

République Algérienne Démocratique et Populaire.  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.



## MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté à  
L'Ecole Nationale Polytechnique  
Département de Métallurgie

Pour obtenir le titre de  
*Mémoire de Magister en Métallurgie*

Etudié par : **INGRACHEN Sofiane**  
Ingénieur d'état en Métallurgie

Thème

***Elaboration d'un biomatériau (Co, Cr, W)  
par métallurgie des poudres et traitement de  
surface par plasma ionique.***

<b>Djeghlal Mohamed Elamine:</b>	<b>Président;</b>	<b>MC (ENP)</b>
<b>Chitroub Mohamed:</b>	<b>Examineur;</b>	<b>MC (ENP)</b>
<b>Daimellah Abderrahmane:</b>	<b>Examineur;</b>	<b>CC (ENP)</b>
<b>Kechoud Nadia:</b>	<b>Examinatrice;</b>	<b>CC (ENP)</b>
<b>Kasser Abdelmadjid:</b>	<b>Promoteur;</b>	<b>CC (ENP)</b>
<b>Demri Boualem:</b>	<b>Co-promoteur;</b>	<b>MC (ENP)</b>

2006-2007

10, Avenue Hassen Badi, BP N° 83 EI-Harrach, Alger, Algerier.

# *Remerciements*

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer mes sincères remerciements à monsieur KASSER Abdelmadjid et monsieur DEMRI Boualem d'avoir dirigé et suivi tous mes travaux de recherche.

Je remercie également monsieur DJEGHLAL Mohamed Elamine, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens à remercier les membres de jury qui me font l'honneur de juger ma thèse de magister.

J'exprime mes profondes Reconnaissances à Madame BELAROUSSI du **Centre de Développement des Technologies avancées d'Alger (CDTA)**, pour sa grande disponibilité.

# Dédicaces

*Je tiens à dédier ce modeste travail à tous ceux avec qui je partage même un grain de joie et d'amitié particulièrement :*

*A mes très chers parents Que dieu les garde pour moi.*

*A mes frères et mes sœurs*

*A mes amis Tagounit, Naimi, Tazi, Chergui, Kenza, Nabila, Fatiha, Fella, Mahdi, Nassima, Fairouz, Zohier, Adel, Abdou ..... Et à tous mes amis que je ne peux pas citer*

## ملخص ملخص

الهدف من هذه العمل هو إجراء بيوماتريال يحتوي على الكوبالت (Co) والكروم (Cr) و التنغستن (W) بطريقة ميتالورجيا المساحيق) عن طريق تصليب أحادي المحور ثم القلي تحت درجة حرارة 1000 °م لمدة تتراوح من 30 إلى 600 دقيقة). هذا النوع من المواد يستخدم في التطبيقات الطبية لذلك ينبغي تلبية بعض الخصائص السطحية. إن هذه الدراسة تنحصر في تأثير إضافة عنصر التنغستن بنسب كتلية مختلفة 0% و 4% و 8% من الوزن ثم القيام بمعايمة الأقراص المتحصل عليها باستخدام مجهر إلكتروني MEB و التحليل EDX. إضافة عنصر التنغستن إلى غاية 8% من الوزن ساهم بزيادة صلابة الأقراص و تقليص المسامية. بعد وصف العينات تمت المعالجة السطحية بالبلازما أليونييه من أجل تحسين النوعية السطحية و زيادة المقاومة للتآكل و قد أعطت النتائج كل الرضا حيث حصلنا على أقراص ذات كثافة تقارب 98%.

الكلمات المفتاحية : متالورجيا امساحيق, المسامية, الكثافة, الصلابة, المجهر الالكتروني (MEB).

## Résumé

L'objectif de ce travail est de réaliser un biomatériau à base de cobalt, chrome, et tungstène par la métallurgie des poudres (MDP). Après pesées et mélange des poudres pures, des comprimés de forme cylindrique minces ont été produits par compactage axial en matrice rigide. Après frittage, ces comprimés ont subis un traitement de surface par implantation ionique pour améliorer l'état de surface et la résistance à la corrosion des alliages produits.

Pour cela, il est nécessaire que des densités élevées doivent être obtenues durant l'opération de compactage pour atteindre les propriétés désirées. Dans ce but, nous avons réalisé trois types d'alliages : (80%Co, 20%Cr, 0%W), (76%Co, 20%Cr, 4%W) et (72%Co, 20%Cr, 8%W). Les pastilles produites ont été frittées à une température de 1000°C pour des périodes de temps allant de 30 à 600 minutes afin d'augmenter la résistance par diffusion atomique et de réduire le taux de porosité pour améliorer les propriétés mécaniques.

A l'issue du frittage, des densités importantes proches de 98% ont été atteintes. L'analyse métallographique au MEB a révélé l'existence de trois à cinq phases dans les différents alliages produits. Le nombre de phase ainsi que la dureté, augmentent avec le degré d'hétérogénéité (W) de l'alliage.

Après caractérisation des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse EDX, les échantillons ont subis un traitement de surface par plasma ionique, afin d'améliorer leurs états de surfaces ainsi que leurs résistance à la corrosion dans leur milieu naturel de service.

Mots clés : métallurgie des poudres (MDP), porosité, densité, dureté, microscopie électronique à balayage (MEB)

## **Abstract**

The aim of this work is to carry out a biomaterial containing cobalt, chromium and tungsten by powder metallurgy route. This kind of material is used in medical applications; hence it should satisfy some specific properties such as surface quality and resistance to corrosion.

In that purpose, high densities must be obtained during compaction and sintering in order to reach the desired properties. Three types of alloys have been made: (80%Co, 20%Cr, 0%W), (76%Co, 20%Cr, 4%W) and (72%Co, 20%Cr, 4%W). After cold axisymmetric compaction in rigid die, the samples were then sintered at 1000°C at various periods of time starting from 30 minutes to 600 minutes, in order to improve their resistance by atom diffusion between particles, and to reduce their porosity to improve their mechanical properties.

After sintering, significant densities close to 98% have been reached in the majority of samples. The density and hardness are very sensitive to the tungsten content, because the diffusion rate is very high as the material's heterogeneity increases. Once sintered, the specimens were then characterised by scanning electron microscopy and EDX. The results showed the presence of three to five different phases which depend on the tungsten content. After characterization, the samples were then surface treated by ionic plasma in order to improve their surface quality and to increase their resistance to corrosion in their natural medium of service. The results have given all satisfaction.

**Keywords** : powder metallurgy route, porosity, density, hardness, scanning electron microscopy

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Biomatériaux et biocompatibilité**

<b>I.1</b>	Définition.....	3
<b>I.2</b>	Connaissance du site receveur.....	3
<b>I.2.1</b>	Sur le plan chimique.....	3
<b>I.2.2</b>	Sur le plan physique.....	4
<b>I.2.3</b>	Sur le plan dynamique.....	5
<b>I.3</b>	La biocompatibilité.....	5
<b>I.4</b>	Les biomatériaux métalliques.....	6
<b>I.4.1</b>	La biocompatibilité des alliages de titane.....	8
<b>I.4.1.1</b>	Propriétés biologiques du titane.....	8
<b>I.4.1.2</b>	Les différentes caractéristiques du titane et de ses alliages sont.....	9
<b>I.4.2</b>	L'acier inoxydable.....	9
<b>I.4.3</b>	Les alliages de cobalt-chrome.....	10
<b>I.4.3.1</b>	Caractéristiques mécaniques.....	11
<b>I.4.3.2</b>	Alliage à base de cobalt (Cobalt chrome molybdène).....	11

## **Chapitre II : Frittage et compactage des poudres**

<b>II.1</b>	Généralité.....	13
<b>II.2</b>	Compactage.....	14
<b>II.2.1</b>	Introduction.....	14
<b>II.2.2</b>	Phénoménologie.....	14
<b>II.2.3</b>	Mécanismes de compactage.....	14
<b>II.2.3.1</b>	Distribution de la contrainte et de la densité.....	15
<b>II.2.3.2</b>	Relations fondamentales du compactage.....	16
<b>II.2.4</b>	Relation entre les paramètres de compactage.....	18
<b>II.2.4.1</b>	Densité de l'aggloméré en fonction de la pression.....	18
<b>II.2.4.2</b>	Résistance de l'aggloméré en fonction de la densité.....	18
<b>II.2.4.3</b>	Variation de la résistance avec la pression de compactage.....	19
<b>II.2.4.4</b>	Influence des caractéristiques de la poudre .....	19
<b>II.3</b>	Le frittage.....	20
<b>II.3.1</b>	Définitions du frittage.....	20
<b>II.3.2</b>	Définition des grandeurs utilisées pour caractériser le frittage.....	20
<b>II.3.3</b>	Le frittage en phase solide.....	21
<b>II.3.3.1</b>	Aspect thermodynamique.....	21
<b>II.3.3.2</b>	La consolidation.....	22
<b>II.3.3.2.1</b>	Le contact entre les particules.....	22
<b>II.3.3.2.2</b>	Les flux migratoires impliqués dans la consolidation.....	23
<b>II.3.3.2.3</b>	Conséquences de la consolidation.....	23
<b>II.3.3.3</b>	La densification.....	24
<b>II.3.3.3.1</b>	Les flux migratoires impliqués dans la densification.....	24
<b>II.3.3.3.2</b>	Conséquences de la densification.....	24
<b>II.3.3.3.3</b>	Les différents stades de la densification.....	25

## Chapitre III : Traitement par plasma ionique

III.1	Introduction.....	28
III.2	Les bases de l'implantation ionique.....	28
III.3	Interaction des faisceaux d'ions avec la matière.....	29
III.4	Les principaux paramètres.....	30
III.4.1	Les paramètres à régler sur la machine sont.....	30
III.4.2	Les paramètres des surfaces traitées :.....	30
III.5	Mesure de la dose.....	31
III.6	Caractéristiques.....	31
III.7	Application.....	31

## Chapitre IV : Procédure expérimentale

IV.1	Introduction.....	33
IV.2	Objectif du travail.....	33
IV.3	Réalisation des alliages.....	33
IV.3.1	Caractérisation de la poudre.....	33
IV.4	Compactage des poudres.....	34
IV.5	Frittage.....	35
IV.6	Préparation métallographique.....	36
IV.6.1	Traitement de polissage mécanique.....	36
IV.6.2	Etude métallographique.....	36
IV.6.2.1	Observation métallographique.....	36
IV.6.2.2	Mesure de taux de porosité.....	37
IV.6.2.3	Mesure de la taille des pores.....	37
IV.7	Mesure de la dureté.....	37
IV.8	La diffraction des rayons X.....	38
IV.9	Traitement par plasma ionique.....	39
IV.9.1	Dispositif expérimental.....	39
IV.9.2	Principe de fonctionnement.....	39
IV.9.3	Mesure de la dureté.....	40
IV.9.4	Immersion des pastilles dans liquide physiologique.....	40

## Chapitre V : Résultats et discussions

V.1	Introduction.....	41
V.2	Processus de densification.....	41
V.3	Influence du temps de frittage sur la porosité.....	45
V.4	Influence du temps de frittage sur la densité.....	51
V.5	Morphologie des pores.....	52
V.6	Influence du temps de frittage sur la dureté.....	54
V.7	L'identification des différentes plages par l'EDEX.....	56
V.7.1	Identification des échantillons à 0% W.....	57
V.7.2	Identification des échantillons 4% W et à 8% W.....	57
V.8	La diffraction des rayons X.....	59
V.9	Traitement par plasma ionique.....	61
V.9.1	Introduction.....	61
V.9.2	Observation métallographique.....	62
V.9.3	Influence du temps de frittage sur la dureté.....	67

<b>V.9.4</b>	Immersion des pastilles dans une solution.....	69
<b>V.9.5</b>	Avantages et inconvénients de l'implantation ionique en tant que traitement de surface.....	71
<b>Conclusion générale</b> .....		72
ANNEXE A .....		74
ANNEXE B .....		75
ANNEXE C .....		76

## Introduction générale

---

La métallurgie des poudres (MDP) est une technologie qui peut être utilisée, soit pour l'élaboration des poudres pures ou alliées, soit pour la production de nouveaux alliages à partir de poudres pures préalablement pesées aux proportions voulues puis mélangées. En utilisant cette dernière possibilité, nous avons élaboré un biomatériau à partir de poudre pures de tungstène (W), cobalt (Co) et de chrome (Cr). Le principe réside dans la pesée des différents éléments chimiques aux proportions massiques souhaitées, puis mélangée jusqu'à homogénéisation, ensuite mise en forme par compactage à froid suivi d'un frittage contrôlé jusqu'à atteindre une densité proche de la densité théorique. Un des critères majeurs d'utilisation du compactage en matrice rigide, est la bonne qualité d'écoulement des poudres. Cette propriété est incompatible avec les poudres fines à forme irrégulière. Cela impose donc un mélange de poudre de tailles et formes différentes de façon à améliorer cette propriété d'écoulement et d'autres encore comme les densités apparente ou tassée (à froid) qui permettent l'obtention de hautes densités après frittage. Le frittage est par contre facilité par l'emploi de poudres fines à haute surface spécifique, homogènes et ne comportant pas d'agrégats. Ceci est la condition principale d'obtention de pièces denses et à grains fins. Il est par conséquent nécessaire de trouver un compromis pour obtenir à la fois de bonnes conditions d'écoulement de la poudre et de compactage à froid sans altérer l'aptitude au frittage du mélange de poudre. .

Dans la plupart des applications de la MDP, des densités élevées doivent être obtenues durant l'opération de compactage à froid pour atteindre les propriétés désirées. La compression a pour but l'obtention d'un objet de forme et de dimensions déterminées. La seule possibilité permettant de répondre aux conditions nécessaires à une bonne mise en forme et à un bon frittage est d'utiliser une poudre agglomérée composée d'un mélange de particules fines (pour faciliter le frittage), irrégulières (pour faciliter le compactage), sphériques (pour faciliter l'écoulement) et ductiles (pour améliorer la résistance à vert du comprimé). En respectant ces conditions, nous avons élaboré à partir de poudres pures, un alliage dit 'biomatériau' dont les propriétés après frittage sont compatibles avec le milieu biologique humain. Afin d'améliorer l'état de surface des échantillons réalisés par le procédé MDP, un traitement de surface par implantation ionique est réalisé en bombardant la surface

polie de l'alliage fritté par une décharge électrique dans un milieu oxydant. L'oxyde ainsi formé sur la surface du biomatériau est destiné à donner à ce dernier de meilleures propriétés de compatibilité, de résistance à l'usure et à la corrosion lorsqu'il est mis en service dans le milieu physiologique humain. Ce mémoire est composé de trois parties :

- Une partie bibliographique relatant les principes fondamentaux de science des matériaux ainsi que les derniers développements relatifs au sujet traité.
- Une partie expérimentale décrivant la procédure suivie pour atteindre l'objectif assigné, ainsi que l'analyse et la discussion des résultats obtenus.
- Une conclusion générale mettant en valeur les résultats du travail fait ainsi que l'optimisation du procédé dans le sens d'une meilleure corrélation entre les propriétés du biomatériau à l'état libre et de service en milieu biologique.

## Biomatériaux et biocompatibilité

### II.1 Définition :

Selon la définition du consensus de Chester (1991), 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.

Ils se différencient des médicaments en ce sens : qu'ils ne réalisent pas leur objectif thérapeutique principal par un effet chimique à l'intérieur de l'organisme, et n'ont pas besoin d'être métabolisés pour être actifs. Ils doivent ainsi être considérés comme des matériaux avancés, mais avec la dimension supplémentaire de la biocompatibilité, qui leur impose de « réconcilier » des paramètres scientifiques et techniques avec la biologie humaine. [1]

Par ailleurs, 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. [2]. 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...etc) ainsi que diverses substances permettant la formation d'un caillot en cas de blessure (plaquettes, fibrine...).

### III.1 Connaissance du site receveur :

L'étude biologique des biomatériaux consiste, en premier lieu, en l'étude du site receveur sur les plans physique, chimique et biologique en situation statique et dynamique. Il s'en suit une étude de la biocompatibilité et la biofonctionnalité des biomatériaux, afin de déduire les interactions qui peuvent exister entre les implants et les tissus et/ou liquides organiques. [1]

#### II.2.1 Sur le plan chimique :

L'eau représente 45 à 75% du poids du corps. Elle se répartit en un secteur intracellulaire (69,8%) et un autre extracellulaire qui est représenté par le plasma (8,2%) et la substance fondamentale (22%).

L'environnement biologique est essentiellement représenté sur le plan ionique par les ions sodium ( $\text{Na}^+$ , 140 mEq/L) et le chlore ( $\text{Cl}^-$ , 100 mEq/L). Il existe 6 mEq/L d'acides organiques avec un pH à 7,4. La pression partielle d'oxygène est de 90 mm de Hg et celle de gaz carbonique de 40 mm de Hg. Il faut aussi être conscient de la complexité des phénomènes enzymatiques cellulaires faisant appel à des processus d'oxydation, de réduction, d'hydrolyse et de l'importance des ions métalliques dans le déroulement des réactions enzymatiques. L'inflammation, la nécrose, ou l'infection vont modifier, ou perturber ces chaînes de réaction, faire prendre des voies anaérobies et éventuellement modifier le pH.

A l'échelle moléculaire, le corps humain est constamment en évolution. La présence d'enzymes (protéines) dans l'organisme, joue un rôle de catalyseur qui influence la vitesse des réactions biochimiques entre les différents éléments constitutifs (eau, groupement ionique, acides organiques, etc....) [1, 3, 4, 5]

✓ Effet du pH sur les métaux :

L'effet du pH est sensible. Une solution alcaline jusqu'au pH 12 protège les métaux de la corrosion. Un pH acide agit sur la couche d'oxyde qui recouvre le métal. Cette action crée un départ d'oxydes, qui met à nu le métal sous-jacent. Le métal ainsi découvert fait à son tour l'objet d'une oxydation. Ce phénomène initie le phénomène de corrosion. [6]

D'après certains auteurs [7, 8], les anions et les cations formés par l'hydrolyse sous l'effet de la corrosion, signifient que dans le tissu (électrolyte), se produit l'échange de proton  $\text{H}^+$  provoquant ainsi le changement de pH, d'où la dénaturation de la matière organique.

**III.2.1 Sur le plan physique :**

La caractérisation physique du site receveur est particulièrement importante pour les implants ayant un rôle de substitution fonctionnelle. Les composants du site concerné doivent être étudiés d'abord en statique, en analysant sa composition, son organisation spatiale, cellulaire, tissulaire et anatomique. L'étude physique doit tenir compte également du caractère évolutif du système considéré. Il est avantageux d'utiliser un implant réalisé en un matériau dont les performances mécaniques ne sont pas affectées par les variations de pH.

#### IV.2.1 Sur le plan dynamique :

Il est indispensable de connaître certaines caractéristiques mécaniques telles que : la résistance en traction, compression, torsion, flexion, module d'élasticité, limite élastique, résistance à la fatigue, dureté, coefficient de friction, répartition, direction, importance des forces exercées,...etc. Tous ces éléments ne sont pas toujours connus avec une extrême précision et l'affinement des connaissances en biomécanique devrait être générateur d'avancées particulièrement remarquables. Cependant, vouloir substituer des biomatériaux de façon stable à des tissus ayant des capacités remarquables d'adaptation à court et à long terme, constituera encore pour longtemps un très difficile challenge. [1]

#### IV.1 La biocompatibilité :

La biocompatibilité est la faculté de tolérance à la co-existence 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. [9, 10]

L'implant dentaire, comme tout matériel placé dans le corps humain, doit présenter des qualités de compatibilité. La compatibilité est un terme qui est utilisé pour couvrir l'interaction mutuelle entre un implant chirurgical et son hôte. Ce terme est utilisé au sens large pour inclure les réactions du tissu et de ce qui l'entoure dans sa proximité et à distance, ainsi que les effets du corps humain sur l'implant lui-même.

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. [6]

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.

De nombreuses recherches sur les biomatériaux ont donc pour objectif de modifier les caractéristiques de surface de divers biomatériaux, choisis d'abord pour leurs propriétés intrinsèques (mécaniques et physicochimique), afin d'en améliorer la biocompatibilité.

Dans certains cas, on a pu mettre en évidence des corrélations entre les caractéristiques de surface obtenues et les propriétés biologiques d'un matériau traité, comme par exemple son aptitude à immobiliser certaines bactéries. Ainsi, la caractérisation de la surface peut

constituer un outil permettant de prévoir certains éléments de la biocompatibilité d'un biomatériau. [11]

✓ *Les propriétés requises pour une implantation sont donc de plusieurs types :*

- **Physiques** : 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/cm<sup>3</sup> 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 entre l'os et la prothèse d'où une résorption de l'os.
- **Chimiques** : 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. Pour les implants dentaires les conditions sont encore plus sévères puisque le milieu salivaire contient plus de produits soufrés qui le rendent plus corrosif.

Tous ces points doivent être respectés sous peine de devoir remplacer souvent la prothèse ou de constater des réactions qui mettent en danger la santé du patient.

## V.1 **Les biomatériaux métalliques :**

Font partie des biomatériaux, tous les métaux et alliages dont les applications ou les propriétés sont particulièrement adaptées aux exigences de la fonction à remplir. C'est le cas, par exemple, des implants orthopédiques où la résistance joue un grand rôle, ou encore des stimulateurs cardiaques qui nécessitent une bonne conductivité électrique. Le tableau I.1 compare certaines propriétés mécaniques des matériaux par classes.

Tableau I.1 - comparaison des propriétés des matériaux par classe. [1]

Matériaux	module d'élasticité	résistance à la traction	contrainte de rupture	résilience	dureté	résistance à l'environnement biologique
Céramiques	+	±	-	±	+	+
Métaux	±	+	±	+	±	-
Polymères	-	-	+	-	-	±

Légende : + élevée ; ± moyenne ; - faible

Les principaux problèmes mal résolus qui persistent encore avec les métaux et alliages métalliques sont les suivants :

- corrosion électrochimique et durabilité,
- mécanismes de dégradation non électrochimiques incluant les interactions protéine/métal,
- réactions immunitaires,
- adaptation des propriétés mécaniques,
- propriétés de frottements et problèmes de débris. [12]

Les matériaux métalliques peuvent être divisés en deux grandes classes : les métaux purs et les alliages.

Tableau I.2 - matériaux métalliques utilisés dans le corps humain. [13]

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

L'utilisation des métaux nobles comme le Ta, Pd, Pt, Au, Ag, Ir, Nb...etc., et les alliages à base d'or en dentisterie, demeure marginale et tend à disparaître car leurs propriétés ne parviennent pas à masquer le coût de ces matériaux. [14]

Les métaux purs ne sont employés que dans des applications bien précises. L'or, par exemple, est un métal très résistant à la corrosion, mais sa rigidité est faible. Il ne peut donc pas être utilisé pour des applications orthopédiques, où il devrait supporter des contraintes importantes.

Les alliages métalliques couramment utilisés en clinique peuvent être classés en cinq groupes : les aciers inoxydables, les alliages à base de cobalt, les alliages de titane, les alliages à base de platine et les alliages à mémoire de forme (composés intermétalliques).

Les alliages de titane ont la meilleure résistance à la corrosion, suivis des alliages de cobalt-chrome et, finalement, des aciers inoxydables.

Certains matériaux contiennent des éléments qui, s'ils étaient libérés en grande quantité dans l'organisme, pourraient provoquer des réactions inflammatoires et immunologiques non désirables. [1]

#### **I.4.1 La biocompatibilité des alliages de titane :**

##### **I.4.1.3 Propriétés biologiques du titane :**

Le titane est un métal hautement réactif. A l'air ou dans l'eau, se forme spontanément une couche d'oxyde dont l'épaisseur est de quelques centaines d'angström. Paradoxalement, c'est cette grande réactivité qui rend le métal si résistant à l'attaque par les environnements aqueux en effet, ce métal (potentiel : 1.75V) est protégé par une couche d'oxydes de titane qui se forme spontanément et se reforme également très rapidement après lésion de celle-ci.

De ce fait, le titane apparaît aujourd'hui comme le métal le plus résistant à la corrosion, d'autant que la couche de protection peut être renforcée par oxydation anodique. [15]

En réalité, la couche d'oxyde ne se compose pas seulement de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) mais consiste en plusieurs oxydes :  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ . Au cours du temps la couche d'oxyde se renforce. Cette croissance en épaisseur de la couche d'oxyde est considérablement plus marquée dans l'os qu'à l'air.

La biocompatibilité de chaque métal est régie par le degré de corrosion et la toxicité des ions métalliques libérés. Pour le titane, son excellente résistance à la corrosion et le taux

très bas de diffusion des ions métalliques à l'intérieur des tissus, associés à l'apparente absence d'effets biologiques du métal, laissent augurer d'une bonne biocompatibilité. [16]

#### **I.4.1.4 Les différentes caractéristiques du titane et de ses alliages :**

Les différentes caractéristiques du titane et de ses alliages sont :

- Faible masse volumique (4,5 g/cm<sup>3</sup>), soit environ 60 % de celle de l'acier,
- Tenue à la corrosion exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer et l'organisme humain par formation d'une couche naturelle autopassivante et autorégénérante d'oxyde de titane de quelques dizaines d'angströms d'épaisseur,
- Mise en œuvre et transformation à partir des techniques existantes de moulage, mise en forme et d'usinage, bien que nécessitant parfois des précautions particulières,
- Coefficient de dilatation (8.10<sup>-6</sup> m.°K<sup>-1</sup> à 20°C) légèrement inférieur à celui de l'acier et égal à 50 % de celui de l'aluminium,
- Faible conductivité thermique (21.6W/mK), pour l'aluminium (242 W/mK),
- Faible module de Young (100 GPa) assez proche de celui de l'os,
- Absence ou faible caractère allergique au contact de la peau,
- Propriété bactériostatique par exemple sur implant dentaire,
- Biocompatibilité, ce qui permet la réalisation de prothèses de hanche, stimulateurs cardiaques, mâchoires artificielles, etc. [17]

Il est reconnu que le titane pur est très bien toléré par les tissus et n'induit aucun effet toxique, ni réaction inflammatoire. La concentration normale de titane dans les tissus humains est de 0,2 ppm. Autour des implants en titane aucune toxicité n'est observée alors que la concentration locale est supérieure à 2000 ppm. Dans des conditions optimales, le titane permet une très bonne ostéointégration et permet aussi de former une couche de phosphate de calcium à sa surface responsable de l'excellent contact osseux. [1]

#### **I.4.2 L'acier inoxydable :**

La principale forme d'acier inoxydable utilisé en implantologie est le 316L (AISI), 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. [2]

### **I.4.3 Les alliages de cobalt-chrome :**

Les alliages cobalt-chrome font partie des alliages non précieux (alliages NP). Le premier alliage cobalt-chrome, commercialisé dans les années 30 pour l'odontologie, était issu de l'implantologie médicale où il avait déjà fait ses preuves cliniques.

Parallèlement à leur emploi en prothèse adjointe métallique, les alliages cobalt-chrome, par exemple, peuvent s'utiliser en tant qu'alliages couronnes et bridges pour incrustation de céramique. La résine montée sur les alliages cobalt-chrome présente généralement des valeurs de cohésion meilleures que sur des alliages précieux.

D'après certains chirurgiens-dentistes et des prothésistes dentaires, les alliages non précieux n'ont pas une bonne réputation. Mauvaise mise en œuvre, propriétés chimiques et biologiques insuffisantes sont les inconvénients évoqués.

Cette opposition - précieuse et non précieuse - n'est valable que lorsque l'on parle des alliages à haute teneur en or. Par erreur, on attribue leurs propriétés également aux autres alliages précieux (alliages palladium ou argent et alliages semi-précieux). Les alliages non précieux ont ainsi une image négative injustifiée. [15]

Ces matériaux sont commercialisés sous le nom commercial 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 les 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. [13]

En ce qui concerne la biocompatibilité, on peut dire qu'il n'y a guère de différence dans la réaction tissulaire à court et à moyen terme pour les aciers inoxydables, les alliages chrome-cobalt ou les alliages de titane ; ce sont plutôt les conditions dans lesquelles ces métaux sont implantés qui sont importantes et il a été expérimentalement démontré que des implants solides d'acier et d'alliage chrome-cobalt étaient susceptibles d'ostéo-intégration, tout comme le titane, lorsqu'ils étaient implantés avec la même technique sophistiquée. Des différences peuvent apparaître à plus ou moins long terme, avec formation d'une membrane de tissus

mous entre la surface de l'implant et l'os. Celle-ci peut résulter du traumatisme de l'implantation, d'une micro-instabilité de l'implant et/ou de la corrosion de ce dernier. [1]

L'usage du polyéthylène dans des prothèses communes totales a été une source de morbidité et d'échec tôt de dispositif, qui a été intensivement rapporté ces 20 dernières années. Bien que la recherche continue à essayer de réduire l'usage du joint-frottement de polyéthylène, il y a un intérêt remplacé pour l'utilisation des couples de frottement de métal-sur-métal pour des prothèses de hanche. [18]

La réaction est moins intense de tissu autour du métal sur les remplacements de hanche de total en métal comparés au métal sur le polyéthylène (PE) qui peut être expliquée par les différences dans les caractéristiques des particules d'usage en métal. [19]

#### **I.4.3.1 Caractéristiques mécaniques :**

Les principales caractéristiques mécaniques sont :

- une charge de rupture meilleure que l'acier inoxydable, sa limite d'élasticité est très proche de la charge de rupture, ce qui évite tout risque de déformation permanente;
- une résistance en fatigue faible, ce qui a entraîné beaucoup de rupture d'implants fémoraux;
- un module d'élasticité élevé  $E=2000$  MPa, aussi élevé que celui de l'acier inoxydable. Ceci pose un problème pour l'implant fémoral, au niveau de la répartition des contraintes, car l'os cortical a un module d'élasticité très inférieur  $E=25\ 000$  MPa et le méthacrylate de méthyle (PMMA) a un module d'élasticité  $E=3\ 000$  MPa;
- une très grande dureté, supérieure à l'acier inoxydable, ce qui donne à cet alliage de meilleures performances sur le plan de l'usure et du frottement.

#### **I.4.3.2 Alliage à base de cobalt (Cobalt chrome molybdène) :**

Ce type d'alliage est le plus classique des alliages, il a été utilisé en implants par sa bonne résistance à la corrosion qui est due à la formation de chromates à sa surface. Le molybdène lui apporte une bonne résistance à la corrosion en crevasses.

Une concentration hyper oxygénée peut lui être dangereuse, et si la réaction tissulaire au chrome, cobalt, molybdène, à long terme est éliminée, certaines réactions sévères ont été rapportées. Autre problème, un pH bas peut éliminer la couche d'oxyde de chrome à la surface

de l'implant et le libérer dans la substance fondamentale environnante. Cette couche d'oxyde disparaissant, elle révèle de la surface d'alliage à l'oxydation qui peut alors se poursuivre. La corrosion peut également être initiée par l'infection. [6]

Les deux éléments de base des alliages à base de cobalt forment une solution solide contenant jusqu'à 65% de cobalt et 35% de chrome. Le molybdène est ajouté pour produire des grains plus fins, amenant une résistance plus élevée après coulage ou forgeage. [1]

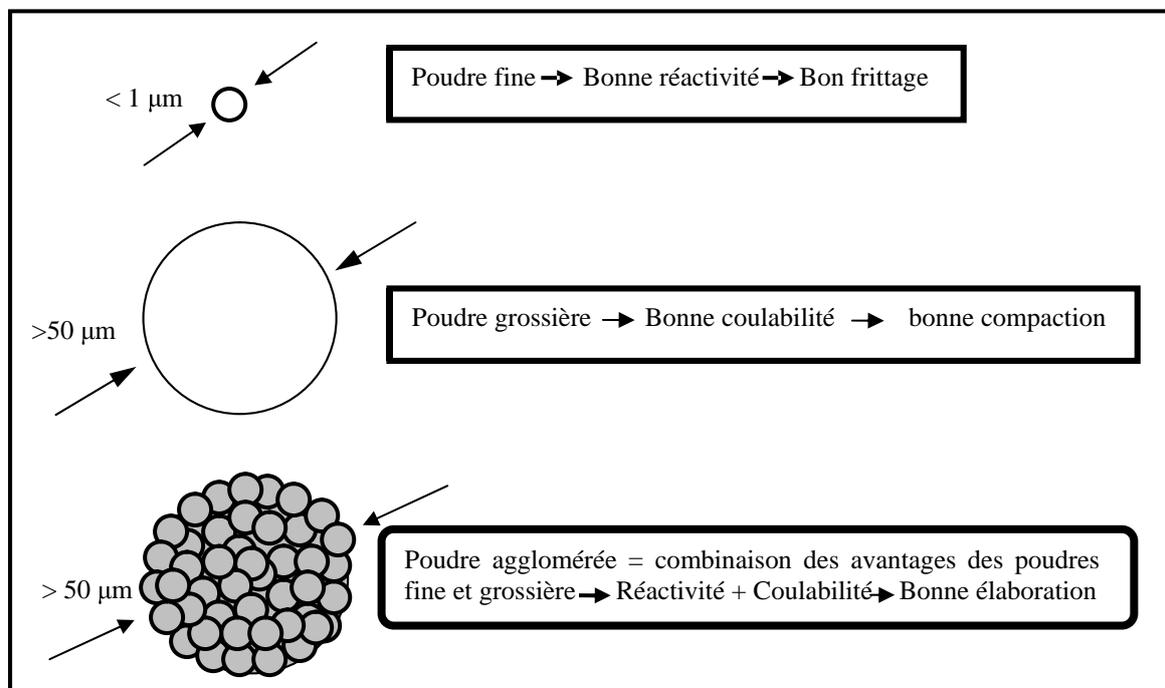
## Frittage et compactage des poudres

### II.3 Généralité :

Les matériaux à grains fins ont toujours des propriétés mécaniques (résistance, dureté...) meilleurs que ceux à grains plus grossiers.

Un des critères majeurs d'utilisation de la compaction en matrice est la bonne qualité d'écoulement des poudres, propriété incompatible avec les poudres fines et imposant par exemple leur granulation. Le frittage est par contre facilité par l'emploi de poudres fines homogènes ne comportant pas d'agréats, ce qui est la condition principale d'obtention de pièces denses et à grains fins. Il est par conséquent nécessaire de trouver un comprimé pour disposer à la fois de bonnes qualités de compactage et de frittage.

La seule possibilité permettant de répondre aux conditions nécessaires à une bonne mise en forme et à un bon frittage est d'utiliser une poudre agglomérée (la figure montre schématiquement les caractéristiques des poudres fines, des poudres grossières et des poudres agglomérés). [20]



Intérêt des poudres agglomérées

## II.4 Compactage :

### II.2.5 Introduction :

Dans la plupart des applications de la MDP, des densités élevées doivent être obtenues durant l'opération de compactage pour atteindre les propriétés désirées. La compression a pour but l'obtention d'un objet de forme et de dimensions déterminées appelées généralement comprimé. [21]

On sait qu'il est possible d'améliorer la compressibilité des poudres qui se comportent mal à la compression, en leurs ajoutant des liants organiques comme la résine artificielle ; l'acétone ; solutions de camphre ou de paraffine dans l'éther. Ces additions se vaporisent la plupart du temps pendant le frittage. [22]

### II.2.6 Phénoménologie :

Une pression externe est utilisée pour donner une certaine forme à la poudre et pour arriver à des densités élevées.

Le stade initial est un stade où l'on observe un réarrangement des particules. Les points de contact se déforment au fur et à mesure que la pression augmente. Finalement les particules subissent une très grande déformation plastique.

Les zones de contact entre les particules deviennent aplaties. Durant la déformation à froid le soudage entre particules contribue à la cohésion du comprimé. [21]

### II.2.7 Mécanismes de compactage :

Durant le compactage, on observe plusieurs phénomènes :

- Un stade initial caractérisé par le réarrangement des particules de poudres dans la colonne de la matrice, obtenu par de faibles pressions. Les grands pores sont éliminés par effondrement des ponts interparticules.
- 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 écoulement rendant difficile la compression ultérieure.

- Le troisième stade s'annonce par la fragmentation des particules sous l'effet de l'écrouissage. Ce stade est atteint aux hautes pressions.

### II.2.3.1 Distribution de la contrainte et de la densité :

Il faut remarquer qu'il existe une grande différence entre la transmission de la pression dans un liquide et dans une colonne de particules de poudres. Si le liquide est soumis à une pression hydrostatique dans une enceinte fermée, la pression est transmise relativement à toutes les surfaces quelque soit la forme du récipient. Par contre, lorsqu'on applique une pression sur une colonne de poudre emprisonnée dans une enceinte, celle-ci évolue principalement dans la direction de la compression.

Dans le cas des poudres métalliques, la distribution de la contrainte et de la densité dépend de la forme du comprimé et du mode de compactage. Plusieurs approches théoriques ont été faites pour trouver la relation mathématique entre la pression appliquée et la densité. Pour de basse pressions ; Balshin [23] a proposé la relation suivante :

$$\boxed{\ln P = A \cdot V + B} \quad (\text{II.2.1})$$

Où

P : est la pression appliquée ;

V : est le volume relatif ;

A et B : sont des constantes.

La relation la plus utilisée est proposée par Heckel [6] et présente la forme suivante :

$$\boxed{P = \frac{1}{K} \left[ \ln \frac{1}{(1-D)} + B \right]} \quad (\text{II.2.2})$$

Où

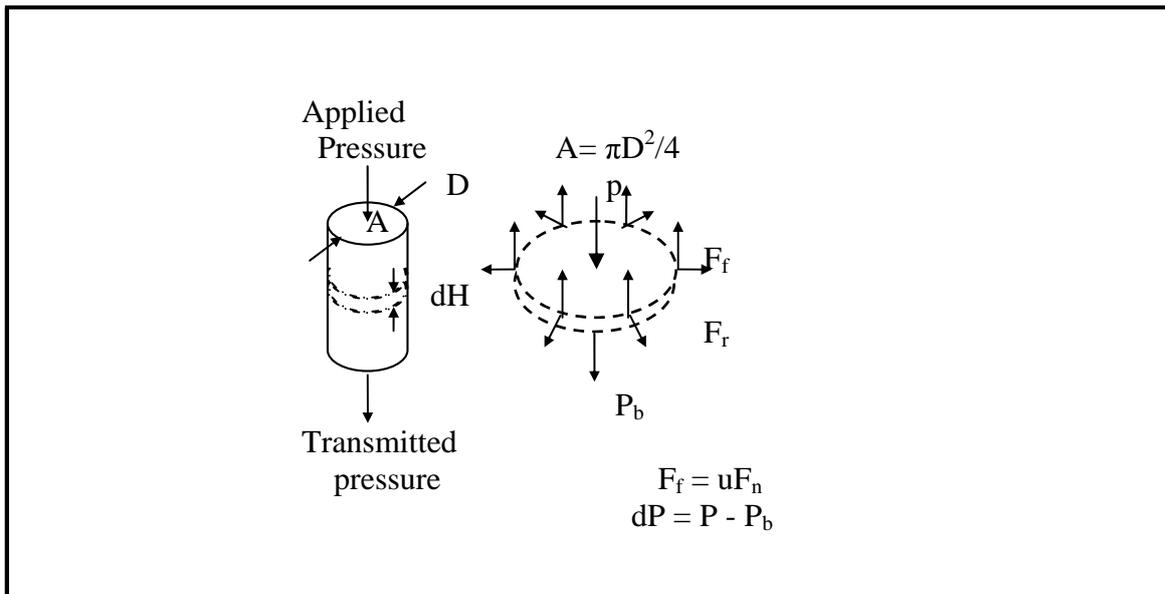
D : est la densité du comprimé ;

P : et la pression appliquée ;

K et B sont des constantes ;

### II.2.3.2 Relations fondamentales du compactage :

Soit un comprimé de forme cylindrique, de diamètre  $d$  et de hauteur  $H$ , soumis à une compression uni axiale. La pression  $P$  est transmise dans le volume par les poinçons tels que montré sur la figure II.1.



**Figure II.1** : compactage uniaxial d'un comprimé cylindrique montrant les forces appliquées pour le calcul de la pression dans l'aggloméré.

Malgré la lubrification, il subsiste toujours des forces de frottement qui donnent lieu à des gradients de pression à travers le comprimé. La force de frottement entre la poudre et la matrice est exprimée par :

$$F_f = f \cdot F_N$$

Où  $f$  est le coefficient de frottement entre la poudre et les parois et  $F_N$  la force normale.

La variation de la pression à travers le compact est donnée par la relation suivante :

$$dP = P - P_b$$

Où

$P$  : est la pression u poinçon mobile.

$P_b$  : est la pression transmise.

A l'équilibre,  $\sum F = 0 \iff A (P - P_b) + f F_N = 0$

Où A est la section du comprimé, telle que :

$$A = \frac{\pi}{4} d^2$$

La force normale étant donnée par :

$$F_N = \pi Z P \cdot d \cdot dH$$

Où Z est le rapport de la contrainte radiale sur la contrainte axiale.

D'où :

$$dP = P - P_b = \frac{F_f}{A} = - \frac{4 f Z P dH}{d}$$

En intégrant pour une hauteur  $u$  sous le poinçon, nous obtenons :

$$P_u = P \exp \left[ - 4 f Z \cdot \frac{u}{d} \right] \quad (\text{II.2.3})$$

Pour une compression unilatérale, la contrainte moyenne de compression est donnée par :

$$\bar{\sigma} = P \left( 1 - 2 f Z \frac{H}{d} \right) \quad (\text{II.2.4})$$

Pour une compression bilatérale :

$$\bar{\sigma} = P \left( 1 - f Z \frac{H}{d} \right) \quad (\text{II.2.5})$$

La densité D est donnée par :

$$\boxed{\phantom{D = \frac{m}{V}}}$$

$$D = -A \frac{\text{aires des parois}}{\text{aire de la section}} + B$$

Où A et B sont des constantes qui dépendent du type de poudre, de la pression et du lubrifiant utilisé.

## II.2.8 Relation entre les paramètres de compactage :

### II.2.4.1 Densité de l'aggloméré en fonction de la pression :

La compression a un effet direct sur le compactage. Selon Heckel, la densité du comprimé augmente avec la pression appliquée, d'après l'équation suivante :

$$\boxed{\text{Ln} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_a} = -KP} \quad (\text{II.2.6})$$

Où

$\varepsilon$  : est la porosité fractionnelle.

$\varepsilon_a$  : est la porosité apparente au début de la compression.

P : est la pression appliquée.

K : est une constante de proportionnalité.

Mais cette équation ne tient pas compte des mécanismes de compression tels que le réarrangement des particules. C'est ainsi qu'elle a été modifiée comme suit [24] :

$$\boxed{\text{Ln} \varepsilon = B - K_1 P - K_2 P^2} \quad (\text{II.2.7})$$

Où

$K_1$  et  $K_2$  sont des constantes caractéristiques des mécanismes de densification.

B est le facteur relatif aux réarrangements.

### II.2.4.2 Résistance de l'aggloméré en fonction de la densité :

Le manque d'uniformité structurale du comprimé favorise la création des pores qui favorisent la formation de fissures et de larges gradients de densité et réduisent des lors, la résistance du comprimé.

La résistance de l'aggloméré varie avec la densité selon [24] :

$$R = C \cdot R_0 \cdot f(D) \quad (\text{II.2.8})$$

Où

C : est une constante

$R_0$  : est la résistance du matériau dense.

f(D) : est une fonction de la densité.

Dans la plupart des cas, nous avons :

$$R = C \cdot R_0 \cdot D^m, \text{ avec } m > 1 \quad (\text{II.2.9})$$

La surface et la qualité du contact des particules déterminent la résistance de l'aggloméré : un grand contact, une rugosité élevée et une taille fine des grains donnent une grande résistance de l'aggloméré.

#### **II.2.4.3 Variation de la résistance avec la pression de compactage :**

Des relations empiriques montrent que pour de faibles pressions, la densité augmente avec la pression comme l'indique l'équation suivante :

$$R = R_0 \cdot P \cdot B$$

Où B est une constante qui dépend du matériau.

Cependant, à haute pression, la ductilité de l'aggloméré est très faible du fait de l'écrouissage, ce qui rend la résistance plus faible.

#### **II.2.4.4 Influence des caractéristiques de la poudre :**

La taille des grains a un effet important sur le frottement interparticules, la taille des pores et l'empilement.

Les poudres grossières et lisses présentent en général, une meilleure densification durant le compactage. Par contre, les poudres fines qui sont caractérisées par un frottement élevé rendent la compression difficile à de hautes densités.

## II.5 Le frittage :

### II.3.4 Définitions du frittage :

On appelle frittage, le processus faisant évoluer par traitement thermique au-dessous de son point de fusion, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante sinon complète de la porosité initiale. Enfin le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré.

Cette définition tient compte : De l'augmentation de la cohésion entre les particules formant le système, du fait de leur soudure les unes aux autres,

- De la densification qui s'opère par élimination progressive de la porosité,
- De la nécessité de fournir de l'énergie thermique au système pour qu'il évolue,
- De la nature éventuellement différente des particules en présence,
- De l'existence possible d'une phase liquide transitoire dispersée au sein d'une phase demeurant solide durant l'ensemble du processus,
- Du fait que les états hors d'équilibre qui peuvent s'instaurer temporairement, ont tendance à être éliminés. [25]

### II.3.5 Définition des grandeurs utilisées pour caractériser le frittage :

*La porosité* : il s'agit du rapport entre le volume de pores ( $V_p$ ) et le volume total de l'échantillon ( $V$ ) :

$$p = V_p / V$$

*La densité relative* : il s'agit du rapport entre le volume de pores ( $V_p$ ) de l'échantillon et le volume réel de l'échantillon  $V$  :

$$\rho = V_{th} / V$$

Ces deux grandeurs sont liées par la relation suivante :

$$p = 1 - \rho$$

*Le retrait relatif linéaire* : pendant la densification, le rapprochement des grains induit une variation de la longueur de l'échantillon. Le retrait relatif linéaire est défini comme étant le rapport entre la variation de longueur ( $\Delta L$ ) et la taille initiale de l'échantillon ( $L_0$ ).

Retrait relatif linéaire :  $\Delta L/L_0$

Durant le frittage, le matériau sera porté à une température inférieure à sa température de fusion. Cependant la fusion de certains constituants ou de phases minoritaires est envisageable. Si de tels processus se produisent, on parlera de *frittage en phase liquide* et dans le cas contraire de *frittage en phase solide*. [27]

### **II.3.6 Le frittage en phase solide :**

La soudure entre les grains résulte de transports de matière, qui sont provoqués par une force motrice : la courbure des interfaces. Elle provoque des contraintes mécaniques et fait naturellement évoluer le système vers une diminution de son énergie libre.

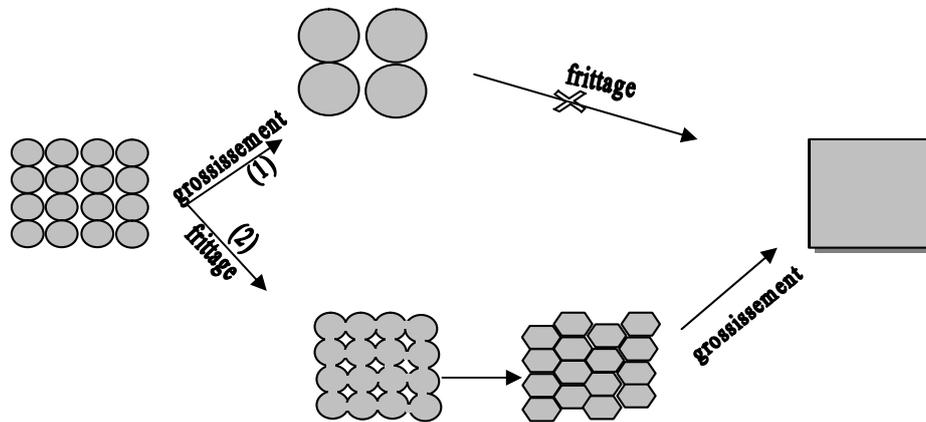
#### **II.3.3.3 Aspect thermodynamique :**

Un système dispersé tend toujours à abaisser son énergie superficielle en évoluant vers un système massif. Pour ce faire, deux options sont envisageables :

- *La croissance des grains (ou mûrissement d'OSWALD)* : le système tend à diminuer l'aire globale des interfaces solide – gaz par la diminution du nombre de grains, ce qui revient à faire croître les grains.
- *Le frittage* : le système tend à diminuer les interfaces solide – gaz, en favorisant les interfaces solide – solide par soudure des grains. Le système dispersé évolue alors vers un système cohérent.

Lorsque l'on va chauffer le matériau, ces deux mécanismes (frittage et croissance des grains) seront à un moment ou un autre en compétition.

Comme le montre la *figure II.2*, la croissance des grains seule, ne permettra pas d'atteindre la densité théorique du matériau, car la vitesse de densification chute très vite quand la taille des grains augmente. Ainsi, pour densifier le matériau, il est indispensable de toujours favoriser le frittage et de repousser la croissance des grains vers les hautes températures.



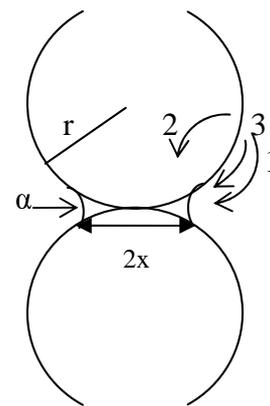
**Figure II.2** - Deux mécanismes concurrents : la croissance des grains et le frittage [27]

### II.3.3.4 La consolidation :

#### II.3.3.2.4 Le contact entre les particules :

Les forces électrostatiques ou les liaisons chimiques à la surface des grains permettent d'établir un contact entre les différentes particules.

La figure II.3 représente schématiquement la zone de contact entre deux grains sphériques de rayon  $r$ . Ce contact entre les deux particules, que l'on appellera *pont* (ou *cou*) peut être schématisé par un tore cylindrique (zone sombre sur la figure), disposant de deux rayons courbure : l'un positif ( $x$ ), qui traduit la mise en compression de la surface extérieure du grain et l'autre négative ( $\alpha$ ) qui caractérise la mise en tension de la surface du pont en contact avec le gaz.



**Figure II.3** - les flux migratoires responsables de la consolidation [28]

### II.3.3.2.5 Les flux migratoires impliqués dans la consolidation :

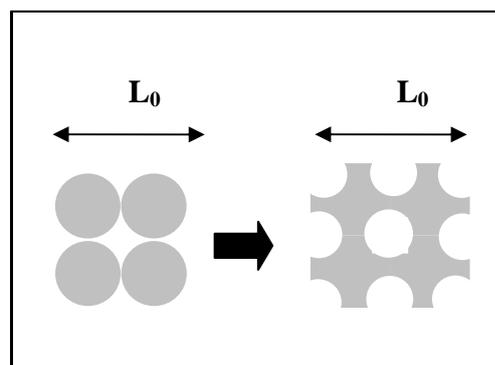
Les gradients de contrainte dans le solide et dans la phase gazeuse vont provoquer une migration de matière vers la surface extérieure du pont qui est en tension et qui, par conséquent, possède la plus faible tension de vapeur (loi de diffusion de FICK).

Dans le cas de la consolidation (ou construction des ponts), la source de matière se trouve à la surface des grains et la diffusion s'opère vers la surface extérieure du pont. Plusieurs chemins de diffusion sont envisageables (cf. *figure II.3*) :

- Le flux migratoire peut se propager par la phase gazeuse "1". Ce mécanisme est appelé processus *d'évaporation condensation ou diffusion gazeuse*.
- Le flux migratoire peut également circuler dans la phase solide. Si le flux se concentre à l'intérieur des grains "2" on parlera de *diffusion volumique* et s'il passe à la surface des grains "3" de *diffusion superficielle*.

Les trois mécanismes "1", "2" et "3", précédemment cités, peuvent coexister. Cependant, il est fréquent que l'un des trois soit prédominant et par conséquent contrôle la consolidation. Aussi, il est admis que les faibles granulométries et les faibles températures sont, d'une manière générale, favorables à la diffusion superficielle "3".

### II.3.3.2.6 Conséquences de la consolidation :



**Figure II.4** - construction des ponts.

Lorsque la matière nécessaire à la construction du pont provient de la surface du pont, comme c'est le cas ici, le pont s'agrandit sans que la distance entre les grains ne change.

Ainsi, la pièce se consolide sans que les dimensions de la pièce évoluent de manière conséquente (*figure II.4*).

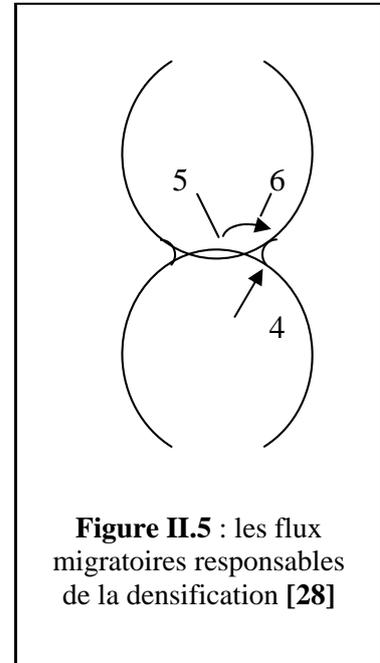
### II.3.3.5 La densification :

#### II.3.3.3.4 Les flux migratoires impliqués dans la densification :

L'étape de consolidation du compact est généralement suivie d'un processus dit de *densification*. La croissance des ponts, fait maintenant intervenir de nouveaux flux migratoires. La matière provient désormais du centre du pont entre les deux grains que l'on appellera désormais joint de grain. Deux chemins de diffusion, venant alimenter la surface du joint de grain, sont considérés : la diffusion aux joints de grains "5" et la diffusion en volume "6" (*figure II.5*).

Généralement, l'un des deux mécanismes est prédominant et contrôle la densification. Cependant des comportements mixtes peuvent être observés.

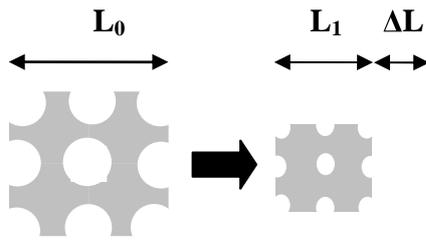
Remarque : pour les matériaux métalliques, la matière peut diffuser depuis les dislocations vers la surface du pont ("4").



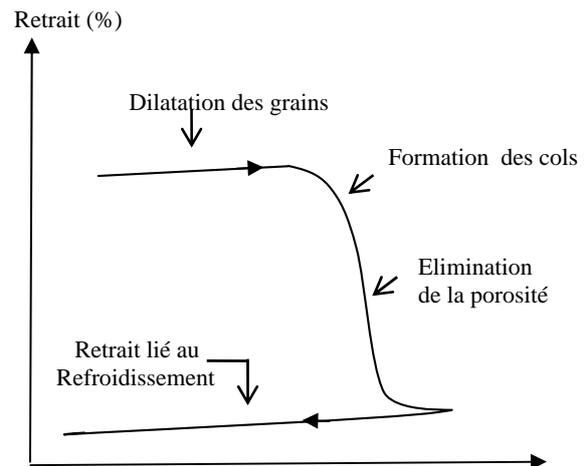
#### II.3.3.3.5 Conséquences de la densification :

Comme la matière provient du centre des joints de grains, la cohésion de la pièce impose un rapprochement des centres des sphères. Un tel rapprochement conduit à l'élimination de la porosité (*figure II.6*) et provoque une diminution du volume de l'échantillon qui aboutit à une augmentation de la densité, accompagnée d'une forte chute de la surface spécifique.

D'un point de vue macroscopique, le rapprochement des grains se traduit par un retrait de l'échantillon ( $\Delta L/L_0$ ) qu'il est possible de suivre par dilatométrie (*figure II.7*). Cette variation de longueur est particulièrement marquée pendant l'étape dite d'élimination de la porosité la (densification).



**Figure II.6** - la densification s'accompagne d'une élimination de la porosité.



**Figure II.7** - Courbe de retrait.

### II.3.3.3.6 Les différents stades de la densification :

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 compact selon deux processus :

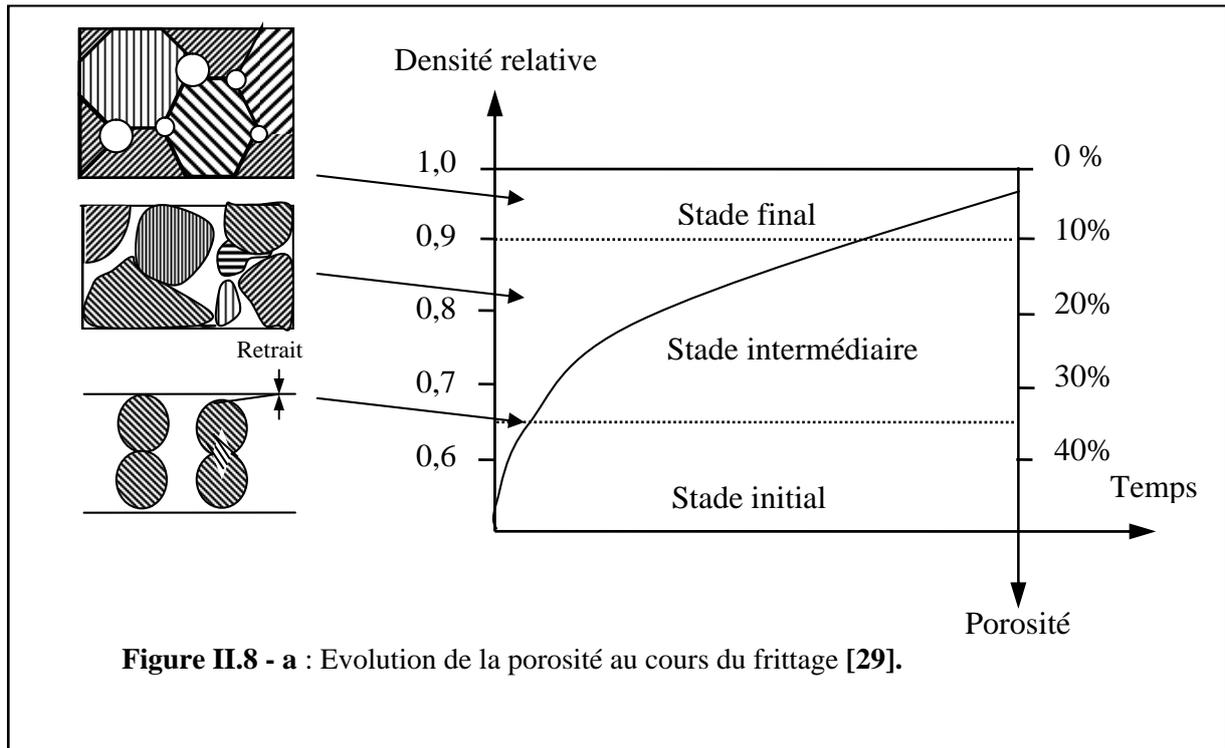
- ✓ La densification : remplacement des interfaces gaz/solide par des interfaces solide/solide d'énergie libre inférieure.
- ✓ La croissance des grains : réduction de l'étendue des joints de grains, c'est-à-dire conversion d'un grand nombre de petites particules en un nombre plus faible de grosses.

La densification va se produire lorsque la relation suivante est vérifiée :

$$\Delta G = \gamma_s \Delta A_s + \gamma_j \Delta A_j < 0 \quad (\text{II.3.1})$$

Avec :

- $\gamma_s$  : l'énergie superficielle de surface des grains.
- $\gamma_j$  : l'énergie superficielle de surface du joint de grain
- $A_s$  et  $A_j$  : leurs aires respectives.



Lorsque la relation (II.3.1) est satisfaite, le mécanisme de croissance des grains va apparaître. Les grains frittés adjacents auront des rayons de courbure différents qui vont déterminer le transport de masse inter particules. Les gros grains ayant une courbure orientée vers l'extérieur, à l'inverse des petits, le transport de masse va se faire depuis les seconds vers les premiers, et les gros grains vont grossir au détriment des plus petits. La cinétique de frittage prédomine jusqu'à une densité de 0,771. Ensuite, la cinétique de grossissement plus lente, est prépondérante. Ceci est basé sur l'observation de vitesses maximales de frittage pour  $d = 0,77$  quelle que soit la vitesse de frittage. [18]

On peut schématiquement distinguer 3 stades pendant la densification. La figure II.8-a représente l'évolution de la densité relative en fonction du temps frittage pour une température constante (frittage isotherme). Et l'évolution de la porosité pendant le frittage.

*Remarque* : une courbe représentant l'évolution de la densité relative en fonction de la température aurait globalement la même allure.

- **Stade 1 – Stade initial :  $0,5 < \rho < 0,65$**

Au début de cette étape, le compact possède déjà une certaine cohésion mécanique due à la formation des ponts pendant la consolidation. La construction des ponts continue jusqu'à une densité voisine de 0,65, mais contrairement au phénomène de consolidation pure, elle s'accompagne d'une densification.

Le compact peut être vu comme un réseau de pores tubulaires ouvert sur l'extérieur.

*Remarque* : les grains peuvent se réarranger en raison des défauts d'empilement du compact initial mais cette réorganisation est faible si aucune phase liquide n'est présente.

- **Stade 2 – Stade intermédiaire :  $0,65 < \rho < 0,9$**

Cette étape, caractérisée par l'élimination de la porosité ouverte, s'accompagne d'une densification très importante : les pores cylindriques ouverts sur l'extérieur, diminuent progressivement de volume et, pour des raisons d'instabilité morphologique locale, se scindent en de nombreux pores sphériques fermés.

- **Stade 3 – Stade final :  $\rho > 0,9$**

Cette dernière étape doit conduire à l'élimination de la porosité fermée ; Si toute la porosité disparaît, on atteint la densité théorique du matériau. [26]

## Traitement par plasma ionique

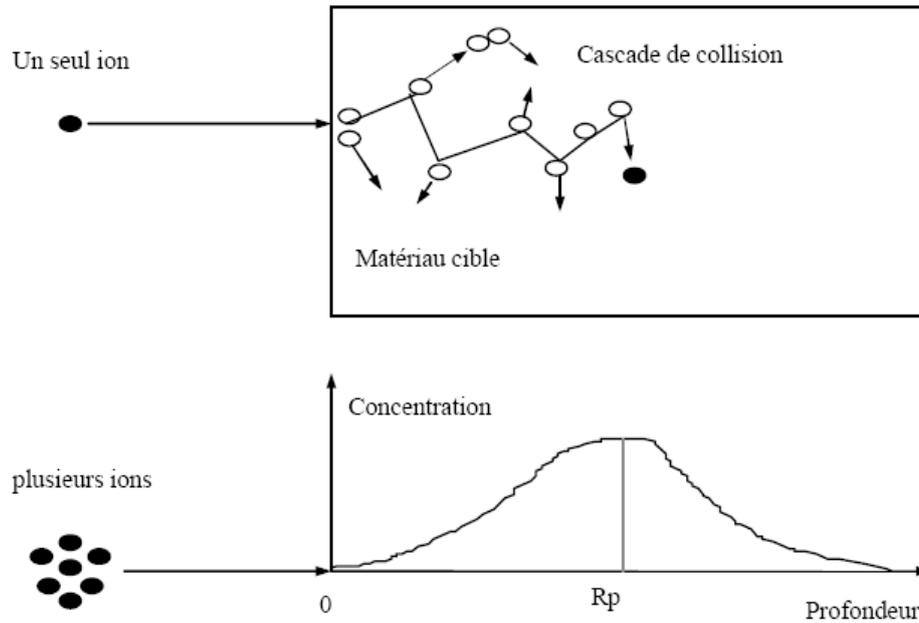
### III.8 Introduction :

L'implantation ionique a vu ses premières applications industrielles au début des années 70, dans le domaine des semi-conducteurs. Elle remplace la diffusion, pour introduire un dopant dans un matériau. Cette application n'a cessé de se développer depuis lors. Ses premières applications industrielles, en tant que traitement de surface, pour améliorer les propriétés tribologiques (usure, frottement, ...), physiques (résistance à la fatigue, ...) ou physicochimiques (résistance à la corrosion, ...) datent d'il y a dix ans environ.

### III.9 Les bases de l'implantation ionique :

Le principe de l'implantation ionique consiste à accélérer des ions par des tensions de quelques kV à quelques centaines de kV et à les faire "percuter" les surfaces à traiter. L'ion, en pénétrant dans le matériau, va perdre son énergie cinétique dans des collisions avec les électrons des atomes (freinage électronique) puis dans des collisions avec les noyaux des atomes (freinage nucléaire). (Voir figure III.1)

Le freinage nucléaire a pour effet de mettre en mouvement les atomes du substrat, entraînant des collisions en chaîne qui désorganisent localement la structure cristalline du solide. La répartition finale des ions étant le résultat d'un processus aléatoire (les collisions de nombreux ions avec les atomes du substrat), elle est bien représentée par une courbe de Gauss, caractérisée par la position  $R_p$  de son maximum et sa demi largeur à mi-hauteur  $\Delta R_p$ . Ces deux paramètres suffisent à caractériser en première approximation la pénétration d'un ion. [30]



**Figure III.1** Principe de l'implantation ionique

### III.10 Interaction des faisceaux d'ions avec la matière :

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à modifier la composition superficielle des matériaux en faisant pénétrer des ions possédant une énergie suffisante. Cette énergie est fournie par accélération dans un champ électrique.

L'implantation ionique utilise des faisceaux d'ions d'énergie pour introduire pratiquement n'importe quel élément dans n'importe quel solide.

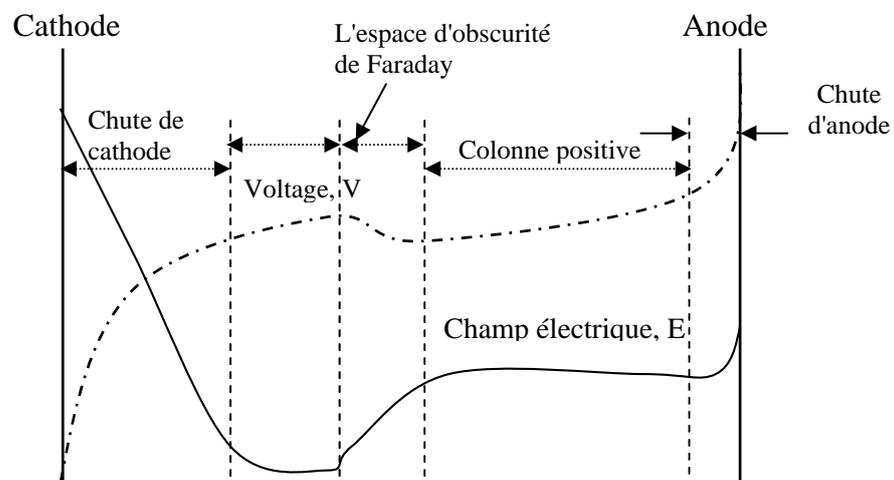
Les ions peuvent traverser la surface en provoquant une succession de collisions avec les atomes du matériau. Sous l'effet de ces collisions, les ions ont une trajectoire en « zigzag » mais à chaque collision les atomes heurtés peuvent reculer et entrer eux-mêmes en collision avec d'autres atomes ; un seul ion d'une centaine de keV peut rencontrer une bonne centaine d'atomes et provoquer, directement ou indirectement, la formation d'un millier de défauts cristallins (*lacunes et interstitiels*).

Par ailleurs, si le faisceau ionique est suffisamment intense, des atomes superficiels seront éjectés, c'est le phénomène de pulvérisation. Le taux de pulvérisation,  $Y_p$ , peut être voisin de 1, c'est-à-dire que pour chaque ion incident on aura un atome éjecté. [30]

### III.11 Les principaux paramètres :

#### III.4.3 Les paramètres à régler sur la machine sont :

- L'énergie des ions (de 0 à 200 keV).
- Le courant de faisceau fourni par l'implanteur qui dépend des caractéristiques de la machine et de l'espèce implantée. La figure III.2 suivante représente la distribution électrique et de tension à travers le système.



**Figure III.2** - La distribution de champ électrique et de tension à travers le système d'évacuation

- La dose par unité de surface en ion/cm<sup>2</sup> qui est proportionnelle à la durée et au courant d'implantation.

#### III.4.4 Les paramètres des surfaces traitées :

- La profondeur d'implantation  $R_p$  qui est directement liée à l'énergie des ions et à leur masse atomique, ainsi qu'à celle des atomes de la cible.
- La concentration, définie en atome/cm<sup>3</sup> qui est directement liée à la dose.

**III.12 Mesure de la dose :**

La dose d'implantation est définie par la fluence et correspond au nombre total d'ions implantés par unité de surface :

$$D = \frac{\left[ \frac{I(\text{courant})}{q(\text{charge})} \right] t(\text{temps})}{S(\text{surface})}$$

- D dose ionique en ions/cm<sup>2</sup>
- I courant ionique
- q charge de l'ion
- t temps d'implantation
- S surface implantée

**III.13 Caractéristiques :**

- Traitement à température ambiante.
- Conservation des états de surface (même le poli miroir).
- Pas de modification géométrique.
- Ce n'est pas un revêtement (aucun risque de décollement).
- Compatibilité avec la stérilisation par irradiation (cas du polyéthylène).
- Comportement optimum à l'usure.
- Aucun problème d'adhérence puisqu'il n'y a pas d'interface nette.
- Amélioration des propriétés de frottement.
- Réduction de l'usure.
- Amélioration de la résistance à la corrosion.

**III.14 Application :**

L'implantation ionique est utilisée sur les métaux, les céramiques et les polymères pour améliorer des propriétés aussi variées que l'usure, la fatigue, la corrosion...

Pour les métaux, il est nécessaire d'obtenir des concentrations atomiques importantes de l'ordre de 20 % (doses de 10<sup>17</sup> à 10<sup>18</sup> ions.cm<sup>-2</sup>) pour modifier microstructure et propriétés mécaniques. On obtient des améliorations intéressantes de la tenue à l'usure, à la

fatigue, à la corrosion et à l'oxydation ; le champ des applications couvre les outillages de mise en forme (poinçons, matrices, moules d'injection, matrices d'extrusion), les composants pour l'aéronautique, les applications biomédicales (prothèses orthopédiques, instruments chirurgicaux)...

Les biomatériaux utilisés en chirurgie ostéo-articulaire se dégradent comme toutes les pièces mécaniques : corrosion, usure, fatigue ; la biocompatibilité est également recherchée. Considérons par exemple la prothèse de hanche (voir figure III.3). Cette prothèse est généralement fabriquée dans un alliage de titane (alliage ayant de bonnes propriétés mécaniques, de corrosion et de faible densité). L'amélioration de la résistance en fatigue est atteinte par implantation ionique d'azote. On obtient en surface une solution solide saturée en azote. On peut obtenir une amélioration de la limite de fatigue de 20%. [30]

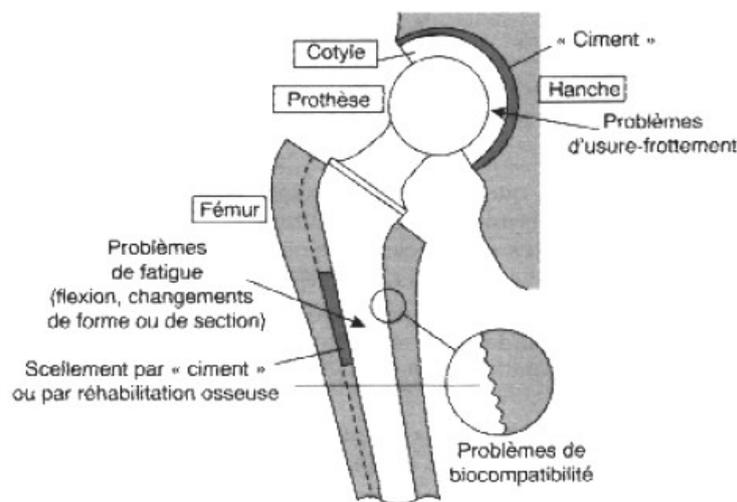


Figure III.3 - Prothèse de hanche

## Procédure expérimentale

### IV.10 Introduction :

Dans la plupart des applications de la MDP, des densités élevées doivent être obtenues durant l'opération de compactage pour atteindre les propriétés désirées. La compression a pour but l'obtention d'un objet de forme et de dimensions déterminées. Il y'a deux méthodes distinctes pour produire une pièce métallique en poudre. La première consiste à Une mise en forme à froid suivie d'un frittage pour déclencher la diffusion entre les particules et la seconde à la densification de la poudre à l'état libre suivie d'une mise en forme par estampage. Dans les deux cas une déformation plastique de la pièce est souhaitable pour éliminer les films d'oxyde inter particules et améliorer ainsi la cohésion.

### IV.11 Objectif du travail :

La première partie du travail consiste à élaborer par la méthode de la métallurgie des poudres des pastilles à base de cobalt-chrome et à (0%, 4%, 8%) de tungstène (W). Les pastilles ainsi élaborées vont ensuite subir un traitement de surface par plasma ionique pour améliorer leur résistance à la corrosion notamment.

### IV.12 Réalisation des alliages :

#### IV.3.2 Caractérisation de la poudre :

Nous avons procédé à la caractérisation des poudres de tungstène et de chrome par tamisage. La taille moyenne des particules d'une masse de poudre, dans le cas de l'analyse par tamisage, est calculée par l'équation suivante :

$$\phi_m = o_1 \cdot x_1 + o_n \cdot x_{n+1} + \sum_{i=2}^{i=n} \frac{(o_{i-1} + o_i)}{2} \cdot x_i$$

Où :  $o_1, \dots, o_n$  sont les tailles d'ouverture des tamis de haut vers le bas.

$x_1, \dots, x_n$  Les fractions massiques des refus correspondants.

$x_{n+1}$  la fraction massique retenue par l'assiette

La poudre de cobalt est caractérisée par microscopie (MEB) à cause de sa finesse.

Nous avons effectué des pesés pour avoir des échantillons de même masse pour chaque nuance. La masse choisie est de 1.4 g. Après compactage, cette masse nous donnera un échantillon d'environ 2 mm d'épaisseur. Trois types d'échantillons ont été élaborés comme le montre le tableau ci-dessous :

**Tableau IV.1** - Compositions chimiques des trois types d'échantillons élaborés.

% Poids de l'élément Alliage	Cobalt	Chrome	tungstène	C	Si	Mn	Fe
	Co	Cr	W				
1	solde	20	0	Traces			
2	solde	20	4	Traces			
3	solde	20	8	Traces			

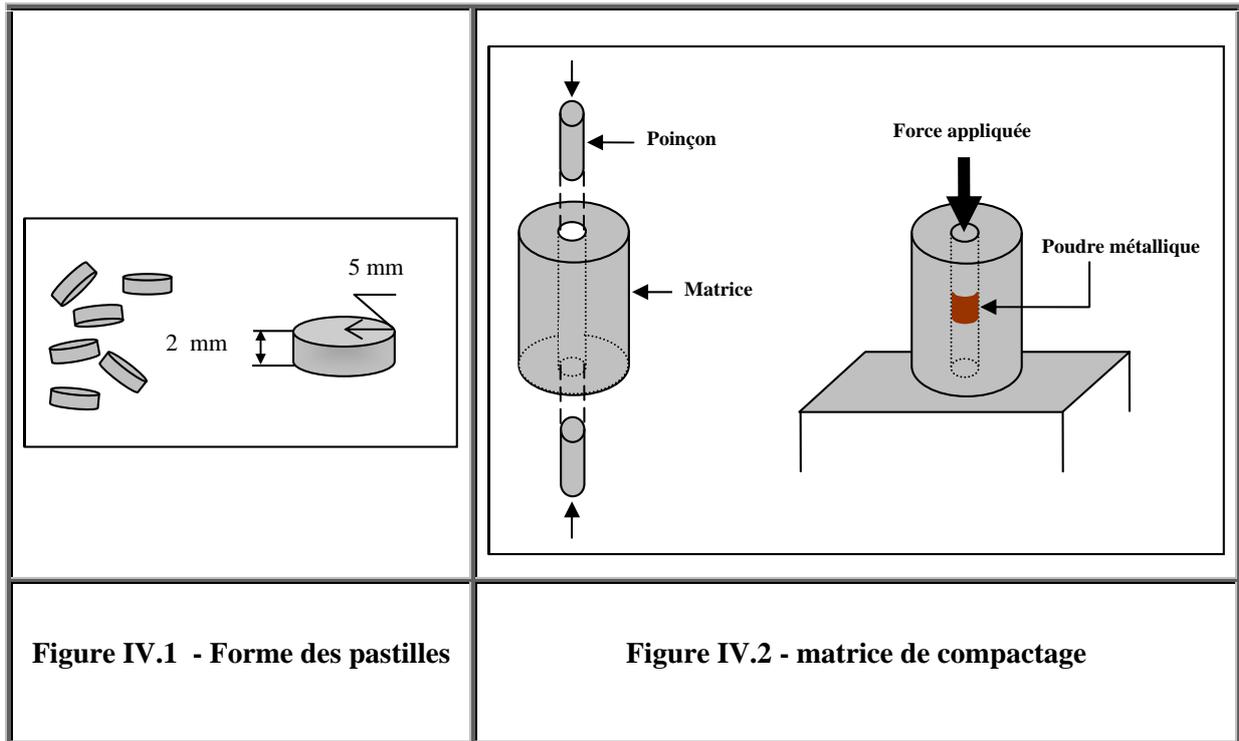
L'élaboration des matériaux par la métallurgie des poudres peut être décomposée en trois étapes :

- Préparation et traitement des poudres
- Mise en forme
- Densification par frittage à haute température

#### IV.13 Compactage des poudres :

La poudre est placée dans une matrice cylindrique entre deux poinçons. Un poinçon inférieur fixe et un poinçon supérieur mobile comme le montre la figure IV.2.

Le comprimé est obtenu en appliquant une pression axiale par le poinçon mobile supérieur qui est de l'ordre de 16200 bars à l'aide d'une presse hydraulique.



#### IV.14 Frittage :

La soudure entre les grains résulte du transport de matière, qui est provoquée par l'augmentation de la température. La force motrice du frittage est liée à la courbure des interfaces qui est elle-même liée à la surface spécifique c'est à dire à la taille des particules en présence. Elle provoque des contraintes mécaniques et fait naturellement évoluer le système vers une diminution de son énergie libre.

Le frittage a été réalisé dans un four électrique (un récipient en céramique bobiné par une résistance de 3000 watts). Ce four peut atteindre une température de 1000°C pour un courant électrique d'environ 12 ampère. 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 éviter l'oxydation.

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

Pour étudier l'influence du temps de frittage sur le porosité nous avons effectué des frittages pendant les temps suivants : (t = 30, 40, 60, 90, 120, 300, 600 minutes).

## IV.15 Préparation métallographique :

### IV.6.3 Traitement de polissage mécanique :

Afin de rendre la surface plane, brillante et sans aucune rayure, un polissage mécanique a été effectué par abrasion qui s'effectue en deux étapes principales dans les conditions métallographiques standard. La première étape consiste à polir grossièrement la surface sur des papiers émeris en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et en présence d'eau. La densité granulométrique des papiers utilisés est de 400, 600, 800, 1000, 1200. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des feutres en rotation imbibés d'une suspension d'alumine de 1 et 0.3  $\mu\text{m}$ .

### IV.6.4 Etude métallographique :

#### IV.6.2.4 Observation métallographique :

Les observations ont été faites au microscope électronique à balayage (M.E.B) sans attaque chimique. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point sa surface. La synchronisation du balayage du faisceau avec le signal reçu par le détecteur permet de décrire une image sur un écran.

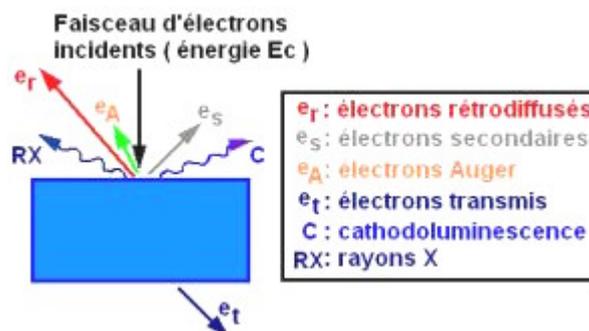


Figure IV.3 - Interaction électron-matière. [32]

L'information reçue des électrons secondaires rétrodiffusés permet d'obtenir des images avec une résolution de l'ordre de la dizaine de nanomètre. L'étude des émissions X permet l'analyse de la composition de l'échantillon. La figure IV.3 représente les différents phénomènes d'interaction électron-matière. Cette technique est très utilisée car elle est rapide et non destructive si la surface de l'échantillon est conductrice. Si cette surface n'est pas suffisamment conductrice alors il est nécessaire de métalliser la surface en la recouvrant d'un film de 30 nm d'or environ. Cette métallisation permet l'évacuation des charges créées par le bombardement électronique. [32]

Plusieurs photographies ont été prises pour chaque type d'échantillons pour montrer les phases en présence et la porosité résiduelle.

Cette étape a été effectuée au Centre de Développement des Technologies avancées d'Alger (CDTA)

#### **IV.6.2.5 Mesure du taux de porosité :**

Pour la mesure de la porosité, on place sur l'image une grille qui contient 100 nœuds. Le principe de mesure consiste à compter le nombre de points (de la phase considérée ou des pores) qui coïncident avec les nœuds de la grille.

Cette méthode permet de savoir le pourcentage de la porosité pour calculer la densité des échantillons fritté.

#### **IV.6.2.6 Mesure de la taille des pores :**

La taille des pores est déterminée par la technique d'analyse d'image.

#### **IV.16 Mesure de la dureté :**

La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à  $136^\circ$ . L'empreinte a donc la forme d'un carré. On mesure les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On

obtient la valeurs  $d$  (diamètre de l'empreinte) en effectuant la moyenne de  $d_1$  et  $d_2$ . La force et la durée de l'appui sont également normalisées. [34]

$$HV = 0,189 \frac{F}{d^2}$$

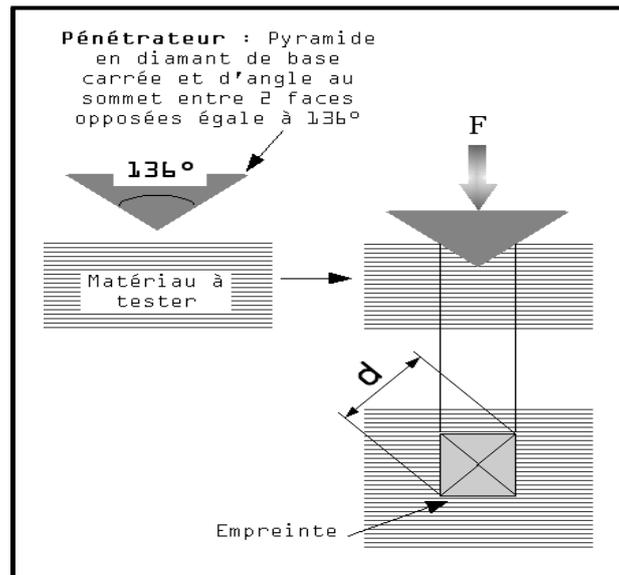


Figure IV.4 - La dureté [33]

#### IV.17 La diffraction des rayons X :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés.

Cette étape a été effectuée au **Centre de Développement des Technologies avancées d'Alger (CDTA)**



**IV.18 Traitement par plasma ionique :****IV.9.5 Dispositif expérimental**

L'image de l'appareil est représentée sur la figure ci-dessous. Il est principalement composé d'un générateur électrique, d'une enceinte à décharge et d'une installation d'élaboration des atmosphères de traitement.



**Figure IV.5** - l'appareil d'implantation ionique et du frittage

**IV.9.6 Principe de fonctionnement :**

Le traitement est réalisé par décharge électrique lumineuse stable entre deux électrodes montées dans une enceinte contenant de l'oxygène à basse pression. Au voisinage de la cathode (pièces à traiter), ou se fait la chute de potentiel, les ions formés et accélérés viennent bombarder la surface des pièces à traiter.

Le plasma qui en résulte est constitué d'espèces : ions, atomes, électrons, etc, dérivés du gaz induit. Ce plasma constitue un milieu actif fortement agité et qui est doté d'une énergie importante, il a pour effet :

- Echauffement de la pièce ;
- Décapage par pulvérisation cathodique en arrachant, grâce à l'énergie des ions, des atomes superficiels du métal ; l'effet de ce décapage est de provoquer un nettoyage des surfaces, les amenant à un état physiquement propre, notamment en éliminant la couche de passivation, et les rendant ainsi très réactives ;
- Génération des espèces réactives vis-à-vis de la surface à traiter ;
- A l'approche de la cathode, les ions vont être fortement accélérés en raison de l'intensité du champ électrique à cet endroit.

#### **IV.9.7 Mesure de la dureté :**

La mesure de la dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à  $136^\circ$  après l'implantation ionique.

#### **IV.9.8 Immersion des pastilles dans une solution:**

Après implantation ionique, les échantillons sont placés dans un milieu comparable à celui de service, dont la composition chimique est illustrée dans le tableau IV.2 Ce test est réalisé afin de vérifier l'accrochage de la couche mince des oxydes déposés sur les échantillons par implantation ionique. Ce test dure pendant une semaine. Les résultats obtenus montrent que la couche mince des oxydes est toujours présente et apparente.

**Tableau IV.2 - Compositions chimiques du milieu utilisé.**

Composition chimique	Concentration (%)
Chlorure de sodium	00.90
Eau distillée	99.10

## Résultats et discussions

### V.10 Introduction :

Dans la première partie de cette étude, nous avons réalisé par compactage et frittage trois types d'alliages dont les compositions sont :

- 80%Co, 20%Cr, 0% W
- 76%Co, 20%Cr, 4% W
- 72%Co, 20%Cr, 8% W

Nous avons comme variable le temps de frittage que nous avons varié de 30 minutes à 600 minutes sous une température constante de 1000°C

La deuxième partie consiste à faire un traitement par plasma ionique sur les échantillons afin d'améliorer leur état de surface et notamment la résistance à la corrosion.

### V.11 Processus de densification :

Nous avons utilisé une poudre agglomérée (combinaison des avantages des poudres fines et grossières) [14] comme le montre les figures V.1, V.2 et V.3 qui a permis de répondre aux conditions nécessaires à une bonne mise en forme et à un bon frittage.

Les tailles moyennes des particules de chaque poudre sont illustrées dans le tableau suivant :

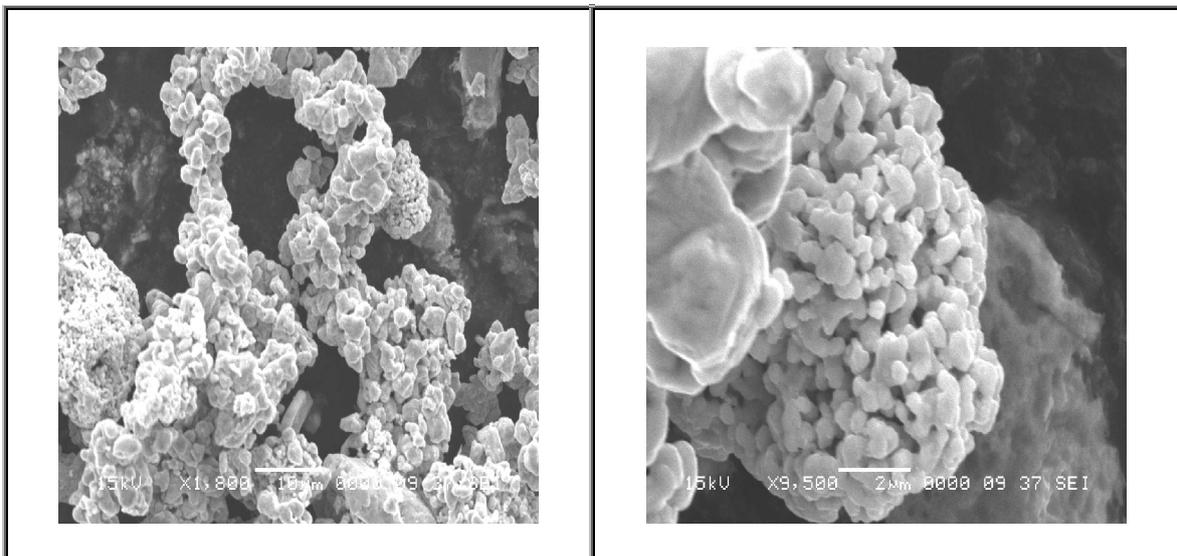
poudre	Cobalt	Chrome	Tungstène
Taille moyenne (µm)	13,3	85,2	132,3

a) **Poudres de tungstène (W)** : La taille moyenne :  $\phi = 132,3 \mu\text{m}$

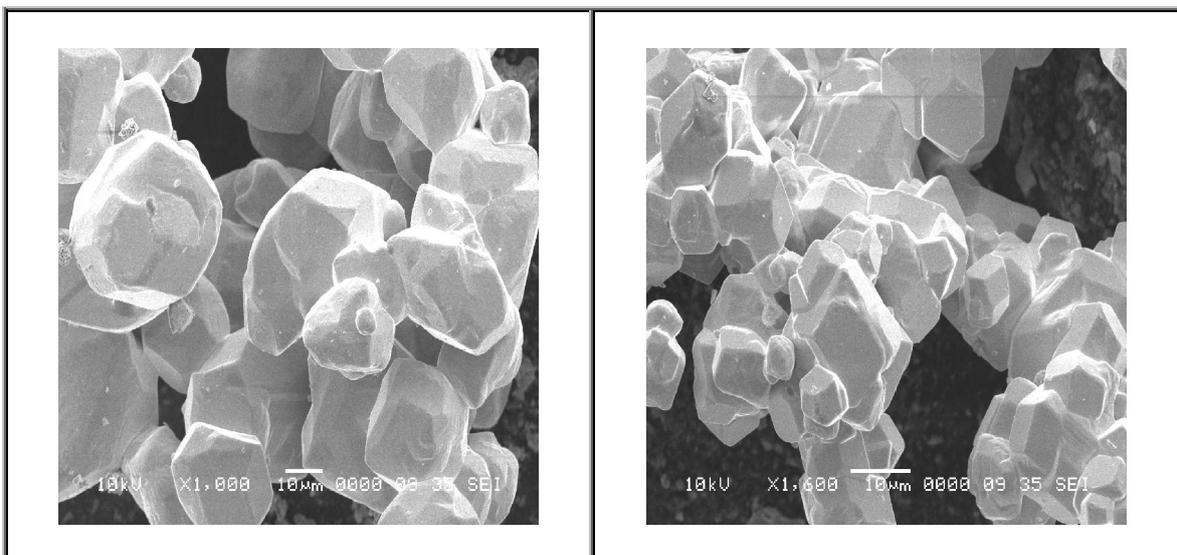
Ouverture de tamis (µm)	Masse du refus (gr)	Fraction massive (%)
212	1,1	0,78
150	50,5	36,1
106	47,1	33,6
75	24,5	17,5
53	9,9	7,1
38	5,6	4
assiette	0,8	0,6

b) **Poudres de Chrome (Cr)** : La taille moyenne :  $\phi=85,1 \mu\text{m}$

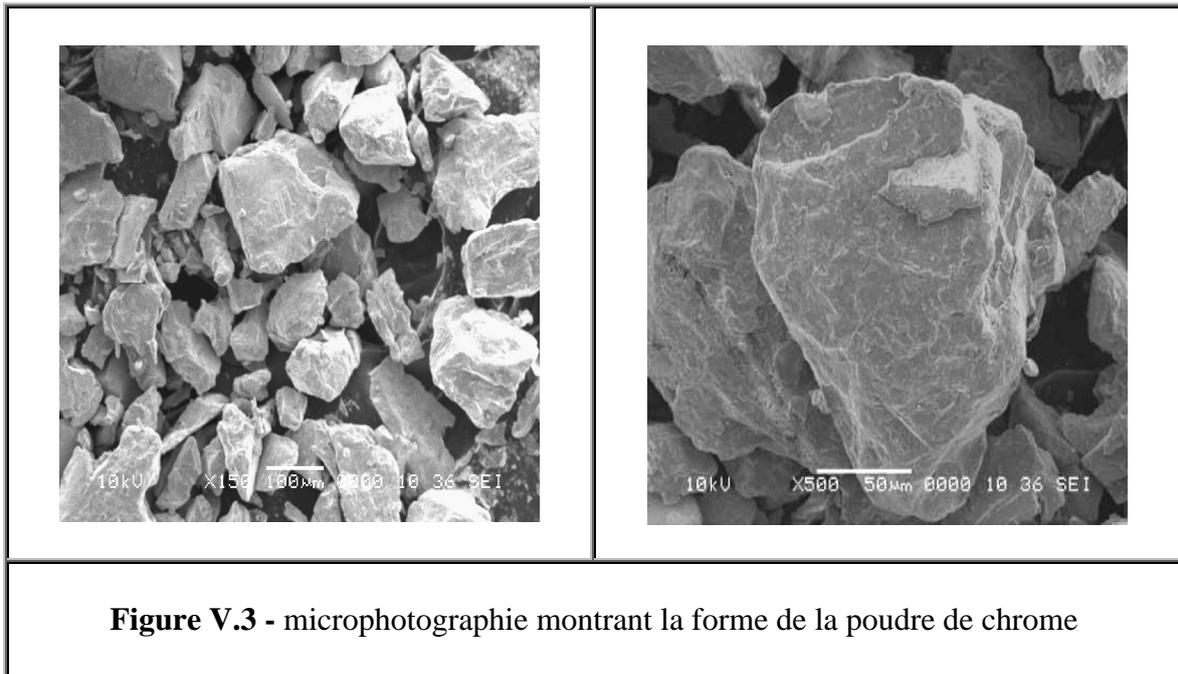
Ouvertures des tamis ( $\mu\text{m}$ )	Masse du refus (gr)	Fraction massique (%)
212	0,1	0,14
150	12,5	8,9
106	24,3	17,4
75	39,9	28,5
53	26,7	19,1
38	19,1	13,6
assiette	16,3	11,6



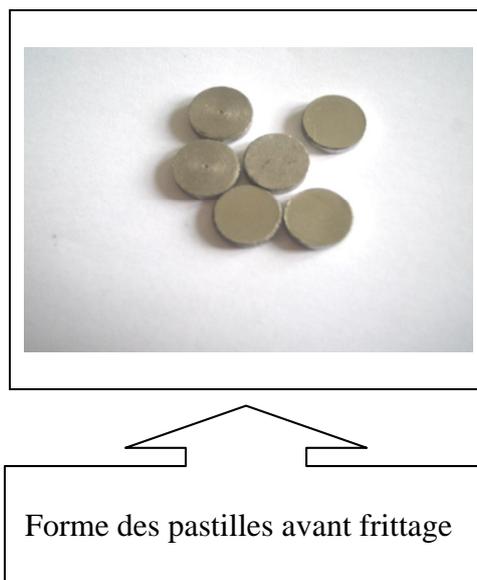
**Figure V.1** - microphotographie montrant la forme de la poudre de cobalt

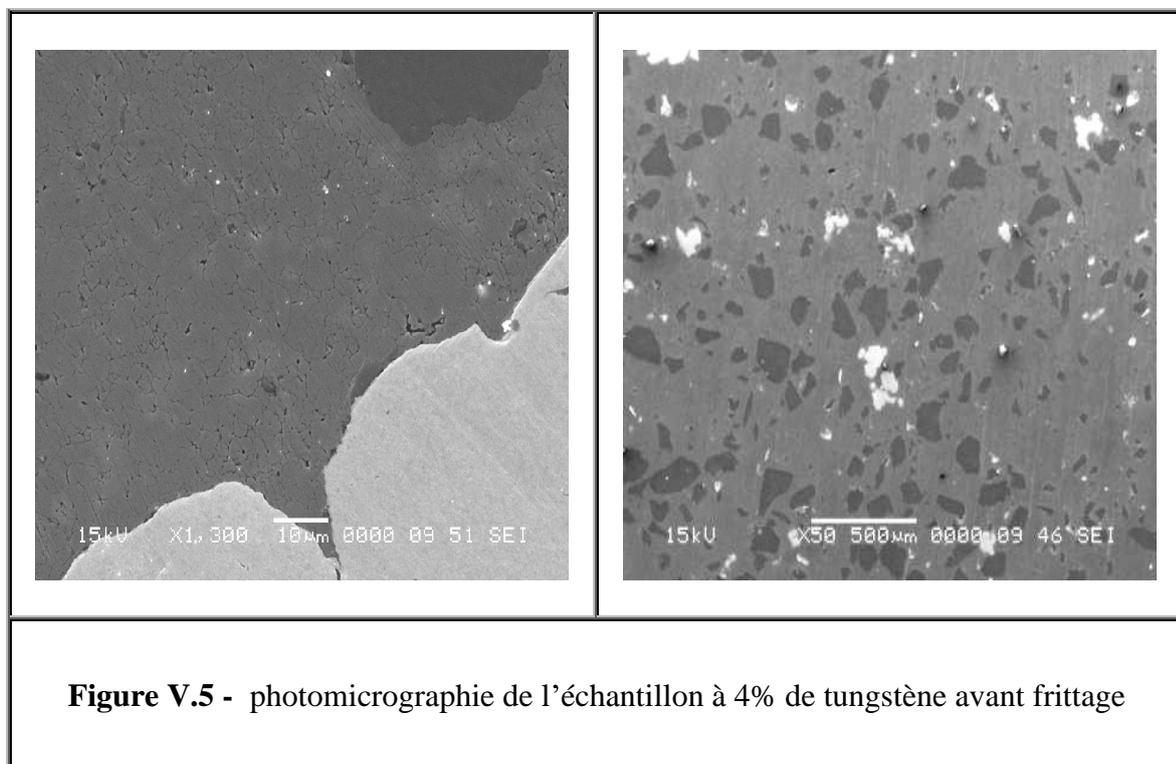
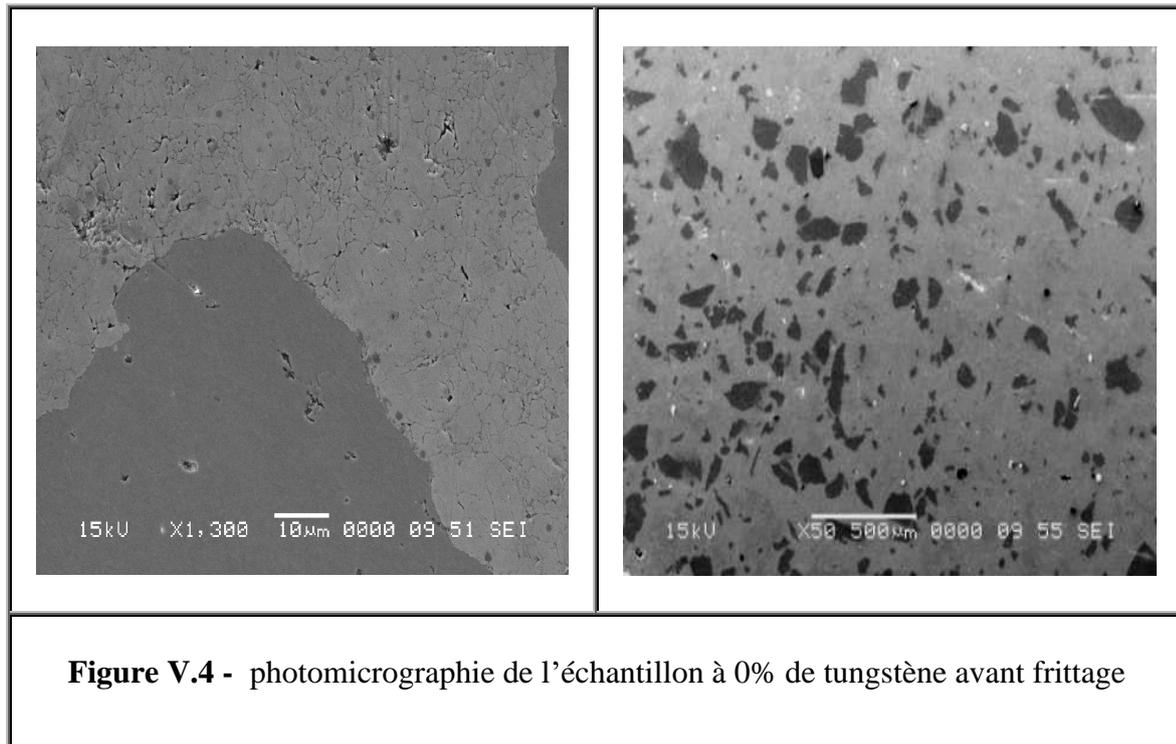


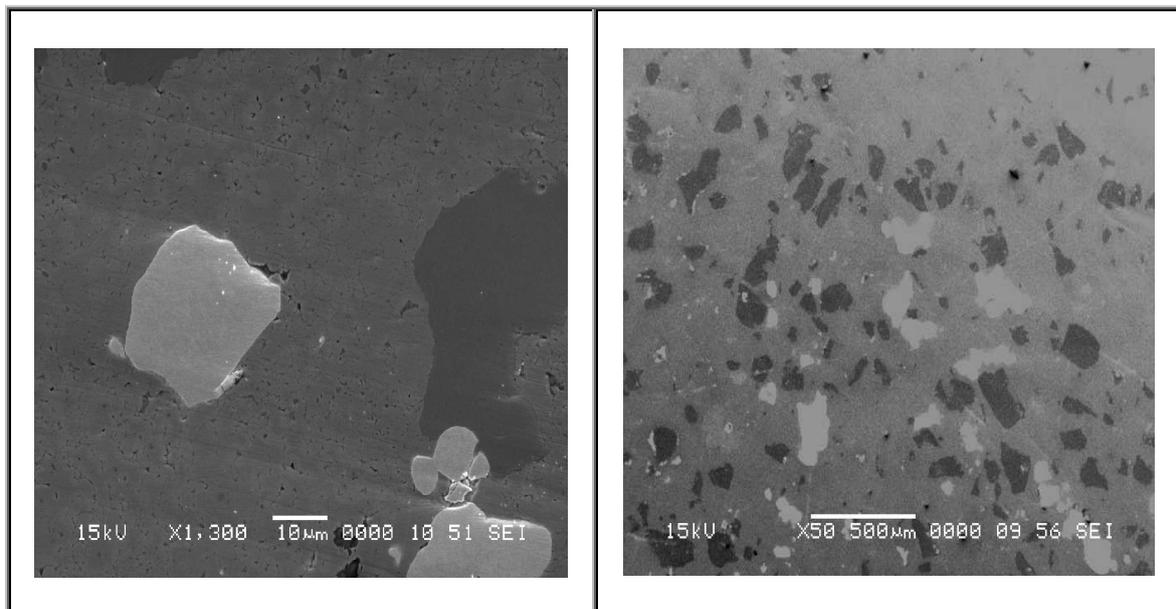
**Figure V.2** - microphotographie montrant la forme de la poudre de tungstène



Le compactage de ces alliages à hautes pressions a donné des comprimés dont la densité verte est d'environ 85%. A cause de leur faible épaisseur (2mm) et donc de la faible surface de contact avec la matrice, le frottement est très faible. De ce fait, les comprimés obtenus sont facilement éjectés de la matrice sans avoir recours à l'utilisation de lubrifiants qui peuvent nuire à la noblesse du métal en le contaminant. Les figures V.4, V.5 et V.6 montrent la micrographie des pastilles avant le frittage pour les trois types d'alliages.







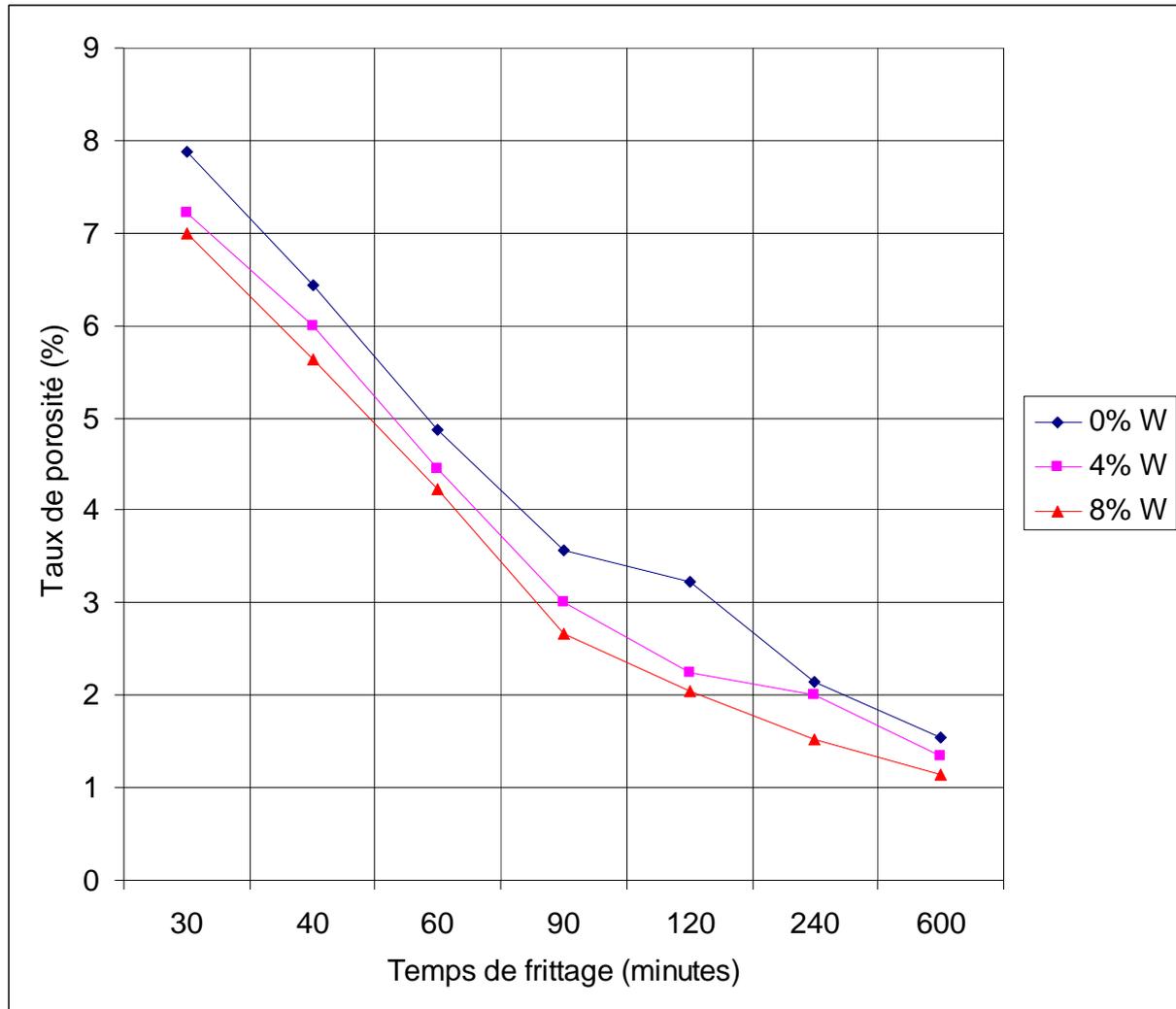
**Figure V.6** - photomicrographie de l'échantillon à 8% de tungstène avant frittage

### V.12 Influence du temps de frittage sur la porosité :

Le tableau V.1 regroupe les valeurs des taux de porosité obtenues par analyse d'image pour les trois types d'échantillons.

**Tableau V.1 :** Influence du temps de frittage sur la porosité (%).

<b>Pourcentage massique</b> <b>Temps de frittage</b>	<b>80%Co, 20%Cr 0% W</b>	<b>76%Co, 20%Cr 4% W</b>	<b>72%Co, 20%Cr 8% W</b>
<b>30</b>	7,88	7,22	7,00
<b>40</b>	6,44	6,00	5,64
<b>60</b>	4,88	4,44	4,22
<b>90</b>	3,57	3,00	2,67
<b>120</b>	3,23	2,24	2,05
<b>240</b>	2,15	2,00	1,52
<b>600</b>	1,55	1,35	1,15



**Figure V.7** - Influence du temps de frittage sur la porosité à 1000°C

Les courbes de la figure V.7 montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage. Après une heure de frittage la porosité est réduite à 4.88 % pour l'alliage à 0% W, à 4.44 % pour l'alliage à 4% W et à 4.22 % pour l'alliage à 8% W. Après 10 heures de frittage (soit 600 min), ces taux de porosité baissent encore davantage pour atteindre des valeurs aussi faibles que 1.55, 1.35 et 1.15 % pour les alliages cités respectivement dans l'ordre ci-dessus.

De la figure V.7 on voit clairement que l'augmentation du temps de frittage entraîne une diminution sensible de la porosité. Ce comportement est tout à fait normal, car la diffusion est strictement dépendante du temps à une température donnée, mais aussi du degré d'hétérogénéité de l'alliage. Ainsi donc on peut constater de cette même figure que la porosité diminue horizontalement avec le temps de frittage et verticalement avec le degré

d'hétérogénéité (c.à.d l'augmentation en  $W$ ) de l'alliage. En effet 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. [14, 15]

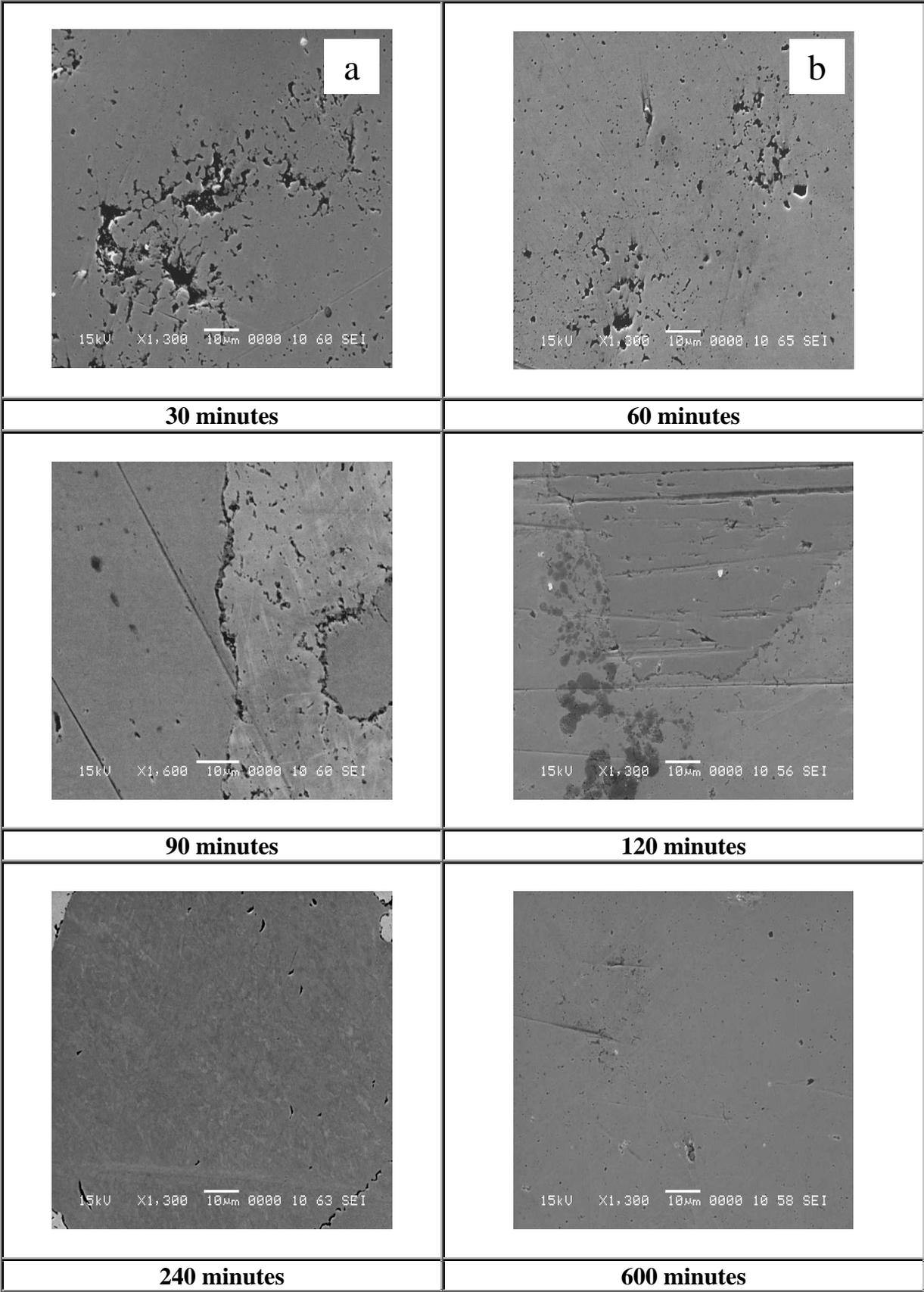
Le frittage est un processus selon lequel une poudre compactée soumise à un traitement thermique forme un solide cohérent unique. La force motrice de frittage est la réduction de l'énergie libre de surface du système. Ceci est obtenu par la réduction de l'aire des surfaces et des interfaces du compact. [14]

Les micrographies relatives à ces conditions de frittage sont montrées dans les figures V.8 pour l'alliage à 0%W et figures V.9 pour l'alliage à 4%W et figures V.10 pour l'alliage à 8%W.

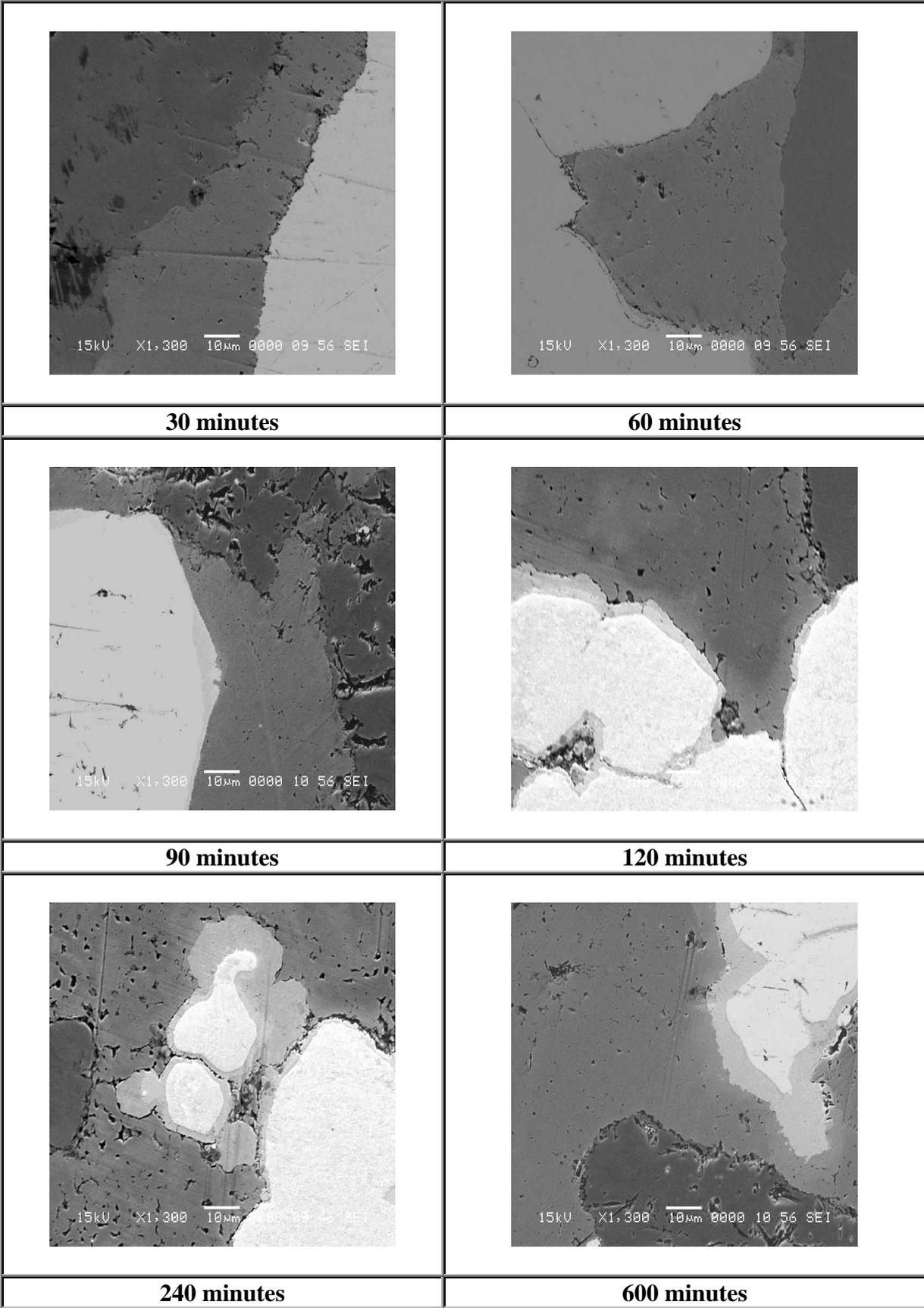
Au début du frittage, la cinétique de densification est élevée. Celle-ci est généralement connue sous le nom de stade primaire de consolidation, où la densification peut se produire par plusieurs mécanismes simultanément. [15] Durant ce stade de densification, on assiste à l'élimination d'un grand nombre de pores et le reste se sépare des joints inter particules en s'isolant à l'intérieur des grains. A la fin de ce stade, on constate que tous les pores sont isolés et non connectés, prenant progressivement une forme aciculaire.

C'est ainsi que s'annonce le second stade de frittage ou l'élimination de la porosité évolue de plus en plus lentement.

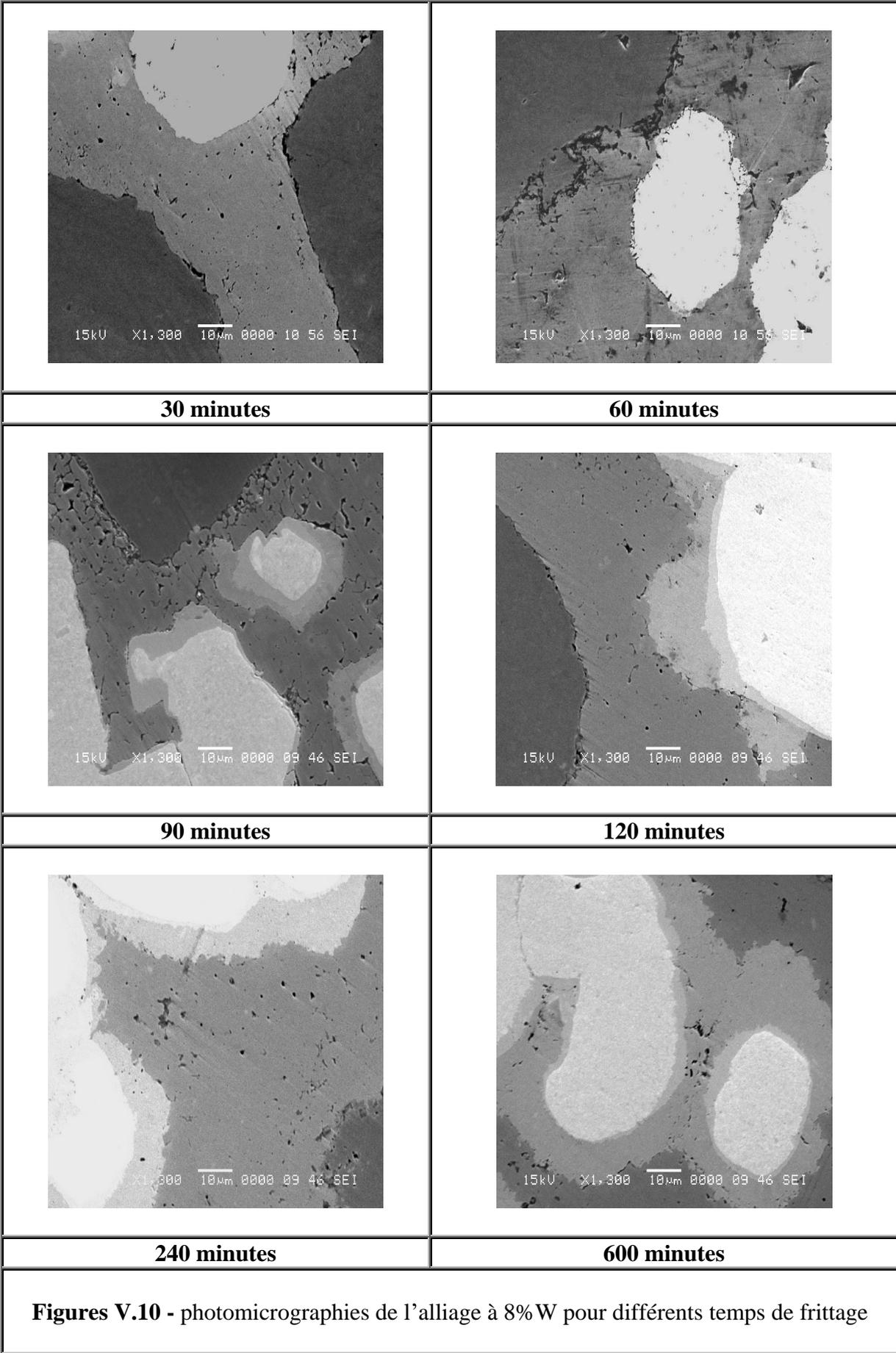
Pour des conditions de travail données, le temps de maintien permet le déclenchement des processus de densification et laisse la possibilité à tous les mécanismes de transport de matière de se produire jusqu'à l'élimination totale de la porosité. Mais, un temps de chauffage prolongé au delà de la densité totale peut avoir un effet néfaste sur les propriétés mécaniques à cause de l'augmentation de la taille des grains notamment.



Figures V.8 - photomicrographies de l'alliage à 0% W pour différents temps de frittage



Figures V.9 - photomicrographies de l'alliage à 4% W pour différents temps de frittage

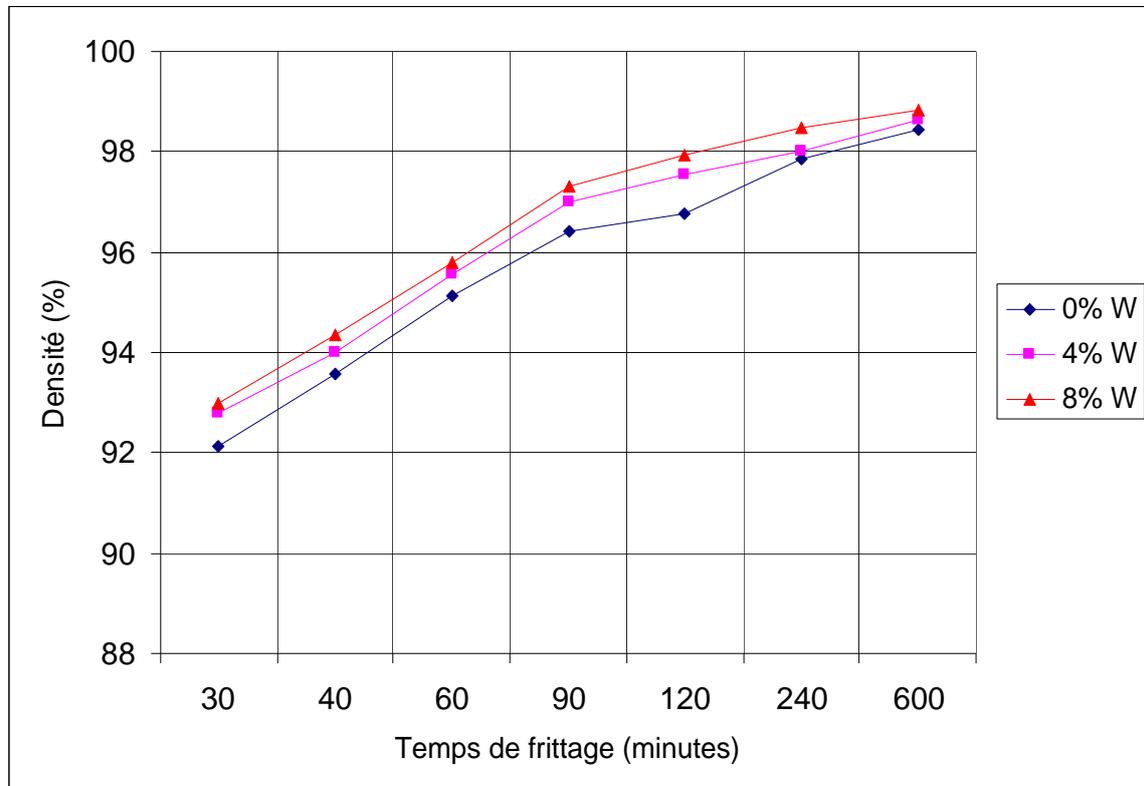


### V.13 Influence du temps de frittage sur la densité :

Le tableau V.2 regroupe les valeurs des densités des échantillons obtenus par analyse d'image pour les trois types d'échantillons.

**Tableau V.2** - Influence du temps de frittage sur la densité des comprimés (%).

Pourcentage massique \ Temps de frittage	80%Co, 20%Cr 0% W	76%Co, 20%Cr 4% W	72%Co, 20%Cr 8% W
30	92,12	92,78	93,00
40	93,56	94,00	94,36
60	95,12	95,56	95,78
90	96,43	97,00	97,33
120	96,77	97,56	97,95
240	97,85	98,00	98,48
600	98,45	98,65	98,85



**Figure V.11** - Influence du temps de frittage sur la densité des comprimés (T= 1000°C )

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 (donc de matière) entre les particules conduisant donc à la densification du comprimé de poudre.

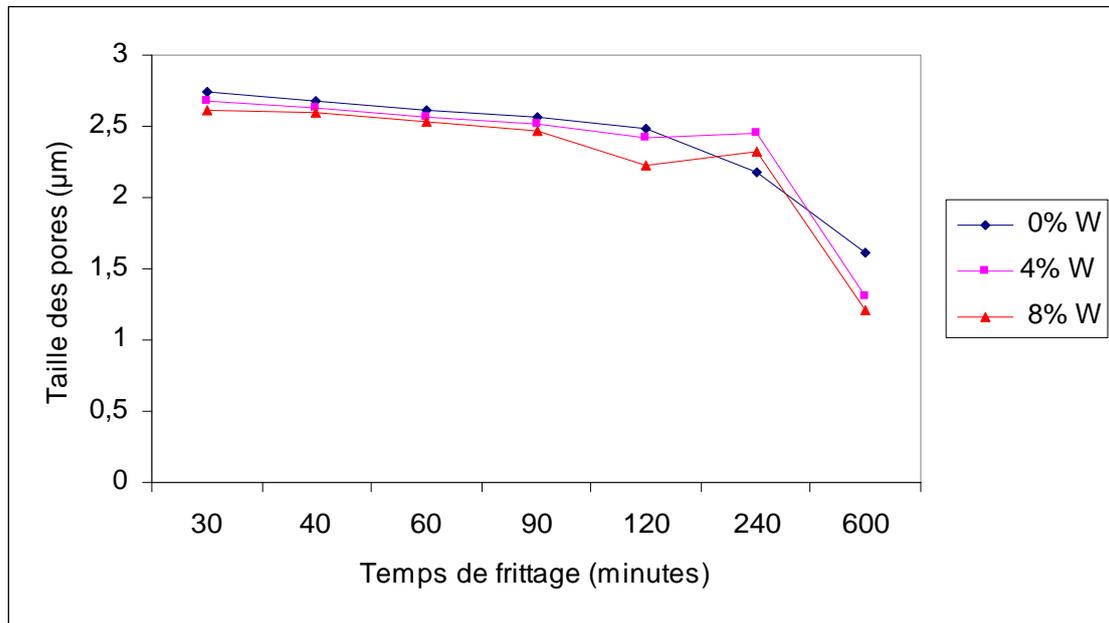
#### V.14 Morphologie des pores :

Le tableau V.3 regroupe les tailles des pores des échantillons obtenus par l'analyse d'image pour les trois types d'échantillon.

**Tableau V.3** - Influence du temps de frittage sur la taille des pores des comprimés ( $\mu\text{m}$ ).

<b>Pourcentage massique</b> <b>Temps de frittage</b>	<b>80%Co, 20%Cr</b> <b>0% W</b>	<b>76%Co, 20%Cr</b> <b>4% W</b>	<b>72%Co, 20%Cr</b> <b>8% W</b>
<b>30</b>	2,75	2,68	2,61
<b>40</b>	2,67	2,63	2,59
<b>60</b>	2,61	2,57	2,53
<b>90</b>	2,56	2,51	2,47
<b>120</b>	2,48	2,42	2,23
<b>240</b>	2,17	2,45	2,33
<b>600</b>	1,61	1,31	1,21

La figure V.12 suivante montre la variation de la taille des pores des échantillons en fonction du temps de frittage.



**Figure V.12** - Influence du temps de frittage sur la taille des pores des comprimés (à 1000°C )

La figure V.12 montre l'évolution de la taille des pores en fonction du temps à 1000°C pour les trois types d'échantillon (80%Co20%Cr0%W) et (76%Co20%Cr4%W) et (72%Co20%Cr8%W). Les échantillons ont été comprimés à froid sous une pression de 300 bars.

D'après cette figure, on constate que la taille des pores diminue au fur et à mesure que le temps augmente pour les trois types d'échantillons.

L'observation métallographie a montré au début du frittage des pores rapprochés et localisés à l'intersection des joints inter particules. La géométrie des pores est irrégulière. Ceci est parfaitement illustré par les photomicrographies de la figure **V.8 a** et **V.8 b**.

Vers un stade avancé de frittage, la géométrie des pores devient plus arrondie. Le nombre de pores diminue et leur taille aussi. La diminution de la taille des pores peut être expliquée par le fait que les grands pores rétrécissent par plusieurs mécanismes de transport de matière à cause notamment de la grande hétérogénéité chimique des comprimés. Dans le stade final, les pores deviennent isolés et sphériques.

La taille des pores diminue rapidement pendant les deux premières heures de frittage à 1000°C. Elle est réduite de 2,79 à 1,73  $\mu\text{m}$  pour 30 à 120 minutes de frittage respectivement, puis diminue lentement dans le temps pour atteindre 1,32  $\mu\text{m}$  après 600 minutes de frittage.

L'augmentation de la taille des pores dans le dernier stade de frittage, peut être expliquée par le fait que les petits pores qui sont situés au niveau des joints de grains, peuvent se déplacer le long des interfaces. Lorsque plusieurs petits pores se rencontrent au niveau d'un point triple par exemple, ils peuvent donner naissance à un grand pore : c'est le phénomène de coalescence des pores qui est très commun lors du frittage des matériaux en poudre. Les pores en général jouent le rôle de source à lacunes. Ils émettent des lacunes vers l'intérieur des particules et reçoivent un flux inverse d'atomes (matière) continuellement jusqu'à leur fermeture totale.

Les résultats montrent que la taille moyenne des pores diminue au fur et mesure que l'on augmente le temps de frittage. La taille des pores est réduite de 2,60 à 1,62  $\mu\text{m}$  pendant les quatre premières heures de frittage pour les échantillons comprimés à 400 bars. On remarque aussi que la diminution de la taille des pores est plus visible pendant les quatre premières heures, puis évolue de plus en plus lentement.

Au début du frittage, les pores sont rapprochés et localisés à l'intersection des joints de particules. La géométrie des pores devient plus arrondie, leur nombre et leur taille diminue.

La diminution de la taille des pores peut être expliqué par le fait que les grands pores rétrécissent par plusieurs mécanismes de transport de matière. Dans ce stade, sous l'effet des tensions superficielles, du potentiel chimique et des gradients de courbures entre les surfaces des particules et du cou, les lacunes quittent la région du cou pour migrer vers la surface des particules ce qui est équivalent à un mouvement d'atomes dans le sens inverse.

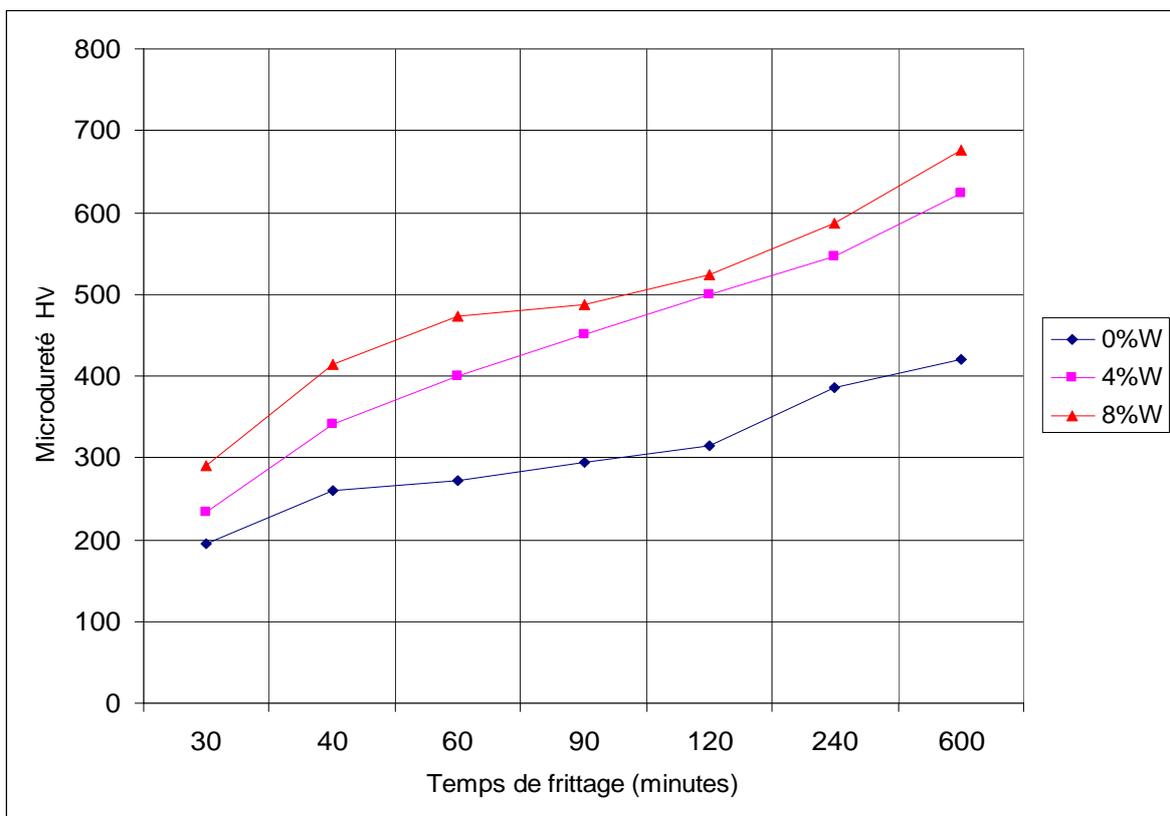
### **V.15 Influence du temps de frittage sur la dureté :**

Le tableau V.4 regroupe les valeurs de la dureté des échantillons.

**Tableau V.4** - Valeurs de la dureté des échantillons pour les différents alliages et temps de frittage  $T_f = 1000\text{ °C}$

Pourcentage massique Temps frittage(mn)	80%Co, 20%Cr 0% W	76%Co, 20%Cr 4% W	72%Co, 20%Cr 8% W
30	195,90	232,58	290,80
40	260,00	340,50	415,00
60	272,20	400,30	472,40
90	295,00	449,90	486,30
120	315,00	500,30	524,80
240	385,00	545,20	586,20
600	421,20	623,20	675,50

La figure V.13 suivante montre la variation de la dureté des échantillons en fonction du temps de frittage.



**Figure V.13** - Influence du temps de frittage et de concentration en W sur la dureté des échantillons.  $T_f = 1000\text{ °C}$

Les courbes sur la figure V.13 montre que la dureté augmente au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage pour les trois types d'échantillons (80%Co, 20%Cr, 0%W) et (76%Co, 20%Cr, 4%W) et (72%Co, 20%Cr, 8%W).

Pour l'alliage (80%Co, 20%Cr, 0%W), Après 30 minutes de frittage la dureté a augmenté de 195,90 HV à 295,00 HV, et pour 600 minutes de frittage elle a atteint 421,20HV.

Pour l'alliage (76%Co, 20%Cr, 4%W) la dureté varie d'une valeur de 232,58 HV pour un échantillon fritté pendant 30 minutes, pour grimper ensuite jusqu'à une valeur de 623,20 HV pour un temps de frittage de 600 minutes.

Pour l'alliage (72%Co, 20%Cr, 8%W) la dureté a augmenté de 290,58 HV pour un échantillon fritté durant 30 minutes, pour ensuite atteindre une valeur de 675,50 HV pour un temps de frittage de 600 minutes.

L'augmentation du temps de frittage entraîne une augmentation de la dureté des échantillons. Ce comportement est tout à fait normal, car la diffusion est strictement dépendante du temps pour que les particules de poudre se soudent entre elles en donnant des phases assez dures. D'autre part on constate aussi que la dureté augmente verticalement avec l'augmentation du taux de tungstène.

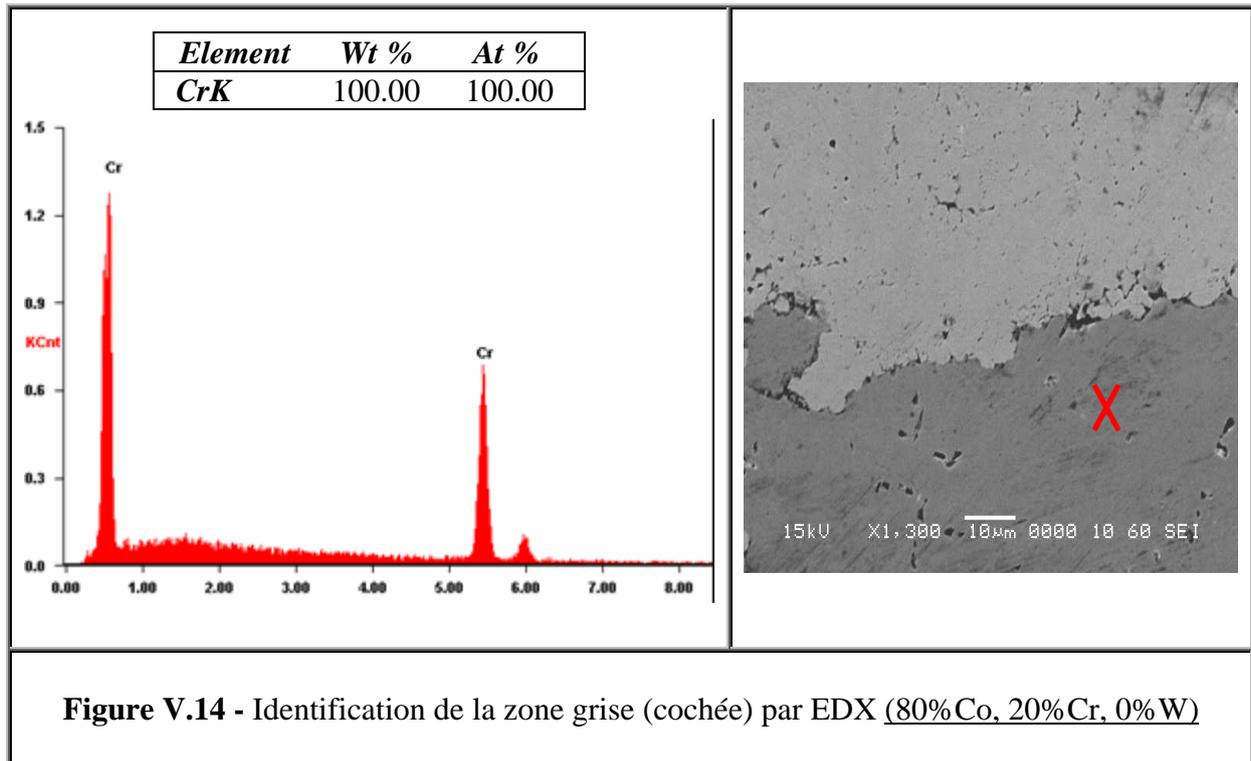
On constate que l'addition du tungstène a un effet positif sur la dureté. Ainsi, pour 600 minutes de frittage la dureté passe de 421,20 HV pour l'échantillon à 0%W à 623.20 HV pour l'échantillon à 4%W et à 675,50 HV pour l'échantillon à 8%W. On peut dire donc que le taux de tungstène augmente la fraction de la phase dure de l'alliage élaboré comme le révèle les micrographies (MEB) montrées antérieurement.

### **V.16 L'identification des différentes plages par l'EDEX :**

Les photos obtenues par le M.E.B ont révélé l'existence des phases sombres et d'autres claires.

### V.7.1 Identification des échantillons à 0%W :

Pour l'alliage (80%Co, 20%Cr, 0%W) on distingue deux zones : une zone grise sombre et une autre grise. Les résultats donnés par l'EDX pour la matrice (zone grise) ont révélé des pics de cobalt, tandis que la phase grise, l'analyse EDX révèle des pics de chrome comme le montre la figure III.14 ci-dessous.



### V.7.2 Identification des échantillons 4%W et 8%W:

Pour ces alliages, on distingue quatre phases, une phase grise sombre, une phase blanche, une phase grise claire, et une matrice grise.

Les résultats donnés par l'EDX pour la matrice ont révélé des pics de cobalt et pour la phase blanche des pics de tungstène. En revanche l'analyse de la phase grise claire, montre la présence simultanée de tungstène et de cobalt, symbolisée par les pics respectifs de ces deux éléments. Pour la phase grise claire, les résultats d'analyse montrent des pics de cobalt et de tungstène comme la montre la figure V.15. Et pour la phase grise sombre l'analyse EDX a révélé des pics de chrome comme le montre la figure V.16.

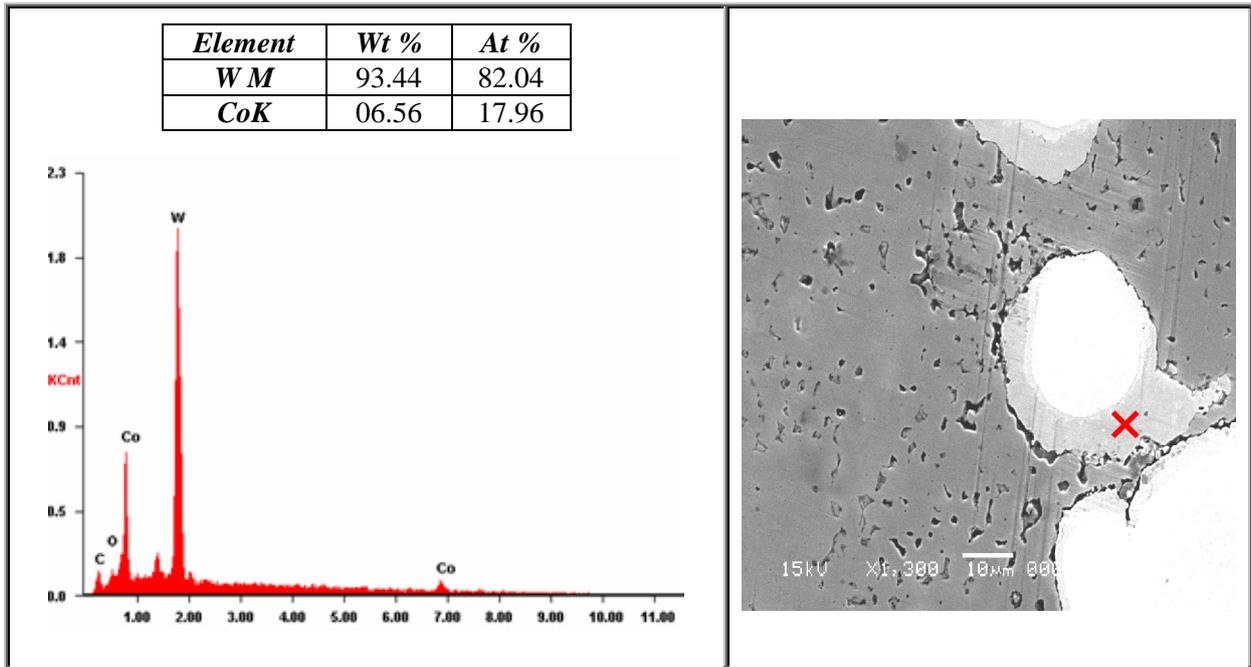


Figure V.15 - Identification de la zone grise claire (cochée) par EDX (76%Co, 20%Cr, 4% W)

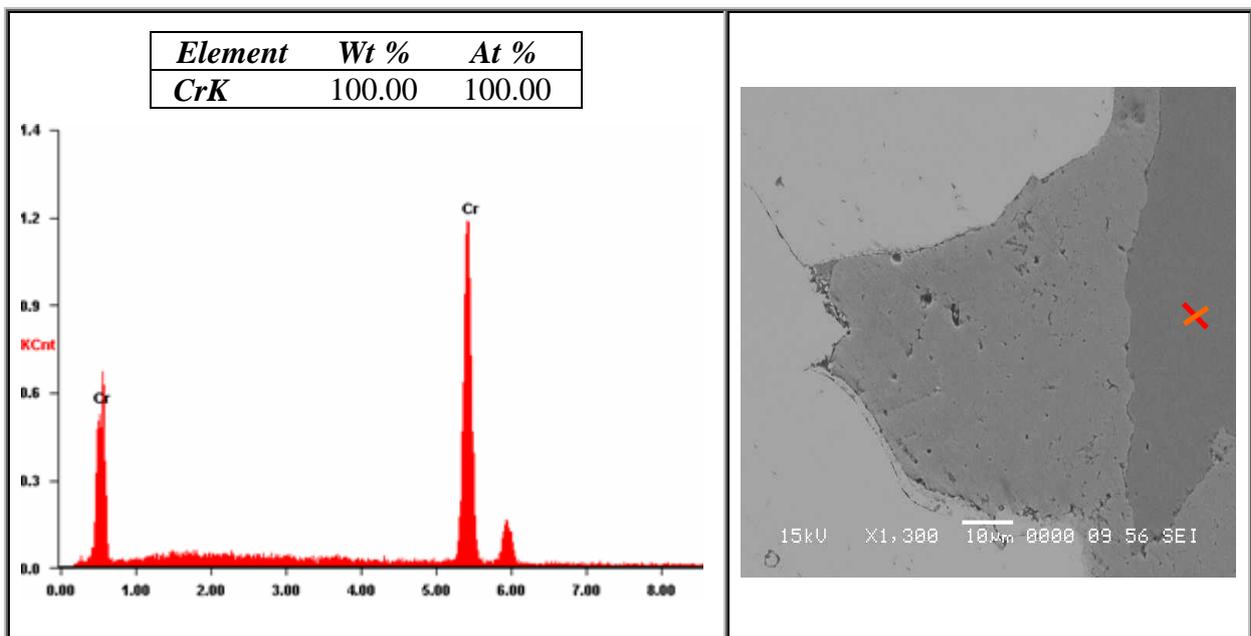


Figure V.16 - Identification de la zone grise foncée par EDX (76%Co, 20%Cr, 4% W)

### V.17 La diffraction des rayons X :

Les diagrammes d'équilibre des phases des systèmes Co-Cr (Annexe A), Co-W (Annexe B), Cr-W (Annexe C) indique les domaines d'existence des phases en fonction de la concentration et de la température.

Dans notre étude on s'intéresse uniquement à la température dans la quelle le frittage a été effectué « 1000°C ».

Le système Co-Cr (Annexe A) à 1000°C montre l'existence d'un domaine monophasé ( $\alpha$ ) dans lequel les atomes de chrome sont complètement dissout dans le réseau de Cobalt. Entre les concentrations de 0 à 53,5% at en chrome le domaine est caractérisé par une structure hexagonale compact dont les paramètres de maille sont  $a = 8,80\text{\AA}$  et  $c = 4,51\text{\AA}$ . Et le même diagramme montre l'existence d'une phase ( $\sigma$ ) entre 56,6 et 61% at de Chrome de structure tétragonale dont les paramètres de maille sont  $a = 6,205\text{\AA}$  et  $c = 9,030\text{\AA}$  et un deuxième domaine monophasé qui est une solution solide de CoCr de structure cubique à faces centrées.

Le diagramme d'équilibre du système Co-W (Annexe B) met en évidence à 1000 °C l'existence d'une solution solide ( $\alpha$ ) de structure cubique à faces centrées à des concentrations en tungstène inférieures à 25% en poids. Ensuite l'apparition d'une phase de composition  $\text{WCo}_3$  de structure hexagonale de paramètres de maille  $a = 5,13\text{\AA}$  et  $c = 4,13\text{\AA}$  à des concentration comprises entre 26% et 71%. Au-delà de 73%  $w_t$  de W on remarque l'apparition d'une phase ( $\sigma$ ) de composition  $\text{W}_3\text{Co}_2$ .

Le diagramme d'équilibre de Cr-W (Annexe C) montre une miscibilité totale des deux éléments à hautes températures et une miscibilité à 20%  $w_t$  de W à 1000°C.

Une des techniques les plus utilisées dans la caractérisation des phases est la diffraction des rayons X. Les diagrammes de diffraction montrent essentiellement des pics de diffraction des éléments de base cobalt chrome et le tungstène.

On remarque aussi l'apparition dans certains cas des pics de Co-Cr. Ces pics apparaissent pour des temps de traitement longs pour les alliages (80%Co, 20%Cr, 0%W) traité pendant 240 mn comme le montrent la figure V.17 et les alliages (76%Co, 20%Cr, 4%W) traité pendant 240 mn comme le montrent la figure V.18, ainsi que l'alliage (76%Co, 20%Cr, 4%W) traité pendant 600 mn comme le montre la figure V.19

Intensité (ua)

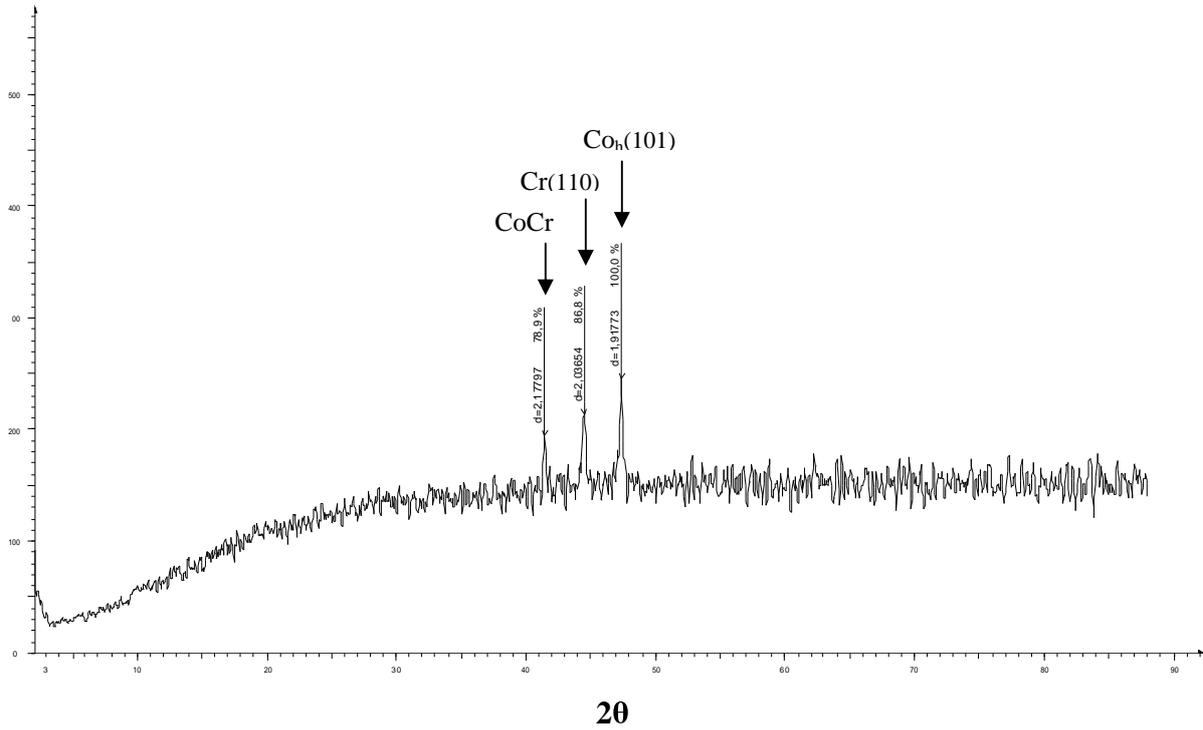


Figure V.17 diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage (80%Co, 20%Cr, 0%W) fritté pendant 240 mn à 1000 °C

Intensité (ua)

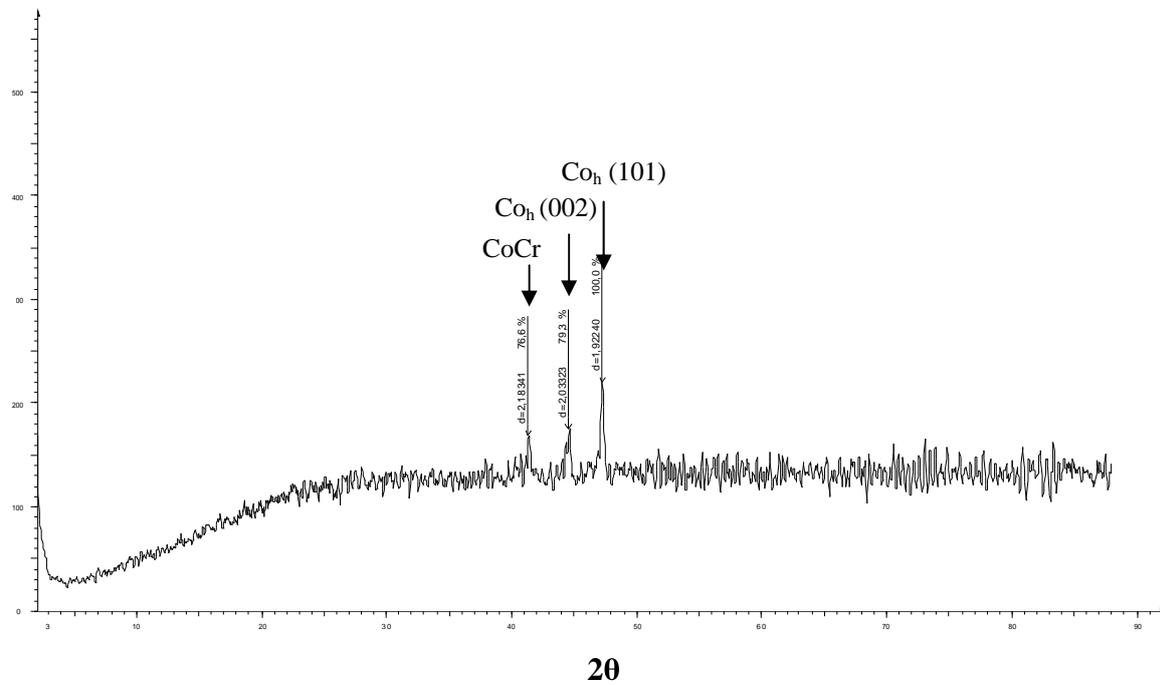
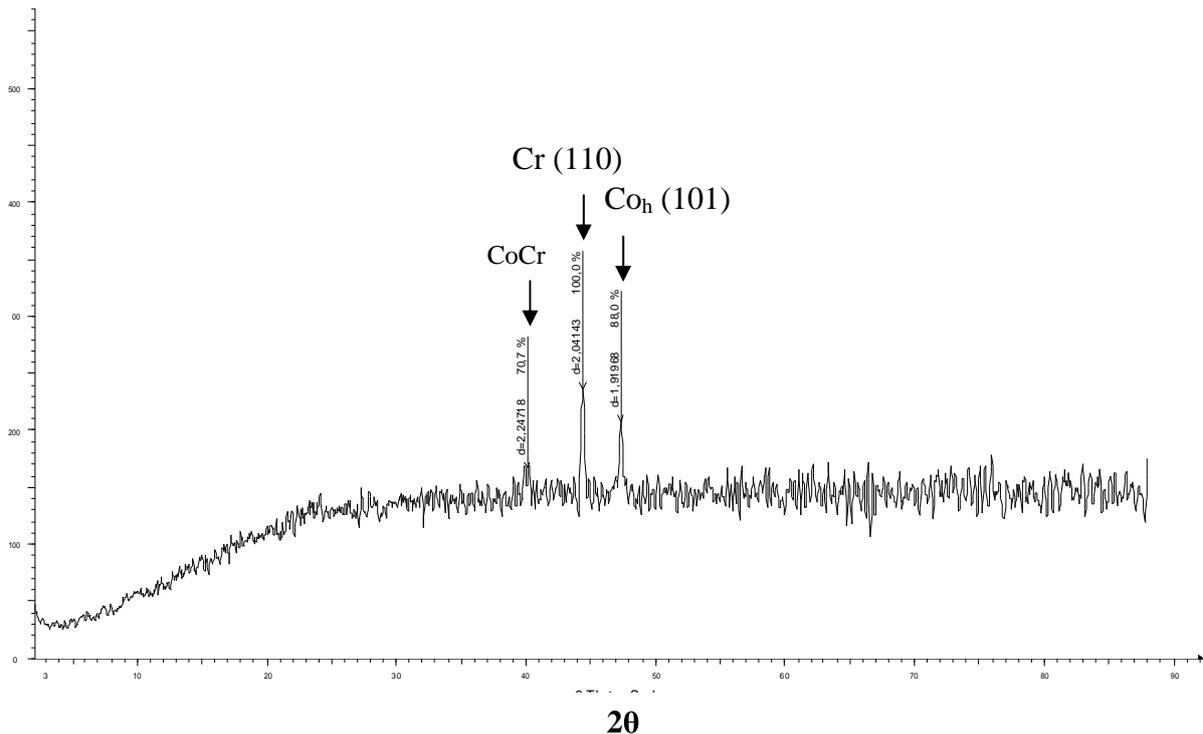


Figure V.18 diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage (76%Co, 20%Cr, 4%W) fritté pendant 240 mn à 1000 °C

La non apparition des pics des autres phases comme la phase dans le système Co-Cr et le phases  $WCo_3$  et  $WCo_7$  dans le système Co-W n'implique pas le non existence de ces phases dans nos échantillons mais cela peut être expliquer par la faible quantité formée de ces phases durant les traitements ce qui donne des pics de diffraction très faible difficile de les distinguer à cause de bruit de fond qui est très important dans nos diagrammes de diffraction.

### Intensité (ua)

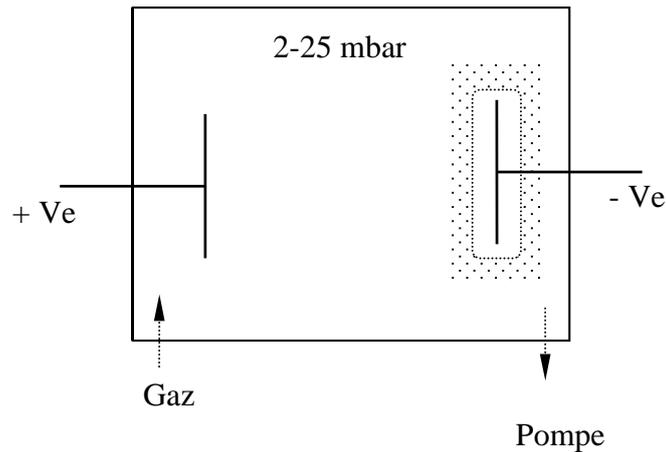


**Figure V.19** diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage (76%Co, 20%Cr, 4%W) fritté pendant 240 mn à 1000°C

## V.18 Traitement par plasma ionique :

### V.9.1 Introduction :

Le traitement par plasma ionique est obtenu par décharge électrique sous atmosphère d'oxygène sous une pression résiduelle de l'ordre de 2 à 25 mbar. L'objet constitue la cathode, et les murs de chambre, l'anode. La densité de courant est approximativement  $100 \text{ A/m}^2$  et la tension est entre 600 et 1000 V.



**Figure V.20-** représentation schématique du système d'implantation ionique utilisé

Le champ électrique intense au voisinage de la cathode ionise les atomes d'oxygène qui viennent alors s'incruster dans l'échantillon (cathode)



**Figure V.21** - image des échantillons avant et après implantation ionique.

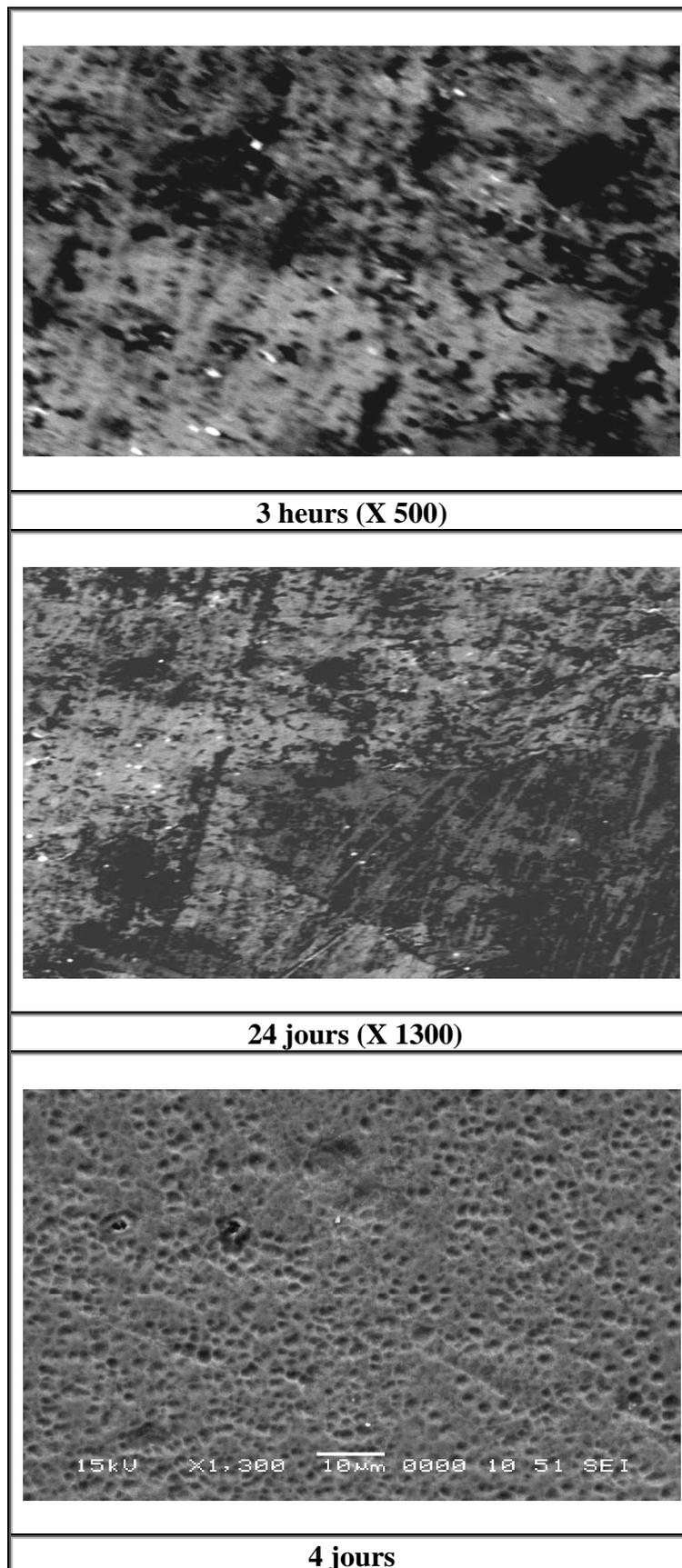
### V.9.2 Observation métallographique :

Les figures suivantes (figure V.19, V.20, et V.21) montrent l'évolution de l'état de surface en fonction du temps de traitement par plasma ionique. Comme on peut le constater, on voit qu'au bout de quatre jours les surfaces des échantillons sont couvertes avec une couche d'oxydes.

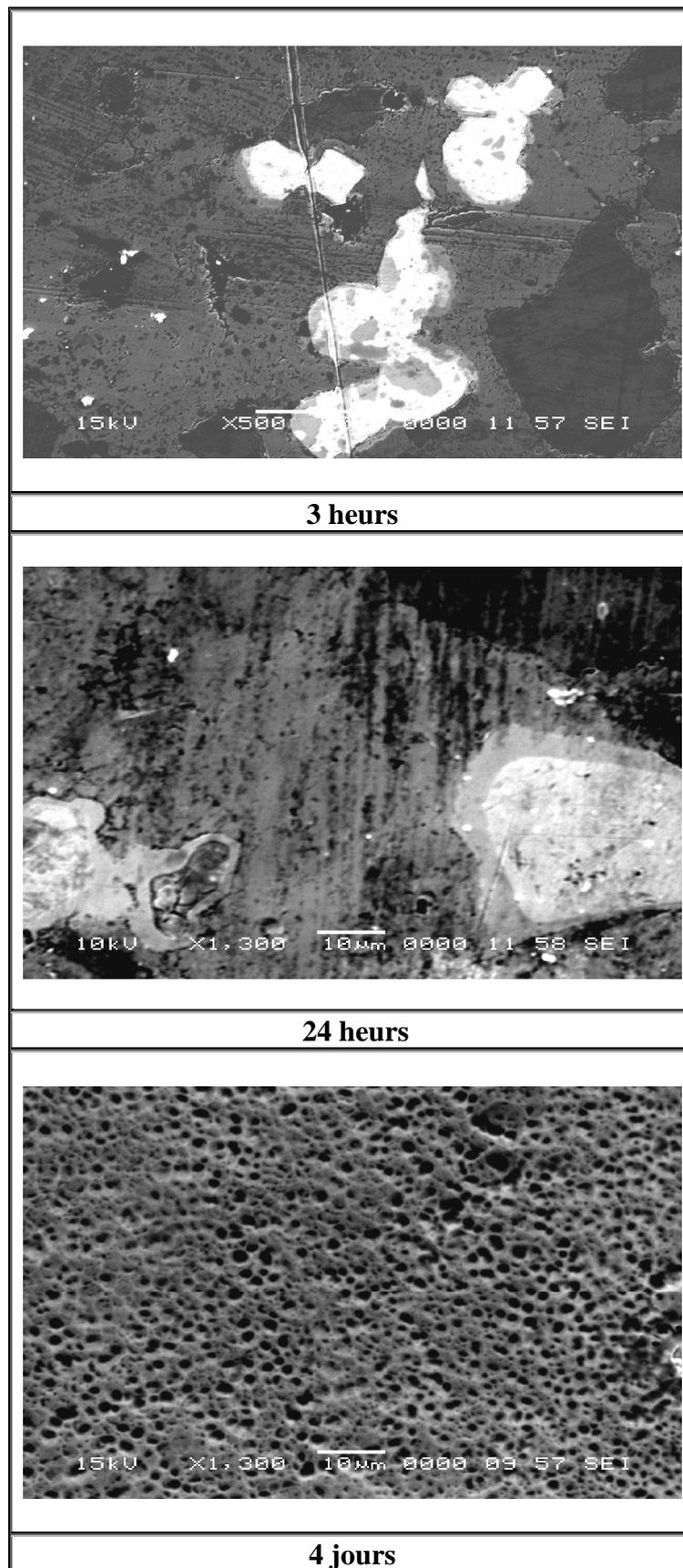
Les phénomènes physiques qui ont lieu dans ce type de traitement sont le décapage, les effets thermiques, et les effets de transfert de masse

processus	Cause	Action
1. décapage	En raison du bombardement de la surface témoin par des particules avec de l'énergie cinétique élevée.	Produit une surface propre et enlève des couches passives.
2. Effets thermiques	En raison de l'énergie cinétique transférée des particules empiétant sur la surface d'objet.	Fournit une chaleur.
3. Effets de transfert de masse	En raison du flux accru de particules.	Augmente la concentration efficace des oxydes sur la surface d'objet.

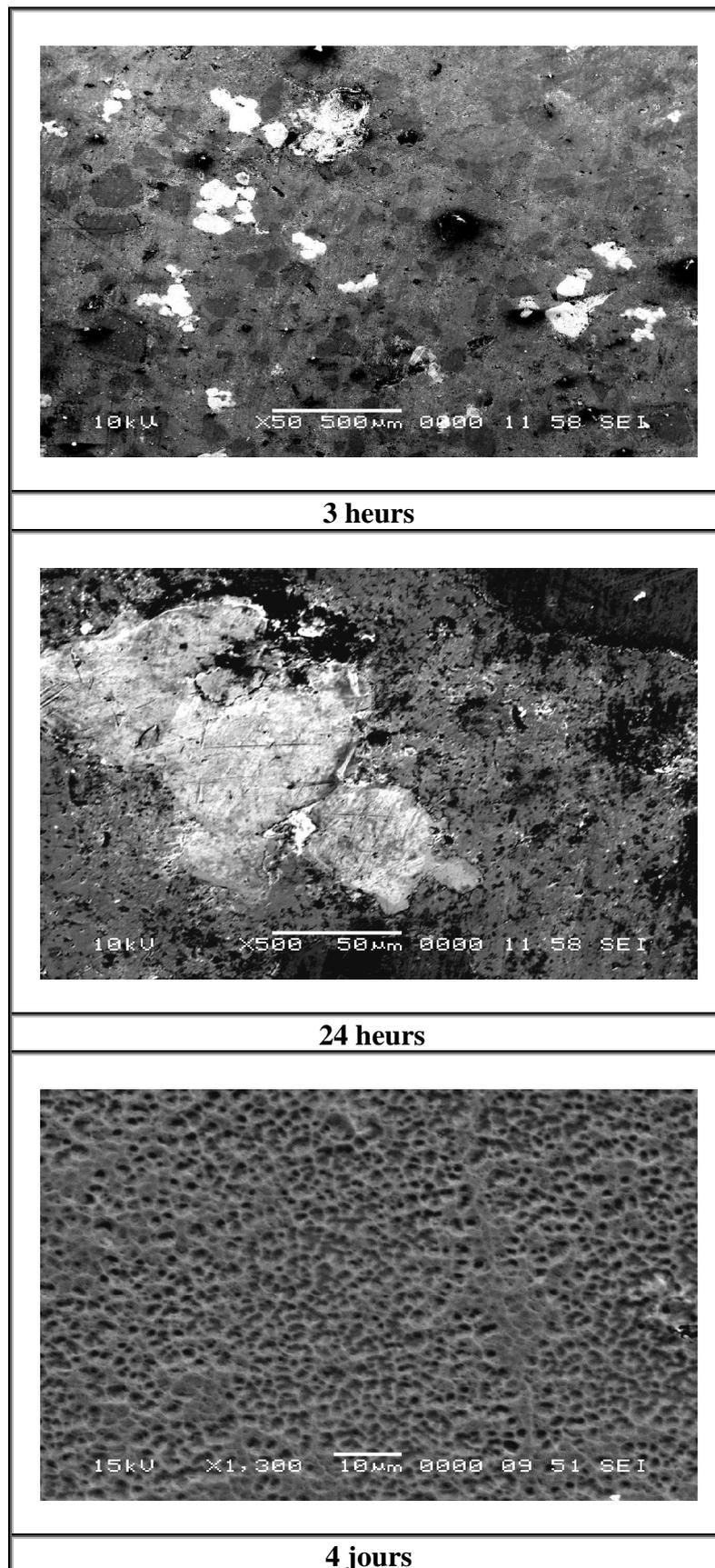
Le décapage par pulvérisation cathodique consiste à arracher, grâce à l'énergie des ions, des atomes superficiels du métal. L'effet de ce décapage est de provoquer un nettoyage des surfaces, les amenant à un état physiquement propre, notamment en éliminant la couche de passivation, pour les rendre ainsi très réactives. La figure. V.21 montre les états de surface de l'échantillon avant et après implantation ionique durant quatre jours.



**Figure V.22** - microphotographie des alliages à **0%W** pour différents temps de traitement de surface par implantation ionique.



**Figure V.23** - microphotographie des alliages à 4%W pour différents temps pour différents temps de traitement de surface par implantation ionique.



**Figure V.24** - microphotographie des alliages à 8%W pour différents de traitement de surface par implantation ionique.

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à modifier la composition superficielle des matériaux en faisant pénétrer des ions possédant une énergie suffisante. Cette énergie est fournie par accélération dans un champ électrique.

Le substrat à base de (Co, Cr, W) immergé dans un plasma oxygène est ici polarisé positivement. Dans ces conditions, un courant à 10 mA traverse l'oxyde en formation ; la cinétique d'oxydation du substrat est accélérée et des épaisseurs d'oxyde de quelques micromètres peuvent être obtenues comme le montrent les figures V.22, V.23, et V.24. Ceci signifie que des espèces chargées (ions oxygène négatifs O<sup>-</sup> et ions positifs se meuvent à travers la couche d'oxyde et donc contribuent à sa formation.

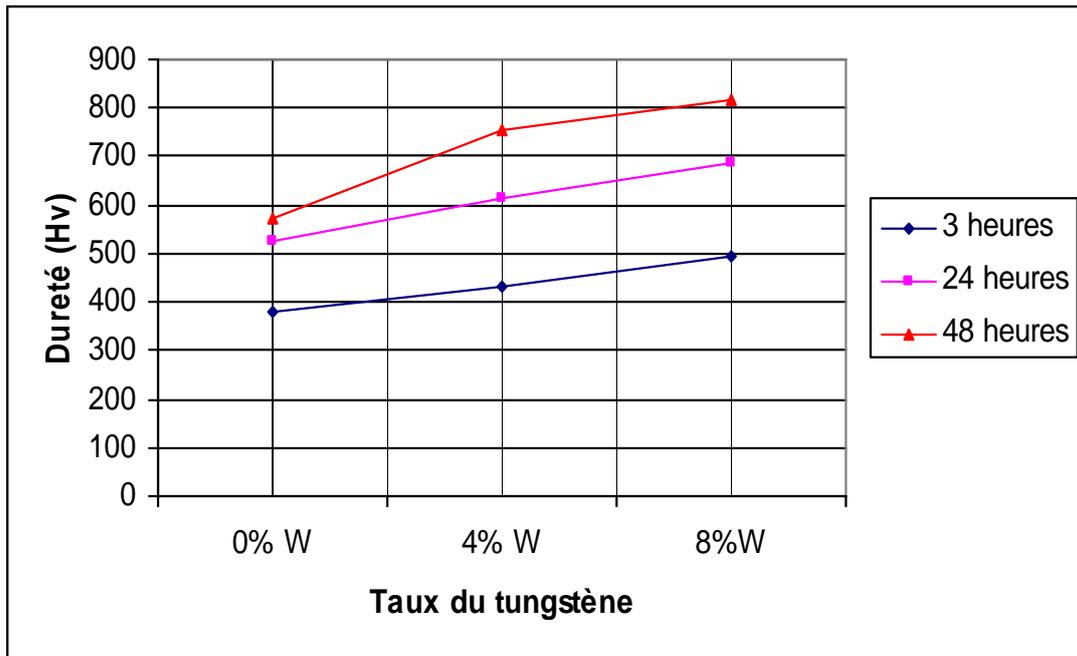
### **V.9.3 Influence du temps d'implantation ionique sur la dureté des échantillons :**

Le tableau V.5 regroupe les valeurs de la dureté des échantillons.

**Tableau V.5 - Valeurs de la dureté des échantillons.**

<b>Pourcentage massique</b> <b>Temps (heures)</b>	80%Co20%Cr0% W (dureté Hv)	76%Co20%Cr4% W (dureté Hv)	72%Co20%Cr8%W (dureté Hv)
<b>3</b>	382,00	429,90	496,30
<b>24</b>	523,00	612,30	684,80
<b>48</b>	572,00	753,20	816,20

La figure V.25 suivante montre la variation de la dureté des échantillons en fonction du taux du tungstène.



**Figure V.25** - Influence du temps d'implantation ionique sur la dureté des échantillons.

Les courbes sur la figure V.22 montre que la dureté augmente au fur et à mesure que l'on augmente la durée de l'implantation pour les trois types d'échantillons (80%Co, 20%Cr, 0% W) et (76%Co, 20%Cr, 4% W) et (72%Co, 20%Cr, 8% W).

Pour l'alliage (80%Co, 20%Cr, 0% W), Après 24 heures d'implantation ionique la dureté a augmenté de 382,00 HV à 523,00 HV, et pour 48 heures elle a atteint 572,00 HV.

Pour l'alliage (76%Co, 20%Cr, 4% W) la dureté varie d'une valeur de 429,90 HV pour un échantillon implanté pendant 3 heures, pour grimper ensuite jusqu'à une valeur de 753,20 HV pour un temps d'implantation de 48 heures.

Pour l'alliage (72%Co, 20%Cr, 8% W) la dureté a augmenté de 684,80 HV pour un échantillon fritté durant 24 heures, pour ensuite atteindre une valeur de 816,20 HV pour un temps d'implantation ionique de 48 heures.

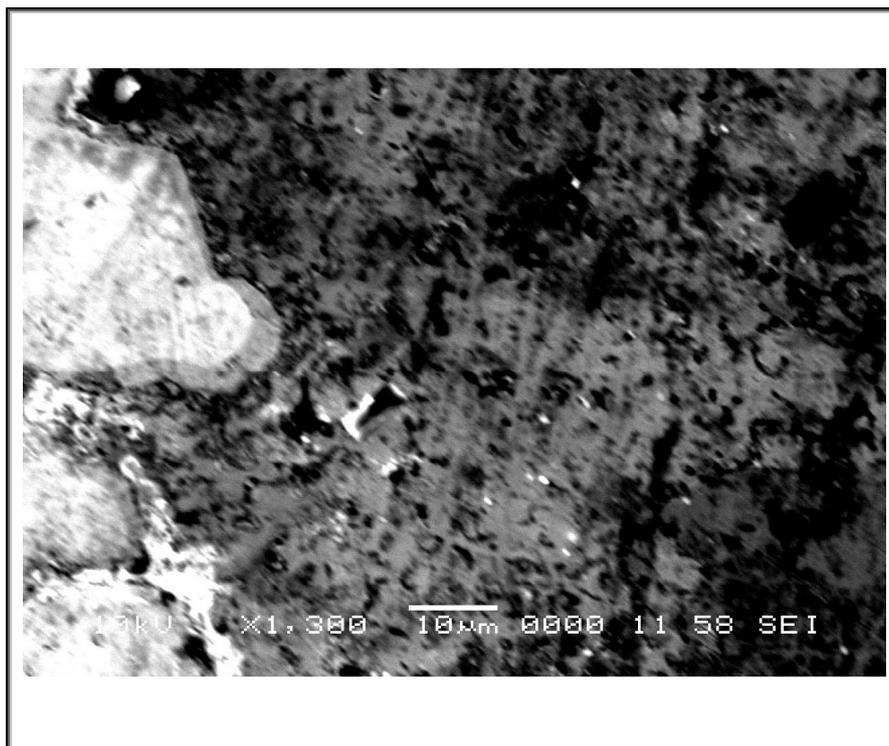
L'augmentation du temps de l'implantation ionique, entraîne une augmentation de la dureté des échantillons. Ce comportement est tout à fait normal, car la diffusion est strictement dépendante du temps pour que les atomes d'oxygène pénètrent dans l'échantillon donnant des phases assez dures. D'autre part on constate aussi que la dureté augmente verticalement avec l'augmentation du taux de tungstène.

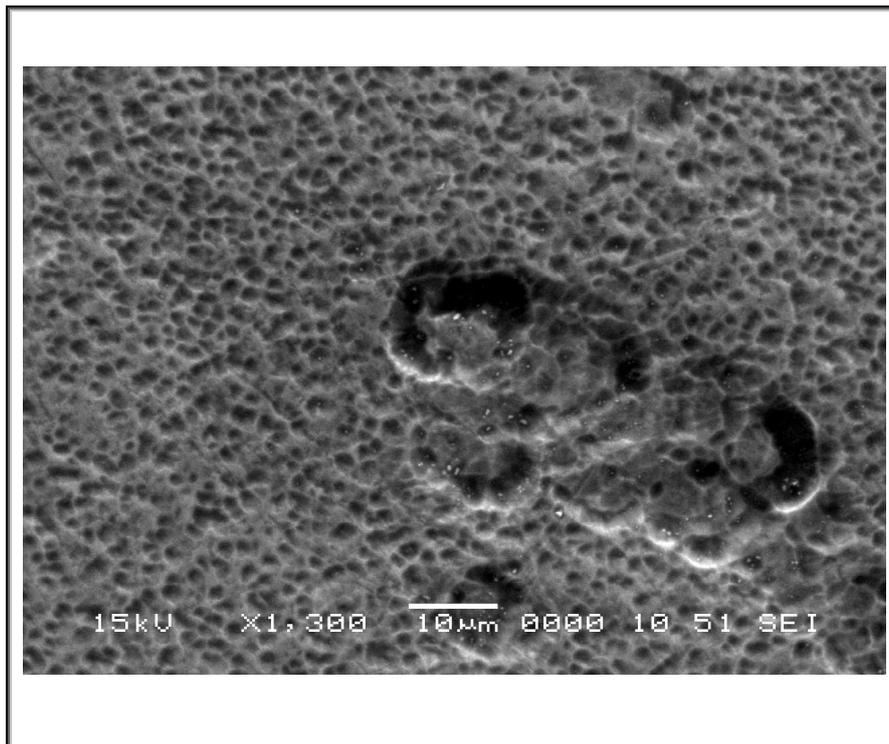
**V.9.4 Immersion des pastilles dans une solution:**

Après implantation ionique, les échantillons sont placés dans un milieu biologique artificiel (sérum) dont la composition chimique est illustrée dans le tableau V.6. Ce test est réalisé afin de vérifier l'accrochage de la couche mince des oxydes déposés sur les échantillons par implantation ionique. Ce test dure pendant une semaine. Les résultats obtenus montrent que la couche mince des oxydes est toujours présente et apparente comme le montrent les figures V.26, V.27 et V.28.

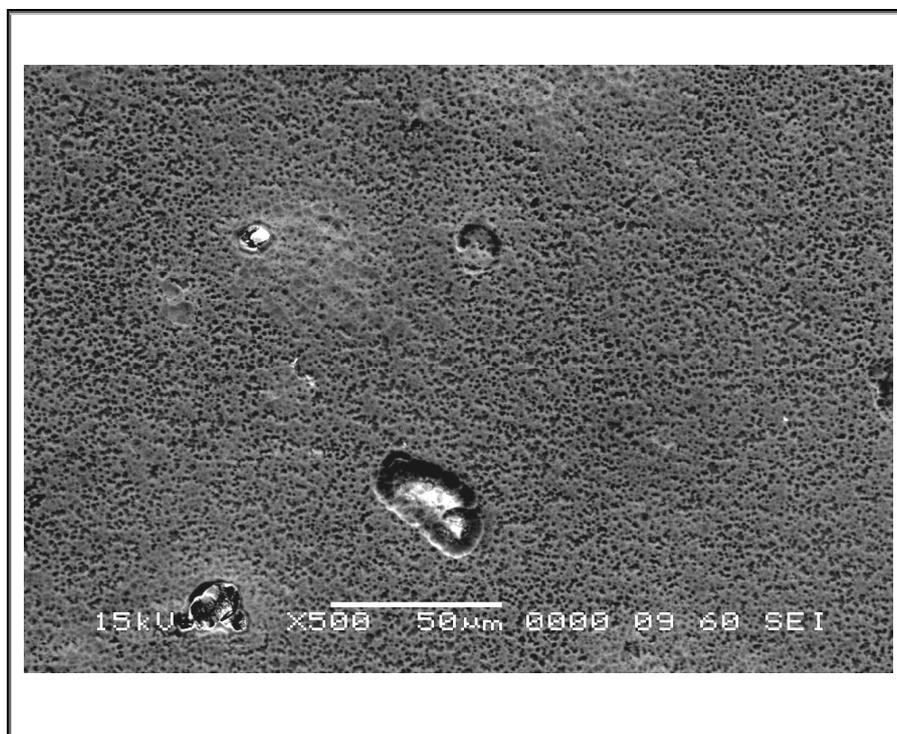
**Tableau V.6** - Compositions chimiques du milieu utilisé.

Composition chimique	Concentration (%)
Chlorure de sodium	00.90
Eau distillée	99.10

**Figure V.26** - microphotographie des alliages à 0%W (T = 1000°C , t = 600 mn) après Immersion dans la solution de sérum pendant une semaine



**Figure V.27** - microphotographie des alliages à 4%W (T = 1000°C , t = 600 mn) après Immersion dans la solution de sérum pendant une semaine



**Figure V.28** - microphotographie des alliages à 8%W (T = 1000°C , t = 600 mn) après Immersion dans la solution de sérum pendant une semaine

### **V.9.5 Avantages et inconvénients de l'implantation ionique :**

#### **V.9.5.1 Avantages :**

- L'implantation ionique est un traitement à basse température. Pour des pièces de précision, elle ne provoque pas de déformation thermique.
- Il n'y a pas de variation dimensionnelle. On peut l'appliquer directement sur des pièces finies.
- L'implantation ionique permet d'implanter n'importe quelle espèce dans n'importe quel matériau. Elle permet de dépasser la solubilité limite et d'introduire des éléments non miscibles dans le substrat.
- Enfin, le traitement par plasma ionique est un procédé très simple: il n'y a que quelques paramètres, tous facilement reproductibles et contrôlables par un courant ou une tension.

#### **V.9.5.2 Inconvénients :**

- Les surfaces à traiter doivent être externes ou en vue directe du faisceau.
- Les épaisseurs traitées sont faibles ( $<1\mu\text{m}$ ). (mais les améliorations apportées par l'implantation sont souvent conservées sur des profondeurs supérieures à l'épaisseur traitée).

## Conclusion générale

A partir des résultats obtenus et les discussions précédentes, on peut conclure que :

- L'augmentation du temps de frittage entraîne une diminution de la porosité. Ce comportement est tout à fait normal, car en plus de la température, la diffusion est strictement dépendante du temps.
- Vers un stade avancé du frittage, la géométrie des pores devient plus arrondie, le nombre de pores diminue et leur taille aussi. La diminution de la taille des pores peut être expliquée par le fait que les grands pores rétrécissent par plusieurs mécanismes de transport de matière dont la diffusion inter-granulaire qui est dominante aux hautes densités grâce aux réseaux de joints de grains nouvellement formés.
- L'addition de tungstène a un effet positif sur la microdureté, pour 600 minutes de frittage. Ainsi, la microdureté passe de 421 HV pour l'échantillon à 0%W jusqu'à 623 HV pour l'échantillon à 4%W et 675,50 HV pour l'échantillon à 8%W.
- Des densités proches de 98% ont été atteintes surtout dans les alliages à haute hétérogénéité chimique. On peut donc confirmer que le potentiel chimique est un facteur important et stimulant la cinétique de densification.
- Le nombre de phases obtenues dans les différents alliages, varie de trois phases pour l'alliage à (80%Co, 20%Cr, 0%W), et quatre à cinq phases suivant le temps de frittage pour les alliages à (76%Co, 20%Cr, 4%W) et (72%Co, 20%Cr, 8%W).
- La dureté des comprimés est fortement dépendante de la teneur en tungstène. Elle atteint une valeur maximale de 675 Hv dans l'alliage à 8%W fritté pendant 600 minutes à 1000 °C
- La dureté après traitement de surface par plasma ionique est encore plus grande. Elle atteint une valeur maximale de 816 Hv après 48 heures d'implantation ionique dans l'échantillon à 8%W.

- L'analyse aux rayons-x à permis d'identifier qualitativement les phases en présence qui varient de trois à cinq phases selon la concentration et le temps de frittage. La température étant constante (1000 °C).
- Après implantation ionique on a mis les échantillons dans un milieu physiologique dont la composition chimique est illustrée dans le tableau III.5. L'objectif est de vérifier l'accrochage et la résistance à la corrosion de la couche mince d'oxyde déposée sur les échantillons par implantation ionique. Après une semaine d'exposition dans le milieu physiologique proche de l'humain auquel est destiné l'implant (alliage élaboré), les résultats obtenus montrent que la couche mince d'oxyde est toujours apparente et non affectée par la solution. On peut donc affirmer que la structure de l'alliage élaboré, a favorablement stimulé l'adhérence de l'oxyde à la surface lui donnant la résistance à la corrosion observée.

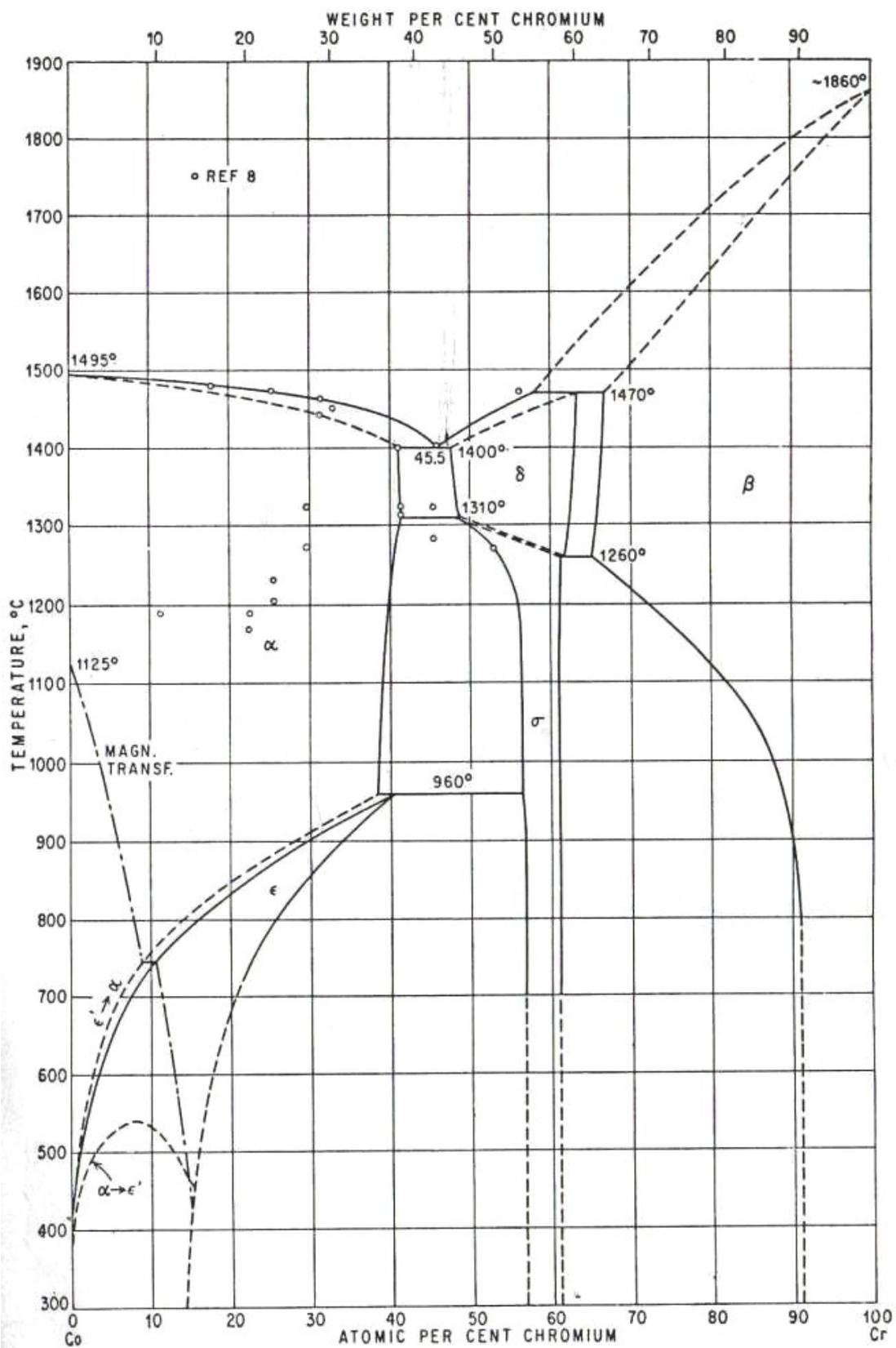
#### **Propositions pour travaux ultérieurs :**

A l'issue de ce travail nous proposons de poursuivre les recherches dans les axes suivants :

1. Faire une caractérisation quantitative des phases en présence dans les trois alliages élaborés. Ce travail permettra l'indexation des phases en présence, ce qui permettra de faire une ébauche du diagramme d'équilibre pour ces alliages.
2. Faire une analyse profonde de la résistance à l'usure et à la corrosion de la couche d'oxyde déposée sur les trois alliages après exposition dans le milieu physiologique.
3. Montrer et optimiser l'effet de l'alliage et sa structure sur la résistance à l'usure et à la corrosion après exposition dans le milieu physiologique.

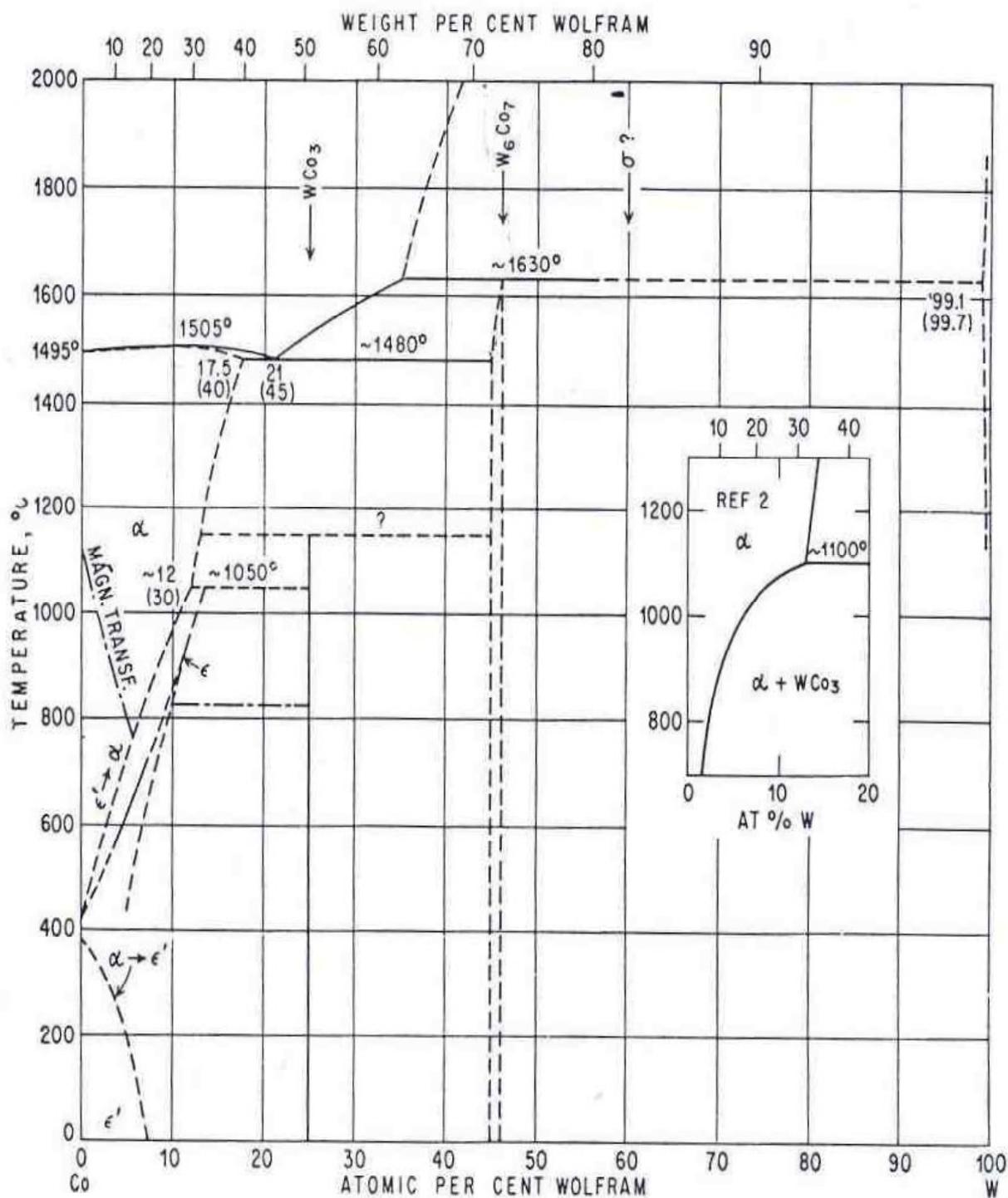
# Annexe A

## Diagrammes d'équilibre des phases des systèmes Co-Cr



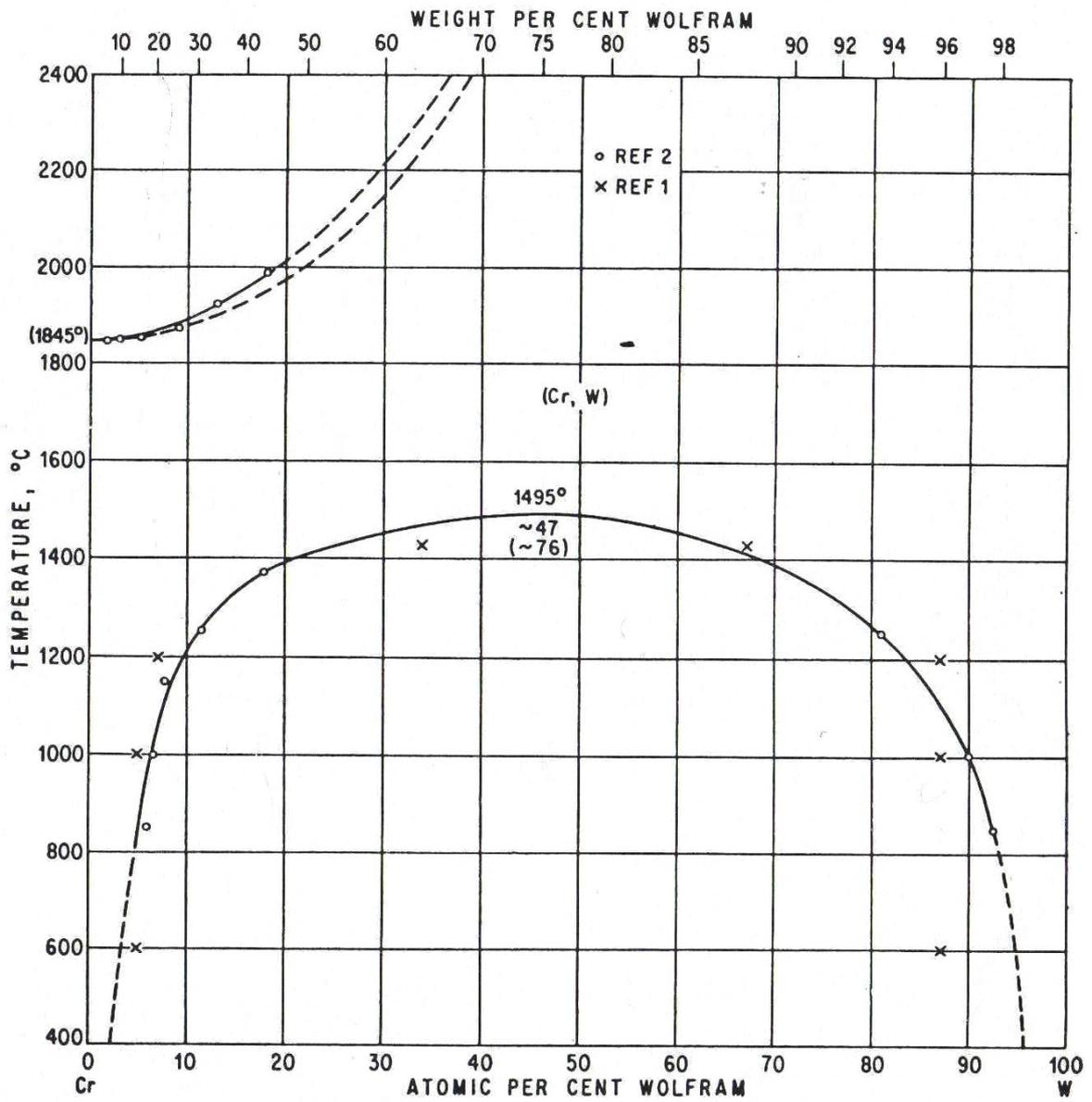
# Annexe B

## Diagrammes d'équilibre des phases des systèmes Co-W



Annexe C

Diagrammes d'équilibre des phases des systèmes Cr-W



## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] D. Muster, JL. Vouillot, JH. Dubruille, «Biomatériaux, biomatériels, et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillofacial», *ENCYCLOPEDIE MEDICO-CHIRURGICALE, Stomatologie* 22-014-F-10, 1999, Elsevier, Paris.
- [2] *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, p. 2.
- [3] F.GREMY et F.LETTERIER « Eléments de biophysique ». Flammarion Médecine-Science Paris. 1975
- [4] C. MAURIQUAND « Histologie. Les tissus (II) Armand Colin Paris. 7033
- [5] *Atlas du corps humain* Graficas Estella, Espagne 1985.
- [6] Dr J. PERISSE, Dr P.MISSUD, Dr J.M.ROUGE, Dr J.ANSELMETTI, Dr F.CARPENTIER, « Tolérance tissulaire vis-à-vis des implants : la biocompatibilité» Volume 1, numéro 5, Centre de recherche implantaire Atoll, 1998.
- [7] S.G.STEINEMANN « Tissu compatibility of metals for physicochemical principales in Kovacs», Istiphanous NF, ed. *Compatibility of biomedical implants-corrosion and organic on biological electrochemistry divisions.* Proc. Vol 94-15 Pennigton, NJ: Electrochemical society 1994.
- [8] A.WISBEY, P.J. GREGSON, L.M. PETER and M.TUBE « Biomaterials» 12 (1991) 470-473
- [9] I. ROÏTT *Immunologie* N° 60227. Nov. Médecine-Science, Paris. 1985.
- [10] J-F BACH, P. LESAVRE *Immunologie* Flammarion Médecine-Science, Paris. 1993.
- [11] *Biomatériaux LMCH et LTP/IMX*, EPFL
- [12] *BIOMATERIAUX*, rapport rédigé sous la co-responsabilité de Laurent SEDEL, Président de l'Intercommission n° 1 de l'INSERM - Faculté de Médecine Lariboisière – Paris et Christian JANOT, Professeur à l'Université Joseph Fourier - ILL – Grenoble
- [13] J. LEVESQUE, D. MONTOVANI, « Principales qualités des biomatériaux métalliques: résistance à la corrosion », *Le médecin de Québec*, Vol. 38, N°8, août 2003.
- [14] Gwénaél TEXIER « Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale ». Institut National des Sciences Appliquées de Rennes. 2005
- [15] PD Dr. R. Strietzel « Des alliages cobalt-chrome pour couronnes et bridges?" BEGO Bremer Goldschlägerei D- 8353 Brême

[16] Metals Handbook, Vol. 2, Ed. ASM International, USA,1990, p.586

[17] P. JACQUOT - BODYCOTE HIT, « Amélioration des propriétés tribologiques d'alliages de titane par les procédés PVD et tinitron », conférence A.T.T.T (Association Technique de Traitement Thermique), Toulouse 23-24 octobre 2001.

[18] Kenneth R. St. John, Lyle D. Zardiackas, Robert A. Poggie  
Wear evaluation of cobalt-chromium alloy for use in a metal-on-metal hip prosthesis  
2003 Wiley Periodicals, Inc. J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater 68B: 1-14, 2004

[19] Peter F. Doorn, Patricia A. Campbell, Jack Worrall, Paul D. Benya, Harry A. McKellop, Harlan C. Amstutz "Metal wear particle characterization from metal on metal total hip replacements: Transmission electron microscopy study of periprosthetic tissues and isolated particles" 1998 John Wiley & Sons, Inc. J. Biomed Mater Res, 42, 103-111, 1998.

[20] Hossein ABDIZADEH (Elaboration et caractérisation des composites duplex (composites laminaires tri-couches a base d'alumine). Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 1997.

[21] R.W.HECKEL "An analysis of powder compaction phenomena" Trans. Aime, vol.221, p.1001-1008, (1961)

[22] EISENKOLB (F) metal wirtsch, 23, (1944), 40-43.

[23] M.VU.BALSHIN Theory of compacting", vestnik metalloprom, vol.18, p.127-137, (1958)

[24] R.M.GERMA "Powder metal science", p.127, (1984)

[25] G. CIZERON. " Le frittage sous son aspect physico-chimique." L'industrie céramique, Vol. 611, pp. 713-792 (octobre 1968).

[26] Nicolas LOUET « INFLUENCE DU DOPAGE A LA SILICE OU A L'OXYDE DE CALCIUM SUR LE FRITTAGE ET SUR L'EVOLUTION MICROSTRUCTURALE D'UNE ALUMINE-ALPHA ULTRA PURE » thèse de doctorat INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON

[27] D. BERNACHE-ASSOLANT. "Le frittage des céramiques et des métaux : Première partie, Le frittage en phase solide. " l'industrie céramique et verrière, vol 932, pp. 257-274 (décembre 1997).

[28] D. BERNACHE-ASSOLANT. " Chimie-physique du frittage", Paris : hermès, 348 pages (1993).

[29] M. DESCEMOND. Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttrée. Thèse : Institut National des Mines de Saint Etienne, France, 328 pages (1991).

[30] F. TORREGROSA « APPLICATIONS DE L'IMPLANTATION IONIQUE POUR LE BIOMEDICAL » Ion Beam Services (IBS) ZI Peynier / Rousset, rue Gaston Imbert Prolongée, 13790 Peynier, France

[31] Thierry DELAGE « Optimisation du dépôt de films minces de BSTO et de tricouches YBCO/BSTO/YBCO ; phénomènes de croissance et d'interfaces, application à la réalisation de composants hyperfréquences accordables ». ECOLE DOCTORALE Science - Technologie – Santé FACULTE DES SCIENCES, novembre 2003

[32] Michel Dupeux « AIDE-MEMOIRE SCIENCE DES MATERIAUX » Université Joseph Fourier Grenoble, Dunod, Paris, 2004

Ce document à été crée avec Win2pdf disponible à <http://www.win2pdf.com/fr>  
La version non enregistrée de Win2pdf est uniquement pour évaluation ou à usage non commercial.