

## ÉTUDE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE DES TRANSFORMATIONS ORDRE-DÉSORDRE DANS DES ALLIAGES DENTAIRE À BASE D'OR ET DE CUIVRE

H. LUTHY ET P. TISSOT

*Laboratoire de Chimie et Electrochimie Appliquées de l'Université de Genève,  
30, quai Ernest Ansermet, 1211 Genève 4 (Suisse)*

(Reçu le 1 juillet 1974)

### ABSTRACT

Two phase transformations have been detected by differential thermal analysis of two dental gold alloys between 25 and 500°C. The upper temperature transformation has been identified as an order-disorder change by means of hardness measurements. The thermal effect is proportional to the copper content of the alloy.

### RÉSUMÉ

Nous avons étudié par analyse thermique différentielle deux alliages dentaires commerciaux de type IV extra-durs à base d'or et de cuivre. Deux pics sont visibles, l'un entre 200 et 260°C, l'autre entre 290 et 350°C. Le pic à plus basse température ne semble pas correspondre à l'apparition d'une surstructure, contrairement au second qui correspond à une transformation ordre-désordre. L'importance et de la température de cette transformation dépend de la concentration en cuivre et ce phénomène est mis en évidence également par mesures de microduretés.

### INTRODUCTION

Dans un précédent article<sup>1</sup>, nous avons mis en évidence, par analyse thermique différentielle (ATD), les transformations ordre-désordre d'alliages or-cuivre de diverses compositions, jusqu'à une teneur en or de 91,5% en atomes. L'objet de ce travail était l'étude de ces transformations généralement admises dans des alliages dentaires beaucoup plus complexes, contenant en quantité importante de l'or et du cuivre. Nous avons, pour différencier les phases ordonnées et désordonnées, utilisés des mesures de microdureté après différents traitements thermiques. En effet, tant dans le binaire or-cuivre que dans les alliages contenant ces deux éléments, la phase ordonnée est souvent nettement plus dure que la phase désordonnée.

### PARTIE EXPÉRIMENTALE

Nous avons étudié deux alliages dentaires commerciaux dont les caractéristiques sont données dans le Tableau 1. Les analyses ont été faites au moyen d'une microsonde électronique.

TABLEAU 1  
CARACTÉRISTIQUES DES ALLIAGES ÉTUDIÉS

	% poids							Dureté HV	
	Au	Cu	Ag	Pt	Zn	Pd	In	Recuits	Durcis
Alliage A	72	10,1	14	3	0,9	—		145	226
Alliage B	72	15	8	0,4	0,4	4	0,4	193	273

L'analyse thermique différentielle a été effectuée au moyen de l'appareillage déjà décrit<sup>1</sup> dans les conditions suivantes : vitesse de chauffage, 8 deg min<sup>-1</sup>; atmosphère, air; référence, or pur; poids des échantillons, 1 g. Les températures sont données avec une précision de  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Les mesures de dureté ont été faites avec un microduromètre Hauser Type 249 A à diamant pyramidal Vickers, avec une charge de 1000 g. La précision est de  $\pm 5$  HV. Le taux de chauffage de 8 deg min<sup>-1</sup> a été choisi expérimentalement après de nombreux essais. Une vitesse plus lente ne permet pas de déterminer avec suffisamment de précision le début des transformations à l'état solide, bien que les pics soient moins étalés. Lors du refroidissement, les effets thermiques se présentent avec un retard important et peu reproductible; d'autre part, il n'apparaît dans ces conditions qu'un seul pic, la vitesse de transformation désordre-ordre étant passablement plus lente que la vitesse de transformation ordre-désordre.

## RÉSULTATS

### Mesures d'ATD

Les thermogrammes des deux alliages présentent un grand pic endothermique, entre 208 et 322°C pour l'alliage A, et entre 225 et 347°C pour l'alliage B. Par un traitement thermique préalable approprié, il est possible d'augmenter la résolution et d'obtenir deux pics distincts pour chaque alliage (Fig. 1a et 1b, Tableau 2). Les deux thermogrammes sont semblables. Cependant, les pics de l'alliage B sont situés à des températures plus élevées que ceux de l'alliage A. La surface du premier pic de l'alliage A est à peu près équivalente à celle de l'alliage B; par contre le second pic est nettement plus grand dans l'alliage B que dans l'alliage A.

Le poids des échantillons A et B étant le même, nous pensons qu'il faut attribuer cette différence de surface soit à une variation d'enthalpie de transformation différente, soit plus vraisemblablement au fait que la quantité de matière subissant cette transformation est différente, du fait de la différence de composition des deux alliages.

Le cuivre et l'argent sont les deux éléments dont la concentration est la plus différente entre les deux alliages (Cu 10 et 15%, Ag 14 et 8%). Si l'adjonction d'argent à l'alliage B ne semble pas modifier d'une manière importante les courbes ATD, par contre l'adjonction de cuivre à l'alliage A modifie fortement l'allure de la courbe ATD. La Fig. 1c présente une courbe obtenue avec l'alliage A additionné de 5% en

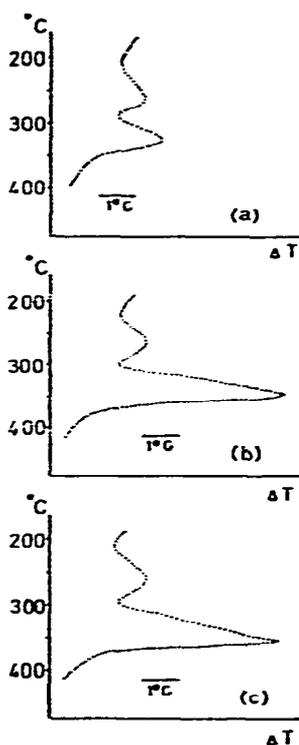


Fig. 1. Courbes d'ATD des alliages recuits à 500°C et refroidis à l'air. (a) Alliage A. (b) Alliage B. (c) Alliage A + 5% Cu.

TABLEAU 2

RÉSULTATS DE L'ATD POUR LES ALLIAGES A, B ET A + 5% Cu

	1 <sup>er</sup> pic (°C)		2 <sup>e</sup> pic (°C)	
	Début	Fin	Début	Fin
Alliage A	208	255	286	322
Alliage B	225	265	302	347
Alliage A + 5%	208	265	295	350

pois de cuivre. On constate que cette courbe se rapproche du point de vue importance des pics et du point de vue températures (cf. Tableau 2) de celle obtenue avec l'alliage B. Cette similitude semble montrer, comme on pouvait le supposer, que le cuivre participe au changement de phase vers 300°C.

#### Mesures de RX

D'autre part, nous avons effectué, pour les deux alliages, des spectres RX Debye-Scherrer sur des échantillons recuits à 200, 290 et 700°C pendant 24 h et

trempés à l'eau. Les trois spectres sont nettement différents les uns des autres; celui obtenu après un recuit à 700°C permet de s'assurer que l'on est bien en solution solide Au-Cu, et qu'il se forme une surstructure par transformation ordre-désordre lors du traitement thermique à 290°C. Quant aux raies qui apparaissent lors du traitement à 200°C, elles pourraient être attribuées à la précipitation d'une nouvelle phase.

### Mesures des microduretés

Une plus grande dureté étant en général caractéristique d'un état ordonné, nous avons procédé à des mesures sur des échantillons des deux alliages ayant subi les traitements thermiques suivants : recuit à 700°C pendant 10 min, trempe à l'eau, puis revenu à 100, 200, 300 et 400°C. La durée de ces traitements a été choisie de telle façon que l'on se trouve approximativement dans les conditions de l'ATD. On peut donc affirmer que le phénomène correspondant au premier pic d'ATD vers 200°C n'a aucune influence sur la dureté, et par conséquent ne semble pas être une transformation ordre-désordre. En revanche, au phénomène correspondant au deuxième pic vers 300°C est associé une forte augmentation de la dureté, ce qui confirme l'hypothèse que ce second pic est dû à une transformation ordre-désordre (Fig. 2). D'autre part, le maximum de dureté est nettement plus élevé pour l'alliage le plus riche en cuivre, soit 273 HV pour l'alliage B et 226 HV pour l'alliage A. Ceci est en bon accord avec les résultats que Klochko et Nikita<sup>3</sup> ont obtenu dans le cas du binaire Au-Cu. Il faut noter cependant que le fait de faire abstraction des éléments autres que Au et Cu est une approximation qui peut fausser partiellement les conclusions auxquelles nous aboutissons; en particulier, le Pt et le Pd, alliés à l'or, présentent également des

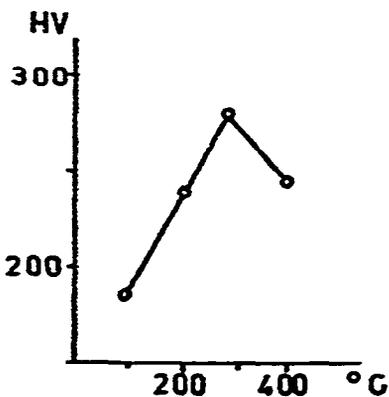


Fig. 2. Microdureté de l'alliage B en fonction de la température de revenu.

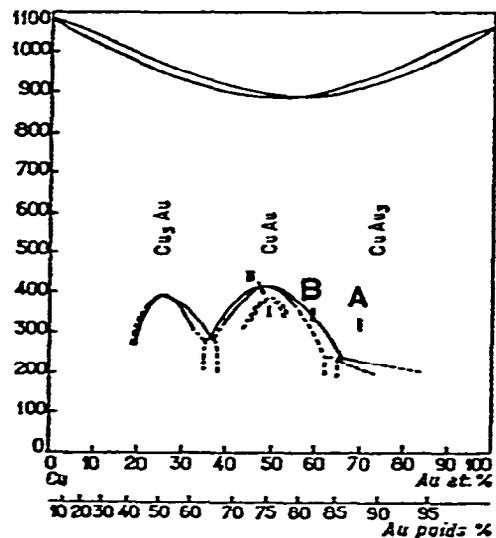


Fig. 3. Diagramme Au-Cu.

transformations ordre-désordre susceptibles d'augmenter la dureté, mais dans des intervalles de concentration différents de ceux présents dans les alliages examinés ici.

#### CONCLUSIONS

Si en première approximation, on considère les alliages A et B comme des binaires or-cuivre, en faisant abstraction des autres éléments, on obtient les compositions suivantes : alliage A, 70% Au et 30% Cu en atomes; alliage B, 60% Au et 40% Cu en atomes.

Sur la Fig. 3, nous avons représenté le diagramme Au-Cu selon Hansen et Anderko<sup>2</sup>, sur lequel nous avons fait figurer les températures de transformation obtenues pour les alliages A et B considérés comme des pseudo-binaires. Les températures des pics des thermogrammes des alliages A et B ne correspondent pas exactement à celles du diagramme Au-Cu; cependant, la température de transformation de A est inférieure, comme prévu, à celle de B; alors que lorsque l'on ajoute 5% de cuivre à l'alliage A, on retrouve la température de transformation de B.

Cette étude a montré l'intérêt de l'ATD dans l'étude des phénomènes à faible variation d'enthalpie, même pour des alliages relativement complexes. Deux changements de phase ont pu être captés dans les alliages étudiés entre 25 et 500°C. La transformation principale ordre-désordre, confirmée par des mesures de microdureté, est directement liée à la concentration du cuivre. L'addition de cet élément déplace la transformation vers des températures plus élevées, et la variation d'enthalpie qui lui est associée devient plus importante; l'alliage à l'état ordonné devient aussi plus dur.

#### REMERCIEMENTS

Nous remercions le Professeur R. Monnier, directeur du Laboratoire de Chimie et Electrochimie Appliquées de l'Université de Genève et le Professeur J. N. Nally, directeur du Laboratoire de Technologie des Matériaux Dentaires de l'Université de Genève pour leur précieuse collaboration.

#### BIBLIOGRAPHIE

- 1 H. Lüthy, C. Isler et P. Tissot, *Helv. Chim. Acta*, 54 (7) (1971) 2194.
- 2 M. Hansen et K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, New York, 1958.
- 3 M. Klochko et V. Nikita, *J. Inorg. Chem.*, 2 (2) (1958) 180.