

EFFET DU TUNGSTÈNE 0-8wt. % SUR LA MICROSTRUCTURE DES ALLIAGES Co-Cr UTILISÉS DANS DES APPLICATIONS ODONTOLOGIQUES

Reçu le 21/03/2004 – Accepté le 15/06/2004

Résumé

Les éléments d'addition tels que : W, Mo, Mn ..., jouent un rôle important dans la préoxydation des alliages dentaires et par conséquent, sur la qualité de la liaison céramique /métal. Cette étude porte sur l'effet de l'addition de tungstène sur l'état microstructural des alliages Co-Cr, avant le processus de céramisation. Ces alliages ont été obtenus par solidification dirigée. Leur caractérisation, au moyen essentiellement la microscopie électronique à transmission (MET) et la diffraction des rayons X, montre que l'addition du tungstène jusqu'à 8 % en poids implique des transformations structurales, intimement liées au pourcentage de cet élément contenu dans l'alliage.

Mots clés: Co-Cr-W, alliages dentaires, MET, phase sigma, phase fcc, défauts d'empilement.

Abstract

Alloying elements, such as W, Mo, Mn ..., are of a large importance in the preoxidation of dental alloys and consequently on the ceramic/metal bond quality. This study deals with the effect of tungsten addition on the microstructural state of Co-Cr dental alloys, before the ceramisation process. These materials were prepared by unidirectional solidification. Their characterization has been carried out, using transmission electron microscopy (TEM) and X rays diffraction. It shows that the addition of tungsten up to 8 wt. % induces structural transformations, which are linked to the added amount of tungsten.

Keywords: Co-Cr-W, dental alloys, TEM, sigma phase, fcc phase, stacking faults.

A. KARAALI
K. MIROUH
S. HAMAMDA

Lab. des Propriétés
Thermodynamiques
et Traitements de Surfaces
Département de Physique
Faculté des Sciences
Université Mentouri
Constantine (Algérie)

P. GUIRALDENQ

Département IFOS
Ecole Centrale de Lyon
69131 Ecully cedex (France)

ملخص

إن إضافة العناصر مثل التنغستن (W)، الموليبدان (Mo) والمنغنيز (Mn) ...، إلى سبائك الأسنان تلعب دورا كبيرا في عملية الأكسدة المسبقة وبالتالي على نوعية الرابطة خزف/معدن. إن هذه الدراسة تنحصر في تأثير إضافة عنصر التنغستن على الحالة التركيبية للسبائك كوبالت-كروم (Co-Cr)، قبل عملية التخريف. هذه السبائك تم تحضيرها بطريقة التبريد الموجه. إن المعاينة تمت باستخدام المجهر الإلكتروني النفوذ وحيود أشعة X. ولقد بينت أن إضافة عنصر التنغستن إلى غاية 8% من الوزن يُدخل تحولات تركيبية والتي لها ارتباطا وثيقا بكمية عنصر التنغستن الموجودة داخل السبيكة.

الكلمات المفتاحية: السبائك Co-Cr-W، سبائك الأسنان، المجهر الإلكتروني النفوذ، الطور سيقما، الكوبالت الممركز الوجوه، عيوب التراص.

Les alliages Co-Cr utilisés en odontologie pour la liaison céramique / métal, ont des compositions très variables en éléments de base et d'addition (Mo, W, Mn, ...) [1]. Par conséquent, la nature et la structure des phases formées durant le traitement de préoxydation sont complexes et varient considérablement d'un alliage à un autre. Ceci influence considérablement la nature des oxydes qui se forment à la surface pendant le processus de céramisation. La qualité de la liaison céramique – métal est étroitement liée aux propriétés de ces oxydes, en particulier leur adhérence à la fois avec l'alliage de base et la céramique. En effet, l'oxydation [2-8], la corrosion [9,10] et la sulfuration [11-13] d'alliages Co-Cr binaires a fait l'objet de nombreuses études concernant la cinétique et la morphologie des couches formées.

Il a été montré d'une part que le taux du chrome contenu dans ces alliages est déterminant quant à la résistance de corrosion et d'autre part la présence de certains oxydes à la surface est très avantageuse pour une bonne adhérence de la céramique [1, 14-17].

Aussi, des alliages ternaires comme Co-Cr-Mo [18-23] ont été très étudiés, comparativement aux alliages de Co-Cr-W qui ont reçu peu d'attention, en particulier les études microstructurales par microscopie électronique à transmission que l'on rencontre peu dans la littérature.

Pour analyser finement les phénomènes permettant la connaissance du rôle réel des éléments d'addition, nous nous sommes intéressés dans le présent travail à l'effet du tungstène 0 - 8wt. % sur la structure des alliages Co-Cr contenant très peu de carbone (0,02 %), en utilisant principalement la microscopie électronique à transmission comme moyen de caractérisation.

MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

Les alliages ont été élaborés par solidification dirigée, sous une atmosphère protectrice d'argon - hydrogène, à l'école des mines de Saint - Etienne. Les dimensions des barreaux sont (300x50x30) mm³ et leur composition est donnée dans le tableau 1. Trois types d'échantillons ont été préparés. Ils sont appelés W0, W4 et W8 et contiennent respectivement 0, 4 et 8 % en poids de tungstène.

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

Tableau 1: Composition des alliages utilisés.

Les échantillons ont été caractérisés par la diffraction de rayons X après un polissage fin.

L'analyse par microscopie électronique à transmission a été réalisée sur des échantillons sous forme de disque de 3 mm de diamètre, après amincissement par polissage électrolytique dans une solution de 10 % d'acide perchlorique + 20 % d'éthanol + 70 % de butanol en volume, à une température se situant entre -20 et -30°C et sous un potentiel de 30 V. Les échantillons ont été examinés sur un microscope Philips EM300 fonctionnant à 100 KV.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'observation des lames minces par MET révèle que pour l'état brut de coulée, la matrice de l'alliage W0 est formée essentiellement d'une solution solide de cobalt hexagonal (Fig. 1).

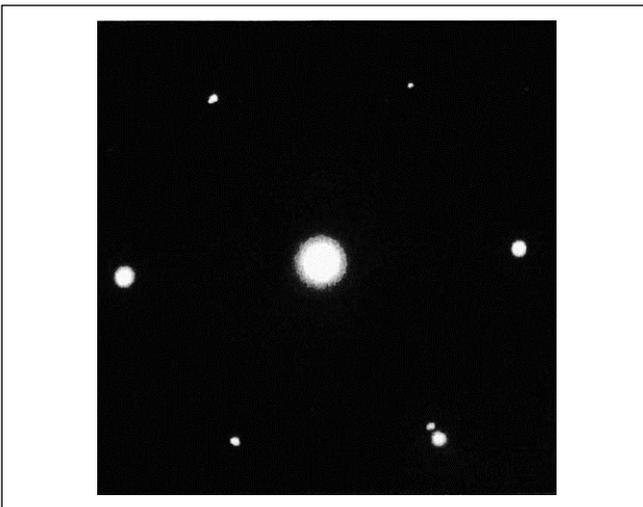


Figure 1: Diffraction électronique de la matrice de l'alliage W0.

La figure 2a représentant la micrographie, en champ clair, du même alliage montre la présence de précipités lamellaires ainsi que des défauts d'empilement. La diffraction électronique correspondant à cette image est

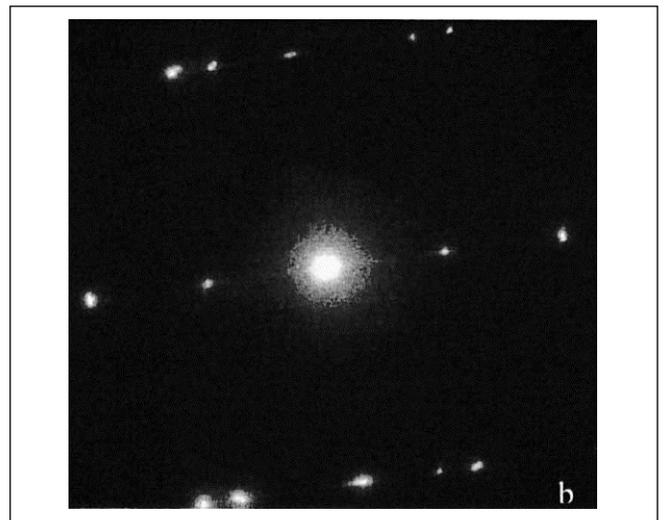
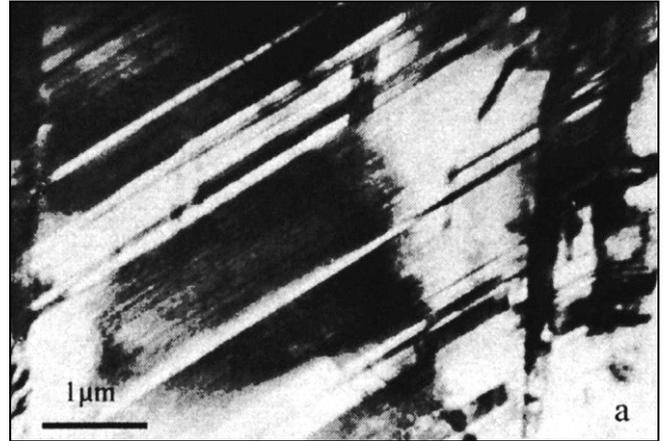


Figure 2: (a) Micrographie, en fond clair, montrant la microstructure de l'alliage W0. (b) Diffraction électronique associée.

donnée par la figure 2b. Elle renferme en plus des taches de diffraction du Cobalt hexagonal, d'autres taches spécifiques à une solution solide de cobalt cubique à faces centrées (cfc) et à un composé intermétallique Co-Cr de structure tétragonale, appelé phase sigma. Des résultats semblables ont été obtenus dans le cas des alliages Co-Cr chirurgicaux ayant subi des traitements thermiques aux températures de 1180 à 1300°C [24]. Il faut noter que nous n'avons pas pu obtenir des diagrammes de diffraction électronique montrant seulement la phase sigma ou la solution solide de Cobalt cfc. Ceci est probablement dû aux faibles concentrations de ces deux phases présentes dans l'alliage. En effet, du diagramme d'équilibre binaire Co-Cr, représenté dans la figure 3, la concentration de la phase sigma dans un alliage contenant 20 % de chrome, ne peut excéder le taux de 14 % en poids. Tandis que, la phase de cobalt cfc, qui est stable aux hautes températures, devient une phase résiduelle après refroidissement de l'alliage. La concentration de la phase de cobalt cfc peut être augmentée par des éléments d'addition dans le cobalt. A ce sujet, nous pouvons citer le travail de Diederich *et al.* [25] dans lequel ils ont étudié l'effet de l'addition d'éléments sur la formation de la phase de cobalt cfc introduite dans le cobalt pur et ils ont pu conclure que les éléments d'addition

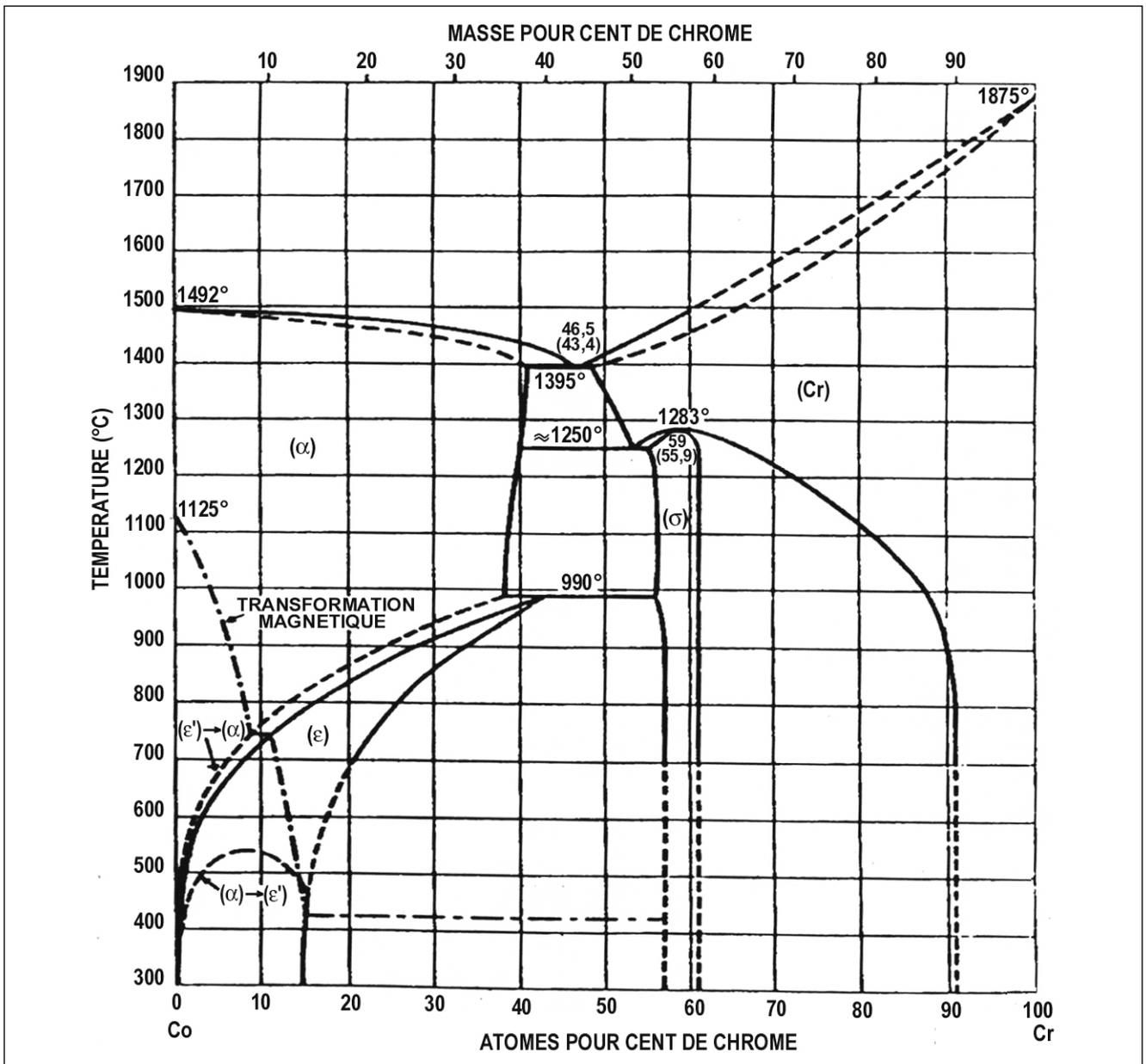


Figure 3: Diagramme d'équilibre du système Co-Cr.

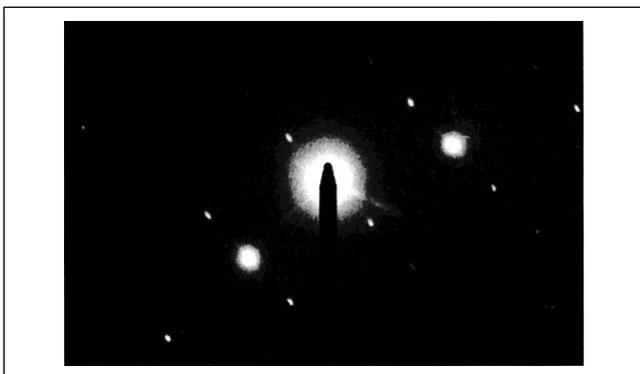


Figure 4: Micrographie, en fond noir, de la phase sigma.

les plus favorables sont dans l'ordre décroissant, Al, Nb, Ti, Fe, Zr, W, Ta, Cr et Ni. Le pourcentage de la phase de cobalt cfc a été déterminé par la diffraction de rayons X en

utilisant la relation suivante :

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

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

La diffraction électronique des alliages W4 et W8 révèle l'existence des mêmes phases que dans l'alliage W0. Cependant, les diffractions électroniques des phases sigma et de Co cfc ont pu être obtenues séparément de la matrice Cobalt hexagonal. Ainsi, la figure 4 montre le diagramme de diffraction électronique renfermant uniquement les

taches spécifiques à la phase sigma se présentant sous forme de bandes comme l'illustre le fond noir (Fig. 5) (zones claires) formé à partir de l'une de ces taches. La diffraction électronique de la phase de Co cfc est donnée par la figure 6. En comparant ces résultats à ceux de l'alliage W0, nous pouvons dire que l'augmentation de la teneur en tungstène dans l'alliage augmente à la fois les proportions des phases sigma et de Co cfc.

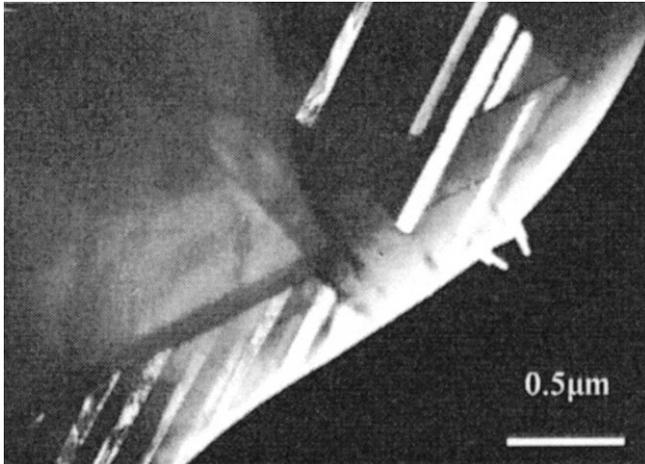


Figure 5: Diffraction électronique montrant seulement les taches de la phase sigma.



Figure 6: Diffraction électronique correspondant à la phase Co cfc.

Aussi, nous nous sommes intéressés à l'effet du tungstène sur la densité des défauts présents dans nos alliages. Les figures 7a, b et c représentent les micrographies, en fond clair, prises au même grossissement des alliages W0, W4 et W8.

Nous observons que, plus la teneur en tungstène est grande dans l'alliage, plus la concentration des défauts d'empilement diminue. En effet, le même comportement a été observé dans le cas de l'addition du nickel dans les alliages Co-Cr-Mo, qui sont utilisés pour des implants chirurgicaux [26]. Généralement, les implants chirurgicaux et les alliages dentaires contiennent un pourcentage de carbone autour de 1 %. Par conséquent, la matrice de ces

alliages contient beaucoup de types de carbures comme MC, M_7C_3 , $M_{23}C_6$ et M_6C [24, 27-28]. Cependant, dans les alliages pour la liaison céramique/métal, le carbone est un élément résiduel, ce qui explique le fait que les carbures n'aient pas été décelés dans nos alliages.

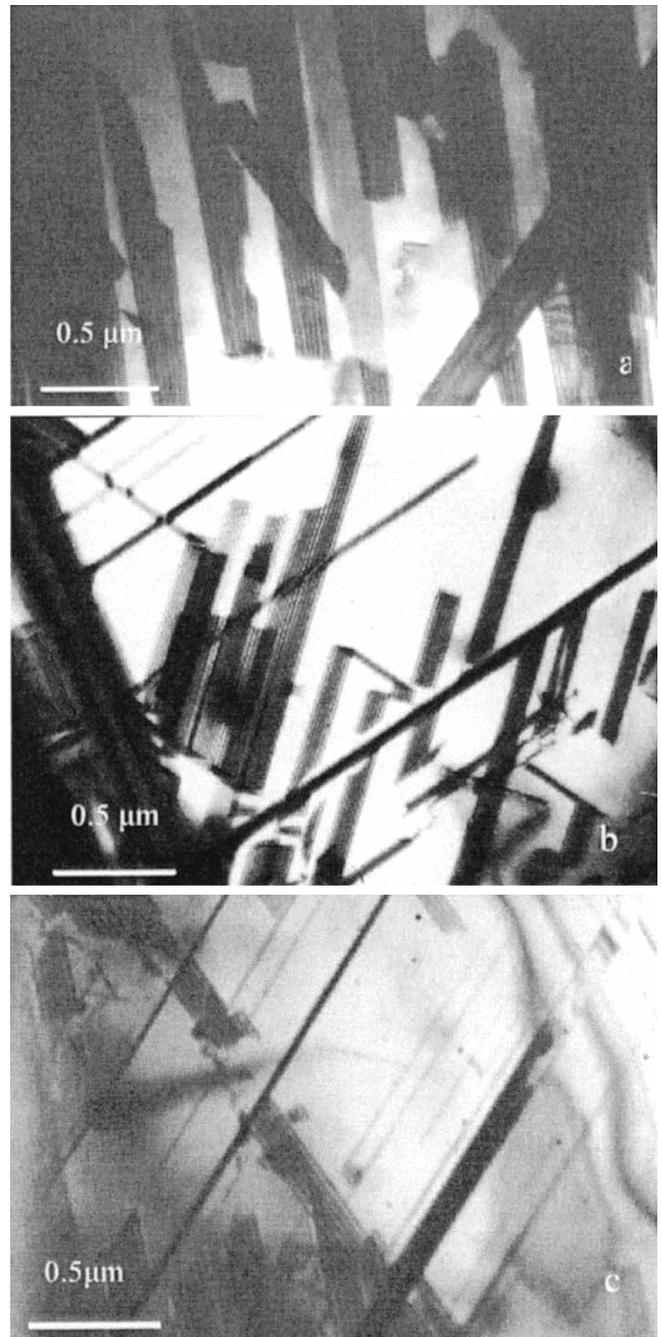


Figure 7: Micrographies, en fond clair, montrant la concentration des défauts dans l'alliage W0 (a), l'alliage W4 (b) et l'alliage W8 (c).

CONCLUSION

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

i) une augmentation de la concentration des phases sigma et de Co cfc.

ii) une diminution de la densité de défauts d'empilement.

Ce travail sera achevé d'une part, par la caractérisation par la microscopie électronique à transmission des mêmes alliages, qui auront subi des traitements thermiques de céramisation et d'autre part, par une étude de l'oxydation de ces alliages.

REFERENCES

- [1]- Soegijono B., Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, N°92-01 (1992).
- [2]- Kofstad P.K., Hed A.Z., Proc. IV Intern. Cong., Amsterdam, (1969), p.196.
- [3]- Kofstad P.K., Hed A.Z., *J. Electrochem. Soc.: Solid State Science*, 116(11), (1969), p.1542.
- [4]- Wood G.C., Wright I.G., *Werkstoffe und Korrosion*, 21, (1970), p.900.
- [5]- Stott F.H., Wood G.C., Stringer J., *Oxidation of Metals*, 44(1-2), (1995), p.113.
- [6]- Mrovec S., Przybylski K., Szwagierczak D., *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 29(3-4), (1981), p.175.
- [7]- Przybylski K., Szwagierczak D., *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 29(3-4), (1981), p.183.
- [8]- Mrovec S., Przybylski K., Szwagierczak D., *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim.*, 29(3-4), (1981), p.195.
- [9]- Khamis E., Seddik M., *Int. Dent. J.*, 45(3), (1995), p.209.
- [10]- Cheng D., Tellkamp V.L., Lavernia C.J., Lavernia E.J., *Ann. Biomed. Eng.*, 29(9), (2001), p.803.
- [11]- Shell J.S., Nielsen J.P., *J. Dent. Res.*, 41(6), (1962), p.1424.
- [12]- O'Brien et Ryge, "Les matériaux dentaires", Edition Préfontaine, (1982), p.271.
- [13]- Fairhurst C.W., Mackert J.R., Twigg S.W., *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 6(1), (1983), p.66.
- [14]- Charnay R., Thèse de Doctorat, Ecole Centrale de Lyon, N°94 -52 (1994).
- [15]- Davin A., Coutsouradis D., *Cobalt*, 17, (1962), p.23.
- [16]- Davin A., Coutsouradis D., Habraken L., *Cobalt*, 37, (1967), p.69.
- [17]- Przybylski K., Wojtowicz A., *Bull. Pol. Acad. Sci. Chem.*, 33(3-4), (1985), p.169.
- [18]- Escobedo J., Mendez J., Cortes D., Gomez J., Mendez M., Mancha H., *Materials and Design*, 17(2), (1996), p.79.
- [19]- Luthy H., Marinello C.P., Reclaru L., Scharer P., *J. Prosthet. Dent.*, 75(5), (1996), p.515.
- [20]- Huang P., Lopez H.F., *Materials Letters*, 39(4), (1998), p.244.
- [21]- Saldívar A.J., Lopez H.F., *Scripta Materiala*, 45(4), (2001), p.427.
- [22]- Wojnar L., Dbrowski J.R., Oksiuta Z., *Materials Characterization*, 46(2-3), (2001), p. 221.
- [23]- Okazaki Y., *Biomaterials*, 23(9), (2002), p.2071.
- [24]- Kilner T., Pilliar R.M., Weatherly G.C., Allibert C., *J. Biomed. Mater. Res.*, 16(1), (1982), p.63.
- [25]- Diederich E., Drapier J.M., Coutsouradis D., Habraken L., *Cobalt*, 1, (1975), p.7.
- [26]- Zhuang L.Z., Langer E.W., *J. Mat. Sci.*, 25, (1990), p.683.
- [27]- Kuzucu V., Ceylan M., Celik H., Aksoy I., *J. Mat. Proc. Tech.*, 69(1-3), (1997), p.257.
- [28]- Ozols A., Sirkin H.R., Vicente E.E., *Mat. Sci. Eng. A*, 262(1-2), (1999), p.64. □