

PL008/06B

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
BIBLIOTHEQUE — المكتبة
Ecole Nationale Polytechnique

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DEPARTEMENT DE METALLURGIE

Mémoire de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Métallurgie

Thème :

ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN
ALLIAGE BIOCOMPATIBLE PAR LA
METALLURGIE DES POUDRES

Proposé et dirigé par : Mr A.KASSER

Etudié par : Mr M.KHENOUCHE

2005 /2006

ملخص

في هذه الدراسة، قمنا بإعداد و تحديد مميزات مزيج منسجم بيولوجيا مركب من الكوبالت و الكروم و التنكستان بطريقة تعدينية باستعمال المسحوقات. هذه الطريقة تتركب من ثلاثة عمليات أساسية : المزج، التصليب على البارد و التلييد و قد حاولنا إعداد هذا المزيج مع أفضل المميزات الممكنة، و ذلك تم بتغيير النسبة الكمية لعنصر التنكستان و القطر المتوسط لحبيبات عنصري التنكستان و الكروم في المزيج بالإضافة إلى تغيير درجة الحرارة و زمن التلييد.

المفتاح : التعدين باستعمال المسحوقات، مزيج منسجم بيولوجيا، الكوبالت، الكروم، التنكستان.

RESUME

Dans cette étude, nous avons élaboré et caractérisé un alliage biocompatible à base de cobalt, chrome et tungstène par le procédé de fabrication usuel de la métallurgie des poudres. Ce procédé comprend trois opérations essentielles : le mélange, le compactage à froid et le frittage.

Nous avons essayé d'élaborer cet alliage avec les meilleures propriétés possibles, en faisant varier la teneur en tungstène, la taille moyenne des particules de tungstène et de chrome, la température et le temps de frittage.

Mots clés : métallurgie des poudres, alliage biocompatible, cobalt, chrome, tungstène.

ABSTRACT

Through this study, we have elaborated and characterized a biocompatible alloy in basis of cobalt, chromium and tungsten by the usual process of fabrication of the powder metallurgy. This involves three essential operations: Mixture, Cold compaction, controlled sintering.

We tried to elaborate this alloy with the best possible properties, while varying the content of tungsten, the medium size of particles of tungsten and chromium, the temperature and the time of sintering.

Keywords: the powder metallurgy, alloy biocompatible, cobalt, chromium, tungsten.

Remerciements

Qu'il me soit permis de remercier et d'exprimer ma profonde gratitude en premier lieu à Mr. KASSER mon promoteur, pour m'avoir confié un travail aussi intéressant et pour ses conseils, ses encouragements et son suivi attentif.

Que monsieur le président du jury, trouve ici mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury et que les membres du jury trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je remercie aussi, Yakoub et mon cher frère A.Hak pour leur aide précieuse durant la réalisation de ce mémoire.

Je tiens également à remercier vivement : Khiereddine du CSC, Mr F.Hellal, Mr Ourahmoune Réda ainsi que Mr Mernache Fateh du CRND, pour leur aide.

Cette liste de remerciements n'est pas exhaustive, que tous ceux avec lesquels j'ai interagi lors de ce travail, sans toutefois les avoir citer ci-dessus, sachent que leur contribution à la réalisation de ce mémoire a été grandement appréciée.

M. KHENOUCHE.

Dédicaces

Ce travail est dédié :

- *A mes parents qui me sont les plus chers au monde,*
- *A mes frères : Sassi, Hassan et Abdelhak et à mes sœurs:
Amel et Ahlem,*
- *A toutes les familles Khenouche et Chegaâr,*
- *A tous mes amis et surtout : Oussama, Hakim, Jacob, Chakib,
Lotfi, Krime, Farouk, Tarif, Fares, Nani, Rachid, Mouhcin,
Nadir et Khaled,*
- *A tous mes collègues et surtout : Ezzine, Farid, Soufiane,
Kahlouche, Hazmoune, Ahmed, LAADJEL Samir, mounir et
Fatah,*
- *A tous ceux qui me sont chers,*
- *A tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

M. KHENOUCHE.

LISTE DES SYMBOLE ET DES UNITÉS

Symboles	Signification	Unité
V_p	Vitesse de pricipétation	$m \cdot s^{-1}$
g	Accélération de la pesanteur	$m \cdot s^{-2}$
d	Densité	$gr \cdot cm^{-3}$
η	Viscosité	Poiseille
P	Pression	MPa
R	Résistance de l'aggloméré	$MN \cdot m^{-2}$
R_0	Résistance du matériau dense	$MN \cdot m^{-2}$
h	Hauteur	m
\emptyset	Diamètre	m
S	Surface	m^2
γ	Tension de surface	$J \cdot m^{-2}$
D	Coefficients de diffusion	$m^2 \cdot s^{-1}$
Q	Energie d'activation	$kJ \cdot mole$
T	Température	$^{\circ}C$
t	Temps	s
ρ	Densité relative	%
ε	Porosité fractionnelle	%

SOMMAIRE

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

Partie théorique

Chapitre 1: Elaboration des poudres métalliques

1.1 Méthode physique.....	3
1.2 L'atomisation.....	3
1.3 L'électrode tournante.....	4
1.4 Méthode mécanique.....	5
a- Poudres Marco-Mesh.....	6
b- Procédé Coldstream.....	7
1.5 Méthode chimique.....	7
a- Réduction des oxydes.....	7
b- Précipitation.....	8
c- Dissociation des métaux carbolyne.....	9
1.6 Méthode électrolytique.....	9

Chapitre 2 : Caractérisation des poudres

2.1 Echantillonnage.....	11
2.2 Propriétés chimiques des poudres.....	11
2.3 Tailles des particules.....	12
a- Tamisage.....	12
b- Analyse microscopique.....	12
c- Sédimentation.....	13
d- Méthode du coulter Conter.....	13
2.4 Forme et la structure des particules.....	14
2.5 Surface spécifique.....	15
2.6 Testes spéciaux de comportement des poudres.....	15
a- Compressibilité et résistance à vert.....	15
b- Coulabilité et la densité apparente.....	15
c- Le retrait.....	16

Chapitre 3 : Compactage

3.1 Comportement des poudres métalliques pendant le compactage.....	17
3.2 Relation entre la densité et la pression appliqué	18
3.3 Relation entre la résistance de l'aggloméré et la densité.....	18
3.4 Technique de compactage.....	19
a- Compactage axial.....	19
b- Compactage isostatique.....	20
c- Moulage par injection (Injection Métal Molding).....	20
d- Compactage de poudre par impact ou explosion.....	21
e- Laminage et extrusion à froid.....	21

Chapitre 4 : Frittage

4.1 Etude de frittage des poudres.....	22
4.2 Les forces motrices du frittage.....	23
4.3 Les mécanismes de transport.....	23
4.4 Les stades de frittage.....	24
4.5 Frittage activé par une pression extérieure.....	25
4.6 Frittage d'un mélange de poudres.....	26

Chapitre 5 : Les biomatériaux

5.1 La biocompatibilité	28
5.2 L'utilisation des biomatériaux	28
5.2.1 L'acier inoxydable	29
5.2.2 Le Titane et les alliages au Titane	29
5.2.3 Alliage à base de Cobalt-Chrome	29

Partie expérimentale

Chapitre 6 : procédure expérimentale

6.1 Caractérisation des poudres.....	31
a- Tamisage	31
b- Microscopie	31
6.2 Description des balances utilisées	32
6.3 Description des balances utilisées	32

6.4 Compactage des poudres	32
6.5 Le frittage des comprimés	33
6.6 Préparation métallographique	34
a- L'enrobage.....	34
b- Polissage	35
6.7 Etude métallographique	35
6-8) La microdureté	36
Chapitre 7: Résultats et discussions	
7.1 Caractérisation des poudres.....	37
a- Cas de la poudre de tungstène (W)	38
b- Cas de la poudre de chrome (Cr)	40
c- Cas du cobalt (Co)	41
7.2 Analyse de la porosité après frittage	42
7.2.1 Influence du tungstène	42
7.2.2 Influence de la granulométrie des poudres de W et Cr	44
7.2.3 Influence de la température	45
7.2.4 Influence du temps de frittage	47
7.3 Taux des particules de soluté	50
7.3.1 Influence de la granulométrie de la poudre de W et Cr	50
7.3.2 Influence de la température	52
7.3.3 Influence du temps de frittage	54
7.4 Effet des variables de frittage sur la microdureté	55
7.4.1 Effet du tungstène	56
7.4.2 Influence la température	57
Conclusion générale	59
Propositions pour travaux ultérieurs	60
Annexe	61
Bibliographie	64

Introduction générale



Dans ce dernier siècle, la technologie a connu un développement rapide et remarquable parallèlement avec la science. Ce développement s'est réalisé en particulier avec la science des matériaux, surtout dans la partie qui étudie la structure des matériaux et son incidence directe sur le comportement mécanique de ces derniers. Par ailleurs, vu les méthodes archaïques d'élaboration, utilisées par la métallurgie conventionnelle, les propriétés des produits, ne sont pas toujours à la hauteur des exigences des consommateurs.

Pour remédier à toutes ces insuffisances, l'apparition et l'utilisation de nouvelles méthodes d'élaboration des matériaux ; dites méthodes modernes, a été un saut qualitatif important dans la mise au point de nouveaux matériaux avec de hautes propriétés mécaniques. Grâce à un meilleur contrôle de la structure, ces méthodes permettent d'atteindre des propriétés impossibles d'être obtenues par la métallurgie conventionnelle de fusion et solidification. Parmi ces méthodes modernes, on cite la métallurgie des poudres (MDP) qui a connu une grande progression pendant les cinquante dernières années.

La métallurgie des poudres est l'ensemble des techniques d'élaboration des métaux, sous forme de poudres. La mise en forme de ces poudres par compactage à haute pression dans un moule ayant la forme de la pièce désirée, est suivie d'un frittage à haute température pour conférer à la pièce élaborée la résistance mécanique voulue.

En plus de la facilité de contrôler la structure des pièces fabriquées par la MDP, l'économie de matière et d'énergie, constituent un autre avantage précieux de la MDP. En effet, le frittage des comprimés de poudres se fait à une température inférieure à celles des températures de fusion. Cela permet de réduire les coûts élevés de l'élaboration par fusion des métaux en consommant moins d'énergie. Par ailleurs certains métaux réfractaires comme le tungstène, le vanadium le molybdène ou les carbures de tungstènes, sont impossible à fabriquer autrement que par la MDP, en raison de leurs points de fusion très élevés.

Dans le présent travail, nous avons étudié le comportement d'un alliage Co-Cr-W pendant son élaboration par la MDP. L'étude s'est portée sur l'influence des principaux paramètres tels que la teneur en W, la taille moyenne des particules de W et de Cr, la température et le temps de frittage sur le processus de densification, ainsi que sur la microstructure qui en résulte.

Ce mémoire est présenté sous forme de deux parties principales à savoir :

1. Une partie bibliographique qui rapporte les principales informations sur la science de la métallurgie des poudres.
2. Une partie expérimentale dans laquelle nous exposons la méthodologie de recherche suivie, ainsi que les résultats et leurs interprétations.

Toutes ces informations sont regroupées dans sept (07) chapitres, suivi d'une conclusion générale qui rapporte les principales idées auxquelles nous avons abouti.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 1:
ELABORATION DES POUDRES
METALLIQUES

La production des poudres est le premier stade dans la technologie de la métallurgie des poudres (MDP). Les pièces mécaniques d'origine MDP sont grandement influencées par la qualité des poudres produites ainsi que par la technique de leur consolidation à chaud. Cette corrélation a conduit au développement de plusieurs méthodes d'élaboration, qu'on peut classer en quatre catégories principales :

- La méthode physique.
- La méthode mécanique (broyage).
- La méthode chimique.
- La méthode électrolytique.

1-1) Méthode physique :

a) L'atomisation :

Cette classe regroupe toutes les procédures qui entraînent la pulvérisation d'un métal ou d'un alliage à l'état liquide en de fines gouttelettes de diamètre inférieur à 500 μ m. La plus importante méthode physique répandue dans la pratique de MDP est désignée par le nom "atomisation".

L'atomisation est la pulvérisation d'un écoulement vertical de métal fondu à partir d'un bain métallique, par l'action d'un violent fluide atomiseur qui peut être un gaz inerte (Azote, Argon...etc.), un liquide (eau, huile) ou même de l'air ou de la vapeur d'eau pour certains métaux non réactifs. L'action du fluide sous haute pression permet la désintégration du jet métallique en de fines gouttelettes qui se refroidissent pendant le temps de vol à l'intérieur de la tour d'atomisation. A la fin de l'atomisation, la poudre est récupérée au fond de la tour pour subir certains traitements de finition (déshydratation, dégazéfication...etc.) et la caractérisation avant d'être expédiée. Les propriétés de ces poudres dépendent des paramètres d'atomisation tels que l'atmosphère, le métal fondu (propriétés chimiques, viscosités, tension superficielle, température de maintien et vitesse d'écoulement), l'agent atomiseur (gaz ou liquide, pression, vitesse du flux et viscosité de l'atomiseur) et la géométrie du jet.

Le contrôle de la taille et de la forme des particules est très important. Quand la méthode de production des poudres permet aux gouttelettes liquides de se solidifier dans de bonnes conditions, des particules lisses de forme sphérique ou en goutte de larme sont formées si l'agent atomiseur est un gaz. Tandis que l'atomisation à l'eau produit des poudres de forme irrégulière.

Par ailleurs, il existe d'autres procédés d'atomisation où le liquide est pulvérisé soit par l'action d'un disque ou d'un volant à rayons tournant à grande vitesse. Ce type de désintégration est appelé : atomisation centrifuge. Il existe un autre procédé d'atomisation basé sur l'explosion du métal liquide grâce à la différence de pression entre le métal liquide qui contient un gaz dissous (Hydrogène) et la chambre sous vide dans laquelle on libère le métal liquide qui se désintègre lorsque l'hydrogène se précipite [1].

Dans tous les procédés d'atomisation, le métal fondu est placé dans un creuset spécial muni d'un orifice dans lequel on installe une buse de diamètre connu pour régler le débit de métal durant l'atomisation. Le contact du métal avec le creuset peut causer une certaine contamination surtout pour les métaux qui possèdent une grande réactivité à l'état liquide comme le Titane et ces alliages. Pour éliminer ce problème, ces types de métaux et alliages sont produits par la méthode de l'électrode tournante.

b) L'électrode tournante :

L'électrode tournante est un procédé de production des poudres métalliques qui consiste principalement à faire tourner une barre cylindrique de nuance connue à une vitesse de l'ordre de 200 tr/s, comme le montre la figure 1-1 ci-après. La barre est chauffée par un arc électrique ou par plasma ou par bombardements électroniques. Le métal fondu est projeté en l'air sous forme de fines gouttelettes par l'action de la force centrifuge. Des vitesses de refroidissement de l'ordre de $10^3 \text{ }^\circ\text{C.s}^{-1}$, sont atteintes lorsque les particules de poudre sont refroidies dans l'espace. Après solidification, les particules de poudre sont collectées au fond d'une chambre dont l'atmosphère est contrôlée. Les poudres produites ont une forme sphérique avec une surface lisse. Elles ne présentent aucun défaut de surface ni porosité, alors que la taille moyenne est de l'ordre de 250 μm [2].

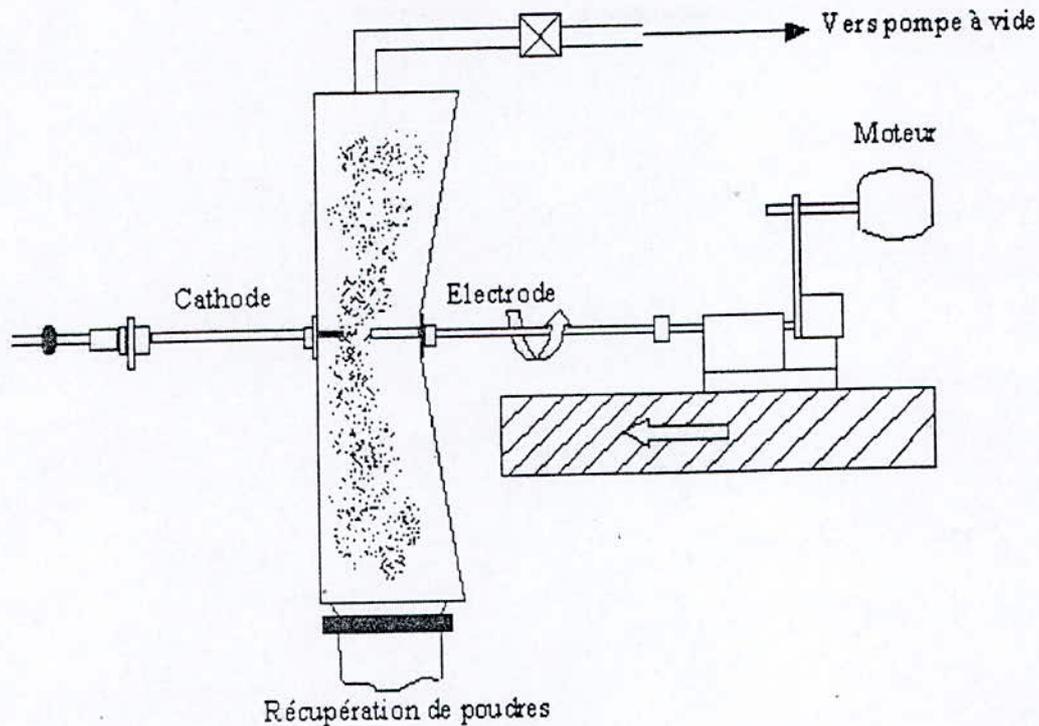


Figure 1-1: le procédé de l'électrode tournante [2]

1-2) Méthode mécanique (broyage) :

La pulvérisation mécanique à l'état solide est la méthode la plus largement utilisée pour l'élaboration des poudres appartenant à la catégorie des métaux fragiles ou réfractaires, tels que le manganèse, le chrome ou le tungstène qui peuvent être réduits en poudre dans des broyeurs à marteaux ou à boulet. Cette technique peut être aussi utilisée pour réduire les métaux ductiles en poudres fines mais, après avoir subi un traitement de fragilisation soit par un chargement en hydrogène pour les métaux purs, soit en utilisant des pré-alliages fragiles comme le Fe-Si, Fe-Cr, Fe-Al, ...etc. Pour cela, plusieurs types de broyeurs peuvent être utilisés. Parmi ceux-ci on peut citer : les broyeurs à mâchoires, les broyeurs à marteaux ou à cylindres. Suivant le type de broyeur utilisé, on peut réaliser un broyage grossier ou un broyage fin. Le broyage grossier est généralement le résultat d'un concassage préliminaire qui ne donne que rarement une poudre immédiatement utilisable d'où la nécessité de poursuivre vers un broyage plus fin en utilisant un broyeur à attrition [3].

Le procédé de broyage est utilisé comme moyen pour la pulvérisation finale des dépôts électrolytique, pour obtenir des poudres fines ou pour désagglomérer des poudres obtenues par réduction des oxydes.

Les machines les plus utilisées sont les broyeurs à boulets, à secousses, à marteaux, à cylindres, les tubes broyeurs à attrition, les broyeurs tourbillonnaires ainsi que divers désintégrateurs par chocs, voir figure 1-2.

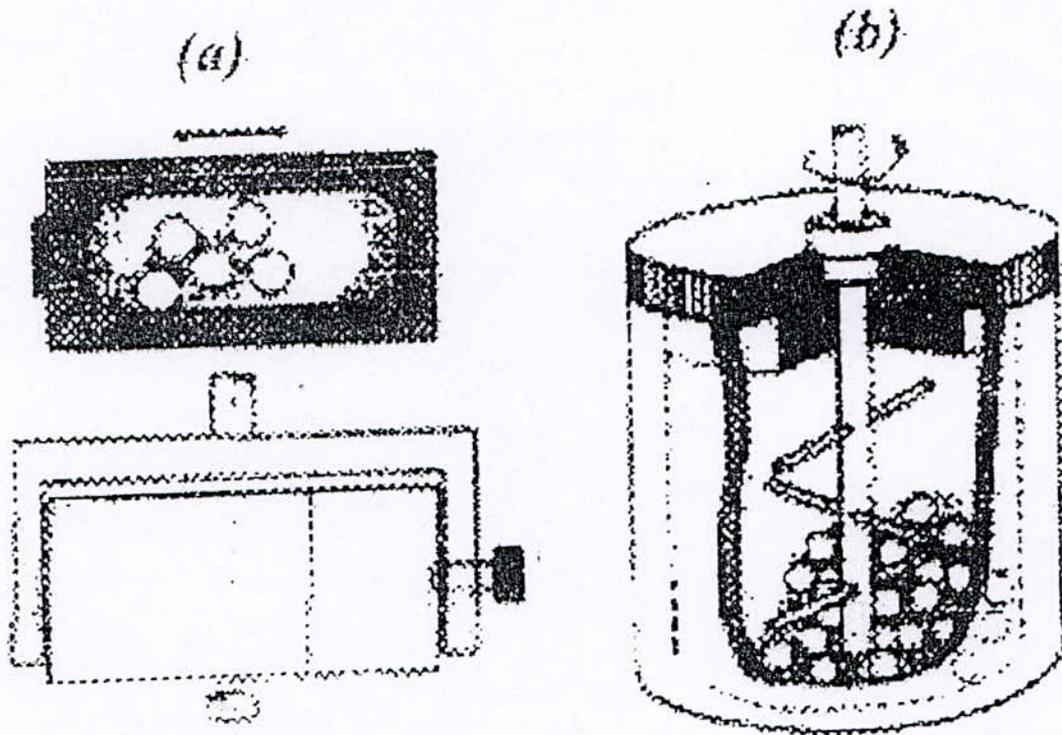


Figure1-2 : exemples de broyeurs [4].

- a) broyeur vibrant ($300 < V < 900$ tr/mn)
- b) broyeur attriteur ($100 < V < 300$ tr/mn)

Les deux principaux procédés de broyage sont :

a) Poudres Marco-Mesh :

Cette poudre est obtenue par le broyage des copeaux d'usinage d'acier ou de fonte malléable. L'utilisation de broyeurs à marteaux permet d'obtenir des poudres d'acier à particules assez grossières dont la taille varie de 0.2 à 0.7 mm. Ces poudres peuvent servir à fabriquer des pièces de grandes dimensions.

b) Procédé Coldstream :

Ce procédé utilise le principe de broyage à jet sous haute pression. Les particules de poudre ou les fragments à broyer sont entraînés à une vitesse supersonique par un courant de gaz (air ou azote) dans la chambre de broyage où ils rencontrent une enclume en métal dur. La détente adiabatique du gaz abaisse fortement sa température dans la chambre, ce qui fragilise le produit projeté. Sous l'action du choc des particules très froides avec l'enclume, celles-ci se désintègrent mécaniquement en plusieurs fragments à cause de leur faible résilience. La poudre obtenue a une taille de grain de l'ordre de 10 μm et une forme irrégulière [4].

1-3) Méthode chimique :

La méthode chimique consiste à produire des poudres métalliques par décomposition d'un complexe du métal qui peut être un sel, un carbonyle, un oxyde,...etc. Les procédés les plus largement utilisés dans cette classe sont : la réduction des oxydes en poudre de leur métal, la précipitation à partir d'une solution aqueuse contenant le métal voulu et la décomposition thermique des complexes métalliques.

a) Réduction des oxydes :

Cette réduction s'opère à une température inférieure à la température de fusion du métal correspondant en utilisant un agent réducteur. Souvent, on utilise l'hydrogène comme agent réducteur pour réduire les oxydes de Tungstène, de Chrome,...etc. Les oxydes sont préalablement purifiés et enrichis avant l'opération de réduction. Une fois réduit, les agglomérés de ces métaux sont broyés mécaniquement puis tamisés avant de subir certains traitements de recuit et de conditionnement de la surface des particules. La poudre ainsi obtenue peut enfin être expédiée pour l'utilisation.

Les poudres obtenues par cette méthode sont d'autant plus fines que le broyage des oxydes a été plus poussé, que la réduction a été effectuée à plus basse température et la teneur en humidité du gaz réducteur est plus faible.

L'un des plus important procédé chimique de production des poudres est le procédé dit *Höganas* d'origine suédois. Ce procédé produit la plus grande quantité de poudre de fer. Le principe technologique de production se fera de la façon suivante : La magnétite ou minerai concentré, finement broyée au préalable (grosseur de grain inférieur à 0.5mm), est mélangée à du charbon pulvérisé à teneur relativement élevée en cendre. Le mélange est alors placé dans un four rotatif qui est réglé à une température d'environ 1200°C. Après la réduction avec une libre circulation des gaz, on obtient des gâteaux de fer spongieux qui, après broyage, criblage et séparation magnétique sont progressivement transformés en poudre de fer après plusieurs répétitions de cette boucle jusqu'à l'obtention de la pureté et de la taille voulues. Finalement, la poudre subie un traitement de recuit sous une atmosphère réductrice pour éliminer l'écrouissage et la contamination avant d'être expédiée. La poudre obtenue par ce procédé a une forme irrégulière et poreuse [5].

b) Précipitation :

Les poudres métalliques peuvent être aussi produites par précipitation à partir d'une solution où les ions métalliques sont précipités selon les réactions du type oxydoréduction. Le minerai est mis en solution par hydrométallurgie pour obtenir des composés tels que les carbonates, les sulfates,...etc. La réduction de ses composés s'effectue par hydrogène selon la réaction suivante :



Ou par une solution ammoniacale :

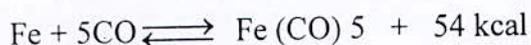


La pureté des poudres métalliques produites est de l'ordre de 98,8 %. Avec ce procédé on peut également obtenir des poudres alliées, si on fait co-précipiter différents métaux à partir d'un mélange de plusieurs solutions [4].

c) Dissociation des métaux carbonyles :

Ce procédé est employé pour la préparation des poudres du fer, et du nickel très pures plus particulièrement.

Le fer penta carbonique s'obtient par l'action de l'oxyde de carbone chauffé dans l'intervalle 200-250 °C, sous une pression de 200 atm, sur du fer concassé. Celui-ci est obtenu par fusion du fer avec addition de 2 % de soufre qui rend le métal fragile. La réaction chimique est la suivante :



C'est un liquide bouillant à 103 °C. La vapeur se décompose en donnant une poudre de fer fine quand on introduit dans une chambre chauffée extérieurement à 250 °C l'oxyde de carbone, dont la pression ne dépasse pas 1 atm [6].

1-4) Méthode électrolytique:

L'électrodéposition par électrolyse des métaux à partir des solutions aqueuses, permet la production d'une variété de poudres métalliques qui possèdent une pureté très élevée qui est de l'ordre de 99.99 %. Ces poudres ont de meilleures propriétés chimiques, physiques et électriques, par rapport à celles produites par les autres procédés de MDP conventionnels. Cependant, l'utilisation du procédé électrolytique est limitée car celui-ci exige le contrôle de plusieurs paramètres tels que :

- la densité de courant,
- la composition chimique et la concentration de l'électrolyte,
- la température du bain,
- l'agitation de l'électrolyte,
- les dimensions et la disposition des électrodes.

Il existe deux procédés fondamentaux pour obtenir des poudres métalliques par électrodéposition :

1. La déposition directe soit en poudre de faible adhérence, soit un dépôt spongieux qui est facile à broyer en particules fines. Par exemple, les poudres de cuivre, d'argent et de zinc sont produites par ce procédé.
2. La déposition du métal sous forme de couche dense, lisse et fragile qui est ensuite broyée en poudre fine. Les poudres de fer et de manganèse sont produites par cette façon.

La forme des poudres élaborées par le procédé électrolytique, dépend du métal déposé ainsi que des conditions opératoires. Dans le cas du cuivre déposé à partir d'une solution de sulfate de cuivre (CuSO_4) avec l'acide sulfurique comme électrolyte, la forme des particules est dendritique. Par contre, lorsque la poudre métallique est produite à partir du nitrate d'argent, la forme des particules est régulière et grossière [7].

CHAPITRE 2:
CARACTERISATION DES
POUDRES

Le comportement d'une poudre à la compression et au frittage ainsi que les propriétés mécaniques et structurales du produit fritté, dépendent des caractéristiques chimiques et physiques de cette poudre. Du point de vue chimique, la teneur en oxygène et le taux des impuretés sont d'une importance primordiale. Parmi les propriétés physiques les plus intéressantes, on peut citer en premier lieu, la forme et la taille des particules, la distribution de tailles et la structure des particules.

Cependant, les grandeurs citées ci-dessus, ne permettent pas d'avoir une approche quantitative de ce comportement. Alors, on fait appel à un ensemble de tests de comportement tel que la compressibilité, la résistance à vert, la coulabilité, la densité apparente et le retrait.

2-1) L'échantillonnage :

Pour faire une étude de caractérisation, il faut d'abord, s'assurer que l'échantillon prélevé est représentatif de la poudre à caractériser. Généralement, l'échantillon est prélevé aléatoirement à travers la masse de poudre. Cela veut dire que de petits échantillons doivent être prélevés à des intervalles de temps réguliers si la poudre en question est collectée à travers une chute d'une machine de production, ou alors, ces échantillons doivent être prélevés à des distances ou profondeurs régulières si la poudre est au repos. Les petits échantillons ainsi relevés sont alors mélangés ensemble pour former l'échantillon représentatif de la population de poudre.

2-2) Propriétés chimiques des poudres :

La composition chimique de la poudre, donnée par l'analyse chimique, détermine son emploi pour la fabrication des divers produits frittés. Pour cet objectif de caractérisation, des tests chimiques sont mis au point.

La teneur en oxygène de la poudre est déterminée souvent par le test dit de pertes dans l'hydrogène. Il consiste à chauffer un échantillon de poudre dans un courant d'hydrogène pendant un temps et à une température donnée. On mesure alors la quantité d'eau formée par la réaction de l'oxygène contenu dans la poudre et l'hydrogène ambiant. La perte de masse (de la poudre) qui en résulte de cette réaction, donne une estimation de la teneur en oxygène dans la poudre.

Dans le cas de la présence de certains oxydes non réductibles dans les conditions opératoires, comme : SiO_2 , Al_2O_3 et CaO , la perte de masse serait inférieure à la valeur réelle. Des erreurs par excès peuvent en revanche, être commises dans le cas d'existence de composés volatils avec l'hydrogène tel que : le soufre, le carbone ou d'éléments métalliques volatils à la température de travail.

Pour la détermination des impuretés, on procède à la dissolution de la poudre dans l'acide. Pour l'acier on utilise l'acide chlorhydrique et pour le cuivre l'acide nitrique [8]. Les précipités insolubles constituant les impuretés sont recueillis, filtrés, séchés puis pesés. La pesée de ces précipités nous permet de déterminer leurs pourcentages dans le matériau en question. Les précipitations sont généralement des silicates, des alumines, des argiles et autres matériaux réfractaires qui ont pour effet d'accélérer l'usure des outils de compactage.

2-3) Taille des particules :

Il existe plusieurs techniques qui permettent la détermination de la taille moyenne d'une masse de poudre. Parmi celles-ci, on distingue : Le tamisage, l'analyse au microscope optique et électronique, la sédimentation et plusieurs autres techniques plus ou moins précises et complexes les une que les autres.

a) Le tamisage :

L'analyse par tamisage est une technique courante pour une analyse rapide de la taille des particules et la distribution de tailles dans la masse de poudre. L'échantillon est placé au-dessus d'une série de tamis dont la taille des ouvertures diminue de haut en bas. Une vibration mécanique ou sonore permet la séparation de la poudre en un certain nombre de fractions appelées refus. La taille est définie comme étant celle de l'ouverture du tamis qui retient ces particules, si les ouvertures des tamis superposés sont très proches les unes des autres.

b) Analyse microscopique :

L'analyse microscopique consiste à faire déposer les particules de poudre sur une platine de verre. Une caméra de télévision balaie la surface recouverte de poudre. La photo est alors analysée afin de déterminer la taille et la distribution de taille. Cette technique est appelée analyse d'image. Dans le cas d'une poudre très fine, on utilise la microscopie électronique.

c) La sédimentation :

C'est une méthode basée sur la loi de stocks. Elle est particulièrement utilisée pour les poudres sphériques, à cause de leur forme et leur surface qui offrent une résistance moindre à la précipitation dans un liquide. Elle consiste à mesurer la vitesse de sédimentation des particules dans un liquide, en connaissant la hauteur parcourue et le temps nécessaire pour la sédimentation. La loi de Stocks stipule que si une masse de poudre est lâchée sur la surface d'un liquide, la vitesse de sédimentation des particules est donnée par la formule suivante [9] :

$$V_p = \frac{g(d - d_f)}{18\eta} x^2 \quad (2-1)$$

Où :

g est l'accélération de la pesanteur (9.8 m/s^2),

d et d_f sont respectivement la densité des particules et celle du liquide,

x et η sont respectivement le diamètre de la particule et la viscosité du liquide.

d) Méthode du Couler Conter :

La méthode est basée sur la mesure de la variation de la résistance électrique d'un électrolyte. Lorsque des particules, en suspension dans l'électrolyte, passent une par une à travers une ouverture joignant les deux électrodes, il est possible de déterminer leur tailles. Ainsi, au passage d'une particule à travers l'ouverture, la résistance de la solution contenant la poudre change, ce qui se traduit par des pics de tension proportionnels au volume de la particule. La taille moyenne des particules immergées dans le liquide est calculée comme étant la racine cubique du volume mesuré [9].

2-4) Forme et structure des particules:

Dans la caractérisation de la forme, la norme 3252 de l'International Standards Organisation (ISO) a dénombré et défini les formes de particules comme montrées dans la figure 2-1 suivante :

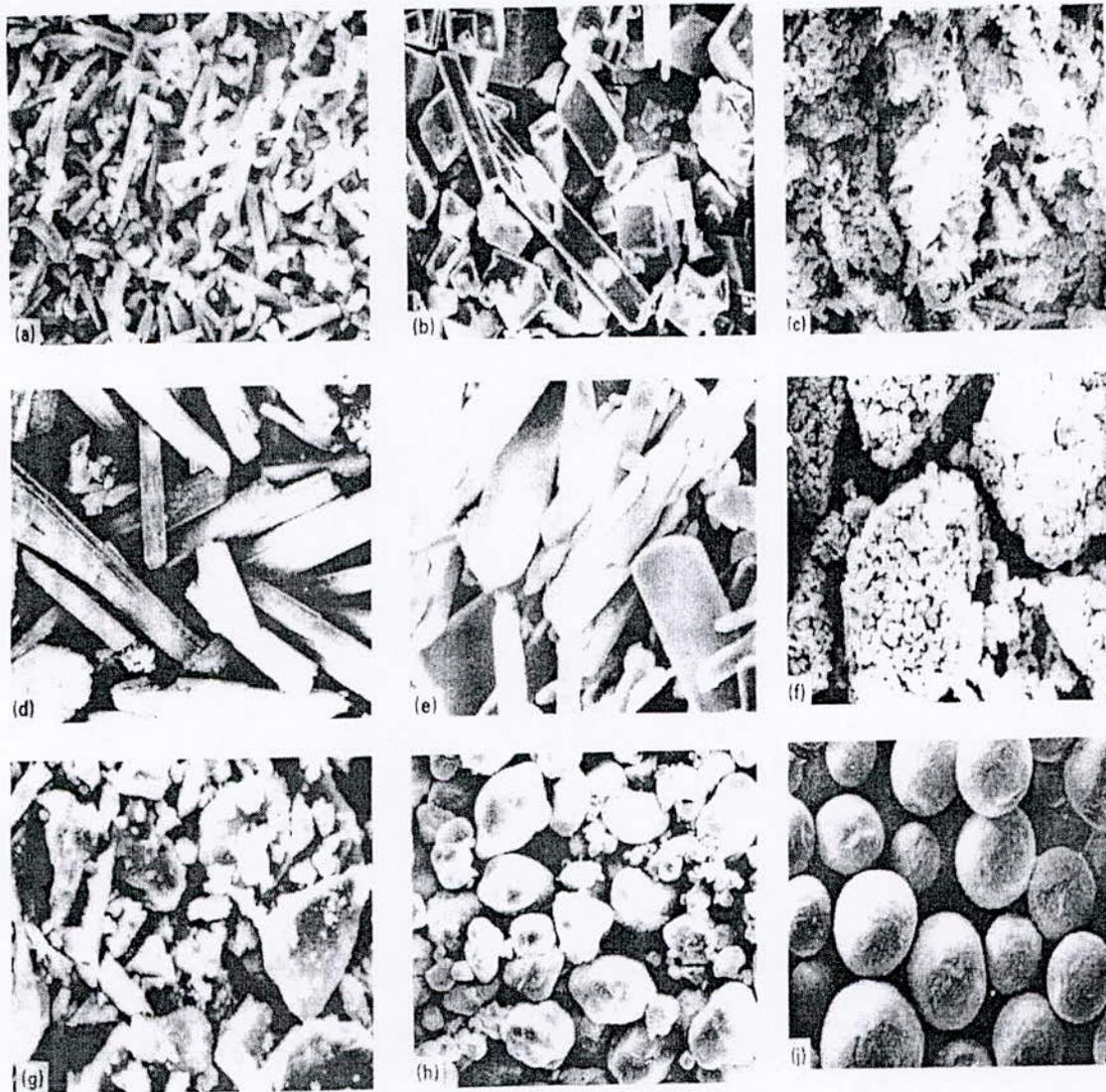


Figure2-1: formes communes de particules suivant ISO3252 [10]

- | | | |
|-----------------|---------------|-----------------|
| (a) aciculaire | (b) angulaire | (c) dendritique |
| (d) fibreuse | (e) flocon | (f) granulaire |
| (g) irrégulière | (h) nodulaire | (i) sphéroïdale |

Les particules sont soit monocristallines, soit polycristallines ou alors amorphes. Une autre caractéristique structurale qu'on trouve souvent dans certaines poudres métalliques est la porosité à l'intérieur des particules.

2-5) La surface spécifique :

La surface spécifique d'une poudre, est le rapport de la surface totale des particules de poudre par unité de masse, elle augmente lorsque la taille des particules diminue, elle est mesurée en cm^2 par gramme. Les principales méthodes utilisées pour mesurer la surface spécifique sont la perméamétrie et l'adsorption de gaz. La perméamétrie est basée sur la relation entre la résistance à l'écoulement dans un fluide d'une masse de poudre, et la surface spécifique de celle-ci. Cette méthode ne tient pas compte de la porosité [11]. Tandis que la seconde méthode, utilise un gaz (azote) qui est adsorbé par la poudre seulement en surface. Lorsqu'on mesure la quantité de gaz adsorbée, on en déduit la valeur de la surface spécifique qui inclut la surface interne des pores pouvant exister dans la poudre [12].

2-6) Tests spéciaux de comportement des poudres :**a) La compressibilité et la résistance à vert :**

La compressibilité est généralement exprimée comme la densité à vert d'un échantillon de poudre comprimé sous une pression connue dans une matrice aux dimensions déterminées et sous des conditions déterminées par la norme B311 de l'ASTM et la norme 45 de la MPIF [13]. Le comprimé doit être suffisamment résistant pour pouvoir être éjecté de la matrice et d'être manipulé sans risque de cassure. La résistance à vert est déterminée par un test de flexion sur une éprouvette rectangulaire normalisée.

b) La coulabilité et la densité apparente :

La coulabilité ou l'aptitude à l'écoulement d'une poudre est exprimée par la durée en seconde que nécessite l'écoulement de 50 gr de poudre contenue dans un entonnoir de Hall montré sur la figure 2-2. Elle est exprimée en grammes par seconde. Pour mesurer la densité apparente, on place sous l'entonnoir de Hall un conteneur cylindrique d'un volume de 25 cm^3 . Une fois celui-ci rempli, on nivelle la poudre à même les bords du cylindre à l'aide d'une règle. La masse de la poudre sans le cylindre, divisée par le volume du cylindre (25 cm^3) est égale à la densité apparente.

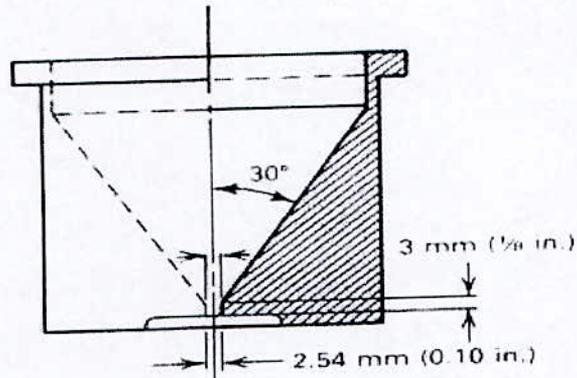


Figure 2-2 : entonnoir de Hall [14]

c) Le retrait :

Le retrait exprime la diminution du volume durant le frittage. Il dépend des caractéristiques de la poudre et des conditions opératoires telles que : la densité à vert, le temps et la température de frittage, ...etc.

Le test de retrait est défini par la norme B610 de l'ASTM [15]. On utilise des comprimés rectangulaires conformes à la norme ci-dessus de section transversale $(69,85 \times 12,7) \text{ mm}^2$ et d'épaisseur 6,35 mm, qu'on fritte à une densité spécifique. Les résultats sont comparés aux normes standard pour formuler un jugement sur le comportement au retrait de la poudre utilisée.

CHAPITRE 3:
COMPACTAGE

Le compactage est une opération importante dans le procédé de fabrication des pièces par la métallurgie des poudres. C'est l'étape durant laquelle la majeure partie de la densification a lieu. Le comprimé doit être suffisamment solide pour résister aux différentes manipulations sans risque de cassure. Cette résistance dépend de la pression appliquée, de la nuance, et des caractéristiques de la poudre.

En général, avant le compactage dans une matrice rigide, certaines opérations de préparation de la poudre sont nécessaires pour faciliter la compression et améliorer la densification. La plupart des poudres à base métallique sont mélangées avec un lubrifiant qui diminue le frottement entre les particules de poudre elles même, et entre ces dernières et la surface latérale de la matrice rigide et des poinçons.

Les lubrifiants les plus utilisés sont : l'acide stérique, les stéarates métalliques ou les résines synthétiques. Ils sont rajoutés dans des proportions de 0,5 à 1% (en masse). Le mélange s'effectue en général dans des mélangeurs à doubles cônes [16].

3-1) Comportement des poudres métalliques pendant le compactage :

Le compactage des poudres dans une matrice rigide ou par pression isostatique a été décrit qualitativement par Seeling et Wulff [17], qui ont postulé trois étapes :

- Dans la première étape, les particules de la poudre subissent un réarrangement dans la colonne. A la fin de cette étape, les ponts interparticules sont partiellement éliminés.
- La deuxième étape comporte la déformation élastique et plastique des particules. La quantité de déformation plastique dépend de la ductilité du matériau en poudre. La déformation est plus étendue dans le tassement d'une poudre en métal malléable que dans celle d'un métal fragile. Dans le cas des poudres malléables, la déformation plastique conduit à un écrouissage des particules ce qui diminue la poursuite de la déformation sous la contrainte. Cela conduit éventuellement à la troisième étape qui n'est pas nécessairement souhaitable.
- La troisième étape s'annonce par la fragmentation des particules sous l'effet de l'écrouissage, ce qui conduit souvent à la fissuration des comprimés durant l'éjection, chose qu'il faut absolument éviter.

Fischmeister, Arzt et Olsson [18] ont examiné de nouveau la remise en ordre des étapes citées ci-dessus. Ils ont expérimenté principalement avec les poudres sphériques des métaux ductiles. L'étape d'écoulement plastique de densification pour les

poudres sphériques peut être divisée en deux stades : d'abord la déformation dans la région entourant les contacts des particules puis le remplissage des cavités restantes par extrusion locale.

3-2) Relation entre la densité et la pression appliquée :

Plusieurs approches théoriques ont été faites pour trouver la relation mathématique entre la pression appliquée et la densité à vert. Pour de basses pressions, M. Yu. Balshin [19] propose la relation suivante :

$$\ln P = A \cdot V + B \quad (3.1)$$

Où : P : la pression appliquée.

V : le volume relatif de la poudre.

A et B : des constantes.

Une deuxième relation pour les hautes pressions supérieures à 150MPa, est proposée par R.W Heckel [20], elle s'exprime comme suit :

$$P = \frac{1}{K} \cdot \left[\ln\left(\frac{1}{1-d}\right) + B \right] \quad (3-2)$$

Où d : la densité du comprimé.

P : la pression appliquée.

K et B : des constantes.

3-3) Relation entre la résistance de l'aggloméré et la densité :

La résistance de l'aggloméré varie avec la densité selon la relation suivante [21] :

$$R = C \cdot R_0 \cdot F(d) \quad (3-3)$$

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 :

$$R = C \cdot R_0 \cdot d^m, \text{ avec } m > 1. \quad (3-4)$$

La surface et la qualité de contact des particules, déterminent la résistance de l'aggloméré. Un grand contact, une rugosité élevée, une taille fine et une forme irrégulière des particules donnent une grande résistance de l'aggloméré.

3-4) Technique de compactage :

A- Le compactage axial :

Le compactage se fait dans des matrices rigides en acier à outils ou en carbure de tungstène. La pression est appliquée au moyen d'un ou plusieurs poinçons. Les comprimés atteignent en général 85 à 90% de la densité théorique. La distribution de la densité est variable le long de l'axe du comprimé. La densité change en fonction du frottement de la poudre et l'équipement de compactage. Elle dépend également du mode de compactage, de la hauteur du comprimé et des conditions de lubrification. Pour obtenir une meilleure densité à vert, le rapport (h/\varnothing) doit être aussi faible que possible (où h et \varnothing sont la hauteur et le diamètre du comprimé respectivement). La figure 3-1 montre la distribution de la densité dans le cas du compactage à simple et à double action [22].

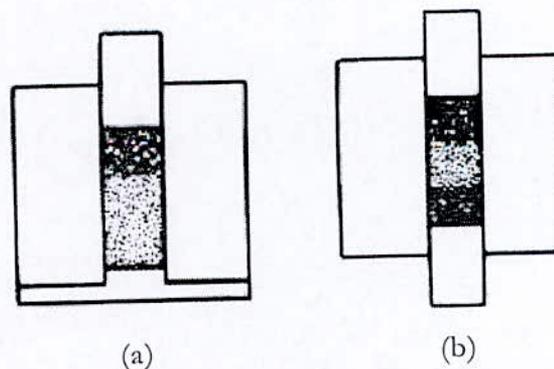


Figure 3-1 : distribution de la densité durant le compactage [22]

(a) à simple action

(b) à double action

La compression dans les matrices rigides a pour avantage de donner :

- des comprimés à haute tolérance dimensionnelle.
- des rythmes de production élevés.

B- Le compactage isostatique :

Dans cette méthode la pression appliquée à la pièce est uniforme sur l'ensemble de la surface. Pour réaliser le compactage isostatique, la poudre est remplie dans une enveloppe flexible en caoutchouc puis immergée dans un fluide, qui est ensuite comprimé à haute pression par l'intermédiaire d'un gaz. La figure ci-dessous montre le principe de la compression isostatique.

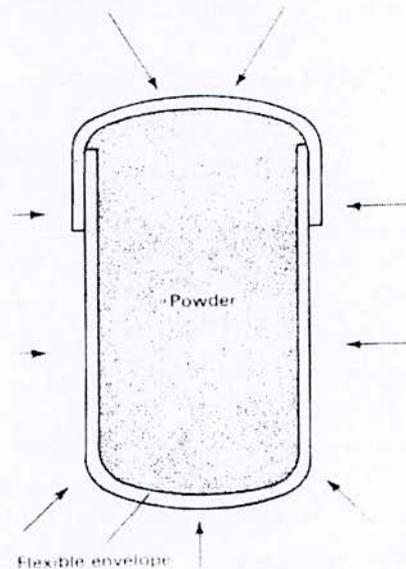


Figure 3-2 : dispositif de compression isostatique [23].

Le procédé de compression isostatique a deux avantages importants par rapport à la compression en matrice rigide. Le premier est que l'uniformité de la densité est excellente, le second est de pouvoir éviter le mélange de lubrifiant aux poudres. Il présente aussi des inconvénients, tels que : la difficulté de contrôle des dimensions et la production lente... etc.

C- moulage par injection :

Le moulage par injection associe les technologies de la métallurgie des poudres et celles de l'injection plastique. Il permet la réalisation de pièces métalliques de forme complexe en utilisant des presses à injecter de la plasturgie. La matière première utilisée ou feedstock, se présente sous forme d'une pâte composée d'une poudre métallique fine et d'un liant organique. Les pièces obtenues après injection sont composées de métal et de polymère, elles doivent donc subir une opération de déliantage avant le frittage. Cette opération consiste à éliminer le liant organique par voie thermique et/ou chimique selon sa nature.

Le procédé de moulage par injection permet d'obtenir des tolérances dimensionnelles de l'ordre de 0,3 à 0,5 % avec un bon état de surface et une densité des pièces variant entre 96 et 99,5 % [24].

D- Compactage des poudres par impact ou explosion :

Le compactage de poudre par impact ou compactage dynamique, ressemble de près à la compression axiale. Les deux procédés se distinguent par la façon dont l'énergie est appliquée. En compactage conventionnel, l'effort est appliqué lentement alors qu'en compression dynamique, le compactage de la poudre résulte de l'impact d'une masse (appelée aussi projectile) en mouvement, qui est animée d'une très grande vitesse. Le temps d'application de la charge est très bref, et est inférieur à 0,01 seconde. Le principal intérêt de ce procédé est qu'il permet d'obtenir des comprimés d'une densité supérieure à celle obtenue avec des techniques traditionnelles de compactage axial. Les produits sont moins fragiles et supportent mieux les manipulations [25].

E- Le laminage et l'extrusion à froid :

Le laminage des poudres a été réalisé industriellement pour le nickel, et expérimentalement mais, à échelle importante, pour du cuivre et du fer.

La poudre est introduite verticalement entre les cylindres du laminoir qui sont en position horizontale. On obtient alors des bandes de 2 à 6 mm d'épaisseur, que l'on passe dans le four de frittage à induction, puis laminées à chaud une nouvelle fois. Le produit ainsi obtenu est suffisamment résistant. On effectue d'autres passes avec recuits successifs jusqu'à l'obtention des propriétés désirées.

Pour l'extrusion à froid, la poudre est mélangée à un liant (matière plastique, graisse) puis extrudée à froid à l'image du moulage par injection expliqué plus haut. Le liant est ensuite volatilisé par un préfrittage. On obtient par ce procédé des tubes minces, des tubes poreux en inox sans soudure... etc. [26].

CHAPITRE 4:
FRITTAGE

La dernière étape du procédé de la métallurgie des poudres est celle du frittage. Le frittage est le procédé par lequel les liens mécaniques qui se sont formés durant la compression à froid, sont transformés en liens chimiques ou métallurgiques. Le frittage permet donc aux pièces qui ont une faible résistance à vert, d'atteindre des propriétés mécaniques comparables à celles des produits issus des différents autres procédés. Durant le frittage, les pièces comprimées à froid circulent dans un four à atmosphère contrôlée, et sont amenées puis maintenues à une température légèrement inférieure à la température de fusion du constituant principal. Cependant, cette température est suffisante pour déclencher les phénomènes de diffusion, et permettre aux particules de se souder les unes aux autres. Suivant la nature de la poudre, le frittage peut se faire en phase liquide ou en phase solide.

4-1) Etude du frittage des poudres :

Les travaux de recherches sur les approches quantitatives du frittage ont débuté vers les années 40 avec Frenckel et plus particulièrement avec Kuczynski. Depuis, les modèles théoriques se sont affirmés mais leur vérification expérimentale est toujours extrêmement délicate. En effet, les premiers modèles se sont basés sur l'étude de l'évolution de la forme de billes posées sur une surface plane de même nature [27]. Ces conditions sont éloignées de la réalité du frittage d'un agrégat de particules. En outre, même dans les cas les plus simples, les équations relatives au début du frittage ont été formulées en faisant plusieurs approximations comme : la supposition que les particules sont parfaitement sphériques et de même taille, ce qui est loin de refléter la réalité.

Cependant, l'utilisation de certaines poudres millimétriques ou même micrométriques a permis la vérification de certains modèles dans des conditions expérimentales proches de la réalité. Ces modèles ont également permis d'approfondir la compréhension des divers mécanismes qui interviennent au cours du frittage des poudres conventionnelles. En fait, il existe principalement deux classes de frittage: le frittage en phase solide et celui en phase liquide. Dans le premier type de frittage, les liens métallurgiques se forment sans que les constituants du métal n'entrent en phase liquide. Alors que dans le second type de frittage, un ou plusieurs de ces constituants se retrouvent à un moment ou à un autre en phase liquide. Le frittage avec une phase liquide est le plus souvent utilisé dans le cas des pièces de poudres alliées, où l'un des constituants possède une température de fusion plus basse que les autres constituants. Seul le cas du frittage en phase solide sera considéré dans ce chapitre.

4-2) Les forces motrices lors du frittage :

De façon générale, les forces motrices du frittage sont constituées par l'énergie de surface des particules de poudre. Ces forces exercent des contraintes sur le matériau, ce qui a pour effet d'entraîner des phénomènes d'écoulement de masse par diffusion atomique et donc de réduction de la surface libre et de fermeture des pores. Avant le frittage, une masse de poudre est considérée comme étant instable, à cause de sa grande énergie qui est liée à la surface libre et donc à la porosité. Au fur et à mesure que le frittage progresse, la surface libre se réduit, les pores s'éliminent et l'énergie de surface diminue. Lorsque la porosité a complètement disparue, l'énergie du système tend vers zéro, et le matériau fritté est décrit comme étant dans un état énergétique stable similaire à celui d'un matériau solide conventionnel. Toute la technologie du frittage réside dans la manière avec laquelle une poudre libre, doit être ramenée vers une densité proche de la densité théorique, sans altérer les avantages que procure la (MDP) par rapport à la métallurgie conventionnelle.

Le travail « dW » fourni pour créer une surface, est proportionnel au nombre d'atomes transférés à la surface et la nouvelle surface « dS » créée, c'est-à-dire [28] :

$$dW = \gamma \cdot dS \quad (4-1)$$

Où : γ est la tension de surface (en $J.m^{-2}$)

4-3) Les mécanismes de transport de matière :

Alors que les forces motrices du frittage provoquent un écoulement de masse lors du frittage, les différents mécanismes de transport déterminent quant à eux, de quelle manière cet écoulement de masse prend place. Il existe environ cinq types de mécanismes de transport de matière ; qu'il est possible de classer en deux grandes catégories: les mécanismes de transport en surface et les mécanismes de transport en volume.

Dans la première catégorie. Nous pouvons inclure la diffusion en surface, ainsi que l'évaporation-condensation. La deuxième catégorie comprend, quant à elle, la diffusion en volume, la diffusion intergranulaire, l'écoulement plastique par glissement de dislocations, ainsi que le fluage. La différence majeure entre les deux types de mécanismes provient de la nature même du mouvement de masse. Dans le cas du transport en surface, la masse provient de la surface et se dépose à la surface des ponts interparticules en construction, alors que dans le cas du transport en volume, la masse provient du volume interne des particules pour se déposer sur la surface des ponts interparticules en construction. La conséquence la plus importante de cette différence est la suivante: alors qu'il ne se produit que peu ou pas de changements dimensionnels durant le transport en surface (seul un agrandissement des ponts a lieu sans variation notable de la porosité), des changements dimensionnels beaucoup plus importants se produisent lors du transport en volume entraînant une baisse sensible de la porosité. De plus, la densification semble se produire uniquement lors du transport de masse en volume, ce qui indiquerait que ce dernier se produit surtout durant les stades plus avancés du frittage. Et, bien qu'il soit possible que plusieurs mécanismes de transport de matière entrent en jeu en même temps à un moment donné du frittage, il est bon de noter qu'il existera toujours un mécanisme de transport prépondérant [29].

4-4) Les stades de frittage :

Le procédé de frittage est généralement divisé en trois stades: le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final.

Durant le stade initial, les ponts se forment entre les particules. Cette création de ponts est accompagnée d'une baisse importante de l'énergie de surface, ainsi que des surfaces libres associées à cette énergie. La structure des pores est, à ce moment, ouverte et complètement interconnectée. Le stade intermédiaire s'annonce par une consolidation et une croissance des grains, qui entraînent une importante croissance du diamètre des ponts. Il est à noter que pratiquement toute la densification de l'agrégat se produit durant ce stade. La structure des pores est aussi à ce moment beaucoup plus régulière et homogène. Les pores eux-mêmes sont interconnectés et possèdent une structure "cylindrique". Finalement, au moment où des pores fermés apparaissent en nombre important, s'amorce alors le stade final du frittage. La porosité est à ce moment entre 10% et 5% et les pores, auparavant de formes cylindriques, s'effondrent pour former des pores sphériques isolés [30]. La cinétique de densification à ce moment peut être considérée comme étant négligeable, car les derniers pores s'éliminent doucement dans le temps à cause de l'énergie motrice restante très faible.

4-5) Frittage activé par une pression extérieure :

Le frittage activé est généralement réalisé à une température beaucoup plus basse que celle d'un frittage sans pression appliquée. Les objectifs principaux du frittage sous-pression sont l'obtention d'une haute densité avec une structure fine du produit fritté.

Pendant l'application d'une pression à un matériau chaud, les phénomènes de transport de matière sont accélérés et différents de ceux des matériaux frittés par le procédé conventionnel du frittage libre. Ainsi, Coble a rapporté que pendant le frittage sous-pression il y a plusieurs changements géométriques dans le comprimé. En plus de la destruction du film d'oxyde qui existe sur la surface des particules par les contraintes appliquées, celles-ci provoquent une importante densification par déformation plastique presque d'une façon instantanée. Dans cet optique, Coble [30] a identifié les étapes suivantes :

- La première étape est celle durant laquelle, la densité change par un réarrangement des particules, jusqu'à une valeur comparable à celle obtenue par un compactage à froid. Pendant cette étape, les études ont montré que des ponts sont formés entre les particules de poudre. La destruction de ces ponts, est un aspect important de la densification des poudres. Les mécanismes les plus importants qui s'appliquent à cette étape sont : la fracture, le glissement des joints de grains comme résultat direct de la déformation plastique, ainsi que le mouvement et le saut des dislocation d'un plan à un autre, constituent les principaux mécanismes de transport de matière durant cette étape.
- La deuxième étape est celle durant laquelle la densité s'approche de la densité théorique. Un grossissement des grains se déclenche, entraînant la fermeture des derniers pores. Mais, cette étape doit être soigneusement contrôlée, pour éviter un grossissement demeuré des grains, qui serait néfaste aux propriétés du produit fritté.

Finalement, on peut conclure que les différentes classes des matériaux exhibent des mécanismes différents de densification pendant le compactage à chaud. Les matériaux tendres tels que le plomb, le cuivre et les autres de la même classe malléable, tendent à favoriser les mécanismes d'écoulement plastique. Par contre, les matériaux réfractaires comme l'oxyde d'aluminium, le carbure de Silicium, le tungstène et les autres de la même classe, vont favoriser l'écoulement plastique seulement durant l'étape initiale lorsque la surface de contact entre les particules est faible. La majeure partie de la densification a lieu ultérieurement par l'intermédiaire d'autres mécanismes plus appropriés.

4-6) Frittage d'un mélange de poudres :

Le frittage des comprimés constitués d'un mélange de poudres, est d'un intérêt particulier pour la technologie de la métallurgie des poudres. Ceci est dû au fait que la technique des mélanges, est une importante méthode pour la production des matériaux alliés à partir des poudres métalliques élémentaires.

Lorsque des granules de poudre d'espèces différentes sont mises en contact, le comportement au frittage devient plus complexe. En effet, en plus de l'autodiffusion que l'on observe dans le cas du frittage d'une poudre élémentaire homogène, on observe d'autres phénomènes liés à l'interaction d'atomes d'espèces différentes. Ainsi, lorsque deux particules de poudre d'espèces différentes sont mises en contact, la diffusion d'atomes met en jeu des coefficients d'interdiffusion différents. Parfois, lorsque la vitesse de diffusion d'une espèce d'atome est différente de l'autre avec laquelle elle réagit, il se produit d'autres phénomènes reliés à l'effet Kirkendall [31], où l'on assiste à l'accumulation de lacunes du côté de l'élément qui a le plus grand coefficient de diffusion. Il en résulte une germination des pores pour résorber cet excès de lacunes. Cela se traduit par un gonflement de l'échantillon de poudre. Un autre phénomène non moins important, se manifeste lorsque des substances intermétalliques prévues par le diagramme d'équilibre, se forment lors du frittage. Ces derniers (intermétalliques) peuvent modifier la cinétique de croissance des grains.

La vitesse d'homogénéisation dépend de la taille des particules, du temps, et de la température de frittage. L'effet de la température apparaît à travers le coefficient de diffusion (voir la figure 4-1) comme l'exprime l'équation suivante [32] :

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-Q}{R \cdot T}\right) \quad (4-2)$$

- Où :
- D : est le coefficient de diffusion.
 - D_0 : est une constante indépendante de la température.
 - Q : est l'énergie d'activation de la diffusion.
 - R : constante des gaz parfaits.

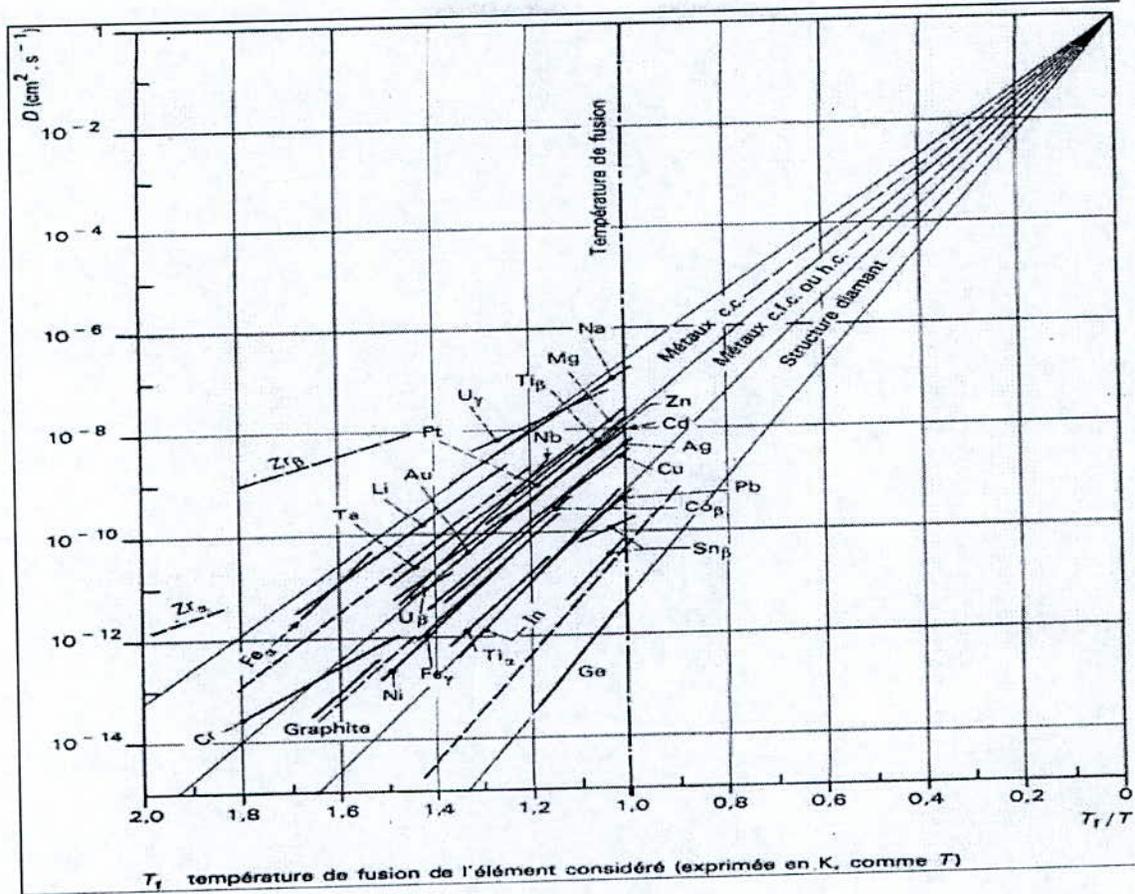


Figure 4-1 : Coefficients d'autodiffusion en volume de métaux purs, en fonction du rapport T_f/T [33]

Par ailleurs, l'influence de la taille des particules du soluté sur la cinétique d'homogénéisation, est aussi interprétée par l'équation suivante [34] :

$$t = K \cdot \frac{L^2}{D} \tag{4-3}$$

- Où : t : est le temps d'homogénéisation.
- L : est la taille des particules du soluté.
- K : est une constante.
- D : coefficient de diffusion.

CHAPITRE 5:
LES BIOMATERIAUX

La science des biomatériaux a connu un essor important au cours de ces dernières années. Cet essor c'est surtout fait sentir dans le domaine des prothèses pour le traitement des affections de l'appareil locomoteur (membres). Les biomatériaux les plus utilisés sont surtout les matériaux pour les implants. Leur domaine d'utilisation comprend l'orthopédie, la cardiologie, la neurochirurgie, la médecine dentaire et l'ophtalmologie. Un biomatériau est un matériau appelé à travailler sous contrainte biologique, mais aussi et à la fois sous contrainte physique, chimique et biochimique. Il soutient ou remplace les fonctions de cellules ou de tissus humains [35].

5-1) La biocompatibilité :

La biocompatibilité est une notion intimement liée à celle des biomatériaux. Elle se définit comme la capacité que possède un matériau à s'adapter à son hôte. Elle regroupe l'ensemble des propriétés qui font que l'implant n'est pas nocif pour le corps, mais également que le milieu biologique (sang, salive...etc.) ne dégrade pas l'implant. Généralement, le phénomène de biocompatibilité des biomatériaux est relié aux réactions chimiques (par exemple, libération d'ions ou de produits de dégradation) qui se produisent entre le matériau et les fluides physiologiques [36].

5-2) L'utilisation des biomatériaux :

Dans la section suivante, nous présenterons un aperçu des principaux matériaux utilisés de nos jours. Ils recouvrent en grande partie la gamme des matériaux existants : c'est à dire, les métaux, les céramiques et les polymères.

La plupart du temps, les métaux sont utilisés sous forme d'alliage. Ceux-ci trouvent une utilisation surtout en orthopédie pour la réparation des os fracturés. C'est ainsi qu'ils sont utilisés sous forme de clous, de vis, de plaques ou d'articulations artificielles. Ils sont également utilisés en stomatologie sous forme de prothèse, de pompes ou de pièces de dentier. On peut également les utiliser en chirurgie comme instruments chirurgicaux. Il existe trois grandes catégories d'alliages, utilisées en orthopédie : l'acier inoxydable, les alliages à base de Titane et les alliages à base de Cobalt-Chrome.

5-2-1) L'acier inoxydable :

L'acier inoxydable est utilisé depuis les années 20, comme matériau implanté dans le corps humain. Sa résistance à la corrosion et sa relative compatibilité avec les tissus humains, fait de lui le matériau le plus utilisé pour les implants métalliques.

La composition et la mise en oeuvre de l'acier peuvent être ajustées pour répondre à des contraintes spécifiques. Les éléments d'alliage comme le Chrome et le molybdène permettent de stabiliser la structure, d'augmenter la résistance à la corrosion, et d'améliorer les propriétés mécaniques. Néanmoins, l'acier inoxydable finit toujours par se corroder dans le corps humain, ce qui pose de sérieux problèmes pour les dispositifs implantés à long terme comme les endoprothèses. Tous les aciers inoxydables contiennent une part non-négligeable de nickel. Ce métal favorise la stabilisation de la structure particulièrement l'austénite, et joue un rôle important dans la résistance à la corrosion.

5-2-2) Le Titane et les alliages au Titane :

Le titane est un matériau de premier choix grâce à ses propriétés biologiques acceptables pour l'os. Ainsi, sa forte résistance à la corrosion, l'absence d'hypersensibilité marquée telles que l'allergie ou certaines réactions immunologiques importantes, font de lui un métal d'implant indispensable. Sa biocompatibilité est particulièrement adaptée à la réalisation des pièces hautement performantes. Son utilisation s'est portée vers la chirurgie orthopédique, la chirurgie endovasculaire, et surtout pour certaines parties d'endoprothèses (tige) [37].

5-2-3) Alliage à base de Cobalt-Chrome :

Les alliages de Cobalt sont utilisés principalement en chirurgie dentaire et en orthopédie. Ils sont bien tolérés par les tissus humains, très durs et peu déformables. Les alliages à base de Cobalt-Chrome font preuve d'une bonne résistance à la corrosion. Ceci est dû à la formation sur la surface, d'une couche de passivation (Cr_2O) stable, capable de re-passivation spontanée. L'ajout de 4 à 7,5 % de molybdène provoque un durcissement dû à la solidification des solutions solides.

Les alliages Co-Cr-Mo, ont une texture de grains fins avec des carbures bien répartis. Vu leur dureté élevée par rapport aux alliages Co-Cr, on peut les utiliser pour la fabrication des prothèses de hanche. Les alliages Co-Cr-W-Ni sont des alliages à texture de grains très fins et avec un réseau cubique à faces centrées. On peut renforcer la dureté de la surface, par un procédé d'écrouissage à la grenaille, sous haute pression de jet. Ces alliages

sont utilisés principalement pour la fabrication d'instruments chirurgicaux et d'endoprothèses. L'alliage dit "protasule 10" de composition (Co-Ni35-Cr20-Mo10) possède une dureté et une ténacité élevées. Sa résistance à l'usure n'est cependant pas suffisante pour les têtes d'endoprothèses. De ce fait, c'est un matériau utilisé surtout pour les tiges [37].

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 6:
PROCEDURE EXPERIMENTALE

L'objectif principal de ce travail est d'élaborer et caractériser un biomatériau par la MDP. La caractérisation de la poudre utilisée est réalisée par tamisage et microscopie (MEB), le mélange est réalisé en faisant varier la teneur en tungstène (W) et la taille moyenne des particules du tungstène et du chrome. Les mélanges sont comprimés à froid (compactage uniaxial) puis frittés à différentes durées et à deux températures différentes.

6-1) Caractérisation des poudres :

a) Le tamisage :

La taille et la forme des particules sont deux grandeurs importantes dans la caractérisation des poudres. Pour déterminer ces grandeurs, on procède au tamisage pour déterminer la taille et la distribution de taille et la microscopie optique et électronique pour apprécier la forme.

Pour déterminer la taille, une masse de 140g de poudre est tamisée au moyen d'une série de tamis disposée selon un ordre décroissant. On place la quantité de poudre dans le tamis supérieur de la série de tamis. La série est ensuite disposée sur un vibreur de telle manière qu'elle soit prise entre un système de deux anneaux. Un anneau inférieur qui supporte la série de tamis et un anneau supérieur pour la fixer au corps du vibreur. De cette manière les vibrations générées par le vibreur sont entièrement transmises à la série de tamis. Les particules se déplacent dans un mouvement aléatoire, ce qui permet après un temps de 10 à 12mn, d'obtenir la séparation de la quantité initiale de poudre en plusieurs fractions. La taille moyenne des particules retenues par un tamis est calculée comme étant la moyenne des ouvertures du tamis supérieur et celle du tamis qui les retient.

b) La microscopie optique et électronique:

Comme l'analyse par tamisage ne peut pas être utilisée pour les poudres très fines, comme c'est le cas de la poudre de Cobalt, à cause de l'indisponibilité des tamis fins, on peut procéder à la microscopie comme méthode d'analyse de ces particules en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB). Le principe de cet appareil est de générer une image à l'aide des électrons secondaires qui sont émis par l'échantillon suite au bombardement de sa surface par un faisceau d'électrons incident à haute énergie. Les avantages de ce type d'appareil sont : sa capacité à générer des grossissements très grands, sa bonne résolution et sa profondeur de champ élevée, qui permet d'observer des surface en relief, et qui ne sont pas nécessairement dans un même plan focal.

6-2) Description de la balance utilisée :

La balance utilisée est un appareil électronique à affichage digital. Sa capacité de pesée maximale est de 60 grammes. Sa précision est de $\pm 0,001$ grammes. Grâce à sa précision, cette balance a été utilisée systématiquement pour peser les pourcentages massiques des différents éléments constituant nos alliages biomatériaux. Pour une bonne précision, il est primordial de mettre l'appareil à niveau en jouant sur les quatre appuis de la balance de façon à avoir une surface horizontale de la palette grâce à une bulle d'air circulaire qu'il faut placer à l'intérieur d'un grand cercle.

6-3) Réalisation des alliages :

Elle consiste à peser des masses variables de cobalt (Co), de chrome (Cr) et de tungstène (W). Ces pesées doivent se faire avec beaucoup de prudence, car toute erreur dans la pesée des différents constituants pourrait influencer négativement sur la microstructure de l'alliage fritté projeté. Afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la densification de l'alliage à base de Co-Cr, nous avons préparé trois types d'échantillons :

% poids l'alliage	Cobalt (Co)	Chrome (Cr)	Tungstène (W)	Fer (Fe)	Silicium (Si)	Carbone (C)	Manganèse (Mn)
1	solde	20	0		trace		
2	solde	20	4		trace		
3	solde	20	8		trace		

6-4) Compactage des poudres :

Le comprimé est obtenu en appliquant une force axiale par le poinçon mobile supérieur sur la poudre libre. La poudre étant disposée dans une matrice rigide entre deux poinçons mobiles. Le mouvement relatif des poinçons, permet à ces derniers de mobiliser une pression axiale qui densifie ainsi le compact. L'opération de compactage s'est réalisée en utilisant la presse hydraulique du département de génie civil (E.N.P). Ainsi, nous avons fabriqué les échantillons en utilisant une pression de 150 Kg/cm^2 .

6-5) Frittage des comprimés :

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

Dans cette étude, les comprimés réalisés à froid par compactage à froid, sont frittés sous vide. Pour cela, on utilise un tube à paroi épaisse en acier faiblement allié, dont le bout frontal est soudé. Pour empêcher la contamination et le soudage du comprimé avec la paroi du tube, on utilise un sable siliceux comme environnement dont lequel est enterré l'échantillon. Ainsi, une poignée de sable est d'abord injectée au fond du tube soudé, on procède par la suite à l'introduction du comprimé de poudre, d'une façon verticale pour s'assurer que l'échantillon tombe au milieu du sable loin de la paroi du tube. Une deuxième poignée de sable est ensuite ajoutée au dessus du comprimé, pour s'assurer que ce dernier est bien entouré par du sable de tous les cotés. Une fois cette opération terminée, l'autre bout ouvert du tube est relié à une pompe à vide par l'intermédiaire d'un tuyau flexible. Une fois les joints sont étanches grâce à un système de collier, la pompe est mise sous tension pendant 5 minutes environ, pour évacuer la majorité de l'oxygène de l'air est s'assurer d'un vide primaire minimum. A l'issue de cette opération, le tube est introduit dans un four tubulaire déjà réglé à la température de frittage choisie. L'extrémité du tube contenant l'échantillon, est placée au milieu du four (au voisin du thermocouple), comme le montre la figure 6-1 suivante.

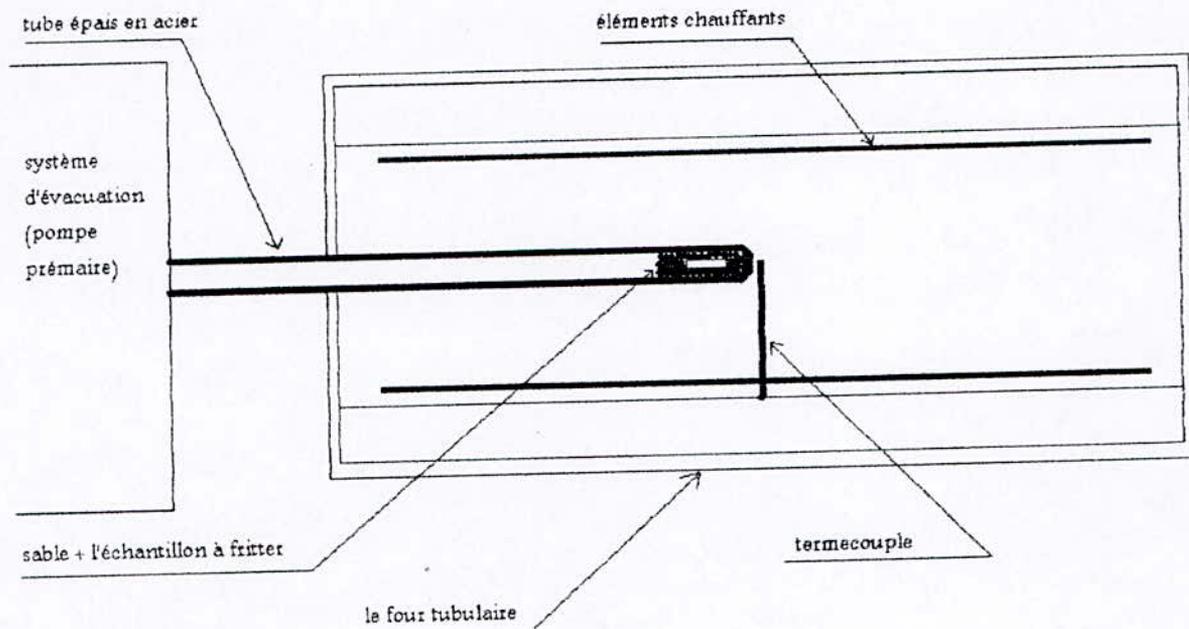


Figure 6-1 : Montage schématique montrant la procédure du frittage dans un four tubulaire.

Une fois la durée du frittage s'est écoulée, le tube est retiré du four puis laissé se refroidir à l'air tout en le maintenant sous vide. Lorsque la température du tube s'approche de l'ambiante, on éteint la pompe à vide, on déconnecte le tube et on retire l'échantillon. Cette opération est répétée pour toutes les conditions de frittage étudiées.

6-6) Préparation métallographique :

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

- L'enrobage,
- Le polissage,
- L'attaque chimique si nécessaire.

a) L'enrobage:

C'est un procédé de moulage qui consiste à envelopper l'échantillon dans une résine polymérisante ou dans une bakélite. Cette opération est nécessaire pour faciliter la

manipulation surtout des échantillons minces. Le montage dans la résine auto durcissante se réalise à froid, tandis que le montage dans la poudre de bakélite se réalise à chaud dans une presse. Dans notre cas, nous avons utilisé l'enrobage à froid. Il s'effectue dans des moules en plastique dans lesquels est placé l'échantillon au dessus duquel on verse la résine liquide. Après solidification l'échantillon est retiré du moule pour passer au polissage.

b) Le polissage :

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

1. polissage grossier avec papier émeri : 180 - 400 - 600,
2. polissage fin avec papier émeri : 1000 - 1200,
3. finition sur un feutre à l'aide d'une suspension d'alumine de 1 puis 0,3 μm .

6-7) Etude métallographique :

L'observation microscopique a été effectuée sur un microscope optique au niveau du département de métallurgie de l'ENP. Le microscope optique est équipé d'une caméra numérique qui permet de transformer l'image et de l'envoyer à un micro-ordinateur pour subir les traitements requis. Le logiciel de la machine, permet de calculer les différents paramètres d'une microstructure tels que la fraction volumique d'une phase, sa taille des grains et sa photomicrographie. Dans ce cas précis, deux images ont été prises pour chaque échantillon. La première pour montrer la porosité, la deuxième pour montrer le taux des particules de chrome et de tungstène qui restent en dehors de la solution. Ces photomicrographies ont été exploitées pour calculer la fraction volumique de la porosité en utilisant la technique du comptage ponctuelle.

Cette technique de caractérisation utilise un gabarit de 100 nœuds placé sur l'écran de l'ordinateur. La micrographie est alors projetée sur la grille, et le comptage peut commencer. La règle à observer ici est la suivante. Si le nœud tombe à l'intérieur de la phase ciblée, le point est compté comme étant égal à 1. Si en revanche le nœud tombe sur la frontière de deux phases différentes, le point est compté 1/2. Puisque la grille est composée de 100 nœuds, le nombre de coïncidences compté donne directement la fraction volumique de la phase analysée.

6-8) La microdureté :

L'appareil de micro dureté « microhardness tester » utilisé dans ce travail de recherche est de type : MHT – 10 de marque Paar Physica. La charge dans cet équipement peut varier de 0.05 à 4 Newtons. Il est relié à un microscope de marque Carl Zeiss type Axiotech Hall 100 pour l'observation des empreintes de microstructures sélectionnées avec un grossissement adéquat.

Après avoir préparé les échantillons à analyser, on doit choisir la charge d'indentation qui convient pour que l'empreinte effectuée sur l'élément structural choisi ne dépasse pas celle-ci. Ainsi, la force qui a été retenue après une optimisation de ce paramètre est de 4 Newtons. La vitesse d'application de la contrainte est de 0.99 N/s et le temps de maintien de la force est de 10 sec.

Les mesures des distances diagonales d_1 et d_2 du losange de l'empreinte, sont faites grâce à un micromètre qu'on règle pour balayer les diagonales de cette empreinte. Une fois mesurées les distances d_1 et d_2 en microns, on introduit leurs valeurs dans le logiciel de l'appareil de mesure de micro dureté. Le principe de mesure de la dureté Vickers de cet appareil est basé sur la formule suivante en accord avec la norme ASTM E384 [38].

$$HV = 1,8544 \cdot 10^3 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (6-1)$$

Avec : $d (\mu\text{m}) = (d_1 + d_2) / 2$.

F est la force appliquée en kilo Newton.



La précision des mesures a été déterminée avec un étalon de micro dureté en acier. Plusieurs empreintes ont été effectuées sur cet étalon, et le résultat final est une moyenne de ces différents essais.

CHAPITRE 7:
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans cette étude, nous avons comme variables la teneur en tungstène, la taille des particules, la température et le temps de frittage. Pour identifier l'alliage le plus approprié en termes de structure et de dureté, nous avons effectué quatre essais :

1. dans le premier essai, nous avons fait varier la teneur en tungstène de 0 à 8 % tout en maintenant les autres paramètres constants.
2. Dans le deuxième essai, on a fait varier la taille moyenne des particules de poudre de tungstène et de chrome. Cette variation s'est faite dans les mêmes proportions pour les deux métaux.
3. Tandis que pour le troisième essai, nous avons travaillé avec deux températures de frittage : 950 et 1050 °C.
4. Le dernier essai a été réalisé pour étudier l'influence du temps de frittage sur la densification des comprimés de poudre. Les périodes de temps choisies pour fritter nos comprimés sont prises dans l'ordre suivant : 10, 20 et 40 mn.

Nous avons essayé à travers ce travail, de mettre en évidence l'influence de ces paramètres sur le processus de densification et la microstructure produite.

7-1) caractérisation des poudres :

Les poudres de tungstène et de chrome ont été caractérisées par tamisage pour déterminer leur tailles et leur distributions de tailles. La poudre de cobalt quant à elle est caractérisée par microscopie électronique à balayage à cause de sa finesse. La caractérisation de forme, est faite par la comparaison des photomicrographies MEB obtenues pour chaque poudre, avec les photos étalons de la norme 3252 de l'International Standards Organisation.

La taille moyenne d'une masse de poudre, dans le cas de l'analyse par tamisage, est calculée par l'équation suivante [39]:

$$\phi_m = o_1 \cdot \chi_1 + \sum_{i=2}^{i=n} \frac{o_{i-1} + o_i}{2} \cdot \chi_i + \frac{o_n}{2} \cdot \chi_{n+1} \quad (7-1)$$

Où :

o_1, \dots, o_n Sont les tailles d'ouverture des tamis dans l'ordre décroissant.

χ_1, \dots, χ_n Sont les fractions massiques des refus retenues par les tamis.

χ_{n+1} Est la fraction massique de l'assiette.

Dans le cas de la poudre de Cobalt, la taille moyenne des particules de poudre, est déterminée par l'analyse d'une photomicrographie MEB. La technique est basée sur la mesure de la taille de 'n' particules obtenues à partir d'une image de l'échantillon. La moyenne des mesures donne la taille moyenne des particules de la poudre.

a) Cas de la poudre de tungstène :

Les résultats de tamisage de cette poudre, sont donnés dans le tableau (7-1) ci-dessous. En utilisant les données de ce tableau dans l'équation (7-1), on peut calculer la taille moyenne des particules de poudre. Le résultat de calcul donne une taille de 132 μm . Par ailleurs la forme des particules de tungstène, est caractéristique d'une poudre élaborée par broyage mécanique. Cette forme est angulaire comme illustré par la figure 7-1.

Tableau 7-1 : Répartition granulométrique de la poudre de tungstène.

Ouverture des tamis (μm)	Masse des refus (gr)	Fraction massique (%)
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

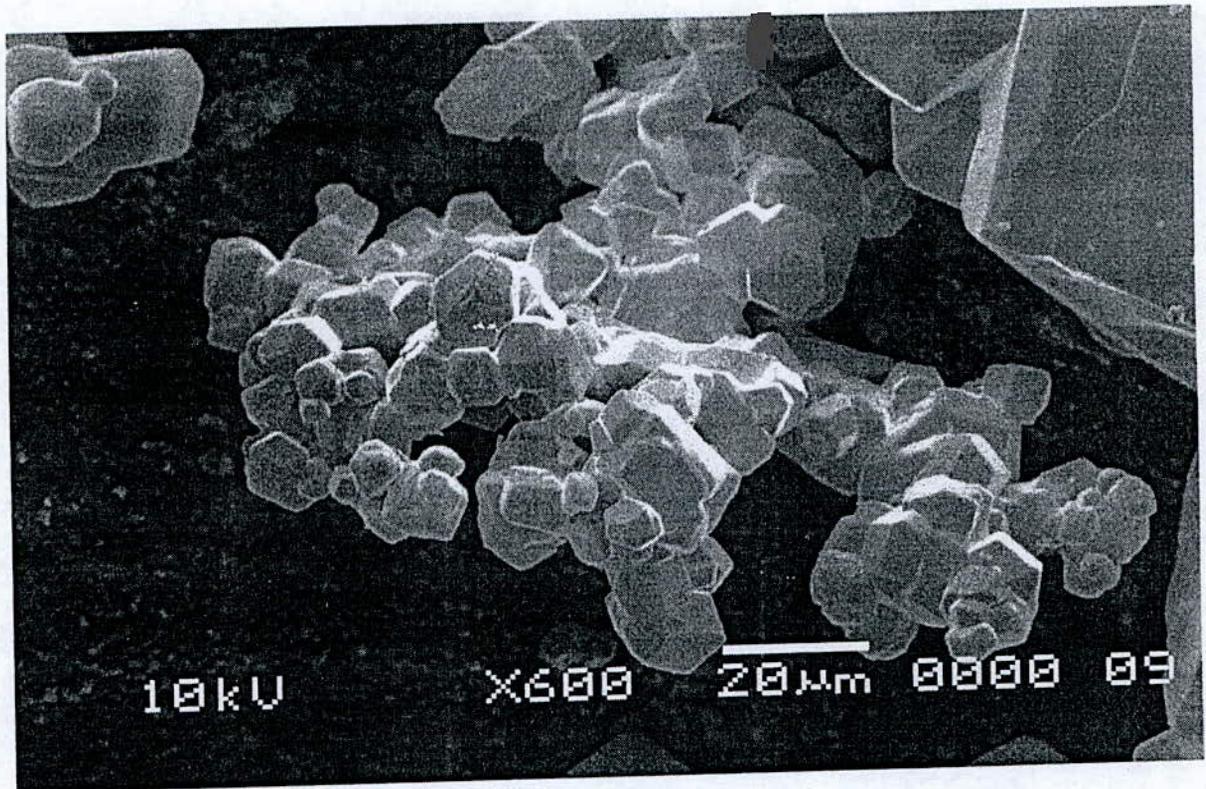


Figure 7-1 : Photomicrographie de la poudre de Tungstène obtenue par MEB [41].

D'autre part les résultats de tamisage peuvent être utilisés pour montrer la distribution de taille des particules. La figure 7-2 ci-dessous montre cette distribution qui s'apparente à une cloche qui est caractéristique d'un matériau sous forme d'une poudre.

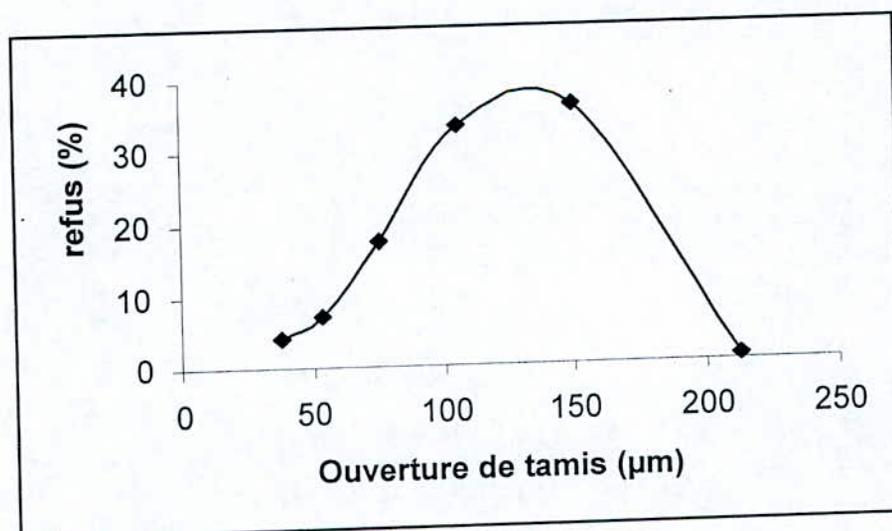


Figure 7-2 : Courbe de distribution des tailles dans la poudre de tungstène.

b) Cas de la poudre de chrome (Cr) :

La poudre de chrome a une forme angulaire similaire à celle du tungstène. Cette forme est montrée dans la figure 7-3. Les résultats de tamisage de cette poudre, sont montrés dans le tableau 7-2. La distribution de taille pour cette poudre est montrée dans la figure 7-4. La taille moyenne de cette poudre est de l'ordre de 85 μm .

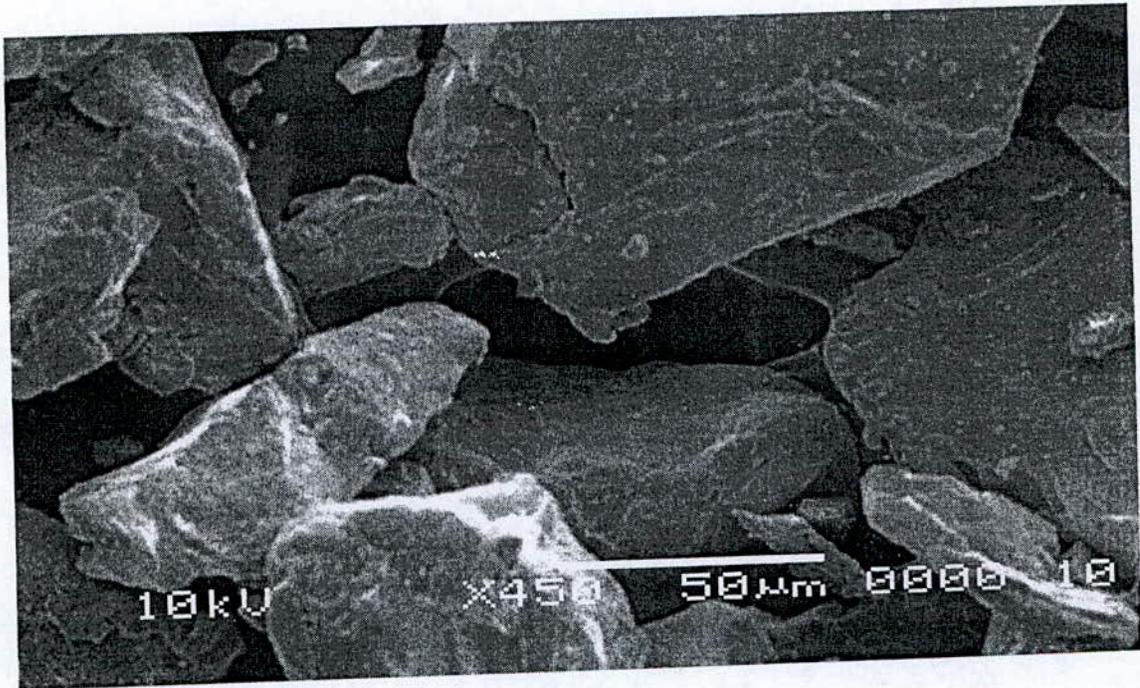


Figure 7-3 : Photomicrographie de la poudre de chrome obtenue par MEB [41].

Tableau 7-2 : Répartition granulométrique de la poudre de chrome.

Ouvertures des tamis (μm)	Masse des 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

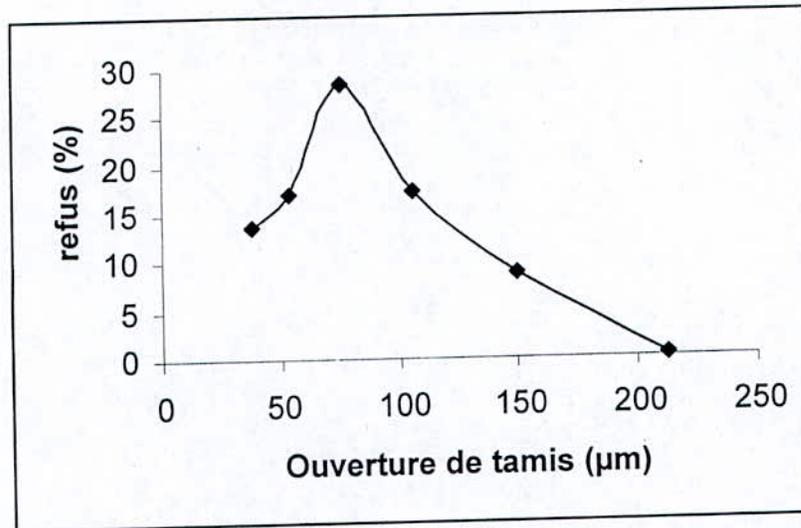


Figure 7-4 : Courbe de distribution des tailles dans la poudre de chrome.

c) Cas du Cobalt :

La poudre de cobalt a une forme régulière et une taille moyenne de l'ordre de $2\mu\text{m}$. La figure 7-5 ci-dessous montre une photomicrographie MEB de cette poudre.

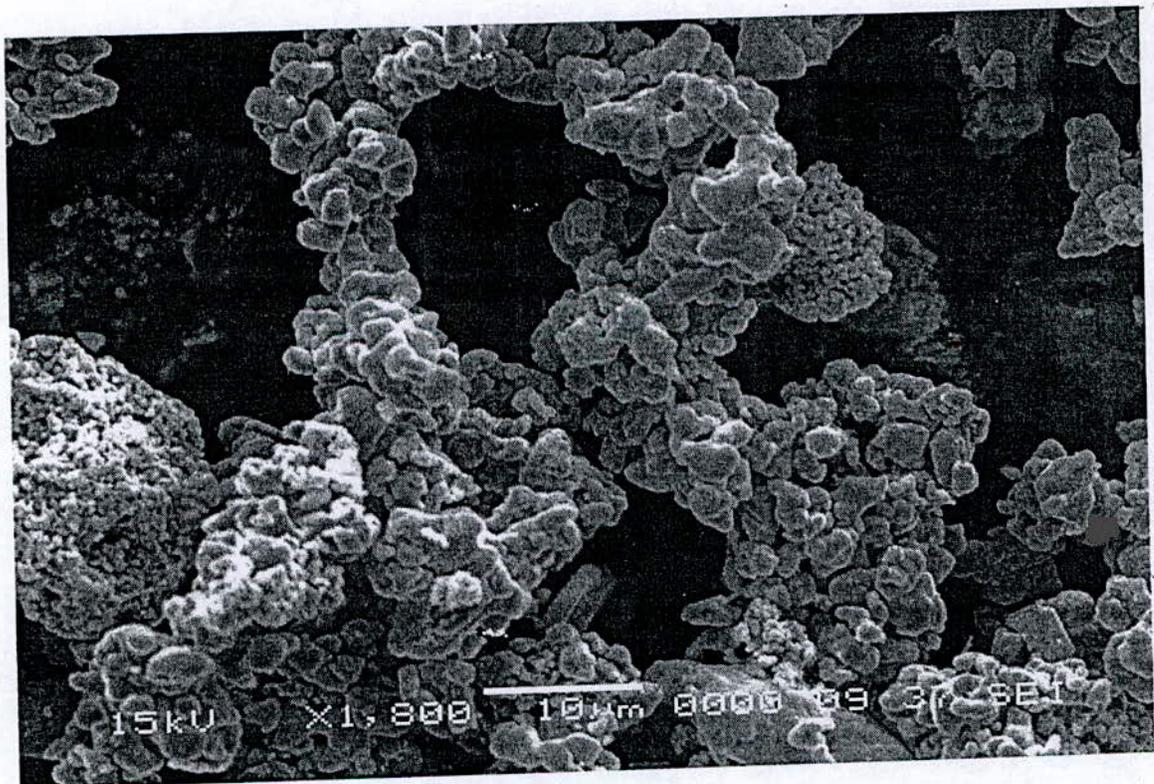


Figure 7-5 : Photomicrographie de la poudre de Cobalt obtenue par MEB [41].

7-2) Analyse de la porosité après frittage :

7-2-1) Influence du tungstène :

Le tableau 7-3 regroupe les résultats obtenus par comptage ponctuel sur les échantillons frittés à la température de 950 °C pendant un temps de 10mn.

Teneur en W (%)	0	4	8
Taux de porosité (%)	14	13,25	12,72

Tableau 7-3 : Résultats de caractérisation de la porosité pour les échantillons frittés à 1050 °C pendant 10 mn. (Influence du tungstène).

Ces résultats sont ensuite utilisés pour tracer la courbe de variation de la porosité comme fonction de la teneur en tungstène. La figure 7-6 montre cette variation.

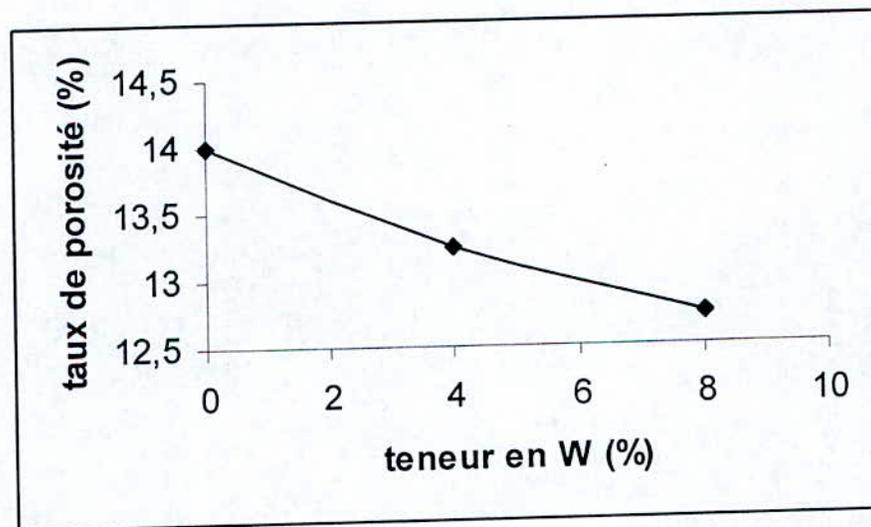


Figure 7-6 : Influence du tungstène sur le taux de porosité pour les conditions de frittage indiquées ci-dessus.

Les résultats montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente la teneur en tungstène dans l'alliage. Le tungstène joue ainsi le rôle d'un catalyseur pour la densification de cet alliage. Pour l'alliage à 72%Co-20%Cr-8%W, le taux de densification atteint est de l'ordre de 89,28%. Il est calculé par soustraction de la porosité suivant l'équation (7-2) ci-dessous:

$$\rho = 1 - \varepsilon \quad (7-2)$$

Où : ρ est la densité relative.

ε est la porosité fractionnelle.

La figure 7-7 montre une micrographie de cet alliage obtenue à 950 °C pendant 10 mn. Ainsi, on constate que plus le degré d'hétérogénéité du mélange est grand, plus la vitesse de diffusion est grande. Cela est évidemment lié au potentiel chimique au niveau des surfaces inter particules, qui augmente avec la teneur en tungstène, ce qui augmente la vitesse de diffusion est donc la cinétique de frittage exprimée par la baisse de la porosité.

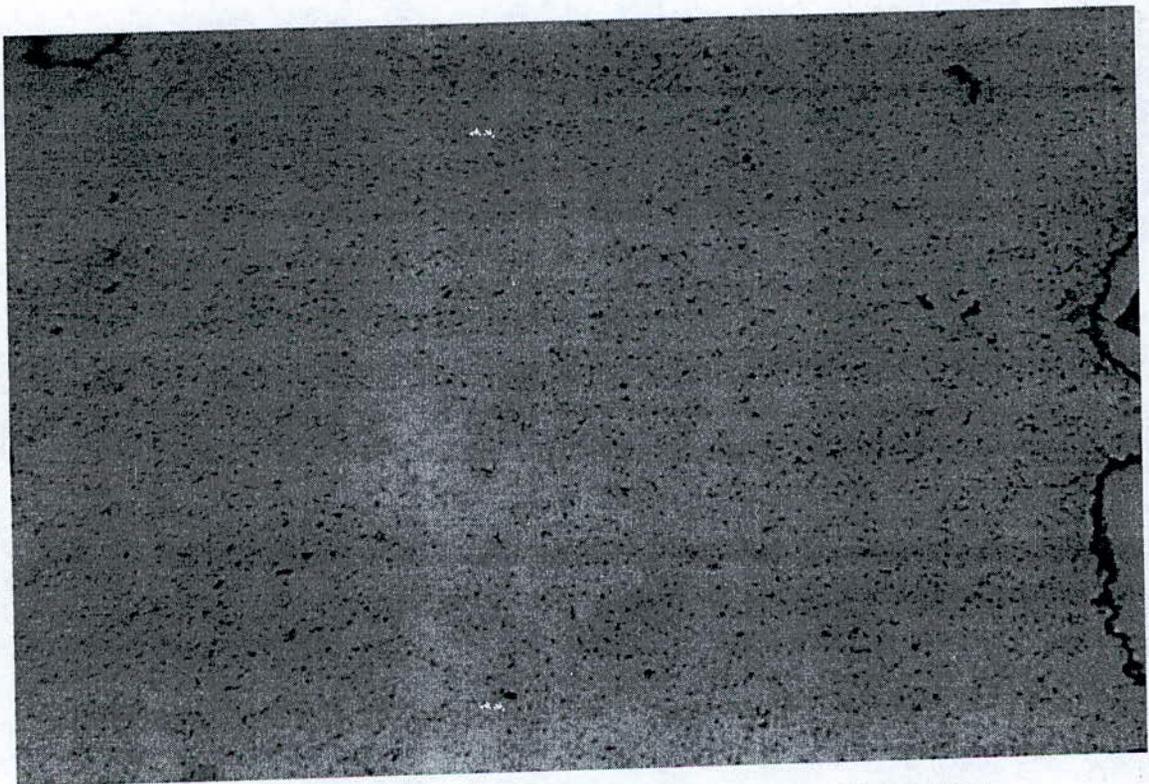


Figure 7-7: Photomicrographie optique de l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W fritté à 950°C pour 10 mn. G = 1620 X

7-2-2) Influence de la granulométrie des poudres de W et Cr :

Le tableau 7-4 regroupe les résultats obtenus par comptage ponctuel sur des échantillons frittés à la température de 950°C pendant 10mn:

Tableau 7-4 : Résultats de caractérisation de la porosité pour les échantillons frittés à 950°C pendant 10 mn. (Influence de la granulométrie)

Taille moyenne des particules de W et Cr (μm)	181	90,5	57,3
Taux de porosité (%)	12,72	9,29	8,86

Les résultats montrent que la porosité diminue avec la diminution des tailles initiales des particules de tungstène (W) et de chrome (Cr) dans l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W. Pour une taille moyenne 57,3 μm , le taux de densification est de l'ordre de 91,28%. La figure 7-8 ci-dessous montre l'évolution de la porosité en fonction de la taille des particules. La figure exprime un phénomène physique connu, qui dit que plus la taille des particules d'un agrégat de poudre, est fine plus la cinétique de frittage est rapide. En effet, dans le cas des poudres de tailles fines, l'énergie de surface est élevée. Donc pour une température fixe de frittage, la force motrice associée à une taille fine, est plus grande, ce qui conduit logiquement vers une cinétique de densification plus rapide, exprimée ici par une baisse de porosité, et donc une augmentation de la densité.

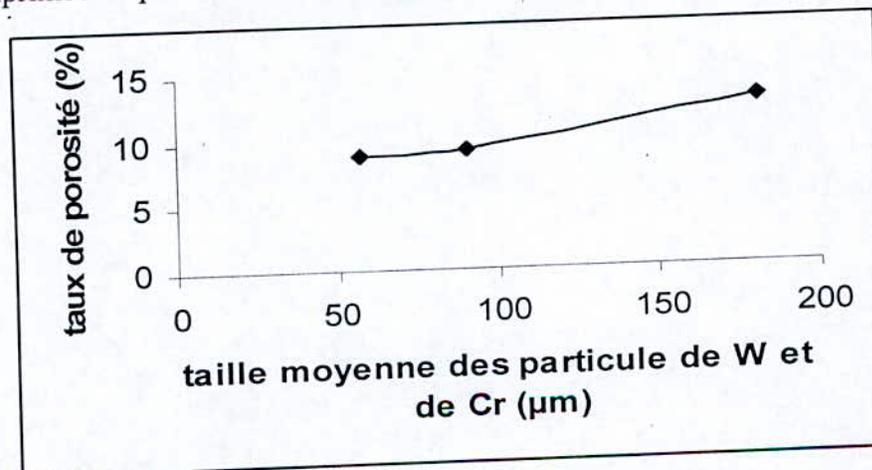


Figure 7-8 : influence de la taille des particule de W et Cr sur le taux de porosité.

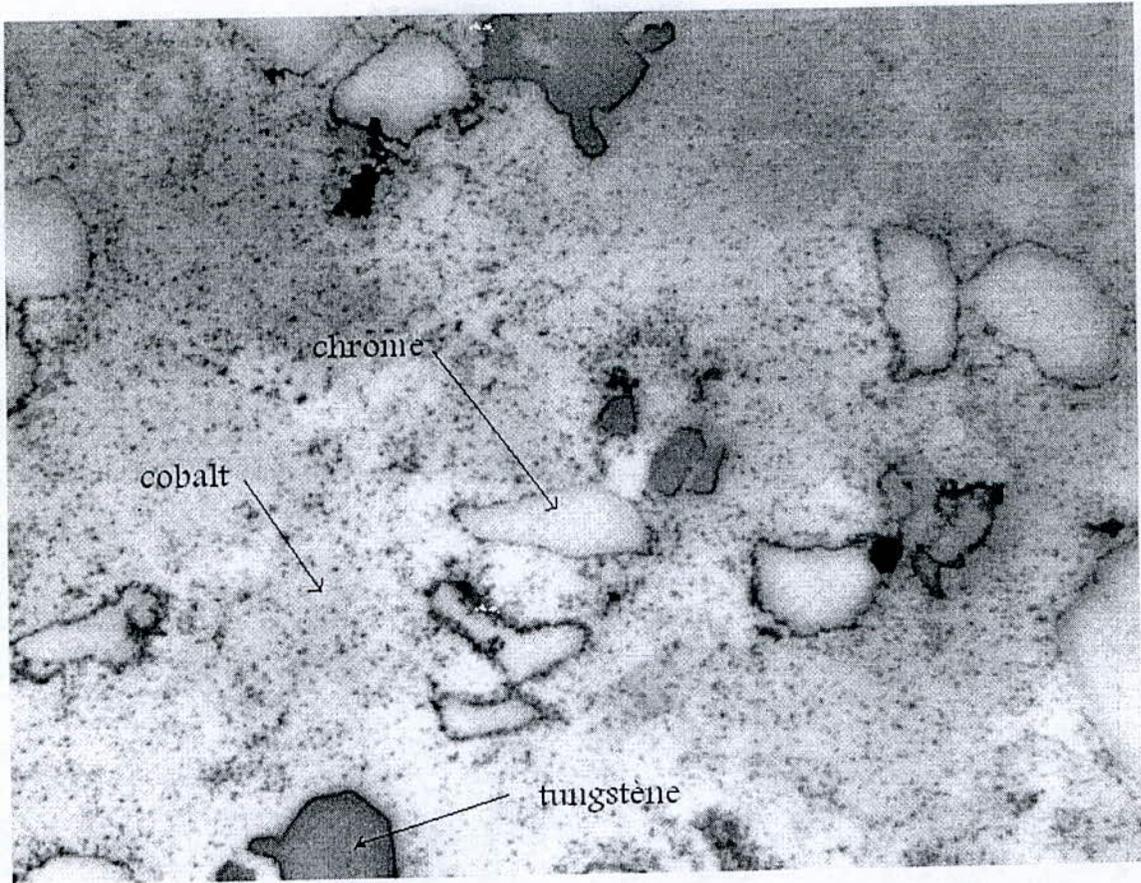


Figure 7-9 : photomicrographie optique de l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W de tailles moyenne des particules de W et Cr égale à 57 μm , fritté à 950 °C pendant 10 mn. G = 1620X.

La figure 7-9 montre une distribution relativement uniforme des particules de chrome et de tungstène dans la matrice de cobalt. Cependant, le degré de dissolution de ces particules demeure faible, vu les faibles température et la durée utilisées. Par ailleurs, la densité obtenue est conforme à la théorie de frittage rapportée au paragraphe 2-5 du chapitre 2 et au paragraphe 4-2 du chapitre 4, qui montrent l'influence de la finesse des particules sur la cinétique de frittage.

7-2-3) Influence de la température :

Le tableau 7-5 regroupe les résultats de porosité, obtenus par comptage ponctuel sur des échantillons frittés à 950 °C et 1050 °C. Ces échantillons de composition (72%Co-20%Cr-8%W) ont été frittés pendant 10mn. La taille moyenne des particules de la poudre de tungstène et de chrome est égale à 57,3 μm .

La température de frittage (°C)	950	1050
Taux de porosité (%)	8,86	6,5

Tableau 7-5 : Résultats de caractérisation de la porosité pour les conditions de frittage énoncées précédemment.

En utilisant les résultats du tableau ci-dessus, nous traçons la courbe d'influence de la température sur la porosité pour un temps fixe de frittage de 10 minutes.

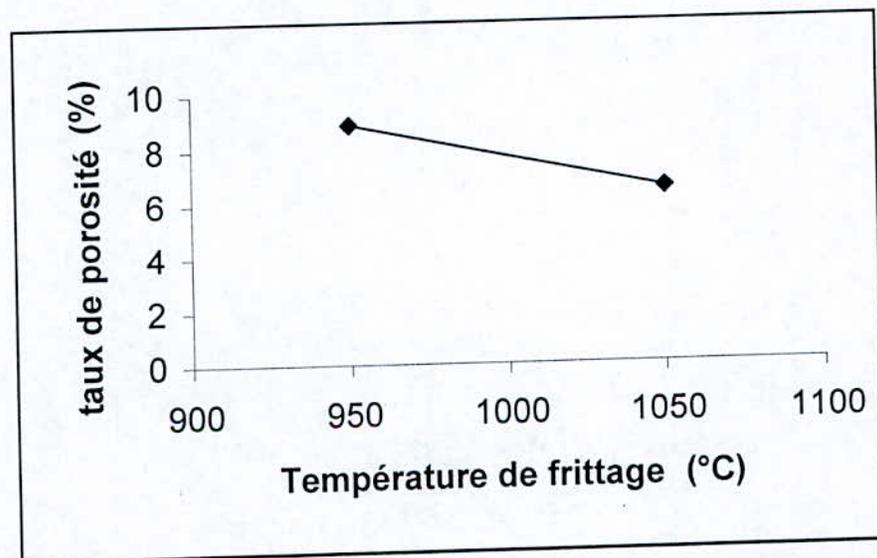


Figure 7-10 : Influence de la température de frittage sur le taux de porosité.

Les résultats montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente la température de frittage. Ainsi, en augmentant la température d'une valeur de 100 °C on obtient une baisse de porosité d'environ 1,36 % pendant seulement 10 minutes de frittage. Nous savons que le frittage est un phénomène thermiquement activé. En effet tous les phénomènes de diffusion qui se produisent lors des réactions de transformations, sont gouvernés par la température. Cette dernière augmente l'agitation thermique des atomes et favorise la multiplication des lacunes et le mouvement des atomes dans ces lacunes. On peut donc dire que la température constitue l'apport énergétique nécessaire et obligatoire pour déclencher toutes les autres forces motrices

qui participent au frittage. La figure 7-11 ci-après illustre la microstructure de l'alliage obtenue aux conditions données. On constate que le taux de porosité est relativement bas et les particules de tungstène et de chrome sont uniformément distribuées, ce qui augure des propriétés mécaniques isotropes.

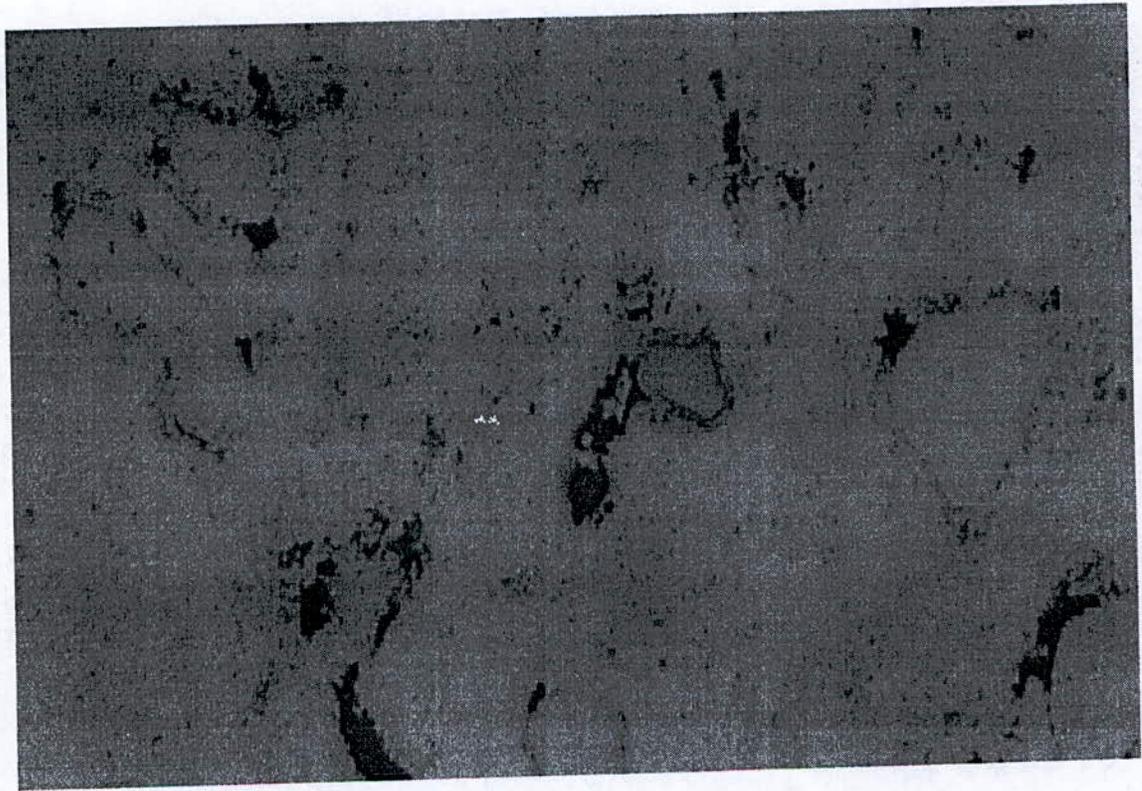


Figure 7-11 : Photomicrographie optique de l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W fritté à 1050 °C pour 10mn. G = 1620 X.

Ainsi l'influence de la température est conforme à la théorie rapportée à la section 4-4 du chapitre 4 où nous avons montré l'effet de la température sur la mobilité des atomes et sur le mouvement des dislocations, qui accélèrent les mécanismes de transport de matière depuis le cœur des particules vers les pores qui se remplissent ainsi en matière jusqu'à leur fermeture totale.

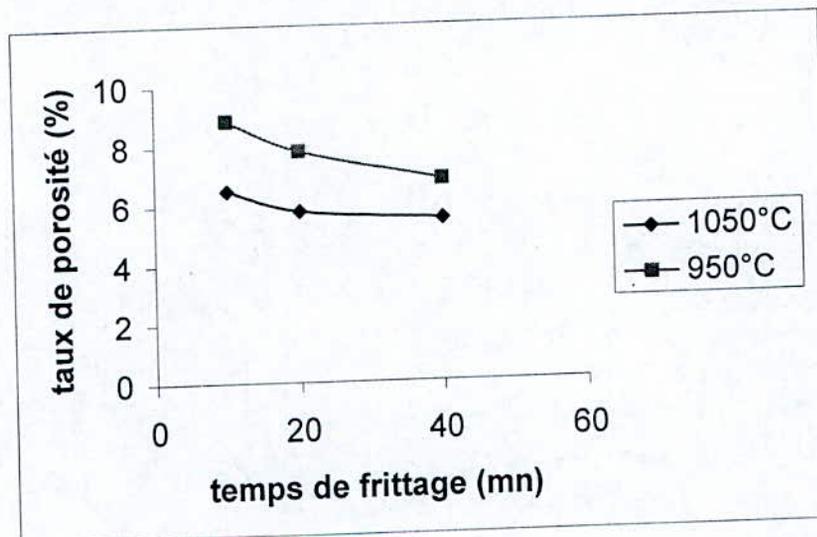
7-2-4) Influence du temps de frittage :

Le tableau 7-6 regroupe les résultats obtenus par comptage ponctuel de la porosité, sur des échantillons frittés à 1050°C et 950°C pour les différentes périodes indiquées. L'alliage en question est composé de 72%Co-20%Cr-8%W. La taille moyenne des particules de soluté (W + Cr) est de 57,3 μm .

Tableau 7-6 : Résultats de caractérisation de la porosité sur les échantillons frittés.

Temps de frittage (mn)	10	20	40
Taux de porosité (%) pour 1050°C	6,5	5,8	5,5
Taux de porosité (%) pour 950°C	8,86	7,83	6,83

En utilisant les données du tableau ci-dessus, nous traçons les courbes de variation de la porosité, comme fonction du temps de frittage. Cette variation est montrée dans la figure 7-12 ci-dessous.

**Figure 7-12** : Influence du temps de frittage sur le taux de porosité.

Les résultats montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage. Le taux de densification est de l'ordre de 94 % pour un frittage à 950 °C pendant 40 mn et il augmente à 94,5%, si on fritte à 1050 pour la même période. Les courbes d'évolution de la porosité suivent une allure décroissante conforme à la littérature du frittage. En effet, nous savons que le frittage est un phénomène thermiquement activé, mais il dépend du temps. Le facteur temps influe sur la quantité de matière transportée pour fermer les pores. Le frittage n'est pas un

phénomène physique instantané, car les mécanismes de transport de matière se déroulent dans le temps. Les figures 7-13 et 7-14 montrent les microstructures obtenues pour les deux températures étudiées.

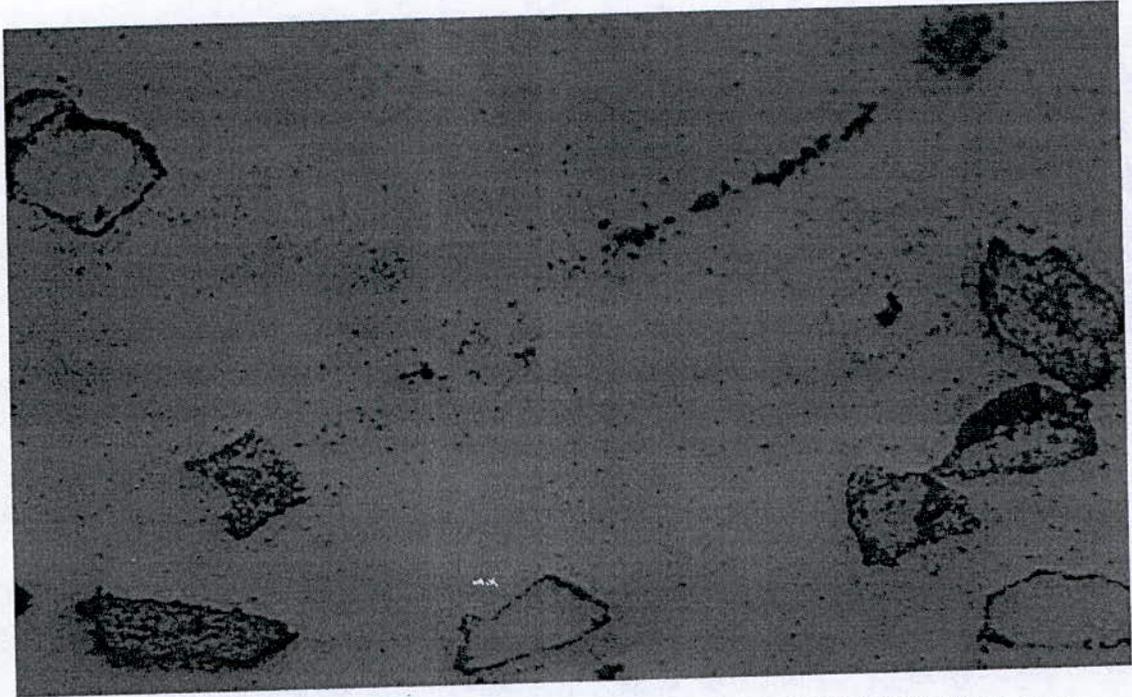


Figure 7-13 : Photomicrographie optique de l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W fritté à 1050°C pour 40mn. G=1630X.

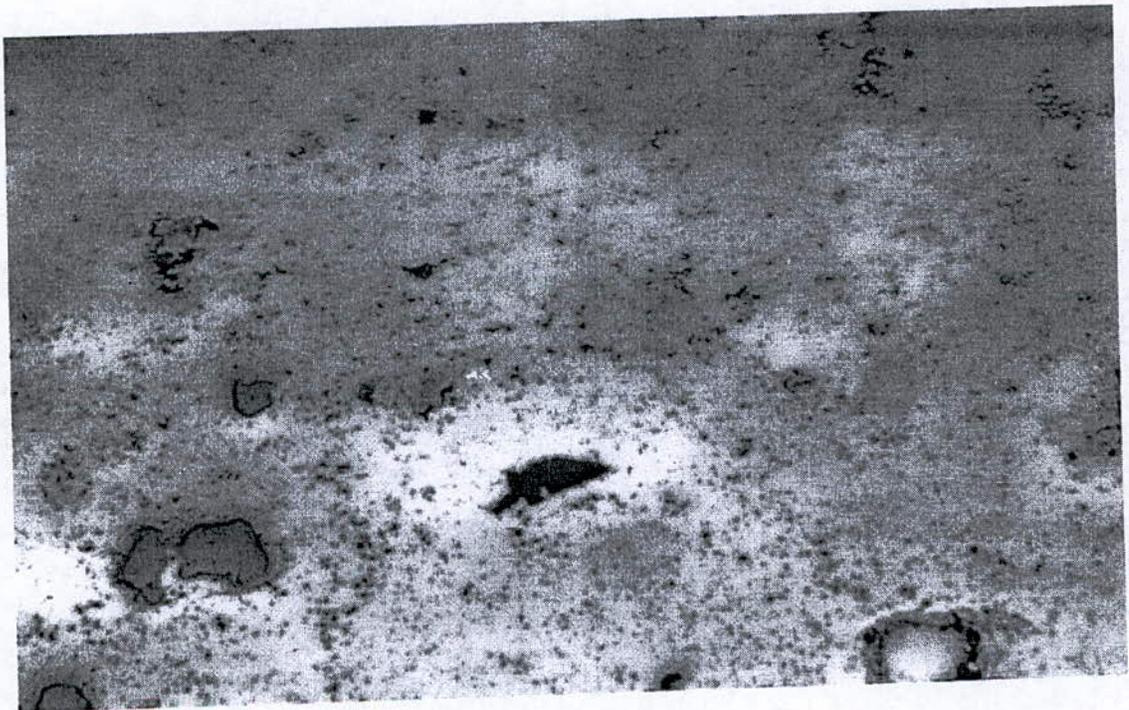


Figure 7-14 : Photomicrographie optique de l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W fritté 950 °C pour 40mn. G = 1620 X.

7-3) taux des particules de soluté :

7-3-1) Influence de la granulométrie de la poudre de W et Cr :

Le tableau 7-7 regroupe les résultats du soluté qui reste en dehors de la matrice de cobalt. Ses résultats sont obtenus par comptage ponctuel, sur des échantillons frittés à 950°C et pendant 10mn. L'alliage possède la composition suivante : 72%Co-20%Cr-8%W.

Tableau 7-7 : Résultats de caractérisation des particules de solvant restant en dehors de la solution solide pour les conditions énoncées ci-dessus.

Taille moyenne des particules de W et Cr (μm)	181	90,5	57,3
Taux des particules de soluté (%)	31,25	28	25,25

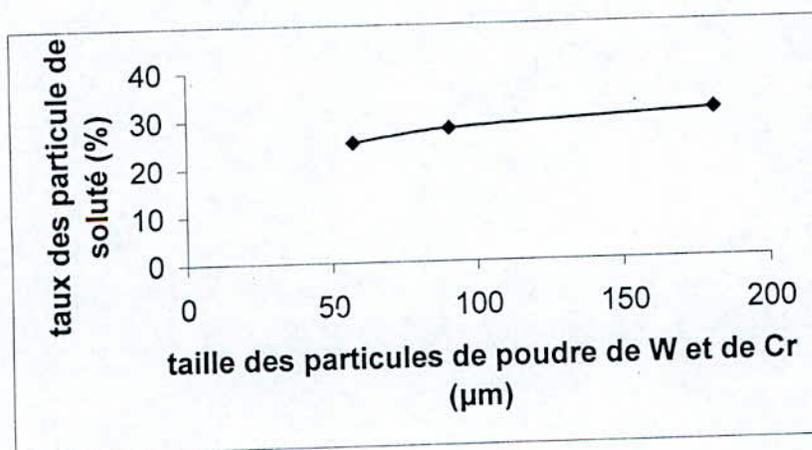


Figure 7-15 : influence de la taille moyenne initiale des particules de W et Cr sur le taux des particules de soluté non dissoutes.

Les résultats montrent que le taux des particules de soluté augmente avec l'augmentation de la taille moyenne initiale des particules de tungstène (W) et de chrome (Cr). Bien que l'augmentation est insignifiante cependant, on peut dire que cette augmentation est conforme aux lois de la diffusion, qui stipule que plus la taille d'un soluté augmente, plus sa surface spécifique baisse, et par conséquent sa vitesse de diffusion dans un solvant est faible, d'où l'importance de la fraction volumique du soluté qui reste en dehors de la solution pour le cas des grosses tailles. Cependant, ce taux de soluté non dissous n'est pas tributaire seulement de la taille, mais aussi du degré

de sa solubilité dans le solvant qui est le cobalt dans notre cas. La figure 7-16 ci-dessous montre un exemple de microstructure obtenu pour ces conditions

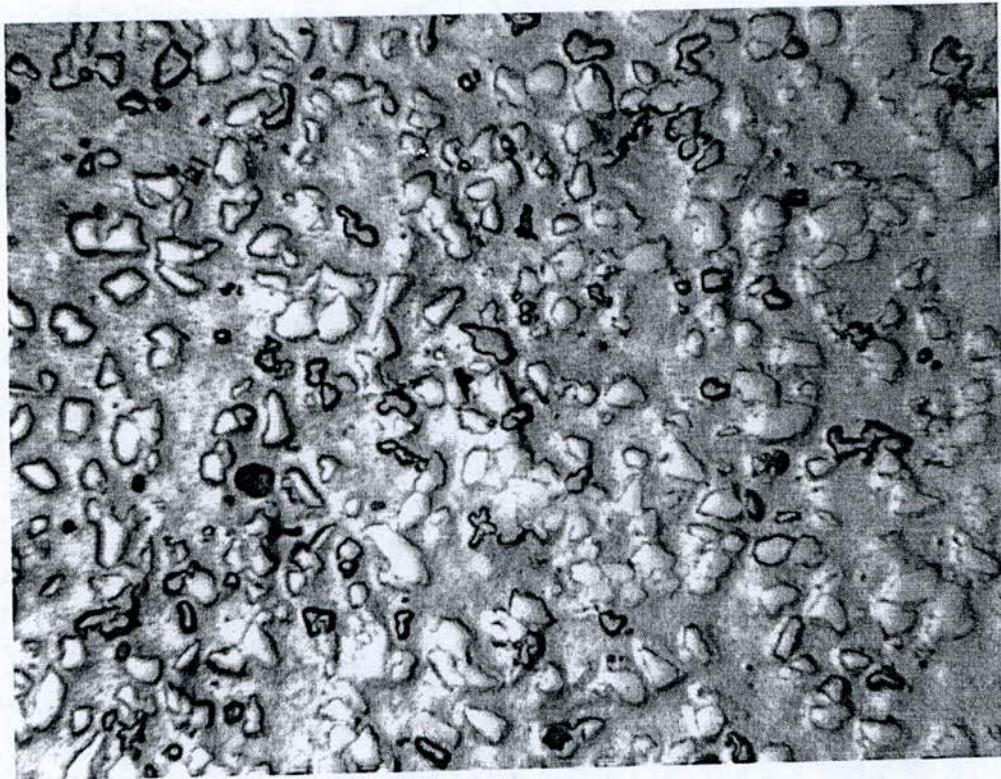


Figure 7-16 : Photomicrographie optique de l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W fritté à 1050°C pour 10mn, avec une taille moyenne des particules de W et de Cr est égale à 57,3 μm .
G = 1630 X.

Par ailleurs d'après l'équation 4-3 qui décrit l'influence de la taille des particules du soluté sur la cinétique d'homogénéisation, on comprend que plus la poudre du soluté (ici le W et le Cr) est fine, plus la surface de diffusion (surface spécifique) de ces poudres est grande, et plus le flux de diffusion est important. Ceci explique la diminution du taux des particules de soluté avec la diminution de la taille moyenne des particules de poudre de W et de Cr.

7-3-2) Influence de la température :

Le tableau 7-8 regroupe les résultats obtenus par comptage ponctuel du soluté à deux températures (950 et 1050 °C). Le temps de frittage est de 10mn, et la taille moyenne des particules de la poudre de W et de Cr est égale à 57,3 μm , pour l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W

Tableau 7-8 : Résultats de caractérisation du taux de soluté comme fonction de la température pour les conditions énoncées ci-dessus.

La température de frittage (°C)	950	1050
Taux des particules de soluté (%)	25,25	20

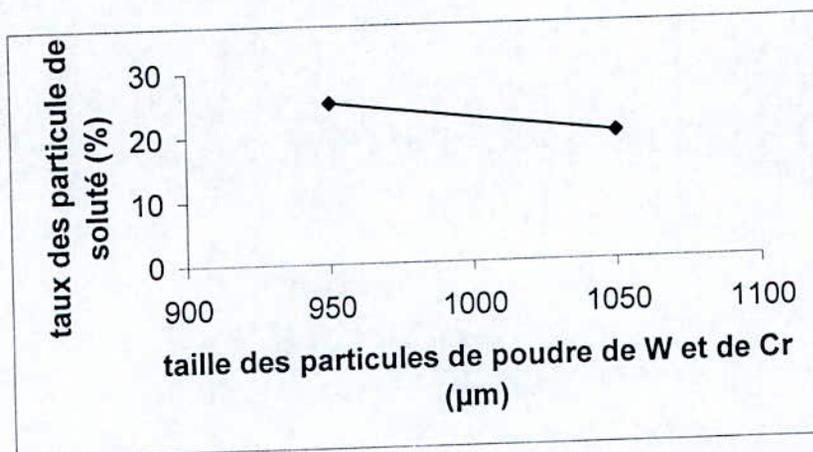


Figure 7-17: influence de la température de frittage sur le taux des particules de soluté.

Les résultats montrent que le taux des particules de soluté diminue au fur et à mesure que l'on augmente la température de frittage. Ainsi pour une température de 1050°C, ce taux est réduit à 20%, alors qu'il était de 25,25 % à 950 °C. La figure 7-18 ci-après montre un exemple de structure obtenu pour les conditions choisies.

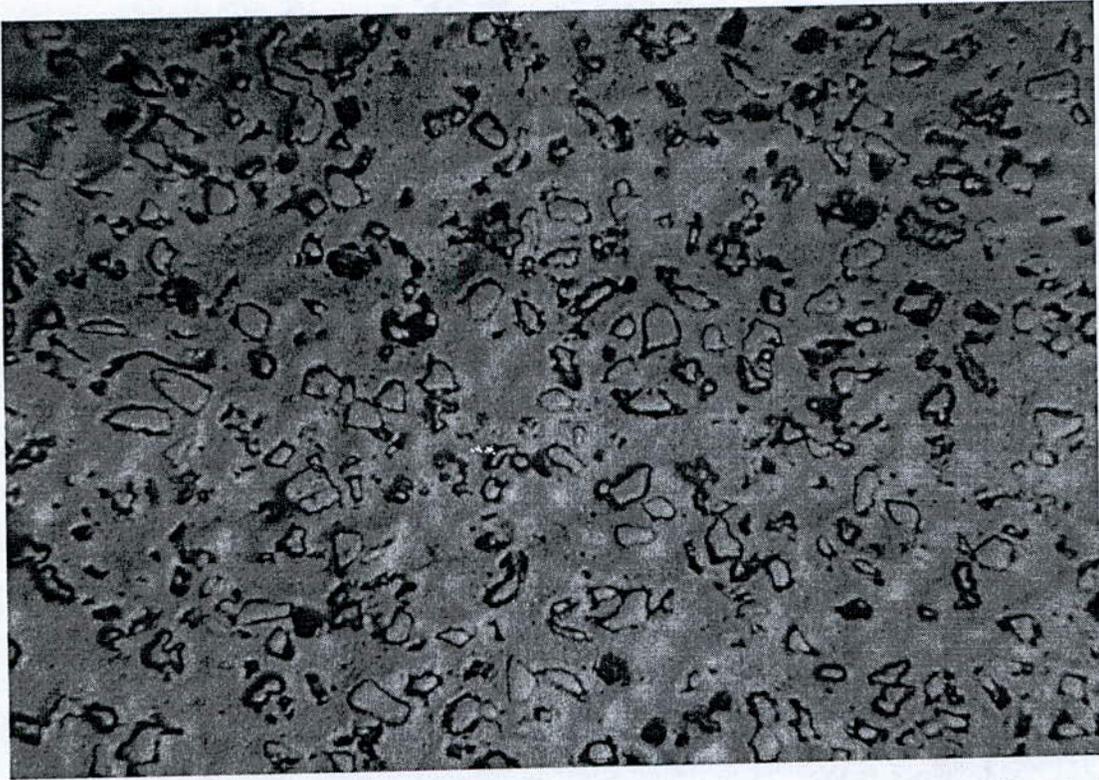


Figure 7-18 : photomicrographie optique de l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W fritté à 1050°C pendant 10mn, avec une taille moyenne des particules de soluté est égale à 57,3 μm . G=1620X.

La diffusion est un phénomène thermoactif, donc la diffusivité d'un métal exprimée par son coefficient de diffusion D , augmente avec la température (équation 4-2). Ce phénomène est exprimé par la première loi de Fick [40] qui s'exprime comme suit:

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \quad (7-1)$$

Où :

- J est le flux d'atomes passant à travers une surface unitaire, dans une direction x perpendiculaire à cette surface.
- $\partial c / \partial x$ est la variation du nombre d'atomes (ou de la concentration) correspondant à ce flux par unité de temps.
- D est le coefficient de diffusion.

Et d'après l'équation 4-2, l'augmentation de la température provoque une augmentation du coefficient de diffusion. Et par conséquent, le flux d'atome augmente. Ceci explique donc la diminution du taux des particules de soluté au fur et à mesure que la température de frittage augmente. Par ailleurs, la température augmente la

mobilité des atomes (l'agitation thermique) et facilite leur diffusion à travers le réseau, ce qui explique la diminution du taux des particules de soluté au fur et à mesure que la température de frittage augmente.

7-3-3) Influence du temps de frittage :

Le tableau 7-9 regroupe les résultats obtenus par comptage ponctuel du taux des particules de soluté comme fonction du temps de frittage, à la température de 1050 °C et pour une granulométrie de la poudre de W et Cr de l'ordre de 57,3 μm dans l'alliage de 72%Co-20%Cr-8%W.

Tableau 7-9 : Résultats de caractérisation du taux de soluté non dissous en fonction du temps pour les conditions énoncées ci-dessus.

Temps de frittage	10	20	40
Taux des particules de soluté (%)	20	18	13

Les résultats de cette caractérisation sont montrés graphiquement dans la figure 7-19 ci-dessous. Cette figure montre clairement que, plus le temps de maintien augmente, plus le taux du soluté diminue. Cela veut dire que la quantité de métal dissoute dans la matrice, augmente avec le temps de frittage. Ainsi, le taux des particules de soluté n'est que 13 %, pour 40 mn de frittage.

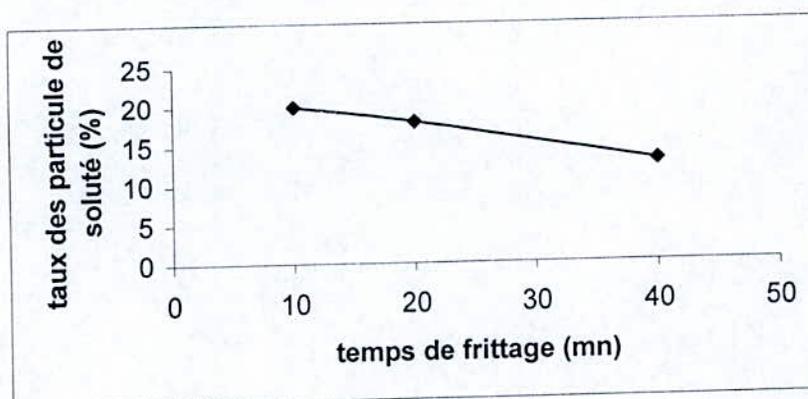


Figure 7-19 : influence du temps de frittage sur le taux des particules de soluté

La figure 7-20, ci-après montre un exemple de microstructure obtenue pour les conditions choisies.

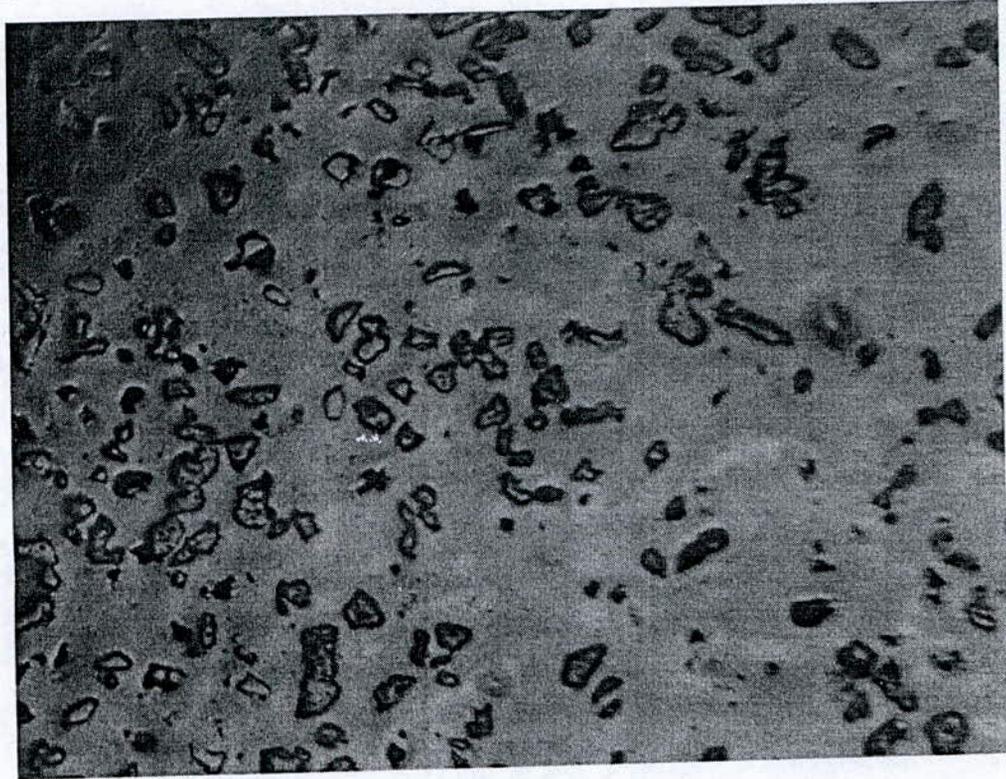


Figure 7-20 : photomicrographie de l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W fritté à 1050°C pour 40mn, avec une taille moyenne des particules de soluté égale à 57,3 µm. G=1620X.

Ainsi, l'augmentation du temps de frittage augmente la quantité de la matière diffusée, et cela diminue le taux des particules de soluté.

7-4) Effet des variables de frittage sur la microdureté :

La mesure de la microdureté est faite dans la matrice de cobalt et les champs de diffusion environnant. Un exemple d'empreinte de la microdureté dans la matrice de cobalt, est montré dans la figure 7-21 ci-après.

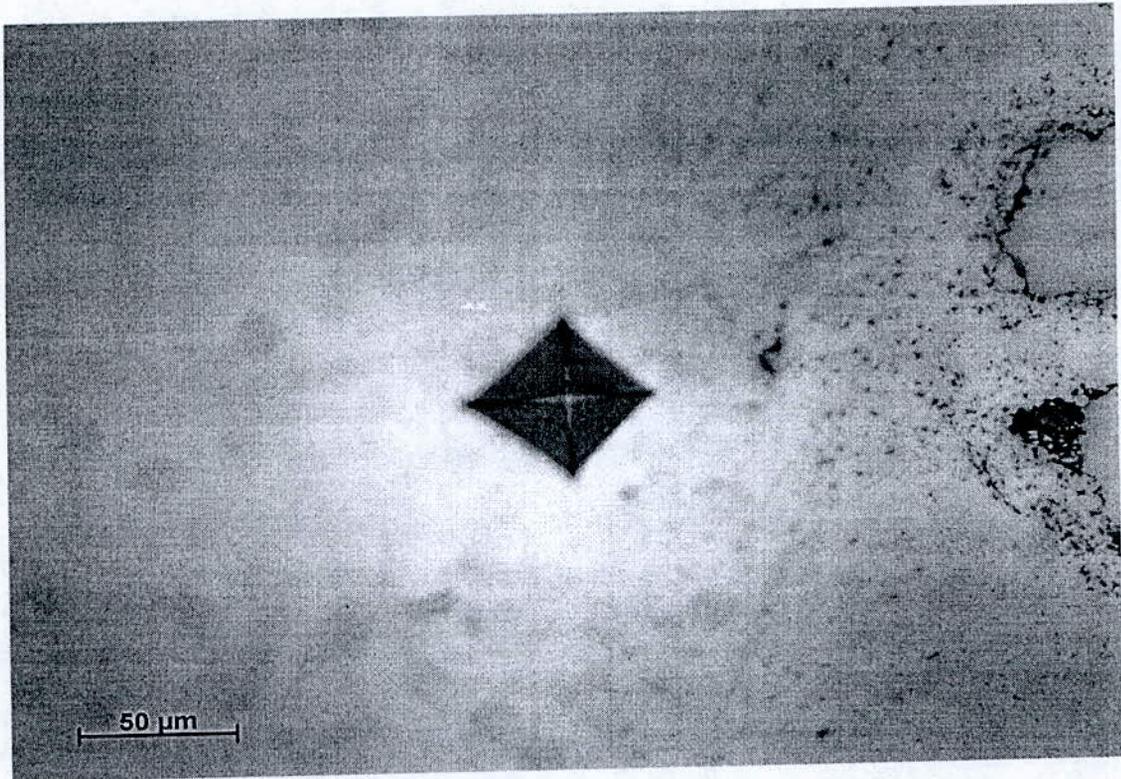


Figure 7-21: photo microscopie optique de l'empreinte

7-4-1) Effet du tungstène :

Le tableau ci-dessous présente les valeurs mesurées de la microdureté en fonction de la teneur en tungstène à la température de 950°C et pour 40 mn de frittage :

Tableau 7-10 : Résultats de caractérisation de la microdureté en fonction de la teneur en tungstène sur les échantillons frittés à 950°C pendant. 40 mn

Teneur en tungstène (%)	0	4	8
microdureté (Hv) de la matrice de Cobalt	212	238	247

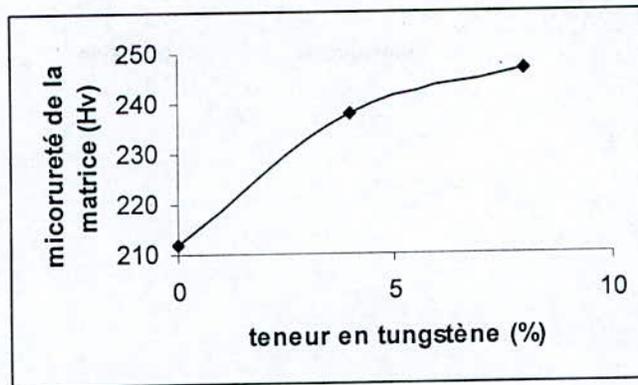


Figure 7-22: influence du tungstène sur la microdureté de la matrice.

Les résultats montrent que la microdureté de la matrice augmente avec la teneur en tungstène dans l'alliage. Pour l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W, la microdureté maximale atteinte est de l'ordre de 247 Hv.

D'après les résultats précédents concernant l'effet de la teneur en tungstène sur le taux de porosité, on constate que le matériau le plus dense serait le plus dur. D'une autre façon, plus la teneur en tungstène est grande (8%) plus la quantité de tungstène diffusé dans la matrice est grande aussi. Donc sachant la dureté relativement élevée du tungstène, la diffusion de ce dernier dans la matrice de cobalt provoquerait un champ de diffusion dont la dureté serait plus grande que la matrice. Le même effet est obtenu pour le chrome. Un exemple de champ de diffusion obtenu pour cet alliage à 1000 °C est donné dans la figure 7-23 ci-après [41].

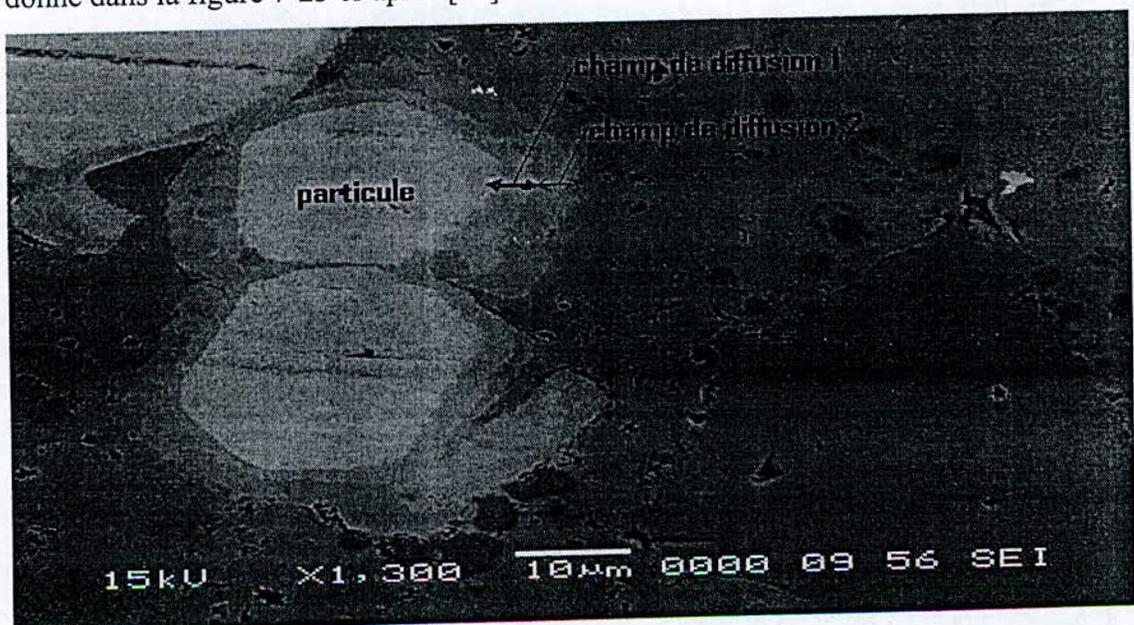


Figure 7-23 : Photo MEB montrant un exemple de champ de diffusion du soluté (4%W) dans la matrice de Cobalt obtenu à 1000 °C pendant 60 mn.

7-4-2) Influence de la température :

Le tableau 7-11 regroupe les valeurs mesurées de la microdureté de la matrice, de cobalt comme fonction des températures de frittage utilisées. Le temps de frittage est de 40mn. L'alliage optimisé est 72%Co-20%Cr-8%W.

Tableau 7-11 : Résultats de la microdureté en fonction de la température de frittage.

La température de frittage (°C)	950	1050
Microdureté de la matrice (Hv)	247	320

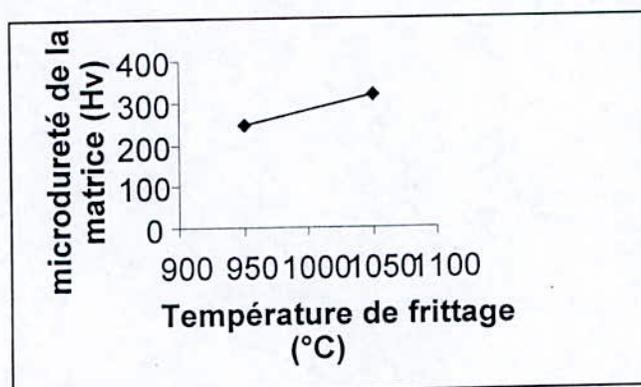


Figure 7-24: influence de la température de frittage sur la microdureté de la matrice.

Les résultats montrent que la microdureté de la matrice augmente avec la température de frittage. Pour une température de 1050°C, la microdureté est de l'ordre de 320Hv. D'après les résultats discutés précédemment décrivant l'influence de la température sur le taux de porosité et ce des particules de soluté, on constate que le matériau le plus dense serait le plus dur. D'une autre façon, plus la teneur température est grande plus la quantité de matière (de soluté) diffusée dans la matrice est grande ainsi que le champ de diffusion correspondant. Donc on peut raisonnablement conclure que la dureté de la matrice augmente en conséquence, avec l'augmentation de la température de frittage.

Conclusion générale

Dans ce travail nous avons élaboré et caractérisé un biomatériau à base de Cobalt, Chrome et tungstène par la métallurgie des poudres : La composition chimique élaborée est proche de celle couramment utilisée dans les biomatériaux, avec toutefois le remplacement du titane par le tungstène qui a été l'objet de notre étude. Cette composition est 72%Co-20%Cr-8%W. A la lumière des résultats obtenus et des discussions on peut conclure que:

- Le tungstène favorise la densification et augmente la dureté de l'alliage.
- La taille des particules des poudres de tungstène et du chrome influe sur la diffusivité de ces particules. La poudre de soluté la plus fine est la plus diffusive. Par conséquent, la densification de l'alliage est meilleure.
- La température de frittage a une influence sur la densification et la diffusivité des particules de soluté. Pour un frittage de 10mn à 1050°C on a une réduction de porosité de l'ordre de 1,35 par rapport à 950°C et une réduction de taux des particules de soluté de l'ordre de 5,25 par rapport 950°C.
- Le temps de frittage influe également sur la densification pendant le frittage. Plus on augmente le temps, plus la densification s'améliore.

Finalement, on constate que la plus haute densité et la meilleure dureté sont obtenues pour l'alliage 72%Co-20%Cr-8%W frittée à 1050°C pour une durée de 40mn et une taille moyenne des particules de poudres de tungstène et de chrome de 57,3µm. Ce résultat qui peut être normalement obtenue à basse température, où la croissance des grains est faible, s'est réalisé cependant à une température plus haute où la diffusion des éléments chimiques durcissant est importante. On peut donc dire que le champ de diffusion donne plus de dureté à cet alliage, qu'une structure fine à basse température.

Propositions pour travaux ultérieurs

A la fin de ce travail et afin de bien terminer ce que nous avons commencé, nous proposons pour une future recherche de faire:

- Une caractérisation plus profonde de l'alliage (72%Co-20%Cr-8%W), pour deux températures 1050 et 1100°C pour des durées de frittage plus longues.
- Une analyse par microscope électronique pour étudier la morphologie des pores observés dans l'alliage en question.
- Une analyse par rayons X dans le champ de diffusion autour des particules de soluté Chrome et tungstène, afin de déterminer les proportions des espèces diffusées.
- Etudier le comportement de cet alliage dans un milieu biologique afin de déterminer sa compatibilité avec le corps humain.

Annexes

1) Tungstène :

Le tungstène est un élément chimique du tableau périodique de symbole W et de numéro atomique 74. C'est un métal de transition gris-acier blanc, très dur, et lourd qui est reconnu pour ses propriétés physiques. On trouve du tungstène dans de nombreux minerais comme le wolframite ($\text{FeWO}_4/\text{MnWO}_4$) et le scheelite (tungstate de calcium, CaWO_4).

Le tungstène pur est un métal dur, cet élément a le plus haut point de fusion (3410°C), la plus faible pression de vapeur et la plus grande force de traction de tous les métaux à une température supérieure à 1650°C . Sa résistance à la corrosion est excellente et il ne peut être que légèrement attaqué par les acides minéraux. Le tungstène métallique forme une couche d'oxyde protecteur lorsqu'il est exposé à l'air. Lorsqu'on l'ajoute en faible quantité aux alliages d'acier, il augmente la dureté de celui-ci.

Elaboration et utilisation :

La méthode la plus couramment utilisée pour produire une poudre de tungstène pur consiste à réduire par hydrogène les oxydes de tungstène. Le tungstène est un métal utilisé dans un grand nombre d'utilisations, dont la plus importante est le carbure de tungstène (W_2C , WC), qui est utilisé pour la fabrication des pièces d'usure dans la métallurgie, l'industrie minière et pétrolière. Le tungstène est largement utilisé dans les filaments des ampoules électriques et des postes de télévision, ainsi que comme électrode, car on peut en faire de très fins filaments ayant un très haut point de fusion. Autres utilisations [42] :

- Son point de fusion très élevé le rend particulièrement adéquat pour les applications spatiales et celles qui demandent l'utilisation de très hautes températures.
- La dureté et la densité de ce métal le rendent idéal pour faire des alliages de métaux utilisés dans l'armement, les puits de chaleur, ainsi que comme poids et contre-poids.
- Les pièces d'usure utilisées, par exemple dans les outils à haute vitesse, utilisent souvent des alliages de tungstène et d'acier pouvant aller jusqu'à 18 % de tungstène.

- Des composés du tungstène sont utilisés comme catalyseur, pigment inorganique. Le désulfure de tungstène est utilisé comme lubrifiant stable au-dessus de 500°C.
- Étant donné que son coefficient de dilatation est équivalent à celui du verre borosilicate, il est utilisé pour faire des collages verre sur métal.
- Des superalliages contenant du tungstène sont utilisés pour faire des pales de turbine, des outils en acier, ainsi que des plaquages.
- Il est utilisé comme électrode réfractaire dans le soudage au procédé Gtaw (tig).
- Les contacts d'arc de disjoncteurs à haute tension sont aussi partiellement constitués de tungstène afin de supporter la haute température d'un arc électrique.

1) Chrome :

Le chrome est un élément chimique de symbole Cr et de numéro atomique 24. C'est un métal dur, d'une couleur gris acier-argenté. Le chrome fut principalement utilisé comme pigment dans la peinture. De nos jours, on l'utilise principalement (à 85%) dans les alliages de métaux (par ex. dans l'acier inoxydable), le reste l'étant dans la chimie industrielle [43].

Utilisations du chrome :

- En métallurgie, pour améliorer la résistance à la corrosion, et rajouter un fini brillant :
 - Comme constituant d'alliage (par ex. dans l'acier inoxydable)
 - dans le plaquage au chrome (chromage)
 - dans l'aluminium anodé
- Comme catalyseur
- Les sels de chrome sont utilisés pour donner une couleur verte au verre
- Les chromates et les oxydes sont utilisés dans les colorants et les peintures

2) Cobalt :

Le cobalt est un métal très dur que le nickel, le fer et l'acier doux ; sa dureté mesurée à la bille de brinell est de 124 en moyen.

Caractéristiques notables :

Il est ferromagnétique avec une température de Curie de 1388 K et avec un moment de 1.6~1.7 magnétons de Bohr (μ_B) par atome. Il en existe deux configurations cristallographiques : hexagonal compact et cubique à face centrée. La température critique hc \rightarrow cfc entre ces deux structures est de 722 K. Les oxydes de Cobalt sont antiferromagnétiques à basse température. CoO avec une température de Néel de 291 K et Co₃O₄ avec une température de Néel de 40 K.

Applications :

Dans les alliages, tel que :

- Les super-alliages, pour certaines pièces dans les turbines à gaz.
- Les alliages résistants à la corrosion
- Les carbures
- Les aciers rapides (pour la réalisation des outils de coupe).

Les aimants et médias d'enregistrement magnétique

Comme catalyseur dans l'industrie chimique et pétrolière

Comme agent séchant dans les peintures et les encres

Pour certaines électrodes de batterie.

Le cobalt-60 a de nombreuses utilisations comme source de rayons gammas :

- Pour la radiothérapie
- Dans le traitement par radiation de la nourriture pour sa stérilisation.
- Dans la radiographie industrielle pour repérer les défauts des pièces.

Bibliographie

- [1] Erhard Klarmm, James W. Fesko, Metals Handbook: Gas and Water Atomization). Ninth Edition, Vol.7, p.25-39, (1984).
- [2] A. J. Yule, J. J. John, Atomization of melts for powders production and spray Deposition, Oxford University press, (1994).
- [3] G. Cizeron, La revue de métallurgie-CIT / Science et génie des matériaux, p.683-692, (1994).
- [4] R. Meyer, Poudres métalliques, techniques de l'ingénieur, Fasc. M862, (2003).
- [5] R. Kieffer, W. Hotop, Fer et aciers frittés, Ed Dunod, p.41-42, (1959).
- [6] C. Chaussin, G. Hillym, Elaboration des métaux, Ed Dunod Tome 2, p.235, (1974).
- [7] Pierre W. Taubenblat, Metals Handbook :Electrodeposition of metal powders, Ninth Edition, Vol.7, p.71-72, (1984).
- [8] F. V. Lenel, powder metallurgy : principles and applications, Princeton, p.61, (1980).
- [9] F. V. Lenel, powder metallurgy : principles and applications, Princeton, p.63, (1980).
- [10] F. V. Lenel, powder metallurgy : principles and applications, Princeton, p.68-72, (1980).
- [11] P. C. Carman, J. Soc. Chem. Ind. (London), Vol.58, 1939, p.1
- [12] S. Brunauer, P. H. Emmettand E. Teller, J. Amer. Chem. Soc, Vol.60, 1938, p.309
- [13] F. V. Lenel, powder metallurgy : principles and applications, Princeton, p.95, (1980).
- [14] The ASM Committee on Apparent Density, Apparent Density of Metal Powders Metals Handbook, Ninth Edition, Vol.7, 1984, p.272-275.
- [15] F. V. Lenel, powder metallurgy: principles and applications, Princeton, p.97, (1980).
- [16] F. V. Lenel, Powder metallurgy: principles and applications, Princeton, p.100, (1980).
- [17] Seelig. P.R. and Wulff. J, The Pressing Operation in the Fabrication of Articles by Powder Metallurgy, Trans. AIME, Vol.166, p.492-500, 1946.
- [18] Ischmeister, H. F. Arzt. E, and Olsson, L.R., Particle Deformation and Sliding during Compaction of Spherical Powders: A Study by Quantitative Metallographic, Powder Metals, Vol.21, p.178-187, (1978).
- [19] Balshin, M. Yu., theory of Compacting, Vestnik Metalloprom., Vol.18, p.137-147, (1938).
- [20] Heckel. R.W., An Analysis of Powder Compaction Phenomena. Trans. AIME. Vol.221, p.1001-1008, (1961).
- [21] R. M. German, Powder metal science, p127, 1984.
- [22] Squire. A., Density Relationship of Iron Powder Compacts, Trans. AIME, Vol. 171, p 487-503, 1947.
- [23] Metals Handbook, Ninth Edition., Vol.7, p.300, (1984).
- [24] Anonymous, product engineering, August 1969, p.27-33

- [25] O. V. Roman, some theoretical and practical aspects of high energy rate forming, Mod. Dev. In Powder Metallurgy, Vol.4, ed. By.H. H.Hausner, p.513-523, 1971.
- [26] F. V. Lenel, powder metallurgy : principales and applications, Princeton, p.172-173, (1980).
- [27] G. C. C. Kkuczynski, Met. Transactions AIME, p.169, (1949).
- [28] G. Cizeron, Le frittage sous son aspect physico-chimique, institut de céramique française, p.1-17, (1968).
- [29] Metals Handbook, Ninth Edition., Vol.7, p.313, (1984).
- [30] German, R.M., Powder Metallurgy Science. Metal Powder Industries Federations, Princeton, (1983).
- [31] Fisher, B. and Rudman, P. S., Kirkendall Effect Expansion During Sintering in Cu-Ni Powder Compacts, Acta Metallur., Vol.10, p.37-43, (1962).
- [32] F. V. Lenel, powder metallurgy : principes and applications, Princeton, p.271, (1980).
- [33] Pierre GUIRALDENQ. Technique de l'ingénieur : diffusion dans les métaux, M 55, p.21, (2003).
- [34] Metals Handbook, Ninth Edition., Vol.7, p.315, (1984).
- [35] Williams, D.F, Biomaterails and biocompatililty: Fundamental Aspects of Biocompatililty, CRC Press Inc, Boca Raton, FL, p.1-7, (1981).
- [36] C. De Putter (eds.), Implant Materials in Biofunction, Elsevier, Amsterdam, (1988).
- [37] Rainer Schimidt, Comportment des Matériaux Dans les Milieux Biologiques : Applications en médecine et biotechnologie, Traité des Matériaux, Presses polytechniques et Universitaires Romandes, p.295-299, (1999).
- [38] G.F. Vander Voort, Metallography Principles and practice, McGraw-Hill, 1984.
- [39] M. Z. Amar, Elaboration et caractérisation d'une poudre d'acier obtenue par broyage mécanique des copeaux d'usinage, Projet de fin d'études, ENP,P42, 2004.
- [40] Pierre GUIRALDENQ. Technique de l'ingénieur : diffusion dans les métaux, M 55, p2, 2003.
- [41] Sofiane Ingrachène. Thèse de magistère, ENP, 2006.
- [42] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Tungstène>.
- [43] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Chrome>.
- [44] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cobalt>.