Démixtion et décomposition d'alliages semi-précieux quaternaires par oxydation à haute température : mécanismes diffusionnels

R. Charnay, B. Soegijono, P. Guiraldenq

► To cite this version:

R. Charnay, B. Soegijono, P. Guiraldenq. Démixtion et décomposition d'alliages semi-précieux quaternaires par oxydation à haute température : mécanismes diffusionnels. Journal de Physique IV Proceedings, 1993, 03 (C9), pp.C9-159-C9-166. 10.1051/jp4:1993914 . jpa-00252351

HAL Id: jpa-00252351

<https://hal.science/jpa-00252351>

Submitted on 1 Jan 1993

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.

Démixtion et décomposition d'alliages semi-précieux quaternaires par oxydation à haute température: mécanismes diffusionnels

R. Charnay, B. Soegijono et P. Guiraldenq

Ecole Centrale de Lyon, Département Matériaux, Mécanique-Physique, URA CNRS 447, B.P. 163, 69131 Ecully Cedex, France

Résumé. — Les auteurs ont étudié les mécanismes structuraux et diffusionnels intervenant lors de l'oxydation à haute température sur deux familles d'alliages dentaires semi-précieux ($30\% < \text{Ag} < 60\%$; $30\% < \text{Pd} < 60\%$; $5\% \text{ Sn}$; $5\% \text{ Cu}$) et ($30\% < \text{Au} < 60\%$; $30\% < \text{Pd} < 60\%$; $5\% \text{ Sn}$; $5\% \text{ Cu}$). Ils ont pu montrer en particulier le rôle important des éléments nobles (Au, Ag, Pd) sur la cinétique d'oxydation, ainsi que sur la morphologie des couches d'oxydes. L'influence de la composition chimique sur les différents mécanismes a été étudiée simultanément par diffraction X, ESCA et MEB.

Abstract. — The authors have studied the structural mechanisms and the diffusion which take place during high temperature oxidation of semi-precious dental alloys ($30\% < \text{Ag} < 60\%$; $30\% < \text{Pd} < 60\%$; $5\% \text{ Sn}$; $5\% \text{ Cu}$) and ($30\% < \text{Au} < 60\%$; $30\% < \text{Pd} < 60\%$; $5\% \text{ Sn}$; $5\% \text{ Cu}$). Particularly they have shown the important role played by noble metals (Au, Ag, Pd) on the oxidation kinetic and oxides morphology. The influence of chemical alloying effects have been studied by X-ray diffraction, ESCA and SEM.

1. Introduction.

De nombreuses recherches ont été entreprises ces dernières années sur des alliages semi-précieux (Pd-Ag) pour des applications odontologiques dans le but d'améliorer la qualité de la liaison céramo-métallique. Il a été montré qu'une oxydation préalable améliorerait considérablement la tenue mécanique du couple métal-céramique [1-3]. Toutefois, les mécanismes réactionnels intervenant lors de l'oxydation restent mal connus. C'est pourquoi est ici étudié le rôle joué par des éléments facilement oxydables tels que le cuivre et l'étain sur les cinétiques d'oxydation et ceci dans des alliages base palladium-argent et palladium-or. La composition de ces alliages donnée dans le tableau I a été choisie de manière à encadrer celle des alliages utilisés industriellement, que nous prendrons comme référence, tout en conservant constants les éléments mineurs Cu et Sn qui sont indispensables pour la liaison.

Tableau I. — *Composition des alliages étudiés (% pds).*

	Pd	Ag	Au	Cu	Sn	In	Ga	Ru
Alliage 1	60	30		5	5			
Alliage 2	55	35		5	5			
Alliage 3	45	45		5	5			
Alliage 4	30	60		5	5			
Alliage 5	60		30	5	5			
Alliage 6	45		45	5	5			
Alliage 7	30		60	5	5			
Alliage industriel DG 73	60,5	27,5			3	7	1,5	4

2. Matériaux et méthodes expérimentales.

2.1 ALLIAGES ÉTUDIÉS. — Ces alliages ont été élaborés puis laminés par la Société Durant Girard à Lyon. Nous avons utilisé des plaquettes de $10 \times 10 \times 1$ mm pour les caractérisations microstructurales et physicochimiques. Tous les échantillons ont subi préalablement un traitement thermique d'homogénéisation à 980 °C pendant 24 heures dans des ampoules scellées sous vide, suivi d'un refroidissement rapide à l'eau.

2.2 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Les alliages ont été soigneusement polis à l'alumine et ensuite oxydés à 980 °C à l'air, pendant des temps variant de 7 mn à 18 heures. Les différentes cinétiques d'oxydation $\Delta m = f(t)$ ont été déterminées par thermogravimétrie. Nous avons pu également mesurer les profondeurs oxydées en fonction du temps par métallographie classique. Le réactif utilisé pour révéler la structure est un mélange équimolaire à 10 % de cyanure de potassium et 10 % de persulfate d'ammonium dans de l'eau. Les couches oxydées ont été caractérisées également par MEB, SDL, ESCA, microanalyse et diffraction X afin de mieux corréliser les différentes cinétiques d'oxydation aux processus diffusionnels mis en jeu. A ce sujet, nous verrons plus loin que les cinétiques d'oxydation dépendent étroitement de la composition de l'alliage de base et de la nature des oxydes.

3. Résultats.

3.1 EXAMENS MÉTALLOGRAPHIQUES EN COUPE. — Ces examens ont permis de mettre en évidence les différents processus d'oxydation intervenant dans les alliages:

- 1) soit par oxydation interne, uniquement en volume, comme dans le cas de l'alliage 1 (Fig. 1);
- 2) soit par oxydation interne mais cette fois en volume et aux joints de grains, comme pour les alliages 2-5-6-7 (Fig. 2) ;
- 3) soit enfin par oxydation interne associée à une oxydation externe, pour des temps longs de maintien en température: cas des alliages 3 et 4 (Fig. 3).

Fig. 1. — Alliage 1 (60 % Pd, 30 % Ag) oxydé 18 heures ($G = 200$).

Fig. 2. — Alliage 2 (55 % Pd, 35 % Ag) oxydé 18 heures ($G = 500$).

Fig. 3. — Alliage 4 (30 % Pd, 60 % Ag) oxydé 1 heure ($G = 500$).

3.2 OBSERVATIONS DE LA SURFACE APRÈS OXYDATION (MEB). — Les différents faciès observés montrent que l'oxydation peut engendrer dans certains cas des porosités dans la couche oxydée comme par exemple pour les alliages 1 et 5 (Fig. 4) ou des décohésions intergranulaires dans le cas des alliages 2-6-7 (Fig. 5). Comme nous le verrons, ces différents défauts de structure dans les couches superficielles augmentent la vitesse d'oxydation.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 4. — Alliage 5 (60 % Pd, 30 % Au) oxydé 18 heures.

Fig. 5. — Alliage 7 (30 % Pd, 60 % Au) oxydé 18 heures.

3.3 ANALYSES DES PHASES OXYDÉES PAR DIFFRACTION X ET MICROANALYSE. — Ces analyses ont été effectuées après une oxydation de 18 heures à 980 °C. Le tableau II donne les différents types d'oxydes présents dans les couches superficielles.

Tableau II. — *Nature des oxydes présents dans les couches superficielles.*

Alliages	Nature des oxydes présents dans les couches superficielles
1 - 60 % Pd 30 % Ag	SnO ₂ (oxydation interne)
2 - 55 % Pd 35 % Ag	SnO ₂ (oxydation interne)
3 - 45 % Pd 45 % Ag	SnO ₂ (oxydation interne) + CuO (oxydation externe)
4 - 30 % Pd 60 % Ag	SnO ₂ (oxydation interne) + CuO (oxydation externe)
5 - 60 % Pd 30 % Au	SnO ₂ (oxydation interne)
6 - 45 % Pd 45 % Au	SnO ₂ (oxydation interne)
7 - 30 % Pd 60 % Au	SnO ₂ (oxydation interne)
DG 73	In ₂ O ₃ (oxydation interne)

Ces résultats montrent que la nature des oxydes formés est directement liée à la composition des alliages. Ceci confirme les travaux de J.R. Mackert [4-5] qui a mis en évidence la présence d'oxyde d'étain SnO_2 dans un alliage 53,5 % Pd - 37,5 % Ag - 8,5 % Sn - 0,5 % In après oxydation entre 750 et 1010 °C. De même H. Ohno [6-7] a identifié la présence de SnO_2 , In_2O_3 , Fe_2O_3 dans des alliages industriels complexes 85,5 % Au - 6 % Pt - 6 % Pd - 1 % Ag - 0,3 % à 1,5 % In - 0,3 % à 1,5 % Sn après une oxydation d'une heure à 1000 °C.

3.4 MESURES THERMOGRAVIMÉTRIQUES. — Les résultats correspondant à des essais réalisés à 980 °C et pour des temps compris entre 7 min et 18 heures sont regroupés dans les figures 6 à 11. La température d'oxydation de 980 °C choisie ici correspond à celle réalisée industriellement pour la fabrication de prothèses céramométalliques.

L'ensemble de ces résultats montre que les cinétiques d'oxydation à 980 °C de ces alliages suivent des lois classiques de diffusion en $\sqrt{t}$ d'une manière monotone sauf dans le cas de l'alliage 4 qui montre une anomalie thermogravimétrique pour des temps d'oxydation supérieurs à 4 heures. Ceci est dû à un changement de régime diffusionnel du fait de la création d'une couche externe importante de CuO .

4. Discussion des résultats.

4.1 EN CE QUI CONCERNE LES ALLIAGES SYNTHÉTIQUES Pd-Ag.

- 1) le palladium ralentit les cinétiques d'oxydation (Figs. 6 et 10) par rapport à l'argent,
- 2) la teneur en palladium détermine le mode d'oxydation préférentiel. En effet, on a vu que l'oxydation d'alliages contenant 60 à 55 % Pd et 30 à 35 % Ag conduit à une précipitation interne de SnO_2 (Tab. II). Au contraire, pour des teneurs plus faibles en palladium (45 % à 30 % Pd et 45 % à 60 % Ag) le mode d'oxydation devient mixte (oxydation externe avec formation de CuO et précipitation interne de SnO_2),
- 3) l'oxydation intergranulaire associée à des contraintes thermomécaniques peuvent engendrer un déchaussement partiel des grains comme dans le cas de l'alliage 2 (Fig. 2)
- 4) en ce qui concerne l'alliage industriel DG 73 pris comme référence, on constate que l'oxydation entraîne d'une part une précipitation interne de In_2O_3 et d'autre part une remontée en surface du palladium et de l'argent.

Ce phénomène a déjà été rencontré par J.R. Mackert [4-5] sur un alliage contenant 53,5 % Pd, 37,5 % Ag, 8,5 % Sn, 0,5 % In. Selon cet auteur, cette démixtion serait liée aux contraintes internes naissant dans la couche oxydée au cours du traitement thermique suivant des mécanismes de fluage-diffusion évoqués par d'autres auteurs [8, 9].

4.2 EN CE QUI CONCERNE LES ALLIAGES Pd-Au.

- 1) contrairement au cas précédent, le palladium augmente la cinétique d'oxydation (Fig. 7, 11). Celle ci est toutefois plus lente que pour les alliages Pd-Ag. Nous retrouvons ici l'effet favorable de l'or vis à vis de l'oxydation.
- 2) d'un point de vue microstructural, la diffusion de l'oxygène s'accompagne toujours de microporosités dans les couches oxydées pour des temps d'oxydation longs (Figs 4, 5) quelle que soit la composition de l'alliage. Ceci peut être un facteur intéressant pour améliorer la qualité des liaisons céramo-métalliques.

Fig. 6. — Evolution de $\Delta m/m$ en fonction de $\sqrt{t}$ (cas des alliages 1-2-3-DG73).

Fig. 7. — Evolution de $\Delta m/m$ en fonction de $\sqrt{t}$ (cas des alliages 5-6-7).

Fig. 8. — Variation de l'épaisseur oxydée en fonction du temps (alliages 1-2-3-4 et DG 73).

Fig. 9. — Variation de l'épaisseur oxydée en fonction du temps (alliages 5-6-7).

Fig. 10. — Variation de l'épaisseur oxydée avec $\sqrt{t}$ (alliages 1-2-3-4 et DG 73).

Fig. 11. — Variation de l'épaisseur oxydée avec $\sqrt{t}$ (alliages 5-6-7).

5. Conclusion.

Par cette étude nous avons montré le rôle particulièrement important de la composition de l'alliage sur la cinétique d'oxydation ainsi que sur les différents modes d'oxydation. Ce travail sera prolongé d'une part par une analyse des énergies d'activation liées aux processus d'oxydation et d'autre part par une caractérisation micromécanique (flexion 4 points) de l'interface métal-céramique.

Bibliographie

- [1] FAIRHURST C.W., MACKERT J.R., WARREN TWIGGS S., *Ceram. Eng. Sci. Proc.* **6** (1) (1983) 66-83.
- [2] HERO H., AUSTRHEIM E., *Dent. Mater.* (3) (1987) 168-175.
- [3] SHELL J.S., NIELSEN J.P., *J. Dent. Res.* **41** (6) (1962) 1424-1437.
- [4] MARCKERT J.R., *Metall. Trans. A* **17A** (1986) 746-749.
- [5] MACKERT J.R., RINGLE R.D., FAIRHURST C.W., *J. Dent. Res.* **62** (12) (1983) 1229-1235.
- [6] OHNO H., MIYAKAWA O., WATANABE K., SHIOKAWA N., *J. Dent. Res.* **61** (11) (1982) 1255-1261.
- [7] OHNO H., KANZAWA Y., KAWASHIMA I., SHIOKAWA N., *J. Dent. Res.* **62** (6) (1983) 774-779.
- [8] GIFKINS R.C., LANGDON T.G., *Scr. metall.* **4** (1970) 563-567.
- [9] HERRING C., *J. Appl. Phys.* **21** (5) (1950) 437-445.