

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département de Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDE

Thème

*Elaboration d'un biomatériau (Co, Cr, W)
par la métallurgie des poudres*

Proposé et dirigé par :

Dr. A.KASSER

Dr. B.DEMRI

étudié par :

H. CHATRI

C. ALOUANE

Juin 2012

10, Avenue Hassan Badi, BP N° 83 El-Harrach, Alger.

Remerciements

L'écriture de remerciements est un exercice difficile où il existe des figures imposées et où la difficulté est bien souvent d'exprimer de façon sincère ce qui peut sembler convenu.

Nos plus profonds remerciements vont à Mr. A. KASSER et Mr. A. DAIMALLAH qui ont su encadrer cette thèse avec beaucoup d'intelligence et de lucidité, nous les remercions pour nous avoir aidés à prendre les bonnes décisions ainsi que pour toutes suggestions et remarques qu'ils ont formulées tout au long de ce travail.

Nous adressons nos plus sincères remerciements président et examinateurs Mr. M. CHETROUB et Mr. K. ABADLI et Mr. Y. YUCEFI qui ont bien voulu contribuer à l'évaluation de cette étude.

Nos remerciements vont également à Mr. M. OULD HAMOU du département génie Minier pour nous avoir permis d'effectuer certaines expériences au sein du laboratoire du génie minier, à Mr. R. AMRI du département de génie civil qui nous a permis de faire le compactage au sein du laboratoire de génie civil et à Mr. B. DEMRI qui nous a permis de faire le frittage au sein de son laboratoire au niveau du département des sciences fondamentales

Nous n'oublions pas de remercier les enseignants du département de Métallurgie de l'école nationale polytechnique pour nous avoir offert, ainsi qu'à tous nos camarades de la promotion, une bonne formation au bout des trois années qu'on a passé ensemble sous le toit de notre département.

Dédicaces

A mes parents qui ont fait de moi l'être que je suis , qui m'ont aidé à devenir la personne que je suis , qui m'ont tracé le chemin qui me convient et que je suis ;

A mes chers frères et mes sœurs ;

A mon meilleur ami Farid ;

A mes amies : Khaoula, Hadjer, Asma ;

A tout mes collègues ;

Et a tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.

.....*Je dédie ce Modeste travail.*

Chafia

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

Mes chers parents

Mes grands pères et mes grandes mères

Mon frère et mes sœurs

Mes tantes et mes oncles

Mes cousins et mes cousines

Tous mes amis et tous mes collègues

ET à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin

Housseem Eddine

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحضير خليط بيومعدني بواسطة طريقة تعدين المساحيق , هذا العمل يستوجب تحضير خليطين احدهما من الكوبالت- كروم والآخر من الكوبالت- تنغستين من اجل تحديد تصرف هاذين الخليطين إزاء التصليب والتلييد. النتائج الأولية بينت تزايد قيم الكثافة بدلالة تزايد كل مما يلي: كمية الكروم والتنغستين في كل خليط , قوة الضغط أثناء عملية التصليب و مدة التلييد.

هذه النتائج أظهرت أيضا وجود قيمة صغرى لشدة الضغط يجب تجنبها لتجنب حدوث انتفاخ للأقراص بعد عملية التلييد , بناء على هذه النتائج قمنا بتحضير بيو معدن يحتوي على الكوبالت و الكروم و التنغستين وتصليبه بقيم ضغط مختلفة , عملية التلييد التي تمت في أوقات مختلفة (30د 60د 120د 240د 600د) أظهرت تزايدا في قيم الكثافة بدلالة الزمن حيث قاربت قيمتها 8.18 غ/سم³ الذي ساهم في زيادة صلابة الأقراص مع تزايد كمية كل من الكروم و التنغستين في كل خليط ثم في الأخير قمنا بمعاينة الأقراص المتحصل عليها بواسطة مجهر ضوئي.

الكلمات المفتاحية : تعدين المساحيق التصليب , التلييد, بيو المعادن , الخصائص , الصلابة

Résumé

Le but de ce travail de fin d'étude est l'élaboration d'un biomatériau par la métallurgie des poudres (MDP). Le travail consiste en l'élaboration des alliages Co – Cr et Co – W pour déterminer le comportement au compactage à froid et au frittage d'un comprimé de poudre.

Ces résultats préliminaires ont montré des augmentations des densités vertes comme fonction de chrome et du tungstène. Durant le frittage, ces comprimés ont exhibé des gonflements au lieu d'une densification. Ce gonflement est attribué au fait que la densité verte est basse et que les particules des poudres n'ont pas été déformé plastiquement d'où la dilatation durant le traitement de frittage. Ces premiers résultats ont montré qu'il ya une densité verte critique nécessaire pour éviter le gonflement. En se basant sur ces résultats nous avons élaboré un biomatériau (Co-Cr-W) dont les densités vertes sont toutes supérieurs à la densité verte critique. Pour cela nous avons utilisé des forces de compactage variant de 30 jusqu'à 140 KN.

Le frittage de cet alliage a montré une augmentation progressive de la densité en fonction du temps de frittage.

Des densités allant jusqu'à 8,19 g/cm³ ont été atteintes par ailleurs la mesure de la dureté révèle une augmentation progressive comme fonction des éléments d'addition et de la densité.

L'observation métallographique révèle la formation de nouvelles phases par diffusion intermétallique dont la nature reste à déterminer.

Mots clés : biomatériau, métallurgie des poudres, compactage, frittage, propriétés.

Abstract

The aim of this work is to elaborate a biomaterial by powder metallurgy. First of all we have elaborated two different alloys: Co- Cr and Co-W in order to determine the behavior of the material during cold compaction and sintering. These preliminary results showed that the green density increases with chromium and tungsten in a cobalt matrix. However during sintering the compacts exhibited swelling in place of densification. This behavior is attributed to the fact that the powder particles did not deform plastically during cold compaction. These results showed the necessity to achieve a critical green density with which the material would densify and not swell.

The critical green density implies that the powder particle would deform plastically by interlocking leading to densification and prevent swelling.

Based on these results we have designed a biomaterial (Co-Cr-W) whose a green densities are all greater than the critical density. The green densities were achieved by using the range of compaction forces varying from 30 to 140 KN. sintering of this alloy showed a progressive increase of density as a function of time and temperature. Densities up to 8.19 g/cm^3 have been reached. The main mechanical property of the material is hardness; this property is found to increase with mechanical alloying as well as the green density and the time of sintering. Metallographic observation showed the formation of new phases, the nature of which is to be determined in future.

Key words: biomaterial, powder metallurgy, compaction, sintering, properties.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

Chapitre I : Elaboration des poudres

I.1. Procédés Mécaniques (le broyage)	3
I.1.1. Procédé Macro-Mesh.....	4
I.1.2. Procédé Cold Stream.....	4
I.1.3. Le procédé Nitrofine Cold Grinding.....	4
I.1.4. la Mécanosynthèse.....	5
I.2. procédés physiques.....	6
I.2.1. L'atomisation par un fluide.....	6
I.2.2. Procédé à électrode tournante.....	7
I.2.3. Procédé de l'hydrogène dissous.....	8
I.2.4. Atomisation par ultrasons.....	9
I.3. Procédés chimiques.....	9
I.3.1. Le procédé de Réduction des oxydes.....	9
I.3.2. Précipitation.....	10
I.4. Procédé électrolytique.....	11

Chapitre II : Caractérisation des poudres

II.1. Caractérisation de La taille moyenne des particules d'une poudre.....	12
II.1.1. La technique de tamisage.....	13
II.1.2. La technique de sédimentation.....	15
II.1.3. Technique de microscopie.....	16
II.1.4. Technique de conductivité électrique.....	17
II.1.5. Technique d'adsorption.....	17
II.1.6. Technique de diffraction des rayons X.....	17
II.1.7. Technique de mesure par «compteur coulter».....	18
II.1.8. Technique d'atténuation optique.....	18

II.1.9. Technique dite « Air Classification ».....	18
II.1.10. Technique de la diffraction de la lumière laser.....	19
II.1.11. Technique de l'élutriation.....	19
II.2. Caractérisation de la forme des poudres.....	19
II.3. Coulabilité.....	20
II.4. Densité apparente.....	21
II.5. Caractérisation de la densité tassée.....	22
II.6. Compressibilité.....	23

Chapitre III : Compactage des poudres

III.1. Mécanismes de compactage.....	25
III. 2. Relation entre la densité et la pression appliquée.....	25
III.3.Techniques de compactage.....	26
III.3 .1.Le compactage axial à simple et à double action.....	27
III.3.2. Compactage isostatique à froid (CIF).....	30
III.3.3.Compactage isostatique à chaud (CIC).....	31
III.3.4. Rubber Isostatic Pressing (RIP).....	32
III.3.5.Compression – laminage.....	32
III.3.6. Compression par impact de projectile.....	33
III.3.7.Le moulage par injection.....	34

Chapitre IV : Le frittage des poudres

IV.1. stades de frittage.....	36
IV.2.Energie motrice du frittage.....	38
IV.3. Mécanismes de frittage.....	39
IV.3.1.Evaporation-condensation (ou sublimation).....	40
IV.3.2.Diffusion superficielle.....	40
IV.3.3.Diffusion en volume.....	40
IV.3.4.Ecoulement plastique.....	41
IV. 3.5.Mécanisme de diffusion aux joints de grains.....	41

III.3.6 Mécanisme de diffusion de type Nabarro-Herring.....	41
IV.4. le frittage réactif.....	42

Chapitre V : Les biomatériaux et la biocompatibilité

V.1. les biomatériaux.....	44
V.2. la biocompatibilité.....	44
V.3. Facteurs intervenants sur la biocompatibilité.....	45
V.3.1. Propriétés physiques et mécanique.....	45
V.3.2. Composition chimique du matériau.....	45
V. 4. Les biomatériaux métalliques.....	45
V.4.1. Les aciers inoxydables.....	46
V.4.2. Les alliages de cobalt-chrome.....	46
V.4.3. Les alliages de titane.....	47

Chapitre V : Les matériaux utilisés

VI.1. Le cobalt.....	49
VI.1.1. Propriétés du cobalt.....	49
VI.1.2. Domaine d'utilisation.....	50
VI.2. Le tungstène.....	50
VI.2.1. Les propriétés générales du W.....	50
VI.2.2. Domaines d'utilisation.....	51
VI.3. le chrome.....	52
VI.3.1. Propriétés du chrome.....	52
VI.3.2. Domaines d'utilisation.....	52

Chapitre VII : Procédures expérimentales

VII.1.1. Le tamisage.....	53
VII.1.2. Préparation métallographique.....	54
VII.1.3. Observation microscopique.....	55
VII.2. Le compactage.....	56
VII.3. Frittage des comprimés.....	58

Chapitre VIII : Résultats et interprétations

VIII.1.Caractérisation des poudres.....	64
VIII.1.1.Caractérisation de la taille.....	64
VIII.1.2.Caractérisation de la forme.....	66
VIII.2.Préparation des alliages.....	69
VIII.3.Le compactage des poudres.....	70
VIII.3.1. Influence de la pression de compactage, la teneur en Cr et la teneur en W sur la densité à vert des comprimés.....	70
VIII.4.Le frittage.....	76
VIII.4.1.Calibrage de four.....	76
VIII.4.2. Influence de la pression de compactage sur la densité après frittage.....	78
VIII.4.3. Influence du temps de frittage sur la densification.....	84
VIII.5. La dureté.....	90
VIII.5.1.Influence de la teneur de tungstène, la teneur en chrome, la pression et le temps de frittage sur la dureté.....	90
 Conclusion générale	 96
Propositions pour travaux ultérieurs.....	97
 Annexe.	
Les références bibliographiques.	

Liste des figures

Figure I. 1: (a) Broyeur à tambour tournant, (b) broyeur attriteur.....	6
Figure I. 2: Vue schématique d'un atomiseur.....	7
Figure I. 3: Le procédé de l'électrode tournante.....	8
Figure I. 4: Pulvérisateur sous vide.....	9
Figure II. 1: Caractérisation de la taille moyenne des particules.....	14
Figure II. 2: Particules irrégulière coincée dans le trou de tamisage	15
Figure II. 3: La principale forme de particules observées ainsi leur procédé d'élaboration.....	20
Figure II. 4: Appareil de Hall.....	21
Figure II. 5: Mesure de la densité apparente.....	22
Figure III. 1: Influence de la pression de compactage sur la densité des comprimés.....	27
Figure III. 2 (a) : Compactage à simple action (b) : compactage à double action.....	28
Figure III. 3: Représentation schématique de la distribution de la densité.....	29
Figure III. 4: Principe de compression isostatique à froid (CIF).....	30
Figure III. 5: Principe de compactage isostatique à chaud (CIC).....	31
Figure III. 6: Principe de procédé RIP.....	32
Figure III. 7: Le compactage des poudres par laminage.....	33
Figure III. 8: Principe de fonctionnement d'une installation de compression par projectile.....	33
Figure III. 9: Principe de moulage par injection (MIM).....	34
Figure III. 10 : Le feedstock.....	35
Figure VII. 1: Microscope optique OLYMPUS.....	56
Figure VII. 1: Matrice et compactage. (a) Vue en 3 dimensions de la matrice ; (b) Vu schématique de la matrice et des poinçons ; (c) Forme des échantillons après Compactage	57
Figure VII. 2: Forme des particules avant frittage.....	58
Figure VII. 3: Four de frittage.....	59
Figure VII. 4 .a: Vue de dessus du creuset utilisé.....	60

Figure VII.5.b: Vue de face du creuset utilisé.....	60
Figure VII. 5: Exécution et mesure de la microdureté Vickers.....	62
Figure VIII. 1: Courbe de la distribution des tailles de la poudre de tungstène.....	65
Figure VIII. 2: Courbe de distribution de la taille des particules de la poudre de Cr.....	66
Figure VIII. 3 : Microphotographie de la poudre de tungstène obtenue par MEB.....	67
Figure VIII. 4: Microphotographie de la poudre de chrome obtenue par MEB.....	68
Figure VIII. 5 : Microphotographie de la poudre de cobalt obtenue par MEB.....	68
Figure VIII. 6: La variation de la densité à vert en fonction de la pression de compactage....	72
Figure VIII. 7: Évolution de la densité à vert en fonction de la pression de compactage.....	74
Figure VIII. 8: Evaluation de la densité à vert du biomatériau en fonction de la pression.....	75
Figure VIII. 9: L'évolution de la température en fonction de voltage.....	77
Figure VIII. 10 : Influence de la pression de compactage sur la densité.....	79
Figure VIII. 11 : Evolution de la densité de l'alliage Co-w en fonction de la pression de compactage.....	81
Figure VIII. 12 : Variation du retrait volumique en fonction de la pression de compactage...	82
Figure VIII. 13: Influence de la pression de compactage sur la densité après frittage.....	83
Figure VIII. 14: Influence du temps de frittage sur la densité.....	85
Figure VIII. 15 : La microstructure d'un échantillon frittés à 1000°C pendant 30 min avec P= 30KN.....	87
Figure VIII. 16 : Microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C et pendant 30 min avec P=120 KN.....	87
Figure VIII. 17 : Microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C et pendant 240 min avec P=30 KN.....	88
Figure VIII. 18 : Microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C pendant 240 min avec P=120 KN.....	88
Figure VIII.19 : Microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C pendant 240 min avec P=140 KN.....	89
Figure VIII.20 : Microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C pendant 600 min avec P=30 KN.....	89

Figure VIII. 21 : Évolution de la dureté en fonction de la pression de compactage.....	91
Figure VIII. 22: Evolution de la dureté en fonction de la pression de compactage et de la teneur en Cr.....	92
Figure VIII. 23: Evolution de la dureté en fonction de la pression de compactage et du temps de frittage.....	94

Liste des tableaux

Tableau II. 1 : Techniques de caractérisation de la taille des particules.....	12
Tableau V. 1 : Matériaux métalliques utilisés dans le corps humain.....	47
Tableau V. 2: Applications biomédicales et industrielles des matériaux métalliques le plus couramment employés en médecine.....	48
Tableau VI. 1: les propriétés de cobalt.....	49
Tableau VI. 2: Propriétés du W.....	51
Tableau VI. 3:les propriétés du Cr.....	52
Tableau VIII. 1: résultats de la caractérisation de la poudre de W.....	64
Tableau VIII. 2: résultats de la caractérisation de la poudre de Cr.....	65
Tableau VIII. 3: les masses des composants de l'alliage Co-Cr.....	69
Tableau VIII. 4: les masses des composants de l'alliage Co-W.....	70
Tableau VIII. 5: la masse de chaque composant de biomatériau.....	70
Tableau VIII. 6: évolution de la densité à vert en fonction de la pression de compactage.....	71
Tableau VIII. 7: évaluation de la densité à vert en fonction de la pression de compactage....	73
Tableau VIII. 8 : évolution de la densité à vert du biomatériau en fonction de la pression.....	74
Tableau VIII. 9: évolution de la température en fonction de voltage.....	77
Tableau VIII. 10: influence de la pression de compactage sur la densité.....	78
Tableau VIII. 11: influence de la pression de compactage sur la densité.....	80
Tableau VIII. 12: influence de la pression de compactage sur le retrait volumique durant le frittage.....	81
Tableau VIII. 13 : influence de la pression de compactage sur la densité de frittage.....	83
Tableau VIII. 14: influence du temps de frittage sur la densité.....	84
Tableau VIII. 15: influence de la pression et de la teneur en W sur la dureté.....	90
Tableau VIII. 16: Influence de chrome sur la dureté de la matrice de l'alliage Co-Cr.....	91
Tableau VIII. 17: Evolution de la dureté en fonction de temps de frittage et de la pression de compactage.....	93

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La métallurgie des poudres (MDP) est définie comme étant le domaine de la métallurgie traitant de la production des poudres de métaux ou d'alliages ainsi que la fabrication des pièces métalliques à partir de ces poudres.

Généralement les matières de base utilisées en métallurgie des poudres sont les poudres métalliques produites par différentes techniques mécaniques, chimiques et physique. Ces poudres peuvent être utilisées pour la production des alliages à partir des poudres pures préalablement pesées aux proportions voulues puis mélangées. Comme dans notre étude, nous avons élaboré un biomatériau à partir des poudres pures de cobalt, chrome et de tungstène.

Les différents constituants du biomatériau sont pesés puis mélangés ensuite le mélange obtenu est aggloméré par compactage à froid avant de subir un traitement de chauffage (frittage sous vide) jusqu'à l'obtention d'une densité proche de la densité théorique.

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer un biomatériau de caractéristiques bien définies en se basant sur les résultats préliminaires obtenus après l'élaboration des deux alliages Co-Cr et Co-W et pour cela nous avons varié les paramètres suivants :

- Les teneurs en Cr et en W ;
- La pression de compactage à froid ;
- Le temps de frittage.

Dans le cadre de notre étude nous avons utilisé trois matériaux le cobalt, le chrome et le tungstène.

Ce mémoire est divisé en deux parties :

Partie bibliographique qui est elle-même divisée en six chapitres :

- Le premier chapitre présente d'abord une brève étude bibliographique sur les différentes techniques d'élaboration des poudres.
- Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de caractérisation des poudres produites.
- Le troisième chapitre présente les différentes techniques de compactage.

- Le quatrième chapitre présente le processus de frittage ainsi les paramètres influençant sur la densification.
- Le cinquième chapitre dont on parlera des biomatériaux et la biocompatibilité.
- Le sixième chapitre où on citera les propriétés des différents matériaux utilisé au cours de cette étude.

La partie expérimentale est divisée en deux chapitres

- Le premier chapitre décrit la stratégie expérimentale suivie pour élaborer et caractériser le biomatériau.
- Le deuxième chapitre est consacré à étudier l'influence des différents paramètres sur le processus de densification du biomatériau à élaborer

En fin en se basant sur les résultats obtenus nous avons donné une conclusion générale en faisant apparaître l'influence des différents paramètres.

ELABORATION DES POUDRES

Introduction

Nombre de produits sont, de nos jours, fabriqués sous forme des poudres : pigments, encres, vernis, catalyseurs, explosif, produits chimiques,etc.

En fait, l'utilisation des poudres est devenue si importante qu'il est presque impensable, maintenant, de concevoir un procédé industriel sans elle.

Les méthodes de fabrication des poudres peuvent se classer en quatre procédés [1].

- Procédés mécaniques ;
- Procédés physiques ;
- Procédés chimiques ;
- Procédé électrolytique.

I.1. Procédés Mécaniques (le broyage)

Les procédés mécaniques regroupent toutes les techniques basées sur le broyage des métaux fragiles tels que le manganèse le chrome et certains alliages de cuivre.

Si les matériaux à broyer sont ductiles, un traitement préalable de fragilisation à l'hydrogène peut être appliqué pour les rendre fragiles. Des systèmes tels que : Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Al peuvent être transformés en poudre en utilisant plusieurs types de broyeurs, comme les broyeurs à boulets, à secousses, à marteaux, à cylindres, les tubes broyeurs, les broyeurs to urbillonnaires ainsi que divers désintégateurs à choc.

Les broyeurs à mâchoires, à marteaux et à cylindres sont très utilisés pour le broyage grossier. Le broyage fin suit fréquemment le concassage préliminaire, car celui-ci donne rarement une poudre immédiatement utilisable [2].

Quatre principaux procédés de broyage sont importants :

I.1.1. procédé Macro-Mesh

General Motors a développé aux États-Unis un procédé de broyage de copeaux d'usinage d'acier ou de fonte malléable. L'utilisation de broyeurs à marteaux permet d'obtenir des poudres assez grossières (0,2 à 0,7 mm).

Elles peuvent servir à faire des pièces de grandes dimensions, soit par compactage à froid et frittage, soit encore mieux, par mise en forme et frittage simultanés (forgeage à chaud des poudres) [3].

I.1.2. procédé Cold Stream

Dans ce procédé le matériau à pulvériser est entraîné par un jet de gaz et projeté à grande vitesse sur une cible fixe. La poudre obtenue est tamisée et les particules grossières sont réintroduites dans l'enceinte pour subir un nouvel impact sur la cible.

Ce procédé est utilisé pour pulvériser des matériaux durs, abrasifs et coûteux comme le carbure de tungstène, les alliages de tungstène, le molybdène, les aciers à outils, le béryllium...etc. Il permet de transformer rapidement une poudre grossière en une poudre inférieure à un micron.

Les avantages de ce procédé sont la simplicité, le faible coût d'utilisation et la basse température qui limite l'oxydation [1].

I.1.3. Le procédé Nitrofine Cold Grinding

Ce procédé est utilisé pour le broyage des copeaux d'usinage d'acier ou de fonte malléable dans des broyeurs à marteaux, ce qui permet d'obtenir des poudres d'aciers assez grossières pouvant servir à la fabrication des pièces de grandes dimensions [4].

Les copeaux triés, pré concassés, sont d'abord refroidis par l'azote gazeux froid, puis introduits dans un broyeur refroidi à l'azote liquide. La température de broyage étant bien au

dessous de la température de transition fragile-ductile de l'acier, il faut assez peu d'énergie pour pulvériser les copeaux.

La rupture étant fragile, les particules obtenues sont de forme angulaire et à arêtes vives, ce qui donne une poudre à très bonne compressibilité et à bonne résistance mécanique à l'état comprimé [3].

I.1.4. la Mécanosynthèse

La mécanosynthèse (mechanical alloying) a été développée au début des années 1960 aux États-Unis pour combiner les avantages du durcissement par précipitation et du renforcement par dispersion d'oxydes pour des superalliages à base de fer et de nickel. Cette technique consiste en un broyage très énergétique de poudres métalliques additionnées éventuellement de poudres de céramiques dans le but de produire une poudre alliée ou composite. Les poudres de départ peuvent être des poudres de métaux purs, des alliages mères, des poudres préallliées ou même des composés.

La forme des particules obtenues est une structure très particulière constituée des lamelles successives des différents éléments de départ. Avec l'avancement du broyage, cette structure lamellaire est progressivement affinée jusqu' une taille de l'ordre de quelques nanomètres [1].

Les machines (**figure I.1**) les plus utilisées dans le procédé mécanique sont les broyeurs à tambour tournant (broyeurs à boulets), broyeurs attriteurs, broyeurs vibrants, à marteaux.....etc.

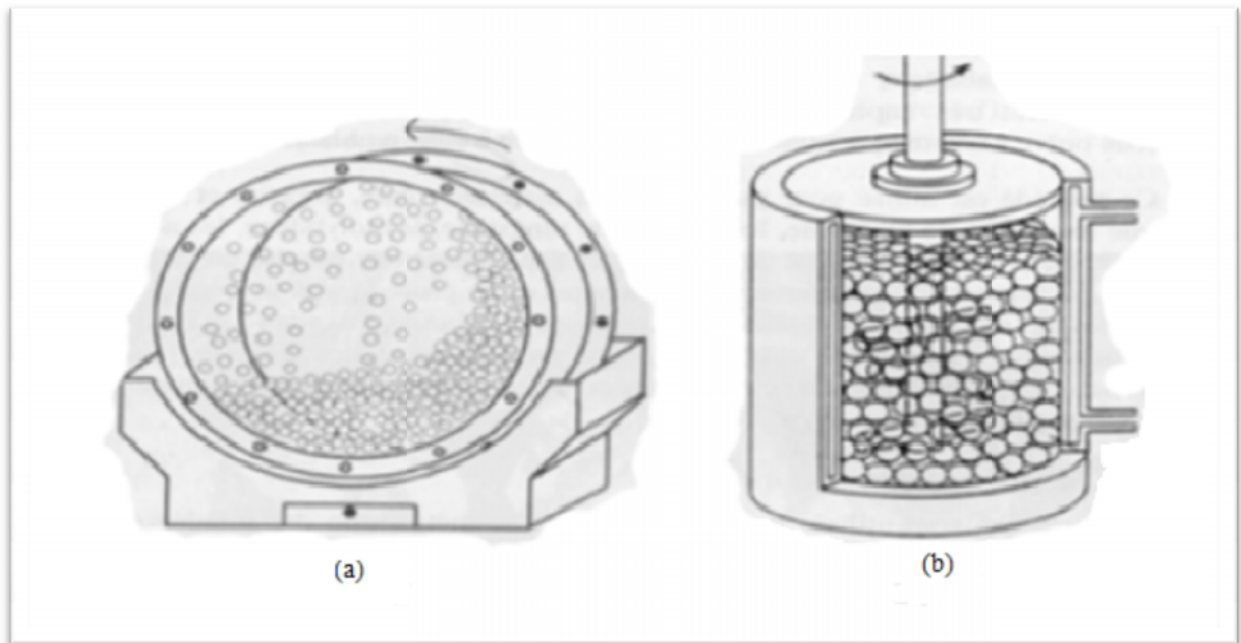


Figure I. 1: (a) Broyeur à tambour tournant, (b) broyeur attriteur [1].

I.2. procédés physiques

Les procédés physiques de production des poudres métalliques sont basés sur la désintégration d'un jet de métal liquide en utilisant un fluide atomiseur.

La solidification rapide des gouttelettes liquides dans l'espace transforme le métal liquide à masse initiale continue en une masse de poudre à particules fines discontinues. Cette façon de produire des poudres est appelée atomisation [5].

I.2.1. L'atomisation par un fluide

L'atomisation est le procédé dans lequel le métal liquide est désintégré par l'impact de jets d'un fluide (gaz, eau) sous haute pression.

La pulvérisation par l'eau, qui refroidit et solidifie très vite la gouttelette de métal liquide, donne des particules de forme irrégulière. Elle est habituellement moins coûteuse que les autres techniques d'atomisation en raison du faible coût du fluide, la faible énergie utilisée pour la pressurisation par rapport aux gaz et la très forte productivité qui peut être obtenue (jusqu'à 30 tonnes/heure).

Dans les procédés d'atomisation par gaz, le métal liquide est fracturé au moyen d'un gaz (air, azote, argon ou hélium) animé d'une grande vitesse. Les poudres obtenues sont en général parfaitement sphériques et lisses avec, dans certains cas, la présence de "satellites" qui sont de petites particules liées à des particules plus grosses [4].

L'atomiseur avec ses principaux détails, est présenté dans la figure I.2 ci-dessous

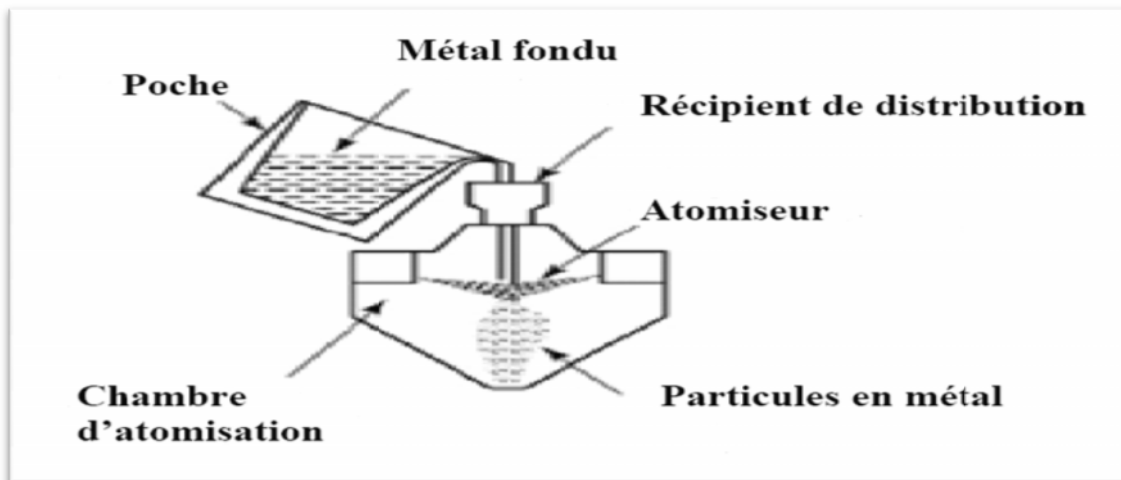


Figure I. 2: Vue schématique d'un atomiseur [6].

I.2.2. Procédé à électrode tournante

L'électrode tournante est un procédé de production des poudres métalliques qui consiste principalement, à faire tourner une barre cylindrique de nuance connue à une vitesse de l'ordre de 2000 tr/s, comme le montre la figure I.3 ci-dessous. La barre est chauffée par un arc électrique, plasma ou par bombardements électroniques. Le métal fondu est projeté en l'air sous forme de fines gouttelettes, par l'action des forces centrifuges. Des vitesses de refroidissement de l'ordre de 10^3C.s^{-1} , sont atteintes, lorsque les particules de poudre sont refroidies dans l'espace.

Après solidification, les particules de poudre sont collectées au fond d'une chambre dont l'atmosphère est contrôlée. Les poudres produites ont une forme sphérique avec une surface lisse. Elles ne présentent aucun défaut de surface ni porosité [7].

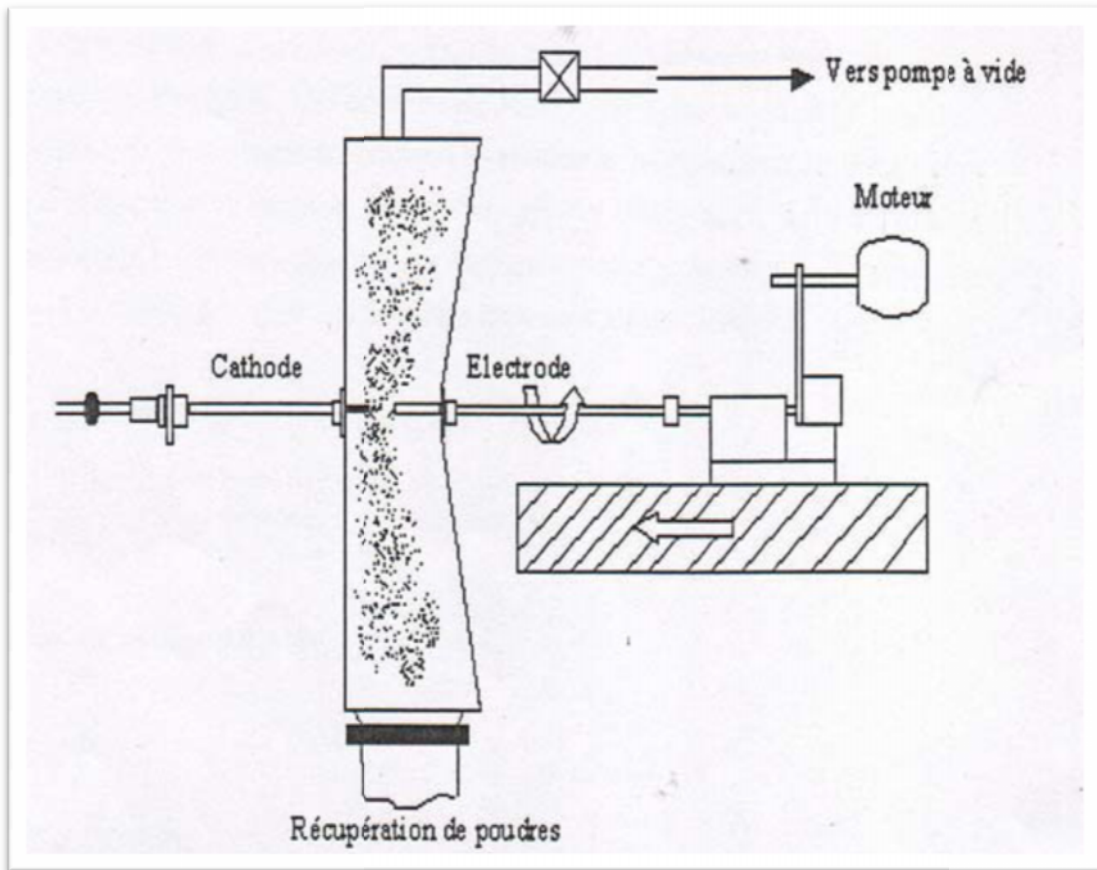


Figure I. 3: Le procédé de l'électrode tournante [7].

I.2.3. Procédé de l'hydrogène dissous

Ce procédé consiste, à dissoudre une quantité d'hydrogène dans le métal liquide, puis verser ce métal liquide dans une chambre sous vide. Grâce au vide ambiant dans la chambre d'atomisation, le métal liquide explose par précipitation de l'hydrogène dissous. L'explosion du métal désintègre le métal liquide en fines gouttelettes, qui se solidifient rapidement dans l'atmosphère neutre de la chambre (figure I.4). La taille des particules ne peut être contrôlée par ce procédé. Par contre, la forme des particules est, soit sphérique ou sous forme de flocons [6].

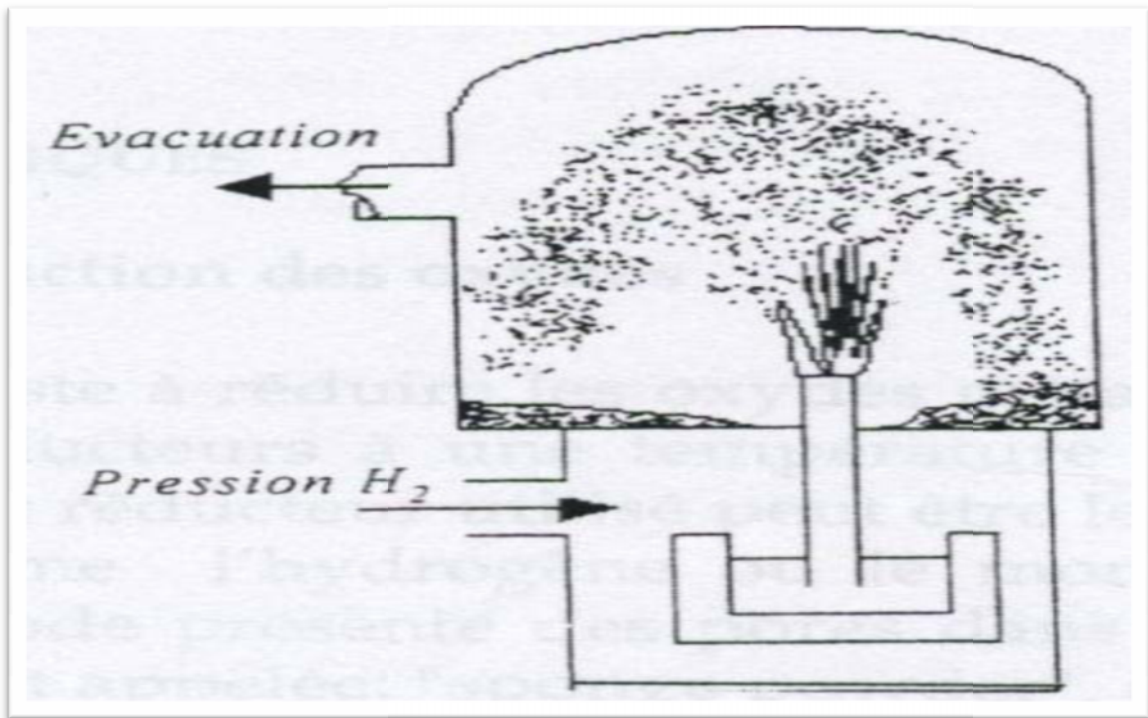


Figure I. 4: Pulvérisateur sous vide [6].

I.2.4. Atomisation par ultrasons

Le principe est qu'un film liquide soumis à une vibration suffisamment énergétique forme des vagues (à une fréquence de quelque KHz) qui se brisent ensuite en gouttelettes. Cette technique est utilisée pour fabriquer des poudres pour pâtes de brasage en électronique. La productivité est faible (20-40Kg/h), mais les poudres produites ont une granulométrie très resserrée [1].

I.3. Procédés chimiques

I.3.1. Le procédé de réduction des oxydes.

Le procédé consiste à réduire les oxydes métalliques (à l'état de minerais) en utilisant des agents réducteurs à une température inférieure à la température de fusion du métal.

Citons quelques cas d'importances:

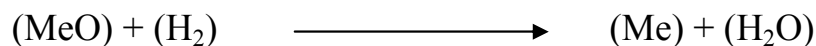
- **Le procédé suédois Höganäs**

Fournit la moitié de la poudre de fer consommée dans le monde. Le minerai purifié (magnétite) est réduit vers 1200°C en présence de coke et de chaux, on obtient l'éponge de fer qui, après broyage, purification par tirage magnétique et recuit réducteur, fournit une poudre frittante de taille allant de 10 à 150µm.

Cette poudre se caractérise par une grande porosité à cause de l'échappement des gaz (CO), et par une forme irrégulière des particules à cause de la déformation par broyage ce qui les rend très compressibles [8].

- **La réduction par l'hydrogène**

La réduction des oxydes (MeO) par l'hydrogène est le procédé chimique le plus utilisé pour la production de poudres métalliques. La réaction :



S'effectue à température inférieure au point de fusion du métal [1,3].

I.3.2. Précipitation

La production de la poudre de métal par le procédé d'hydrométallurgie est basée sur la filtration des minerais suivie par la précipitation du métal à partir de solution filtrée, on obtient des composés tels que les carbonates, les sulfates, ...etc. La réduction de ces composés s'effectue selon l'une ou l'autre des procédures suivantes [6] :



I.4. Procédé électrolytique

L'électrolyse de solutions aqueuses des sels métalliques avec anode soluble ou non soluble est utilisée pour la production de plusieurs poudres métalliques de très haute pureté. Telles que : Fe, Cu, Sn, Cr, Mn...etc.

Il existe deux méthodes pour l'électrodéposition.

- La déposition directe d'une poudre de faible adhérence donnant un dépôt spongieux qui est ensuite réduit en poudre fine par broyage mécanique suivi d'un criblage puis d'un recuit.
- La déposition du métal sous forme de couche dense, lisse et fragile qui est ensuite broyée en poudre fine. Les poudres de fer et de manganèse sont produites de cette façon.

La qualité et la quantité du dépôt électrolytique obtenu dépendent des conditions d'électrolyse comme la composition chimique et la concentration de l'électrolyte, la température du bain, l'agitation de l'électrolyse, et la densité du courant électrique appliquée. Des substances colloïdales qui servent de germes pour une précipitation plus rapide des cristallites, sont fréquemment ajoutées au bain liquide [3].

Les poudres électrolytiques se présentent souvent sous forme de grains à structure dendritique. Leur densité apparente est faible et leur coulabilité est médiocre. Elles s'agglomèrent facilement par imbrication de leurs rameaux dendritiques.

Le plus souvent ces poudres sont broyées, recuites à moyennes températures puis tamisées pour donner la granulométrie désirée, et en même temps pour les rendre plus dense, plus plastique et par conséquent plus compressible si elles sont destinées pour le compactage [6].

CARACTERISATION DES POUDRES

Introduction

La réussite de tout processus de métallurgie des poudres dépend des caractéristiques des poudres métalliques. La caractérisation est l'opération qui consiste à déterminer ces caractéristiques. Les principales grandeurs à déterminer sont :

- La taille des particules et la distribution en taille dans la masse d'une poudre ;
- La forme des particules ;
- Les densités apparente et tassée ;
- La coulabilité et la compressibilité.

Ces propriétés ont une grande influence sur le comportement des poudres pendant le compactage et de frittage, sur la structure et les propriétés du matériau fritté

Dans le présent chapitre on cite les différentes caractéristiques de la poudres ainsi les techniques qui permettent la détermination de ces propriétés.

II.1. Caractérisation de la taille moyenne des particules d'une poudre

La taille et la forme des particules sont des grandeurs très importantes car elles ont des influences sur les comportement d'une poudre métallique, tels que le débit, la densité apparente, compressibilité et frittabilité [13].

Il existe plusieurs techniques (tableau II .1) qui permettent la détermination de la taille moyenne et la distribution de la taille des particules d'une poudre.

Tableau II. 1 : Techniques de caractérisation de la taille des particules [18].

Class	Method	Approximate useful size range (microns)
Sieving	Sieving using mechanical agitation or ultrasonic induced agitation and screens	44–800
Microscopy	Micromesh screens	5–50
	Visible light	0.2–100
	Electron microscopy	0.001–5
Sedimentation	Gravitational	1–250
	Centrifugal	0.05–60
Turbidimetry	Turbidimetry (light intensity attenuation measurements)	0.05–500
Elutriation	Elutriation	5–50
Electrolytic resistivity	Coulter counter	0.5–800
Permeability	Fisher sub-sieve sizer	0.2–50
Surface area	Adsorption from gas phase	0.01–20
	Adsorption from liquid phase	0.01–50

- **Méthodes d'échantillonnage des poudres**

L'échantillonnage est l'étape la plus importante dans toute analyse de la taille des particules et il est nécessaire avant de procéder à n'importe quelle caractérisation d'assurer que l'échantillon prélevé soit représentatif de tout le volume de la poudre à caractériser.

Généralement l'échantillon est prélevé au hasard à travers la masse de poudre, cela veut dire que de petits échantillons doivent être prélevés à des intervalles de temps réguliers, si la poudre en question est collectée à travers une chute d'une machine de production, ou alors que ces échantillons doivent être prélevés à des distances régulières si la poudre en question est au repos. Les petits échantillons ainsi prélevés sont alors mélangés ensemble. Une fois les petits échantillons sont mélangés ensemble, on obtient un échantillon représentatif de tout le volume, qui sera utilisée pour la caractérisation de cette poudre [13].

II.1.1. La technique de tamisage

L'analyse par tamisage est l'une des plus anciennes méthodes d'analyse granulométrique, la plus simple, la moins coûteuse et la plus utilisée pour la détermination rapide de la taille moyenne et la distribution de la taille des particules dans la masse d'une poudre [15]. L'opération consiste à placer un échantillon de poudre au dessus d'un ensemble de tamis dont la taille des ouvertures diminue de haut en bas [14]. Cette série de tamis soumise à une vibration mécanique, sonore ou magnétique qui permet la séparation de la poudre en un certain nombre de fractions de taille appelé refus. Ce dernier est calculé sous forme de pourcentage en poids par rapport à la masse totale de la poudre à caractériser. Les particules coincées (figure II.2) dans les trous de chaque tamis ont été retirées par une brosse fine. Ces particules ont été ajoutées à celles de groupe dimensionnel inférieur au tamis duquel proviennent [13].

Les tamis composés de fils sont tissés dans un modèle de mailles carrées (figure II.1). Ces fils sont souvent en bronze ou en acier inoxydable. Le nombre de mailles (nombre d'ouvertures par unité de longueur) et le diamètre des fils déterminent l'ouverture nominale réelle des tamis [13].

Cette technique est convenable pour des particules supérieures à $20\mu\text{m}$.

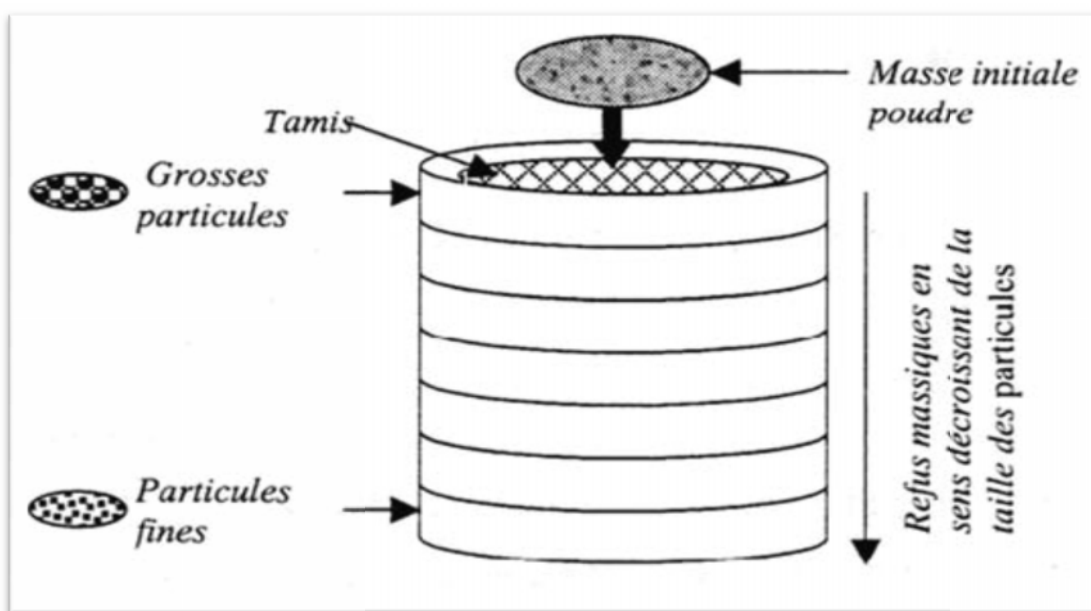


Figure II. 1: Caractérisation de la taille moyenne des particules [13].

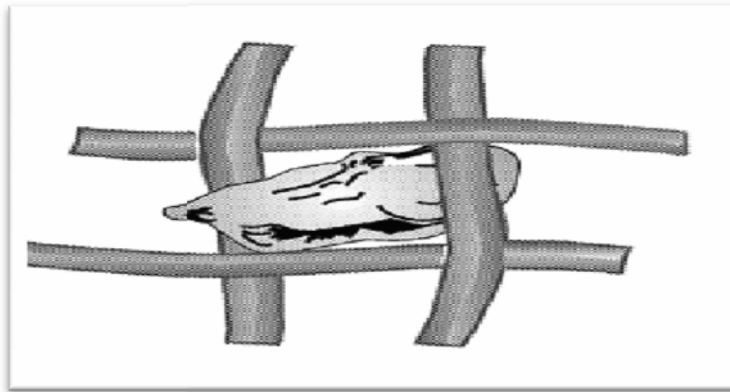


Figure II. 2: Particules irrégulière coincée dans le trou du tamis [13].

La technique de tamisage possède les inconvénients suivants [25-26]:

- Surcharge des tamis ;
- Tamis colmatés ;
- Tamis endommagés ;
- Particules de forme irrégulière ;
- Agglomération.

II.1.2. La technique de sédimentation

La sédimentation est un mécanisme qui permet la détermination de la taille des particules en fonction de leur vitesse de précipitation au milieu d'un fluide. Cette mesure est basée sur la loi de Stokes de la dynamique des fluides, qui stipule qu'aux faibles vitesses « V », la force de frottement sur un corps sphérique se déplaçant à travers un fluide à vitesse constante est proportionnelle au produit de la vitesse, la viscosité du fluide et le rayon de la sphère [13]. La sédimentation dans les liquides, permet de déterminer des tailles de particules allant jusqu'à $0,1 \mu\text{m}$. La loi de Stokes est également une fonction de la vitesse de l'accélération de la pesanteur ainsi que de la densité du fluide et de sa viscosité. La formule de Stokes qui permet de déduire la taille des particules, est donnée comme suit [14] :

$$V = \frac{g(\rho - \rho_f)}{18\eta} \cdot X^2 \quad \text{.....(II.1)}$$

Où :

V : Vitesse de précipitation des particules dans le fluide ;

ρ : Densité du matériau solide des particules ;

ρ_f : Densité du fluide utilisé ;

g : Accélération de la pesanteur ;

η : Viscosité du fluide ;

X : Diamètre des particules.

II.1.3. Technique de microscopie

La microscopie est la méthode la plus précise de l'analyse granulométrique, parce que les particules individuelles sont observées et mesurées [13]. L'analyse microscopique consiste à faire déposer les particules de poudres sur une platine de verre, une caméra de télévision balaie la surface recouverte de poudre. La photo est alors analysée afin de déterminer la distribution de taille et la taille des particules. On mesure ainsi la taille et la distribution de taille par enregistrement du nombre de particules interceptées par le spot en utilisant la technique de l'intersection linéaire moyenne [17] :

$$D = X_v \cdot \frac{L \cdot 10^3}{N \cdot G} \quad \text{.....(II.2)}$$

Où

N : Nombre d'intersection entre les particules et le segment test ;

X_v : Fraction surfacique occupée par les particules du métal dans l'échantillon circulaire ;

L : Longueur du segment moyen en mm ; G : Grossissement.

- Dans le cas des particules très fines on utilise la microscopie électronique

II.1.4. Technique de conductivité électrique

Dans cette technique la poudre est suspendue dans un fluide, lequel est traversé par un courant électrique. La conductivité électrique des particules de métal est liée directement à la surface spécifique de cette poudre. Sachant les courants à l'entrée et à la sortie, on peut déterminer à l'aide d'une formule empirique la taille moyenne des particules de cette poudre [14].

II.1.5. Technique d'adsorption

Dans cette technique un gaz est adsorbé par la poudre en mouvement seulement en surface. Sachant la différence de pression entre l'entrée et la sortie à travers une colonne de poudre, on peut déduire grâce à une formule empirique, la taille moyenne des particules de la poudre [14].

II.1.6. Technique de diffraction des rayons X

La diffraction de rayons X est une technique intéressante permettant la caractérisation de la poudre. L'avantage de cette méthode est que l'analyse peut être faite rapidement, sans aucune préparation préalable d'échantillon de poudre très fine ; cette technique est basée sur la mesure de la largeur du pic de diffraction à la mi-hauteur de pic de Bragg d'intensité maximale. La formule de Scherrer permet de mesurer la taille des particules de diamètre inférieur au micron et elle est donnée comme suit [13] :

$$d_m = \frac{\lambda \cdot K}{B \cos \Theta} \dots\dots\dots (II.3)$$

Où

λ : la longueur d'onde des rayons X ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) ;

d : le diamètre des particules ;

B : largeur à mi-hauteur du pic ;

Θ : position de pic (angle de Bragg) ;

K : la constante de Scherrer (lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction).

II.1.7. Technique de mesure par «compteur coulter»

Décrit pour la première fois en 1956 comme méthode de comptage et de mesure dimensionnelle des globules sanguins, cet appareil a été rapidement adapté pour l'analyse granulométrique d'une large gamme de matériaux. La conductivité électrique d'un fluide passant à travers une petite ouverture fournit une méthode de mesure du nombre et de la taille des particules en suspension dans un fluide. La mesure de la conductivité se fait en rendant le fluide conducteur et en appliquant un faible voltage à travers l'ouverture [16].

II.1.8. Technique d'atténuation optique

L'analyse de la taille des particules basée sur l'atténuation optique est similaire à la technique d'analyse par conductivité électrique. Le faisceau de lumière est interrompu par les particules dispersées. En supposant une forme sphérique, la quantité de cette lumière interrompue est convertie en une surface circulaire équivalente. La taille la plus faible est déterminée par la résolution optique, qui est généralement de $2 \mu\text{m}$. Cette méthode d'analyse a les mêmes limites, et donc des résultats similaires à ceux du «compteur Coulter» [16].

II.1.9. Technique dite « Air Classification »

Sous l'effet d'un jet d'air, la poudre heurte un disque tournant à une vitesse de 12 trs.mn-1, ce qui permet la dispersion des particules de la poudre à des portées qui dépendent de leurs tailles. Les fractions de la poudre les plus fines sont récupérées près du disque, alors que les plus grosses sont récupérées plus loin. Le paramètre de mesure est le volume [16].

II.1.10. Technique de la diffraction de la lumière laser

Les particules circulant dans un fluide dispersant, diffractent une lumière émanant d'un faisceau laser. L'intensité du signal diffracté est proportionnelle au diamètre de la particule. Par contre, l'angle de diffraction est inversement proportionnel au diamètre. Le traitement du signal de diffraction par un ordinateur permet de remonter à la distribution granulométrique [16].

II.1.11. Technique de l'élutriation

Cette technique est une variante de la technique de sédimentation, où le fluide coule de bas vers le haut. Plus la vitesse du fluide augmente, plus la taille des particules entraînées est grande. Le paramètre de mesure est le volume [16].

II.2. Caractérisation de la forme des poudres

La forme des particules est une caractéristique très importante et elle est reliée au mode d'élaboration et au matériau utilisé [13]. Cette propriété est d'une grande importance surtout lors de la mise en forme par compactage et par frittage. En effet, les particules de la forme irrégulière permettent une très bonne compressibilité. Cependant, la coulabilité et la densité libre sont réduites. À l'opposé, les particules de la forme sphérique donnent une très faible compressibilité. Le principal moyen utilisé pour qualifier la forme des particules de poudre

est le microscope électronique à balayage (MEB). Les principales formes de particules observées sont regroupées dans la figure II.3.

La forme des particules joue un rôle très important pour la fabrication des pièces par la technique de la métallurgie des poudres (MDP).

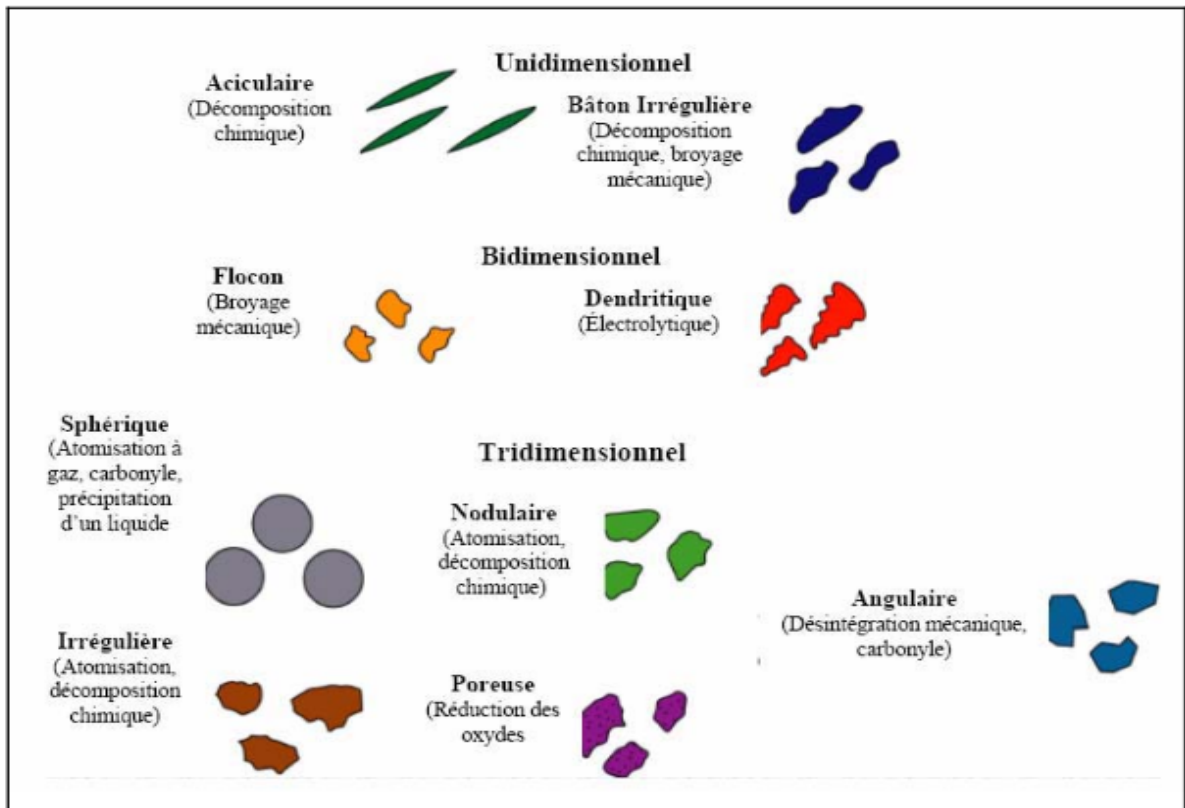


Figure II. 3: Principales formes des particules observées ainsi que leur procédé d'élaboration [13].

II.3. Coulabilité

L'écoulement est l'une des propriétés les plus importantes d'une poudre. Elle permet de caractériser la quantité de friction entre les particules de la poudre. La friction dans une poudre est une fonction de la taille des particules, la rugosité de la surface, du coefficient de frottement, du poids de cette poudre, de la morphologie des particules...etc.

L'écoulement peut être défini par le temps que met une masse de poudre pour passer à travers un entonnoir de section normalisée.

Pour mesurer la coulabilité (selon la norme ASTM B213) en utilisant l'appareil de Hall comme montré sur la figure II.4 ; l'opérateur bouche, de son doigt, le trou de l'entonnoir et y verse 50 g de poudre, puis retire son doigt laissant couler la poudre et déclenche au même temps un chronomètre pour mesurer la durée de l'écoulement. Le temps enregistré donne la vitesse d'écoulement [17] ce qui nous a permet d'évaluer la durée de remplissage de la matrice.

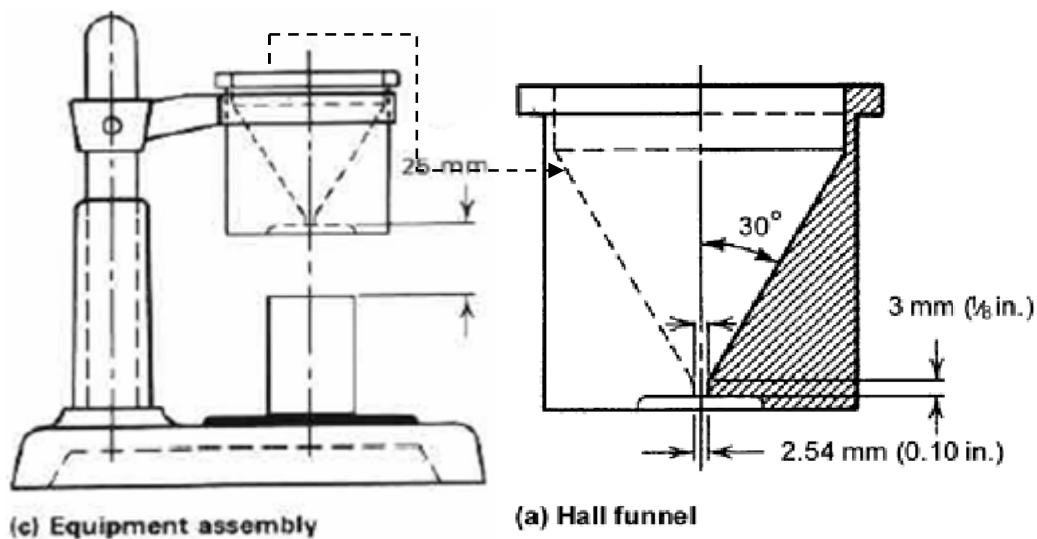


Figure II. 4: Appareil de Hall [13].

II.4. Densité apparente

Pour mesurer la densité apparente, on utilise l'appareil de Hall. Cette technique repose sur la détermination du poids d'une poudre qui remplit un conteneur cylindrique d'un volume calibrée de $25 \text{ cm}^3 (+ 0.05 \text{ cm}^3)$, une fois celui-ci rempli, on nivelle la poudre à même les bords du cylindre. La masse de la poudre sans le cylindre déversée par le volume est égale à la densité apparente en g/cm^3 comme illustré à la figure II.5 [17,13].

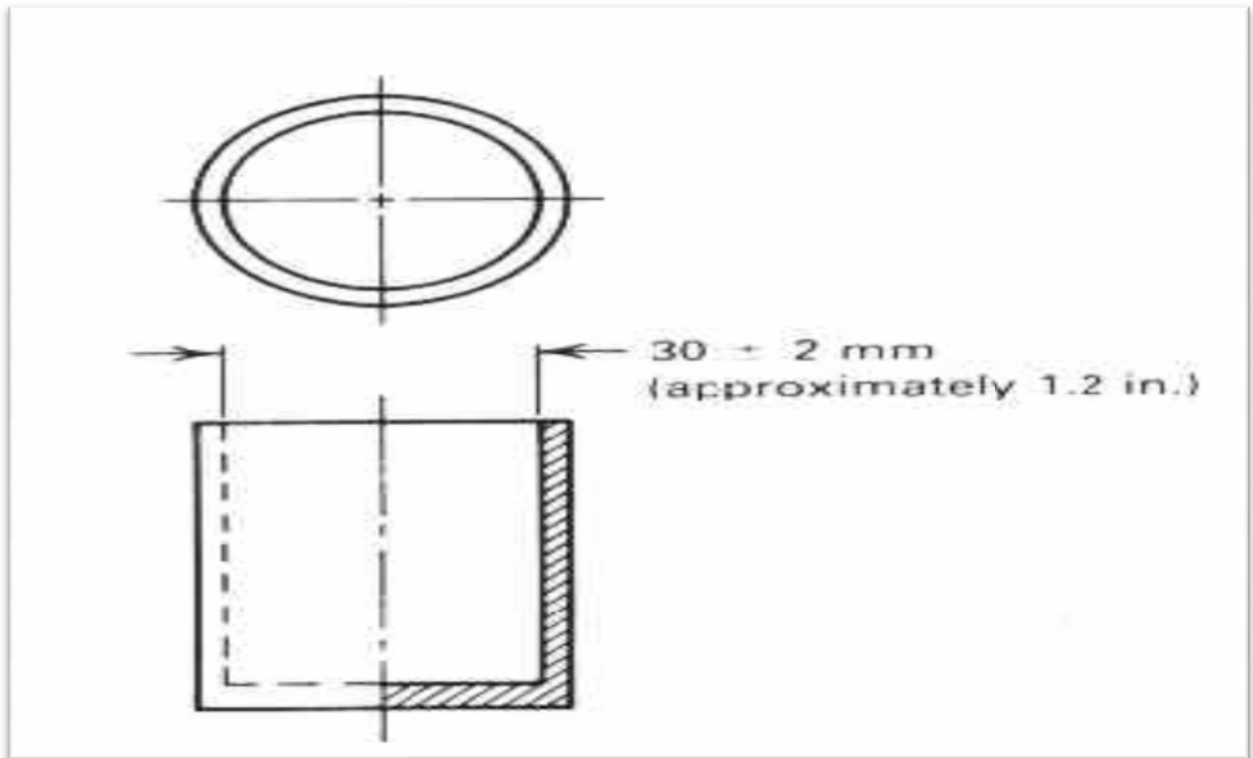


Figure II. 5: Mesure de la densité apparente [13].

II.5. Caractérisation de la densité tassée

La densité tassée est une grandeur qui caractérise la friction de la poudre. La technique utilisée pour sa détermination consiste à produire des vibrations (284 cycles/min), dans un cylindre de 25ml qui contient la poudre, pendant 1000 à 3000 cycles. En général, le volume de la poudre décroît rapidement au cours des premiers cycles, ensuite il atteint son minimum asymptotiquement en conduisant à la densité tassée [19].

II.6. Compressibilité

Le comportement d'une poudre à la compression dépend de deux facteurs, la variation de la masse volumique en fonction de la pression, et l'aptitude à la mise en forme. L'essai consiste à comprimer une poudre par compactage uni axial bilatérale dans une matrice, après l'éjection de la matrice, on détermine la masse volumique des comprimés. On peut ainsi soit déterminer la masse volumique pour une pression donnée, soit tracer une courbe de compressibilité en portant la masse volumique en fonction de la pression de compactage. Cet

essai permet également d'estimer l'aptitude à la mise en forme en observant la fragilité des arêtes des comprimés [20].

LE COMPACTAGE DES POUDRES

Introduction

Le compactage permet de mettre en contact les particules pour favoriser leur frittage ultérieur et d'obtenir un comprimé dont la forme et les dimensions sont proches de celles de la pièce finie.

Pour des propriétés mécaniques élevées, on recherche dans cette opération une forte masse volumique, autrement dit une porosité résiduelle assez faible. Cependant avant le compactage, certaines opérations de préparation de la poudre sont nécessaire .

Souvent la poudre présente des hétérogénéités granulométriques à cause du phénomène de ségrégation qui peut se produire durant le transport ou les opérations de transvasement.

Le mélange et la lubrification sont les opérations les plus importantes avant le compactage des poudres. Le mélange est nécessaire pour assurer une répartition uniforme et une meilleure lubrification des particules de poudre, il s'effectue en général dans des mélangeurs à double cône. Le frottement est diminué par la lubrification, qui facilite l'éjection du comprimé et améliore la densification. Les lubrifiants sont solides ou liquides, les plus utilisés sont l'acide stérique, les stéarates métalliques ou les résines synthétiques.

Le compactage est l'étape durant laquelle la majeure partie de densification à lieu. Le comprimé doit avoir une résistance telle qu'il puisse être éjecté et manipulé sans risque de cassure. Cette résistance dépend de la pression appliquée et du type de poudre. Le compactage est le plus souvent uni axial mais, comme cela conduit à certaines limitations de forme, d'autres moyens sont parfois employés tels que le compactage isostatique.

Il existe d'ailleurs de nombreuses méthodes dont le développement industriel est souvent faible mais qui montrent bien la flexibilité du procédé.

III.1. Mécanismes de compactage

Durant le compactage, on observe plusieurs phénomènes [1, 21] :

- Un stade initial caractérisé par le réarrangement des particules de poudres dans la colonne de la matrice, obtenu par de faibles pressions. Les ponts inter particules sont partiellement éliminés.
- Dans le stade secondaire, les particules de poudres sont déformées élastiquement puis plastiquement sous l'effet d'une grande pression, les zones de contact deviennent aplaties et donc le soudage à froid des particules sous l'effort de cisaillement contribue à la cohésion de l'aggloméré. Pendant la déformation plastique, la poudre durcit par écrouissage ce qui diminue la poursuite de la déformation sous la contrainte et rendant difficile la compression ultérieure.
- Le troisième stade s'annonce par la fragmentation des particules sous l'effet de l'écrouissage ce qui conduit souvent à la fissuration des comprimés durant l'éjection. Ce stade est atteint aux hautes pressions.

III. 2. Relation entre la densité et la pression appliquée

Plusieurs approches théoriques ont été faites pour trouver la relation mathématique entre la pression appliquée et la densité à vert. Pour de basses pressions, M. Yu. Balshin [22] propose la relation suivante :

$$\ln P = A \cdot V + B \dots \dots \dots (III.1)$$

Où :

P : la pression appliquée ;

V : le volume relatif de la poudre ;

A et B : des constantes.

Une deuxième relation pour les hautes pressions supérieures à 150MPa, est proposée par R.W Heckel [23], elle s'exprime comme suit :

$$P = \frac{1}{K} \left[\ln \left(\frac{1}{1-d} \right) + B \right] \dots \dots \dots (III.2)$$

Où

d : la densité du comprimé ;

P : la pression appliquée ;

K et B : des constantes déterminés graphiquement à partir de la courbe:

$$\ln \frac{1}{1-d} = f(P) \dots \dots \dots (III.3)$$

Avec A comme pente et B ordonnée à l'origine.

Des expériences pratiques menées sur différentes ont montrées que cette relation est linéaire, sauf aux basses pressions (< 100MPa).

La pression de compactage a une grande influence sur le processus de densification, particulièrement elle influe sur la densité relative des comprimés obtenus après compactage à froid comme il est montré sur la figure III.1.

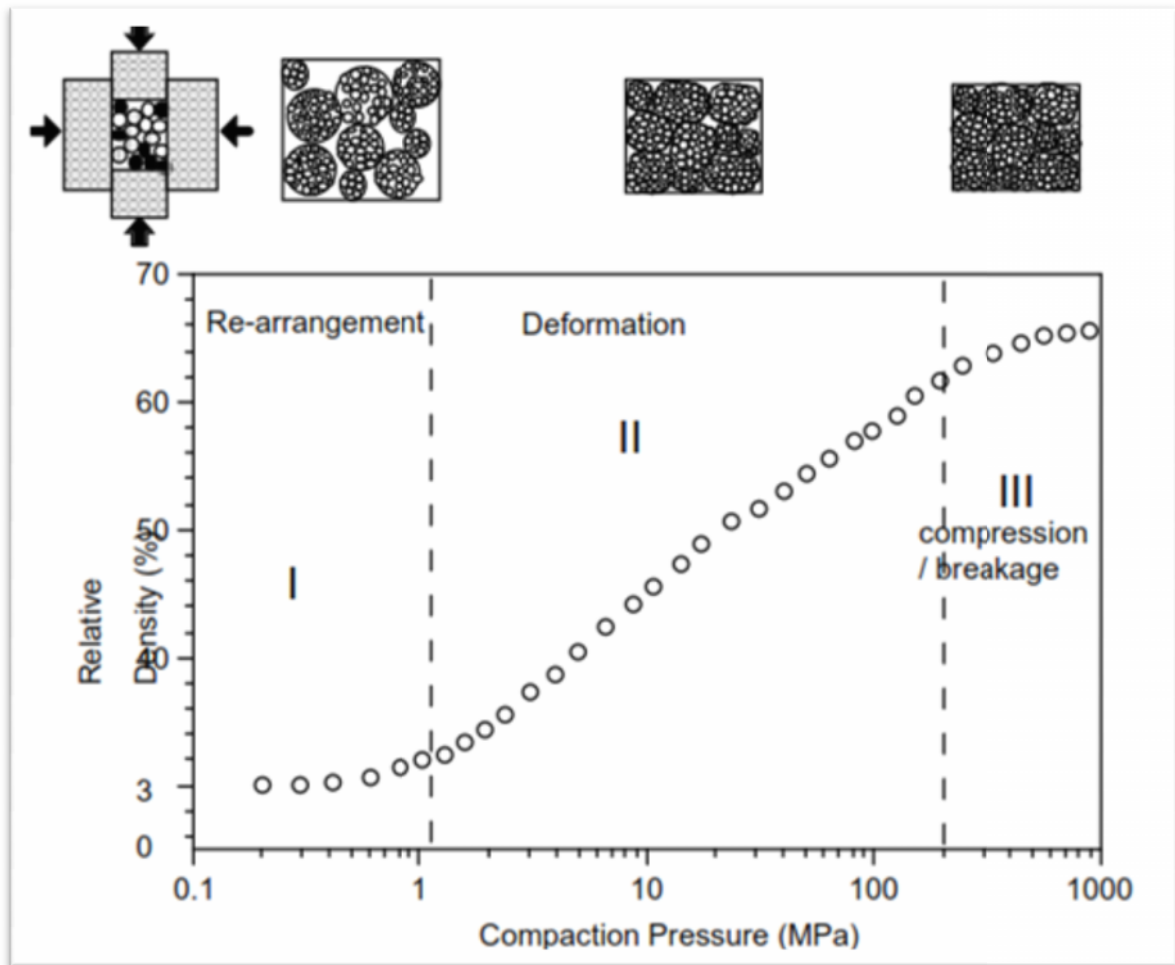


Figure III. 1: Influence de la pression de compactage sur la densité des comprimés [42]

III.3. Techniques de compactage

III.3 .1. Le compactage axial à simple et à double action

Cette opération consiste à appliquer une pression (1 à 8 K bar) verticale ou horizontale à la poudre à travers un ensemble de poinçons qui à leurs tours mobilisent une pression latérale perpendiculaire à l'axe de la matrice. Si l'un des poinçons est fixe, l'autre est mobile, ce compactage est appelé : compactage à simple action comme montré dans la figure (III.2.a). Si tous les poinçons sont mobiles, ce compactage est appelé : compactage à double ou multi-action, figure (III.2.b).

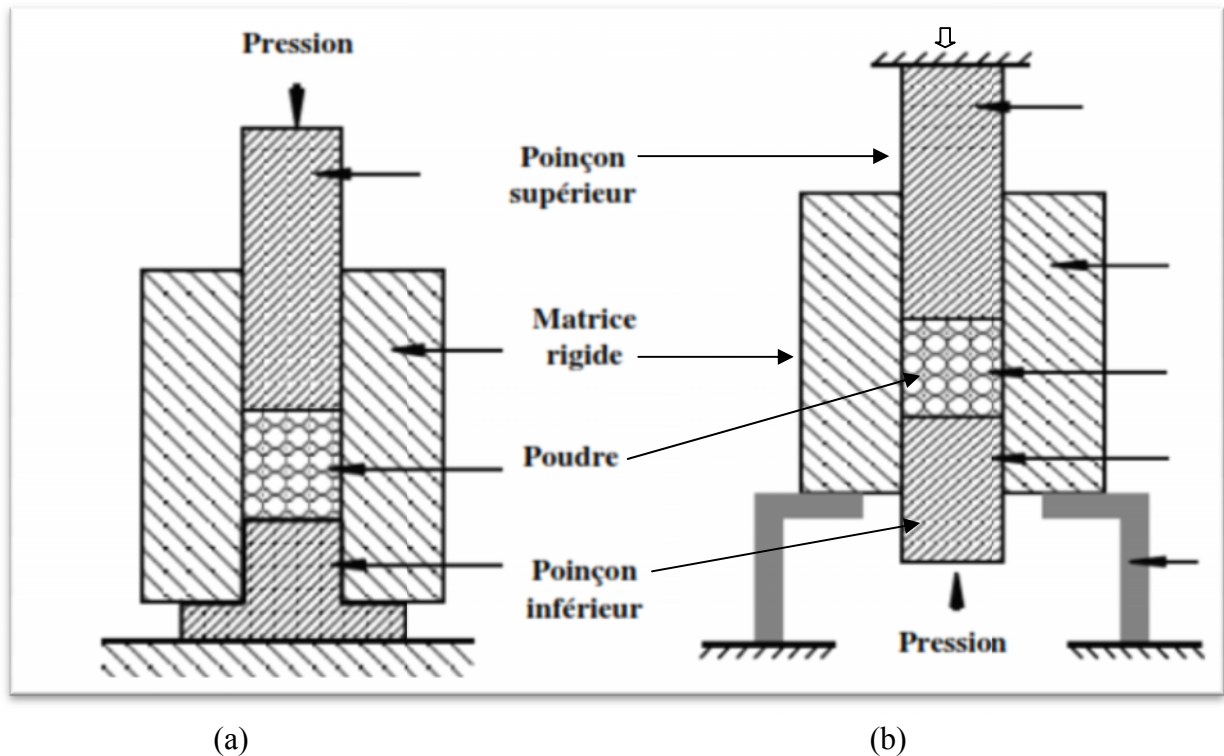


Figure III. 2 (a) : Compactage à simple action, (b) : Compactage à double action [17].

Généralement les comprimés produits ont une densité entre 85% à 90%. Le plus grand avantage du compactage en matrice rigide est que des pièces de géométrie assez compliquée peuvent être produites à des tolérances assez précises avec des vitesses de production assez grandes.

Cependant, des problèmes existent pendant l'utilisation de cette technique, ils sont causés par le frottement entre la poudre et la surface latérale des matrices, ce qui engendre dans les comprimés des régions de haute et de basse densité d'après les mouvements relatifs des poinçons les uns par rapport aux autres comme le montre la figure III.3.

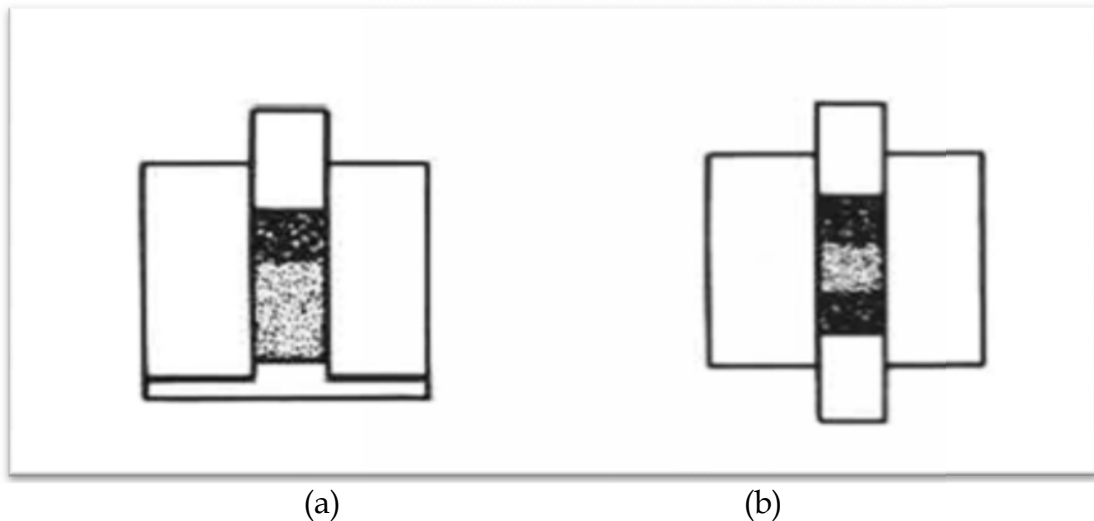


Figure III. 3: Representation schématique de la distribution de la densité dans un aggloméré de poudre.

(a) pressé seulement par le haut, (b) pressé par le haut et le bas[13].

Les problèmes d'hétérogénéités de densité observés sur les comprimés ci-dessus peuvent être réduits en utilisant la double ou multi-action, en plus des lubrifiants soit sur la surface latérale des matrices ou mélangés à la poudre [13].

➤ **Lubrification**

Avant le compactage des poudres dans des matrices rigides, la plupart des poudres métalliques sont mélangées avec des lubrifiants [14]. Cependant le rôle de lubrifiant aux poudres est d'abord de limiter les frottements entre la poudre et l'outillage et entre les particules eux même. La lubrification peut être assurée à l'aide de systèmes intégrés directement à l'outillage, mais le plus souvent on préfère l'utilisation d'une poudre prélubrifiée qui assure ce rôle. Lors de la compression l'emploi de tels mélanges facilite la transmission des efforts, réduits les gradients de densité, le risque de fissuration par diminution des résistances passives et facilite l'éjection des pièces.

Le lubrifiant n'a cependant pas qu'un rôle positif dans l'ensemble du procédé. Il présente l'inconvénient de limiter la densification sous forte charge, de laisser des vides lors de son

élimination au frittage, de produire, au moment du frittage, les résidus qui polluent les fours et leurs atmosphères alors un lubrifiant sera toujours employé en faible pourcentage afin d'augmenter la durée de vie des équipements et d'obtenir des pièces de bonnes caractéristiques mécaniques [1].

III.3.2. Compactage isostatique à froid (CIF)

Le principe de ce procédé, dont les sollicitations sont purement mécaniques, consiste à immerger une enveloppe flexible en caoutchouc remplie de poudre dans un liquide, habituellement de l'eau, sous une haute pression comme il est montré sur la figure III.4. La poudre est alors rendue compacte à travers une pression approximativement identique dans toutes les directions (pression isostatique).

Cependant cette méthode présente l'avantage de donner une meilleure uniformité de la densité et la possibilité de réaliser des pièces de formes compliquées ; toutefois on enregistre quelques inconvénients tels que la difficulté de contrôler les dimensions et des faibles vitesses de production.

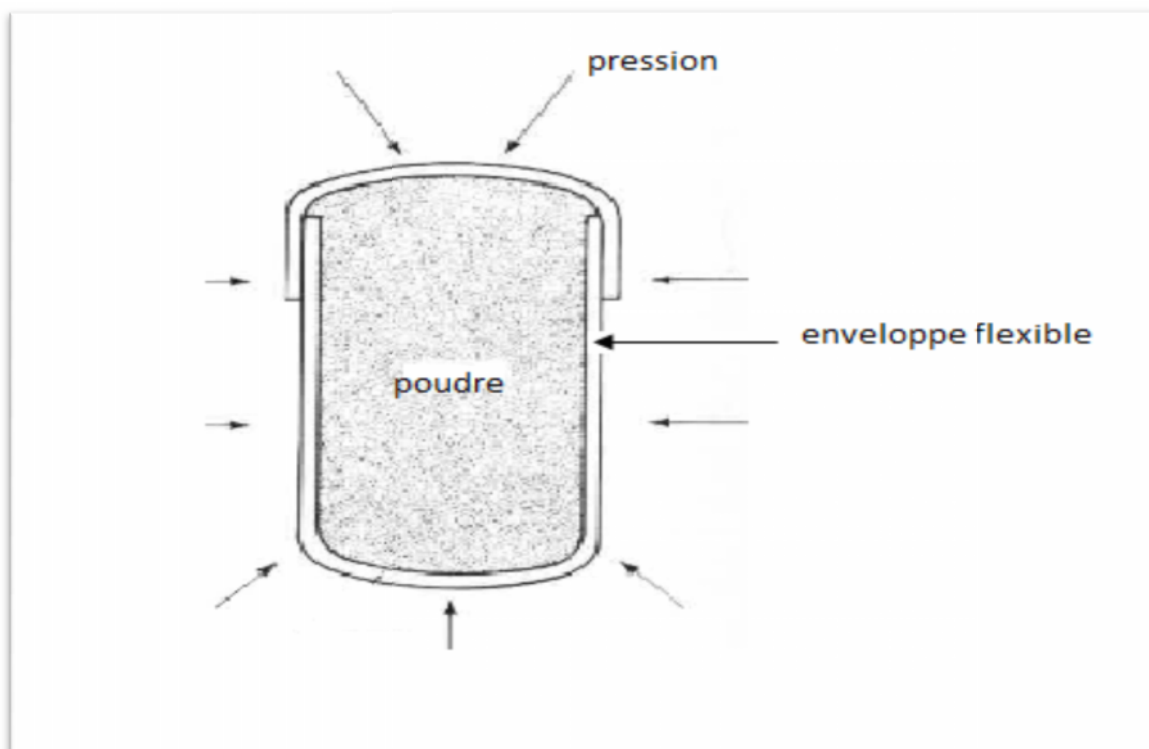


Figure III. 4: Principe de compression isostatique à froid (CIF) [18].

III.3.3. Compactage isostatique à chaud (CIC)

Ce procédé met en jeu une source de chaleur et il ne nécessite pas l'étape de frittage. Son principe consiste à placer de la poudre dans un conteneur sur lequel est appliquée une pression isotrope par un gaz généralement l'argon. L'installation comprend donc une enceinte haute pression contenant un four à résistance. Les caractéristiques classiques des installations sont une pression maximale de 200 MPa et une température maximale de 2000°C avec un four en graphite et 1600°C avec un four en molybdène. La figure III.5 schématise les différentes étapes du processus menant de la poudre à la pièce de forme.

La méthode est utilisée pour la consolidation de matériaux tels que les outils en acier, les superalliages à base de nickel, titane, et composites à matrice en aluminium. Les pièces obtenues par ce procédé ont des propriétés physiques et mécaniques isotropes avec une porosité minimale, en particulier pour les pièces massives.

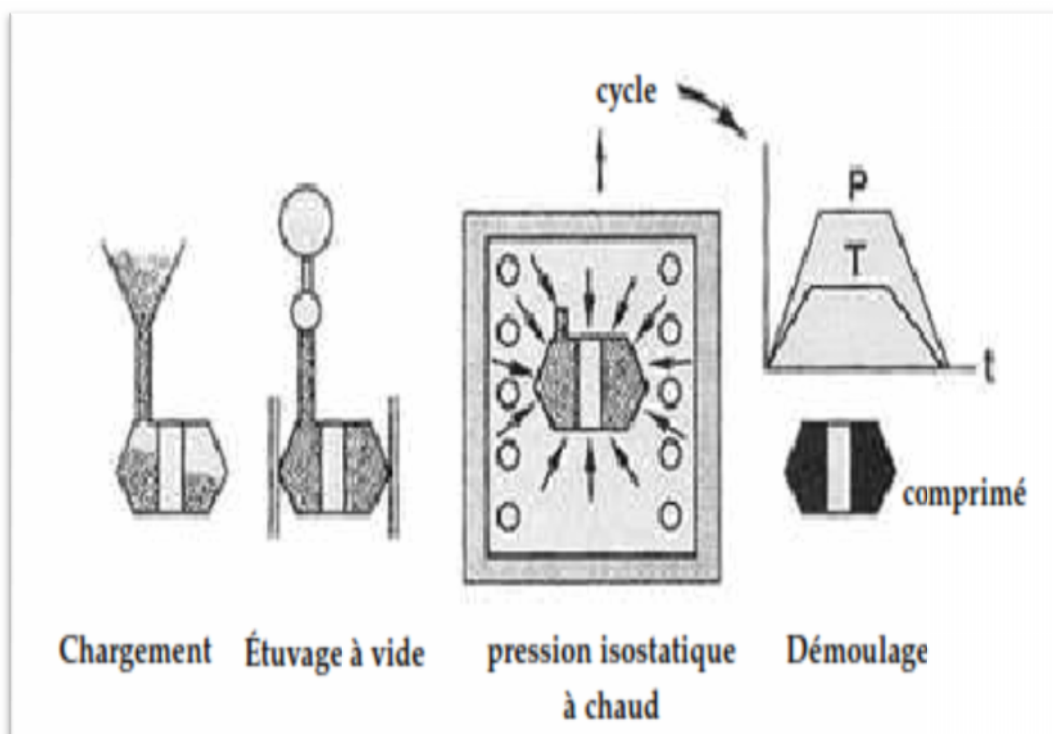


Figure III. 5: Principe de compactage isostatique à chaud (CIC) [1].

III.3.4. Rubber Isostatic Pressing (RIP)

Ce procédé reprend le principe du CIF, à la différence que la pression est créée par l'intermédiaire du mouvement unidirectionnel d'un piston.

La poudre est versée dans un moule en élastomère (matériau presque incompressible). L'énergie appliquée par le piston est transmise à l'élastomère pour parvenir à des conditions similaires à la compression isostatique figure III.6. La pièce extraite du moule est ensuite frittée.

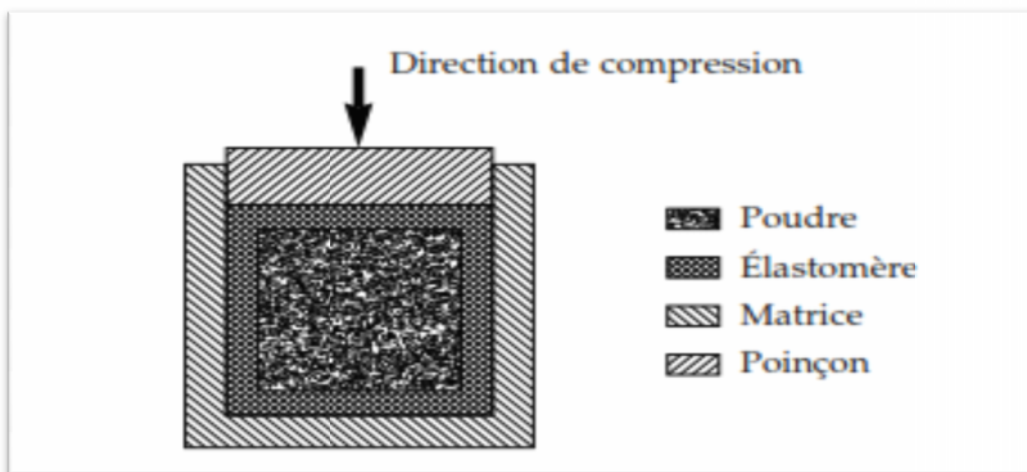


Figure III. 6: Principe de procédé RIP [18].

III.3.5. Compactage par laminage

Le laminage des poudres est utilisé pour la fabrication de certaine forme dont la longueur est beaucoup plus grande que les autres dimensions.

Dans cette technique, la poudre est amenée dans le cylindre à l'aide d'une chute. En passant à travers les cylindres, elle s'immerge comme une tôle continue et comprimée, comme schématisée sur la figure III.7. Le produit obtenu est sous forme de bandes, de 2 à 6 mm d'épaisseur, que l'on passe immédiatement dans le four de frittage. Par la suite, on effectue d'autres passes de déformation avec recuits successifs jusqu'à l'obtention des propriétés désirées.

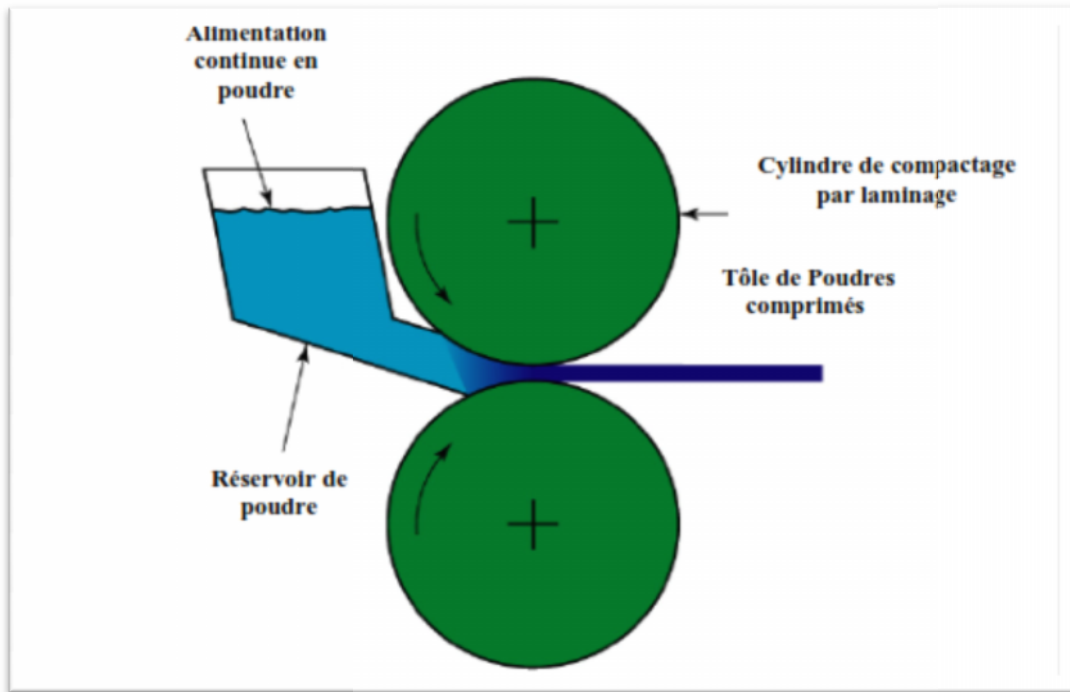


Figure III. 7: Le compactage des poudres par laminage [20].

III.3.6. Compression par impact de projectile

Un projectile guidé par un canon est propulsé par la détonation d'un explosif (soit la détente d'un gaz, soit par champ magnétique) vient percuter la poudre pour la comprimer figure III.8. Des vitesses d'impact de plus de 2000 m/s sont réalisables par des canons à gaz et plus encore par des canons magnétiques [1].

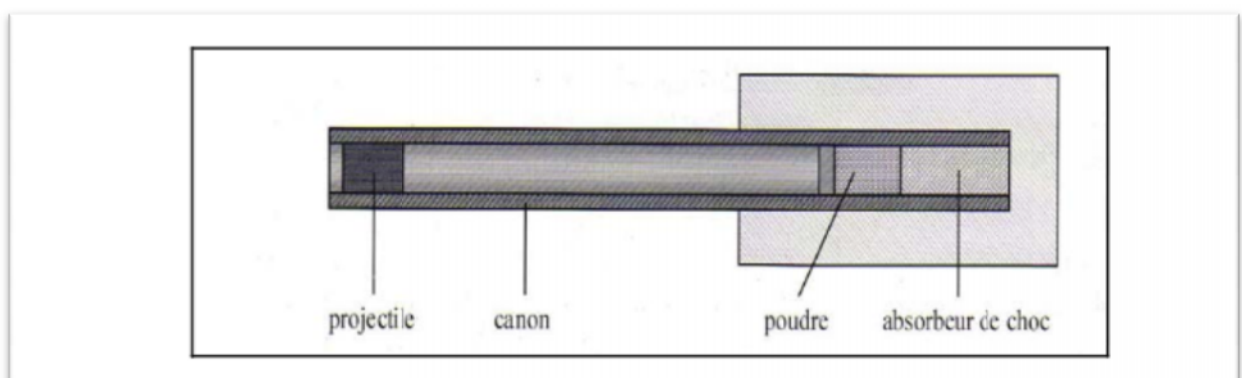


Figure III. 8: Principe de fonctionnement d'une installation de compression par projectile [1]

III.3.7. Le moulage par injection

Ce procédé est utilisé pour la fabrication de pièces tridimensionnelles aux formes particulièrement complexes. Le principe consiste à injecter la poudre métallique préalablement mélangée avec un liant dans une moule comme le montre la figure III.9. Après élimination du liant (déliantage), suite au démoulage, la pièce est soumise à haute température pour le frittage.

Le moulage par injection du métal peut se résumer en quelques étapes schématisées ci dessous :

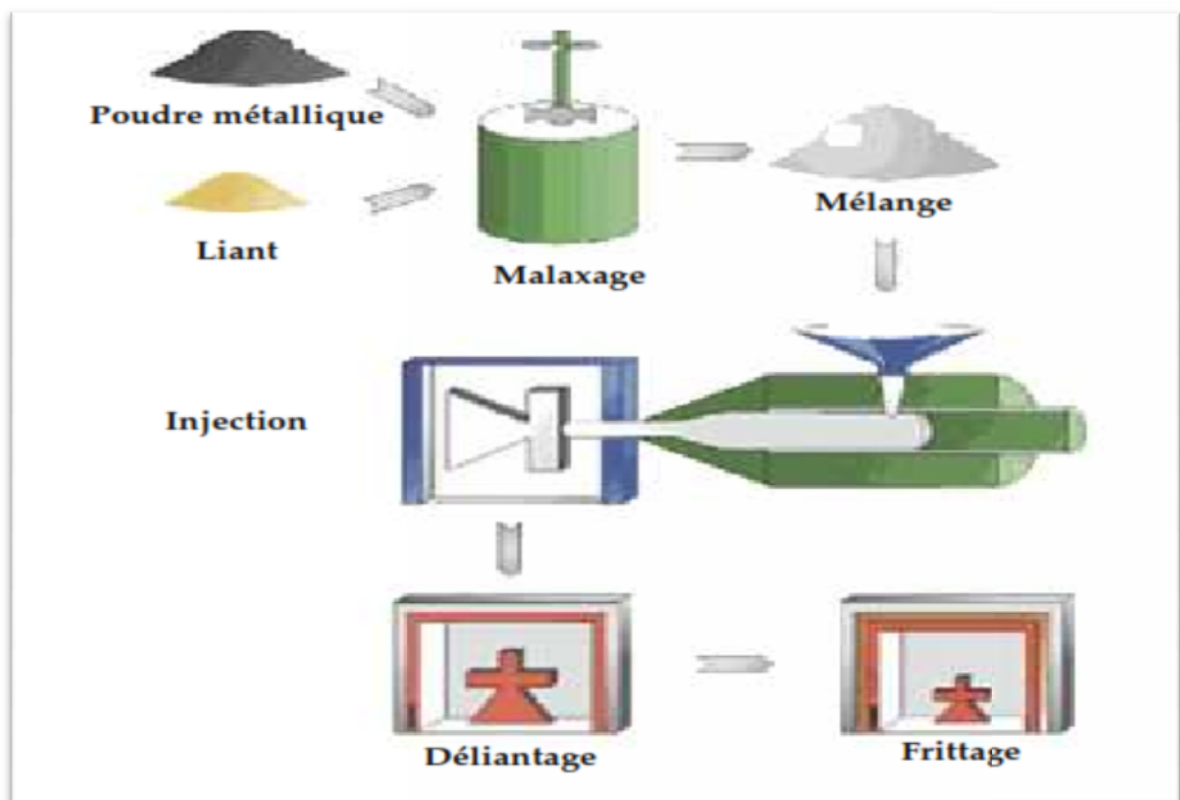


Figure III. 9: Principe de moulage par injection (MIM) [1].

a) La première étape

Elle consiste à mélanger la poudre métallique, très fine ($5\text{ à }20\ \mu\text{m}$), avec le liant qui est en fluide porteur. Ce mélange, contenant en général 50 à 70 % de poudres

métalliques, est alors mis sous forme de granulés, ce qui constitue le feedstock comme le montre la figure ci dessous.



Figure III. 10 : Le feedstock [43]

b) La deuxième étape (la *mise en forme*).

Le moulage est réalisé sur des presses à injecter similaires à celles utilisées en plasturgie. Les pièces "à vert" obtenues sont donc composées d'un mélange de métal et de polymère.

c) La troisième étape (**le déliantage**).

Elle consiste à éliminer le liant par voie thermique à basse température, parce qu'il faut dégrader et évaporer le liant sans provoquer de réaction (réduction, carburation...) avec les grains de poudre.

d) La dernière étape (frittage)

Cette étape est effectuée dans des fours, sous vide ou sous atmosphère contrôlée, à haute température sans pression. Les grains de poudre se soudent les uns aux autres, ce qui provoque un certain rétrécissement des pièces, *le retrait*.

LE FRITTAGE DES POUDRES

Introduction

Le frittage est l'opération de traitement thermique effectué sous atmosphère de protection qui permet une liaison intime physico-chimique entre les grains de poudre agglomérés au préalable ou libres dans un moule. Sous l'influence combinée de la température et du temps le produit seulement aggloméré devient un matériau cohérent plus ou moins compact. La température de frittage est inférieure au point de fusion de la phase la moins fusible de telle sorte que le produit au cours du frittage ou bien reste totalement solide, ou bien reste partiellement solide. Cette évolution entraîne une diminution importante de la porosité initiale de système, et une modification de certaines de ces propriétés dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale de ce système

Il existe deux types de frittage:

- Le premier est décrit comme le frittage à l'état solide et s'effectue à une température telle qu'il n'y ait fusion d'aucun des constituants du système pendant l'opération de frittage ;
- Le second type, connu sous le vocable de frittage en phase liquide, où l'un des constituants, au moins, est en phase liquide et un autre au moins reste en phase solide. Il se produit lorsqu'on est en présence d'un mélange de poudres de métaux, dont l'un est à bas point de fusion. La température de frittage est supérieure à la température de fusion du composant le plus facilement fusible, de telle sorte que ce dernier baigne la phase solide résiduelle pendant tout ou partie de la durée de l'opération [9].

IV.1. stades de frittage

Durant le frittage, on distingue trois stades pour l'évolution microstructurale, comme schématisé sur la figure IV.1.

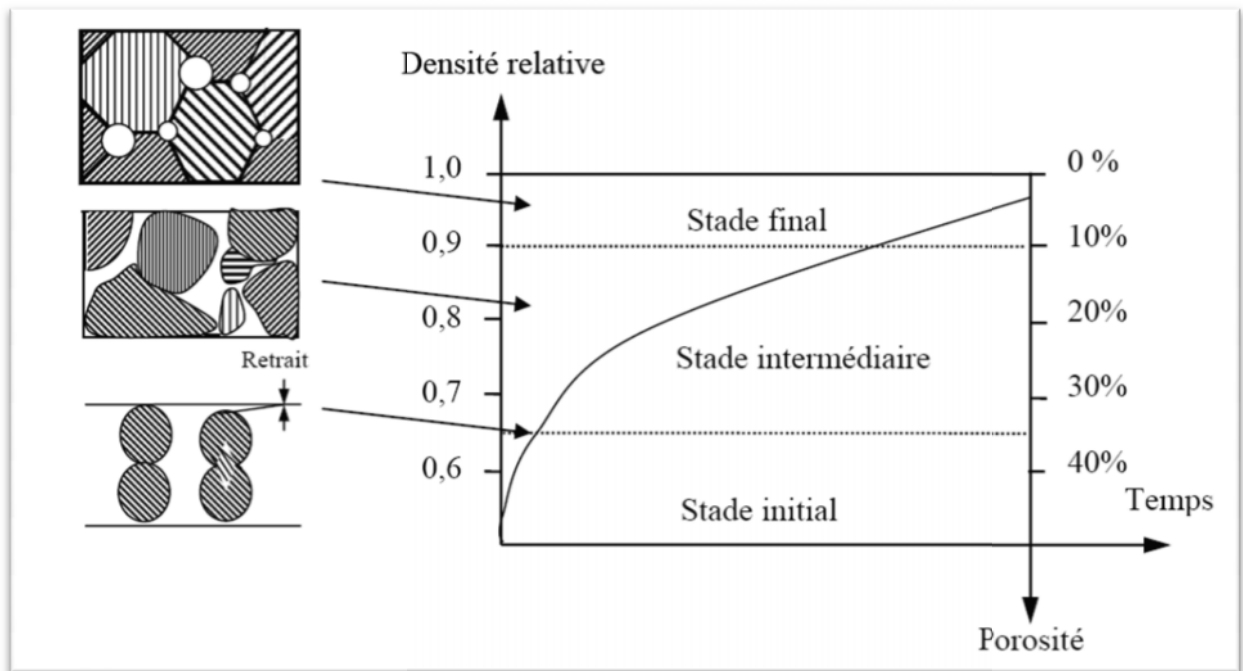


Figure IV. 1 : Evolution de la porosité au cours du frittage [12].

1. Le premier Stade

Le premier stade correspond à la formation et à la croissance des ponts. Au fur à mesure que les ponts grossissent, les gradients de courbure à la surface diminuent.

La structure des pores est ouverte et ils sont totalement interconnectés. La force motrice durant ce stade est le gradient de concentration en lacune au niveau du cou qui guide le transport de matière.

2. Le deuxième stade

Ce stade est caractérisé simultanément par l'arrondissement des pores, la densification et la croissance des grains. La structure des pores devient plus régulière mais reste interconnectée. Initialement les pores sont localisés à l'intersection des joints de grains, avec une géométrie très irrégulière, qui avec le temps se rapproche de la forme cylindrique.

Durant le frittage l'intersection entre les pores et joints de grains peut prendre deux formes:

- Les pores peuvent être entraînés par les joints de grains durant le grossissement du grain ;
- Les joints de grains peuvent se séparer des pores, les laissant isolés à l'intérieure du grain.

3. Le troisième stade

Ce dernier est un processus lent où les pores auparavant de forme cylindrique, s'effondrent pour former des pores complètement sphériques, rétrécissent au fur à mesure par transfert de matière depuis les joints de grains et depuis le cœur des grains.

La migration des joints de grains peut alors entraîner une croissance de grains et éventuellement une séparation des pores et des joints de grains. La cinétique de densification à ce moment peut être considérée comme étant négligeable, car les derniers pores s'éliminent doucement avec le temps à cause de l'énergie motrice restante très faible [1,10].

IV.2.Énergie motrice du frittage

Le développement des liaisons entre les grains d'une poudre peut apparaître grâce aux énergies motrices diverses comme détaillé ci-dessous:

a- Énergie de surface :

Considérons une poudre ou un comprimé qui a une surface spécifique (σ). Cette poudre possède une énergie de surface maximale (W) et son état est dit instable, cette énergie qui mesure la force motrice du frittage se réduit alors progressivement pendant le frittage, grâce à la réduction de la surface libre associée de la poudre. En effet, la progression du frittage par l'élimination de la porosité, réduit considérablement la surface libre du système (et donc son énergie de surface), et le matériau fritté ainsi obtenu est dit alors dans un état énergétique plus stable. L'équation IV.1 permet de donner l'énergie de surface (W) par gramme de poudre, exprimée en fonction de la tension superficielle (γ) et la surface spécifique de la poudre (σ) [9].

$$W = \sigma \cdot \gamma \dots\dots\dots(IV.1)$$

b- L'énergie des défauts structuraux

Des défauts structuraux tels que des lacunes existent en forte densité dans les grains de poudres. Ces lacunes en excès sont dues à l'existence de courbures de surface.

c- L'énergie de contrainte

Généralement les poudres de base présentent des parties saillantes où les contraintes mécaniques engendrent des dislocations. Ces dislocations sont provoquées en partie par le procédé de fabrication de ces poudres et aussi suite à l'opération de mise en forme (compactage).

Les trois principaux types d'énergie motrice que nous venons de citer, nous permettent d'aborder les différents mécanismes de transport de matière et de croissance des grains mise en jeu lors du frittage en phase solide [11].

IV.3. Mécanismes de frittage

Les différents mécanismes de frittage (figure IV.1) permettant du transport de matière mise en jeu pour obtenir un matériau dense sont :

- L'écoulement visqueux ou plastique ;
- Le transport de matière en phase vapeur (évaporation - condensation) ;
- La diffusion en surface, en volume, inter granulaire et aux joints de grains.

Parmi ces différents mécanismes, quelques uns peuvent amener à une densification du matériau et d'autres non, selon la nature du matériau, granulométrie et les conditions choisies (température, atmosphère.....), l'un au l'autre de ces mécanismes peut être privilégié et d'autres peuvent être couplés.

IV.3.1.Évaporation-condensation (ou sublimation)

Tout métal a une tension d'évaporation qui existe déjà à la température ambiante, et qui croît rapidement avec la température. Les éléments et les impuretés en phase gazeuse se transportent d'un grain à l'autre, et des parties convexes vers les parties concaves.

IV.3.2.Diffusion superficielle

La matière peut également passer de la couche superficielle du matériau vers la surface latérale du cou. Ce processus correspond au mécanisme de diffusion superficielle. L'énergie motrice provient du fait qu'il y ait un excès de lacunes au niveau du pont, alors qu'il y a un défaut au niveau de la surface des particules. Afin de diminuer l'énergie libre du système, un transfert de lacunes excédentaires s'établira depuis le pont de raccordement vers la surface voisine des particules, suivie d'un mouvement inverse d'atomes depuis ces surfaces vers le cou, ici le chemin de diffusion est la surface des particules. Il se produit à une température qui est environ, en (°C), les 3/10 de la température de fusion en (° K).

IV.3.3.Diffusion en volume

Contrairement à la diffusion en surface, la diffusion s'effectue dans le volume. Le chemin de diffusion est situé à l'intérieur des grains. Le flux de matière ne pénètre plus par la surface du disque mais par la surface totale du pont de raccordement.

La matière peut encore passer, depuis la surface des particules loin des cous, par l'intérieur des grains. Ce processus correspond au mécanisme de diffusion en volume. L'énergie motrice provient du fait qu'il y ait un excès de lacunes au voisinage de la surface des ponts de raccordement et un défaut au voisinage de la surface des particules, loin de ces ponts. La source de matière est la surface externe des particules loin des ponts.

Il se produit à une température qui est environ, en (° C), la moitié de la température de fusion en degrés (°K).

IV.3.4.Écoulement plastique

Il se développe à haute température, car la tension critique de déformation du métal est d'autant plus faible que la température est plus élevée, et cette tension est si faible que des glissements se produisent pour des efforts du même ordre de grandeur que la tension superficielle des grains. On a donc un phénomène de fluage local, fonction du temps [11].

IV. 3.5.Mécanisme de diffusion aux joints de grains

A partir du centre de joint inter-particules (l'interface établie entre les particules), la matière peut passer à travers ce joint vers la surface externe du pont de raccordement. On parle donc de mécanisme de diffusion inter-granulaire. L'énergie motrice est due à l'écart dans la concentration en lacunes des surfaces voisines au pont de raccordement par rapport au joint inter-particules. Par conséquent un flux de lacunes s'établira entre les joints inter-particules et les surfaces externes des ponts, suivit toujours d'un mouvement opposé d'atomes vers les ponts.

III.3.6 Mécanisme de diffusion de type Nabarro-Herring

Sous l'effet des mêmes forces motrices responsables du mécanisme de diffusion intergranulaire, la matière passe depuis l'intérieur du joint inter-particules vers la surface externe du pont, mais cette fois le chemin est le volume des particules. On parle donc de mécanisme de diffusion en volume de type Nabarron-Herring.

La **figure IV.2** ci-dessous représente les différents chemins de frittage

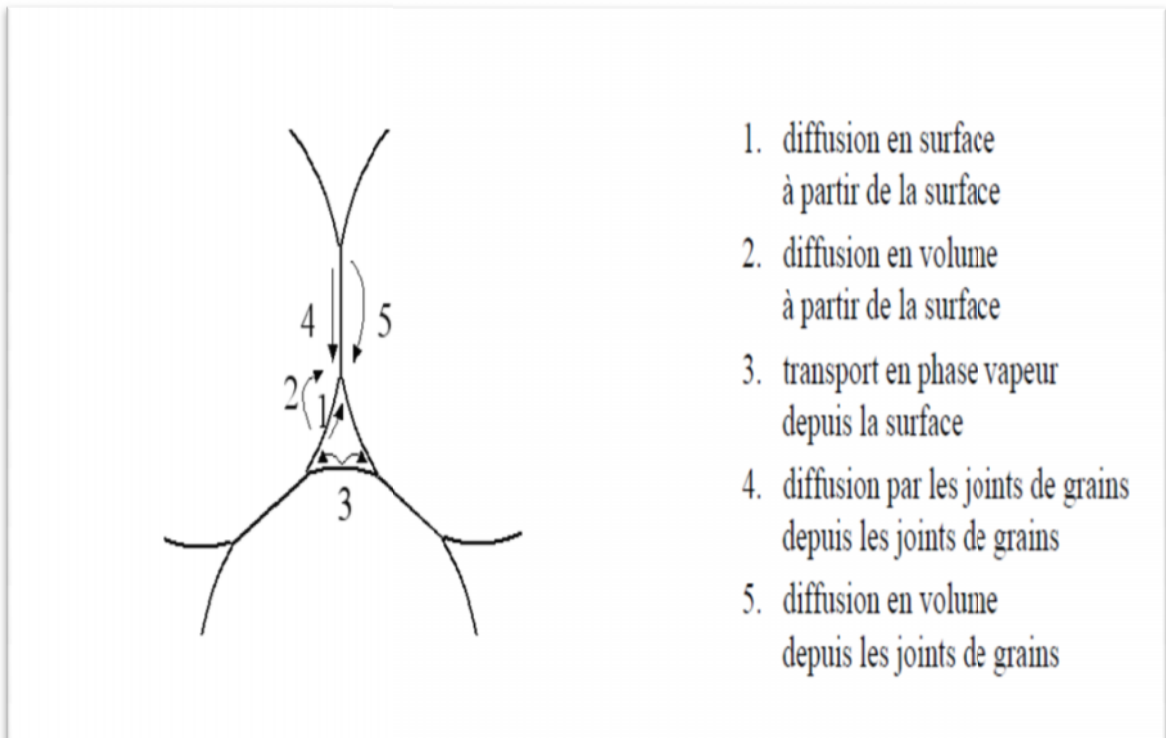


Figure IV. 2 : Différents chemins de frittage [11].

IV.4. le frittage réactif

Le frittage est dit réactif lorsque la composition du fritté diffère de la composition de la poudre de départ. Le frittage réactif nécessite la présence de deux espèces différentes (système polyphasé) au cours du traitement thermique et c'est un processus exothermique. Il consiste à obtenir après traitement thermique un produit fritté de structure ou composition chimique différente du ou des produits initiaux [9].

IV.5. facteurs influençant sur le frittage

Un certain nombre de facteurs influent sur le frittage, tels que :

1. Le temps

Il peut s'étendre de quelques minutes à une heure et plus rarement jusqu'à plusieurs heures. C'est le facteur important pour le développement de la diffusion en volume, de la recristallisation et du grossissement des grains avec réduction de la porosité. Du point de vue des propriétés mécaniques, le temps de frittage a pour effet de modifier, à divers degrés, la

limite élastique en traction, la résistance mécanique, ainsi que le pourcentage d'élongation des pièces frittées. Un temps de frittage plus long aura pour effet d'augmenter ces propriétés. De plus, plus le temps de frittage est long, plus les changements dimensionnels risquent d'être importants, jusqu'à une certaine limite, au-delà de laquelle les changements se produisent moins rapidement.

Il est généralement recommandé d'augmenter la température de frittage, plutôt que le temps de frittage, pour obtenir des frittages plus complets [25].

2. La température

Elle joue un rôle important lors du frittage. En général, plus cette température est élevée, plus le frittage se produit rapidement. Elle est difficile à définir théoriquement, car elle dépend de nombreux facteurs. On admet que la température minimale de frittage à partir de laquelle le maintien durant un temps limité permet l'obtention des caractéristiques essentielles, exprimée en ($^{\circ}\text{K}$), est voisine des deux tiers ou des trois quarts de la température de fusion en ($^{\circ}\text{K}$).

3. L'atmosphère

L'atmosphère de frittage a comme rôle principal de brûler le lubrifiant présent dans la poudre, de réduire les oxydes et d'aider la diffusion complète et uniforme d'éléments tels que le cuivre et le carbone [26].

4. la densité à vert

Plus la densité à vert est faible, plus il y a de frittage et plus les changements dimensionnels sont importants. De plus, la distribution de densité dans une pièce est un facteur tout aussi important que la valeur de la densité à vert en ce qui concerne les dimensions finales des pièces soumises au frittage, une densité non-uniforme étant la cause de gauchissements des pièces et de retraits dimensionnels non uniformes [20].

A decorative border with a repeating geometric pattern surrounds the central text.

LES BIO-MATERIAUX
ET LA BIO-COMPATIBILITE

V.1. les biomatériaux

Un *biomatériau* est un matériau non viable, d'origine naturelle ou artificielle, utilisé dans l'élaboration de dispositifs médicaux destinés à être mis en contact avec des *tissus biologiques*. Par tissu biologique on entend non seulement les tissus de soutien tels que la peau, l'os, la dent..., mais aussi le sang, qui contient divers types de cellules (globules rouges, globules blancs...) [27].

Par ailleurs, Les biomatériaux sont des matériaux destinés à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps.

V.2. la biocompatibilité

La biocompatibilité est la faculté de tolérance à la coexistence entre l'organisme et l'implant. Pour chaque matériau, elle est régie par le degré de corrosion et la toxicité des ions libérés dans les tissus [28-29].

Une définition plus détaillée:« La biocompatibilité d'un matériau est l'ensemble des interrelations entre ce matériau et le milieu environnant, et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives».

De plus, la biocompatibilité d'un matériau est régie par deux mécanismes à la fois les effets de matériau sur le milieu, mais aussi les effets du milieu sur le matériau. Il faut suivre l'évolution de l'un et l'autre, sans oublier leur interface [34].

Le lieu de l'interaction entre un biomatériau et son environnement de travail étant l'interface matériau/tissu, la composition superficielle et l'état de surface d'un biomatériau sont donc des déterminants essentiels de sa biocompatibilité, même si ses propriétés massiques jouent également un rôle très important.

L'un des phénomènes que le milieu biologique est à même d'initier sur l'implant métallique est le phénomène de corrosion. Ce phénomène est capable d'entraîner un certain nombre de réactions tissulaires, qui sont histologiquement bien codifiées [21].

V.3. Facteurs intervenants sur la biocompatibilité

V.3.1. Propriétés physiques et mécanique

Les caractéristiques physiques et mécaniques influençant la biocompatibilité sont nombreuses, Les propriétés mécaniques doivent être proches de celles de l'os pour permettre le transfert des contraintes entre l'os et la prothèse (une élasticité traduite par un module d'Young adéquat, une bonne résistance à l'usure.... etc.). En effet, la densité de l'os est de l'ordre de 0.8 à 1.0 g/cm³ et son module d'Young de l'ordre de 20 GPa. Si le module d'Young du biomatériau est trop différent, il y aura un mauvais transfert de contraintes [21].

V.3.2. Composition chimique du matériau

Les constituants d'un matériau influencent sa biocompatibilité, Ainsi la composition d'un biomatériau doit être connue pour tenter d'identifier le ou les éléments responsables des effets biologiques observés au niveau cellulaire [34].

La résistance à la corrosion, l'inertie chimique par rapport au milieu (notamment le milieu salivaire pour les implants dentaires) et la biocompatibilité sont des propriétés qui doivent être contrôlées pour conserver l'intégrité du matériau [21].

V. 4. Les biomatériaux métalliques

Les matériaux métalliques peuvent être divisés en deux grandes classes, soit les métaux purs et les alliages. Le fait de mélanger les métaux pour produire des alliages permet d'améliorer leurs propriétés mécaniques ou chimiques. Le tableau (V.1) donne une vue globale, mais non exhaustive, des matériaux métalliques utilisés dans le corps humain, tandis que le tableau (V.2) en reprend les plus courants et les associe à leurs applications biomédicales et industrielles.

V.4.1. Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables austénitiques sont des alliages ferreux paramagnétiques contenant entre 0,02 et 0,10 % de carbone, 17 à 20 % de chrome, 7 à 25 % de nickel et 2 à 5 % de molybdène [35].

La principale forme d'acier inoxydable utilisé en implantologie est le 316L, qui est un acier inoxydable austénitique. Contrairement à plusieurs autres, cet acier n'est pas ferromagnétique, ce qui permet à des patients porteurs de ce type de matériau de se soumettre aux examens d'imagerie par résonance magnétique (IRM).

Cet acier est très ductile, ce qui lui permet de se déformer fortement à froid, caractéristique particulièrement intéressante. Les aciers inoxydables sont aussi largement utilisés en orthopédie pour la fabrication de vis et de plaques de fixation, car leurs propriétés mécaniques sont appropriées [27].

V.4.2. Les alliages de cobalt-chrome

Ces matériaux sont commercialisés sous les noms de Stellite, Vitallium, Dentitan, ... etc. Le principal avantage de ces alliages est leur grande résistance à l'usure. Cette caractéristique leur vaut d'être utilisés dans des applications où le frottement est important, comme les prothèses de la hanche et les valves cardiaques. Cependant, leur coût est légèrement supérieur à celui des aciers inoxydables [30].

Les alliages de base de cobalt –chrome font preuve d'une bonne résistance à la corrosion. Ceci est dû à la formation sur la surface d'une couche de passivation (Cr_2O), capable de re-passivation spontanée. L'ajout de 4 à 7.5 % de molybdène provoque un durcissement dû à la solidification des solutions solution solides.

Les alliages de Co-Cr-Mo, ont une texture de grains fins avec des carbures bien répartis. Vu leur dureté élevée par rapport aux alliages Co-Cr, on peut les utiliser pour fabriquer des prothèses de hanche. Les alliages de Co-Cr -W-Ni sont utilisées principalement pour la fabrication d'instruments chirurgicaux et d'endoprothèses [33].

V.4.3. Les alliages de titane

Les alliages de titane possèdent une résistance à la corrosion exceptionnelle. Leur légèreté (4,3 g/cm³ pour le titane, comparativement à 7,9 g/cm³ pour l'acier) et leur grande résistance mécanique sont également des atouts majeurs. Leur utilisation est de plus en plus importante et ce, malgré leur coût élevé. Certains alliages spéciaux de titane, appelés nitinol (titane + 55 % de nickel), possèdent une propriété particulière, appelée « mémoire de forme ». Par un changement de température, qui entraîne une modification de la structure cristalline du matériau, l'implant peut changer de forme. Cette caractéristique permet, par exemple, de le déformer pour l'introduire dans un cathéter et de le voir reprendre sa forme, une fois mis en place (grâce au réchauffement du dispositif). Plusieurs travaux sur les applications biomédicales des alliages à mémoire de forme sont disponibles.

Le tableau V.1 suivant résume donne quelques matériaux métalliques utilisés dans la médecine.

Tableau V. 1 : Matériaux métalliques utilisés dans le corps humain [30].

Matériaux	Exemples
Métaux purs	Précieux <ul style="list-style-type: none"> ● Or ● Argent ● Platine
	Non précieux <ul style="list-style-type: none"> ● Titane ● Tantale ● Tungstène ● Niobium ● Cuivre
Alliages métalliques	Alliages de titane Nitinol (Ni-Ti) Chrome-cobalt Aciers inoxydables Alliages de palladium Amalgames Ag-Pb

Le tableau V.2 ci-dessous représente les applications biomédicales et industrielles des matériaux métalliques les plus utilisés en médecine :

Tableau V. 2: Applications biomédicales et industrielles des matériaux métalliques le plus couramment employés en médecine [30].

Matériaux	Applications biomédicales	Applications industrielles (exemples)	Éléments
Titane et alliages de titane	Prothèses de la hanche	Aérospatiale	Titane, aluminium, vanadium
	Vis	Échangeurs de chaleur	
	Implants dentaires	Bâtons de golf	
Nitinol	Stents	Montures de lunettes	Nickel, titane
	Filtres à veine cave		
	Odontologie		
Alliages de cobalt-chrome	Odontologie	Turbines	Cobalt, chrome, molybdène, fer, nickel
	Prothèses de la hanche	Aérospatiale	
	Valves cardiaques		
Aciers inoxydables	Stents	Tuyauterie	Fer, chrome, nickel, manganèse, molybdène
	Vis et plaques de fixation	Électroménager	
	Pompes, valves	Ustensiles de cuisine	

LES MATERIAUX UTILISES

VI.1.Le cobalt

Le cobalt est un élément métallique gris argenté, certaines de ces propriétés ressemblent aux celles du fer et du nickel.

VI.1.1.Propriétés du cobalt.

Les propriétés physiques de cobalt sont regroupées dans le tableau VI.1.

Tableau VI. 1: Les propriétés de cobalt [36-37-38].

Nombre atomique	27
Masse atomique (g)	58,94
Structure cristalline	A $T < 417^{\circ} \text{C}$ HC $417^{\circ} \text{C} < T < T_f = 1493^{\circ} \text{C}$CFC
Densité (g/cm^3)	8,8
Point de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1493
Point d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	2800
Chaleur de fusion (KJ/mol)	17,2
Métal très dur que le Ni, Fe et l'acier doux ; HB = 124	

VI.1.2. Domaine d'utilisation

Le cobalt est utilisé dans :

- Les alliages tel que :
 - Les supers alliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz ;
 - Les alliages résistants à la corrosion ;
 - Les carbures ;
 - Les aciers rapides (fabrication des outils de coupes .
- La radiographie industrielle pour repérer les défauts des pièces.

VI.2. Le tungstène

Le tungstène est le matériau le plus réfractaire, très dur et lourd.

VI.2.1. Les propriétés générales du W

Les propriétés du tungstène sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau VI. 2: Propriétés du W [39].

Numéro atomique	74
Masse atomique (g)	183,85
Structure cristalline	CC
Densité (g.cm ⁻³)	19.3
Point de fusion (°C)	3410
Point d'ébullition (°C)	5700
Le W est un métal mon dur que l'acier	
Le W s'oxyde dans l'air au dessous de 400°C formant une couche d'oxyde bleue adhérente	
Sa résistance à la corrosion est excellente mais il peut être légèrement attaqué par les acides minéraux	

VI.2.2. Domaines d'utilisation

- Le tungstène est largement utilisé dans les filaments des ampoules et les électrodes
- A cause de sa dureté et sa densité il est utilisé dans l'armement et les pièces d'usure
- Il est utilisé aussi comme électrode réfractaire dans le soudage

VI.3 le chrome

Le chrome est un métal blanc grisâtre, dur, susceptible de polissage

VI.3.1. Propriétés du chrome

Les propriétés du Cr sont résumées dans le tableau suivant

Tableau VI. 3: les propriétés du Cr [37, 39].

Numéro atomique	24
Masse atomique (g)	52.01
Densité (g/cm ³)	7.19
Structure cristalline	CC
Point de fusion (K)	2945
Point d'ébullition (K)	2130
Chaleur de fusion (KJ/mol)	16.93
Le Cr a une excellente résistance à la corrosion	

VI.3.2. Domaines d'utilisation

Le chrome est utilisé dans plusieurs domaines tel que :

- L'amélioration de la résistance à la corrosion ;
- Les sels de chrome sont utilisés pour donner la couleur verte au verre ;
- Les chromates et les oxydes de chrome sont utilisés dans les colorants et les peintures ;
- Les biomatériaux (à cause de sa résistance à la corrosion).



PROCEDURES
EXPERIMENTALES

But de travail

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer et caractériser un biomatériau (Co-Cr-W) par la métallurgie des poudres (MDP). La caractérisation des poudres utilisées est réalisée par tamisage et microscope électronique à balayage (MEB), les mélanges sont réalisés en faisant varier les teneurs en Chrome et en Tungstène pour trois alliages :

- Alliage Co-Cr ;
- Alliage Co-W ;
- Alliage Co-Cr-W.

Les mélanges sont comprimés à froids à différentes pressions puis frittés à différentes temps et à température constante.

VII.1.Caractérisation des poudres

La taille et la forme des particules sont des paramètres importants qui influent sur les propriétés des alliages élaborés donc la caractérisation de ces deux grandeurs est obligatoirement très importante.

Pour déterminer ces grandeurs, on procède au tamisage pour déterminer la taille et la distribution de taille et la microscopie optique pour apprécier la forme.

VII.1.1.Le tamisage

La caractérisation de la taille des poudres de tungstène et de chrome est faite par tamisage, cette dernière opération est effectuée au moyen d'une série de tamis qui sont disposés dans l'ordre croissant de bas en haut. La masse des poudres est placée au dessus de tamis supérieur, puis les six tamis, dont les tailles des ouvertures sont respectivement (160 μ m, 133 μ m, 100 μ m, 80 μ m, 50 μ m, 32 μ m), et l'assiette, qui sert à retenir les particules très fines, sont placés dans une machine de vibration et on la met en marche pendant un temps de 20 min. lorsque le temps s'écoule et la masse de la poudre se sépare en plusieurs fractions appelées refus, on arrête la machine et on procède à la pesée du refus retenu de chaque tamis à l'aide d'une balance électronique de haute précision.

Les résultats obtenus sont utilisés pour la détermination de la taille moyenne des particules de la poudre et la distribution de la taille dans la masse de la poudre en basant sur l'équation suivante :

$$D_m = O_1 X_1 + (O_1+O_2)/2. X_2 + \dots + (O_n+O_{n+1})/ 2. X_{n+1} \dots\dots\dots(VII.1)$$

Où :

D_m : diamètre moyen de la poudre ;

o_1, o_2, \dots, o_n : les ouvertures des tamis ;

x_1, x_2, \dots, x_n : fractions massiques des refus retenus des tamis ;

VII.1.2.Préparation métallographique

Pour caractériser au microscope, les échantillons doivent être parfaitement polis, en utilisant les méthodes de polissage connues et disponibles. Pour une bonne observation, les échantillons sont polis jusqu'à l'état miroir. En résumé, les deux étapes sont nécessaires pour permettre une observation au microscope optique :

- L'enrobage ;
- Le polissage.

a) L'enrobage

C'est un procédé de moulage qui consiste à envelopper l'échantillon dans une résine polymérisante ou dans une bakélite. Cette opération est nécessaire pour faciliter la manipulation surtout des échantillons minces. Le montage dans la résine auto durcissante se réalise à froid, tandis que le montage dans la poudre de bakélite se réalise à chaud dans une presse. Dans notre cas, nous avons utilisé l'enrobage à froid.

Il s'effectue dans des moules en plastique dans les quels est placé l'échantillon sur sa face transversale au dessus duquel on verse la résine liquide. Après solidification l'échantillon est retiré du moule pour passer au polissage.

b) Le polissage

C'est un procédé servant à polir et façonner la surface à étudier au moyen d'abrasifs et sous lubrification à l'eau. La surface polie ne doit présenter aucune rayure susceptible de gêner l'observation microscopique. Le polissage a été effectué avec des papiers abrasifs dans l'ordre suivant :

- polissage grossier avec papier émeri : 180 - 240 – 400-600 ;
- polissage fin avec papier émeri : 1000 – 1200 ;
- finition sur un feutre à l'aide d'une suspension d'alumine.

VII.1.3.Observation microscopique

Quant aux observations microscopiques, elles se font à l'aide d'un microscope optique de type OLYMPUS (figure VII.1) avec un agrandissement qui varie de 50 à 1000. Ce microscope s'accompagne d'une caméra, d'un micro-ordinateur avec utilisation d'un logiciel d'amélioration d'image. L'avantage de la microscopie optique, outre sa grande facilité d'utilisation, est de permettre l'observation de grandes surfaces et de collecter ainsi une information globale sur l'aspect de la surface observée.

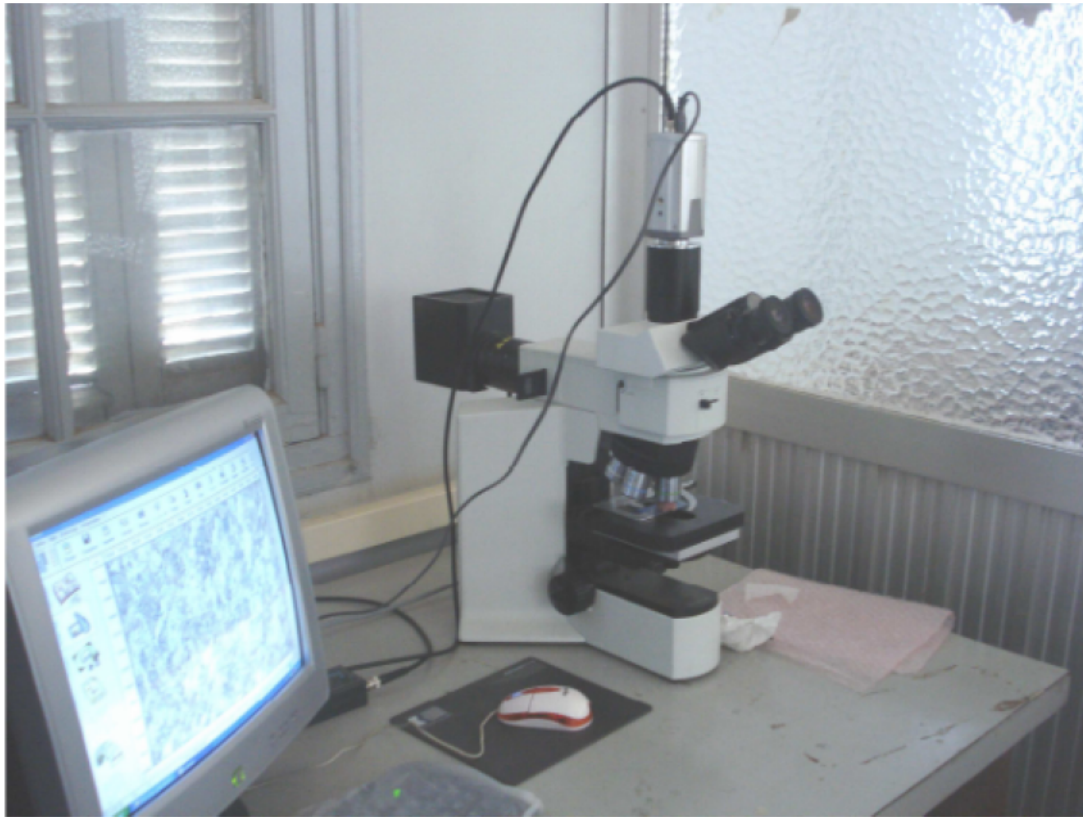


Figure VII. 1: Microscope optique OLYMPUS.

VII.2. Le compactage

Le compactage est une opération qui consiste à presser une poudre placée à l'intérieur d'une matrice rigide afin d'obtenir un comprimé, ou toute autre forme, destinée à être frittée ultérieurement.

Nous avons réalisé le compactage, de ces échantillons, dans une matrice (figure VII.2) traversée de part en part par un canal destiné à recevoir la poudre. En utilisant deux poinçons pouvant glisser sans trop de frictions dans le canal de la matrice, nous avons procédé, pour cela, selon les étapes suivantes :

- Obstruction de l'ouverture inférieure de la matrice par un poinçon.
- Introduction des échantillons en poudre, chacun son tour, dans la matrice orientée l'ouverture vers le haut, munie d'un entonnoir.
- Obstruction de l'ouverture supérieure de la matrice par un autre poinçon

L'ensemble, matrice – poinçons est placé alors dans une presse hydraulique. Une force verticale est appliquée sur le poinçon supérieur par l'intermédiaire d'un vérin hydraulique. La matrice est en suite retournée pour appliquer la même force afin d'obtenir un compactage à double action permettant ainsi d'avoir une densité verte homogène à travers le comprimé.

A la fin de l'opération, le comprimé est éjecté et l'opération est répétée pour un autre échantillon dans les mêmes conditions expliquées auparavant.

Les comprimés sont obtenus en appliquant des différentes pressions verticales (30 ; 60 ; 120 ; 140 KN)

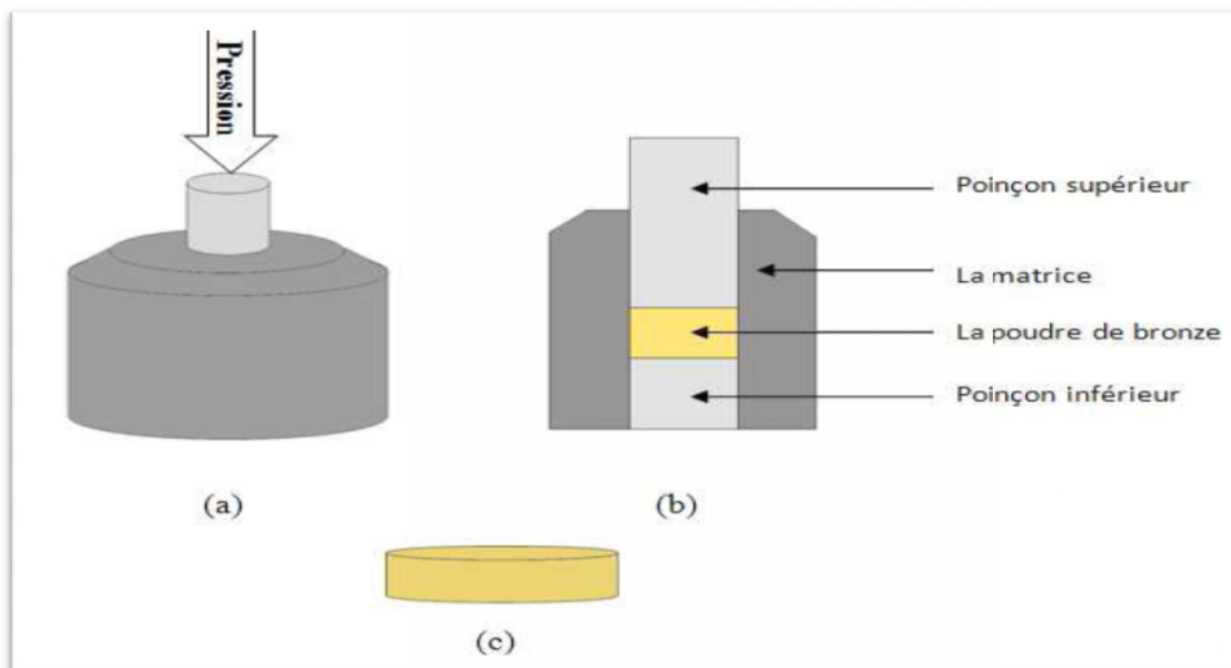


Figure VII.2 : Matrice et compactage. (a) Vue en 3 dimensions de la matrice ; (b) Vue schématique de la matrice et des poinçons ; (c) Forme des échantillons après Compactage.



Figure VII.3 : Forme des comprimés avant frittage.

VII.3.Frittage des comprimés

Le frittage est l'opération de traitement thermique, effectuée idéalement sous atmosphère contrôlée, afin de minimiser au mieux l'oxydation des pièces frittées. Il permet une liaison physico-chimique intime entre les particules de poudre préalablement agglomérées ou à l'état libre. Sous l'influence combinée de la température et du temps, le produit aggloméré à froid, devient un matériau cohérent plus ou moins dense selon les conditions de frittage.

Le frittage a été réalisé dans un four électrique (un récipient en céramique bobiné par une résistance de 3000 watts comme il est schématisé sur la figure VII.5. Ce four peut atteindre une température de 1000 °C pour une tension électrique d'environ 26 Volt obtenu par un transformateur. La température de frittage utilisée est de 1000 ° C. Le frittage est effectué sous un vide primaire de $2.5 \cdot 10^{-2}$ bars, obtenu par un pompage continu à l'aide d'une pompe à vide.

Pour mesurer la température du frittage un thermocouple (platinium - rhodium) est placé au centre du creuset au dessus de l'échantillon. L'expérience nous a montré qu'il fallait 30 minutes de chauffage pour que la température atteigne 1000 °C

Pour étudier l'influence du temps de frittage sur la porosité nous avons effectué des frittages pendant les temps suivants : (t = 30, 60, 120, 240, 480 minutes).

La **figure VII.4** suivante représente le four de frittage :

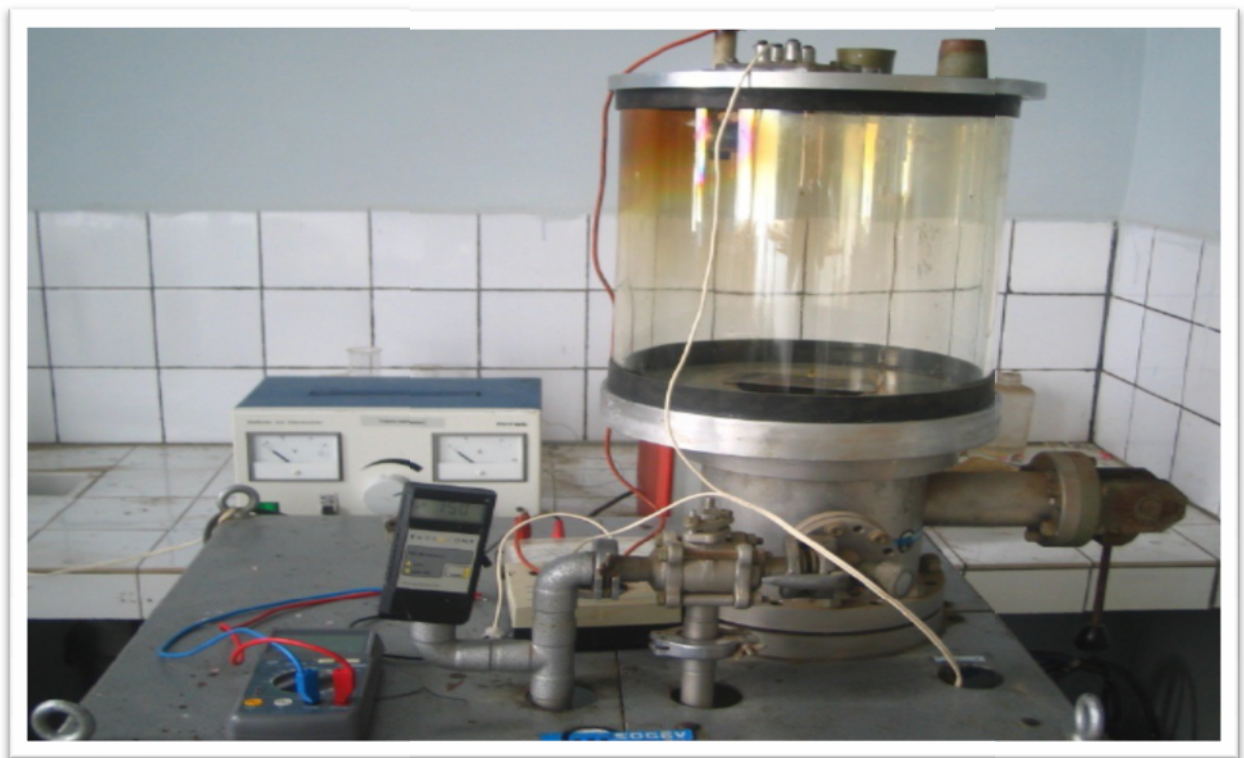


Figure VII.4 : Four de frittage.

Et les figures **VII.5.a** et **VII.5.b** représentent la vue de face et de dessus du creuset de l'échantillon placé à l'intérieur du four.

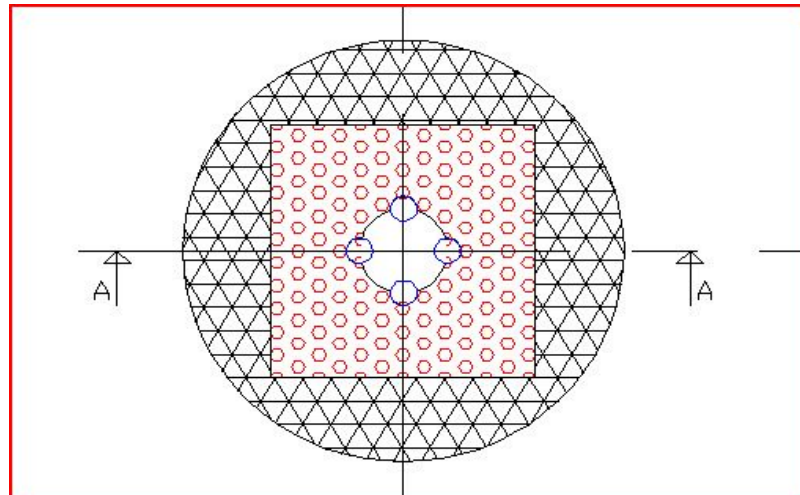


Figure VIII. 5 .a: Vue de dessus du four utilisé.

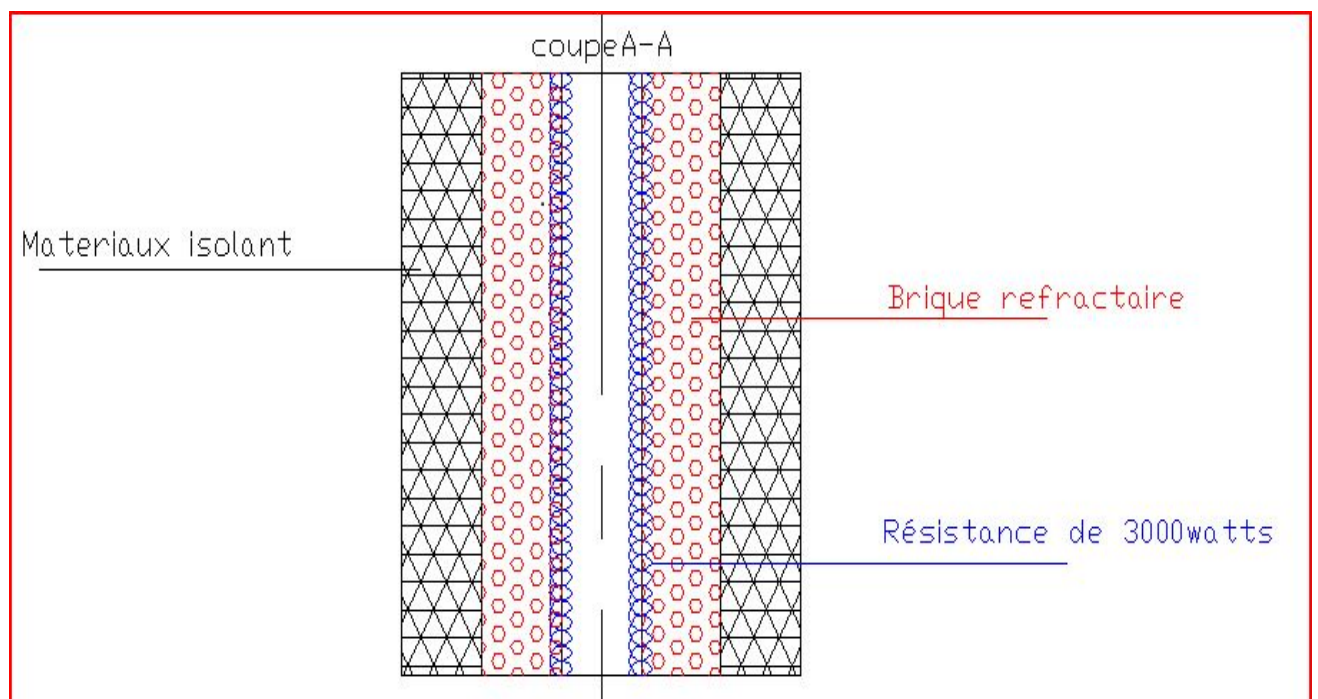


Figure VII.5.b: Vue de face du four utilisé.

Une fois la durée du frittage s'est écoulée on éteint le transformateur et l'échantillon est laissé se refroidir dans l'enceinte. Lorsque la température s'approche de l'ambiante on éteint la pompe et on enlève l'échantillon.

Après le refroidissement on mesure la taille des échantillons frittés ainsi que leur masse, ces résultats sont représentés dans des tableaux (voir l'annexe).

VII.4. La mesure de la microdureté

A l'inverse des essais de dureté usuels, les essais de microdureté sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains, soit de la matrice, soit de ses divers constituants. L'essai décrit sur la figure (VII.5), utilise un pénétrateur de type Vickers en diamant. Le diamant laisse une empreinte carrée et l'on mesure la longueur de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte [31-32].

Les mesures de la microdureté moyenne Vickers ont été effectuées sur la surface des échantillons traités, polis mécaniquement et attaqués. On applique une charge normale de 30 gf pendant 10 secondes. La microdureté Vickers HV est liée à la diagonale moyenne (d) de l'empreinte mesurée en (μm) et à la charge pondérale appliquée (F) en grammes ; elle se calcule par la relation VII.2 suivante :

$$HV = 0.189 F/d^2 \quad \dots\dots\dots \text{VII.2}$$

Avec
$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}$$

Hv : micro dureté ;

d : moyenne des diagonales d_1 et d_2 ;

F : force appliquée en Kilo Newton.

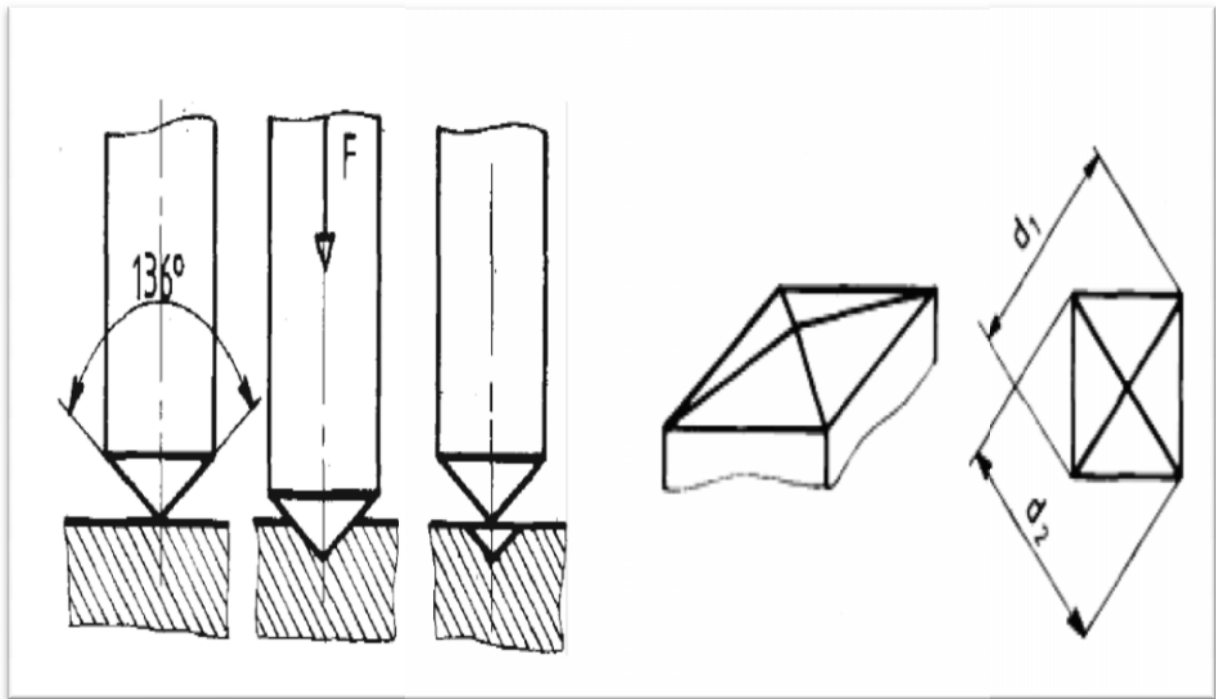


Figure VII.5: Exécution et mesure de la microdureté Vickers [31].

A decorative border consisting of a repeating pattern of small black and white squares, forming a rectangular frame around the central text.

RESULTATS ET INTERPRETATIONS

Dans cette étude nous avons comme variables :

- Pression de compactage ;
- Temps de frittage ;
- Teneur en Cr et en W.

Dans la première partie nous avons réalisé deux types d'alliages :

Alliage Co-Cr et alliage Co-W

- Dans le premier essai, on a fait varier les teneurs en chrome pour l'alliage Co-Cr de 1 à 16% et la pression de compactage de 30 à 140 KN tout en maintenant les autres paramètres constants.
- Dans le deuxième essai, on a fait varier les teneurs en tungstène pour l'alliage Co-W de 1 à 16% et la pression de compactage de 30 à 140KN, sachant que tous les autres paramètres sont constants.

Les résultats de la première partie sont considérés comme des résultats préliminaires.

Dans la deuxième partie nous avons élaboré un biomatériau (66%Co-28%Cr-6%W) et nous avons effectué les essais suivant :

- Le premier essai, on a fait varier la pression de compactage à froid tout en maintenant les autres paramètres constants.
- Le deuxième essai, on a fait varié le temps de frittage (30 min, 60 min, 120 min, 240 min, 600 min), sachant que les autres paramètres sont constants.

VIII.1.Caractérisation des poudres

VIII.1.1.Caractérisation de la taille

La caractérisation des poudres de chrome et de tungstène est faite par tamisage, alors que la caractérisation de la poudre de cobalt est faite par analyse d'image à cause de sa finesse.

1- Poudre de W

La caractérisation par tamisage de la poudre de tungstène donne les résultats regroupés dans le tableau VIII.1.

Tableau VIII. 1: Résultats de la caractérisation de la poudre de W

Ouverture de tamis (μm)	Masse de refus(g)	Fraction massique X (%)
160	1,171	3,90
133	1,518	5,06
100	18,397	61,32
80	4,914	16,38
50	2,090	6,96
32	1,308	4,63
Assiette	0,502	1,67

Le diamètre moyen de la poudre de W :

$$D_m = 106,15 \mu\text{m}.$$

Les résultats obtenus par tamisage peuvent être utilisés pour établir la courbe de la répartition de la taille moyenne des particules de la poudre de W. la figure VIII.1 montre cette distribution.

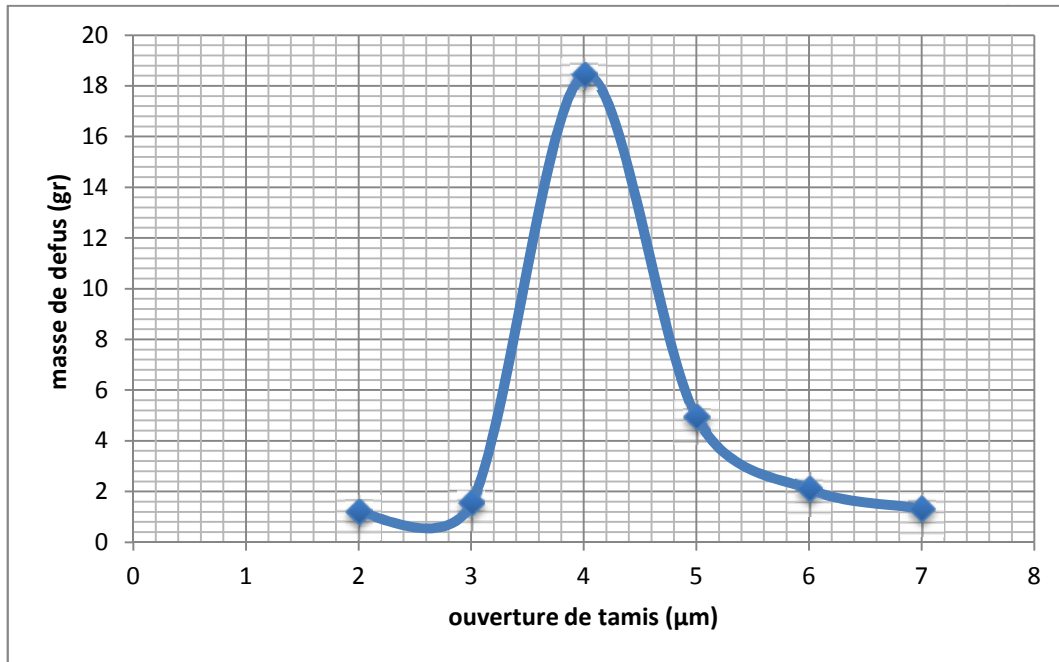


Figure VIII. 1: La courbe de la distribution des tailles de la poudre de tungstène.

2- Poudre de chrome

Les résultats de tamisage de la poudre de Cr sont regroupés dans le tableau VIII.2.

Tableau VIII. 2: résultats de la caractérisation de la poudre de Cr.

Ouverture de tamis (µm)	Masse de refus(g)	Fraction massique X (%)
160	0,305	1,01
133	1,08	3,6
100	1,32	4,4
80	11,623	38,74
50	6,645	22,15
32	4,894	16,31
Assiette	4,053	13,51

La taille moyenne de la poudre de Cr :

$$D_m = 68.01 \mu\text{m}.$$

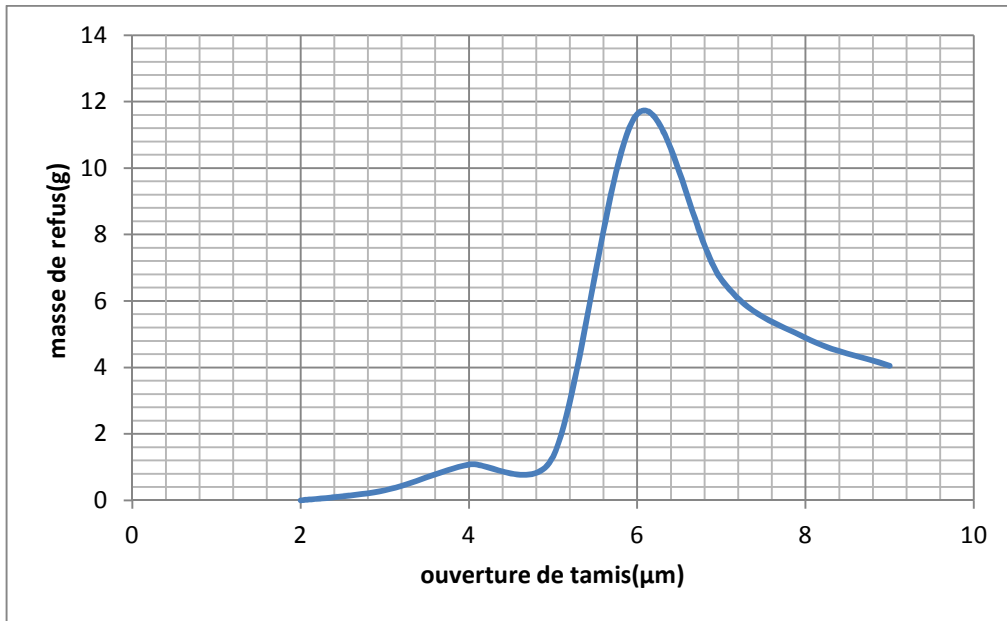


Figure VIII. 2: Courbe de distribution de la taille des particules de la poudre de Cr.

3- Poudre de Co

La poudre de cobalt est très fine et on ne peut pas la caractériser par tamisage parce que la taille de tamis le plus fin est plus grande que la taille des plus grandes particules de la poudre de Co. Pour cela nous avons estimé la taille de la poudre de cobalt par la technique d'analyse d'image d'une microphotographie (MEB) (figure VIII.5), la technique est basée sur la mesure de la taille de « n » particules obtenues à partir d'une image de l'échantillon. La moyenne des mesures donne la taille moyenne des particules de la poudre.

La taille des particules de la poudre de Co :

$$D_m = 2.3 \mu\text{m}.$$

VIII.1.2. Caractérisation de la forme

La forme des particules est une caractéristique très importante et elle est reliée au mode d'élaboration et au matériau utilisé. Elle est caractérisée par le microscope électronique à balayage (MEB). La morphologie des particules des différentes poudres est comme suit :

- **La poudre de W**

La microphotographie (figure VIII.3) obtenue montre que les particules de la poudre de W ont une forme angulaire de plans brillants

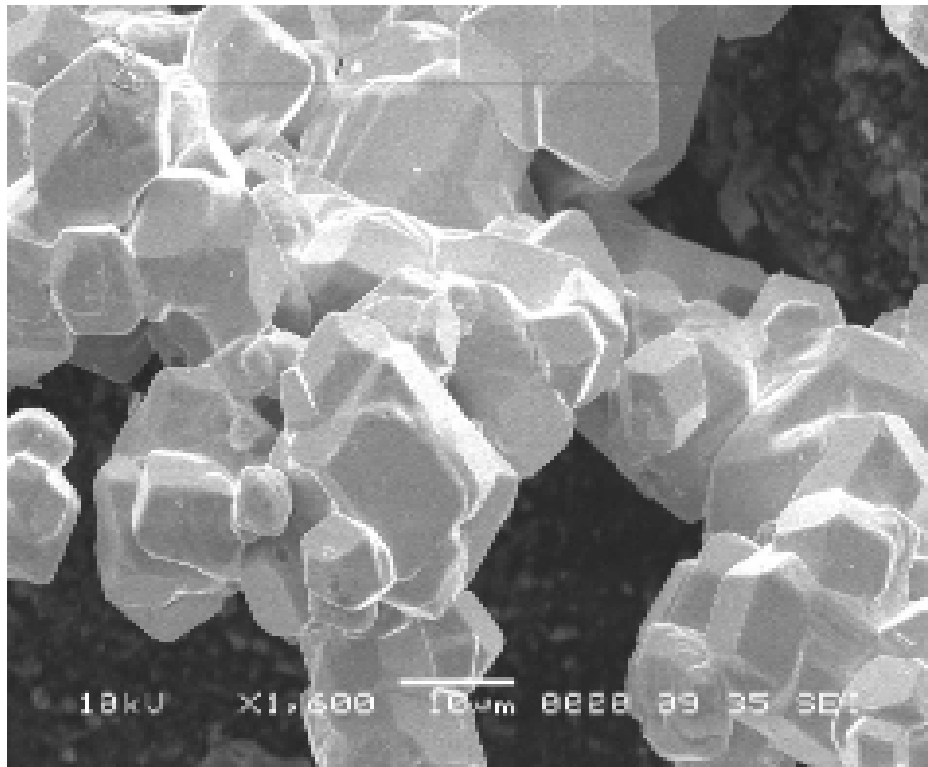


Figure VIII. 3 : Microphotographie de la poudre de tungstène obtenue par MEB [21].

- **Poudre de Chrome**

Les particules de la poudre de Cr ont une forme angulaire comme montrée dans la figure VIII.4.

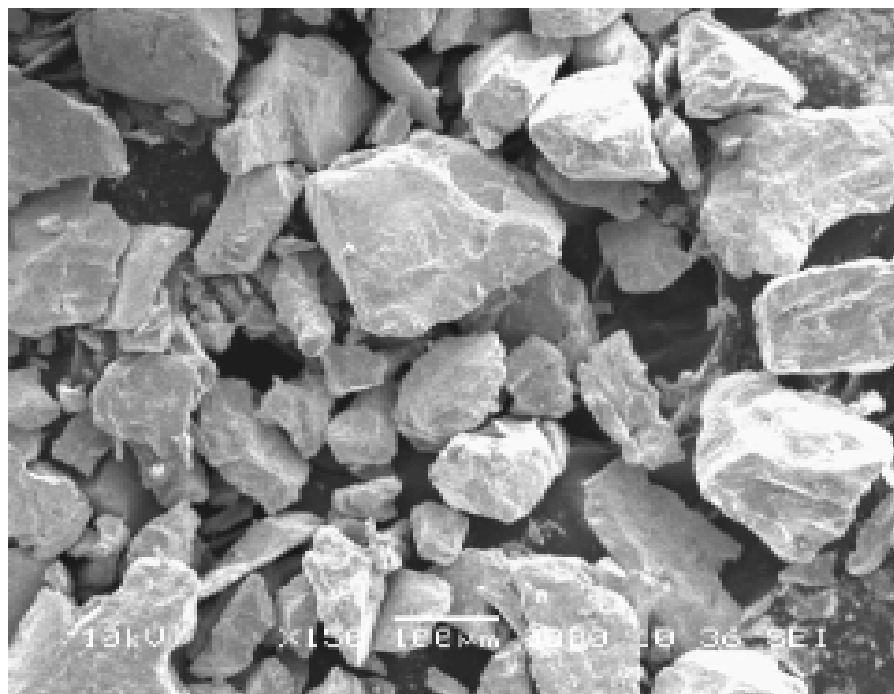


Figure VIII. 4: Microphotographie de la poudre de chrome obtenue par MEB [21].

- **Poudre de cobalt**

La poudre de cobalt a une forme irrégulière comme montrée sur la figure VIII.5.

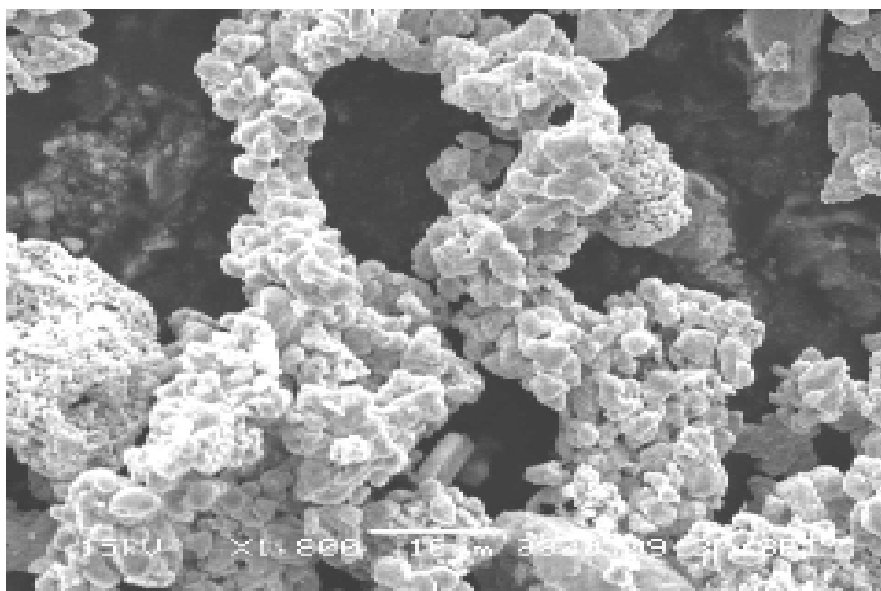


Figure VIII. 5 : Microphotographie de la poudre de cobalt obtenue par MEB [21].

VIII.2. Préparation des alliages

Pour préparer les alliages indiqués ci-dessus, il faut tout d'abord calculer les masses des éléments de chaque alliage sachant qu'en veut obtenir des comprimés de diamètre de 10 mm et d'épaisseur de 3 mm, les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux ci dessous. Ensuite on a procédé à **la pesée** des masses des composants de chaque alliage à l'aide d'une balance électronique de haute précision, ces pesées doivent se faire avec beaucoup de prudence, car chaque erreur dans la pesée des différents constituants pourrait influencer sur la microstructure de l'alliage obtenu après frittage.

Pour calculer la masse (M) de chaque échantillon (par exemple l'alliage x%Co-y%Cr-z%W) on a calculé tout d'abord la densité moyen (ρ_{moy}) pour chaque alliage, on a :

$$\rho_{moy} = X\% \rho_{Co} + Y\% \rho_{Cr} + Z\% \rho_W \quad \text{et :}$$

$$M = \rho_{moy} \times V \quad \text{telque } V \text{ et le volume de l'échantillon}$$

- **L'alliage Co-Cr**

La composition de cet alliage est présentée dans le tableau VIII.3.

Tableau VIII. 3: les masses des composants de l'alliage Co-Cr

% Cr	m _{Co} (g)	m _{Cr} (g)
1	2.071	0.020
2	2.046	0.041
4	1.996	0.083
8	1.898	0.165
16	1.706	0.325

- **L'alliage Co-W**

La composition de cet alliage est montrée dans le tableau VIII .4.

Tableau VIII. 4: les masses des composants de l'alliage Co-W.

%W	m _{Co} (g)	m _W (g)
1	2.099	0.021
2	2.102	0.042
4	2.106	0.087
8	2.108	0.183
16	2.089	0.398

- **L'alliage 66%Co-28%Cr-6%W.**

La composition du biomatériau à élaborer est donnée dans le tableau VIII.5.

Tableau VIII. 5: La masse de chaque composant du biomatériau.

L'élément	Co	Cr	W
La masse (g)	1.405	0.596	0.127

VIII.3.Le compactage des poudres

VIII .3.1. Influence de la pression de compactage, la teneur en Cr et la teneur en W sur la densité à vert des comprimés.

- Pour l'alliage Co- Cr.

Les résultats obtenus après compactage sont regroupés dans le tableau VIII.6

Tableau VIII. 6: Evolution de la densité à vert en fonction de la pression de compactage et de la teneur en Cr.

% Cr	Pression (KN)	Densité à vert (gr/ cm ³)
1	30	5,168
	60	5,493
	120	6,349
	140	6,53
2	30	5,264
	60	5,526
	120	6,366
	140	6,608
4	30	5,275
	60	5,564
	120	6,423
	140	6,72
8	30	5,307
	60	5,639
	120	6,502
	140	6,763
16	30	5,404
	60	5,751
	120	6,574
	140	6,769

Les résultats de tableau VIII.6 peuvent être présentés par les courbes de figure VIII.6.

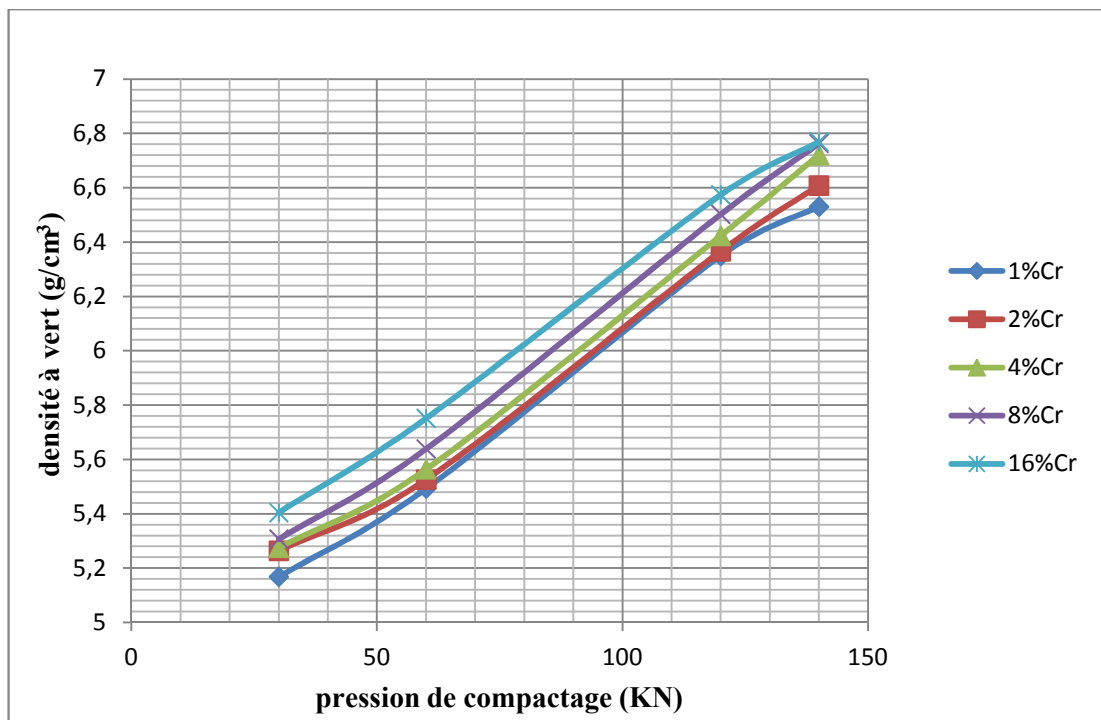


Figure VIII. 6: La variation de la densité à vert en fonction de la pression de compactage et de la teneur en Cr.

- Pour l'alliage Co- W

Les résultats obtenus après compactage à froid sont regroupés dans le tableau VIII.7.

Tableau VIII. 7: Evaluation de la densité à vert en fonction de la pression de compactage et de la teneur en W.

% W	Pression (KN)	La densité à vert (gr/ cm ³)
1	30	5,362
	60	5,843
	120	7,008
	140	7,274
2	30	5,435
	60	5,93
	120	7,101
	140	7,329
4	30	5,473
	60	5,968
	120	7,122
	140	7,411
8	30	5,507
	60	6,01
	120	7,183
	140	7,516
16	30	5,54
	60	6,038
	120	7,251
	140	7,566

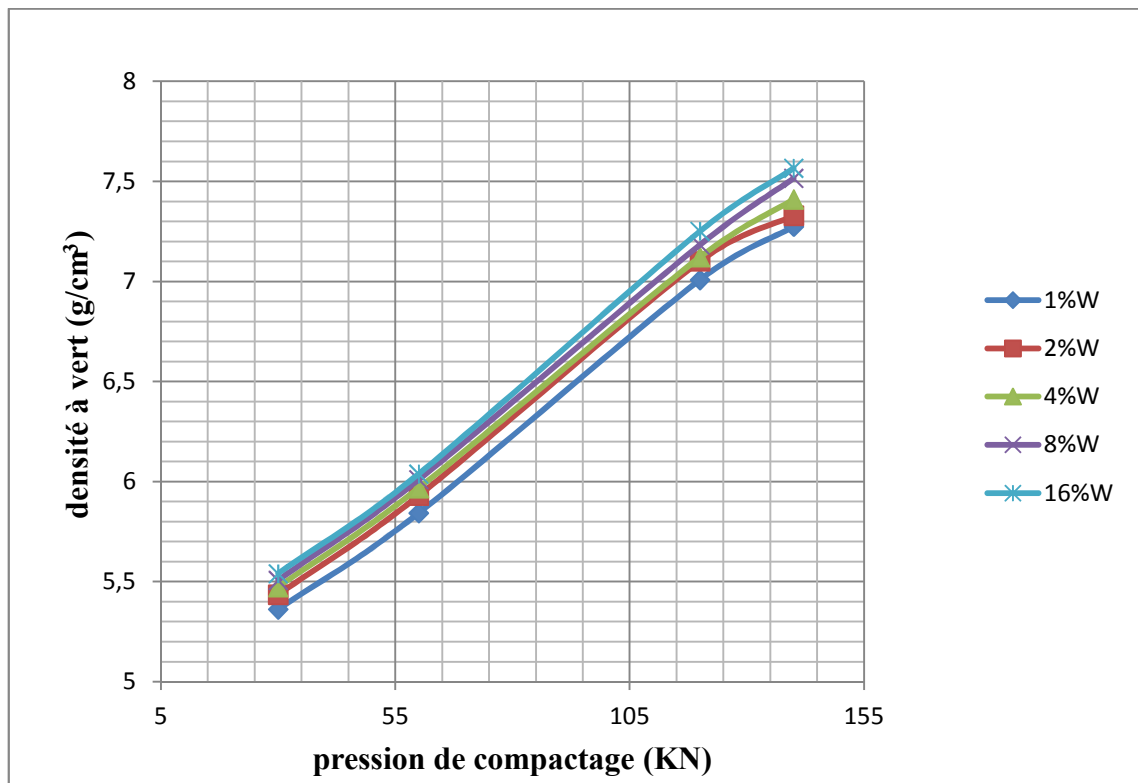


Figure VIII. 7: Évolution de la densité à vert en fonction de la pression de compactage et de la teneur en W.

- Pour l’alliage (le biomatériau) 66% Co-28% Cr-6% W

Tableau VIII. 8 : Evolution de la densité à vert du biomatériau en fonction de la pression de compactage.

Pression (KN)	30	60	120	140
La densité à vert (g/cm ³)	5,405	5,896	6,969	7,453

En utilisant les résultats donnés dans le **tableau VIII .8** nous montrons l’évolution de la densité à vert en fonction de la pression de compactage comme suit :

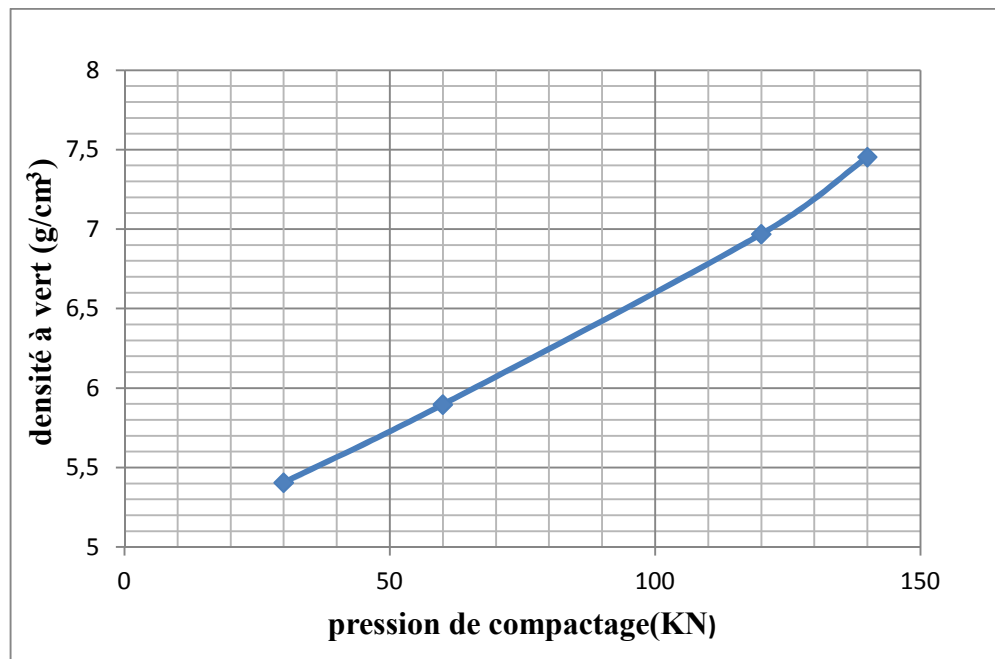


Figure VIII. 8: Evaluation de la densité à vert du biomatériau en fonction de la pression de compactage.

a- Influence de la pression

D'après les courbes ci-dessus on remarque que la densité à vert augmente avec la pression de compactage.

L'augmentation de la densité est faible pour des pressions inférieures à 60 KN, qui correspond au stade initial caractérisé par le réarrangement des particules de poudres dans la colonne de la matrice et l'élimination des grands pores par effondrement des ponts interparticules.

A partir de 60 KN, on remarque que la densité subit une augmentation plus grande, où les particules de poudres sont déformées élastiquement puis plastiquement par verrouillages interparticules. Les zones de contact deviennent aplaties, donc l'augmentation rapide de la densité.

- La qualité des comprimés et leur densité à vert dépendent de la pression appliquée et de la ductilité des particules.
- Plus la poudre est ductile et la pression de compactage assez haute plus la densité à vert est grande.

b- Influence de la teneur en Cr

D'après la figure VIII.6 on remarque que la densité à vert augmente avec la teneur en Cr, cela est due à la déformation plastique des particules de Cr qui provoque une faible augmentation de la densité, lorsqu'on ajoute de Cr (de forme irrégulière et ductile) on obtient un système de force en cisaillement provoquant une déformation plastique d'où la densité à vert augmente.

c- Influence de la teneur en W

D'après la courbe VIII.7 on remarque que la densité à vert augmente avec la teneur en W car pendant le compactage de la poudre, il se produit une destruction des ponts interparticules par clivage des grains de W, cela est du à la grande ductilité de W, en plusieurs petites particules provoquant une augmentation de la densité à vert obtenue.

VIII.4.Le frittage**VIII.4.1.Calibrage du four**

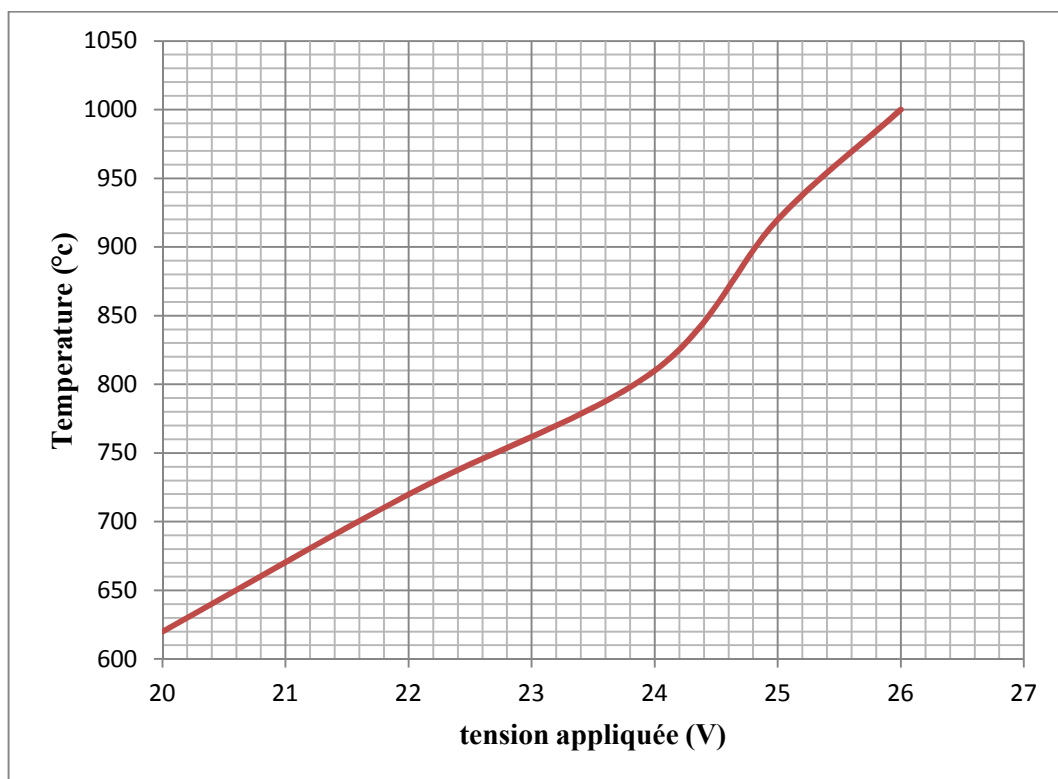
A chaque valeur de tension appliquée (U), le multimètre indique une valeur qui sera converti à une température selon la table de conversion (T – f.e.m).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau VIII.9.

Tableau VIII. 9: Evolution de la température en fonction du voltage.

Le voltage (V)	La température (°C)
20	620
22	720
24	810
25	920
26	1000

La courbe d'étalonnage est donnée comme suit :

**Figure VIII. 9:** L'évolution de la température en fonction du voltage.

VIII.4.2. Influence de la pression de compactage sur la densité après frittage

a- Pour les alliages : Co-Cr et Co-W

Les tableaux VIII.10 et VIII.11 représentent les valeurs des densités obtenues des alliages Co-Cr et Co-W après frittage pour chaque teneur en Cr et en W en fonction des pressions de compactage.

Tableau VIII. 10: Influence de la pression de compactage sur la densité de l'alliage Co-Cr après frittage

teneur en Cr (%)	Pression de compactage (KN)	Densité d (g/cm ³)
1	30	5.048
	60	5.354
	120	6.594
	140	6.727
2	30	5.153
	60	5.402
	120	6.662
	140	6.782
4	30	5.170
	60	5.415
	120	6.717
	140	6.857
8	30	5.204
	60	5.614
	120	6.781
	140	6.921
16	30	5.296
	60	5.689
	120	6.871
	140	6.935

La figure VIII.10 montre la variation de la densité après frittage en fonction de la pression de compactage de l'alliage Co-Cr à différentes teneurs en chrome

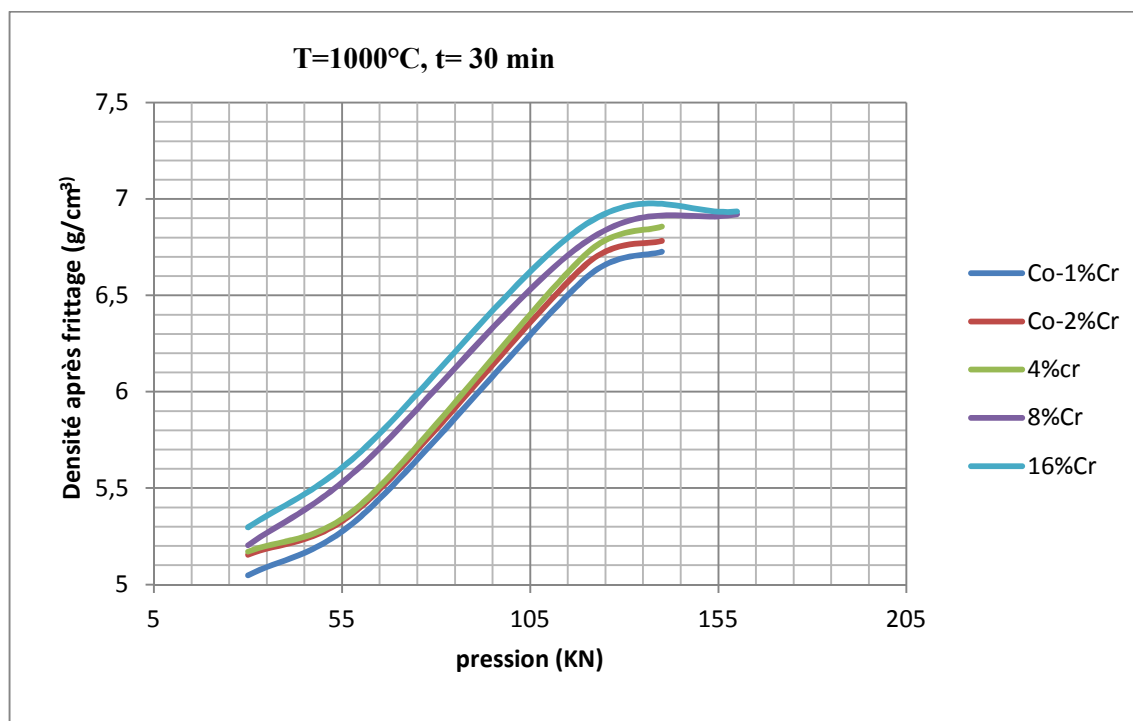


Figure VIII. 10 : Influence de la pression de compactage sur la densité de l'alliage Co - Cr après frittage.

Tableau VIII. 11: Influence de la pression de compactage sur la densité de l'alliage Co-W après frittage.

Teneur en W (%)	Pression de compactage (KN)	Densité (g/cm ³)
1	30	5.238
	60	5.737
	120	7.169
	140	7.407
2	30	5.330
	60	5.838
	120	7.215
	140	7.570
4	30	5.366
	60	5.892
	120	7.243
	140	7.615
8	30	5.412
	60	5.923
	120	7.350
	140	7.607
16	30	5.445
	60	5.934
	120	7.420
	140	7.659

La figure VIII.11 montre l'évolution de la densité obtenue après frittage de l'alliage de Co-W pour différents teneurs en W en fonction de la pression appliquée au compactage

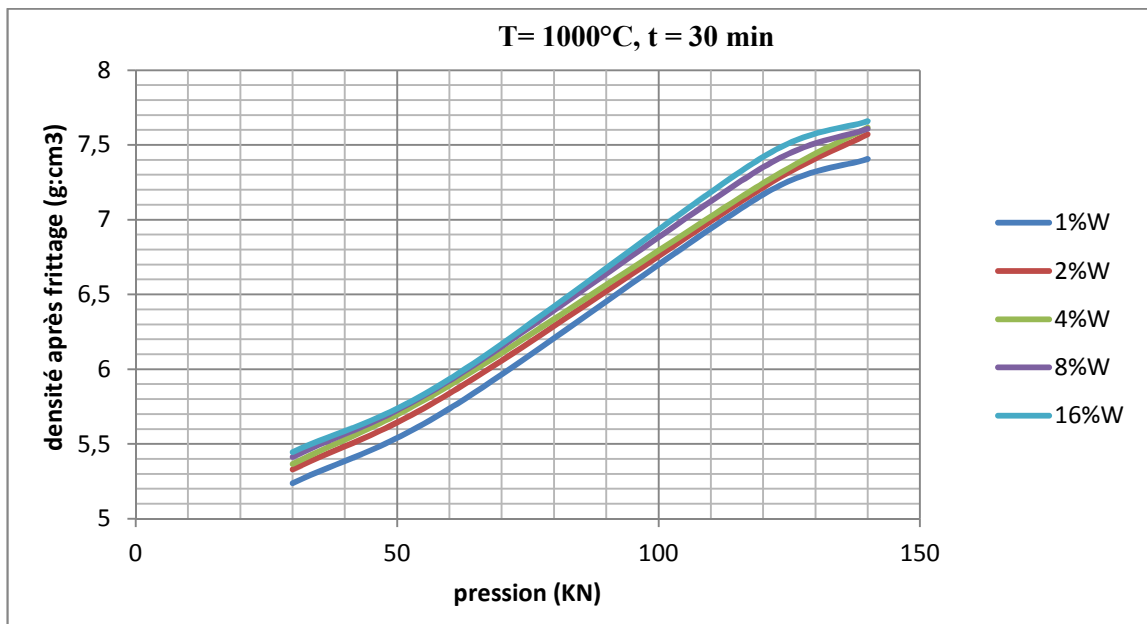


Figure VIII. 11 : Evolution de la densité de l'alliage Co-w en fonction de la pression de compactage.

Remarque :

On a remarqué que pour des basses pressions de compactage il ya un phénomène de gonflement pour tous les teneurs en Cr et en W des deux alliages Co-Cr et Co-W.

Le tableau VIII.12 montre la variation de retrait volumique (%R) des échantillons après le frittage en fonction de la pression de compactage sachant qu'on a prend les résultats des alliages CO-16%Cr et Co-16%W qui représentent le même phénomène pour tous les autres Alliages de différentes teneurs en Cr et en W.

Tableau VIII. 12: Influence de la pression de compactage sur le retrait volumique durant le frittage.

Alliage	Pression de compactage	Retrait volumique R (%)
Co- 16%Cr	30	-1,752
	60	-1,755
	120	2.88
	140	1.2
Co-16%W	30	-2.04
	60	-1.08
	120	4.31
	140	2.39

Les résultats sont représentés dans la figure **VIII.12** suivante :

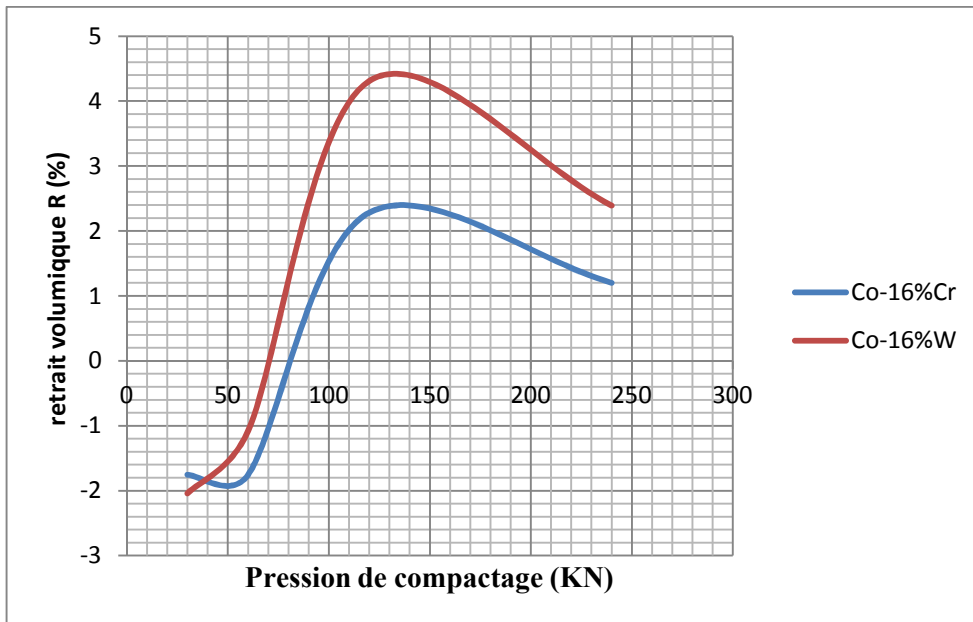


Figure VIII. 12 : Variation du retrait volumique en fonction de la pression de compactage.

On a remarqué que pour des basses valeurs de la pression de compactage (basse densité à vert) le retrait volumique prend des valeurs négatives, donc un phénomène de gonflement à la place de la densification.

Ce gonflement est attribué au fait que la densité verte est basse et que les particules des poudres n'ont pas déformé plastiquement d'où la dilatation durant le traitement de frittage donc l'augmentation et pas la diminution du volume de l'échantillon.

Il existe une densité verte critique pour chaque échantillon qui représente la valeur minimal de la pression de compactage pour éviter ce phénomène de gonflement.

b- Pour l'alliage Co-28%Cr-6%W

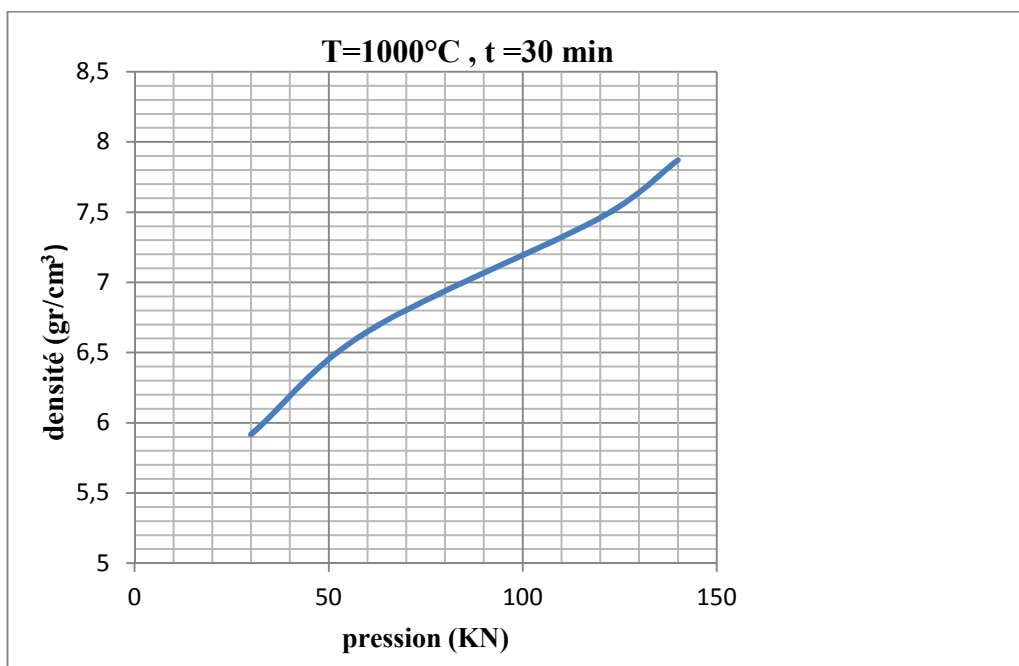
Le tableau VIII .13 regroupe les valeurs de la densité obtenue après le frittage pour chaque valeur de la densité verte obtenue après compactage.

Les résultats sont obtenus après 30 min de frittage.

Tableau VIII. 13 : Influence de la pression de compactage sur la densité de frittage.

La pression (KN)	La densité obtenue (g/cm ³)
30	5.918
60	6.65
120	7.46
140	7.87

Les résultats du tableau VIII.13 sont montrés sur la figure VIII.13 ci-dessous.

**Figure VIII. 13**: Influence de la pression de compactage sur la densité après frittage.

Les figures ci-dessus montrent que la densité après frittage augmente au fur et à mesure que l'on augmente la teneur en Cr, en W et la pression de compactage.

Au cours de frittage il y a deux principales énergies qui jouent le rôle le plus important durant le déroulement du processus de frittage :

- 1- L'énergie potentielle liée à l'hétérogénéité du matériau.
- 2- L'énergie de déformation plastique sous forme de densité de dislocation.

Lorsque le comprimé est placé à haute température la libération de ces deux énergies et leur combinaison va provoquer une grande diffusion atomique interparticules.

- Pour l'alliage Co-Cr, d'après la courbe VIII.10 on remarque que la densité augmente de 5.04 g/cm^3 pour une pression de 30 KN jusqu'à une densité de 6.72 g/cm^3 à une pression de 140 KN (pour un alliage de 1%Cr) et si on augmente la teneur en Chrome la densité augmente.
- Pour l'alliage Co-W d'après la courbe VIII.11 on remarque que la densité augmente de 5.23 g/cm^3 pour une pression de 30KN jusqu'à une densité de 7.4 g/cm^3 pour une pression de 140KN (pour un alliage de 1%W) et si on augmente la teneur en tungstène la densité augmente.
- Pour l'alliage Co-Cr-W d'après la courbe VIII.13 on remarque que la densité augmente de 5.91 g/cm^3 pour une pression de 30KN jusqu'à une densité de 7.87 g/cm^3 pour une pression de 140KN.

L'augmentation de la pression de compactage provoque un écrouissage supplémentaire de la poudre. Cet écrouissage se fait par une importante énergie emmagasinée dans le matériau. La libération de cette énergie pendant le frittage provoque la recristallisation, donc la densification de la poudre, « on parle maintenant de l'énergie de déformation plastique ».

En plus, la libération de l'énergie du potentiel chimique liée à l'hétérogénéité des matériaux pendant le frittage provoque le phénomène d'homogénéisation donc l'augmentation de processus de diffusion.

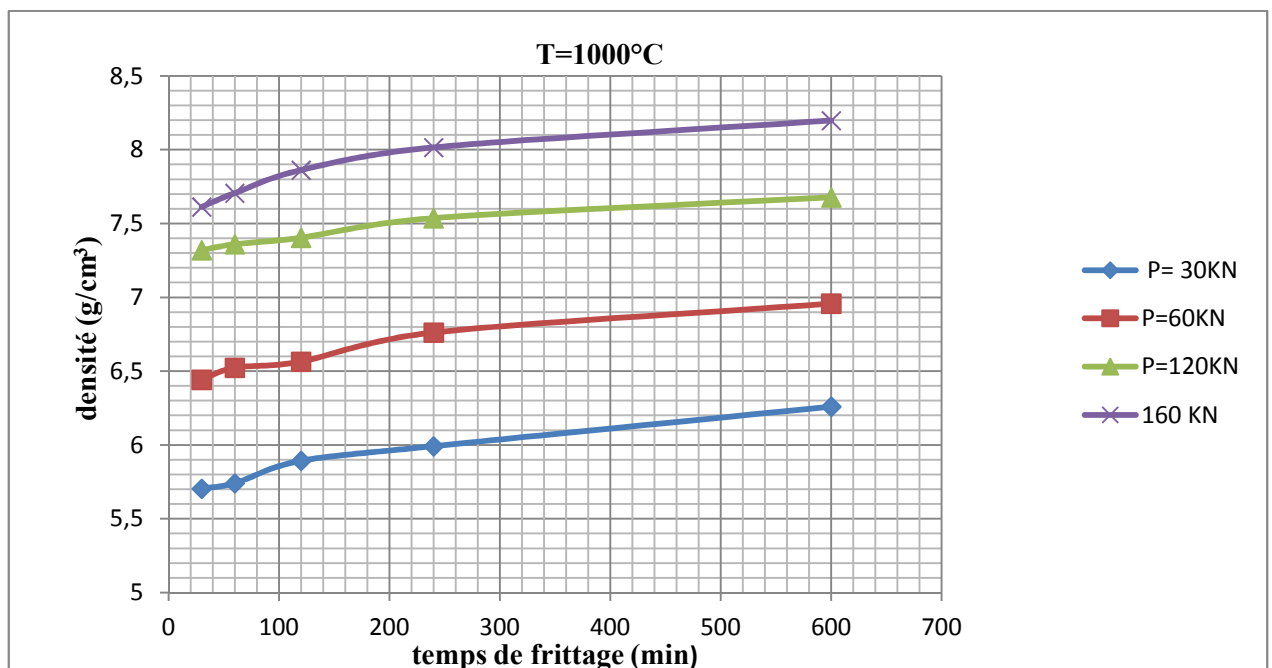
VII.4.3. Influence du temps de frittage sur la densification

Le tableau VIII.14 montre la variation de la densité de l'alliage Co-28%Cr-6%W en fonction du temps de frittage.

Tableau VIII. 14: Influence du temps de frittage sur la densité.

Temps de Frittage (min) pression	30	60	120	240	600
1 (P = 30KN)	5.704	5.740	5.893	5.992	6.260
2 (P=60KN))	6.442	6.524	6.565	6.762	6.958
3 (P=120KN)	7.320	7.360	7.404	7.537	7.677
4 (P=140KN))	7.612	7.706	7.862	8.015	8.197

En utilisant les données du VIII.14 nous traçons les courbes de variation de la densité, en fonction du temps de frittage. Cette variation est montrée dans la figure VIII.14.

**Figure VIII. 14:** Influence du temps de frittage sur la densité.

Les résultats montrent que la densité augmente au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage.

La densité obtenue varie de 65% de la densité théorique après 30 minutes de frittage à 90% de la densité théorique après une durée de 600 minutes de frittage.

Ce comportement est tout à fait normal, car la diffusion est strictement dépendante du temps à une température donnée, mais aussi de la pression de compactage.

Le frittage est un processus selon lequel une poudre compactée soumise à un traitement thermique forme un solide cohérent unique. La force motrice de frittage est la réduction de l'énergie libre de surface du système. Ceci est obtenu par la réduction de l'aire des surfaces et des interfaces du contact [41].

Il y a deux principales énergies qui jouent le rôle le plus important :

- 1- L'énergie du potentiel chimique liée à l'hétérogénéité du matériau.
- 2- L'énergie de déformation plastique sous forme de densité de dislocation.

Durant le frittage, plusieurs mécanismes de transport de matière peuvent intervenir simultanément. La densification par déformation plastique intervient au début du frittage dans le stade initial quand les contacts inter-particules sont ponctuels. En effet à ce stade, la faible surface de contact inter-particules conduit à des contraintes élevées aux interfaces ce qui provoque une concentration élevée de dislocations qui contribuent obligatoirement à une vitesse de frittage élevé initialement.

Au début du frittage, l'apport thermique libère l'énergie déposée après déformation plastique lors du compactage à froid. Cela provoque la recristallisation et la création de nouveaux joints de grains dans le matériau. Evidemment, cela ne peut se faire sans un mouvement atomique entre les particules conduisant donc à la densification du comprimé de poudre.

Alors que, plus le degré d'hétérogénéité est grand, plus le gradient chimique est grand et par conséquent plus la vitesse de diffusion est grande comme le stipule clairement les théories modernes de la diffusion [41].

Les courbes d'évolution de la densité suivent une allure croissante conforme à la littérature du frittage. En effet, nous savons que le frittage est un phénomène thermiquement

activé, mais il dépend du temps. Le facteur temps influe sur la quantité de matière transportée pour fermer les pores. Le frittage n'est pas un phénomène physique instantané, car les mécanismes de transport de matière se déroulent dans le temps.

Les figures ci-dessous montrent les microstructures obtenues de l'alliage Co – 28%Cr – 16%W pour des différents temps de frittage :

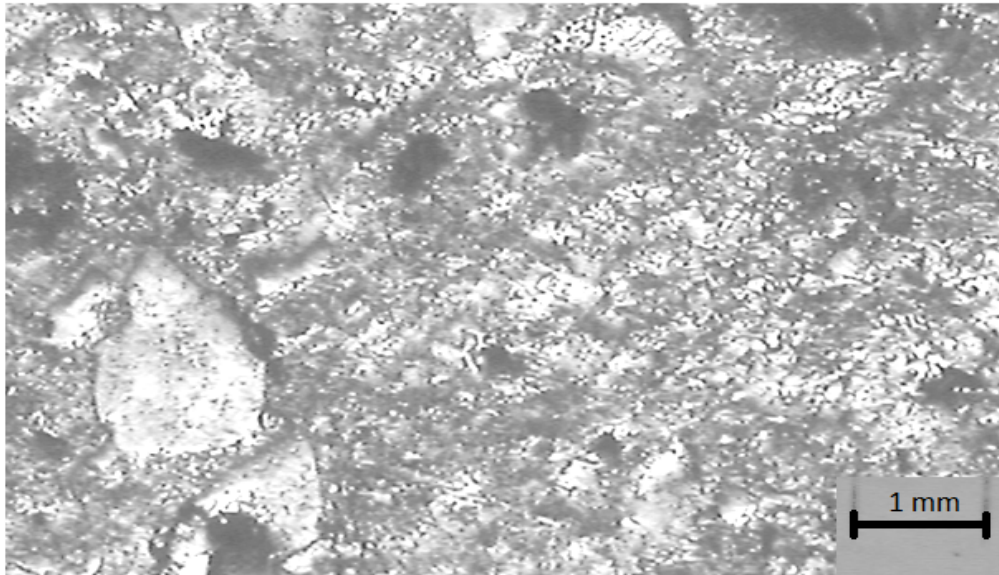


Figure VIII.15 : La microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C pendant 30 min avec P= 30 KN.

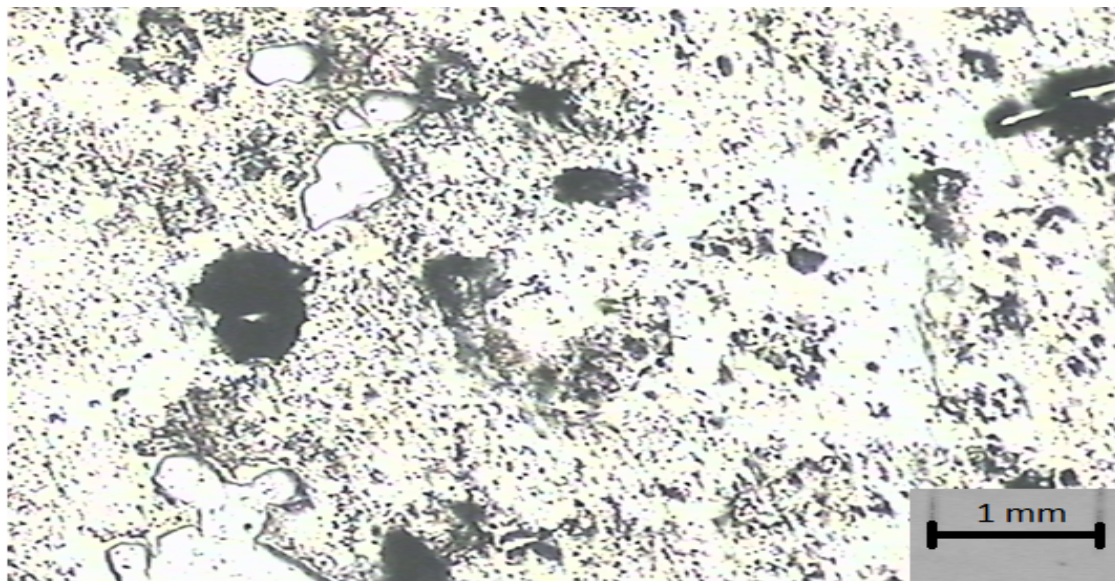


Figure VIII.16 : La microstructure des comprimés frittés à 1000°C pendant 30 min avec P= 120 KN.

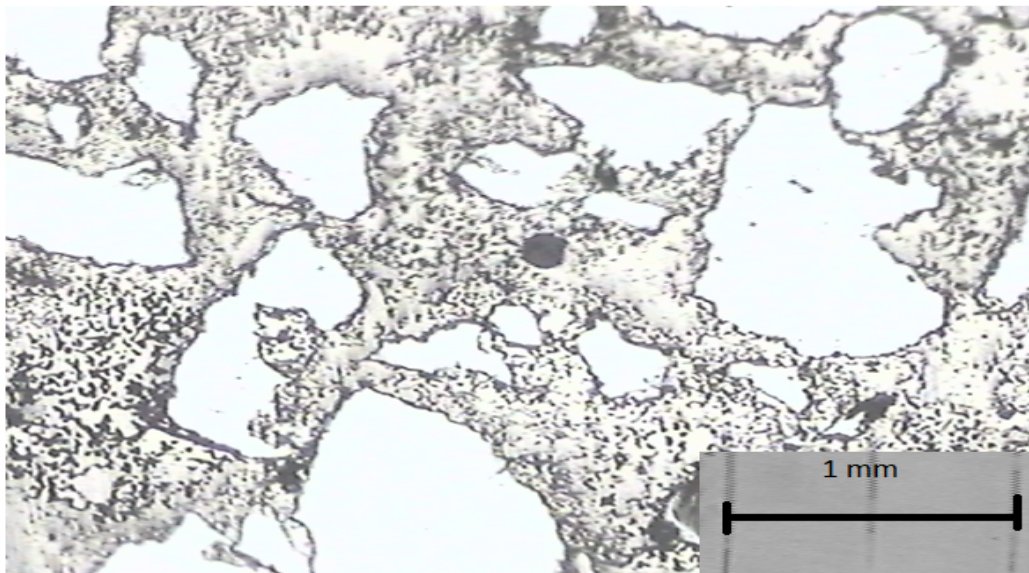


Figure VIII.17 : Microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C pendant 240 min avec P= 30KN.

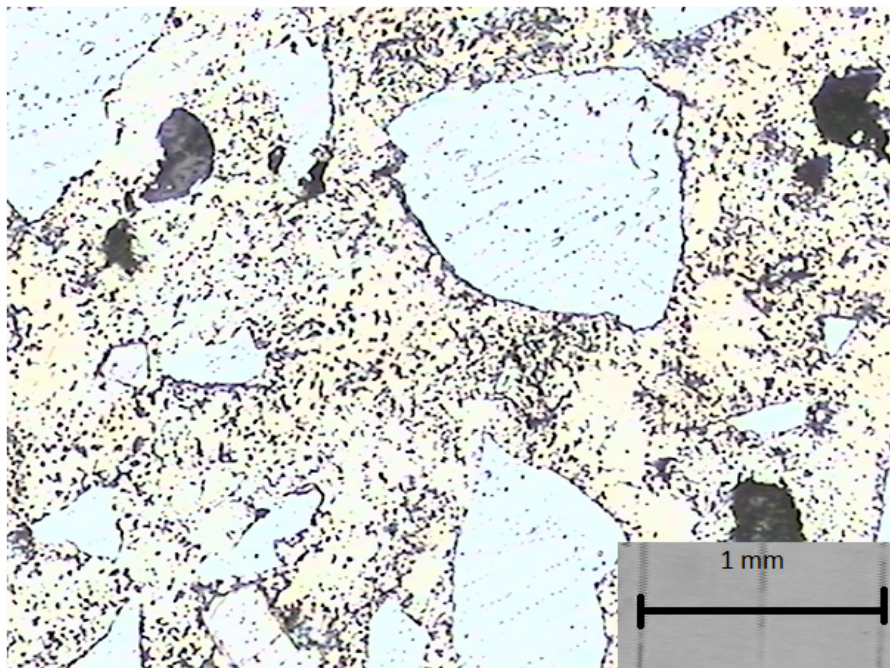


Figure VIII .18 : Microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C pendant 240 min avec P=120 KN.

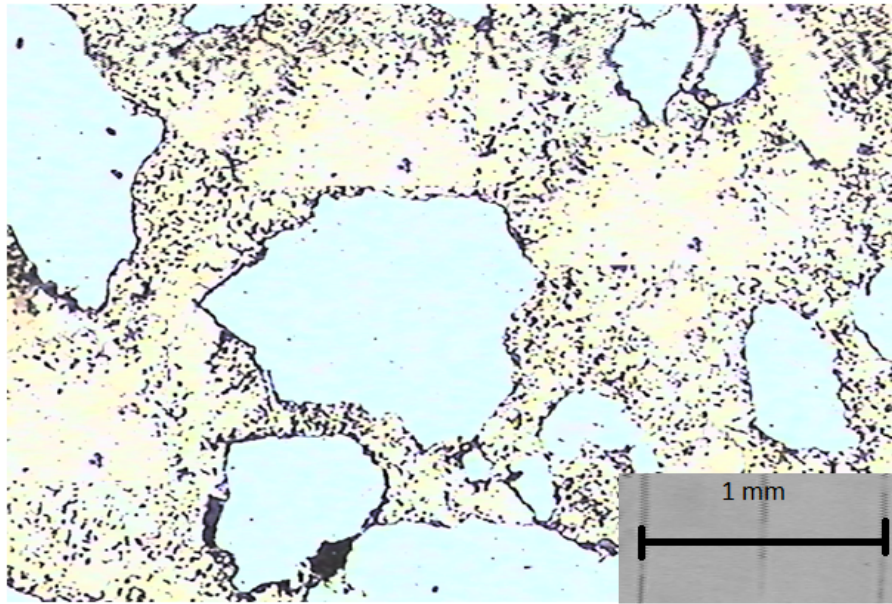


Figure VIII.19 : Microstructure d'un échantillon fritté à 1000°C pendant 240 min avec $P=140$ KN.

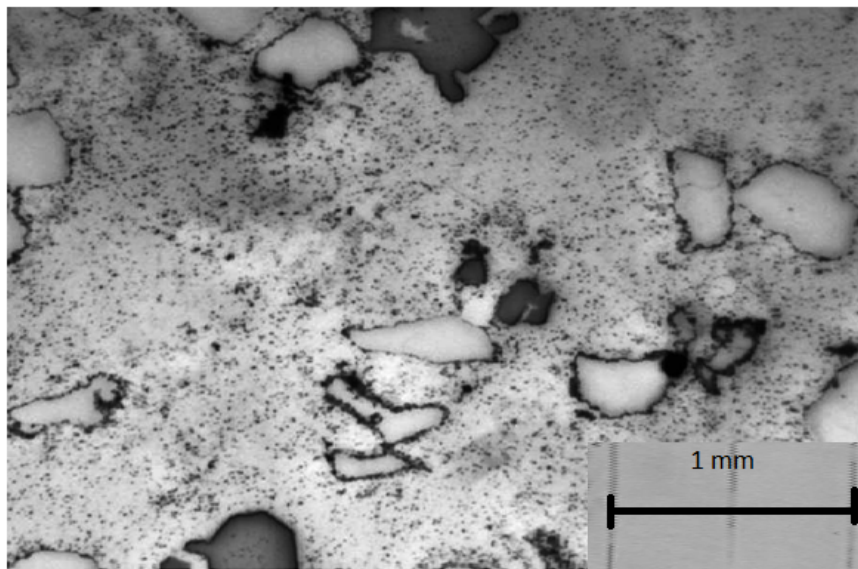


Figure VIII.20: Microstructure d'un comprimé fritté à 1000°C pendant 600 min avec $P=30$ KN.

VIII.5. La dureté

VIII.5.1. Influence de la teneur de tungstène, la teneur en chrome, la pression et le temps de frittage sur la dureté

1. Alliage Co – W

Le tableau ci dessous présente les valeurs mesurées de la dureté en fonction de la teneur en W et de la pression de compactage.

Tableau VIII. 15: Influence de la pression et de la teneur en W sur la dureté.

La pression	% W	Dureté (Hv)
30	1	183
	2	195
	4	234,9
	8	299,6
	16	456
60	1	201
	2	254,3
	4	301
	8	465
	16	506,3
120	1	245
	2	299,9
	4	403,2
	8	543,8
	16	678
140	1	299
	2	317
	4	433,5
	8	656
	16	743

Les résultats de tableau VIII.15 sont utilisés pour tracer la courbe (figure VIII.21) qui montre l'évolution de la dureté en fonction de la pression et de la teneur en W.

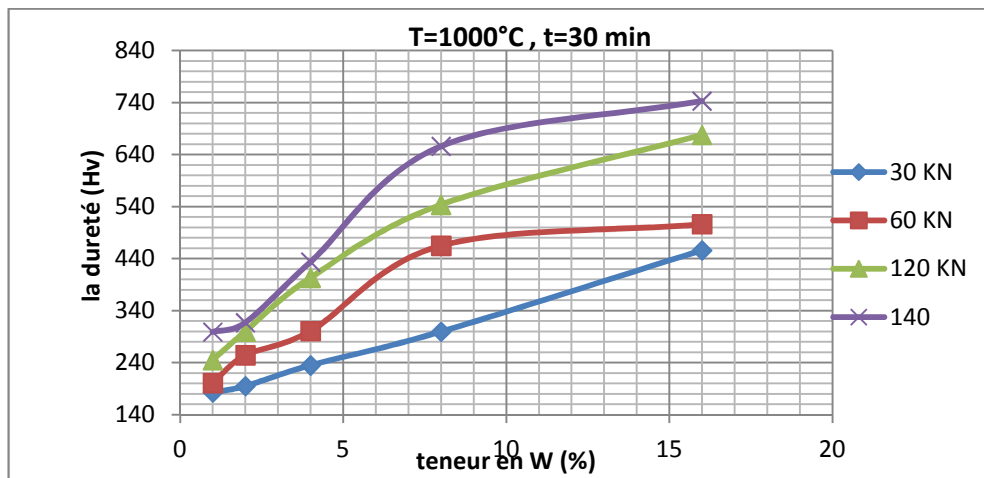


Figure VIII.21 : Évolution de la dureté en fonction de la pression de compactage et de la teneur en W.

2. Alliage Co – Cr

Après la mesure de la dureté, les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau VIII. 16: Influence de chrome sur la dureté de la matrice de l’alliage Co-Cr

Pression (KN)	%Cr	dureté (Hv)
30	1	173
	2	226
	4	286
	8	338
	16	391
60	1	179,3
	2	283
	4	438
	8	498
	16	504
120	1	182
	2	287
	4	400,7
	8	496,4
	16	524,2
140	1	290
	2	395,5
	4	408
	8	523
	16	645,8

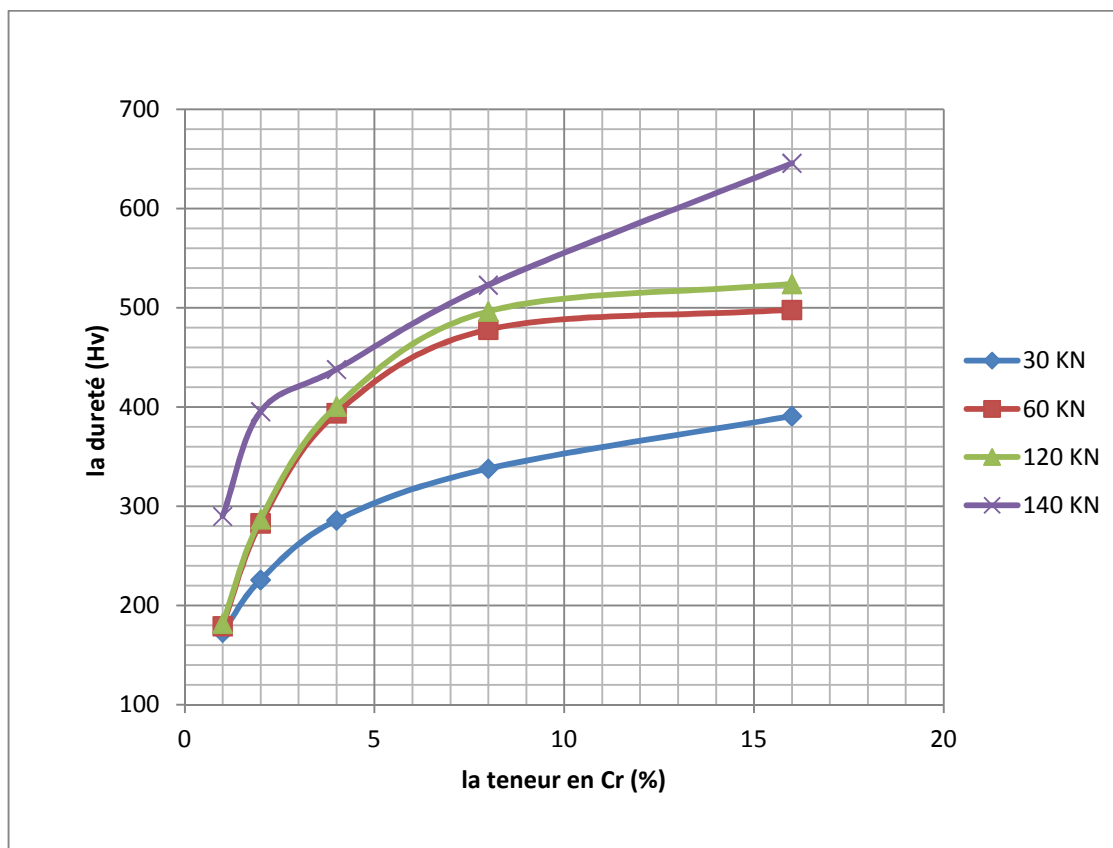


Figure VIII.22: Evolution de la dureté en fonction de la pression de compactage et de la teneur en Cr.

3. alliage 66% Co- 28% Cr- 6%W

Tableau VIII. 17: Evolution de la dureté en fonction du temps de frittage et de la pression de compactage.

Pression (KN)	Temps (min)	Dureté Hv
30	30	203,8
	60	211
	120	229
	240	298,2
	600	443,9
60	30	218
	60	267
	120	331
	240	435
	600	558,7
120	30	230
	60	337
	120	443
	240	549
	600	605,3
140	30	247
	60	350
	120	476,5
	240	648
	600	730,5

Les résultats du tableau précédent sont représentés par les courbes ci-dessous (figure VIII.23)

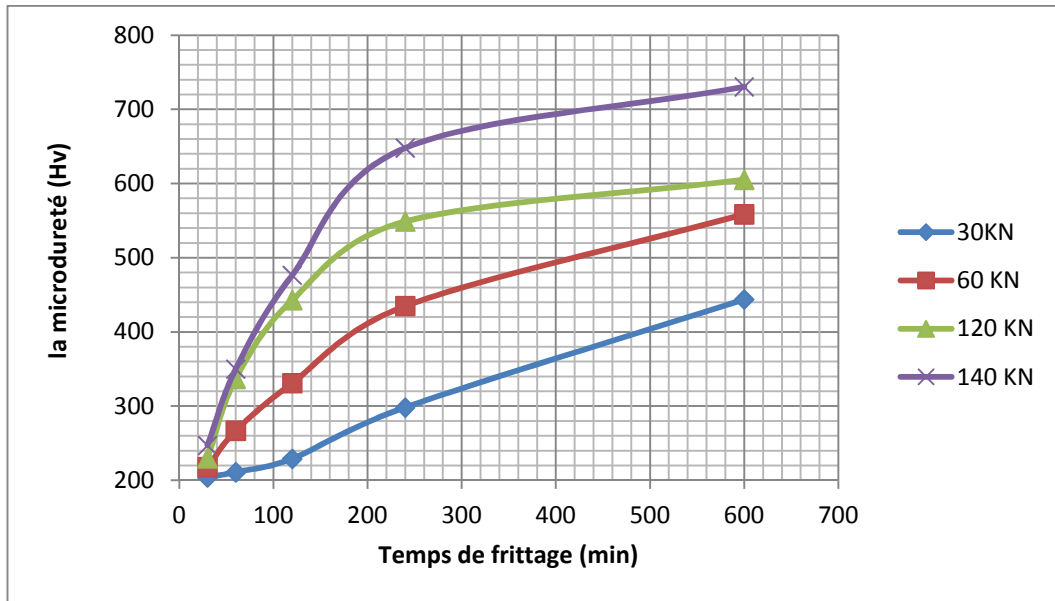


Figure VIII.23: Evolution de la dureté en fonction de la pression de compactage et du temps de frittage.

a- Influence de la pression

D'après les courbes ci-dessus la dureté des échantillons augmente au fur et à mesure que l'on augmente la pression de compactage, d'après les résultats précédents concernant l'effet de la pression de compactage sur la densité à vert et sur la densité après frittage, on constate que plus la pression de compactage est grande plus l'échantillon obtenu est plus dense donc plus dur.

b- Influence de la teneur en tungstène

Les résultats ci-dessus montrent que la dureté des échantillons augmente avec la teneur en tungstène.

D'après les résultats précédents concernant l'effet de la teneur en tungstène sur la densité après frittage, on constate que le matériau le plus dense serait le plus dur. Plus la teneur en tungstène est grande plus la quantité de tungstène diffusé dans la matrice est grande aussi et comme la dureté du tungstène est grande alors la diffusion de ce dernier dans la matrice de cobalt donne des phases assez dures

c- Influence de la teneur en chrome

Le chrome a la même influence que le tungstène, la seule différence est que les échantillons dont la teneur en w est élevée sont plus durs que les échantillons contenant que du Cr, cela est due à la dureté du W qui est plus élevée que celle du Cr

d- Influence du temps de frittage

D'après les courbes ci-dessus on remarque que la dureté augmente avec le temps de frittage car la diffusion dépend du temps car les particules de poudres se soudent entre elles en donnant des phases assez dures.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion

D'après les résultats de la partie expérimentale on peut conclure que :

- L'augmentation de la pression de compactage entraîne une augmentation de la densité verte, donc la densité théorique, car plus la densité verte augmente plus le taux de porosité diminue et le mécanisme de densification augmente.
- Dans notre cas l'augmentation de la pression de compactage de plus de 60KN, peut engendrer une meilleure densification.
- L'addition de Chrome et de tungstène a un effet positif sur la densification, ce comportement est tout à fait normal car l'augmentation des teneurs en Cr et en W entraîne une augmentation du potentiel chimique (hétérogénéité chimique) qui influence sur le mécanisme de diffusion.
- Le temps influence également sur la densification pendant le frittage. Plus on augmente le temps, plus la densification s'améliore, car le facteur temps influence sur la quantité de matière transportée pour fermer les pores.
- La dureté des comprimés dépend de la teneur en Chrome et en tungstène, elle augmente au fur et à mesure avec l'augmentation de la teneur en Cr et en W à cause de la grande dureté de ces deux métaux, elle augmente aussi parallèlement avec l'augmentation de la densité verte et le temps de frittage à cause de l'augmentation de la densité des comprimés.

Propositions pour travaux ultérieurs

A fin de bien terminer ce que nous avons commencé, nous proposons de faire :

- Varier la température dans le but d'étudier l'influence de la température sur le processus de densification.
- Une analyse par rayons X pour déterminer la composition chimique des nouvelles phases obtenus de la diffusion des particules de chrome et de tungstène.
- Une analyse par le microscope électronique à balayage pour étudier le processus de densification.
- Etudier le comportement de cet alliage dans un milieu biologique a fin de déterminer sa compatibilité avec le corps humain.

Annexe

Tableau.1 : résultats obtenus après frittage de l'alliage Co – Cr.

nuance	T(°C)	masse (g)	t(sec)	D0 (mm)	H0 (mm)	V0 (mm ³)	dv(g/cm ³)=C/C0	D1	H1	V1	d (g/cm ³)	retrait [®]	pression(KN)
Co-1%Cr	1000	1,952	1840	10,69	4,02	360,621089	5,41288366	10,82	4,22	387,825739	5,03318837	-7,54383245	30
Co-2%Cr	1000	2,001	1840	10,69	4,05	363,312291	5,50765842	10,73	4,18	377,785585	5,29665525	-3,98370609	30
Co-4%Cr	1000	2,002	1840	10,7	4,04	363,093586	5,51373001	10,88	4,21	391,209636	5,11746086	-7,74347191	30
Co-8%Cr	1000	1,944	1840	10,71	4,01	361,071301	5,38397816	10,85	4,12	380,73811	5,10587186	-5,44679354	30
Co-16%Cr	1000	1,987	1840	10,69	4,02	360,621089	5,50993844	10,79	4,25	388,419504	5,11559779	-7,70859379	30

Tableau.2 : résultats obtenus après frittage de l'alliage Co – W.

nuance	T(°C)	masse(g)	t(sec)	D0(mm)	H0 (mm)	V0 (mm ³)	dv(g/cm ³)	D1	H1	V1	d (g/cm ³)	R(%)	P(KN)
Co-1%W	1000	2,008	1840	10,81	4,05	371,514756	5,40489972	10,89	4,32	402,15953	4,99291929	-8,25129359	30
Co-2%W	1000	1,989	1840	10,74	4,03	364,9079	5,45069043	10,9	4,42	412,235057	4,82491716	-12,959517	30
Co-4%W	1000	1,994	1840	10,82	3,99	366,688318	5,43786072	10,95	4,3	404,730839	4,92673047	-10,3745341	30
Co-8%W	1000	2,007	1840	10,84	4,1	378,191774	5,30683145	10,86	4,25	393,475991	5,10069241	-4,04139327	30
Co-16%W	1000	2,108	1840	10,78	4,12	375,841207	5,60875167	10,89	4,36	405,893321	5,19348284	-7,99595042	30

Tableau .3 : résultats obtenus après frittage de l'alliage Co – Cr – W (P= 30 kN)

	masse(g)	T(°C)	t(min)	D0(cm)	H0(cm)	V0(cm ³)	dv(g/cm ³)	D1(cm)	H1(cm)	V1(cm ³)	d(g/cm ³)	R(%)	l
1	2,01	1000	30	10,8	4,04	359,912096	5,43372337	10,58	4,01	352,358997	5,70440948	4,74520824	
2	2,005	1000	60	10,83	4,07	374,732171	5,35048804	10,52	4,02	349,242581	5,74099525	6,80208205	
3	2,007	1000	120	10,81	4,03	359,680115	5,429018	10,48	3,95	340,556613	5,89329329	7,87802783	
4	2,002	1000	240	10,78	4,09	373,104499	5,36578895	10,46	3,89	334,104732	5,99213302	10,4527732	
5	2,013	1000	600	10,82	4,02	359,445373	5,44870811	10,41	3,78	321,560663	6,26009407	12,9612422	
						moy dv :	5,40554529	10,49	3,93	339,564717	5,91818502	8,56786571	

Tableau.4 : Résultats obtenus après frittage de l'alliage Co – Cr – W (P=60 KN).

m	T	t	DO	HO	VO	dv	D1	H1	V1	d	R	
6	2,001	1000	30	10,75	3,72	337,465613	5,92949304	10,44	3,63	310,582713	6,44272819	7,96611525
7	1,998	1000	60	10,72	3,722	335,765134	5,95058808	10,41	3,6	306,248251	6,5241189	8,79033152
8	2,005	1000	120	10,7	3,782	339,905926	5,89869092	10,41	3,59	305,397561	6,56521288	10,1523282
9	2,002	1000	240	10,73	3,788	342,356889	5,84769889	10,41	3,48	296,039976	6,76260021	13,5288393
10	2,005	1000	600	10,71	3,801	342,252373	5,8582501	10,39	3,4	288,124155	6,95880565	15,8152397
						moy dv :	5,89694421	10,412	3,54	301,278531	6,65069317	

Tableau .5 : Résultats obtenus après frittage de l'alliage Co – Cr – W (P=120 KN).

m	T	t	DO	HO	VO	dv	D1	H1	V1	d	R	
11	2,002	1000	30	10,48	3,32	286,239988	6,99413108	10,29	3,29	273,461571	7,32095553	4,46423216
12	2,005	1000	60	10,45	3,31	283,746316	7,06617104	10,27	3,29	272,399585	7,36051047	3,99889974
13	1,997	1000	120	10,49	3,34	288,514138	6,9216712	10,25	3,27	269,690184	7,40479304	6,5244762
14	2,023	1000	240	10,47	3,41	293,438706	6,89411437	10,21	3,28	268,407709	7,53704135	8,53023032
15	2,001	1000	600	10,48	3,33	287,102157	6,9696446	10,17	3,21	260,625314	7,6775886	9,22209841
						moy dv :	6,96914646	10,238	3,268	268,916873	7,4601978	

Tableau .6 : Résultats obtenus après frittage de l'alliage Co – Cr – W (P=140 KN)

m	T	t	DO	HO	VO	dv	D1	H1	V1	d	R	
16	2,002	1000	30	10,31	3,21	267,850228	7,4743263	10,28	3,17	262,975414	7,51287896	1,81997721
17	2,002	1000	60	10,31	3,25	271,187925	7,38233459	10,25	3,15	259,793297	7,70612646	4,20174617
18	2,001	1000	120	10,29	3,2	265,980859	7,52309774	10,21	3,11	254,496334	7,86258871	4,31780155
19	1,998	1000	240	10,34	3,21	269,411275	7,41617069	10,17	3,07	249,258478	8,01577551	7,48030947
20	1,997	1000	600	10,33	3,19	267,215092	7,47338029	10,12	3,03	243,597771	8,19794036	8,83831847
						moy dv :	7,45386192	10,206	3,106	254,024259	7,879052	

Références bibliographiques

- [1] **D.Bouvard**, « Métallurgie des poudres », Edition Hermes Science, Paris, 2002.
- [2] **G. Cizeron**, « La Revue de Métallurgie CIT », Science et Génie des Matériaux, Mai 1994 .
- [3] **R.MEYER**, « Poudres Métalliques, Techniques de l'ingénieur », Fasc. M862, 2003.
- [4] **M. Senna, H. Kuno**,« Polymorphic Transformation of PbO by Isothermal Wet Ball-Milling», **J. Am. Cerwn.Soc, Vol 54 (No.5), (May 1971).**
- [5] **G. Y. Chin**, « Advances in Powder Technology», American Society for metals, (1981).
- [6] **C.Chaussin; G.Helly**, « Elaboration des métaux », Ed dunod, Tome 2, 1984.
- [7] **A.J.Yule, J.J.John**, « Atomization of Metals for Powder Production and Spary Deposition », Oxford University Press, 1994.
- [8] **R. Kieffer; W. Hotop**,« Fer et Acier Frittés», Ed dunod, 1959.
- [9] **G. Cizeron**, «Le frittage sous aspect physico-chimique», Institut de céramique, 1968.
- [10] **R. W. Germain**, «Powder Metal Science», 1984.
- [11] **G.C Kuchzunski**, «mechanism of densification during sintering of metallic particles», Trans.AIME, 1949.
- [12] **M. DESCEMOND**, « Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde.
Application à l alumine et à la zircone frittée », Thèse : Institut National des Mines de Saint Etienne , (1991).
- [13] Metals Hand Book, Ed 9, Vol. 7.
- [14] **A. Kasser**, « Cours de Métallurgie des Poudres », 2012.
- [15] **M. NATOURI**, « optimisation des paramètres d'atomisation des alliages métalliques » EMP , 2009.
- [16] **R. M. Germain**, « Powder Metallurgy sciences », Second Edition, MPIF, Princeton, USA, 1994.
- [17] **F.V. lenel**, « powder metallurgy : principales and applications »,1980.

- [18] **G.S. Upadhyaya** , « powder metallurgy technology», 2002.
- [19] **R. OURAHMOUNE**, « Elaboration et Caractérisation d'une Poudre d'Acier obtenue par Broyage Mécanique des Copeaux d'Usinage », Mémoire de Magistère, ENP, 2004.
- [20] **S.DJERAF** , « compactage et frottage d'une poudre d'aluminium obtenue par broyage mecanique » , PFE , ENP, 2005 .
- [21] **S.INGRACHEN**, «Elaboration d un biomatériau (Co, Cr, W) par métallurgies des poudres et traitement de surface par plasma ionique », mémoire de magister ENP ,2007 .
- [22] **M. VU. BALSHIN**. «Theory of compacting», vestnik metalloprom, vol.18, (1958).
- [23] **R. W. HECKEL**, «An analysis of powder compaction phenomena», Trans Aime, vol. 221, 1961.
- [24] **T. Alain**, « Particle size measurement, vol 1: powder sampling and particle size measurement », 5ème edition, Chapman and Hall, USA, 1997.
- [25] **ANDRE VO VAN**, « Modélisation numérique et expérimentale du procédé de frittage en métallurgie des poudres », Mémoire de maitrise, Université Laval, Québec, 1998.
- [26] **Pichet. G**, 'caractérisation et optimisation de l'atmosphère de frittage pour le système fer-cuivre-carbone'', Mémoire de maitrise, Université Laval, Québec, (1996).
- [27] Biomaterials Science: An introduction to Materials in Medicine. (B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen & J.E. Lemons eds .) Academic Press, San Diego 1996.
- [28] **I. ROÏTT** Immunologie N° 60227. Nov. Médecine-Science, Paris. 1985.
- [29] **J-F BACH, P. LESAVRE** Immunologie Flammarion Médecine-Science, Paris, 1993.
- [30] **J. LEVESQUE, D. MONTOVANI**, « Principales qualités des biomatériaux métalliques: résistance à la corrosion », Le médecin de Québec, Vol. 38, N°8, août 2003.
- [31] **BARRALIS J, MAEDER G**, Précis de Métallurgie–AFNOR/NATHAN, 2005.
- [32] **POKORNY. J, POKORNY. A**, Techniques de L'Ingénieur, M30, 2000.
- [33] **Rainer Schmidt**, « comportement des matériaux dans les milieux biologiques : applications en médecine et biotechnologie, traité des matériaux », presses polytechniques et universitaires Romandes, 2006.
- [34] **F.ATMANI**, « Comportement électrochimique d'un dépôt PVD du titane sur l'acier inoxydable austénitique AISI 316L, en milieu physiologique simulé », mémoire de magister, ENP, 2005.

[35] **H.HACHEMI**, « Etude de l'influence du milieu sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable AISI 316L », PFE, ENP, 2009.

[36] **Rafael Nunes et al**, «Metal hand book», Ed 9, vol 2.

[37] **Fathi Habashi**, «handbook of metallurgy extractive», 1997.

[38] **PAUL PASCAL**, « nouveaux traités de chimie minérale », tome XVII ,1959.

[39] **HENRI Pastor**, « propriétés du tungstène et de ses alliages », techniques de l'ingénieur, M570.

[40] **PAUL PASCAL**, « nouveaux traités de chimie minérale », tome XIV, 1959.

[41] **Gwenaél TEXIER** , « élaboration et caractérisation micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicales », Institut Nationale des Sciences Appliquées de Rennes ,2005.

[42] **Y.HOUST** ; « classification et pressage »

[43] **Merie KERMARREC**, « metal injection molding »,France , Mai 2003 .