



ÉLABORATION D'UN BIOMATÉRIAU (CO, CR, W) PAR MÉTALLURGIE DES POUDRES ET TRAITEMENT DE SURFACE PAR PLASMA IONIQUE

Ingrachen Sofiane^{2,1},
Kasser Abdelmadjid¹,
Demri Boualem³

1. Département de Métallurgie, Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Hassen Badi, BP N° 83 EI-Harrach, Alger, Algérie. s.ingrachen@gmail.com
2. Unité de Recherche : Matériaux, Procédés & Environnement, Université de Boumerdès, Algérie.
3. Département Sciences Fondamentales, Ecole Nationale Polytechnique, 10 Avenue Hassen Badi, BP N° 83 EI-Harrach, Alger, Algérie.

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est de réaliser un biomatériau à base de cobalt(Co), chrome(Cr), et tungstène (W) par la métallurgie des poudres (MDP). Après pesées et mélange des poudres pures, des comprimés de forme cylindrique minces ont été produits par compactage axial en matrice rigide. A l'issue du frittage, des densités importantes proches de 98% ont été atteintes, et la dureté a augmenté selon le degré d'hétérogénéité de l'alliage (pourcentage du W).

Après frittage, ces comprimés ont subis un traitement de surface par implantation ionique pour améliorer l'état de surface et la résistance à la corrosion des alliages produits.

Mots clés: Biomatiériau, métallurgie des poudres (MDP), implantation ionique.

INTRODUCTION

Les biomatériaux sont des matériaux destinés à être en contact avec les tissus vivants et/ou les fluides biologiques pour évaluer, traiter, modifier les formes ou remplacer tout tissu, organe ou fonction du corps [1, 2].

Dans la plupart des applications de la MDP, des densités élevées doivent être obtenues durant l'opération de compactage pour atteindre les propriétés désirées. La compression a pour but l'obtention d'un objet de forme et de dimensions bien spécifiés [3].

Les biomatériaux à base de cobalt-chrome font partie des alliages non précieux (alliages NP) et d'après certains chirurgiens-dentistes et des prothésistes dentaires, les alliages non précieux n'ont pas une bonne réputation. Mauvaise mise en œuvre, propriétés chimiques et biologiques insuffisantes sont les inconvénients évoqués, d'où un traitement de surface par implantation ionique est nécessaire.

Dans la première partie de cette étude, trois types d'alliages ont été réalisés par compactage et frittage. Dans la deuxième partie un traitement par plasma ionique sur les échantillons a été effectué afin d'améliorer leur état de surface[4].

1. LES ALLIAGES DE COBALT-CHROME

Le premier alliage cobalt-chrome, commercialisé dans les années 30 pour l'odontologie. Le principal avantage de ces alliages est leur grande résistance à l'usure. Cette caractéristique leur vaut d'être utilisés dans les applications où le frottement est important. Cependant, leur coût est légèrement supérieur à celui des aciers inoxydables [5].

Parallèlement à leur emploi en prothèse adjointe métallique, les alliages cobalt-chrome, par exemple,

peuvent s'utiliser en tant qu'alliages couronnes et bridges pour incrustation de céramique. La résine montée sur les alliages cobalt-chrome présente généralement des valeurs de cohésion meilleures que sur des alliages précieux. Ces matériaux sont commercialisés sous le nom commercial de Stellite, Vitallium, Dentitan. [4]

2. ELABORATION DES MATÉRIAUX

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

- Préparation et traitement des poudres
- Compactage des poudres.
- Densification par frittage.

3. TRAITEMENT PAR PLASMA IONIQUE

L'implantation ionique est un procédé qui consiste à modifier la composition superficielle des matériaux en faisant pénétrer des ions possédant une énergie suffisante. Cette énergie est fournie par accélération dans un champ électrique.[7]

Le traitement est réalisé par décharge électrique lumineuse stable entre deux électrodes montées dans une enceinte contenant de l'oxygène à basse pression. Au voisinage de la cathode (pièces à traiter), ou se fait la chute de potentiel, les ions formés et accélérés viennent bombarder la surface des pièces à traiter. L'image de l'appareil est représentée sur la figure 1.

3.1. Caractérisation de la poudre

Nous avons procédé à la caractérisation des poudres de tungstène et de chrome par tamisage. La poudre de cobalt est caractérisée par microscopie (MEB) à cause de sa finesse.

3.2. Compactage des poudres

La poudre est placée dans une matrice cylindrique entre deux poinçons. Un poinçon inférieur fixe et un poinçon supérieur mobile. Le comprimé est obtenu en appliquant une pression axiale par le poinçon mobile supérieur qui est de l'ordre de 16200 bars à l'aide d'une presse hydraulique.

3.3. Densification par frittage

Le frittage est un processus selon lequel une poudre compactée soumise à un traitement thermique forme un solide cohérent unique. La force motrice de frittage est la réduction de l'énergie libre de surface du système. Ceci est obtenu par la réduction de l'aire des surfaces et des interfaces du compact [6].

Le frittage a été réalisé dans un four électrique (un récipient en céramique bobiné par une résistance de 3000 watts). Ce four peut atteindre une température de 1000°C pour un courant électrique d'environ 12 ampères. Le frittage est effectué sous un vide primaire de 2.5 10⁻² bars, obtenu par un pompage continu à l'aide d'une pompe à vide, pour éviter l'oxydation.



Figure 1. L'appareil d'implantation ionique

3.4. Observation métallographique

Les observations ont été faites au microscope électronique à balayage (M.E.B) sans attaque chimique. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau d'électrons très fin qui balaie point par point sa surface. [8]

4. RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Processus de densification

Les tailles moyennes des particules de chaque poudre est de 13.3, 85.2, et 132.3µm pour le Co, Cr, W respectivement.

Des poudre agglomérée (combinaison des avantages des poudres fines et grossières) [6] comme le montre la figure 2 suivante :

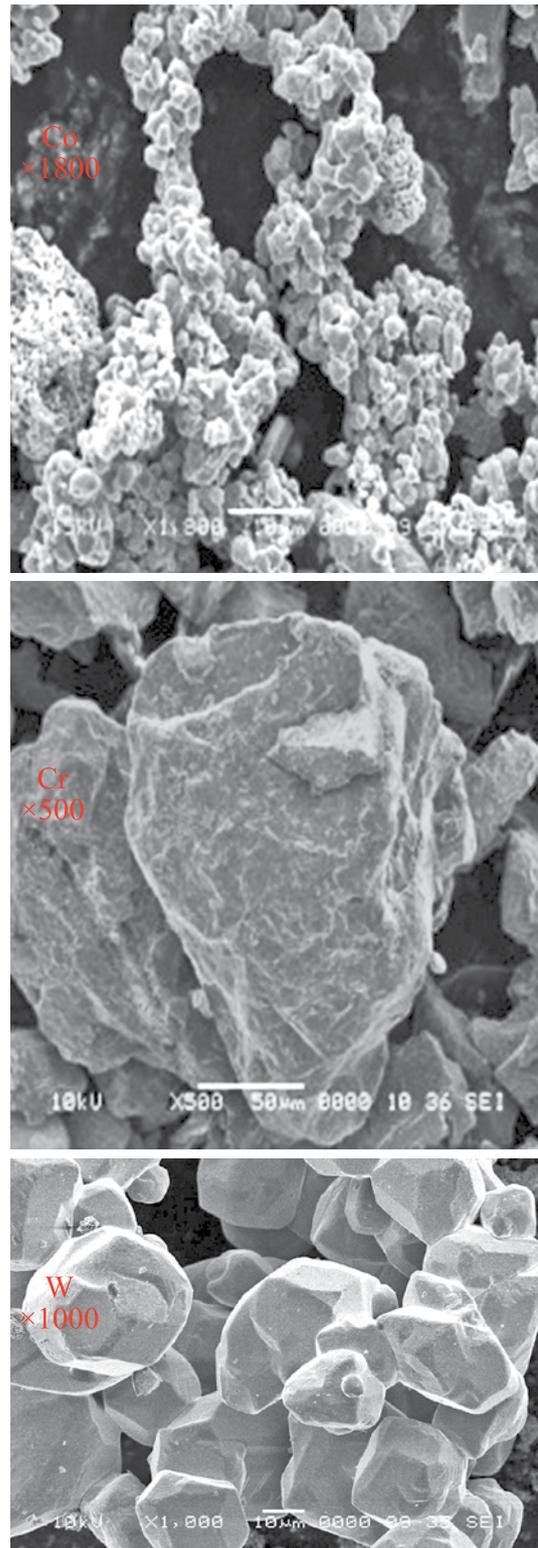


Figure 2. Microphotographie montrant la forme des poudres

Trois types d'échantillons ont été élaborés (80%Co, 20%Cr, 0%W), (76%Co, 20%Cr, 4%W) et (72%Co, 20%Cr, 8%W).



Le compactage de ces alliages à hautes pressions a donné des comprimés dont la densité verte est d'environ 85%. A cause de leur faible épaisseur (2mm) et donc de la faible surface de contact avec la matrice, le frottement est très faible. De ce fait, les comprimés obtenus sont facilement éjectés de la matrice sans avoir recours à l'utilisation de lubrifiants qui peuvent nuire à la noblesse du métal en le contaminant. La figure 3 montre la forme des pastilles avant le frittage.



Figure 3. Forme des pastilles avant frittage

4.2. Influence du temps de frittage

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

Les courbes de la figure 4 montrent que la porosité diminue au fur et à mesure que l'on augmente le temps de frittage. Après une heure de frittage la porosité est réduite à 1.55% pour l'alliage à 0%W, et elle est réduite à 1.15 pour l'alliage à 8%W, après 10 heures de frittage (soit 600 min).

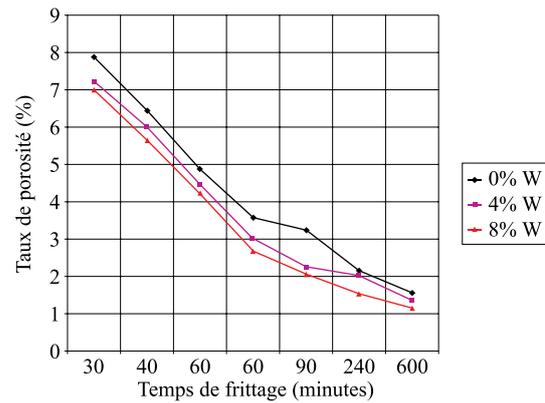


Figure 4. Influence du temps de frittage sur la porosité

On peut constater de cette même figure que la porosité diminue horizontalement avec le temps de frittage et verticalement avec le degré d'hétérogénéité de l'alliage (l'augmentation en W). En effet plus le degré d'hétérogénéité est grand, plus le gradient chimique est grand et par conséquent plus la vitesse de diffusion est grande comme le stipule clairement les théories modernes de la diffusion. [4, 6]

4.3. La diffraction des rayons X

Une des techniques les plus utilisées dans la caractérisation des phases est la diffraction des rayons X.

Les diagrammes de diffraction montrent essentiellement des pics de diffraction des éléments de base cobalt chrome et le tungstène.

On remarque aussi l'apparition dans certains cas des pics de Co-Cr. Ces pics apparaissent pour des temps de traitement longs pour l'alliage (76%Co, 20%Cr, 4%W) traité pendant 600 mn comme le montre la figure 5. Pour les alliages (80%Co, 20%Cr, 0%W) traité pendant 240 mn ainsi que les alliages (76%Co, 20%Cr, 4%W) traité pendant 240mn.

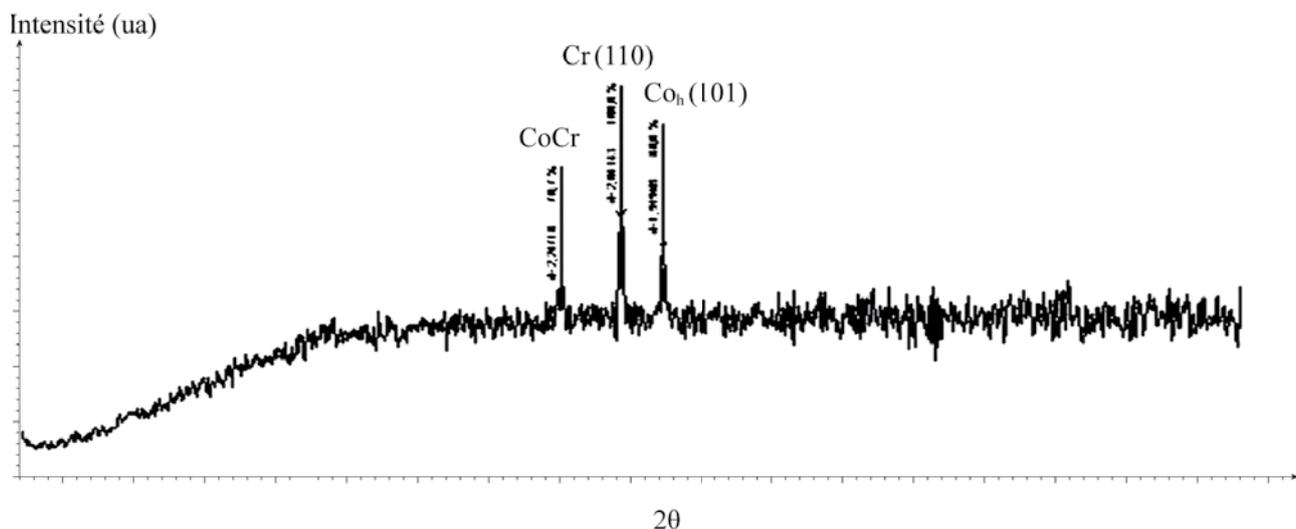


Figure 5. Diagrammes de diffraction des rayons X de l'alliage (76%Co, 20%Cr, 4%W) frittées pendant 240 mn

4.4. Traitement par plasma ionique

Le traitement par plasma ionique est obtenu par décharge électrique sous atmosphère d'oxygène sous une pression résiduelle de l'ordre de 2 à 25 mbar. L'objet constitue la cathode, et les murs de chambre, l'anode. La densité de courant est approximativement 100 A/m² et la tension est entre 600 et 100V, comme le montre la figure 6.

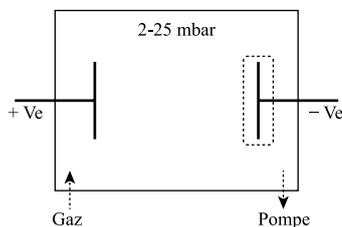


Figure 6. Représentation schématique du système

Avant traitement par plasma ionique Après traitement par plasma ionique

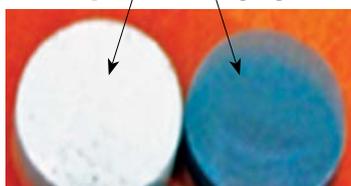


Figure 7. Image des échantillons avant et après l'implantation ionique.

La figure 7 montre les états de surface de l'échantillon avant et après implantation ionique durant quatre jours.

Les phénomènes physiques qui ont lieu dans ce type de traitement sont le décapage, les effets thermiques, et les effets de transfert de masse. Le décapage par pulvérisation cathodique consiste à arracher, grâce à l'énergie des ions, des atomes superficiels du métal. L'effet de ce décapage est de provoquer un nettoyage des surfaces, les amenant à un état physiquement propre.

La figure 8 montre qu'au bout de quatre jours les surfaces des échantillons sont couvertes avec une couche d'oxydes.

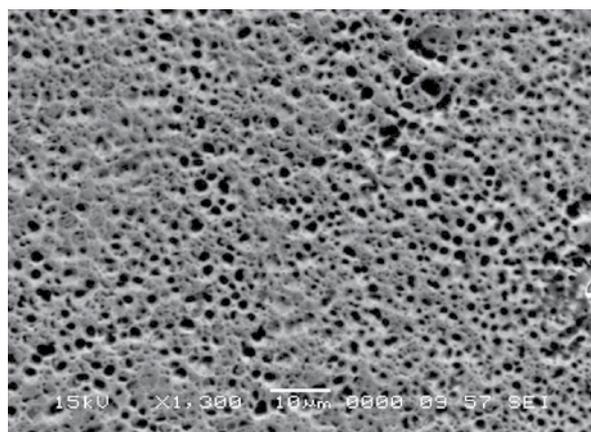


Figure 8. Microphotographie des alliages à 8%W (traitement de surface par implantation ionique de 4 jours).

Le substrat à base de (Co, Cr, W) immergé dans un plasma oxygène est ici polarisé positivement. Dans ces conditions, un courant à 10 mA traverse l'oxyde en formation; la

cinétique d'oxydation du substrat est accélérée et des épaisseurs d'oxyde de quelques micromètres peuvent être obtenues.

La mesure de dureté Vickers a été effectuée à l'aide d'une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136°.

L'augmentation du temps de l'implantation ionique, entraîne une augmentation de la dureté des échantillons. Ce comportement est tout à fait normal, car la diffusion est strictement dépendante du temps pour que les particules d'oxygène se pénètrent dans l'échantillon donnant des phases assez dures. D'autre part on constate aussi que la dureté augmente verticalement avec l'augmentation du taux de tungstène, pour 600 minutes de frittage la micro-dureté passe de 421,20 HV pour l'échantillon à 0%W à 623.20 HV pour l'échantillon à 4%W et passe à 675,50 HV pour l'échantillon à 8%W comme le montrent les figures 9.

Les tailles moyennes des particules de chaque poudre est de 13.3, 85.2, et 132.3 µm pour le Co, Cr, W respectivement.

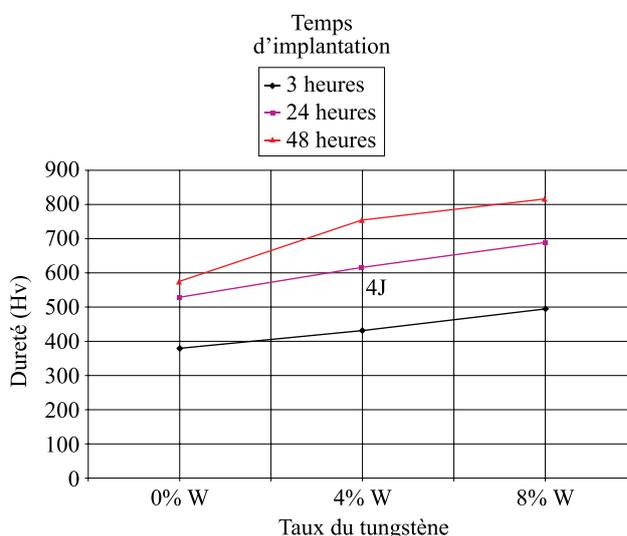


Figure 9. Influence du temps d'implantation ionique sur la dureté des échantillons

4.5. Immersion des pastilles dans une solution

Après implantation ionique, les échantillons sont placés dans un milieu dont la composition chimique est illustrée dans le tableau 1, ce test est réalisé afin de vérifier l'accrochage de la couche mince des oxydes déposés sur les échantillons Ce test dure pendant une semaine.

Tableau 1 : Compositions chimiques du milieu utilisé

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

Les résultats obtenus montrent que la couche mince des oxydes est toujours présente et apparente comme les montrent la figure 10.



Figure 10. microphotographie des alliages à 8%W avec un traitement de surface par implantation ionique de 4 jours, après immersion dans la solution pendant 7 jours.

CONCLUSION

L'augmentation du temps de frittage entraîne une diminution de la porosité. Ce comportement est tout à fait normal, car la diffusion est strictement dépendante du temps.

Vers un stade avancé de frittage, la géométrie des pores devient plus arrondie, le nombre de pores diminue et leur taille aussi; la diminution de la taille des pores peut-être expliqué par le fait que les grands pores rétrécissent par plusieurs mécanismes de transport de matière.

A l'issue du frittage, des densités importantes proches de 98% ont été atteintes.

Les échantillons ont subis un traitement de surface par plasma ionique.

L'augmentation du temps de l'implantation ionique et l'addition du tungstène ont un effet positif sur la microdureté.

Après l'implantation ionique les échantillons ont été mis dans un milieu physiologique dont la composition chimique est illustrée sur le tableau 1 afin de vérifier l'accrochage de la couche mince des oxydes déposés sur les échantillons par implantation ionique pendant 7 jours.

Les résultats obtenus montrent que la couche mince des oxydes est toujours apparente.

L'implantation ionique permet d'implanter n'importe quelle espèce dans n'importe quel matériau. Elle permet de dépasser la solubilité limite et d'introduire des éléments non miscibles dans le substrat.

Enfin, le traitement par plasma ionique est un procédé très simple: il n'y a que quelques paramètres, tous facilement reproductibles et contrôlables par un courant ou une tension.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] D. Mušter, JL. Vouillot, JH. Dubruille, «Biomatériaux, biomatériels, et bio-ingénierie en chirurgie orale et maxillofacial», *stomatologie* 22-014-F-10, 1999, Elsevier, Paris.
- [2] B.D. Ratner, A.S. Hoffman, F.J. Schoen & J.E. Lemons eds. *Academic Press, San Diego* 1996.
- [3] R.W.HECKEL «An analysis of powder compaction phenomena» *Trans. AIME*, vol.221, p.1001,1008-1961))
- [4] R. Strietzel « Des alliages cobalt-chrome pour couronnes et bridges» BEGO Bremer Goldschlägerei D- 8353 Brême
- [5] J. LEVESQUE, D. MONTOVANI, «Principales qualités des biomatériaux métalliques: résistance à la corrosion», *Le médecin de Québec*, Vol. 38, N°8, août 2003.
- [6] Gwénaél TEXIER « Elaborations et caractérisations micro et nanostructurales d'alliages à base de titane à destination biomédicale ». *Institut National des Sciences Appliquées de Rennes*. 2005
- [7] F. Torregrosa « Applications de l'implantation ionique pour le biomedical» *Ion Beam Services (IBS) ZI Peynier, France*
- [8] Michel Dupeux « Aide-mémoire Science des Matériaux » *Université Joseph Fourier Grenoble, Dunod, Paris, 2004.*