, structurale et mécanique des alliages. C'est l'influence des coulées successives sur ces mêmes caractéristiques qui a constitué le deuxième axe de notre étude.

Il est nécessaire que les alliages destinés à être chauffés de manière répétée pour les cuissons de la céramique cosmétique aient une température de fusion supérieure à celle de la céramique utilisée. Dans notre travail, les mesures en ATD révèlent des alliages répondant parfaitement au cahier des charges de la coulée et de l'ensemble du processus de réalisation prothétique. Par ailleurs, les différents cycles imposés, mimant des coulées successives, ne génèrent pas de modification dans les intervalles de solidification.

La microstructure des alliages étudiés est dendritique. Elle est constituée d'une matrice et d'une ou plusieurs phases secondaires. La taille de grains est importante. L'alliage Co-Cr présente une fraction surfacique moyenne de phase secondaire plus importante que l'alliage Ni-Cr. Les espacements interdendritiques primaires et secondaires sont constants pour les deux alliages. Le pourcentage de porosité et le diamètre de celles-ci sont identiques pour les deux alliages. Les recoulées n'ont pas d'influence sur la microstructure, quels que soient leur nombre et la proportion d'alliage neuf incluse. Ni la taille des grains ni les espacements interdendritiques primaires ou secondaires ne sont modifiés. Les fractions surfaciques des phases primaires et secondaires observées sont également constantes.

Tous les échantillons analysés présentent des porosités sphériques. Leurs pourcentages, quoi que toujours inférieurs à 1%, augmentent considérablement à partir de la 4^{e} coulée lorsqu'aucun alliage neuf n'est ajouté : les échantillons de Ni-Cr et de Co-Cr connaissent une multiplication de leurs porosités par 8 et par 20 respectivement. Dès que le seuil de 50% d'alliage neuf est adjoint aux échantillons, les valeurs obtenues se stabilisent et se rapprochent de celles des alliages n'ayant pas encore subi de recoulée. Ce sont vraisemblablement l'état de surface de l'échantillon et l'inclusion accidentelle d'air qui peuvent expliquer ce phénomène.

En diminuant la surface de section de la pièce prothétique et en permettant l'initiation d'une fêlure, les porosités peuvent être potentiellement à l'origine d'une fracture de la pièce prothétique. Toutefois, les pourcentages mis en évidence dans notre étude, toujours inférieurs à 1%, peuvent être considérés comme sans conséquence délétère en termes de propriétés mécaniques de l'alliage.

Dans notre travail, les concentrations et la distribution des différents éléments constituant des alliages n'ont pas été influencées par les recoulées. Toutefois, la présence de particules d'Al_2O_3 sur les échantillons de Ni-Cr soulève une interrogation. L'hypothèse d'une manipulation imprécise lors de la préparation des échantillons, avec un rinçage inefficace à l'eau distillée après la procédure de sablage, peut être avancée. La non-contamination des échantillons de Co-Cr, ayant pourtant subis le même protocole de préparation, demeure cependant inexpliquée.

Une matrice de solution solide et des phases secondaires ont été mises en évidence par l'analyse des structures cristallographiques, sans aucune évolution structurale au cours des coulées successives.

Avec l'augmentation du nombre de coulées, la diminution des valeurs de dureté a été montrée pour les échantillons n'ayant pas bénéficié d'un apport d'alliage neuf. En restant supérieures à 295 HV, les valeurs répondent toutes au cadre normatif. Pour autant, en ajoutant 50 % d'alliage neuf à chaque coulée, les valeurs de dureté ne varient pas significativement.

S'agissant des valeurs des modules d'élasticité obtenues par nano-indentation instrumentée, les variations relevées ne sont pas statistiquement significatives quels que soient l'alliage, le nombre de coulée ou le pourcentage d'alliage neuf inclus dans nos différents échantillons. Ici encore, les critères normatifs préconisant un module d'élasticité supérieur à 150 GPa sont respectés quels que soient les échantillons testés. De ce point de vue, les alliages Co-Cr et Ni-Cr peuvent donc être recoulés sans restriction jusqu'à cinq fois. Toutefois on peut tempérer cette affirmation au regard des tendances observées à la diminution.

Selon nos protocoles expérimentaux et dans les limites de notre étude, les alliages élaborés paraissent conformes à la qualité requise pour les restaurations prothétiques céramo-métalliques : aucun effet délétère des recoulées en termes de microstructure, de teneur en solutés, de structure, de valeurs de dureté ou de module d'élasticité n'a été mis en évidence.

Perspectives

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 nombreuses perspectives pour poursuivre ces travaux.

Les conclusions obtenues sur les taux de porosité invitent à se poser la question du pourcentage exact d'apport d'alliage neuf à partir duquel le taux de porosité est stabilisé. Il faudrait ainsi élaborer des échantillons contenant des proportions comprises entre 25 et 50% d'alliage neuf afin de les étudier.

La réalisation d'échantillons de taille spécifique et normée selon le protocole choisi à des fins de caractérisation plus précise de l'influence des recoulées sur les caractéristiques mécaniques (flexion 4 points, traction, compression) serait particulièrement intéressante.

La traçabilité du nombre de recoulées n'est, dans la réalité des laboratoires de prothèses, jamais réalisée. En conséquence, l'augmentation du nombre de recoulées expérimentales serait susceptible d'apporter des enseignements supplémentaires afin de définir une valeur seuil au-delà de laquelle l'altération éventuelle des propriétés mécaniques rend les alliages incompatibles avec leur utilisation en prothèse fixée.

Une étude en corrosion avec une immersion des alliages dans des solutions de salive artificielle (à type de Fusayama) ou humaine apporterait des informations complémentaires sur la potentielle libération d'ions et des endommagements possibles des alliages.

La variation du protocole de préparation des échantillons à la recoulée - vapeur, nettoyage aux ultrasons, bains d'acides - permettrait de déterminer l'influence du mode de préparation sur l'apparition de porosités. Les inclusions de particules d'alumine pourraient vraisemblablement être alors mieux comprises.

Enfin, les mêmes protocoles expérimentaux appliqués à des échantillons réalisés par procédés d'usinage ou de micro-fusion laser permettraient de déterminer l'impact desdits procédés d'élaboration sur la caractérisation microstructurale, chimique, structurale et mécanique des alliages.

VI. Annexes

VI . ANNEXES 254

VI.1 ANNEXES RELATIVES AU MANUSCRIT 257

VI.1.1 Chapitre 1. Alliages employés en odontologie prothétique 257

VI.1.1.A Synthèse des publications retrouvées sur la problématique de la recoulée des alliages. 257

VI.1.2 Chapitre 2. Matériels et méthodes 262

VI.1.2.A Diffraction des rayons X. Principe 262

VI.1.2.B Dureté. Principe 263

VI.1.2.C Nano-indentation instrumentée. Principe 264

VI.1.3 Chapitre 3. Caractérisation de l'alliage Co-Cr (Colado CC®) 265

VI.1.3.A Caractérisation microstructurale 265

VI.1.3.A.a Images comparatives obtenues au MEB en mode BSE 265

VI.1.3.A.b Taille de grains moyenne des échantillons d'alliage Ni-Cr 267

VI.1.3.A.c Fractions surfaciques moyennes des phases secondaires des échantillons de l'alliage Co-Cr 268

VI.1.3.A.d Espacements interdendritiques primaires 268

VI.1.3.A.e Espacements interdendritiques secondaires 269

VI.1.3.A.f Taux de porosités moyens des échantillons d'alliage Co-Cr 269

VI.1.3.A.g Diamètres moyens des porosités des échantillons d'alliage Co-Cr 270

VI.1.3.B Caractérisation chimique 270

VI.1.3.B.a Pointés EDX dans l'alliage base cobalt brut de coulée (% massique). 270

VI.1.3.B.b Cartographies réalisées pour les échantillons Co-Cr 271

VI.1.3.B.c Pointés EDX dans la matrice de l'alliage Co-Cr 276

VI.1.3.B.d Pointés EDX dans les phases secondaires de l'alliage Co-Cr 277

VI.1.3.C Diffraction des rayons X 278

VI.1.3.C.a Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé deux fois 278

VI.1.3.C.b Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé trois fois 279

VI.1.3.C.c Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé quatre fois 279

VI.1.3.C.d Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé cinq fois 280

VI.1.3.D Dureté 280

VI.1.3.E Nano-indentation 281

VI.1.3.E.a Valeurs moyennes des modules d'élasticité pour l'alliage Co-Cr et leurs écart types 281

VI.1.3.E.b Valeurs des moyennes de dureté d'indentation pour l'alliage Co-Cr, et leurs écarts types 281

VI.1.4 Chapitre 4. Caractérisation de l'alliage Ni-Cr (Colado NC®) 282

VI.1.4.A Caractérisation microstructurale 282

VI.1.4.A.a Taille de grains moyenne des échantillons d'alliage Ni-Cr 282

VI.1.4.A.b Taux de phases secondaires moyens pour les échantillons de l'alliage Ni-Cr 282

VI.1.4.A.c Espacements interdendritiques primaires de l'alliage Ni-Cr 283

VI.1.4.A.d Espacements interdendritiques secondaires de l'alliage Ni-Cr 283

VI.1.4.A.e Taux de porosités moyens des échantillons d'alliage Ni-Cr 284

VI.1.4.A.f Diamètres moyens des porosités des échantillons d'alliage Ni-Cr 285
VI.1.4.B Caractérisation chimique des échantillons d'alliage Ni-Cr..... 285
VI.1.4.B.a Pointés EDX dans l'alliage base nickel brut de coulée (% massique) et leurs écart types notés σ. 285
VI.1.4.B.b Évolution des moyennes des pointés EDX des échantillons base nickel (composition globale). . 285
VI.1.4.B.c Évolution des moyennes des pointés EDX dans la matrice des échantillons base nickel. 286
VI.1.4.B.d Évolution des moyennes des pointés EDX dans les zones eutectoïdes des échantillons de Ni-Cr 287
VI.1.4.B.e Évolution des moyennes des pointés EDX dans les phases secondaires claires des échantillons de Ni-Cr. 287
VI.1.4.C Diffraction des rayons X..... 288
VI.1.4.C.a Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé deux fois 288
VI.1.4.C.b Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé trois fois 288
VI.1.4.C.c Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé quatre fois 289
VI.1.4.C.d Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé cinq fois 289
VI.1.4.D Duretés 289
VI.1.5 Chapitre 5. Micro ségrégation *290*
VI.1.5.A Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide (NC50NC3) 290
VI.1.5.B Valeurs du coefficient de partage apparent kapp de chaque soluté pour tous les échantillons base cobalt recoulés entièrement. 291
VI.1.5.C Valeurs de l'indice de ségrégation de chaque soluté pour tous les échantillons base cobalt recoulés entièrement..... 291
VI.1.5.D Valeurs du coefficient de partage apparent kapp de chaque soluté pour tous les échantillons base nickel recoulés entièrement. 292
VI.1.5.E Valeurs de l'indice de ségrégation de chaque soluté pour tous les échantillons base nickel recoulés entièrement..... 292
VI.1.6 Bibliographie *292*
VI.2 ANNEXES RELATIVES AU TRAVAIL DE THESE 296
VI.2.1 Publication *296*
VI.2.1.A "Influence of recasting on the quality of dental alloys: a systematic review". Journal Of Prosthetic Dentistry. Aug;114(2):205-211 296
VI.2.1.B "Effect of recasting of cobalt-chromium alloy on its mechanical properties". European Cells and Materials. Vol 30. Suppl 5, 2015 310
VI.2.2 Communications orales *311*
VI.2.2.A « Quand un chirurgien-dentiste rencontre un MEB » Journées thématiques du GNMEBA, Orléans. Juin 2014 311
VI.2.2.B « Impact de la proportion d'alliage neuf inclus dans un alliage Co-Cr : étude du comportement mécanique en indentation statique ». Congrès de la Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Paris. Juillet 2015 311
VI.2.2.C AS. Vaillant, JP. Jehl, P. De March, S. Fleutot, et F. Cleymand « Effet des recoulées successives sur le comportement mécanique d'alliages dentaires de type Co-Cr » Journées Annuelles de la commission mixte « Matériaux pour la Santé ». Limoges. Juin 2016. (1h)..... 311
VI.2.3 Communications affichées *313*

VI.2.3.A « Influence de la recoulée sur la qualité des alliages dentaires : revue de littérature. » Information dentaire, Revue de presse n°1 313
VI.2.3.B « Caractérisation d'alliages recoulés utilisés en prothèse fixée dentaire ». Congrès du Collège National des Enseignants en Prothèses Odontologiques, Lyon. Septembre 2014. 314
VI.2.3.C « Impact de la proportion d'alliage neuf inclus dans un alliage Co-Cr : étude du comportement mécanique en indentation statique. Congrès de la Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Paris. Juillet 2015 315
VI.2.3.D « Effet des recoulées successives sur le comportement mécanique d'alliages dentaires de type Co-Cr » Congrès Plasticité, Poitiers. Avril 2016 316
VI.2.3.E « As-cast microstructure and complex solidification path in Co-29Cr3.5Mo2.8Ga1.6W1(Fe,Nb) C and N-free dental alloy. » DocSciLor, Nancy. Juin 2017 317

VI.1 Annexes relatives au manuscrit

VI.1.1 Chapitre 1. Alliages employés en odontologie prothétique

VI.1.1.A Synthèse des publications retrouvées sur la problématique de la recoulée des alliages.

Publication	Composition de l'alliage (quand >1%massique)	Nombre de recoulées	Pourcentage d'alliage neuf en masse	Recommandation concernant la recoulée
Agrawal [1]	Ni Cr	1	1	+
Al-Hiyasat et al [2]	Ni(61), Cr(26), Mo(11), Si(1,5), Ni(65), Cr(22,5), Mo(9,5), Nb(1), Si(1), Co(65), Cr(26), Mo(6), Si(1), Ni(72,8), Cr(4,9), Cu(12,3), Al(8,5)	1	0 ou 50	+
Atluri [3]	Ni(65), Cr(22,5), Mo(9,5), Nb(1), Si(1), Co-Cr	1	0, 50 ou 100	-
Ameer et al [4]	Ni(65,0), Cr(22,5), Mo(9,5), Si(1,0), Ni(63,5), Cr(23,0), Fe(9,0), Mo(3,0), Si(1,0), Co(64), Cr(28,5), Mo(5,0), Si(1,0), Mn(1,0)	3	NR	+
Asunavice et al [5]	NI	4	50	+
Augustin [6]	Ni(54), Cr(22), Mo(9), Ta(4) Nb(4), Fe(4),	1	1	+
Ayad et al [7,89]	Au(74), Pd(4), Ag(11), Co(9,5), Zn(1,5)	1	50	+
Bajoghli et al [10]	Ni(65), Cr (35)	1	50	-
Bauer et al [11]	Ti (≈100)	6	Pas d'apport	+
Beer Lech[12]	Ni(59,3), Cr(24), Mo(10), Fe(1,5), Mn(1,5), Ta(1,5)	1	0, 50 ou 100	+
Cairovic [13]	Ni(65,0), Cr(22,5), Mo(9,5), Si(1,0), Co(61), Cr(30), Mo(5,5), Nb(1)	8	Pas d'apport	- (Ni-Cr) + (Co-Cr)
Cairovic [14]	Ni(65), Cr(22,5) Mo(9,5), Nb, Si, Fe, Cr, C.	8	Pas d'apport	+
Gupta et al [15]	Co(62–65), Cr(27–29), Mo(5–6)	4	25 ou 50	+ si ajout de plus de 50 % d'alliage neuf

Hesby et al [16]	Alliage à base prédominante (pas de précision sur la composition)	4	NI	+
Hong et al [17]	Pd-Ag (pas de précision sur la composition)	4	50	Pas de conclusion certaine
Horasawa et al [18]	Ag(52), Pd(20,1), Au(12,1), Cu(14,0), Zn(1,4)	4	Pas d'apport	+
Imirzalioglu et al [19]	Ni(59,3), Cr(24,0), Mo(10,0), Co(63,5), Cr(27,8), Mo(6,5), Au(86), Pt(10,4), Rh(1,6), In(1,5)	1	0 à 75	+
James [20]	Ni(59,3), Cr(24,0), Mo(10,0),	1	0 à 100	+
Jochen et al [21]	Pd(53,5), Ag(37,5), Sn(8,5)	1	0 à 75	+ si ajout de plus de 50 % d'alliage neuf
Khamis et al [22]	Ni(63,5), Cr(23,0), Fe(9,0), Mo(3,0), Si(1,0), Co(64), Cr(28,5), Mo(5,0), Si(1,0), Mn(1,0)	4	NI	+
Kul [23]	Co(61,8), Cr(23,7), Mo(4,6), W(4,9)	3	Pas d'apport	-
Lin et al [24]	Co(60,2), Cr(25), W(6,2), M(4,8), Ga(,9), Ti (>99,5) Pd(78,0), Cu(10,8), Ga(7,5), Au(1,6), In(1,3), Au(89,5), Pt(5,8), Pd(1,6), Ag(1,2)	1	NI	+
Liu et al [25]	Au(88,9), Pt(9,0), Au(52,2), Pd(26,0), Ag(17,1), Sn(2,7), Pd(53,8), Ag(34,9), Zn(1,2), Sn(7,7), In(1,7)	Up to 3	NI	+ mais avec une augmentation des porosités pouvant avoir une influence sur d'autres propriétés
Loch [26]	Co(63,5), Cr(29), Mo(5), Si(1,2) Co(63), Cr(23), Mo(7,3), W-4,3), Si(1,6) Co(59), Cr(25,5), Mo(5,5), W(5), Ga(3,2) Co(59), Cr(25), Mo(4), W(10), Si(1)	NI	NI	+
Lopes et al [27]	Pd(57,8), Ag(30), Sn(6), I(4), Zn(2)	5	Pas d'apport	+
Madani et al [28]	Ni(75), Cr(14), Mo(5), Be(1,6), Ni(77,9), Cr(12), Mo(5), Be(1,9)	1	0 à 100	+ si ajout de plus de 50 % d'alliage neuf

Maksimovic [29]	Co(60), Cr(30), Mo(5,5), Nb(1)	8	Pas d'apport		+	
Nelson et al [30]	Ni-Cr (pas de précision sur la composition)	100	50		+	
Oyar et al [31]	Ni(61), Cr(26), Mo(11), Si(1,5)	1	50		+ mais avec de potentiels impacts négatifs sur le parodonte du fait des éléments relargués	
Ozdemir et al [32]	Ni(65,0), Cr(22,5), Mo(9,5), Si(1,0), Ni(63,5), Cr(23,0), Fe(9,0), Mo(3,0), Si(1,0)	?	NI		+	
Palaskar et al [33,34]	Ni(65), Cr(27), Mo(5), Si(1,5)	2 1	0 à 100	25 à 100	+	+
Peraire et al [35]	Alliage de haute noblesse Alliage nobles Alliage base nickel (pas de précision sur la composition)	7	Pas d'apport		+	
Presswood et al [36]	Ni-Cr-Be (pas de précision sur la composition)	6	Pas d'apport		+	
Rasmussen[37]	Au(51,5), Pd(38,5), I(8,5), Ga(1,5)	4	50		+	
Reddy et al [38]	Ni(65), Cr(22,5), Mo(9,5), Ni(62), Cr(26), Mo(10), Ni(60), Cr(10), Cu(15), Mn(7,9)	1	50 à 100		+ mais avec de potentiels effets cytotoxiques	
Reisbick et al [39]	Au(46), Ag(39,5), Pd(6)	3	Pas d'apport		–	
Stefanovic [40]	Ni(65), Cr(22,5) Mo(9,5), Nb, Si, Fe, Cr, C.		50		–	
Ucar et al [41]	Ni(61), Cr(26), Mo(11), Si(1,5)	3	50		–	
Yavuz et al [42]	Ni(62), Cr(25), Mo(10,32), Si(1,4), Ni(65,2), Cr(22,5), Mo(9,5), Ni(62), Cr(25), Mo(9,5), Ni(65), Cr(22,5), Mo(9,5), Ni(61,2), Cr(25,8), Mo(11), Si(1,5), Ni(64), Cr (24,5), Mo(10), Si(1,2),	1	50		–	
Yilmaz et al [43]	Co(61,5), Cr(27,5), W(8,6), Si(1,3),	1	50 à 100		+	

	Ni(59,3), Cr(24), Mo(10), Au(2), Pd(78,5), Cu(6,9), In(4,5), Ga(5,5), Sn(2), Pd(53,5), Ag(37,5), Au(54,2), Pd(31), Ag(4,8), In(9), Au(85,9), Pt(11,7), Zn(1,5)			
Walczak et al [44]	Co(63), Cr(30), Mo(5), Si(1,1)	1	0 à 100	+ si ajout de plus de 50 % d'alliage neuf
Yavuz et al [42]	Ni(62), Cr(25), Mo(10,62), Si(1,4), Ni(65,2), Cr(22,5), Mo(9,5), Ni(62), Cr(25), Mo(9,5), Ni(65), Cr(22,5), Mo(9,5), Ni(61,2), Cr(25,8), Mo(11), Si(1,5), Ni(64), Cr(24,5), Mo(10), Si(1,2)	1	50 à 100	-
Atluri et al [3]	Ni(65), Cr (22,5), Mo(9,5), Nb(1), Si (1) Co (61), Cr (26), W (5), Nb(1), Si(1)	1	50 à 100	-
Maksimovic et al [29]	Co(60), Cr(30), Mo(5,5), Nb (1)	8	Pas d'apport	-
Kul et al [23]	Co(61,8), Cr(23,7), Mo(4,6) W(4,9)	2	Pas d'apport	-
Maksimovic et al [45]	Au(75,5), Ag(11), Cu(6,7), Pt(4,4), Pd(1,2), Zn(1,2)	8	Pas d'apport	+
Sharma et al [46]	Ni(67), Cr(25), Mo(5), Si(1,5)	1	50 à 100	+
Walczak et al [47]	Co(63), Cr(23), Mo(4,3), W(1,6)	2	50	+
Wazaan [48]	Ti cP	1	0 à 100	-

NI, pas d'indication communiquée ; +, l'alliage peut être recoulé ; –, recoulée non recommandée

VI.1.2 Chapitre 2. Matériels et méthodes

VI.1.2.A Diffraction des rayons X. Principe

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode puissante de caractérisation qui permet d'obtenir des informations sur la structure cristalline des matériaux. Elle permet notamment de connaître la qualité cristalline des matériaux et de remonter à d'autres informations telles que la nature des phases constitutives des matériaux, leurs paramètres de maille, leurs orientations préférentielles, leurs tailles de grains, voire leurs contraintes… Ces résultats sont obtenus en analysant les faisceaux diffractés par les atomes constituant le cristal (diffusion dite cohérente ou élastique car l'énergie est conservée pendant la diffusion) lorsqu'il est soumis à un rayonnement monochromatique incident de longueur d'onde connue (Figure VI-1). Du fait de l'arrangement périodique (ordre cristallin) des atomes d'un matériau, des interférences constructives sont observées dans certaines directions de l'espace entre les différents faisceaux diffusés par les atomes du cristal. Leurs positions dans l'espace réciproque (ou réel) sont ainsi caractéristiques de l'arrangement atomique du cristal.

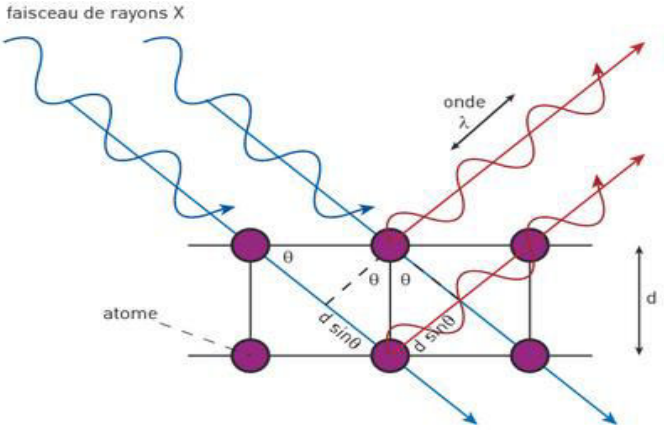


Figure VI-1 : Schéma de principe de la diffraction des rayons X (d'après [49]).

La position des pics de diffraction obtenus après analyse rend compte de ces paramètres de maille. Si les pics de diffraction sont décalés par rapport à leurs positions théoriques, cela est généralement le signe de contraintes dans le matériau.

VI.1.2.B Dureté. Principe

La dureté est la résistance qu'oppose un matériau à la pénétration d'un autre corps. Le principe de l'essai de dureté consiste à appliquer un poinçon de forme connue (ici, une pointe Vickers) à la surface du matériau à tester. Sous l'action de la charge d'indentation, l'indenteur s'enfonce dans le matériau en produisant des déformations élastiques et plastiques dans la zone de contact. Au retrait de l'indenteur, une empreinte résiduelle de forme carrée persiste. Plus la charge appliquée est élevée, plus la taille de l'empreinte résiduelle est grande. Selon l'ampleur de la force d'essai on distingue la macro dureté (force F> 30 N) et la micro dureté (<0,5 N). Le nombre de dureté, calculé par le rapport entre la charge appliquée (P) et une surface représentative de l'empreinte (A), s'écrit :

$$H = \frac{P}{A} \tag{13}$$

La dureté est calculée par rapport à la force appliquée sur une surface représentative de la zone indentée. Dans l'essai Vickers, le pénétrateur est une pyramide en diamant à base carrée. L'angle entre les deux faces triangulaires opposées est de 136°, et il est de 148° entre les deux arêtes opposées. Les deux diagonales de ce carré d1 et d2 peuvent alors être mesurées à l'aide d'un microscope optique. La valeur d correspond à la moyenne de d1 et d2. La valeur moyenne d de d1 et d2 est utilisée pour le calcul de la dureté.
La dureté Vickers est définie à l'aide de l'équation suivante :

$$HV = \frac{2F \times \sin\frac{136°}{2}}{g \times d^2} \tag{14}$$

Avec HV = dureté Vickers
F = force appliquée (N)
d = moyenne des deux diagonales de l'empreinte (mm)
g = accélération terrestre ($m.s^{-2}$) (9,80665 $m.s^{-2}$)

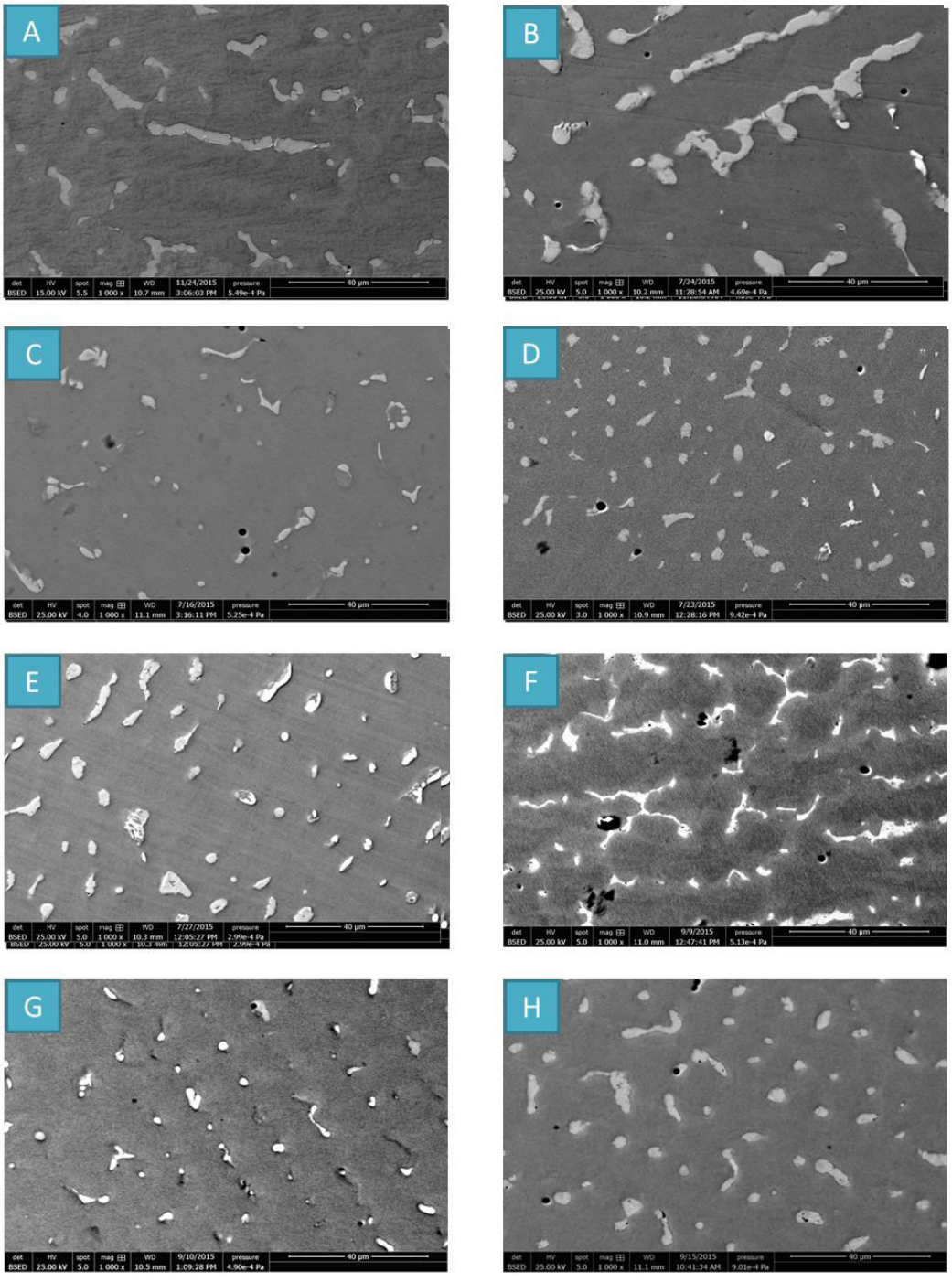
VI.1.2.C Nano-indentation instrumentée. Principe

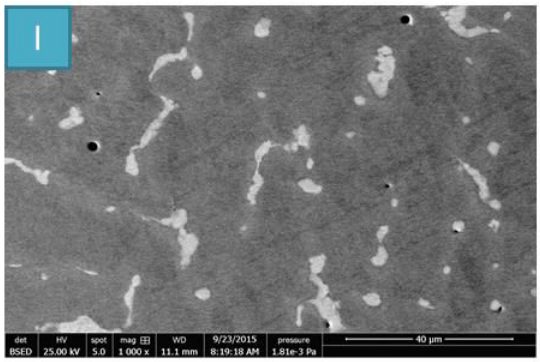
Les essais de duretés classiques procurent un résultat après décharge, mais ignorent ce qui se passe durant la mise en charge et la décharge. L'indentation instrumentée consiste à imposer, selon un trajet de chargement prédéfini et contrôlé, le déplacement d'une pointe de Berkovich, communément appelée indenteur, dans le matériau à tester. On a ainsi accès à des données plus riches permettant d'estimer par exemple le module d'élasticité. Durant le test d'indentation instrumentée, un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont continuellement mesurés lors d'une phase de charge et de décharge. Le résultat est une courbe charge/déplacement, également appelée courbe d'indentation. La force F nécessaire pour indenter le matériau est appliquée sur l'indenteur par l'intermédiaire d'une bobine magnétique permettant de connaître la valeur de la force par la mesure du courant circulant dans la bobine. Le déplacement h de l'indenteur est mesuré avec un capteur capacitatif.

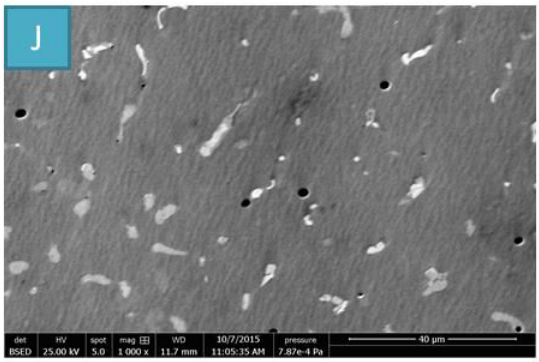
VI.1.3 Chapitre 3. Caractérisation de l'alliage Co-Cr (Colado CC®)

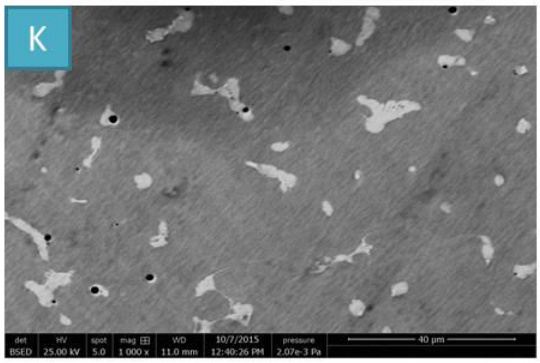
VI.1.3.A Caractérisation microstructurale

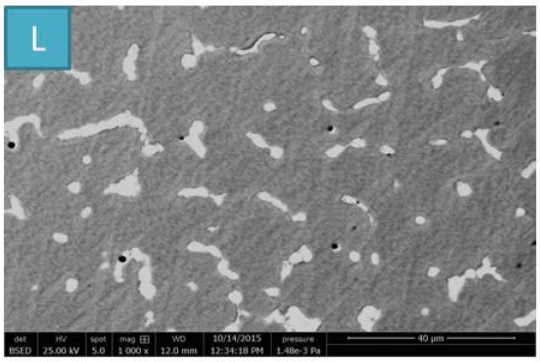
VI.1.3.A.a Images comparatives obtenues au MEB en mode BSE

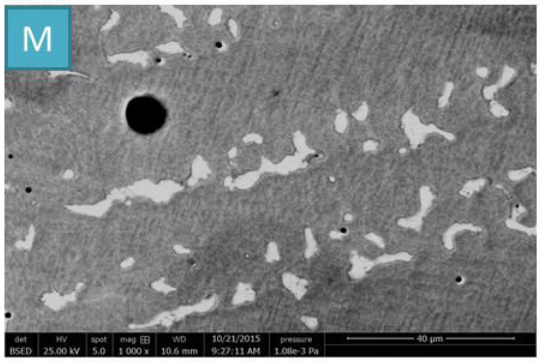


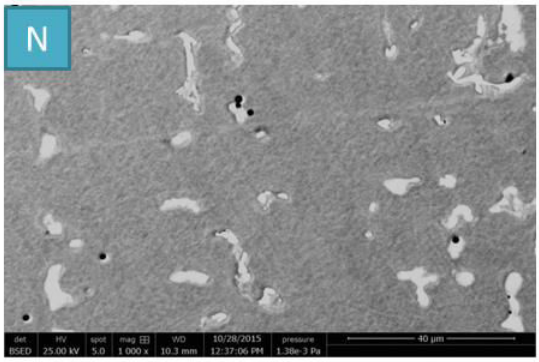

I
det HV spot mag WD 9/23/2015 pressure
BSED 25.00 kV 5.0 1 000 x 11.1 mm 8:19:18 AM 1.81e-3 Pa
40 µm

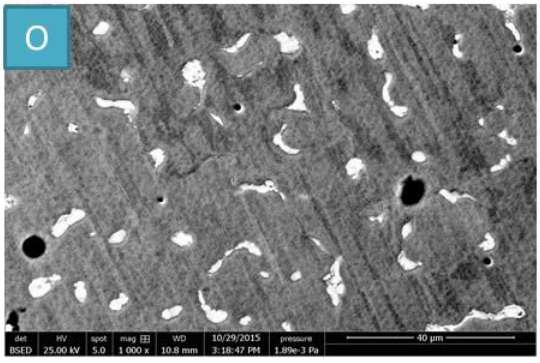

J
det HV spot mag WD 10/7/2015 pressure
BSED 25.00 kV 5.0 1 000 x 11.7 mm 11:05:35 AM 7.87e-4 Pa
40 µm


K
det HV spot mag WD 10/7/2015 pressure
BSED 25.00 kV 5.0 1 000 x 11.0 mm 12:40:26 PM 2.07e-3 Pa
40 µm

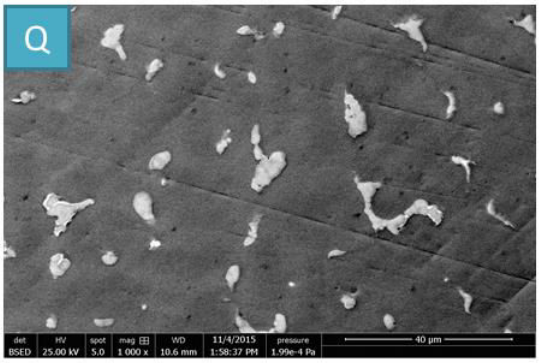

L
det HV spot mag WD 10/14/2015 pressure
BSED 25.00 kV 5.0 1 000 x 12.0 mm 12:34:18 PM 1.48e-3 Pa
40 µm


M
det HV spot mag WD 10/21/2015 pressure
BSED 25.00 kV 5.0 1 000 x 10.6 mm 9:27:11 AM 1.08e-3 Pa
40 µm


N
det HV spot mag WD 10/28/2015 pressure
BSED 25.00 kV 5.0 1 000 x 10.3 mm 12:37:06 PM 1.38e-3 Pa
40 µm


O
det HV spot mag WD 10/29/2015 pressure
BSED 25.00 kV 5.0 1 000 x 10.8 mm 3:18:47 PM 1.89e-3 Pa
40 µm

P
det HV spot mag WD 11/5/2015 pressure
BSED 25.00 kV 5.0 1 000 x 10.5 mm 3:17:18 PM 2.54e-3 Pa
40 µm



Légende	Nom de l'échantillon
A	$(CoCr)_0^1$
B	$(CoCr)_{25}^2$
C	$(CoCr)_{50}^2$
D	$(CoCr)_{75}^2$
E	$(CoCr)_{100}^2$
F	$(CoCr)_{25}^3$
G	$(CoCr)_{50}^3$
H	$(CoCr)_{75}^3$
I	$(CoCr)_{100}^3$
J	$(CoCr)_{25}^4$
K	$(CoCr)_{50}^4$
L	$(CoCr)_{75}^4$
M	$(CoCr)_{100}^4$
N	$(CoCr)_{25}^5$
O	$(CoCr)_{50}^5$
P	$(CoCr)_{75}^5$
Q	$(CoCr)_{100}^5$

VI.1.3.A.b Taille de grains moyenne des échantillons d'alliage Ni-Cr

	Taille moyenne des grains (µm)	écart type
$(CoCr)_0^1$	1989,105	474,735
$(CoCr)_{25}^2$	2014,735	289,7675
$(CoCr)_{50}^2$	1911,035	417,3475
$(CoCr)_{75}^2$	2094,225	280,0375
$(CoCr)_{100}^2$	1932,2	372,5
$(CoCr)_{25}^3$	2055,33	204,985
$(CoCr)_{50}^3$	1985,525	181,875

$(CoCr)_{75}^{3}$	1822,275	184,5375
$(CoCr)_{100}^{3}$	1880,725	352,975
$(CoCr)_{25}^{4}$	1810,325	188,9125
$(CoCr)_{50}^{4}$	1950,2525	97,02625
$(CoCr)_{75}^{4}$	2071,95	257,125
$(CoCr)_{100}^{4}$	1954,9	295,1
$(CoCr)_{25}^{5}$	1914,275	222,3875
$(CoCr)_{50}^{5}$	2126,45	461,75
$(CoCr)_{75}^{5}$	2065,25	460,475
$(CoCr)_{100}^{5}$	1877,25	175,975

VI.1.3.A.c Fractions surfaciques moyennes des phases secondaires des échantillons de l'alliage Co-Cr

	Taux de phases secondaires (%)	Écart type
$(CoCr)_{0}^{1}$	12,55	0,375
$(CoCr)_{25}^{2}$	12,175	0,4125
$(CoCr)_{50}^{2}$	12,075	0,225
$(CoCr)_{75}^{2}$	12,225	0,775
$(CoCr)_{100}^{2}$	12,2	0,55
$(CoCr)_{25}^{3}$	12,2	0,45
$(CoCr)_{50}^{3}$	12,075	0,675
$(CoCr)_{75}^{3}$	12,025	0,625
$(CoCr)_{100}^{3}$	11,7	0,2
$(CoCr)_{25}^{4}$	12,275	0,575
$(CoCr)_{50}^{4}$	11,775	0,5625
$(CoCr)_{75}^{4}$	11,85	0,55
$(CoCr)_{100}^{4}$	11,925	0,525
$(CoCr)_{25}^{5}$	11,975	0,475
$(CoCr)_{50}^{5}$	12,45	0,7
$(CoCr)_{75}^{5}$	12,35	0,475
$(CoCr)_{100}^{5}$	12,375	0,3375

VI.1.3.A.d Espacements interdendritiques primaires

	Espacement interdendritique primaire (µm)	Écart type
$(CoCr)_{0}^{1}$	27	7
$(CoCr)_{25}^{2}$	25	6
$(CoCr)_{50}^{2}$	28	5
$(CoCr)_{75}^{2}$	31	8
$(CoCr)_{100}^{2}$	24	6
$(CoCr)_{25}^{3}$	26	5

$(CoCr)^3_{50}$	23	7
$(CoCr)^3_{75}$	25	5
$(CoCr)^3_{100}$	27	6
$(CoCr)^4_{25}$	26	4
$(CoCr)^4_{50}$	24	7
$(CoCr)^4_{75}$	30	6
$(CoCr)^4_{100}$	25	5
$(CoCr)^5_{25}$	28	7
$(CoCr)^5_{50}$	31	4
$(CoCr)^5_{75}$	27	6
$(CoCr)^5_{100}$	29	8

VI.1.3.A.e Espacements interdendritiques secondaires

	Espacement interdendritique secondaire (µm)	Écart type
$(CoCr)^1_0$	11,09090909	3,75562021
$(CoCr)^2_{25}$	9,868421053	2,48538012
$(CoCr)^2_{50}$	10,96491228	1,66666667
$(CoCr)^2_{75}$	8,805555556	1,53240741
$(CoCr)^2_{100}$	10,62849622	2,2156857
$(CoCr)^3_{25}$	9,215479856	1,98564125
$(CoCr)^3_{50}$	11,03125975	2,1254869
$(CoCr)^3_{75}$	10,21596875	2,98562949
$(CoCr)^3_{100}$	9,98531159	1,73240741
$(CoCr)^4_{25}$	10,31895175	1,94652891
$(CoCr)^4_{50}$	10,98563146	2,84569132
$(CoCr)^4_{75}$	9,947856125	2,79463525
$(CoCr)^4_{100}$	8,79562458	2,71653549
$(CoCr)^5_{25}$	8,974155815	3,21549635
$(CoCr)^5_{50}$	9,4256398	2,89568487
$(CoCr)^5_{75}$	10,32569875	2,79468325
$(CoCr)^5_{100}$	10,61403509	2,85899935

VI.1.3.A.f Taux de porosités moyens des échantillons d'alliage Co-Cr

	Taux de porosités moyen (%)	Écart type
$(CoCr)^1_0$	0,03	0,002
$(CoCr)^2_{25}$	0,04	0,002
$(CoCr)^2_{50}$	0,06	0,003
$(CoCr)^2_{75}$	0,07	0,004
$(CoCr)^2_{100}$	0,09	0,006
$(CoCr)^3_{25}$	0,05	0,001

$(CoCr)_{50}^{3}$	0,06	0,003
$(CoCr)_{75}^{3}$	0,09	0,002
$(CoCr)_{100}^{3}$	0,12	0,001
$(CoCr)_{25}^{4}$	0,06	0,005
$(CoCr)_{50}^{4}$	0,07	0,001
$(CoCr)_{75}^{4}$	0,10	0,003
$(CoCr)_{100}^{4}$	0,21	0,003
$(CoCr)_{25}^{5}$	0,06	0,005
$(CoCr)_{50}^{5}$	0,07	0,003
$(CoCr)_{75}^{5}$	0,11	0,001
$(CoCr)_{100}^{5}$	0,63	0,001

VI.1.3.A.g Diamètres moyens des porosités des échantillons d'alliage Co-Cr

	Diamètre des porosités (µm)	écart type
$(CoCr)_{0}^{1}$	1,3	0,2
$(CoCr)_{25}^{2}$	1,4	0,1
$(CoCr)_{50}^{2}$	1,5	0,2
$(CoCr)_{75}^{2}$	1,4	0,3
$(CoCr)_{100}^{2}$	1,3	0,2
$(CoCr)_{25}^{3}$	1,2	0,3
$(CoCr)_{50}^{3}$	1,1	0,3
$(CoCr)_{75}^{3}$	1,5	0,2
$(CoCr)_{100}^{3}$	1,4	0,1
$(CoCr)_{25}^{4}$	1,6	0,4
$(CoCr)_{50}^{4}$	1,6	0,3
$(CoCr)_{75}^{4}$	1,4	0,2
$(CoCr)_{100}^{4}$	1,4	0,3
$(CoCr)_{25}^{5}$	1,4	0,3
$(CoCr)_{50}^{5}$	1,3	0,2
$(CoCr)_{75}^{5}$	1,2	0,4
$(CoCr)_{100}^{5}$	1,5	0,3

VI.1.3.B Caractérisation chimique

VI.1.3.B.a Pointés EDX dans l'alliage base cobalt brut de coulée (% massique).

Colado CC (%massique)	Co	Cr	Mo	W	Ga	Fe
Matrice	63,5	25,3	3,9	4,1	2,9	0,3

Phase secondaire	46,7	26,4	14,4	10,4	1,9	0,2

VI.1.3.B.b Cartographies réalisées pour les échantillons Co-Cr

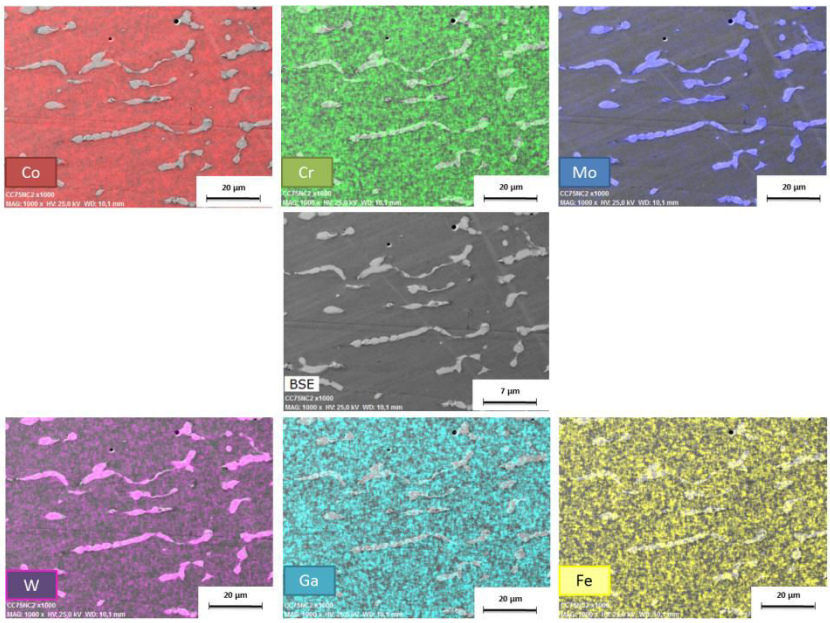


Figure VI-2. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{25}^{2}$.

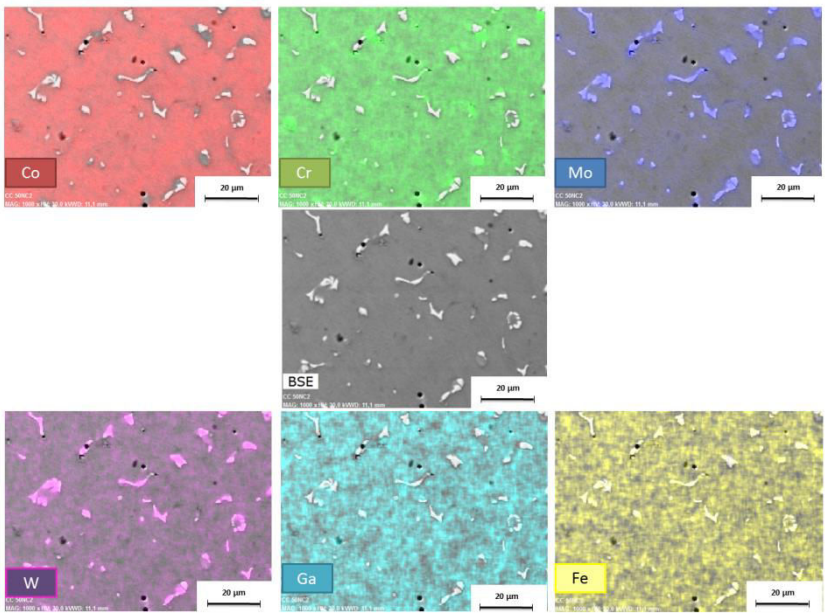


Figure VI-3. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{50}^{2}$.

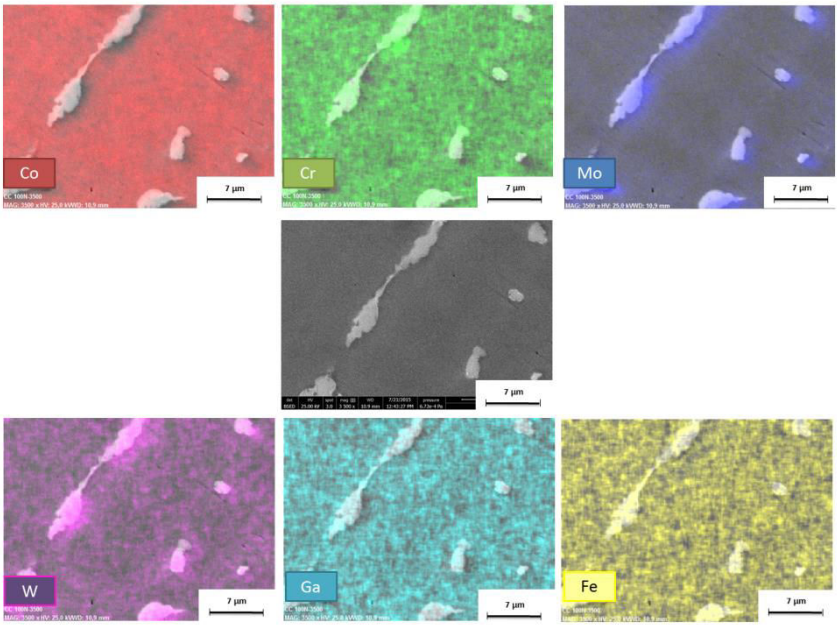


Figure VI-4. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr^2_{75}$.

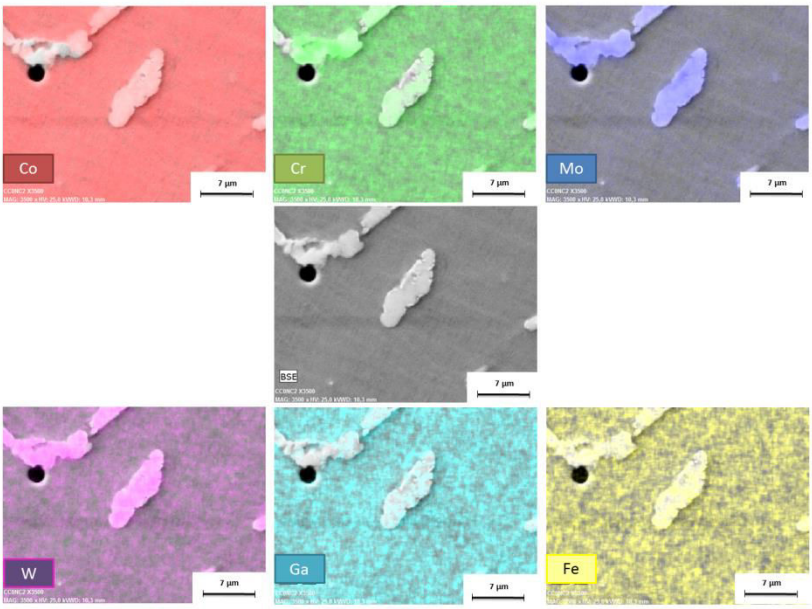


Figure VI-5. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr^2_{100}$.

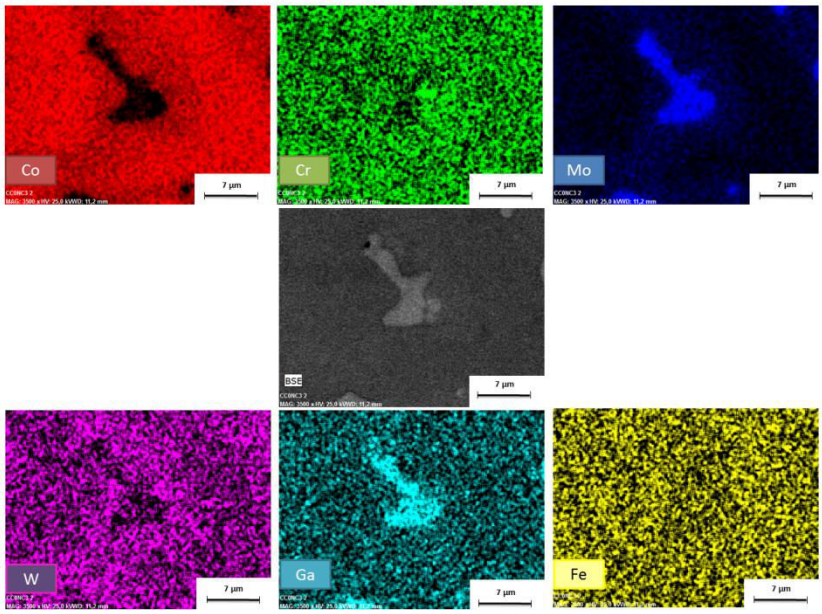


Figure VI-6. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{50}^{3}$.

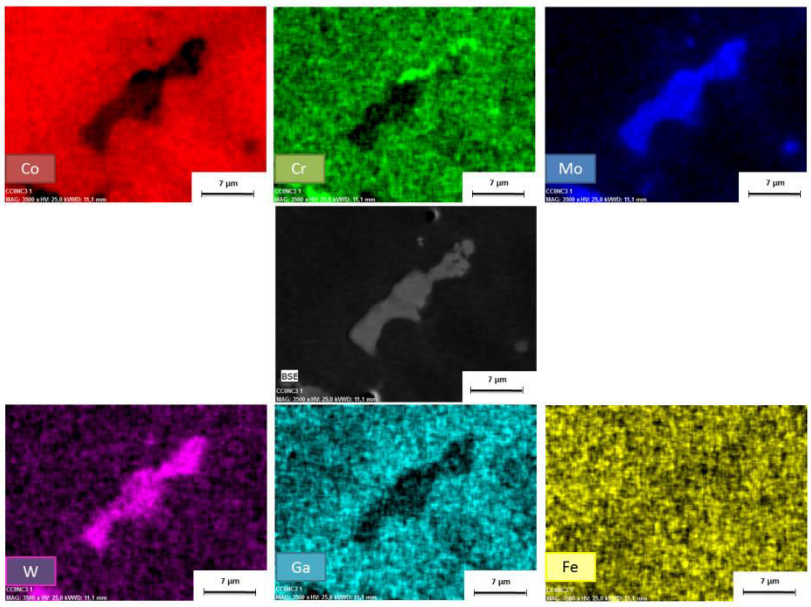


Figure VI-7. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{100}^{3}$.

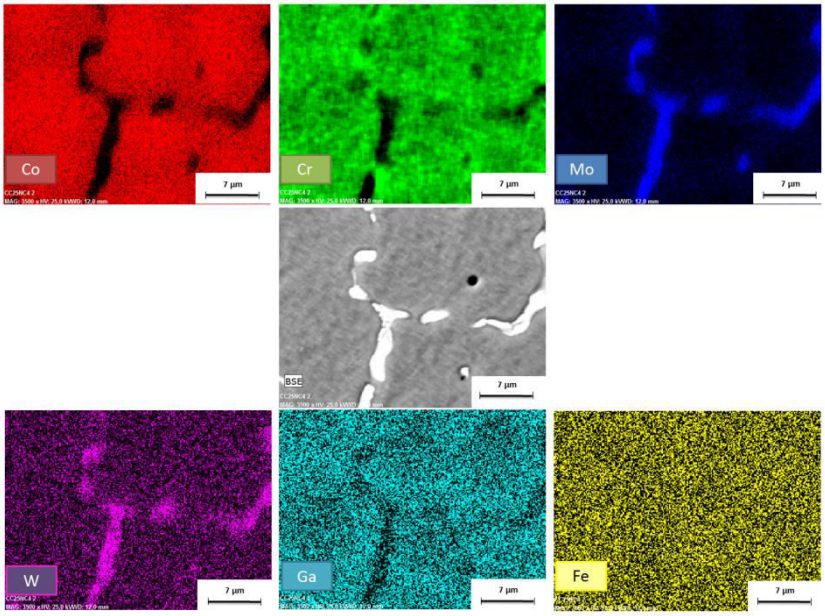


Figure VI-8. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{75}^{4}$.

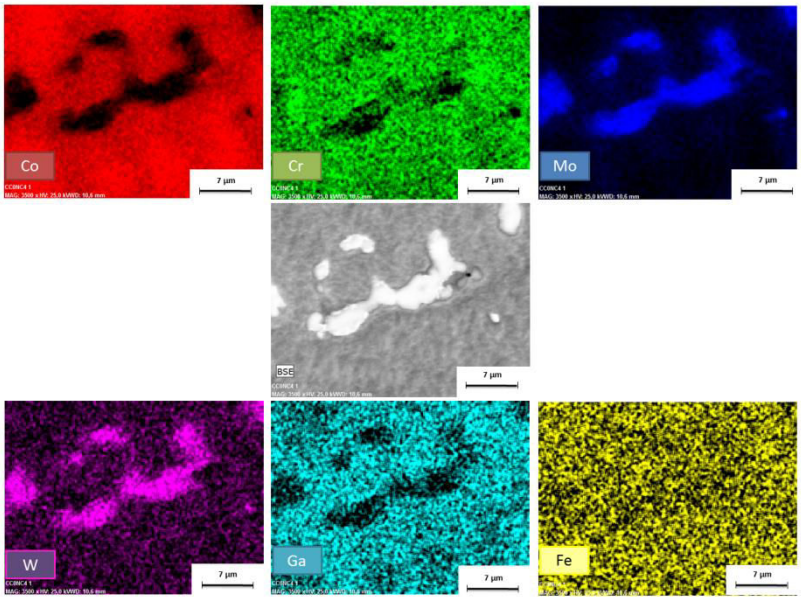


Figure VI-9. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{100}^{4}$.

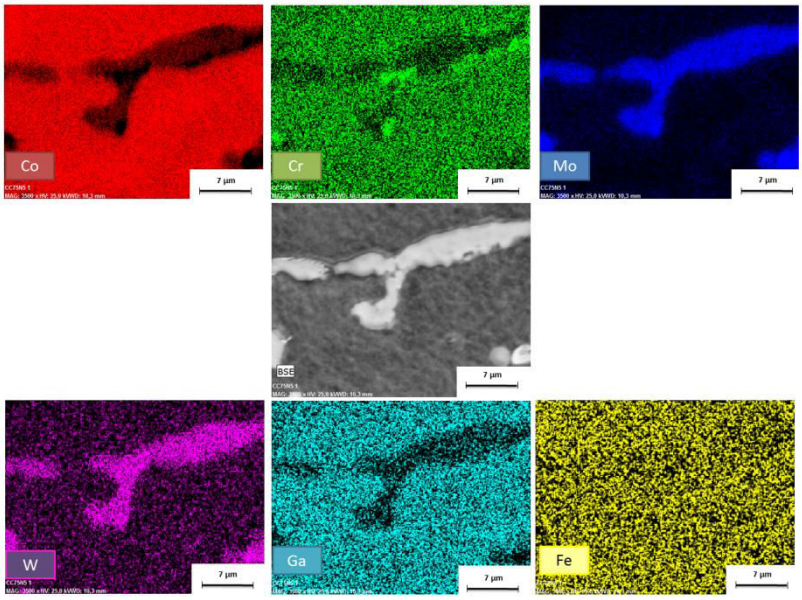


Figure VI-10. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{25}^{5}$.

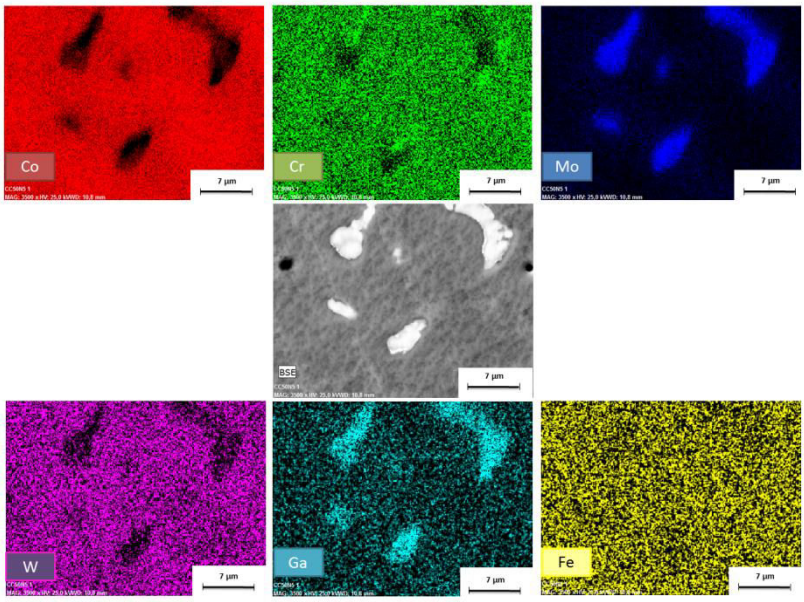


Figure VI-11. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{50}^{5}$.

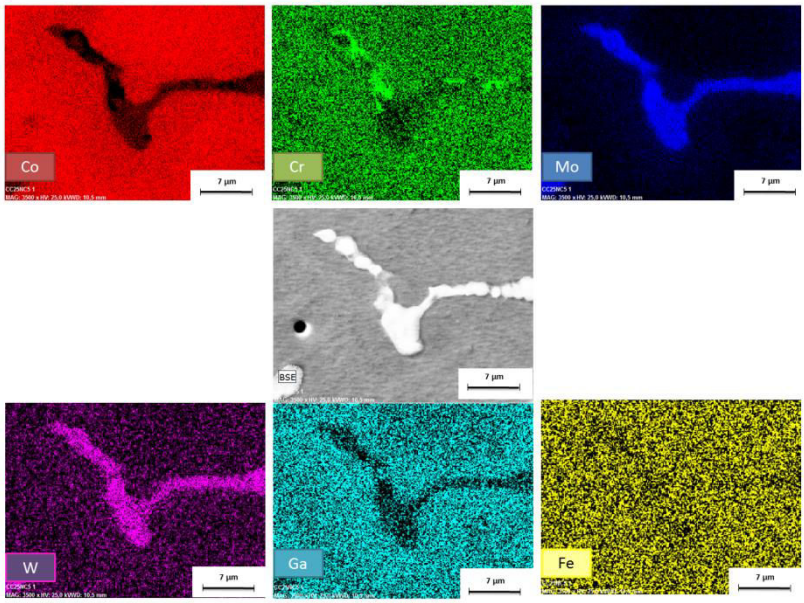


Figure VI-12. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{75}^{5}$.

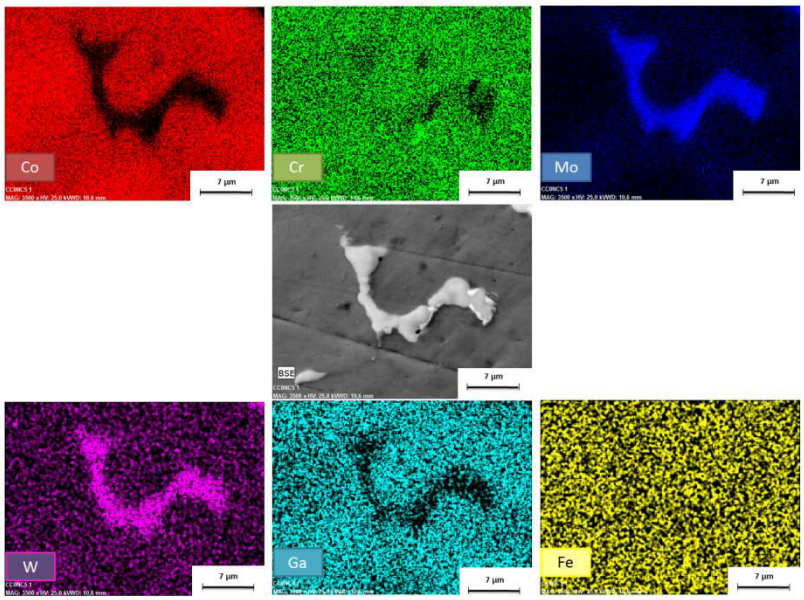


Figure VI-13. Cartographies obtenues pour l'échantillon $CoCr_{100}^{5}$.

VI.1.3.B.c Pointés EDX dans la matrice de l'alliage Co-Cr

Colado CC (% massique)	Co	Cr	Mo	W	Ga	Fe
$(CoCr)_0^1$	63,5	25,3	3,9	4,1	2,9	0,3
$(CoCr)_{25}^2$	62,6	25,8	3,8	4,2	3,2	0,4
$(CoCr)_{50}^2$	63,1	25,1	4,1	4,1	3,2	0,4
$(CoCr)_{75}^2$	63,3	24,5	4	4,5	3,3	0,4
$(CoCr)_{100}^2$	63,2	24,1	4,1	4,3	3,9	0,4
$(CoCr)_{25}^3$	63,7	24,6	3,9	4,4	3,1	0,3
$(CoCr)_{50}^3$	63,7	24,2	4	4,5	3,3	0,3
$(CoCr)_{75}^3$	63,8	23,7	4,2	4,6	3,4	0,3
$(CoCr)_{100}^3$	62,1	24,5	4,3	4,5	4,3	0,3
$(CoCr)_{25}^4$	64,2	23,5	3,9	4,6	3,5	0,3
$(CoCr)_{50}^4$	63,8	23,8	4	4,7	3,4	0,3
$(CoCr)_{75}^4$	62,5	25	4,3	4,2	3,6	0,4
$(CoCr)_{100}^4$	61,9	25,2	4,7	4,2	3,7	0,3
$(CoCr)_{25}^5$	62,1	25	4,4	4,4	3,7	0,4
$(CoCr)_{50}^5$	61,4	26	4,2	4,3	3,8	0,3
$(CoCr)_{75}^5$	63,2	24,4	3,8	4,5	3,7	0,4
$(CoCr)_{100}^5$	62	24,9	4,4	4,6	3,7	0,4

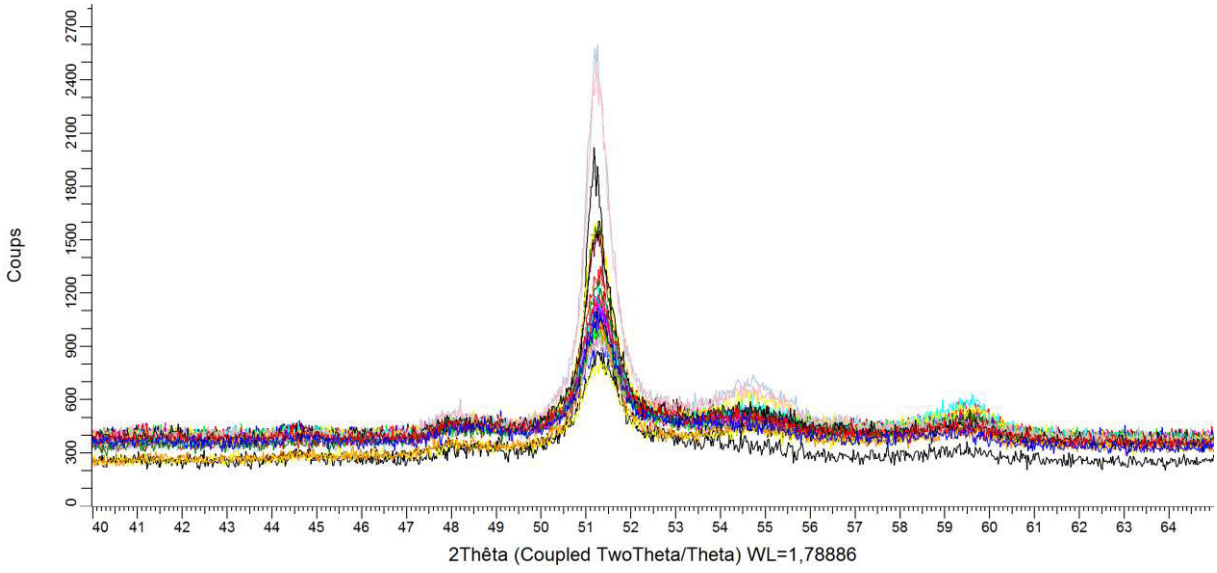
VI.1.3.B.d Pointés EDX dans les phases secondaires de l'alliage Co-Cr

Colado CC (% massique)	Co	Cr	Mo	W	Ga	Fe
$(CoCr)_0^1$	46,7	26,4	14,4	10,4	1,9	0,2
$(CoCr)_{25}^2$	47,4	25,4	14,9	10,3	1,7	0,3
$(CoCr)_{50}^2$	48,9	25,2	14,9	9,4	1,4	0,2

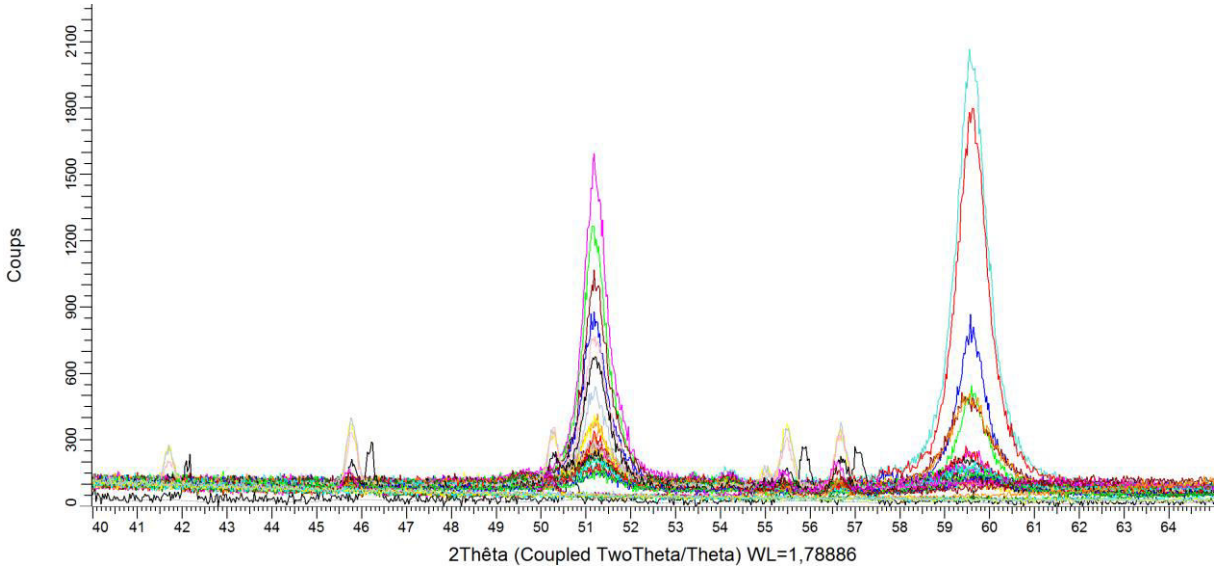
$(CoCr)_{75}^{2}$	47,9	26,5	14,9	8,5	1,9	0,3
$(CoCr)_{100}^{2}$	48,4	26,8	14,4	8,6	1,6	0,2
$(CoCr)_{25}^{3}$	48,2	26,3	15,1	7,9	2,3	0,2
$(CoCr)_{50}^{3}$	48,4	25,7	13,3	10,1	2,3	0,2
$(CoCr)_{75}^{3}$	47,7	26,3	14,8	9,1	1,8	0,3
$(CoCr)_{100}^{3}$	48	25,7	14	9,7	2,4	0,2
$(CoCr)_{25}^{4}$	47,9	25,4	14,5	9,8	2,2	0,2
$(CoCr)_{50}^{4}$	46	25,7	16	10	2	0,3
$(CoCr)_{75}^{4}$	47	25,7	15,7	8,7	2,7	0,2
$(CoCr)_{100}^{4}$	46,8	25,7	16,1	9	2,2	0,2
$(CoCr)_{25}^{5}$	48,8	25,6	14	9,1	2,3	0,2
$(CoCr)_{50}^{5}$	46,7	27,2	15,1	8,6	2,2	0,2
$(CoCr)_{75}^{5}$	48,8	25,8	13,7	9,1	2,3	0,3
$(CoCr)_{100}^{5}$	48,1	25,8	14,4	9,3	2,2	0,2

VI.1.3.C Diffraction des rayons X

VI.1.3.C.a Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé deux fois

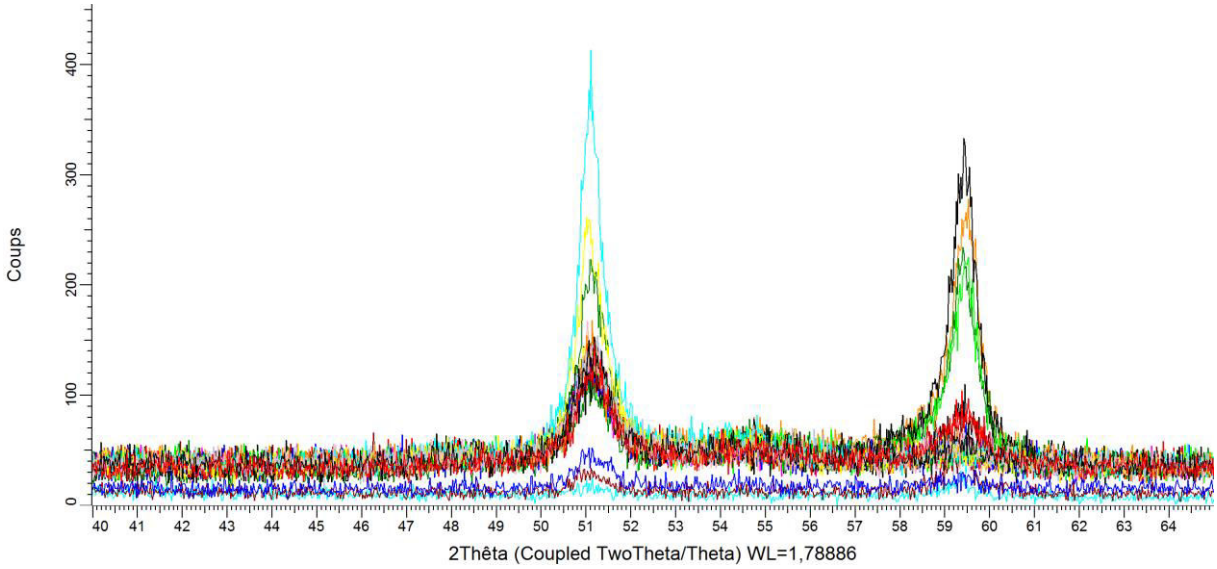


VI.1.3.C.b Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé trois fois

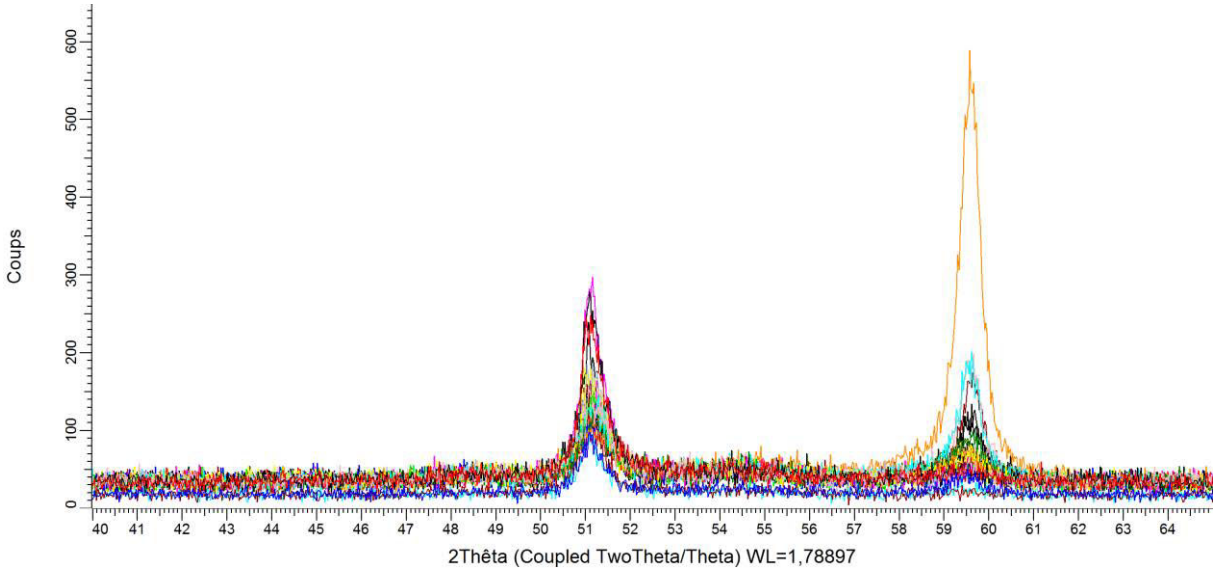


Les pics supplémentaires observés par rapport aux autres échantillons correspondent à la diffraction de la pâte à modeler servant de support à l'échantillon lors de l'essai.

VI.1.3.C.c Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé quatre fois



VI.1.3.C.d Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé cinq fois



VI.1.3.D Dureté

Valeurs des moyennes de dureté pour l'alliage Co-Cr (en Vickers), et leurs écarts types, notés σ.

	HV1	σ HV1	HV3	σ HV3	HV10	σ HV10
$(CoCr)_0^1$	375,2	9,6	365,7	7,6	340,5	7,8
$(CoCr)_{100}^2$	365,8	4,1	356,8	5,1	322,2	9,2
$(CoCr)_{100}^3$	359,7	8,1	349,7	6,1	323,2	5,7
$(CoCr)_{100}^4$	342,7	6,7	332,7	8,7	312,8	6,3
$(CoCr)_{100}^5$	331,8	4,3	328,8	8,3	316,2	6,5
$(CoCr)_{75}^2$	369,1	7,1	360,8	7,1	329,1	6,5
$(CoCr)_{75}^3$	368	7,3	359	7,3	329	10,1
$(CoCr)_{75}^4$	365	3,2	358,9	3,2	328	10,3
$(CoCr)_{75}^5$	364	4,3	354,3	4,3	324	6,0
$(CoCr)_{50}^2$	368	5,8	353,8	7,8	335,8	9,3
$(CoCr)_{50}^3$	371	8,4	349,8	9,4	305,5	20,0
$(CoCr)_{50}^4$	365	11,2	351,7	10,2	309,8	18,0
$(CoCr)_{50}^5$	370	4,2	350,1	7,2	321,3	11,1
$(CoCr)_{25}^2$	370	10,0	360,7	6,0	331,6	7,8
$(CoCr)_{25}^3$	361	4,0	359,7	6,1	320	13,4
$(CoCr)_{25}^4$	359	6,0	344,9	10,2	314	13,3
$(CoCr)_{25}^5$	342	7,0	330,4	8,9	310	8,2

VI.1.3.E Nano-indentation

VI.1.3.E.a Valeurs moyennes des modules d'élasticité pour l'alliage Co-Cr et leurs écart types

	E (GPa)	Écart type
$(CoCr)_0^1$	198	19
$(CoCr)_{100}^2$	195	8
$(CoCr)_{100}^3$	189	7
$(CoCr)_{100}^4$	177	7
$(CoCr)_{100}^5$	171	7
$(CoCr)_{75}^2$	192	8
$(CoCr)_{75}^3$	189	5
$(CoCr)_{75}^4$	185	11
$(CoCr)_{75}^5$	172	8
$(CoCr)_{50}^2$	191	9
$(CoCr)_{50}^3$	189	6
$(CoCr)_{50}^4$	185	3
$(CoCr)_{50}^5$	186	7
$(CoCr)_{25}^2$	198	7
$(CoCr)_{25}^3$	196	7
$(CoCr)_{25}^4$	196	12
$(CoCr)_{25}^5$	195	8

VI.1.3.E.b Valeurs des moyennes de dureté d'indentation pour l'alliage Co-Cr, et leurs écarts types

	Valeur de dureté d'indentation	Écart type
$(CoCr)_0^1$	1,98	0,25
$(CoCr)_{100}^2$	1,62	0,16
$(CoCr)_{100}^3$	1,66	0,22
$(CoCr)_{100}^4$	1,51	0,25
$(CoCr)_{100}^5$	1,66	0,27
$(CoCr)_{75}^2$	2,11	0,17
$(CoCr)_{75}^3$	2,05	0,31
$(CoCr)_{75}^4$	1,86	0,26
$(CoCr)_{75}^5$	2,1	0,24
$(CoCr)_{50}^2$	1,69	0,22
$(CoCr)_{50}^3$	1,71	0,18
$(CoCr)_{50}^4$	2,14	0,32
$(CoCr)_{50}^5$	2,04	0,3

$(CoCr)^{2}_{25}$	2,09	0,27
$(CoCr)^{3}_{25}$	1,7	0,18
$(CoCr)^{4}_{25}$	1,82	0,19
$(CoCr)^{5}_{25}$	2,04	0,16

VI.1.4 Chapitre 4. Caractérisation de l'alliage Ni-Cr (Colado NC®)

VI.1.4.A Caractérisation microstructurale

VI.1.4.A.a Taille de grains moyenne des échantillons d'alliage Ni-Cr

	Taille des grains moyenne (µm)	Écart type
$(Ni\text{-}Cr)^{1}_{100}$	2056,6	329,95
$(Ni\text{-}Cr)^{2}_{25}$	1761,225	342,8125
$(Ni\text{-}Cr)^{2}_{50}$	1674,84	243,82
$(Ni\text{-}Cr)^{2}_{75}$	1802,775	375,1375
$(Ni\text{-}Cr)^{2}_{100}$	2062,675	225,2625
$(Ni\text{-}Cr)^{3}_{25}$	1942,7	78,25
$(Ni\text{-}Cr)^{3}_{50}$	2073,3	369,45
$(Ni\text{-}Cr)^{3}_{75}$	1868,85	218,175
$(Ni\text{-}Cr)^{3}_{100}$	1652,5125	452,1125
$(Ni\text{-}Cr)^{4}_{25}$	1873,355	318,4275
$(Ni\text{-}Cr)^{4}_{50}$	2101,925	165,0875
$(Ni\text{-}Cr)^{4}_{75}$	1889,625	259,525
$(Ni\text{-}Cr)^{4}_{100}$	2100,625	204,025
$(Ni\text{-}Cr)^{5}_{25}$	1845,625	205,0625
$(Ni\text{-}Cr)^{5}_{50}$	1873,55	125,8
$(Ni\text{-}Cr)^{5}_{75}$	1899	263,25
$(Ni\text{-}Cr)^{5}_{100}$	1769,975	274,325

VI.1.4.A.b Taux de phases secondaires moyens pour les échantillons de l'alliage Ni-Cr

	Taux de phases secondaires (%)	Écart type
$(NiCr)^{1}_{0}$	5,1	0,15
$(NiCr)^{2}_{25}$	5,275	0,425
$(NiCr)^{2}_{50}$	5,05	0,5
$(NiCr)^{2}_{75}$	5,15	0,8

$(NiCr)_{100}^{2}$	4,875	0,475
$(NiCr)_{25}^{3}$	4,85	0,525
$(NiCr)_{50}^{3}$	5,175	0,225
$(NiCr)_{75}^{3}$	5,075	0,3625
$(NiCr)_{100}^{3}$	5,1	0,9
$(NiCr)_{25}^{4}$	5,125	0,575
$(NiCr)_{50}^{4}$	4,925	0,425
$(NiCr)_{75}^{4}$	5,2	0,05
$(NiCr)_{100}^{4}$	5,1	0,525
$(NiCr)_{25}^{5}$	5,075	0,4875
$(NiCr)_{50}^{5}$	5,125	0,675
$(NiCr)_{75}^{5}$	5	0,7
$(NiCr)_{100}^{5}$	5,45	0,85

VI.1.4.A.c Espacements interdendritiques primaires de l'alliage Ni-Cr

	Espacement interdendritique primaire (µm)	Écart type
$(NiCr)_{0}^{1}$	10,79545455	3
$(NiCr)_{25}^{2}$	8,1236584	2
$(NiCr)_{50}^{2}$	9,21524817	1
$(NiCr)_{75}^{2}$	10,22398451	3
$(NiCr)_{100}^{2}$	8,956324587	4
$(NiCr)_{25}^{3}$	9,213514781	3
$(NiCr)_{50}^{3}$	10,2365894	2
$(NiCr)_{75}^{3}$	9,213548541	4
$(NiCr)_{100}^{3}$	10,2365894	2
$(NiCr)_{25}^{4}$	9,98798754	3
$(NiCr)_{50}^{4}$	8,32569784	2
$(NiCr)_{75}^{4}$	8,263658971	3
$(NiCr)_{100}^{4}$	8,968547984	3
$(NiCr)_{25}^{5}$	10,012365	2
$(NiCr)_{50}^{5}$	9,021358425	3
$(NiCr)_{75}^{5}$	10,02365871	3
$(NiCr)_{100}^{5}$	9,213058704	4

VI.1.4.A.d Espacements interdendritiques secondaires de l'alliage Ni-Cr

	Espacement interdendritique secondaire (µm)	Écart type
$(NiCr)_0^1$	26	4
$(NiCr)_{25}^2$	24	6
$(NiCr)_{50}^2$	27	5
$(NiCr)_{75}^2$	28	6
$(NiCr)_{100}^2$	23	4
$(NiCr)_{25}^3$	26	7
$(NiCr)_{50}^3$	23	6
$(NiCr)_{75}^3$	26	5
$(NiCr)_{100}^3$	27	6
$(NiCr)_{25}^4$	23	4
$(NiCr)_{50}^4$	22	7
$(NiCr)_{75}^4$	25	6
$(NiCr)_{100}^4$	25	5
$(NiCr)_{25}^5$	24	7
$(NiCr)_{50}^5$	29	4
$(NiCr)_{75}^5$	28	6
$(NiCr)_{100}^5$	27	8

VI.1.4.A.e Taux de porosités moyens des échantillons d'alliage Ni-Cr

	Taux de porosités moyen (%)	Écart type
$(NiCr)_0^1$	0,03	0,002
$(NiCr)_{25}^2$	0,04	0,002
$(NiCr)_{50}^2$	0,10	0,003
$(NiCr)_{75}^2$	0,14	0,004
$(NiCr)_{100}^2$	0,13	0,006
$(NiCr)_{25}^3$	0,17	0,001
$(NiCr)_{50}^3$	0,11	0,003
$(NiCr)_{75}^3$	0,15	0,002
$(NiCr)_{100}^3$	0,14	0,001
$(NiCr)_{25}^4$	0,14	0,005
$(NiCr)_{50}^4$	0,10	0,001
$(NiCr)_{75}^4$	0,27	0,003
$(NiCr)_{100}^4$	0,27	0,003
$(NiCr)_{25}^5$	0,17	0,005
$(NiCr)_{50}^5$	0,13	0,003
$(NiCr)_{75}^5$	0,41	0,001
$(NiCr)_{100}^5$	0,69	0,001

VI.1.4.A.f Diamètres moyens des porosités des échantillons d'alliage Ni-Cr

	Diamètre des porosités (µm)	Écart type
$(NiCr)_0^1$	1,5	0,2
$(NiCr)_{25}^2$	1,6	0,1
$(NiCr)_{50}^2$	1,4	0,2
$(NiCr)_{75}^2$	1,5	0,3
$(NiCr)_{100}^2$	1,4	0,2
$(NiCr)_{25}^3$	1,6	0,3
$(NiCr)_{50}^3$	1,6	0,3
$(NiCr)_{75}^3$	1,7	0,2
$(NiCr)_{100}^3$	1,4	0,1
$(NiCr)_{25}^4$	1,6	0,4
$(NiCr)_{50}^4$	1,7	0,3
$(NiCr)_{75}^4$	1,8	0,2
$(NiCr)_{100}^4$	1,3	0,3
$(NiCr)_{25}^5$	1,4	0,3
$(NiCr)_{50}^5$	1,2	0,2
$(NiCr)_{75}^5$	1,5	0,4
$(NiCr)_{100}^5$	1,6	0,3

VI.1.4.B Caractérisation chimique des échantillons d'alliage Ni-Cr

VI.1.4.B.a Pointés EDX dans l'alliage base nickel brut de coulée (% massique) et leurs écart types notés σ.

	Ni	σSi	Cr	σCr	Si	σSi	Mo	σMo	Al	σAl	W	σW
Matrice	73	4	19	3	6	1	3	1,5	1	1	2	0,5
Précipité sombre	38	2	28	3,1	7	1	9	0,5	0,5	3	16	0,8
Précipité clair	69	3	24	1	2	1	1	1	1	1	5	1

VI.1.4.B.b Évolution des moyennes des pointés EDX des échantillons base nickel (composition globale).

Colado NC (%massique)	Ni	Cr	W	Al	Si	Mo
$(NiCr)_0^1$	69	24,00	4,60	1,20	1,90	1,00
$(NiCr)_{25}^2$	70	23,00	5,60	1,00	1,80	0,90
$(NiCr)_{50}^2$	69	21,00	5,30	1,00	1,40	0,50
$(NiCr)_{75}^2$	71	20,00	4,70	1,00	1,20	1,00

$(NiCr)^{2}_{100}$	71	24,00	5,10	1,00	1,50	0,40
$(NiCr)^{3}_{25}$	68	25,00	6,80	1,00	1,60	1,00
$(NiCr)^{3}_{50}$	69	23,00	4,40	1,20	2,90	1,00
$(NiCr)^{3}_{75}$	69	20,00	5,77	0,33	3,20	0,88
$(NiCr)^{3}_{100}$	67	24,00	6,45	1,12	1,34	1,00
$(NiCr)^{4}_{25}$	69	26,00	4,10	1,03	1,48	0,54
$(NiCr)^{4}_{50}$	69	25,00	5,70	1,20	2,80	0,70
$(NiCr)^{4}_{75}$	67	23,00	7,04	1,07	2,58	1,07
$(NiCr)^{4}_{100}$	70	27,00	6,80	0,70	1,90	1,00
$(NiCr)^{5}_{25}$	68	24,00	6,10	1,10	2,10	1,00
$(NiCr)^{5}_{50}$	68	25,00	6,64	1,14	2,74	1,18
$(NiCr)^{5}_{75}$	69	22,00	6,17	0,42	3,11	1,36
$(NiCr)^{5}_{100}$	71	24,00	5,60	0,20	2,80	1,10

VI.1.4.B.c Évolution des moyennes des pointés EDX dans la matrice des échantillons base nickel.

Colado NC (%massique)	Ni	Cr	W	Al	Si	Mo
$(NiCr)^{1}_{0}$	67,00	23,00	6,00	2,20	2,50	1,10
$(NiCr)^{2}_{25}$	67,00	22,90	5,80	1,00	1,80	0,90
$(NiCr)^{2}_{50}$	65,00	22,30	4,40	1,00	2,40	0,50
$(NiCr)^{2}_{75}$	64,00	23,10	3,70	1,00	3,20	0,30
$(NiCr)^{2}_{100}$	66,00	20,90	5,80	1,90	2,90	1,00
$(NiCr)^{3}_{25}$	64,00	22,30	5,70	1,00	1,60	0,30
$(NiCr)^{3}_{50}$	68,00	23,90	6,80	0,90	1,50	1,00
$(NiCr)^{3}_{75}$	68,57	23,25	5,50	2,20	3,20	0,88
$(NiCr)^{3}_{100}$	67,40	22,00	5,60	2,00	2,60	1,30
$(NiCr)^{4}_{25}$	67,00	22,72	5,45	1,03	2,40	0,54
$(NiCr)^{4}_{50}$	65,00	24,00	5,50	2,40	2,10	1,80
$(NiCr)^{4}_{75}$	64,00	23,00	6,10	2,40	2,90	0,90
$(NiCr)^{4}_{100}$	65,00	22,00	5,10	2,40	1,00	0,70
$(NiCr)^{5}_{25}$	63,00	21,00	5,90	1,90	2,00	0,90
$(NiCr)^{5}_{50}$	65,00	23,00	6,29	1,07	2,85	1,17
$(NiCr)^{5}_{75}$	66,00	22,00	5,30	0,50	3,20	1,00
$(NiCr)^{5}_{100}$	64,00	20,80	5,70	2,10	2,50	1,00

VI.1.4.B.d Évolution des moyennes des pointés EDX dans les zones eutectoïdes des échantillons de Ni-Cr

Colado NC (%massique)	Ni	Cr	W	Al	Si	Mo
$(NiCr)_0^1$	73,2	19	1,9	1	6,1	3
$(NiCr)_{25}^2$	74,6	18	0	1	5,6	3,1
$(NiCr)_{50}^2$	72,5	18,5	2,2	0,9	6,8	2,6
$(NiCr)_{75}^2$	74,3	20,5	2,33	1,7	5,4	2,4
$(NiCr)_{100}^2$	73,5	21,5	2,5	1,1	5,1	2,5
$(NiCr)_{25}^3$	73,4	19	2,1	1,8	5,2	2,3
$(NiCr)_{50}^3$	73,8	17	1,09	0,41	7,58	2,98
$(NiCr)_{75}^3$	73,66	21,5	1,6	0,12	7,58	2,9
$(NiCr)_{100}^3$	72,93	19,5	2,07	0,81	6,7	3,1
$(NiCr)_{25}^4$	72,15	21	2,72	1,48	6,87	2,28
$(NiCr)_{50}^4$	74,3	21	1,7	1,5	6,9	2,6
$(NiCr)_{75}^4$	72,76	21	1,2	1,45	6,8	2,3
$(NiCr)_{100}^4$	73	17	2	0,8	6,2	2,5
$(NiCr)_{25}^5$	72,7	18	2,1	1,1	6,3	2,6
$(NiCr)_{50}^5$	72,54	17	1,11	0,81	6,65	3,41
$(NiCr)_{75}^5$	72,8	21	1,71	0,45	7,04	2,08
$(NiCr)_{100}^5$	73,26	22	2,39	0,22	6,76	2,47

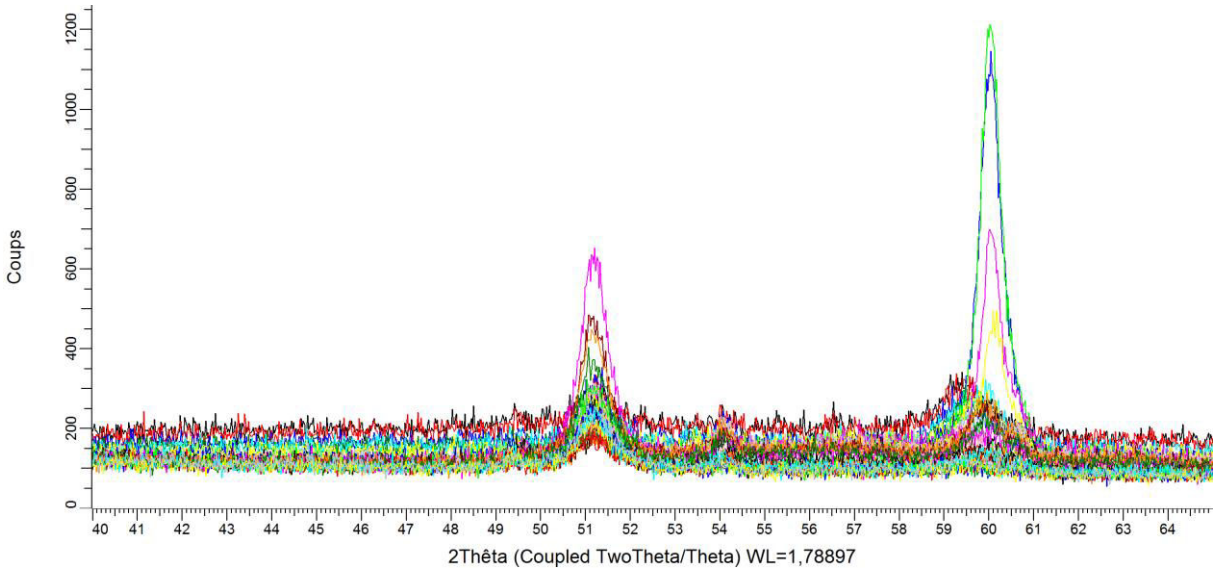
VI.1.4.B.e Évolution des moyennes des pointés EDX dans les phases secondaires claires des échantillons de Ni-Cr.

Colado NC (%massique)	Ni	Cr	W	Al	Si	Mo
$(NiCr)_0^1$	38,2	28	16	0,5	7	9
$(NiCr)_{25}^2$	38,7	28,4	16,2	0,3	7,5	8,9
$(NiCr)_{50}^2$	37,8	28,4	18,1	0,2	5,4	9,1
$(NiCr)_{75}^2$	37,4	29	16,37	0,26	6,42	9,35
$(NiCr)_{100}^2$	38,4	27,8	17,6	0,1	7,1	9
$(NiCr)_{25}^3$	38,5	28,7	16,7	0,2	6,5	9,4
$(NiCr)_{50}^3$	39,1	29,2	16	0,2	6,2	9,3
$(NiCr)_{75}^3$	38,17	27,3	18,08	0	6,65	11,8
$(NiCr)_{100}^3$	37,2	28,1	18,4	0,1	5,7	10,5
$(NiCr)_{25}^4$	38,26	29	17,69	0,36	5,81	7,77

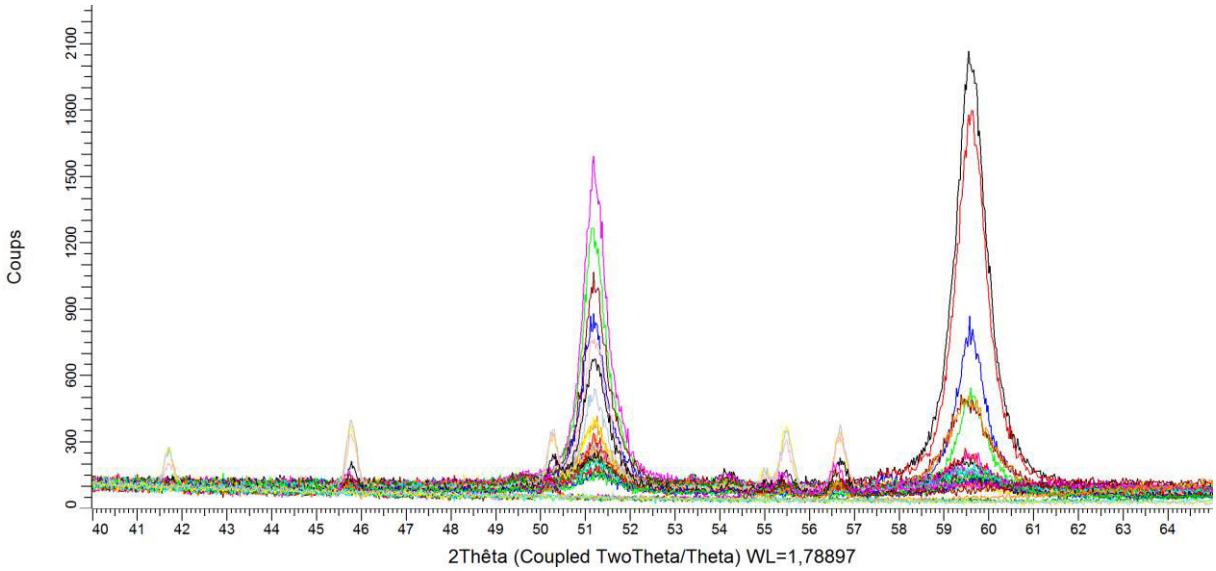
$(NiCr)_{50}^{4}$	39,5	28	17,7	0,9	6	7,9
$(NiCr)_{75}^{4}$	36,28	26,6	19,17	0,14	7,08	10,73
$(NiCr)_{100}^{4}$	39,8	26,3	17,5	0,15	6,55	9,7
$(NiCr)_{25}^{5}$	38,3	26,6	18,8	0,2	6,1	10
$(NiCr)_{50}^{5}$	39,48	26,41	18,8	0,19	6	9,49
$(NiCr)_{75}^{5}$	38,07	29,35	19,01	0,1	8	8,6
$(NiCr)_{100}^{5}$	39,73	29	17,51	0,09	7,5	7,67

VI.1.4.C Diffraction des rayons X

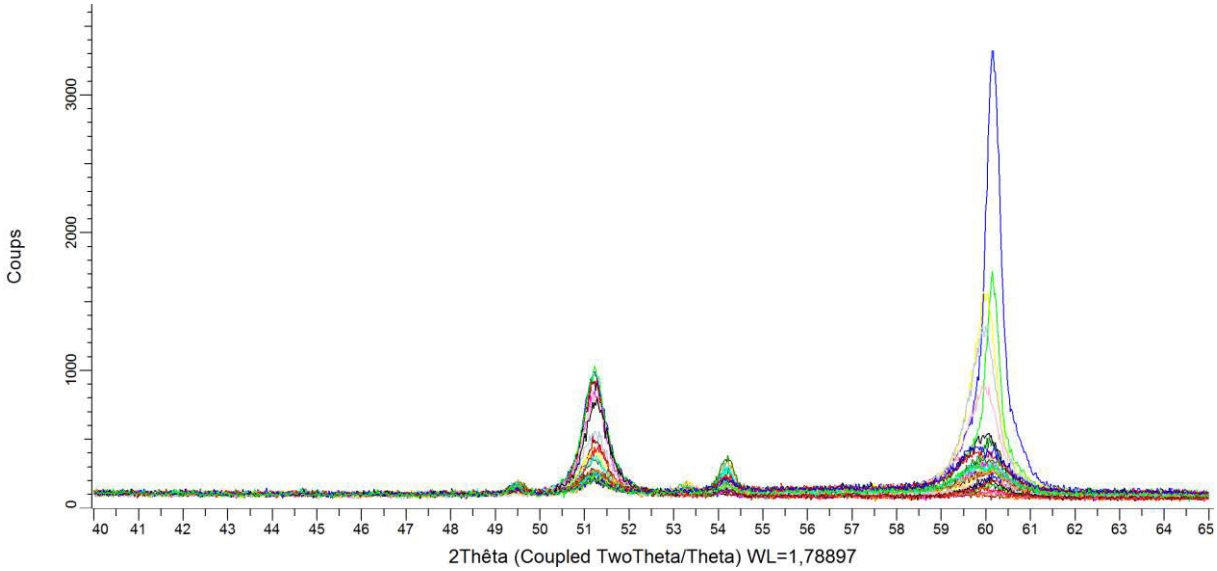
VI.1.4.C.a Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé deux fois



VI.1.4.C.b Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé trois fois



VI.1.4.C.c Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé quatre fois



VI.1.4.C.d Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé cinq fois

VI.1.4.D Duretés

Valeurs des moyennes de dureté pour l'alliage base nickel (en Vickers), et leurs écarts types, notés σ

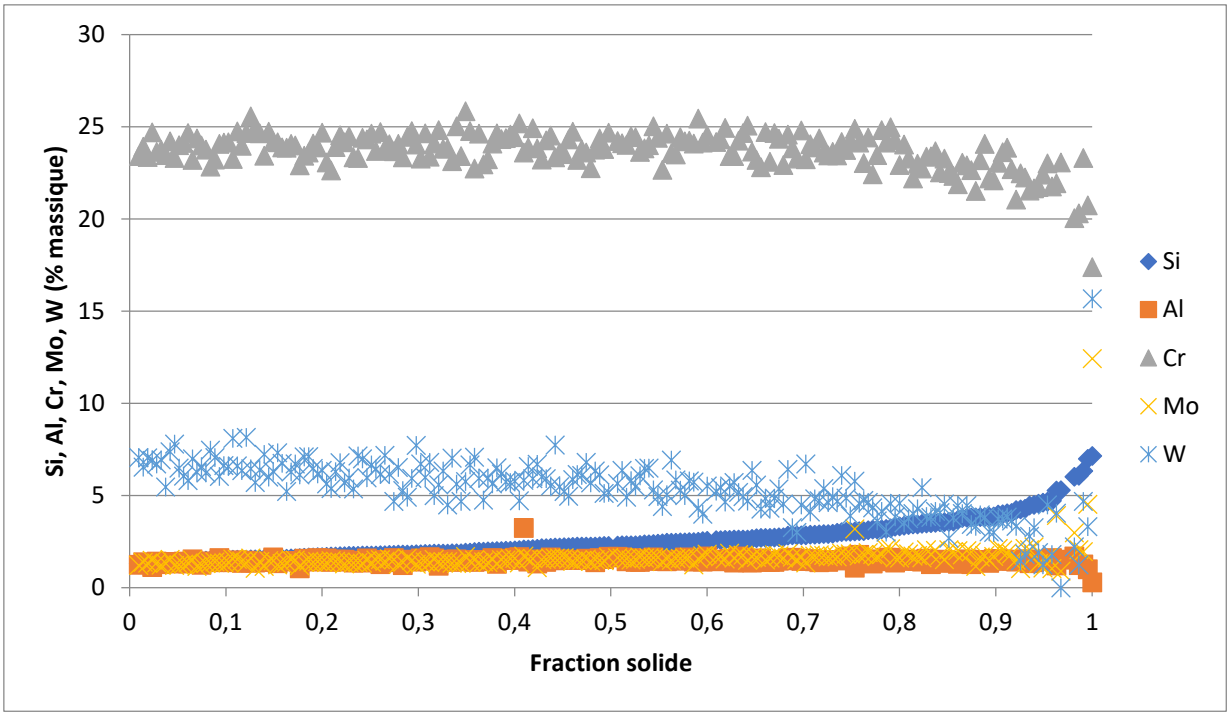
	HV1	σ HV1	HV3	σ HV3	HV10	σ HV10
$(NiCr)_0^1$	382,9	7,9	388,9	3,1	352,0	6,9
$(NiCr)_{100}^2$	356,9	14,5	323,8	7,7	330,7	10,5
$(NiCr)_{100}^3$	355,5	12,6	355,8	7,7	329,3	11,9
$(NiCr)_{100}^4$	298,0	16,8	301,8	7,3	276,8	4,2
$(NiCr)_{100}^5$	289,6	12,0	363,8	10,8	257,8	6,8
$(NiCr)_{75}^2$	387,3	8,3	380,9	5,0	352,0	6,0
$(NiCr)_{75}^3$	377,6	6,1	383,3	6,5	356,9	3,9
$(NiCr)_{75}^4$	369,3	9,6	383,0	13,2	363,1	8,4
$(NiCr)_{75}^5$	367,9	8,7	355,8	4,0	334,9	2,6
$(NiCr)_{50}^2$	355,5	9,0	343,0	12,4	352,0	12,5
$(NiCr)_{50}^3$	345,0	8,7	354,6	10,3	353,2	3,1
$(NiCr)_{50}^4$	304,0	10,3	358,6	11,5	340,5	7,7
$(NiCr)_{50}^5$	306,4	13,3	301,8	6,1	306,2	2,8
$(NiCr)_{25}^2$	384,1	14,7	363,6	3,3	357,7	10,8
$(NiCr)_{25}^3$	347,0	16,1	334,6	9,5	288,9	7,4
$(NiCr)_{25}^4$	297,3	12,6	298,3	10,7	287,7	7,1
$(NiCr)_{25}^5$	286,4	12,9	290,4	6,4	275,4	8,8

Valeurs des moyennes de dureté d'indentation pour l'alliage Ni-Cr, et leurs écarts types.

	Valeur de dureté d'indentation	Écart type
$(NiCr)_0^1$	4,2	0,27
$(NiCr)_{100}^2$	4,11	0,26
$(NiCr)_{100}^3$	4,02	0,22
$(NiCr)_{100}^4$	3,59	0,25
$(NiCr)_{100}^5$	3,63	0,27
$(NiCr)_{75}^2$	4,07	0,26
$(NiCr)_{75}^3$	4,21	0,31
$(NiCr)_{75}^4$	3,97	0,27
$(NiCr)_{75}^5$	3,51	0,31
$(NiCr)_{50}^2$	3,81	0,33
$(NiCr)_{50}^3$	4,73	0,32
$(NiCr)_{50}^4$	4,24	0,28
$(NiCr)_{50}^5$	4,26	0,35
$(NiCr)_{25}^2$	4,03	0,27
$(NiCr)_{25}^3$	4,74	0,27
$(NiCr)_{25}^4$	4	0,31
$(NiCr)_{25}^5$	4,05	0,27

VI.1.5 Chapitre 5. Micro ségrégation

VI.1.5.A Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide (NC50NC3)



VI.1.5.B Valeurs du coefficient de partage apparent kapp de chaque soluté pour tous les échantillons base cobalt recoulés entièrement.

kapp	Co	Cr	Fe	Ga	Mo	W
$(CoCr)_0^1$	1,06486522	0,95238447	1,16470588	0,8867863	0,65779475	0,86466602
$(CoCr)_{100}^2$	1,06608095	0,96856564	1,12244054	0,95966608	0,65045093	0,78847437
$(CoCr)_{100}^3$	1,06916487	0,975285	1,10587047	0,98516092	0,64883032	0,81371972
$(CoCr)_{100}^4$	1,07414188	0,94430052	1,12236842	0,87212444	0,64068171	0,85081698
$(CoCr)_{100}^5$	1,06837993	0,95159471	1,18878958	0,93926553	0,63297173	0,83848481

VI.1.5.C Valeurs de l'indice de ségrégation de chaque soluté pour tous les échantillons base cobalt recoulés entièrement.

I	Co	Cr	Fe	Ga	Mo	W
$(CoCr)_0^1$	0,2782285	0,11874307	0,48529412	0,56965742	2,01118854	1,18838335
$(CoCr)_{100}^2$	0,27045157	0,09308888	0,58150087	0,49824769	1,94757376	0,88417459
$(CoCr)_{100}^3$	0,31246035	0,23421615	0,65326345	0,58372397	2,11658015	1,14776417
$(CoCr)_{100}^4$	0,2499695	0,13232807	0,65748709	0,51918976	1,88748867	1,00371989
$(CoCr)_{100}^5$	0,33483415	0,11137571	0,75798513	0,5695627	2,01245624	0,97046444

VI.1.5.D Valeurs du coefficient de partage apparent kapp de chaque soluté pour tous les échantillons base nickel recoulés entièrement.

k	Si	Al	Cr	Ni	Mo	W
$(NiCr)_0^1$	0,49927209	0,93027517	0,99801633	1,00058482	0,78996278	1,27283036
$(NiCr)_{100}^2$	0,5330221	0,99337116	0,99094232	1,00235599	0,71897023	1,28745227
$(NiCr)_{100}^3$	0,53247833	0,93164517	0,97978242	1,01174633	0,77429083	1,22195789
$(NiCr)_{100}^4$	0,54294684	1,03653017	1,00217597	0,99974809	0,7901418	1,34928115
$(NiCr)_{100}^5$	0,56348704	1,04148948	1,00579935	1,0009043	0,78250095	1,38416698

VI.1.5.E Valeurs de l'indice de ségrégation de chaque soluté pour tous les échantillons base nickel recoulés entièrement.

i	Si	Al	Cr	Ni	Mo	W
$(NiCr)_0^1$	1,59025763	0,25627057	0,1504218	0,04413295	0,74007511	0,71559989
$(NiCr)_{100}^2$	1,38328162	0,2637153	0,14052616	0,04846835	0,75451357	0,71849628
$(NiCr)_{100}^3$	1,33341255	0,41730202	0,10446411	0,04439682	0,86366491	0,80288755
$(NiCr)_{100}^4$	1,22996565	0,57867803	0,16036263	0,0531341	0,97701716	0,76622208
$(NiCr)_{100}^5$	1,07833928	0,59364422	0,13482152	0,06504358	0,9057541	0,89986922

VI.1.6 Bibliographie

1. Agrawal A, Hashmi SW, Rao Y, Garg A. Evaluation of Surface Roughness and Tensile Strength of Base Metal Alloys Used for Crown and Bridge on Recasting (Recycling). J Clin Diagn Res. 2015;9(7):ZC01-04.

2. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2005 Feb;93(2):158–63.

3. Atluri KR, Vallabhaneni TT, Tadi DP, Vadapalli SB, Tripuraneni SC, Averneni P. Comparative Evaluation of Metal-ceramic Bond Strengths of Nickel Chromium and Cobalt Chromium Alloys on Repeated Castings: An In vitro Study. Journal of International Oral Health. 2014;6(5):99–103.

4. Ameer MA, Khamis E, Al-Motlaq M. Electrochemical behaviour of recasting Ni–Cr and Co–Cr non-precious dental alloys. Corrosion Science. 2004;46(11):2825–36.

5. Anusavice KJ, Phillips RW. Phillips' science of dental materials. 11th ed. St. Louis, Mo: Saunders; 2003. 805 p.

6. Augustyn-Nadzieja J, Łukaszczyk A, Loch J. Effect of Remelting of the Ni-22Cr-9Mo Alloy on its Microstructural and Electrochemical Properties. Archives of Metallurgy and Materials. 2017;62(1):411–8.

7. Ayad MF, Ayad GM. Corrosion Behavior of As-Received and Previously Cast Type III Gold Alloy. J Prosthodont. 2010 Apr;19(3):194–9.

8. Ayad MF. Compositional stability and marginal accuracy of complete cast crowns made with as-received and recast type III gold alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2002 Feb;87(2):162–6.

9. Ayad MF, Vermilyea SG, Rosenstiel SF. Corrosion behavior of as-received and previously cast high noble alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2008 Jul;100(1):34–40.

10. Bajoghli F, Nosouhian S, Badrian H, Goroohi H, Saberian A, Gadesi L. Effect of Base Metal Alloys Recasting on Marginal Integrity of Castable Crowns. Journal of Contemporary Dental Practice. 2013 Apr 3;14(2):255–8.

11. Bauer J, Cella S, Pinto MM, Costa JF, Reis A, Loguercio AD. The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. Resources, Conservation and Recycling. 2010 Oct;54(12):1312–6.

12. Beer-Lech K, Palka K, Skic A, Surowska B, Golacki K. Effect of Recasted Material Addition on the Quality of Metal-Ceramic Bond: A Macro-, Micro-, and Nanostudy. Adv Mater Sci Eng. 2018;3271950.

13. Cairovic A, Djordjevic I, Bulatovic M, Mojic M, Momcilovic M, Stosic-Grujicic S, et al. In vitro assessment of ni-cr and co-cr dental alloys upon recasting: cellular compatibility. Dig J Nanomater Biostruct. 2013 Jun;8(2):877-U461.

14. Čairović A, Maksimović V, Radović K, Đurišić S. The effect of recasting on biological properties of Ni-Cr dental alloy. Srpski arhiv za celokupno lekarstvo. 2016;144(11–12):574–9.

15. Gupta S, Mehta AS. The effect of remelting various combinations of new and used cobalt-chromium alloy on the mechanical properties and microstructure of the alloy. Indian Journal of Dental Research. 2012;23(3):341–7.

16. Hesby DA, Kobes P, Garver DG, Pelleu Jr. GB. Physical properties of a repeatedly used nonprecious metal alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1980 Sep;44(3):291–3.

17. Hong JM, Razzoog ME, Lang BR. The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. J Prosthet Dent. 1988 Apr;59(4):420–5.

18. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver–palladium alloy. Dental Materials. 2004 May;20(4):352–7.

19. Imirzalioglu P, Alaaddinoglu E, Yilmaz Z, Oduncuoglu B, Yilmaz B, Rosenstiel S. Influence of recasting different types of dental alloys on gingival fibroblast cytotoxicity. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2012 Jan;107(1):24–33.

20. James J, Julian J, Rahul J, Philip GB, Devassy JP, Reba PB. Effect of Recasting on Physical Properties of Base Metal Alloys: An In Vitro Study. J Int Soc Prev Community Dent. 2018 Oct;8(5):457–62.

21. Jochen DG, Caputo AA, Matyas J. Reuse of silver-palladium ceramic metal. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1991 Apr;65(4):588–91.

22. Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. Int Dent J. 1995 Jun;45(3):209–17.

23. Kul E, Aladag LI, Yesil Duymus Z. Comparison of the metal-ceramic bond after recasting and after laser sintering. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2015 Jul;114(1):109–13.

24. Lin H, Zhang H, Li X, Cheng H. Treatment of multiple ceramic alloys before recasting. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2013 Jul;110(1):29–40.

25. Liu R, Johnston WM, Holloway JA, Brantley WA, Dasgupta T. The effect of metal recasting on porcelain-metal bonding: A force-to-failure study. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2010 Sep;104(3):165–72.

26. Loch J, Krzykala A, Lukaszczyk A, Augustyn-Pieniazek J. Corrosion Resistance and Microstructure of Recasting Cobalt Alloys Used in Dental Prosthetics. Arch Foundry Eng. 2017 Jun;17(2):63–8.

27. Lopes MB, Consani S, Sinhoreti MAC, Correr-Sobrinho L. Influence of recasting palladium-silver alloy on the fit of crowns with different marginal configurations. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2005 Nov;94(5):430–4.

28. Madani AS, Rokni SR, Mohammadi A, Bahrami M. The Effect of Recasting on Bond Strength between Porcelain and Base-Metal Alloys. Journal of Prosthodontics. 2011 Apr;20(3):190–4.

29. Maksimovic VM, Stoiljkovic MM, Cairovic AD. Some consequences of repeated casting of Co-Cr dental alloy. J Serb Chem Soc. 2016;81(11):1307–19.

30. Nelson DR, Palik JF, Morris HF, Comella MC. Recasting a nickel-chromium alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1986 Jan;55(1):122–7.

31. Oyar P, Can G, Atakol O. Effects of environment on the release of Ni, Cr, Fe, and Co from new and recast Ni-Cr alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2014;112(1):64–9.

32. Ozdemir S, Arikan A. Effects of recasting on the amount of corrosion products released from two Ni-Cr base metal alloys. Eur J Prosthodont Restor Dent. 1998 Dec;6(4):149–53.

33. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of recasting of nickel-chromium alloy on its porosity. Contemporary Clinical Dentistry. 2010 Oct;1(4):237–42.

34. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of Recasting of Nickel: Chromium Alloy on its Castability. Journal of Indian Prosthodontic Society. 2010 Sep;10(3):160–4.

35. Peraire M, Martinez-Gomis J, Anglada JM, Bizar J, Salsench J, Gil FJ. Effects of Recasting on the Chemical Composition, Microstructure, Microhardness, and Ion Release of 3 Dental Casting Alloys and Titanium. International Journal of Prosthodontics. 2007 Jun 5;20(3):286–8.

36. Presswood RG. Multiple recast of a nickel-chromium-beryllium alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1983 Aug;50(2):198–9.

37. Rasmussen ST, Doukoudakis AA. The effect of using recast metal on the bond between porcelain and a gold-palladium alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 1986 Apr;55(4):447–53.

38. Reddy NR, Abraham AP, Murugesan K, Matsa V. An Invitro Analysis of Elemental Release and Cytotoxicity of Recast Nickel-Chromium Dental Casting Alloys. Journal of Indian Prosthodontic Society. 2011 Jun;11(2):106–12.

39. Reisbick MH, Grantley WA. Mechanical Property and Microstructural Variations for Recast Low-Gold Alloy. International Journal of Prosthodontics. 1995 Aug 7;8(4):346–50.

40. Stefanovic VB, Lazic ZR, Mirkovic NJ, Taso EE, Simeunovic NM, Nesic JZ. Edx Analysis of Metal-Ceramic Interfaces of Recasted Nickel-Chromium Dental Alloys. Hem Ind. 2018;72(3):149–56.

41. Ucar Y, Aksahin Z, Kurtoglu C. Metal Ceramic Bond After Multiple Castings of Base Metal Alloy. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2009 Sep;102(3):165–71.

42. Yavuz T. Effect of Surface Treatment on Elemental Composition of Recast NiCr Alloy. Materials Sciences and Applications. 2012;03(03):163–7.

43. Yilmaz B, Ozcelik TB, Johnston WM, Kurtulmus-Yilmaz S, Company AM. Effect of alloy recasting on the color of opaque porcelain applied on different dental alloy systems. The Journal of Prosthetic Dentistry. 2012 Dec;108(6):362–9.

44. Walczak M, Beer K, Surowska B, Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2012 Jun;12(2):171–7.

45. Maksimović VM, Čairović AD, Pantić JR, Cvijović-Alagić IL. The recasting effects on the high gold dental alloy properties. Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy. 2015;51(1):55–9.

46. Sharma A, Rodrigues SJ, Shetty TB, Shenoy VK, Mundathaje M, Saldanha S. Evaluation of effect of recasting of nickel-chromium alloy on its castability using different investment materials: An in vitro study. Indian J Dent Res. 2016 Apr;27(2):190–4.

47. Walczak M, Pienak D, M. Niewczas A. Effect of recasting on the useful properties CoCrMoW alloy. Maintenance and reliability. 2014;16(2):330–6.

48. Wazzan A, A K, Al Hussaini I, Nazzawi A, A A. Bond compatibility of low-fusing porcelain to recast titanium. Pakistan Oral and Dental Journal. 2006;125–30.

49. Dupeux M. Science des matériaux. Paris: Dunod; 2004.

VI.2 Annexes relatives au travail de thèse

VI.2.1 Publication

VI.2.1.A "Influence of recasting on the quality of dental alloys: a systematic review". Journal Of Prosthetic Dentistry. Aug;114(2):205-211

THE JOURNAL OF PROSTHETIC DENTISTRY

SYSTEMATIC REVIEW

Influence of recasting on the quality of dental alloys: A systematic review

Anne-Sophie Vaillant-Corroy, DDS,[a] Pascale Corne, DDS,[b] Pascal De March, DDS, PhD,[c] Solenne Fleutot, PhD,[d] and Franck Cleymand, PhD[e]

ABSTRACT

Statement of problem. Dental alloy manufacturers advise against the reuse of previously melted alloy. However, for economic reasons, dental laboratories often reuse the casting surplus (sprue and metal remaining in the crucible former). Such reuse remains a controversial topic in dental practice.

Purpose. The purpose of this systematic review was to assess the effects of remelting dental alloys by evaluating the following parameters: reasons for recasting and associated processes, feasible number of recastings, treatment of alloys before recasting and its effects on cytotoxicity, color of opaque porcelain, castability of alloys, marginal accuracy, mechanical properties, porcelain-metal interfaces, and corrosion.

Material and methods. The systematic review included all studies on dental alloy recasting. MEDLINE, Dentistry and Oral Science Source, Science Direct, and ISI Web of Science were searched (up to July 2014). Data were extracted and the quality of studies was assessed.

Results. Thirty-four studies published between 1983 and 2014 were included. The number of recastings ranged from 1 to 10. The percentage of new alloy ranged from 0 to 100 wt%, although the mean value was 50 wt%.

Conclusions. Evidence for the feasibility of adding 50% new metal at each recasting is limited. The number of recastings should be limited to a maximum of 4. No general test protocol can be deduced from these studies, which limits the comparison and exploitation of data. Furthermore, no consensus protocol exists for the evaluation of recasting. Future studies should work toward establishing a standard protocol. (J Prosthet Dent 2015;114:205-211)

Dental alloy manufacturers advise against the reuse of previously melted alloy. However, dental laboratories often reuse the casting surplus (sprue and metal remaining in the crucible former).[1] The reuse of melted alloys in dental laboratories remains a controversial topic in dental practice. Recasting noble alloys for metal ceramic restorations does not seem to cause a dramatic change in composition and mechanical properties, although it has been found to affect the elemental composition, hardness, and corrosion behavior of palladium alloys and the yield strength and percentage elongation of gold alloys.[2-12] Various studies have reported the effects of recasting noble and predominantly base alloys on properties such as corrosion, cytotoxicity resistance, and the elements released.[5,13-20] The impurities from previously melted buttons and sprues may result in changes in the properties of reused dental alloy.[8] However, some studies have found no changes in mechanical properties.[21-22]

There are 34 published reports on the feasibility of recasting dental alloys, and although these studies vary widely in methodology and design, they propose 2 predominant guidelines. The first is that no new metal should be added at successive recastings of predominantly base alloys, and the second is that 50% new metal can be added to previously melted alloys, which was proposed by Anusavice.[23] The basis of these guidelines is that some essential secondary elements present in small quantities in the original alloy may be lost through evaporation or oxidation.[3,7,10,19,24-26]

[a]Graduate student, Department of Prosthodontics, University of Lorraine, Nancy School of Dentistry, Nancy Cedex, France.
[b]Graduate student, Department of Prosthodontics, University of Lorraine, Nancy School of Dentistry, Nancy Cedex, France.
[c]Associate Professor, Department of Prosthodontics, University of Lorraine, Nancy School of Dentistry, Nancy Cedex, France.
[d]Associate Professor, Research group DOLPHIN, Nanomaterials to Life, Department N2EV, Institut Jean Lamour, Nancy Cedex, France.
[e]Associate Professor, Research group DOLPHIN, Nanomaterials to Life, Department N2EV, Institut Jean Lamour, Nancy Cedex, France.

Influence of recasting on dental alloys quality: a systematic review

INTRODUCTION

- Background

Considering prosthodontics, dental alloys manufacturers recommend not reusing previously melted alloys. But with the current economic situation, dental laboratories often reuse the casting surplus (sprue and metal remaining in the crucible former) to reproduce castings. However, the use of remelted alloys in dental laboratories remains controversial.

Recasting noble alloys a small number of times for MCRs (in prosthodontics) seem not to cause much change in composition, and mechanical properties. But it has been found to affect the elemental composition, hardness, and corrosion behavior of a silver-palladium alloy and the yield strength and percentage elongation of type III gold alloy. [2,3]

Property, such as corrosion or cytotoxicity resistance, amount of element released changes in recast noble and predominantly based alloys have been reported in various studies.[4-7]

It is noteworthy that the impurities (such as porosities) from previously melted buttons and sprues may be the cause of changes in the properties of reused dental alloys.[8] However some studies about recasting dental alloys have not disclosed any changes in mechanical properties.[9,10]

The 34 published reports on the possibility of recasting dental alloys vary widely with two predominant approaches. Some explain that, considering predominantly based alloy, no new metal should be added and other than 50% new metal can be combined with previously melted alloys. Anusavice proposes that at least 50% new alloy should be used with previously melted alloy.[11] The basis of this guideline is that some essential secondary elements, in small percentage in the original alloy, may be lost by volatilization or oxidation.[3,12]

- Objective

The objective of this systematic review is to assess the effects of dental alloy remelting with the following criteria: reasons and processes of recasting, number of possible recasting, treatment of alloy before recasting and effects on cytotoxicity, color of opaque porcelain, castability of alloys, marginal accuracy, mechanical properties, porcelain metal-interface and corrosion.

MATERIALS AND METHODS

- Selection Criteria

Inclusion criteria included all kinds of studies. Inclusion criteria for paper review included: articles published in English from ever to July 2014; and keywords: high noble alloys; noble alloys; predominantly base alloy; recasting; remelting; recast; remelted; re-used, by combining search terms given in Table 1.The exclusion criteria consisted of studies that failed to meet the above inclusion criteria, grey literature (proceedings of conferences not listed in Dentistry and Oral Science Source, Science Direct and Web of Science), other language than English, or full-text not accessible. Inclusion and exclusion criteria are resumed in Table 2.

Titles, abstracts, introduction, conclusion and tables were read to identify articles that met the inclusion criteria provided for this review. When a study met the inclusion criteria, full text was read and data extracted. All the references lists of the included studies were manually checked to identify any additional studies.

- Search methodology

For the identification of studies considered in review, detailed search strategies were developed for each database without restriction regarding date of publication (until July 2014). These were based on the search strategy developed for MEDLINE but revised appropriately for each other database: Dentistry and Oral Science Source, Science Direct and Web of Science. Twenty-

seven scientific journals were reported. We opted not to use a study design filter, as the yield from the subject search was quite small. Search strategies were used that were comprised of keywords specified previously and, when available, controlled vocabulary such as MeSH (Medical Subject Headings). These headings and terms were enriched by terms suggested by reading the articles. All publications included in the review are English language. Details about the search strategy are shown in Figure 1.

- Data collection

  After we had identified the titles and abstracts from the electronic searches, we downloaded them to a reference management database (Zotero, Open Source Project under GNU/GPL license initially developed by center for history and new media of George Manson University, Fairfax Virginia, USA) and removed the duplicates. As explained in a previous paragraph, remaining references were examined and data from the included studies was extracted. The removing operation of eventual duplication was repeated.
- Data analysis

  Focus was made on different criteria in order to classify data obtained: type of alloy, number of recasting, percentage of new alloy added at each recasting, conclusion of the author.

RESULTS

On the 778 retrieved articles, a total of 34 met the inclusion criteria. The reviewed articles are presented in Table 3, which shows the alloy composition, the number of recasting, the percentage of new alloy and the author's conclusion. Studies included in the present review were published between 1983 and 2014. 70% of studies are under 10 years, and 45% of them are under 4 years, meaning this subject is fundamentally topical. On these publications, one can note an evolution in the nature of the alloy: as in the 90's, authors were more focused on noble alloys; nowadays they focused more on predominantly base alloys. The number of recasting ranged from 1 to 10. The percentage of new alloy ranged from 0 to 100 weight %, but the meaning value remains 50wt%.

DISCUSSION

Reasons of recasting

In current economy, it is necessary that dentists and technicians be cost conscious about the material they use for fixed prosthesis. Therefore it is possible to recast the material. Authors suggest three main reasons.

First of them is an economic reasons: in order to decrease costs, the recasting of previously melted buttons or sprues made of high noble and noble metals is common practice in dental laboratory. [17,24,35,36]

Second one is to avoid the exploitation of natural resources: since the 1980s the amount of noble and high noble metals used in dentistry has significantly decreased because of substantial increases in the price of precious metals.[37] As a result, base metal alloys have become increasingly popular.[11] Dental laboratories often combine previously cast alloy with newly manufactured alloy in order to reduce costs.[8]

Finally environment protection can be involved: recycled metals are in fact becoming increasingly important. Industry responds to public demands that resources must be conserved and the environment be protected. Recycling provides environmental benefits in terms of energy saving, reduced volumes of waste, and reduced emissions associated with energy savings.[10,38]

Proportion of remelted alloy

The recasting procedure can be performed totally, by mixing the sprue and casting surplus as metal sources for the casting. It can also be carried out in part: the re-cast and as-received alloy is mixed in different proportions.[13]

The use of 50% new alloy with previously melted buttons or sprues is recommended for recasting noble metal ceramic restorations. [17,19,35,36,39-43] The basis for this empirical guideline is that certain important secondary elements, such as Cu or Zn, present in small percentages (≤1weight %) in the original alloy compositions, may be lost during melting through volatilization or oxidation.[12,15] In addition, proportional reduction of these elements could decrease porcelain adherence. [18,29,44]

Some author recommend not to add any new metal, considering the negative influence of adding recast alloy on the cellular activity.(potential cytotoxic effect)[19]

Number of admitted recasting

The published reports of the recasting of dental alloy vary widely. They range from opinions that no recast should be permitted to recommendations that 10 generations would not interfere with alloy's quality.

For Reisbick et al, up to three recast of previously melted metal is permitted: no significant decrease in tensile strength when the (noble) alloy was recast three times.[30]

At least four generations of alloys can be used, based on evaluation of various physical properties: microhardness, tensile test, metal-ceramic bond.[11,17,28-30,45]

Peraire et al showed that 7 generations could be used, with no addition of new alloy, considering chemical composition, microstructure, microhardness, and ion as zinc or tin release: noble alloy and Ni-based alloy demonstrated great stability. [10]

However, when considering dental laboratory applications, it is necessary to be aware that recast alloy might be a mixture of alloy cast once, twice, or even more.

Limits of recasting

For several reasons, recycling of an alloy cast sprue is a common procedure used in dental laboratories, and the composition change caused by multiple castings is a matter of interest.[12]

Harcourt et al stated that the excessive remelting of the alloy leads to some change in the composition and physical properties, which decreases the fluidity of the alloy (Fluidity is material's ability to flow into and fill a given cavity). [46] He suggested mixing the alloy to be reused with new alloy in the proportions of at least an equal weight of new to old alloy.

Elements such as Ni, Co, Cu, and Fe are subjected to loss during the casting procedure as a result of evaporation, and oxidation, and the release of Ni, Cr, Co, and Fe ions increases with the amount of the surplus alloy added to the new alloy.[12,13,35] Moreover, amount of Ni released in both acidic and alkaline media increases when the amount of Cr in an alloy drops below 14wt% to 20%wt. [47,48]

Results demonstrates that repeated casting could interfere with the composition of alloys by reducing elements such as Cu, Sn, Zn, Cr. Zinc acts as an oxygen scavenger during melting to minimize the oxidation of other elements in the alloy.[17,28-30,49] It also has been shown that increased grain dimensions, impurities, and microporosities following recasting result in microstructural changes affecting the mechanical properties of alloys.[30]

If the alloy is immersed for a period, elements release such as Cu, Fe, and Ni increase with the length of immersion period.[13,39]

Noble alloy and Ni-based alloy demonstrated great stability in terms of their chemical composition, microstructure, microhardness and ion release.[10]

Recasting has been considered to influence the compositional stability, microstructure, oxidation layer, corrosion, elemental release and metal ceramics bonding alloys.[2]

Yilmaz et al studied the effects of recasting on the color of opaque. They found no adverse effect of the color of opaque between new alloy and 100% recast alloy.[33]

Treatment of alloy before recasting

After casting, the surface of alloys is normally contaminated with investment materials, metal oxides (such as Al), and interface reaction layers. Bauer et al reported that the introduction of impurities in the recasting process may lead to change in the mechanical properties of titanium after recasting.[9] The other source of contamination is caused by airborne-particle abrasion. The surface of the casting is contaminated by aluminum during Al_2O_3 airborne-particle, and, as a result, the reused alloys may be mixed with elemental Al. The study of Lopes et al shows that the contamination of previously cast ceramic alloys can be effectively removed by appropriate mechanical and chemical treatment procedures before recasting in the dental laboratory.[21] By adopting the correct method, it should be possible to minimize the degradation of the properties of recast dental alloy.

Various surface treatment protocols of the previously melted alloys before recasting have been proposed.[32] Before recasting commercially pure (CP) Ti alloy, many authors recommend that noble metal alloy specimen should be air borne-particle abraded from a 2 mm distance for 1 minute with 110 μm Al_2O_3 at 3 atm pressure.[2,9,18] For base metal alloy an abrasion with 250 μm Al_2O_3 at 6 atm pressure at the same distance and the polished with abrasive rubber wheels and cooled with distilled water allows to obtain a high luster of clinical quality.[13,19] Bauer et al air-abraded previously casted alloys with alumina and then immersed them in a chemical solution mixed from sulfuric acid, hydrofluoric acid, and nitric acid.[9] Before recasting palladium-silver porcelain alloy, Hong et al airborne-particle abraded the previously melted alloys with 50 μm Al_2O_3 and ultrasonically cleaned them in distilled water, followed by visual inspection to ensure that remaining investment materials had been removed.[50] Lin et al applied various surfaces treatments on previously casted alloys.[21] Some were airborne particle abraded with Al_2O_3, followed by visual inspection. Others were trimmed with tungsten carbide bur. Then all samples were cleaned ultrasonically in 95% alcohol for 30 minutes, cleaned ultrasonically in ultrapure water for 30 minutes, and then air-dried. After that, some specimens were left as described, when others were immersed in aqua regia for 1, 5, 10, or 15 minutes, and then cleaned again, before surface analysis.

Authors[21] propose the following surface treatment procedures before being used for recasting: for Co-Cr ceramic alloy, Al_2O_3 airborne-particle abrasion and then immersion in aqua regia for 15 minutes. For CP Ti ceramic alloy, authors[21] recommend Al_2O_3 airborne-particle abrasion and then immersion in 65% HNO_3 and 40% HF for 60 minutes. For Pd-Au-Ga ceramic alloy, authors[21] recommend glass-bead airborne-particle abrasion and then immersion in 40% HF solution for 30 minutes. For Au-Pt ceramic alloy, authors[21] recommend only glass bead-airborne-particle abrasion.

Effect of alloy recasting on cytotoxicity

Base metal alloys are prone to various types of corrosion depending on its composition and oral environments.[11] However, dental casting alloys should be biologically inert. The release of metallic elements from dental casting alloys is a potential health problem to dental patients.[51] Elements such as Be or Ni are known to cause toxic inflammatory allergic or mutagenic reactions. Important consequence of elemental release is cytotoxicity of adjacent tissues in cell cultures.[52,53] Cytotoxicity of cast alloys depends on their composition and element release, which may be affected by recasting the alloy.[54]

Two studies reported a potential cytotoxic effect when recasting base metal alloys. Co-Cr alloy is more negatively affected by recasting than Ni-Cr alloys.[13] The copper content in an alloy increased its cytotoxicity level remarkably.[8,11] The clinical implications are that recasting of base metal alloys increased their potential cytotoxic effect. Thus, using this procedure in dental practice may adversely affect the soft tissue adjacent to a restoration. Therefore, for these 2 authors, recasting of the base metal alloys should be avoided in clinical dentistry.[23,51]

Results in Reddy's study showed after analyzing living cells and percentage of cell viability that cytotoxicity increases with proportion of recast alloys : 62.34wt% in the 100% pure alloy

group, compared to 53.10wt% in the 100% recast group.[8] All the base metal alloys tested in this study showed a cytotoxicity effect.
The addition of recast alloy increased the cytotoxic effect of the Co-Cr, Ni-Cr, and Au-Pt alloys tested. The results demonstrated that extract solutions from recast alloy group were more cytotoxic than the control culture. Co-Cr alloys demonstrated better biocompatibility than high noble Au-Pt alloys. The high chromium content seems to protect against corrosion. Although 50% surplus metal addition seems to be acceptable according to the author, clinicians should remain cautious, especially for patients who are known to be sensitive to nickel and platinum.[19] Alloys containing Nickel have increased cytotoxic effects, and composition of the alloys affects the cytotoxicity.
Methodology was the same for the 3 reviewed articles, using mouse fibroblast cell suspension and analyze of cell viability, so it can be affirm that results are significant.

Effect of alloy recasting on the color of opaque porcelain

Color is an important determinant in the esthetic appearance of metal ceramic restorations.[55,56] A 2012 study compared the color of opaque porcelain applied on two different proportions (50% and 100%) of recast alloys (two base alloys and one high noble alloy) with the color of commercially available shade tabs of opaque porcelain.[33] Six different metal alloy systems were selected: two base metals, three noble, and a high noble alloy. The color coordinates were measured with a spectroradiometer (PR 705; Photo Research Inc, Chatsworth, Calif) and color difference between specimens and control group were calculated: the spectroradiometer and two desktop lamps (Sol-Source: Gretag MacBeth, New Windsor, NY) were fixed on a optical table (Mecom Inc, Risingsun, Ohio) providing an optical experimental design of à 0-degree illumination of the object. According to the results of this study, the different proportions (50% and 100%) of recast alloys used have similar effects on the color of opaque porcelain. **The results of this study suggest that clinicians can use 100% recast metal without any adverse effect on opaque porcelain color. Limitation consists in the fact there is a unique study found in the literature. Ylmaz et al used a spectroradiometer to study the influence of recasting on color of opaque porcelain. In addition, no group control was included, which consists in a real limitation. So conclusion is further studies are needed to confirm the Ylmaz' results conclusion.**

Effect of alloy recasting on its castability

Castability plays an important role in selection of an alloy for cast dental restoration. The problem associated with base metal alloys is that it is hard to cast them. The castability value (obtained by using Whitlock's formula[57]) is not affected by recasting the Ni-Cr or Co-Cr alloys.[58] It seems not being necessary to add new alloy in any proportion to the once casted alloy to maintain the castability value of the alloy. In this Palaskar's study only second generation of the recast alloy has been studied, which is probably a limitation of the study.[59] Only a unique study was found, and so it consists in a great way of further researches.

Effect of alloy recasting on marginal accuracy

Marginal fit is a very important aspect for fixed restorations because a large marginal opening allows more plaque accumulation, gingival sulcular fluid flow, and bone loss, resulting in microleakage, recurrent caries, and periodontal disease.[60-62] Marginal and internal fit to the underlying tooth structure are essential criteria which predetermine the longevity of a ceramic restoration.[63]
Ayad et al evaluated the effects of three different casting protocols on the marginal accuracy of a high noble alloy for all-metal restorations, combining as-received and recast type III gold alloy. Statistically but not clinically significant differences were found on marginal accuracy. The marginal discrepancy was less than 25 μm for all casting conditions, with the lowest value recorded for 100% as-received metal specimens, the highest for 100% once recast metal specimens, and an intermediate value 50% new metal and 50% once recast metal specimens.[12]

A recent study evaluated the cervical and internal fit of complete metal crowns that were cast and recast using Palladium-Silver alloy and 3 different marginal configurations (straight shoulder, 20-degree bevel shoulder and 45-degree chamfer.[23] The recast alloy showed significantly greater marginal discrepancy compared to new alloy, but no significant difference among the marginal configurations tested when new alloy was used. Authors concluded that as-received alloy produced significantly better marginal and internal adaptation than recast alloy and in conclusion recasting procedure should not be used. Three studies were reviewed; authors measured the marginal gap with a stereomicroscope. Conclusions were not the same. As Ayad and Lopes concluded recasting could be done without restriction, Bajoghli affirmed contrary, problem is he had a small sample size (5 specimen)

Effect of alloy recasting on mechanical properties

The results are summarized in Table 2. Some author compare ultimate tensile strength (UTS), percentage of elongation (PE), and microhardness after repeated recasting without the addition of new alloy, and showed no significance difference among any of the four generations of casting.[17]

Bauer et al evaluated the effect of the Ti condition (as received and re-cast) on the mechanical properties: UTS, PL, PE, microhardness, microstructure and fractography mode of as-received and 100% re-cast Ti were evaluated.[9] They concluded that, despite the likely increased contamination when CP Ti is 100% recasted, this does not seem to cause any detrimental changes in the mechanical properties of CP Ti. Authors concluded that recasting could be an alternative to reduce cost involved, contributing to the reduction of waste, and preserve natural resources.

Horibe et al reported that after remelting an Ag-Pd-Cu-Au alloy 5 times, PE and microhardness did not change, but tensile strength decreased.

The most popular prosthetic restorations are metal-ceramic restorations. Clinical failures in the case of these prostheses are associated primarily with the accuracy and precision of the design, and laboratory procedures such as: melting and casting technique as well as the quantity of the once remelted alloy used for the batch. The study analyzes the impact of the amount of recycled material on the mechanical properties and structure of dental alloy Co-Cr-Mo.[34] Vacuum casting method has been applied and alloys remelted with output compositions of 0, 25, 50, 75 and 100% of fine material. The static tensile test, microstructural analysis and SEM observation as well as microhardness test have been conducted. It was observed that the mechanical strength of all remelted alloys is worse than the strength of the fine alloy. A heterogeneity increase in the structure of alloys with more recycled material was noticeable. Moreover, the occurrence of precipitates of various types of carbides and the presence of intermetallic phases which have a determining effect on the mechanical properties of received castings were noted.[34]

All of the 7 articles reported mechanical modifications but founded no negative influence of recasting. All used good sample size (between 12 and 101 specimens) and tested about the same items with same methodology corresponding to the norms. So it can be affirm no methodological problem exist in this part of the review.

Effect of alloy recasting on porcelain-metal interface

MCR have been commonly used in dental applications to combine esthetic of porcelain and durability of the metal. Even though high noble and noble dental casting alloys are preferred because of biocompatibility, the strong bond between metal and ceramic, and ease of casting, base metal dental alloy alternatives are often also used.

According to the report of McLean[40], the properties of the oxide layer of the dental base metal surfaces can influence the bonding strength between metal and porcelain. The bonding is better with high noble and noble alloys, than with predominantly based alloys.

Ayad[12], Rasmussen [29] and Imirzalioglu[19] stated that loss of trace base metals, such as Zn, In, Sn, and Fe, during recasting of noble alloys for porcelain might be unfavorable to their

castability and formation of the oxide layer during the initial oxidation step, which could adversely affect porcelain bonding.[11] Recasting can result in a change in metal oxide composition at the dental alloy surface, which is critical for the metal ceramic bond.
For a high gold porcelain alloy, Tuccillo et al reported progressive and severe ion loss over the course of 5 torch meltings, and recommended the addition of new metal when remelting.[45]
Fractographic technique (with a universal testing machine with a 23kg compression load cell) was used to investigate the adhesion of a dental porcelain to a recast Au-Pd alloy.[29] There was no adverse effect noted with 75% recast but serious changes were found for 85% or more recast metal: increased frequency and size of interfacial voids. An enlargement in the size of a failure-inducing void reduces the load required for failure. The predominant mode of failure was cohesive, and adhesive failure could not be linked to the percentage of recast metal. Author suggests that the 50% guideline should be followed and the recast metals be cleaned thoroughly.
Hong et al found that the thickness of the oxide layer and the silver oxide concentration increased after each time remelting of a Pd-Ag alloy up to 4 times, with or without addition of 50 % new alloy.[50]
Jochen et al bonded porcelain to strips of a Pd-Ag alloy containing different percentages of new metal, tested the specimens in 4-point bending, and found that once-cast alloy with the addition of less than 50% new alloy produced significantly lower metal ceramic bond strength.[20]
Papazoglou et al compared the porcelain adherence to high palladium alloys and Au-Pd alloy after three times casting, using two different tests; porcelain adherence, and bond failure force. While the Au-Pd alloy and two Pd-Cu-Ga alloys had no changes in the area fraction of adherent porcelain on the alloy surface of specimens fractured in biaxial flexure, the porcelain attachment to the 2 other high palladium alloys was adversely affected. No correlation was found between the two tests.[44]
According to Liu et al, recasting of 3 types of noble alloys evaluated does not adversely affect porcelain bond strength, but increased porosity resulting from recasting may affect other properties.[22] They remelted three high noble alloys, two or three times, force to failure and porcelain bond compatibility index were determined. Authors conclude all 3 alloys had adequate porcelain bond strength, and the bond strength for the high gold alloy was even significantly greater for the third casting than for the first casting.
Ucar et al evaluated the effect of multiple casting on the bond load of single selected base metal alloy and a dental ceramic tested after thermal cycling, as well to compare the results from shear bond and 3-point bending tests.[64] Authors concluded to a decrease of bond load evaluation as number of casting increased. They also recommend not to re-use previously casted dental alloy.
Recasting had negative effects on thickness of metal-ceramic interface of the alloys (Ni-Cr and Co-Cr). The research shows almost linear reduction of elastic modulus up to the 12nd generation of recycling. So in conclusion authors say recasting of nickel chromium and cobalt chromium alloy is not recommended because of reduced thickness of metal ceramic interface of these alloys. Instead of recycling, author suggest the alloy residues should be returned to the manufacturers.[65]
No ideal metal ceramic bond strength exists but majority used the three point bending test, so no methodological problem can be founded for this item.

Effect of alloy recasting on corrosion

Corrosion resistance of dental prosthesis is an important property for dental alloys. Corrosion of dental alloys in the oral environment not only results in the deterioration of the restoration, but also involves a release of ions that is related directly to the biocompatibility of the alloys.[39,66]
Numerous in vitro studies have documented that each metallic dental restoration releases cations due to corrosion. These ions may be distributed in the oral cavity and systemically.[39,67,68]
Metal released form high noble alloys were postulated to be responsible for discoloration and hyperplasia of the adjacent gingiva.[67] Corrosion behavior of alloys depends upon their

composition, their electrode potentials, mechanical aspects of function, the surface roughness, and the local and systemic host environment.[67-70]
The artificial saliva used was Fusayama solution, which is the reference in corrosion meaning. The unique methodological problem could be that all the 3 articles used only on casting alloy, which is quite simplistic and needs further studies to confirm or infirm conclusions.

High noble and noble alloys

Ayad et al characterized the elemental composition of as-received and recast type III gold alloy and examined the in vitro corrosion behavior in two media using a potentiodynamic polarization technique.[3] Their conclusion is that type III gold alloy in any casting protocol retained passivity under electrochemical conditions similar to the oral environment. Moreover, high gold type III alloys from reputable manufacturers and recasting protocol rested should produce acceptable corrosion resistant castings. In another study, the results for the alloy tested showed generally passive behavior, with no breakdown in the relevant range of potentials and low current density in the passive state.[15] The elemental map showed decreased composition of Au for the recast group, copper and zinc contents slightly decreased. The alloy tested produced acceptable castings that are corrosion resistant when recast.
Horasawa et al found that melting a silver palladium alloy up to 4 times had small effect on its corrosion susceptibility in artificial saliva and attributed the severe degradation after the fifth melting to decrease gold content on the alloy surface.[2]

Predominantly based alloys

Ameer et al studied the corrosion behavior of 3 non-precious alloys in artificial saliva; this was studied using chemical and electrochemical techniques (induced coupled plasma mass spectrometry, potentiodynamic and impedance measurements). The order of corrosion rate for the three alloys in artificial saliva is: Co-Cr < Ni-Cr. Generally, the results suggested that the used non precious alloys have high corrosion resistance and Co-Cr-Mo alloys exceeded corrosion resistance that of the other alloys containing Ni-Cr-Mo in artificial saliva.[71]
On another hand, Ozdemir found that number of recasting has negligible effect on surface texture and on the mount of corrosion products released.[4]

AUTHORS'CONCLUSIONS

Based on the analysis of results obtained by various authors, and within the limitations of this systematic review, the following conclusions were drawn:
1. The evidence for the 50% new metal addition rule is limited.
2. Number of recasting should be limited maximum at four generations.
3. No general test protocol can be deduced from studies, which limits comparison and exploitation of data.
4. No consensus protocol has been found on evaluation protocol of recasting. Working to establish a standard protocol certainly consists in a great way of future research studies.

CONFLICTS OF INTEREST

There are no financial conflicts of interest and the authors declare that they do not have any associations with any parties who may have vested interests in the results of this review.

References

1. Wataha JC. Alloys for prosthodontic restorations. J Prosthet Dent. 2002;87:351-363.
2. Horasawa N, Marek M. The effect of recasting on corrosion of a silver–palladium alloy. Dent Mater. 2004;20:352-357.
3. Ayad MF, Ayad GM. Corrosion Behavior of As-Received and Previously Cast Type III Gold Alloy. J Prosthodont-Implant Esthet Reconstr Dent.2010;19:194-199.
4. Ozdemir S, Arikan A. Effects of recasting on the amount of corrosion products released from two Ni-Cr base metal alloys. Eur J Prosthodont Restor Dent. 1998;6:149-153.
5. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of recasting of nickel-chromium alloy on its porosity. Contemp Clin Dent. 2010;1:237-242.
6. Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. Int Dent J. 1995;45:209-217.
7. Gupta S, Mehta AS. The effect of remelting various combinations of new and used cobalt-chromium alloy on the mechanical properties and microstructure of the alloy. Indian J Dent Res. 2012;23:341-347.
8. Reddy NR, Abraham AP, Murugesan K, Matsa V. An Invitro Analysis of Elemental Release and Cytotoxicity of Recast Nickel-Chromium Dental Casting Alloys. J Indian Prosthodont Soc. 2011;11:106-112.
9. Bauer J, Cella S, Pinto MM, Costa JF, Reis A, Loguercio AD. The use of recycled metal in dentistry: Evaluation of mechanical properties of titanium waste recasting. Resour Conserv Recycl.2010;54:1312-1316.
10. Peraire M, Martinez-Gomis J, Anglada JM, Bizar J, Salsench J, Gil FJ. Effects of Recasting on the Chemical Composition, Microstructure, Microhardness, and Ion Release of 3 Dental Casting Alloys and Titanium. Int J Prosthodont. 2007;20:286-288.
11. ASUNAVICE KJ. Phillips science of dental materials. 11e éd. St Louis: Elsevier; 2003.
12. Ayad MF. Compositional stability and marginal accuracy of complete cast crowns made with as-received and recast type III gold alloy. J Prosthet Dent. 2002;87:162-166.
13. Al-Hiyasat AS, Darmani H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. J Prosthet Dent. 2005;93:158-163.
14. Ameer MA, Khamis E, Al-Motlaq M. Electrochemical behaviour of recasting Ni–Cr and Co–Cr non-precious dental alloys. Corros Sci. 2004;46:2825-2836.
15. Ayad MF, Vermilyea SG, Rosenstiel SF. Corrosion behavior of as-received and previously cast high noble alloy. J Prosthet Dent. 2008;100:34-40.
16. Bajoghli F, Nosouhian S, Badrian H, Goroohi H, Saberian A, Gadesi L. Effect of Base Metal Alloys Recasting on Marginal Integrity of Castable Crowns. J Contemp Dent Pract. 2013;14:255-258.
17. Hesby DA, Kobes P, Garver DG, Pelleu Jr. GB. Physical properties of a repeatedly used nonprecious metal alloy. J Prosthet Dent. 1980;44:291-293.
18. Hong JM, Razzoog ME, Lang BR. The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. J Prosthet Dent. 1988;59:420-425.

19. Imirzalioglu P, Alaaddinoglu E, Yilmaz Z, Oduncuoglu B, Yilmaz B, Rosenstiel S. Influence of recasting different types of dental alloys on gingival fibroblast cytotoxicity. J Prosthet Dent. 2012;107:24-33.
20. Jochen DG, Caputo AA, Matyas J. Reuse of silver-palladium ceramic metal. J Prosthet Dent. 1991;65:588-591.
21. Lin H, Zhang H, Li X, Cheng H. Treatment of multiple ceramic alloys before recasting. J Prosthet Dent. 2013;110:29-40.
22. Liu R, Johnston WM, Holloway JA, Brantley WA, Dasgupta T. The effect of metal recasting on porcelain-metal bonding: A force-to-failure study. J Prosthet Dent. 2010;104:165-172.
23. Lopes MB, Consani S, Sinhoreti MAC, Correr-Sobrinho L. Influence of recasting palladium-silver alloy on the fit of crowns with different marginal configurations. J Prosthet Dent. 2005;94:430-434.
24. Madani AS, Rokni SR, Mohammadi A, Bahrami M. The Effect of Recasting on Bond Strength between Porcelain and Base-Metal Alloys. J Prosthodont. 2011;20:190-194.
25. Nelson DR, Palik JF, Morris HF, Comella MC. Recasting a nickel-chromium alloy. J Prosthet Dent. 1986;55:122-127.
26. Oyar P, Can G, Atakol O. Effects of environment on the release of Ni, Cr, Fe, and Co from new and recast Ni-Cr alloy. J Prosthet Dent. 2014;112:64-69.
27. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of Recasting of Nickel: Chromium Alloy on its Castability. J Indian Prosthodont Soc. 2010;10:160-164.
28. Presswood RG. Multiple recast of a nickel-chromium-beryllium alloy. J Prosthet Dent. 1983;50:198-199.
29. Rasmussen ST, Doukoudakis AA. The effect of using recast metal on the bond between porcelain and a gold-palladium alloy. J Prosthet Dent. 1986;55:447-453.
30. Reisbick MH, Grantley WA. Mechanical Property and Microstructural Variations for Recast Low-Gold Alloy. Int J Prosthodont. 1995;8:346-350.
31. Ucar Y, Aksahin Z, Kurtoglu C. Metal Ceramic Bond After Multiple Castings of Base Metal Alloy. J Prosthet Dent. 2009;102:165-171.
32. Yavuz T. Effect of Surface Treatment on Elemental Composition of Recast NiCr Alloy. Mater Sci Appl. 2012;3:163-167.
33. Yilmaz B, Ozcelik TB, Johnston WM, Kurtulmus-Yilmaz S, Company AM. Effect of alloy recasting on the color of opaque porcelain applied on different dental alloy systems. J Prosthet Dent. 2012;108:362-369.
34. Walczak M, Beer K, Surowska B, Borowicz J. The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics. Arch Civ Mech Eng. 2012;12:171-177.
35. Oyar P, Can G, Atakol O. Effects of environment on the release of Ni, Cr, Fe, and Co from new and recast Ni-Cr alloy. J Prosthet Dent.2014;112:64-69
36. Henriques GEP, Consani S, Rollo JMD de A, Andrade e Silva F. Soldering and remelting influence on fatigue strength of cobalt-chromium alloys. J Prosthet Dent. 1997;78:146-152.

37. Givan DA. 5 - Precious metal alloys for dental applications. In: Baltzer N, Copponnex T. Precious Metals for Biomedical Applications. Woodhead Publishing.2014. p. 109-129.
38. Ayres RU. Metals recycling: economic and environmental implications. Resour Conserv Recycl. 1997;21:145-173.
39. Wataha JC, Lockwood PE. Release of elements from dental casting alloys into cell-culture medium over 10 months. Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater. 1998;14:158-163.
40. McLean JW. The Science and Art of Dental Ceramics Volume 1: The Nature of Dental Ceramics and their Clinical Use. Berlin, Germany: Quintessenz Verlag; 2011.
41. Sakaguchi RL, Powers JM. Craig's restorative dental materials. Philadelphia, PA: Elsevier/Mosby; 2012.
42. Baum L. Textbook of operative dentistry. 3rd ed. Philadelphia: Saunders; 1995. 661 p.
43. Rosenstiel SF. Contemporary fixed prosthodontics. 4th ed. St. Louis, Mo: Mosby/Elsevier; 2006. 1130 p.
44. Papazoglou E, Brantley WA, Johnston WM, Carr AB. Effects of dental laboratory processing variables and in vitro testing medium on the porcelain adherence of high-palladium casting alloys. J Prosthet Dent. 1998;79:514-519.
45. Tuccillo JJ, Lichtenberger H, Nielsen JP. Composition Stability of Gold Base Dental Alloys for Different Melting Techniques. J Dent Res. 1974;53:1127-1131.
46. Harcourt H. Remelting of cobalt-chromium alloys. Bristish Dent J. 1962;198-204.
47. Elshahawy W, Watanabe I, Koike M. Elemental ion release from four different fixed prosthodontic materials. Dent Mater. 2009;25:976-981.
48. Espevik S. Corrosion of base metal alloys in vitro. Acta Odontol Scand. 1978;36:113-117.
49. Tuccillo JJ, Lichtenberger H, Nielsen JP. Composition Stability of Gold Base Dental Alloys for Different Melting Techniques. J Dent Res. 1974;53:1127-1131.
50. Hong J-M, Razzoog ME, Lang BR. The effect of recasting on the oxidation layer of a palladium-silver porcelain alloy. J Prosthet Dent. 1988;59:420-425.
51. Al-Hiyasat AS, Bashabsheh OM, Darmani H. An investigation of the cytotoxic effects of dental casting alloys. Int J Prosthodont. 2003;16:8-12.
52. Brune D. Mechanisms and kinetics of metal release from dental alloys. Int Endod J. 2007;21:135-142.
53. Craig RG, Hanks CT. Cytotoxicity of Experimental Casting Alloys Evaluated by Cell Culture Tests. J Dent Res. 1990;69:1539-1542.
54. Goehlich V, Marek M. Corrosion behavior of PdCu and PdCo alloys in synthetic saliva. Dent Mater. 1990;6:103-110.
55. Preston JD. Current status of shade selection and color matching. Quintessence Int Berl Ger 1985. 1985;16:47-58.
56. Li X, Zhang P, Yang J, Guo T. Influence of particle size distribution of dental opacifier on the color of titanium opaque porcelain. J Dent. 2011;39:45-50.
57. Hinman RW, Tesk JA, Whitlock RP, Parry EE, Durkowski JS. A Technique for Characterizing Casting Behavior of Dental Alloys. J Dent Res. 1985;64:134-138.

58. Mosleh I, Abdul-Gabbar F, Farghaly A. Castability evaluation and effect of recasting of ceramo-metal alloys. Egypt Dent J. 1995;41:1357-1362.
59. Palaskar J, Nadgir DV, Shah I. Effect of Recasting of Nickel: Chromium Alloy on its Castability. J Indian Prosthodont Soc. 2010;10:160-164.
60. Yeo I-S, Yang J-H, Lee J-B. In vitro marginal fit of three all-ceramic crown systems. J Prosthet Dent. 2003;90:459-464.
61. Sorensen JA. A rationale for comparison of plaque-retaining properties of crown systems. J Prosthet Dent. 1989;62:264-269.
62. Walton JN, Gardner FM, Agar JR. A survey of crown and fixed partial denture failures: length of service and reasons for replacement. J Prosthet Dent. 1986;56:416-421.
63. Schaefer O, Watts DC, Sigusch BW, Kuepper H, Guentsch A. Marginal and internal fit of pressed lithium disilicate partial crowns in vitro: A three-dimensional analysis of accuracy and reproducibility. Dent Mater. 2012;28:320-326.
64. Ucar Y, Aksahin Z, Kurtoglu C. Metal Ceramic Bond After Multiple Castings of Base Metal Alloy. J Prosthet Dent. 2009;102:165-171.
65. Mirkovic N, Draganjac M, Stamenkovic D, Ristic L. Effect of recasting on the thickness of metal-ceramic interface of nickel-chromium and cobalt-chromium alloys. Vojnosanit Pregl. 2008;65:365-369.
66. Syverud M, Dahl JE, Herø H, Morisbak E. Corrosion and biocompatibility testing of palladium alloy castings. Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater. 2001;17:7-13.
67. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental cast alloys with oral tissues. Dent Mater Off Publ Acad Dent Mater. 2002;18:396-406.
68. Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys. Crit Rev Oral Biol Med Off Publ Am Assoc Oral Biol. 2002;13:71-84.
69. Geis-Gerstorfer J, Weber H. In vitro corrosion behavior of four Ni−Cr dental alloys in lactic acid and sodium chloride solutions. Dent Mater. 1987;3:289-295.
70. Bayramoğlu G, Alemdaroğlu T, Kedici S, Aksüt AA. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. J Oral Rehabil. 2000;27:563-575.
71. Ameer MA, Khamis E, Al-Motlaq M. Electrochemical behaviour of recasting Ni–Cr and Co–Cr non-precious dental alloys. Corros Sci. 2004;46:2825-2836.

VI.2.1.B "Effect of recasting of cobalt-chromium alloy on its mechanical properties". European Cells and Materials. Vol 30. Suppl 5, 2015

European Cells and Materials Vol. 30. Suppl. 5, 2015 (page 17) ISSN 1473-2262

Effect of recasting of cobalt-chromium alloy on its mechanical properties

AS Vaillant[1,2], P Corne[1,2], P De March[1,2], S Fleutot[2], F Cleymand[2], JP Jiehl[2]

[1] Care, teaching, and research dental center of Nancy, Nancy Cedex, France. [2] Research group Dolphin, Department N2EV, Institut Jean Lamour, UMR 7198, CNRS, Parc de Saurupt, 54042 Nancy Cedex, France

INTRODUCTION: Dental alloy manufacturers advise against the reuse of previously melted alloy. However, for economic reasons, dental laboratories often reuse the casting surplus. Such reuse remains a controversial topic in dental practice. Evidence supporting the addition of 50% new metal at each recasting is limited [1]. The purpose of this *in vitro* study was to evaluate the effect of repeated casting of cobalt-chromium alloy on mechanical properties.

METHODS: Specimens, 10x5 mm and 1 mm thick were prepared from a predominantly based alloy (Colado CC). Castings (n=25) were made using lost wax. The groups included an as-received (100% as-received alloy) group, 25% to 75% group (25%wt new alloy, 75 weight% (wt%) once-recast alloy), 50% to 50% group (50%wt new alloy, 50 wt% once-recast alloy), 75% to 25% group (75%wt new metal, 25 wt% once-recast alloy), and recast group (100% once-recast alloy). Specimens were polished with SiC papers of ascending grits. The surface structures of 4 specimens from each group were examined under scanning electron microscopy (SEM), the elemental compositions were determined using x-ray energy-dispersive spectroscopy at 3 sites on the specimen, and the composition's data were averaged. Further, specimens were re-polished down for Vicker's microhardness (VHN) measurement and nanoindentation experimentation.

RESULTS: The microstructure was affected by recasting: a heterogeneity increase in the structure of alloys with more recycled material was noticeable. Moreover, the occurrence of precipitates of various types of carbides and the presence of intermetallic phases which have a determining effect on the mechanical properties of received castings were noted. No significant differences were found for VHN values. Considering modulus of elasticity, the differences are either not significant.

DISCUSSION & CONCLUSIONS: The results in this study demonstrated light degenerative changes in cobalt-chromium alloy, when casted with more than 50% new alloy. Microporosity is a recurrent problem when casting alloys. Airborne contamination was minimized throughout this investigation by careful attention to detail in all phases of the technique. Indeed, results can dramatically differ with airborne contamination [2]. Results are in concordance with some published studies [3]. But as no consensus protocol for evaluation of casting exists, and as this study shows still preliminary results, further studies should work toward confirming or countering these results. Despite the likelihood of increased contamination when alloy is recast, this does not seem to cause severe detrimental changes in the mechanical properties of alloy. Therefore, the recast of casting surplus can be a good alternative to reduce costs involved, contributing to the reduction of waste and preserve natural sources, when addition of new alloy is at less 50 wt%.

REFERENCES: [1] AS. Vaillant, P. Corne, P. De March, et al. (2015) *J Prosthet Dent*. Apr 30. [2] DR. Nelson, JF. Palik, HF. Morris, et al. (1986) *J Prosthet Dent* **55**:122-7 [3] J. Bauer, S. Cella, MM. Pinto (2010) Resour Conserv Recycl **54**:1312-6

VI.2.2 Communications orales

VI.2.2.A « Quand un chirurgien-dentiste rencontre un MEB » Journées thématiques du GNMEBA, Orléans. Juin 2014

Durant cette séance, nous vous proposerons une immersion au cœur de la vie d'un chirurgien-dentiste qui, parallèlement à son exercice hospitalier, a entrepris de mieux comprendre les matériaux qui l'entourent dans son univers professionnel.
Une atteinte carieuse, une dent à restaurer, que faire ? Proposer dans un premier temps un matériau de restauration plastique : les résines composites. Que contiennent-elles ? Sont-elles fiables ? Existe-t-il des porosités impactant la qualité et la pérennité de nos restaurations ?
Quand la dent est plus délabrée, il faut passer à une restauration coronaire périphérique, une couronne. Mais quel matériau utiliser ? Uniquement de la céramique ? Une restauration céramo-métallique ? Et quels alliages utiliser ? Un alliage noble ? Un alliage à base prédominante ? Qu'en est-il des réutilisations de masselottes, habituelles dans les laboratoires de prothèse dentaire ? Lors de la conception de nos prothèses, nous sommes parfois amenés à couper puis braser les infrastructures métalliques. Quel impact sur la qualité de nos restaurations ?
Toutes ces réponses, et d'autres, à travers les images MEB de notre équipe.

VI.2.2.B « Impact de la proportion d'alliage neuf inclus dans un alliage Co-Cr : étude du comportement mécanique en indentation statique ». Congrès de la Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Paris. Juillet 2015

VI.2.2.C AS. Vaillant, JP. Jehl, P. De March, S. Fleutot, et F. Cleymand « Effet des recoulées successives sur le comportement mécanique d'alliages dentaires de type Co-Cr » Journées Annuelles de la commission mixte « Matériaux pour la Santé ». Limoges. Juin 2016. (1h)

Dans la majorité des cabinets de chirurgie dentaire, afin de réaliser des réhabilitations prothétiques fixées, des alliages à base prédominante (type Co-Cr ou Ni-Cr) sont utilisés. Les fabricants d'alliage dentaire recommandent de ne pas réutiliser d'alliage à base prédominante préalablement coulé [1], d'autant que certaines études démontrent l'influence négative des coulées successives en termes de corrosion ou cytotoxicité [2]. Cependant, aucune étude expérimentale et/ou théorique ne peut donner de recommandations concrètes quant à la quantité d'alliage maximale qu'il est possible de réutiliser, ou quant au nombre de coulées maximales qu'il est possible de mettre en œuvre avant que les propriétés mécaniques de l'alliage soient

insuffisantes. [3] Nous présentons ici l'étude du comportement mécanique des alliages recoulés en environnement sec, qui nous a permis de définir une loi de comportement, laquelle nous permet ensuite d'établir des recommandations cliniques. Nous présentons ici les résultats obtenus sur des échantillons d'alliage Co-Cr (Ivoclar Vivadent™) : des groupes d'alliages ont été élaborés avec une proportion variable d'alliage neuf inclus (0, 25, 50 et 75%) et un nombre variable de coulées successives (de 1 à 5). Le comportement mécanique de ces matériaux a été étudié grâce à des tests d'indentation statique (essais de dureté Vickers et essais en nano indentation instrumentée). La méthode inverse de Dao [4] nous permet de définir avec ces résultats une courbe contrainte déformation. Nous corrélons ensuite les résultats obtenus à l'analyse microstructurale et chimique (réalisée en microscopie électronique à balayage) Des phénomènes de ségrégation ont également été caractérisés, ce qui nous permet de présenter des résultats novateurs dans ce domaine et de formuler des recommandations quant à la coulée d'alliages dentaires. Les résultats obtenus et le protocole défini seront présentés et discutés dans cette communication.

VI.2.3 Communications affichées

VI.2.3.A « Influence de la recoulée sur la qualité des alliages dentaires : revue de littérature. » Information dentaire, Revue de presse n°1

Revue de Presse

PROTHÈSE

Collège National des Enseignants en Prothèse Odontologique

Influence de la recoulée sur la qualité des alliages dentaires: revue de littérature

Les industriels des alliages dentaires recommandent de ne pas réutiliser d'alliage déjà coulé. Cependant, pour des raisons principalement économiques, au sein des laboratoires de prothèses, les restes de coulée (masselottes notamment) sont souvent réemployés pour couler de nouvelles pièces prothétiques. Pour ce faire, on ne recycle qu'une certaine proportion d'alliage en complétant par de l'alliage de première coulée. Cette pratique demeure controversée parmi les professionnels, et aucun protocole clair ne fait consensus dans la littérature scientifique.

Une revue systématique de la littérature a été conduite en utilisant la stratégie Cochrane. Sur les 778 articles retrouvés par mots clés dans les différentes bases de données, 34 études parues entre 1983 et 2014 ont été incluses et analysées. Le nombre de recoulées étudiées variait entre 1 et 10, en ajoutant un pourcentage variable d'alliage neuf: entre 0 et 100 % selon les auteurs, avec une moyenne de 50 %. Cette recommandation empirique trouve son origine dans la découverte de la disparition de certains éléments secondaires (Cu, Zn, Fe) au fur et à mesure des coulées successives.

En ce qui concerne le traitement des alliages à recouler, un consensus se dégage pour les alliages base cobalt: sablage à l'alumine (Al_2O_3) puis immersion durant 15 minutes dans de l'eau régale. En ce qui concerne les alliages nobles, toutes les études recommandent la nécessité d'un sablage de la surface des pièces réemployées avant toute recoulée.

De nombreuses études ont démontré l'influence négative des coulées successives en termes de corrosion ou de cytotoxicité, notamment due à la disparition des éléments secondaires potentiellement cytotoxiques: les auteurs concluent sur l'innocuité de trois recoulées, mais mettent en garde sur les suivantes. En revanche, aucune influence négative n'a été signalée en ce qui concerne la couleur de la céramique une fois cuite sur des alliages en partie recoulés. En ce qui concerne la coulabilité, et l'adaptation marginale des restaurations finies, on ne relève pas non plus de variation négative due aux recoulées.

L'adhésion de la céramique sur les alliages recoulés semble être de moindre qualité qu'avec des alliages neufs, principalement après trois recoulées, ce qui invaliderait cette pratique.

Les nombreuses études portant sur l'influence des coulées successives sur les caractéristiques mécaniques des alliages recoulés démontrent que ces propriétés sont affectées, mais pas forcément négativement; on retrouve notamment une plus grande hétérogénéité au niveau microstructural, avec des inclusions de porosités. Les valeurs de résistance mécanique, tout comme celles du module d'élasticité, sont légèrement plus faibles pour les alliages recoulés, mais restent tout à fait dans les normes acceptables.

QUE FAUT-IL RETENIR ?

- **Aucune recommandation émanant de sociétés savantes ne se dégage dans la littérature.**
- **L'addition d'un maximum de 50 % en masse d'alliage recoulé dans un nouvel alliage, qui correspond à l'usage communément adopté chez les prothésistes dentaires, n'est validée par aucune étude expérimentale et/ou théorique de l'influence des recoulées sur la tenue mécanique des prothèses dentaires.**
- **Une majorité d'auteurs recommandent un maximum de 4 recoulées, mais sans justification réelle.**
- **Aucun consensus ne se dégage de la littérature scientifique. Des études seront nécessaires pour conclure sur l'éventuelle innocuité des recoulées d'alliages dentaires.**

Article analysé: *Vaillant-Corroy AS, Corne P, De March P, Fleutot S, Cleymand F. Influence of recasting on the quality of dental alloys : a systematic review. J Prosthet 2015 Aug ; 114 (2) : 205-211.*

Correspondance: *Faculté d'Odontologie de Nancy, Département de Prothèses*
96 rue de Lattre de Tassigny, BP 50208 54004 Nancy Cedex - anne-sophie.vaillant@univ-lorraine.fr

VI.2.3.B « Caractérisation d'alliages recoulés utilisés en prothèse fixée dentaire ». Congrès du Collège National des Enseignants en Prothèses Odontologiques, Lyon. Septembre 2014.

Influence des coulées successives sur la qualité des alliages à base prédominante utilisés en prothèse fixée dentaire : analyse de la littérature

Anne-Sophie Vaillant [1,2], Pascale Corne [1,2], Pascal De March [1,2], Solenne Fleutot [2], Franck Cleymand [2]

1. UFR d'odontologie de Nancy, Université de Lorraine. 96 av de Lattre de Tassigny. BP 50208, 54004 Nancy Cedex
2. Equipe DOLPHIN, Nanomatériaux pour la Vie et développement responsable, département N2EV. Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine. Parc de Saurupt CS 14234, 54042 NANCY Cedex

Contact : anne-sophie.vaillant@univ-lorraine.fr

Contexte. Les restaurations céramo-métalliques sont encore largement utilisées en odontologie. Les techniques de coulées demandent une quantité d'alliage importante par rapport à la quantité d'alliage de la pièce coulée. Pour des raisons économiques, de nombreux laboratoires de prothèses réutilisent les masselottes et recyclent ainsi les alliages. Une « règle » empirique veut que l'on rajoute un minimum de 50% d'alliage neuf pour chaque recoulée. Les industriels recommandent de n'utiliser que des alliages de première coulée.

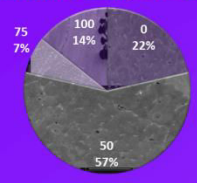
Objectif. Evaluer l'influence de la recoulée d'alliages sur différents critères : pré-traitement de l'alliage, le potentiel de coulée, la corrosion, l'adaptation marginale, la couleur de l'opaque de la céramique, les propriétés mécaniques, et l'interface métal-céramique.

Matériel et méthodes. Une analyse de la littérature a été effectuée avec les critères de recherche suivants :

- Bases de données : Dentistry and Oral Science Source, Science Direct, Web of Science, Pubmed.
- Mots clés : high noble alloys; noble alloys; predominantly base alloy; recasting; remelting; recast; remelted; re-used
- Sélection des articles après lecture :
  - Des titres
  - Des abstracts
  - Des introductions et conclusions
  - Des textes complets
- Critères d'exclusion : autre langue que l'anglais ou français, texte entier non accessible, doublon

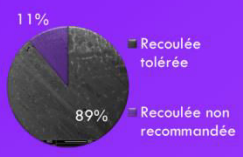
Résultats. Sur les 778 articles, 34 ont satisfait aux critères d'inclusion.

Proportion d'alliage neuf à introduire à chaque recoulée



Nombre de recoulées tolérées par les auteurs

Conclusion des auteurs



Justification de la recoulée. 3 raisons principales sont évoquées : économie, protection des ressources naturelles, protection de l'environnement

Pré-traitement de l'alliage avant recoulée.

- Alliage haute noblesse : air-abrasion avec des micro billes de verre puis immersion dans acide fluorhydrique durant 30 minutes
- Alliage base Ti : air-abrasion à puis immersion dans mélange eau régale 65% + acide fluorhydrique 40% durant 60 minutes
- Alliage base Co-Cr : air-abrasion à Al_2O_3 puis immersion dans eau régale durant 15 minutes

Interface métal-céramique. La liaison est nettement affectée lorsque 25% ou moins d'alliage neuf est apporté lors de la recoulée

Couleur de céramique. Aucune influence de la recoulée sur la couleur de l'opaque de céramique.

Coulabilité. Aucune influence de la recoulée sur le potentiel de coulée de l'alliage.

Corrosion. Quel que soit le degré de noblesse de l'alliage, les courants de corrosion sont très faibles et les suivis de potentiels à l'abandon révèlent que les potentiels de passivation protègent l'alliage de dommages liés à la corrosion

Adaptation marginale. En dessous d'une addition de 50% d'alliage neuf, certains auteurs concluent à une diminution clinique significative de l'adaptation marginale d'un élément prothétique. D'autres pensent que l'adaptation n'est plus optimale dès le moment où l'alliage est recoulé

Propriétés mécaniques.

- Limite d'élasticité inférieure aux normes ADA à partir de la 5ème génération.
- Microstructure : des régions de porosité apparaissent dans une étude, mais l'auteur n'a fait aucun apport d'alliage neuf. Dans les autres études, une structure typique est observée.
- Module d' élasticité : influence négative des recoulées à partir de la 3ème génération.
- Micro-dureté : augmentation des valeurs à partir de la 5ème génération.

Conclusion. Au vue de l'analyse des résultats obtenus par les différents auteurs, les conclusions suivantes ont pu être dégagées :

1. La règle du « 50% d'apport de métal neuf » ne repose sur aucun fondement scientifique réel mais semble toujours être utilisée.
2. Le nombre de recoulées maximum tolérées n'est pas scientifiquement validé mais se situe aux alentours de 4.
3. Aucun protocole de recherche n'a pu être déduit des différentes études, ce qui limite les comparaisons et l'exploitation des données.
4. Aucun protocole n'est clairement établi concernant la recoulée des alliages dentaires. De futures recherches visant à définir un protocole constituent une bonne perspective.

Retrouvez la bibliographie grâce à ce QR code!

Article soumis pour publication dans le Journal of Prosthetic Dentistry

VI.2.3.C « Impact de la proportion d'alliage neuf inclus dans un alliage Co-Cr : étude du comportement mécanique en indentation statique. Congrès de la Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Paris. Juillet 2015

IMPACT DE LA PROPORTION D'ALLIAGE NEUF INCLUS DANS UN ALLIAGE CO-CR : ÉTUDE DU COMPORTEMENT MÉCANIQUE EN INDENTATION STATIQUE

AS Vaillant[1,2], JP Jehl[1], P Corne[1,2], S Fleutot[1], P De March[1,2], F Cleymand[1]
[1]Département N2EV. Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine. Parc de Saurupt CS 14234, F-54042 NANCY Cedex
[2] UFR d'odontologie de Nancy, Université de Lorraine. 96 av de Lattre de Tassigny. BP 50208, F-54004 Nancy Cedex
Contact : anne-sophie.vaillant@univ-lorraine.fr

Introduction : Les industriels des alliages dentaires recommandent de ne pas réutiliser un alliage à base prédominante préalablement coulé.[1] De nombreuses études ont démontré l'influence négative des coulées successives en terme de corrosion ou cytotoxicité.[2] L'addition d'un maximum de 50% en masse d'alliage recoulé dans un nouvel alliage, qui correspond à l'usage communément adopté chez les prothésistes dentaires, n'a été validé par aucune étude expérimentale et/ou théorique de l'influence des recoulées sur la tenue mécanique des prothèses dentaires. Ainsi, aucune recommandation émanant de sociétés savantes ne peut être trouvée dans la littérature. Cependant, une majorité d'auteurs s'accorde à recommander un maximum de 4 recoulées sans, à notre avis, de justification réelle.[2]
L'objectif de notre étude est de définir un cadre de recommandations sur la base d'études du comportement mécanique des alliages recoulés en environnement sec et salivaire. Nous présentons ici l'étude par nano-indentation instrumentée en environnement du comportement d'un alliage CoCr en fonction du pourcentage d'apport en alliage neuf .

Principe et conditions expérimentales de la nano-indentation résolue en profondeur :

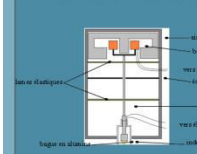
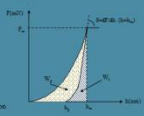
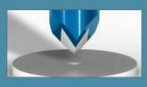


Schéma descriptif du principe

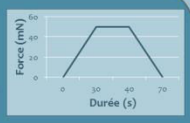


Courbe réponse type :
- h_e : déplacement élastique
- h_m : déplacement maximal
- h_p : déplacement plastique

Machine utilisée (CSM instruments)



Indenteur Berkovich



Conditions expérimentales :
- Charge maximale : 50 mN
- Vitesse de charge : 100 mN/min
- Vitesse de décharge : 100 mN/min
- Temps de maintien: 10 s

Protocole de coulée d'un alliage dentaire :

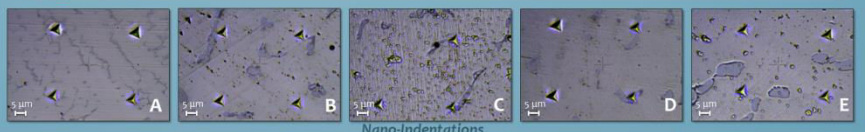
1. Réalisation d'une maquette en résine (6x4x3cm³)
2. Coulée du matériau réfractaire
3. Modèle à la sortie de coulée (6x4x3cm³)
4. Masselotte issue de la coulée (6x4x3cm³)

Matériel et méthodes : 25 échantillons de 10X15 mm² d'alliage CoCr (Ivoclar Vivadent™) ont été coulés en utilisant la technique de la coulée à cire perdue, conformément aux données du fabricant, et répartis en 5 groupes. Les échantillons ont été polis jusqu'à 1 µm. Une analyse microstructurale des échantillons a été effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (MEB Quanta 650 FEG). Des tests de dureté (moyenne réalisée sur 10 points à une charge de 500 g, temps de maintien de 15s) et des essais en nano-indentation (CSM instruments, pointe de type Berkovich : géométrie pyramidale à base triangulaire) effectués à charge constante (50mN) ont ensuite été réalisés.

Groupe A	100% alliage neuf
Groupe B	75% alliage neuf et 25% alliage recoulé une fois
Groupe C	50% alliage neuf et 50% alliage recoulé une fois
Groupe D	25% alliage neuf et 75% alliage recoulé une fois
Groupe E	100% alliage recoulé une fois

Echantillons de l'étude

Résultats :
- Pas d'évolution microstructurale quand la proportion en alliage recoulé augmente. Présence d'une microstructure dendritique
- Légère diminution des valeurs de dureté Vickers jusqu'à l'ajout de 50% d'alliage recoulée, puis stabilisation de la valeur de la dureté. (*figure 1*)
- L' écart entre les valeurs de la profondeur maximale de l'indentation (hm) et de la profondeur résiduelle (hp) démontre une contribution de la déformation élastique à la déformation totale en indentation pour l'ensemble des essais réalisés. (*figure 2*)



Nano-Indentations

Evolution des microstructures

	A	B	C	D	E
S (mN/nm)	0,24	0,60	0,55	0,60	0,70
We (%)	20±1	21±1	16±1	17±1	16±1
K_d (%)	77±1,0	81±,09	82±0,1	82±1,8	80±1,3

Synthèse des résultats
(K_d : coefficient de dissipation)

Figure 1

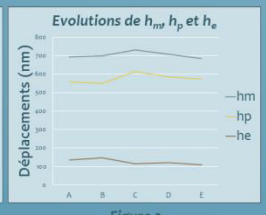


Figure 2

Discussion, conclusion, et perspectives :
- Adéquation des variations des valeurs de dureté constatées avec la littérature (diminution de 385Hv pour un alliage 100% neuf à 350Hv pour un alliage 100% recoulé) [3]
- Déplacements totaux provenant principalement du déplacement plastique. D'un point de vue clinique : contraintes de mastication d'une prothèse en service sont dans le domaine élastique. Le déplacement élastique constaté (*figure 2*) étant constant, l'augmentation de la proportion de matériau recoulé n'a probablement qu'une faible influence dans la qualité de la prothèse.
- Etude complémentaire à envisager pour rechercher les causes de la variation plastique (différences de porosités, hétérogénéités suite à la coulée, état de surface).

Bibliographie :
[1]J Palaskar, DV Nadgir, I Shah. Effect of Recasting of Nickel: Chromium Alloy on its Castability. J Indian Prosthodont Soc. 2010;10(3):160-164.
[2]AS Vaillant et al. (2015) *Influence of recasting on the quality of dental alloys: a systematic review.* J Prosthet Dent. Apr 30. pii: S0022-3913(15)00087-6. doi: 10.1016/j.prosdent.2015.02.004.
[3]M Walczak, et al. (2012)The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics, Archives of Civil and Mechanical Engineering, Volume 12, Issue 2. Pages 171-177

VI.2.3.D « Effet des recoulées successives sur le comportement mécanique d'alliages dentaires de type Co-Cr » Congrès Plasticité, Poitiers. Avril 2016

EFFET DES RECOULÉES SUCCESSIVES SUR LE COMPORTEMENT MÉCANIQUE D'ALLIAGES DENTAIRES DE TYPE CO-CR

AS Vaillant[1,2], P Corne[1,2], JP Jehl[1], J Zollinger[1], S Fleutot[1], P De March[1,2], F Cleymand[1]
[1]Département N2EV. Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS, Université de Lorraine. Parc de Saurupt CS 14234, F-54042 NANCY Cedex
[2] UFR d'odontologie de Nancy, Université de Lorraine. 96 av de Lattre de Tassigny. BP 50208, F-54004 Nancy Cedex
Contact : anne-sophie.vaillant@univ-lorraine.fr

Introduction : Les industriels des alliages dentaires recommandent de ne pas réutiliser un alliage à base prédominante préalablement coulé.[1] De nombreuses études ont démontré l'influence négative des coulées successives en terme de corrosion ou cytotoxicité.[2] L'addition d'un maximum de 50% en masse d'alliage recoulé dans un nouvel alliage, qui correspond à l'usage communément adopté chez les prothésistes dentaires, n'a été validé par aucune étude expérimentale et/ou théorique de l'influence des recoulées sur la tenue mécanique des prothèses dentaires. Ainsi, aucune recommandation émanant de sociétés savantes ne peut être trouvée dans la littérature. Cependant, une majorité d'auteurs s'accorde à recommander un maximum de 4 recoulées sans, à notre avis, de justification réelle.[2]
L'objectif de notre étude est de définir un cadre de recommandations sur la base d'études du comportement mécanique des alliages recoulés en environnement sec et salivaire. Nous présentons ici l'étude par nano-indentation instrumentée en environnement du comportement d'un alliage Co-Cr en fonction du pourcentage d'apport en alliage neuf.

Principe et conditions expérimentales de la nano-indentation résolue en profondeur :

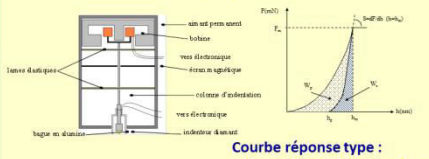
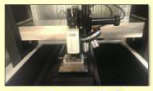
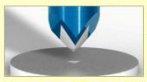


Schéma descriptif du principe

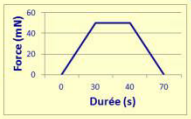
Courbe réponse type :
- h_e : déplacement élastique
- h_m : déplacement maximal
- h_p : déplacement plastique



Machine utilisée (CSM instruments)



Indenteur Berkovich



Conditions expérimentales :
- Charge maximale : 50 mN
- Vitesse de charge : 100 mN/min
- Vitesse de décharge : 100 mN/min
- Temps de maintien: 10 s

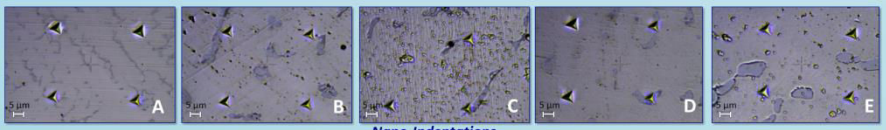
Protocole de coulée d'un alliage dentaire :

1. Réalisation d'une maquette en résine (6x4x3cm³)
2. Coulée du matériau réfractaire
3. Modèle à la sortie de coulée (6x4x3cm³)
4. Masselotte issue de la coulée (6x4x3cm³)

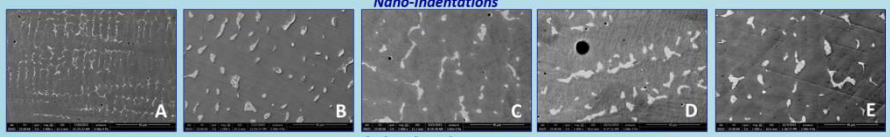
Matériel et méthodes : 25 échantillons de 10X15 mm² d'alliage CoCr (Ivoclar Vivadent™) ont été coulés en utilisant la technique de la coulée à cire perdue, conformément aux données du fabricant, et répartis en 5 groupes. Les échantillons ont été polis jusqu'à 1 µm. Une analyse microstructurale des échantillons a été effectuée à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage à effet de champ (MEB Quanta 650 FEG). Des tests de dureté (moyenne réalisée sur 10 points à une charge de 500 g, temps de maintien de 15s) et des essais en nano-indentation (CSM instruments, pointe de type Berkovich : géométrie pyramidale à base triangulaire) effectués à charge constante (50mN) ont ensuite été réalisés.

Groupe A	100% alliage neuf
Groupe B	75% alliage neuf et 25% alliage recoulé une fois
Groupe C	50% alliage neuf et 50% alliage recoulé une fois
Groupe D	25% alliage neuf et 75% alliage recoulé une fois
Groupe E	100% alliage recoulé une fois

Echantillons de l'étude



Nano-Indentations



Evolution des microstructures

	A	B	C	D	E
S (mN/nm)	0,24	0,60	0,55	0,60	0,70
We (%)	20±1	21±1	16±1	17±1	16±1
K_d (%)	77±1,0	81±,09	82±0,1	82±1,8	80±1,3

Synthèse des résultats
(K_d : coefficient de dissipation)

Evolution des compositions des différents éléments en fonction de la fraction solide

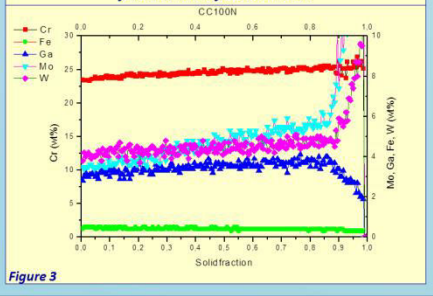


Figure 3

Evolutions de h_m, h_p et h_e

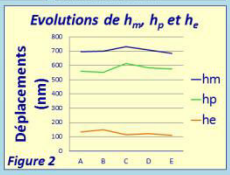


Figure 2

Evolution de la dureté

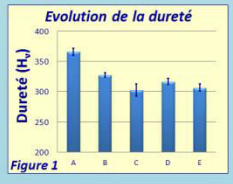


Figure 1

Résultats :
- Pas d'évolution microstructurale quand la proportion en alliage recoulé augmente. Légère augmentation du taux de porosités. Présence d'une microstructure dendritique.
- Légère diminution des valeurs de dureté Vickers jusqu'à l'ajout de 50% d'alliage recoulée, puis stabilisation de la valeur de la dureté. (*figure 1*)
- L' écart entre les valeurs de la profondeur maximale de l'indentation (hm) et de la profondeur résiduelle (hp) démontre une contribution de la déformation élastique à la déformation totale en indentation pour l'ensemble des essais réalisés[4]. (*figure 2*)
- Des phénomènes de micro-ségrégation ont été mis en évidence, ce qui favorise l'apparition de phases secondaires et de porosités. (*figure 3*)

Discussion, conclusion, et perspectives :
- Adéquation des variations des valeurs de dureté constatées avec la littérature (diminution de 385Hv pour un alliage 100% neuf à 350Hv pour un alliage 100% recoulé). [3]
- Déplacements totaux provenant principalement du déplacement plastique. D'un point de vue clinique : contraintes de mastication d'une prothèse en service sont dans le domaine élastique. Le déplacement élastique constaté (*figure 2*) étant constant, l'augmentation de la proportion de matériau recoulé n'a probablement qu'une faible influence dans la qualité de la prothèse.
- Etude complémentaire à envisager pour rechercher les causes de la variation plastique (différences de porosités, hétérogénéités suite à la coulée, état de surface).

Bibliographie :
[1]J Palaskar, et al. (2010) *Effect of Recasting of Nickel: Chromium Alloy on its Castability*. J Indian Prosthodont Soc. 2010;10(3):160-164.
[2]AS Vaillant et al. (2015) *Influence of recasting on the quality of dental alloys: a systematic review.* J Prosthet Dent. Apr 30. pii: S0022-3913(15)00087-6. doi: 10.1016/j.prosdent.2015.02.004.
[3]M Walczak, et al. (2012)*The issue of using remelted CoCrMo alloys in dental prosthetics*, Archives of Civil and Mechanical Engineering, Volume 12, Issue 2. Pages 171-177
[4]AS Vaillant, et al. (2015) *Effect of recasting of cobalt-chromium alloy on its mechanical properties*. European cells and materials, 2015 Nov;vol.30, Suppl.5 : 17

VI.2.3.E « As-cast microstructure and complex solidification path in Co-29Cr3.5Mo2.8Ga1.6W1(Fe,Nb) C and N-free dental alloy. » DocSciLor, Nancy. Juin 2017

AS-CAST MICROSTRUCTURE AND COMPLEX SOLIDIFICATION PATH IN Co-29.7Cr-3.5Mo-2.8Ga-1.6W-1(Fe,Nb) C- AND Ni-FREE DENTAL ALLOY

AS Vaillant[1,2], S Fleutot[1], P De March[1,2], F Cleymand[1], J Zollinger[3,4]

[1]Lorraine University, Jean Lamour Institute, Department of Nanobiomaterials to Life, Parc de Saurupt, F-54011 Nancy, France.
[2]Department of prosthodontics,. University of Lorraine, Faculty of dentistry, 96 Avenue de Lattre de Tassigny, F-54004 Nancy, France.
[3]Lorraine University, Jean Lamour Institute, Department of Metallurgy & Materials Science and Engineering, Parc de Saurupt, F-54011 Nancy, France.
[4]Laboratory of Excellence on Design of Alloy Metals for low-mAss Structures ('LabEx DAMAS'), France.
Contact : anne-sophie.vaillant@univ-lorraine.fr

Objectives Co-based alloys are commonly used in prosthodontics, and Co is especially used to substitute Ni, considered as common allergen. The objective of this study was to identify the as-cast microstructure and the solidification path of a new Co-29.7Cr-3.5Mo-2.8Ga-1.6W-1(Fe,Nb) C-and Ni-free dental alloy[1].

Methods. Samples were cast with lost-wax casting procedures. Microstructure, microsegregation, phase identification, solidification path and transformation phase temperatures were characterized by means of Scanning Electron Microscopy (Back Scattered Electron-BSE) with Energy Dispersive X-ray, X-Ray Diffraction, and Differential Thermal Analysis.

As cast microstructures :

Dendritic microstructure : γ-Co (dark grey) with secondary phases in the interdendritic areas (light grey).

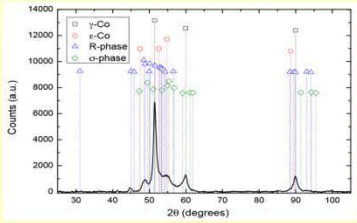
R-phase, shows the brighter grey level, ε-Co appears with the darkest grey level. The σ-phase can be observed at an intermediate grey level between R and ε-π-phases. After the solidification of the primary γ -Co, a eutectic reaction occurs to form a γ-Co and R-phase lamellar eutectic microstructure. The inner areas of the interdendritic zones are then either composed of R or ε, but these two phases were never observed together in these areas. The σ-phase is always observed is the vicinity of ε -phase but in much smaller amounts.

Figures 1(a-c). SEM BSE images of the as-cast alloy

	Co	Cr	Mo	W	Nb	Mo+W+Nb	Ga	Fe
R-phase	Bal.	23.0	15.9	6.0	4.8	26.7	1.2	0.4
σ-phase	Bal.	43.0	13.2	2.7	3.0	18.9	1.1	0.4
ε-Co	Bal.	31.5	7.2	3.1	0.8	11.1	3.1	0.4

Table 1: Identified phases in the interdendritic area and their average composition measured by EDS (in at.%).

- XRD analysis is coherent for the R- and σ-phases with the compositions measured by EDS that are given in Table 1, considering molybdenum equivalent value for the refractory elements.
- Values given in Table 1 are in good agreement with the R-phase compositions that can be found from isothermal section, i.e. that of the Co-Cr-Mo system .
- The occurrence of ε-phase is more surprising but this later phase could be stabilised by the presence of gallium.



Microsegregation:

-Mo governs the solidification path of the primary solidification phase, γ-Co, and triggers the appearance of the secondary phases.
-Once the secondary phases appears, it can be seen that Mo, W and Nb segregate intensely while the Ga concentration starts to decrease strongly too.

	Cr	Mo	W	Ga	Nb	Fe
k_i^{app}	0.97	0.64	0.82	0.91	0.10	1.2
C_i^* (at.%)	28.3	3.05	1.65	3.04	0.11	.48
m_i^*(K/at.%)	-2.32*	-9.2*	-9.2*	-9.1*	-18.41*	-1.8*
$(1-k_i^{app}).C_0$	0.73	1.08	0.28	0.27	0.10	0.005
$m_i^*.(1-k_i^{app}).C_0$	1.7	9.9	2.5	2.5	1.841	0.01

Table 2: Determined values for the apparent partition coefficients, the average measured compositions, the liquidus slopes and the product $m_i^*.(1-k_i^{app}).C_0$.

- Most segregating elements in descending order : Nb, Mo, W and Ga
- Cr has a partition closed to 1 meaning it segregates only weakly.
- Fe is the only solute that shows a partition coefficient higher than one and enriches the solid phase during solidification.

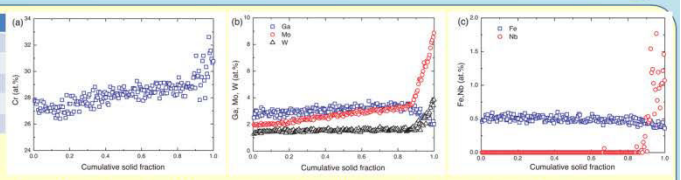


Figure 3(a-c). Evolution of the composition of the different solutes during the solidification.

- Composition at the solid fraction fs=0 corresponds to the composition of the first grown solid.
- Evolution of the solute content while fs increases gives the composition of the solid phase(s) until the end of solidification (fs=1).
- Sharp variation of the solute content occurs at a solid fraction of 0.88 indicating a change of the solidification phase.
- Interdendritic phases observed represent 12% of the surface fraction.

Solidification and phases transformation temperatures:

No phase transformation was detected below 1000°C. The alloy exhibits a large solidification range of 218 °C with a solidus and liquidus temperatures of 1168 and 1386 °C, respectively. The main peak on the DTA curves (between T_2 and T_1) corresponds to the major phase melting or solidification i.e. to the γ-Co phase. The second peak located between 1168 and 1204°C corresponds then to the melting or solidification of all the other phases.

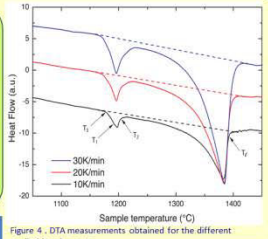


Figure 4 : DTA measurements obtained for the different applied heating rates

Heating rate (K/min)	T_2 (°C)	T_2 (°C)	T_f (°C)	T_1 (°C)	DT_S (°C)
30	1167	1184	1208	1392	225
20	1170	1185	1208	1390	220
10	1166	1187	1205	1388	222
0	1168	1188	1204	1386	218

Table 3: Solidus, liquidus, phase transformation temperatures and solidification interval determined by DTA at different heating rates.

-T_1 and T_2 : solidus and liquidus temperature, give the melting range of the alloy.
-T_1 : change of slope in the first visible peak upon heating which indicate a peritectic phase transition.
-T_2 : end of the transformations occurring during this first peak.

Solidification path:

A solidification path can be determined from the microstructural, microsegregation and phase composition analysis. The absence of eutectic microstructure in the center of the interdendritic region indicates rather a peritectic type reaction $L + \gamma + R \rightarrow \varphi$, where φ = R, σ, ε.

From Figure 5, the solidification starts with the γ-Co, and undergoes a eutectic reaction leading to the formation of γ-Co and R-phase. The solidification ends with a three phases eutectic reaction (labelled E1 on Figure 5) involving the γ-Co phase, the R-phase and the s phase. The full solidification of the Co-29,7Cr-5,2Moeq can be described by :

$$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + (\gamma + R)_{eut} \rightarrow \gamma + (\gamma + R)_{eut} + (\gamma + R + \sigma)_{eut}$$

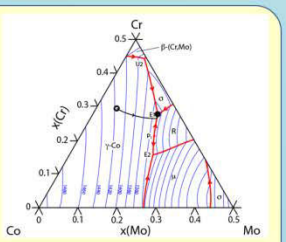


Figure 5: Liquidus surface of the Co-Mo-Cr system, calculated with the parameters taken from [21] and solidification path of a Cp-29.7Cr-5.2Mo (see text). Open circle indicates the beginning of solidification and the full circle the end of solidification.

Results. In addition to the γ-Co matrix, BSE with XRD reveals three secondary phases identified as the R-phase, the σ-CoCr phase and the ε-Co phase. Mo governs the solidification path of the primary solidification phase, γ-Co, and triggers the appearance of the secondary phases. Other secondary elements stabilize σ-CoCr and ε-Co phases in the end of solidification. The solidification path is determined to be:

$$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + (\gamma+R)_{eut} \rightarrow L + \gamma + (\gamma+R)_{eut} + R + \varepsilon$$
$$\rightarrow \gamma + (\gamma+R)_{eut} + R + \varepsilon + \sigma$$

Significance. A new Co-29.7Cr-3.5Mo-2.8Ga-1.6W-1(Fe,Nb) C-and Ni-free alloy has been characterized and analyzed. A molybdenum equivalent value Mo_{eq} including refractory metal additions seems possible to be used to predict solidification path when the system contents Mo, W and Nb up to secondary phase apparition. Solidification path was identified, and was not predictable by literature data available, especially concerning the great content of ε-Co phase which is usually not stable at such high temperature.

Bibliographie :

[1]AS Vaillant et al. (2015) *Influence of recasting on the quality of dental alloys: a systematic review.* J Prosthet Dent. Apr 30. pii: S0022-3913(15)00087-6. doi: 10.1016/j.prosdent.2015.02.004.

Table des matières

REMERCIEMENTS 5
SOMMAIRE 13
ABREVIATIONS ET TRADUCTIONS 16
INDEX DES FIGURES 19
INDEX DES TABLEAUX 28
INTRODUCTION 30
BIBLIOGRAPHIE 33

I ALLIAGES EMPLOYES EN ODONTOLOGIE PROTHETIQUE ET PROBLEMATIQUE DE LA RECOULEE 35

I.1 DESCRIPTION DES RESTAURATIONS CORONO-PERIPHERIQUES 37
I.2 ALLIAGES UTILISES EN VUE DE LA REALISATION DE RESTAURATIONS CORONO-PERIPHERIQUES 39
I.2.1 Structure et microstructure des alliages Co-Cr et Ni-Cr 40
I.2.2 Propriétés des alliages Co-Cr et Ni-Cr 44
I.2.2.A Coulabilité, propriétés de l'interface céramo-métallique et colorimétrique 44
I.2.2.B Propriétés mécaniques 46
I.2.2.C Propriétés biologiques 48
I.2.3 Influence des éléments composant les alliages Co-Cr et Ni-Cr 49
I.3 TECHNIQUE DE LA COULEE A CIRE PERDUE 52
I.3.1 Mise en œuvre 52
I.3.2 Contrôle de la qualité métallurgique 56
I.4 PROBLEMATIQUE DE L'UTILISATION D'ALLIAGES CO-CR ET NI-CR RECOULES EN ODONTOLOGIE 58
I.4.1 Raisons pour lesquelles les alliages sont recoulés 64
I.4.2 Pièces potentiellement recoulées 64
I.4.3 Traitement de l'alliage avant recoulée 65
I.4.4 Limites des recoulées 67
I.4.5 Proportion d'alliage à recouler 68
I.4.6 Nombre de recoulées admises 69
I.4.7 Effet des recoulées sur la microstructure des alliages 69
I.4.8 Effet des recoulées sur les différentes propriétés des alliages 71
I.4.8.A Coulabilité, propriétés de l'interface céramo-métallique et colorimétrique 71
I.4.8.B Propriétés mécaniques 72
I.4.8.C Propriétés biologiques 74
I.4.8.D Synthèse 74
I.5 BIBLIOGRAPHIE 77

II MATERIELS ET METHODES 87

II.1 ALLIAGES ETUDIES 89
II.2 REALISATION DES ECHANTILLONS 90
II.3 METHODES D'ANALYSE DES ECHANTILLONS 95
II.3.1 Analyse thermique différentielle 95
II.3.2 Caractérisation métallurgique 96
II.3.2.A Analyse de la microstructure 97
II.3.2.B Cartographie X 99
II.3.2.C Spectrométrie à dispersion d'énergie 99
II.3.2.D Pourcentages de porosité 100
II.3.3 Diffraction des rayons X 100
II.3.4 Mesures de dureté 101

II.3.5 Caractérisation par indentation instrumentée *102*
II.3.5.A Dispositif expérimental ... 102
II.3.6 Synthèse graphique des méthodes d'analyse employées *108*
II.4 BIBLIOGRAPHIE 109

III CARACTERISATION DE L'ALLIAGE CO-CR (COLADO CC®) ... 111

III.1 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE 113
III.2 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE 115
III.2.1 Observation en MEB de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf *115*
III.2.2 Influence des recoulées sur la microstructure *121*
III.2.3 Défauts de coulée *125*
III.2.4 Discussion générale *128*
III.3 CARACTERISATION CHIMIQUE 133
III.3.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf *133*
III.3.2 Influence des recoulées sur les quantifications chimiques *139*
III.3.3 Discussion générale *145*
III.4 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE 146
III.4.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf *146*
III.4.2 Influence des recoulées sur la structure cristallographique *152*
III.4.3 Discussion générale *155*
III.5 CARACTERISATION MECANIQUE 156
III.5.1 Dureté Vickers *156*
III.5.1.A Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf ... 156
III.5.1.B Influence des recoulées sur les mesures de dureté ... 157
III.5.2 Nano-indentation *162*
III.5.2.A Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf ... 162
III.5.2.A Influence des recoulées sur les mesures réalisées ... 163
III.5.3 Discussion générale *167*
III.6 BIBLIOGRAPHIE 168

IV CARACTERISATION DE L'ALLIAGE NI-CR (COLADO NC®) ... 173

IV.1 ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE 175
IV.2 CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE 177
IV.2.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf *177*
IV.2.2 Influence des recoulées sur la microstructure *182*
IV.2.3 Défauts de coulée *187*
IV.2.4 Discussion générale *191*
IV.3 CARACTERISATION CHIMIQUE 193
IV.3.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf *193*
IV.3.2 Influence des recoulées sur les quantifications chimiques *198*
IV.3.3 Discussion générale *204*
IV.4 STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE 205
IV.4.1 Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf *205*
IV.4.2 Influence des recoulées sur la structure cristallographique *211*
IV.4.3 Discussion générale *214*
IV.5 CARACTERISATION MECANIQUE 215
IV.5.1 Dureté Vickers *215*
IV.5.1.A Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf ... 215

IV.5.1.B Influence des recoulées sur les mesures de dureté 216
IV.5.1.C Discussion générale 219
IV.5.2 Nano-indentation *221*
IV.5.2.A Caractérisation de l'alliage composé uniquement d'alliage neuf 221
IV.5.2.B Influence des recoulées sur les mesures de nano-indentation 222
IV.5.2.C Discussion générale 226
IV.6 BIBLIOGRAPHIE 227
V ANALYSE DE LA MICROSEGREGATION ET CHEMIN DE SOLIDIFICATION 231
V.1 RAPPELS SUR LA SEGREGATION 233
V.2 TECHNIQUE D'ANALYSE 234
V.3 ANALYSE DE LA MICROSEGREGATION 237
V.3.1 Alliage Co-Cr 237
V.3.2 Alliage Ni-Cr 248
BIBLIOGRAPHIE 257
CONCLUSION 259
PERSPECTIVES 261
VI . ANNEXES 263
VI.1 ANNEXES RELATIVES AU MANUSCRIT 266
VI.1.1 Chapitre 1. Alliages employés en odontologie prothétique *266*
VI.1.1.A Synthèse des publications retrouvées sur la problématique de la recoulée des alliages. 266
VI.1.2 Chapitre 2. Matériels et méthodes *271*
VI.1.2.A Diffraction des rayons X. Principe 271
VI.1.2.B Dureté. Principe 272
VI.1.2.C Nano-indentation instrumentée. Principe 273
VI.1.3 Chapitre 3. Caractérisation de l'alliage Co-Cr (Colado CC®) *274*
VI.1.3.A Caractérisation microstructurale 274
VI.1.3.A.a Images comparatives obtenues au MEB en mode BSE 274
VI.1.3.A.b Taille de grains moyenne des échantillons d'alliage Ni-Cr 276
VI.1.3.A.c Fractions surfaciques moyennes des phases secondaires des échantillons de l'alliage Co-Cr 277
VI.1.3.A.d Espacements interdendritiques primaires 277
VI.1.3.A.e Espacements interdendritiques secondaires 278
VI.1.3.A.f Taux de porosités moyens des échantillons d'alliage Co-Cr 278
VI.1.3.A.g Diamètres moyens des porosités des échantillons d'alliage Co-Cr 279
VI.1.3.B Caractérisation chimique 279
VI.1.3.B.a Pointés EDX dans l'alliage base cobalt brut de coulée (% massique). 279
VI.1.3.B.b Cartographies réalisées pour les échantillons Co-Cr 280
VI.1.3.B.c Pointés EDX dans la matrice de l'alliage Co-Cr 285
VI.1.3.B.d Pointés EDX dans les phases secondaires de l'alliage Co-Cr 286
VI.1.3.C Diffraction des rayons X 287
VI.1.3.C.a Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé deux fois 287
VI.1.3.C.b Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé trois fois 288
VI.1.3.C.c Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé quatre fois 288

VI.1.3.C.d Diffractogrammes de l'alliage Co-Cr coulé cinq fois 289
VI.1.3.D Dureté 289
VI.1.3.E Nano-indentation 290
VI.1.3.E.a Valeurs moyennes des modules d'élasticité pour l'alliage Co-Cr et leurs écart types 290
VI.1.3.E.b Valeurs des moyennes de dureté d'indentation pour l'alliage Co-Cr, et leurs écarts types 290
VI.1.4 Chapitre 4. Caractérisation de l'alliage Ni-Cr (Colado NC®) 291
VI.1.4.A Caractérisation microstructurale 291
VI.1.4.A.a Taille de grains moyenne des échantillons d'alliage Ni-Cr 291
VI.1.4.A.b Taux de phases secondaires moyens pour les échantillons de l'alliage Ni-Cr 291
VI.1.4.A.c Espacements interdendritiques primaires de l'alliage Ni-Cr 292
VI.1.4.A.d Espacements interdendritiques secondaires de l'alliage Ni-Cr 292
VI.1.4.A.e Taux de porosités moyens des échantillons d'alliage Ni-Cr 293
VI.1.4.A.f Diamètres moyens des porosités des échantillons d'alliage Ni-Cr 294
VI.1.4.B Caractérisation chimique des échantillons d'alliage Ni-Cr 294
VI.1.4.B.a Pointés EDX dans l'alliage base nickel brut de coulée (% massique) et leurs écart types notés σ. 294
VI.1.4.B.b Évolution des moyennes des pointés EDX des échantillons base nickel (composition globale). . 294
VI.1.4.B.c Évolution des moyennes des pointés EDX dans la matrice des échantillons base nickel. 295
VI.1.4.B.d Évolution des moyennes des pointés EDX dans les zones eutectoïdes des échantillons de Ni-Cr 296
VI.1.4.B.e Évolution des moyennes des pointés EDX dans les phases secondaires claires des échantillons de Ni-Cr. 296
VI.1.4.C Diffraction des rayons X 297
VI.1.4.C.a Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé deux fois 297
VI.1.4.C.b Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé trois fois 297
VI.1.4.C.c Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé quatre fois 298
VI.1.4.C.d Diffractogrammes de l'alliage Ni-Cr coulé cinq fois 298
VI.1.4.D Duretés 298
VI.1.5 Chapitre 5. Micro ségrégation 299
VI.1.5.A Évolution des concentrations massiques des éléments en fonction de la fraction solide (NC50NC3) 299
VI.1.5.B Valeurs du coefficient de partage apparent kapp de chaque soluté pour tous les échantillons base cobalt recoulés entièrement. 300
VI.1.5.C Valeurs de l'indice de ségrégation de chaque soluté pour tous les échantillons base cobalt recoulés entièrement. 300
VI.1.5.D Valeurs du coefficient de partage apparent kapp de chaque soluté pour tous les échantillons base nickel recoulés entièrement. 301
VI.1.5.E Valeurs de l'indice de ségrégation de chaque soluté pour tous les échantillons base nickel recoulés entièrement. 301
VI.1.6 Bibliographie 301
VI.2 ANNEXES RELATIVES AU TRAVAIL DE THESE 305
VI.2.1 Publication 305
VI.2.1.A "Influence of recasting on the quality of dental alloys: a systematic review". Journal Of Prosthetic Dentistry. Aug;114(2):205-211 305

VI.2.1.B "Effect of recasting of cobalt-chromium alloy on its mechanical properties". European Cells and Materials. Vol 30. Suppl 5, 2015 319
VI.2.2 Communications orales *320*
VI.2.2.A « Quand un chirurgien-dentiste rencontre un MEB » Journées thématiques du GNMEBA, Orléans. Juin 2014 320
VI.2.2.B « Impact de la proportion d'alliage neuf inclus dans un alliage Co-Cr : étude du comportement mécanique en indentation statique ». Congrès de la Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Paris. Juillet 2015 320
VI.2.2.C AS. Vaillant, JP. Jehl, P. De March, S. Fleutot, et F. Cleymand « Effet des recoulées successives sur le comportement mécanique d'alliages dentaires de type Co-Cr » Journées Annuelles de la commission mixte « Matériaux pour la Santé ». Limoges. Juin 2016. (1h) 320
VI.2.3 Communications affichées *322*
VI.2.3.A « Influence de la recoulée sur la qualité des alliages dentaires : revue de littérature. » Information dentaire, Revue de presse n°1 322
VI.2.3.B « Caractérisation d'alliages recoulés utilisés en prothèse fixée dentaire ». Congrès du Collège National des Enseignants en Prothèses Odontologiques, Lyon. Septembre 2014. 323
VI.2.3.C « Impact de la proportion d'alliage neuf inclus dans un alliage Co-Cr : étude du comportement mécanique en indentation statique. Congrès de la Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Paris. Juillet 2015 324
VI.2.3.D « Effet des recoulées successives sur le comportement mécanique d'alliages dentaires de type Co-Cr » Congrès Plasticité, Poitiers. Avril 2016 325
VI.2.3.E « As-cast microstructure and complex solidification path in Co-29Cr3.5Mo2.8Ga1.6W1(Fe,Nb) C and N-free dental alloy. » DocSciLor, Nancy. Juin 2017 327

TABLE DES MATIERES 329

RESUMES 335

Résumés

Résumé :

La sélection d'un alliage pour une restauration prothétique doit être un acte réfléchi et raisonné, réalisé en fonction de critères fonctionnels, techniques, esthétiques mais aussi économiques. Cette recherche porte sur l'étude in vitro de certaines propriétés physico-chimiques de deux alliages utilisés en odontologie prothétique : un alliage Co-Cr (Colado CC®) et un alliage Ni-Cr (Colado NC®), fournis par la société Ivoclar™.

La première partie de ce travail s'est concentrée sur la présentation des alliages à base prédominantes utilisés en odontologie et sur la problématique des recoulées. Le contexte économique actuel encourage les prothésistes de laboratoire à utiliser des alliages à base prédominante plutôt que des alliages nobles ou de haute noblesse. Lors de la coulée de ces alliages, il est possible que les masselottes soient recoulées pour réaliser d'autres restaurations. Cet acte se voit justifié pour des raisons économiques et écologiques. Dans ces cas-là, une règle empirique établit l'ajout de 50% d'alliage neuf à chaque recoulée. Les avis divergent sur cette pratique : ses détracteurs avancent une détérioration de l'alliage en termes de composition chimique, de résistance à la corrosion et de propriétés mécaniques pouvant augmenter le nombre d'échecs des prothèses en service. Les avis divergent également sur le nombre de recoulées, allant de 3 à une infinité (toutefois sans jamais faire état de la réalisation pratique de la traçabilité concernant le nombre de recoulées), ainsi que sur la quantité d'alliage neuf à rajouter à chaque élaboration d'alliage utilisant un alliage déjà coulé, allant de 25 à 75%. Tous les auteurs s'accordent en revanche sur l'importance fondamentale du traitement de l'alliage avant la recoulée.

La deuxième partie présente ces alliages et développe les techniques d'analyse employées dans cette étude. L'addition d'alliage neuf a été réalisé dans 4 proportions différentes : 0% en masse, 25% en masse, 50% en masse et 75% en masse. Les coulées successives ont été conduites jusque 5. 17 types d'échantillons différents ont été obtenus pour chaque alliage étudié. Différents moyens d'analyse sont mis en œuvre : la microscopie optique et électronique à balayage couplée à un système de spectrométrie à dispersion d'énergie, la diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle sont utilisés, tout comme des appareils de micro dureté et un nano-indenteur.

Les troisième et quatrième parties concernent la caractérisation des alliages coulés et l'influence des coulées successives. La microstructure des alliages est dendritique, avec une taille de grains importante. Elle présente une matrice de solution solide et plusieurs phases secondaires. La microstructure est constante au cours des recoulées, tout comme la taille des grains. La composition chimique des alliages ne varie pas significativement, aussi bien dans les régions dendritiques qu'interdendritiques. La présence de particules d'Al_2O_3 a été observée sur les échantillons de Ni-Cr. La structure des deux alliages étudiés a été déterminée, elle est stable quel que soit le nombre de coulées. Les deux alliages présentent des valeurs de dureté diminuées quand les pourcentages de porosité augmentent (lors des coulées successives). La dureté reste toutefois dans les valeurs recommandées. Les valeurs de modules d'élasticité spécifiées par l'ADA recommandent un minimum de 150 GPa. En tenant compte des écarts types et de l'erreur sur la mesure, tous les échantillons testés répondent à cette norme.

La cinquième partie porte sur l'analyse de la microségrégation et propose un chemin de solidification pour les deux alliages étudiés. Les recoulées n'ont aucune influence significative sur ces paramètres.

Cette étude montre que les alliages étudiés peuvent être recoulés sans risque en regard de leur microstructure, structure, et propriétés mécaniques.

Abstract :

The procedure of casting of a dental alloy involves the conversion of a wax patern of a restoration into a replicate. The first part of this study focused on presentation dental base alloys. Casting procedures require use of more metal than is needed to produce a restoration. For economic reasons, dental laboratories often reuse the casting surplus (sprue and metal remaining in the crucible former) to produce casting. There is a controversy in the literature regarding dental alloy recasting. It is a common practice to add a proportion of new metal to previously casted metal. Even if manufacturers instruct single use of ally, the accepted guideline is that some secondary elements such a tin or cooper may be lost when alloy is melted through volatilization or oxidation. Consequently, recasting has been found to influence compositional stability, microstructure and mechanical properties. The purpose of this study was to compare the effect of 4 proportions (0, 25, 50 and 75%) of recast alloy on different parameters: microstructure, phase identification, chemical composition, mechanical properties, microsegregation and solidification path. Two predominantly based alloys (Co-Cr, Colado CC® and Ni-Cr, Colado NC®, from Ivoclar™, Schaam, Lichtenstein) frequently used were selected.

The second part concerns the different experimental protocols that have been studied and the experimental techniques. Seventeen different samples were obtained for each alloy. Microstructure, microsegregation, phase identification, solidification path and transformation phase temperatures were characterized by means of Optical and Scanning Electron Microscopy (Back Scattered Electron-BSE) with Energy Dispersive X-ray, X-Ray Diffraction, and Differential Thermal Analysis. Mechanical properties were tested with microhardness tester and nano indentation system.

Third and fourth parts of the study concerns influence of recasting on the studied alloys in terms of their composition, structure, and microstructure. It was demonstrated that the examined alloys are characterized by a dendritic microstructure with a large grain size, typical of the cast materials. No notable degenerative changes in microstructure were observed. Al_2O_3 particles were characterized on Ni-Cr alloy, probably due to a bad recasting procedure. Porosities were present all among castings. Occurrence of porosities significantly increase in recast samples but remains clinically acceptable. Alloys demonstrated great compositional stability after 5 recasts. A significant decrease in Vickers hardness values appeared in the fourth recast in both alloys. Alloys showed no significant variation in term of modulus of elasticity, although a slight tendency decrease was observed. The main phase encountered is a face centered cubic solid solution. Secondary phases were identified. Number of recasting demonstrated to have negligible effect on phase identification.

Solidification path was identified in the fifth part, and was not predictable by literature data available. Recasting did not affect these parameters.

Under the conditions of the present study, and in view of environment and economic factors, the results suggest dental alloy of this type may be safely recasted.

INFLUENCE DES COULEES SUCCESSIVES SUR DES ALLIAGES NI-CR ET CO-CR EMPLOYES EN ODONTOLOGIE PROTHETIQUE

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude d'alliages à base prédominante employés en prothèse fixée dentaire (Co-Cr, Colado CC® et Ni-Cr, Colado NC®).

La microstructure, la structure, la composition chimique, la dureté et le module d'élasticité de ces alliages ont été étudiés. Une analyse du chemin de solidification et du comportement en microségrégation a été réalisée.

L'influence des recoulées a ensuite été analysée. Cinq coulées successives ont été réalisées dans différentes proportions d'alliage neuf (0, 25, 50 et 75 et 100%).

La microstructure dendritique est constante au cours des recoulées, comme la large taille des grains. La composition chimique des alliages ne varie pas significativement, aussi bien dans les régions dendritiques qu'interdendritiques. La présence de particules d'Al_2O_3 a été observée sur les échantillons de Ni-Cr. La structure des alliages étudiés a été déterminée : elle est stable quel que soit le nombre de coulées. Les alliages présentent des valeurs de dureté diminuées lorsque les pourcentages de porosité augmentent tout en respectant le cadre normatif. Tous les échantillons testés répondent aux conditions normatives en termes de modules d'élasticité. Les recoulées n'ont pas d'influence sur le chemin de solidification des alliages ni sur les phases en présence.

Mots-clés : prothèse fixée dentaire, alliage dentaire, recoulée, microstructure, composition chimique, chemin de solidification

INFLUENCE OF RECASTING ON NI-CR AND CO-CR ALLOYS USED IN PROSTHETIC DENTISTRY

Abstract:

This study deals with microstructural, structural, chemical and mechanical properties of two predominantly based dental alloys (Co-Cr, Colado CC® and Ni-Cr, Colado NC®).

Cast alloys are characterized to analyze microstructure, structure, composition stability, hardness and elastic modulus. Solidification path was determined and microsegregation has been characterized.

Influence of recasting has next been studied. Five times recasted alloys in different amounts were processed (0, 25, 50 and 75% of new alloy).

It was demonstrated that the examined alloys are characterized by a dendritic microstructure with a large grain size, typical of the cast materials. No notable degenerative changes in microstructure were observed. Al_2O_3 particles were characterized on Ni-Cr alloy. Occurrence of porosities significantly increase in recast samples but remains clinically acceptable. Alloys demonstrated great compositional stability after 5 recasts. A significant decrease in Vickers hardness values appeared in the fourth recast in both alloys. Alloys showed no significant variation in term of modulus of elasticity, although a slight tendency decrease was observed. The main phase encountered is a face centered cubic solid solution. Secondary phases were identified. Number of recasting demonstrated to have negligible effect on phase identification and on solidification path.

Keywords: fixed partial denture, dental alloy, recasting, microstructure, chemical composition, solidification path