UCL Université catholique de Louvain

École polytechnique de Louvain (EPL)

epl

Élaboration d'alliages Fe-Mn-Zn par frittage pour l'application d'implants bio-résorbables

Mémoire présenté par
Marine MAGGIO

en vue de l'obtention du grade de Master
Ingénieur civil en chimie et science des matériaux

Promoteur(s)
Pascal JACQUES

Lecteur(s)
Jean-Pierre ERAUW, Aude THOMAS

Année académique 2017-2018

Remerciements

Ce travail n'aurait pas pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes, que je tiens à remercier.

Tout d'abord, je remercie mon promoteur, Pascal Jacques, pour son encadrement et ses conseils tout au long du projet. Ceux-ci m'ont permis de structurer mes idées et d'aller plus loin dans mes réflexions.

Mes seconds remerciements vont à Aude Thomas, mon encadrante. Elle m'a appris les différentes pratiques et règles de sécurité, puis m'a aidé à la réalisation et à la planification de mes expériences. Elle était toujours disponible pour discuter avec moi et répondre à mes questions. Mais aussi, je la remercie pour sa bonne humeur et son enthousiasme qui m'ont sans arrêt donné le sourire et m'ont aidé à garder ma motivation.

Je remercie également Jean-Pierre Erauw, pour avoir accepté de faire partie de mes lecteurs, ainsi que pour la réalisation des essais de frittage, étape indispensable à la fabrication des alliages étudiés.

Je remercie grandement l'entièreté de l'équipe IMAP, pour leur motivation et leur gentillesse. Ils ont rendu mon environnement de travail agréable et m'ont permis d'avoir de nombreuses interactions enrichissantes. Je remercie particulièrement Ronny Santoro, pour toutes les ICP réalisées, Nadine Deprez pour son aide et sa bienveillance ainsi que Frédéric Van Wonterghem pour les tests de granulométrie, les DRX et l'aide à la réalisation des attaques de manganèse. Il m'a également appris les différentes règles de sécurité. Ensuite, je remercie Marc Sinnaeve, Jonathan Lorfevre et Alban Maton pour la réalisation du laminage et de l'usinage, pour la mise en capsule de mes échantillons, mais aussi pour l'aide au polissage et à la réalisation des traitements thermiques. Après, je remercie Laurence Ryelandt pour les nombreux conseils vis-à-vis de l'utilisation du SEM, Audrey Favache pour la réalisation des tests de nanoindentation, Matthieu Lezaack pour les tests microindentation et Antoine Hilhorst pour la récupération des résultats des analyses EBSD.

Alvise Miotti Bettanini fut particulièrement présent afin de me donner des conseils. Il pris de son temps pour m'expliquer le fonctionnement du logiciel *Dictra*, avec motivation et intérêt, mais également pour réfléchir avec moi à mon système et aux configurations à adopter. Je lui en suis énormément reconnaissante. Je remercie également Pierre Eloy, membre de l'équipe IMCN, pour la réalisation des analyses XPS, le traitement des résultats ainsi que les explications très détaillées.

Ensuite, je remercie mes amis, pour leur soutien, et spécialement Julie Gheysen. Nos discussions au sujet de nos travaux respectifs m'ont permis d'éclaircir certaines de mes interrogations.

Finalement, je tiens remercie mes parents (Rosario Maggio et Cathy Cieslik), ainsi que ma soeur, (Sarah Maggio), pour leurs encouragements et soutien. Il ont toujours été la pour moi et se sont assurés que je ne manquais de rien.

Abstract

With the increasing incidence of cardiovascular disease, which is the leading cause of death in the world, the search for materials for coronary implants has gained considerable importance in the medical world. It has been discovered that the stent is only needed as a mechanical support during the healing time of the vessel. Therefore, the category of biomaterials can be reconsidered. These materials must meet many constraints, in terms of their mechanical properties, bio-compatibility, bio-degradation and radio-opacity. In particular, the Fe-Mn system has interesting mechanical properties, but an insufficient corrosion rate. The addition of zinc could mitigate this problem. The Fe-Mn-Zn system is therefore investigated in this thesis.

Fe20Mn12Zn and Fe25Mn5Zn composition alloys were shaped by powder metallurgy. Pre-alloys were first created by a compression step followed by a heat treatment. Then, a spark plasma sintering process was performed on these milled materials.

The alloys obtained are dense and homogeneous, entirely of face cubic centered crystalline phases and contain numerous precipitates at the grain boundaries. The measured mechanical properties encourage the realisation of more advanced experiments. However, the presence of zinc does not appear to have accelerated corrosion, but further tests are needed to confirm the results.

A reaction mechanism has also been proposed in two steps. During the first 30 minutes of heat treatment, the zinc becomes liquid and diffuses rapidly into the particles of manganese and surrounding iron. The shrinkage during its solidification causes the appearance of large porosity. The diffusion of zinc causes a change in crystalline structure, which imply a slowing of the diffusion. A long period is then needed to homogenize the material.

Table des figures

2.1 Stent coronaire Biotronik's DREAMS [3]. 4
2.2 Mise en place d'un stent par angioplastie : a) flux sanguin diminué par la présence d'athérome b) introduction du stent comprimé sur le ballon du cathéter c) gonflement du ballon et déploiement du stent d) retrait du cathéter menant à un flux sanguin rétabli. [3] 5
2.3 Illustration d'un compromis idéal entre l'intégrité mécanique et la dégradation d'un stent bio-résorbable. [10] 6
2.4 Images SEM d'implants (a) stent bio-résorbable en PLLA d'entretoise d'épaisseur 190 μm + 6 μm de revêtement polymère (b) stent métallique à élution de de médicament d'entretoise d'épaisseur 81 μm + 7 μm de revêtement polymère. [13] 9
2.5 Profil de dégradation des polyesters bio-dégradables semi-cristallins [9]. 10
2.6 Images SEM de la surface d'un échantillon de Fe-35Mn après frittage et deux cycles de laminage à froid et de re-frittage [11]. 15
2.7 Propriétés mécaniques en traction de l'alliage Fe30Mn6Si par comparaison avec le fer pur et le Fe-30Mn [26]. 16
2.8 Diagramme de phase binaire Fe-Mn [37]. 18
2.9 Diagramme de phase binaire Fe-Zn [37]. 19
2.10 Diagramme de phase binaire Mn-Zn [37]. 19
2.11 Diagrammes ternaires du système Fe-Mn-Zn à (b) 625°C (b) 720° (c) 1000°C [37]. . 20
2.12 Diagrammes ternaires du système Fe-Mn-Zn à 450°C (a) Partie riche en zinc obtenue par diffusion liquide/solide (b) Diagramme complet obtenu par diffusion gas/solide [38]. 21
2.13 Diagramme de phase à 700°C élaboré par *Laurine Choisez* [36] à l'aide d'observations sur un multiplet de diffusion. La zone intéressante pour ce travail est la zone cubique face centrée CFC (en vert). 21
2.14 Mécanisme de corrosion des alliages Fe-Mn (a) réaction de corrosion initiale (b) formation d'une couche d'hydroxyde (c) formation des piqûres (d) formation d'une couche de calcium/phosphore [40]. 25
2.15 Diagramme de Pourbaix Zn-H_2O et Zn-H_2O-X pour des concentrations physiologiques de C, Cl, P, et S à 37°C obtenus à l'aide de simulations thermochimiques. Les régions bleues délimitent les substance aqueuses et les vertes sont celles des substances solides. Le pH physiologique de 7.3 est indiqué à l'aide le ligne rouge. [15] 25
2.16 Images SEM de la surface d'échantillons après un test d'immersion de 336 heures dans une solution modifiée de Hank, avant et après élimination des produits de corrosion a) Zinc pur coulé en lingot b) Zinc pur extrudé [41]. 26

3.1 Diagramme de phase à 700°C élaboré par *Laurine Choisez* [36] à l'aide d'observations sur un multiplet de diffusion. La zone intéressante pour ce travail est la zone cubique face centrée CFC (en vert), et les deux flèches indiquent les composition choisies. . . 29
3.2 Préparation du mélange de poudre (a) Broyeur à anneaux, la flèche verte indique le placement de l'échantillon (b) Mélangeur-agitateur Turbula. 30
3.3 Granulométrie des poudres de fer, zinc et manganèse. 31

3.4 Échantillon de Fe25Mn5Zn (série 1) en capsule après traitement thermique de six heures à 800°C. . . . 31
3.5 Poudre d'un échantillon de la série 2 de Fe25Mn5Zn après traitement thermique de 24 heures et broyage. . . . 32
3.6 Procédé de frittage flash (a) schéma du dispositif (b) équipement de type HPD [45]. 32
3.7 Découpe des échantillons frittés par SMS de la série 1 (a) Échantillon Fe20Mn12Zn (b) Schéma indiquant les tests réalisés, la ligne bleue montrant la surface utilisée pour les analyses de SEM et d'indentation. . . . 33
3.8 Procédé de laminage (a) Laminoir à chaud Mann (b) Insert en acier CK45 avec échantillons. . . . 34
3.9 Échantillons Fe25Mn5Zn et Fe20Mn12Zn ayant subit un traitement thermique de 24 heures puis un frittage SPS (série 1) après laminage à chaud. . . . 34
3.10 Convention utilisées pour définir les plans d'un échantillon laminé, RD est la direction de laminage, ND la direction normale et TD la direction transverse [46] . . . 35
3.11 Eprouvette de traction usinée dans un échantillon de Fe20Mn12Zn ayant subit un traitement thermique de 24 heures puis un frittage SPS (série 1) et un laminage à chaud. . . . 35
3.12 Poire d'interaction du microscope électronique à balayage [49]. . . . 37
3.13 Configuration des test d'immersion réalisés dans les conditions (rotor, HEPES). . . . 40
3.14 Représentation du bilan énergétique lors de la spectroscopie de photoélectrons [51]. . 41
3.15 Exemple de géométrie utilisée pour les simulations de diffusion avec le logiciel *DICTRA* : diffusion du zinc liquide dans le manganèse de structure cristalline BCC. . . . 41
3.16 Courbes de nanoindentation obtenues pour différents types de matériaux, avec P la force appliquée [N] et h la profondeur [nm]. . . . 42
3.17 Nanoindentation (a) Schéma de la courbe de la charge en fonction du déplacement (b) Section transversale de l'indent. . . . 43
3.18 Description des effets introduisant des erreurs dans le calcul de l'aire lors de la nanoindentation. . . . 44

4.1 Observation du mélange de poudre Fe25Mn5Zn avant compression (a) carte EDX (particules de fer en rouge, de manganèse en vert et de zinc en bleu) (b) Image SEM-Se2. 46
4.2 Observation du mélange de poudre Fe20Mn12Zn avant compression (a) carte EDX (particules de fer en rouge, de manganèse en vert et de zinc en bleu) (b) Image SEM-Se2. Les flèches blanches montrent des agrégats de manganèse. . . . 46
4.3 Images SEM-Se2 des porosités d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. (a) Distinction entre les porosités de type 1 en bleu clair et les porosités de type 2 en bleu foncé. (b) Mise en évidence des contacts entre les particules : le cercle orange montre des déformations plastiques et le cercle brun indique des fissures dans une particule fragile. . . . 47
4.4 Carte EDX des compositions de Fe, Mn et Zn d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. Trois régions sont définies : la zone riche en zinc, le fer pur et le manganèse pur. . . . 47
4.5 Profil de concentration de Fe, Mn et Zn à l'interface de la zone riche en zinc d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. 48
4.6 Analyse cristallographique par diffraction aux rayons X d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. Les phases crystallines Fe cubique centré BCC, Mn cubique centré BCC et $FeZn_{8.87}$ hexagonal HCP sont identifiées. . . . 49
4.7 Résultats des simulations de diffusion avec le logiciel *Dictra* (a) diffusion du zinc liquide dans le fer BCC (b) diffusion du zinc liquide dans le manganèse BCC. . . . 49

4.8 Image SEM-AsB d'un échantillon de Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 5 minutes à 800°C. La flèche bleue claire montre une porosité de type 1 et la flèche bleue foncée une porosité de type 2. Trois régions sont présentes : la zone riche en zinc, la zone foncée (fer pur) et la zone claire. 50
4.9 Profil de concentration de Fe, Mn et Zn à l'interface entre les zones claires et les zones foncées foncées d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 5 minute à 800°C 50
4.10 Analyse cristallographique par diffraction aux rayons X d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. Les phases crystallines Fe cubique centré BCC, $FeZn_{8.87}$ hexagonal HCP et Fe cubique face centrée FCC sont identifiées. 51
4.11 Résultats des simulations de diffusion avec le logiciel *Dictra* (a) diffusion du zinc liquide dans le manganèse FCC (b) diffusion du manganèse d'une zone FCC de composition 40Fe60Mn dans du fer pur BCC. 51
4.12 Image SEM-AsB d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 30 minute à 800°C. Trois régions sont présentes : la zone riche en zinc, la zone foncée (fer pur) et la zone claire. 52
4.13 Images SEM-AsB d'échantillon Fe25Mn5Zn après un traitement thermique à 800°C durant (a) une heure (b) six heures (c) 24 heures. 53
4.14 Images SEM-AsB d'échantillon Fe25Mn5Zn après un traitement thermique à 800°C durant (a) une heure (b) six heures (c) 24 heures. 53
4.15 Analyses d'un échantillon de Fe25Mn5Zn après traitement thermique de six heures à 800°C. (a) Profil de concentration de Fe, Mn et Zn obtenu par analyse EDX. (b) Mise en évidence des inclusions d'oxyde de manganèse aux interfaces entre les grains sur une image SEM-AsB. 54
4.16 Analyse cristallographique par diffraction aux rayons X d'échantillons de Fe25Mn5Zn ayant subi un traitement thermique durant une heure, six heures et 24 heures à 800°C. Les phases crystallines Fe cubique centré BCC et Fe cubique face centrée FCC sont identifiées. 54
4.17 Images EBSD d'un d'un échantillon de Fe25Mn5Zn après traitement thermique de six heures à 800°C. Les lignes noires délimitent les joints de grains, les zones bleues correspondent à la structure cristalline FCC et les zones rouges à la structure cristalline BCC. 55
4.18 Images SEM-AsB d'échantillon Fe20Mn12Zn après un traitement thermique à 800°C durant (a) une heure (b) six heures (c) 24 heures. 55
4.19 Images SEM-Se2 de la zone foncée dans un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 6 heures à 800°C. (a) Une seule zone au centre de la particule. (b) Petites zones de faible taille dispersée dan la particule. 56
4.20 Analyse cristallographique par diffraction aux rayons X d'échantillons Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 heure, 6 heures et 24 heures à 800°C. Les phases crystallines Fe cubique centré BCC et Fe cubique face centrée FCC sont identifiées 56
4.21 Porosité des échantillons de Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn pour les différents traitements thermiques, obtenue par analyse d'images SEM-Se2. 57
4.22 Images SEM-Se2 des échantillons mis en forme par procédé de frittage flash, la pression ayant été appliquée verticalement dans le plan de l'image (a) Fe20Mn12Zn, les flèches rouges indiquent les différentes tailles d'inclusion. (b) Fe25MnZn, la flèche bleue met en évidence une porosité. 59

4.23 Vitesses de corrosion des échantillons mesurées à l'aide d'un test d'immersion de durée de sept jours, pour des échantillons Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn, dans des conditions statique sous incubateur CO_2 et avec mouvement rotatif sous présence d'HEPES. Les vitesses de corrosion totales avec et sans tenir compte des résidus sont présentées. 60
4.24 Image de l'échantillon de la surface des échantillons de Fe20Mn12Zn après test d'immersion (a) avec mouvement rotatif et HEPES (b) statique dans un incubateur CO_2. 61
4.25 Images SEM-Se2 de la surface des échantillons après test d'immersion avec mouvement rotatif et HEPES (a) Fe20Mn12Zn (b) Fe25Mn5Zn, la surface étant celle du côté du fil ayant été utilisé pour suspendre l'échantillon. 61
4.26 Porosité des échantillons de Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn pour les différents traitements thermiques, obtenue par analyse d'images SEM-Se2. 62
4.27 Images SEM-Se2 de la surface des échantillons après test d'immersion statique dans un incubateur CO_2 (a) Fe20Mn12Zn (b) Fe25Mn5Zn. 62
4.28 Position des indents de microindentation sur les échantillons de Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn de la série 1. La zone 1 correspond à la région centrale de l'échantillon fritté et la zone 3 au bord de celui-ci. 65
4.29 Valeur de dureté Vickers obtenues par microindentation (a) Échantillons Fe20Mn12zn et Fe25Mn5Zn (b) acier TWIP, RD étant la direction de laminage, ND la direction normale et RD la direction transversale qui permettent de définir les surfaces de l'échantillon laminé. 65
4.30 Image SEM-Se2 des indents de microindentation (a) Fe25Mn5Zn (b) Acier TWIP. . 65
4.31 Valeurs de dureté obtenues par nanoindentation pour les échantillons Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn de la série 1 (a) courbes de la dureté obtenue en fonction de la profondeur (b) duretés moyennes. 66
4.32 Valeurs du module de Young obtenues par nanoindentation pour les échantillons Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn de la série 1 (a) courbes du module de Young obtenue en fonction de la profondeur (b) module de Young moyens. 66
4.33 Image SEM-Se2 des indents de nanoindentation (a) Fe20Mn12Zn (SEM-AsB) (b) Fe25Mn5Zn (SEM-Se2). 67
4.34 Courbes de charge caractéristiques des échantillons Fe25Mn5Zn et Fe20Mn12Zn obtenues via nanoindentation. 67
4.35 Rayures à la surface de l'échantillon Fe20Mn12Zn obtenues par nanoscratch. 68
4.36 Graphe de l'évolution de la profondeur de l'indent sur une rayon de l'échantillon Fe20Mn12Zn. La courbe bleue correspond au passage de l'indent sur la surface avant la rayure, la courbe rouge à la rayure et la courbe jaune à la mesure de la profondeur après passage de l'indent. La ligne verticale montre la force critique. 68
4.37 Images SEM-AsB de la microstructure des échantillons de Fe20Mn12Zn laminés (a) avant traitement de recrystallisation (b) après traitement d'une heure à 1000°C. . . 69
4.38 Images SEM-AsB de la microstructure des échantillons de Fe25Mn5Zn laminés (a) avant traitement thermique de recristallisation (b) après traitement d'une heure à 1000°C. 69
4.39 Images EBSD de la microstructures des échantillons après laminage et traitement thermique d'une heure à 1000°C : graphe des phases, la phase en bleue étant la phase cubique face centrée CFC, et graphe des orientations cristallines (a) Fe20Mn12Zn (b) Fe25Mn5Zn. 71

5.1 Diagramme de phase ternaire Fe-Mn-Zn à 720°C. Les compositions des zones riches en zinc obtenues avec des analyses EDX des échantillons Fe20Mn12Zn après traitements thermiques d'une minute, cinq minutes et 30 minutes sont indiquées, ainsi que la composition finale de l'alliage après homogénéisation. [37] 73

5.2 Diagramme de phase binaire Mn-Zn [37]. 74
5.3 Diagramme de phase binaire Fe-Mn [37]. 74
5.4 Diagramme de phase binaire Fe-Zn [37]. 75
5.5 Vitesses de corrosion des échantillons Fe20Mn12Zn mis en forme par procédé de frittage SPS, par comparaison avec des aciers TWIP et du fer pur. Ces valeurs ont été mesurées avec des tests d'immersion dans deux types de conditions : statiques sous incubateur CO_2 et avec mouvement rotatif en présence d'HEPES. 77

B.1 Courbes de l'évolution de la température, de la pression appliquée et du déplacement relatif du piston mesurées pendant les tests de frittage SPS des échantillons de la série 1 (a) Fe25Mn5Zn après traitement thermique de 24 heures (b) Fe20Mn12Zn après traitement thermique de 24 heures. 86
B.2 Courbes de l'évolution de la température, de la pression appliquée et du déplacement relatif du piston mesurées pendant les tests de frittage SPS des échantillons de la série 2 (a) Fe25Mn5Zn après traitement thermique de 1 heure (b) Fe25Mn5Zn après traitement thermique de 24 heures (c) Fe20Mn12Zn après traitement thermique de 1 heure (d) Fe20Mn12Zn après traitement thermique de 24 heures. 87

D.1 Profil de concentration obtenu vie analyse EDX de la surface d'un échantillon de Fe20Mn12Zn fritté de la série 1 après traitement thermique à 1000°C durant 30 minutes 89

E.1 Image SEM-Se2 de la microstructure de l'acier TWIP utilisé pour le test de microindentation dans la direction de laminage (ND-RD). 90

Liste des tableaux

2.1 Résumé des propriétés souhaitées pour les matériaux des stents bio-résorbables. σ_y correspond à la limite d'élasticité, σ_u à la résistance en traction, ϵ_u à l'élongation à la rupture et E au module de Young. [15] 8
2.2 Comparaison des propriétés de radio-opacité, mécaniques et de dégradation des principaux matériaux utilisés pour les stents bio-résorbables avec l'acier inoxydable 316L. E correponds au module de Young, σ_u à la résistance en traction et ϵ_u à l'élongation à la rupture. [13] 9

3.1 Résumé des échantillons mis en oeuvres : série, composition, traitement thermiques (TT) et manipulations supplémentaires, où caract. est l'abréviation pour caractérisation, corro pour tests de corrosion, méca. pour tests mécaniques. Les propriétés des échantillons obtenus après frittage sont présentés sous la forme (masse, diamètre x épaisseur). 28
3.2 Composition massique des poudres de fer, zinc et manganèse. 30
3.3 Epaisseurs des inserts et des échantillons frittés de la série 1 avant et après laminage. 35
3.4 Elements constituants de la solution SBF utilisée pour les tests d'immersion. 39
3.5 Surface totale et valeurs de pH mesurées avant et après les tests d'immersion sur les échantillons frittés de la série 1. 39

4.1 Traitements thermiques réalisés afin d'étudier la formation des pré-alliages. 45
4.2 Caractérisation des particules de poudre du mélange initial. 46
4.3 Echantillons obtenus par procédé de frittage flash : pré-alliages utilisés et épaisseurs obtenues. 58
4.4 Calcul de la densité d'échantillons ayant été mis en forme par frittage flash, ρ_{app} étant la densité apparente et ρ_{squel} la densité squelettique. 59
4.5 Composition massique des échantillons après frittage. 60
4.6 Composition des différentes zones définies à la surface d'un échantillon Fe20Mn12Zn après test d'immersion avec rotation et HEPES, obtenues avec analyses EDX. Les valeurs sont données en pourcentages atomiques. 63
4.7 Composition en pourcentages atomiques de la surface des échantillons après un test d'immersion obtenues avec une analyse XPS. La notation (1) correspond aux conditions d'expérience avec mouvement rotatitf et HEPES et la notation (2) aux conditions d'expérience statiques dans un incubateur à CO_2. 64

A.1 Masse des poudres de fer, de manganèse et de zinc utilisées pour les mélanges de poudre. 85
A.2 Composition massique des mélanges obtenus. 85

C.1 Pourcentages atomiques des éléments présents dans l'acier CK45 utilisé comme insert pour le laminage à chaud [58]. 88

D.1 Composition massique des échantillons frittés de la série 1 après traitement thermique à 1000°C durant 30 minutes 89

E.1 Composition en pourcentage de l'acier TWIP utilisé pour le test de microindentation. 90

Table des matières

Remerciements i

Abstract ii

Table des figures iii

Liste des tableaux viii

Table des Matières 1

1 Introduction 3

2 Etat de l'art 4
2.1 Généralités sur les stents . . . 4
2.1.1 Mise en place d'un stent . . . 4
2.1.2 Évolution des stents . . . 5
2.1.3 Propriétés du matériau d'un stent bio-résorbable . . . 6
2.2 Matériaux bio-résorbables pour les stens . . . 8
2.2.1 Implants à base de matériaux polymères . . . 9
2.2.2 Stents à base de magnésium . . . 10
2.2.3 Stents à base de fer . . . 11
2.2.4 Alliages Fe-Mn . . . 13
2.2.5 Stents à base de Zinc . . . 16
2.3 Le système Fe-Mn-Zn . . . 18
2.3.1 Données thermodynamiques disponibles . . . 18
2.3.2 Mise en forme d'alliages Fe-Mn-Zn . . . 21
2.4 Mécanisme de corrosion des métaux . . . 23
2.4.1 Corrosion du fer . . . 23
2.4.2 Corrosion du zinc . . . 24
2.5 Conclusion de l'état de l'art . . . 27

3 Matériaux et méthodes 28
3.1 Mise en oeuvre . . . 29
3.1.1 Choix des compositions . . . 29
3.1.2 Préparation des poudres . . . 29
3.1.3 Fabrication des pré-alliages . . . 31
3.1.4 Frittage flash . . . 32
3.1.5 Laminage et usinage . . . 33
3.2 Méthodes de caractérisation . . . 36
3.2.1 Granulométrie . . . 36
3.2.2 Spectrométrie de masse à plasma induit ICP . . . 36
3.2.3 Microscope électronique à balayage - SEM . . . 36

3.2.4 Spectroscopie à rayons X - EDX . . . 37
3.2.5 Difraction d'électrons rétrodiffusés - EBSD . . . 37
3.2.6 Diffraction de rayons X - DRX . . . 38
3.2.7 Mesure de densité . . . 38
3.2.8 Test d'immersion . . . 39
3.2.9 Spectroscopie de photoélectrons XPS . . . 40
3.2.10 Simulations de diffusion . . . 41
3.2.11 Microindentation . . . 42
3.2.12 Nanoindentation et "nanoscratch . . . 42

4 Résultats **45**
4.1 Formation des préalliages . . . 45
4.1.1 Mélange de poudres initial . . . 45
4.1.2 Traitement thermique - 1 minute . . . 47
4.1.3 Traitement thermique - 5 minutes . . . 49
4.1.4 Traitement thermique - 30 minutes . . . 52
4.1.5 Traitements thermiques - 1 heure, 6 heures, 24 heures . . . 52
4.1.6 Évolution de la porosité . . . 56
4.1.7 Formation des pré-alliages : conclusion . . . 57
4.2 Propriétés des alliages formés . . . 58
4.2.1 Microstructure, composition et densité . . . 58
4.2.2 Propriétés de corrosion . . . 60
4.2.3 Propriétés mécaniques . . . 64
4.2.4 Laminage . . . 67
4.2.5 Formation des pré-alliages : conclusion . . . 70

5 Discussion des résultats **72**
5.1 Formation des pré-alliages . . . 72
5.1.1 Mécanisme réactionnel . . . 72
5.1.2 Impact de la matière initiale et des paramètres de mise en oeuvre . . . 75
5.2 Propriétés des alliages formées . . . 76
5.2.1 Propriétés de corrosion . . . 76
5.2.2 Propriétés mécaniques et laminage . . . 78
5.2.3 Perspectives pour le système Fe-Mn-Zn . . . 78

6 Conclusion et perspectives **79**

A Mélanges de poudre - masses et compositions **85**

B Frittage SPS : courbes obtenues **86**

C Laminage : acier CK45 **88**

D Laminage : choix de la composition **89**

E Microindentation : propriétés de l'acier TWIP **90**

Chapitre 1

Introduction

Avec l'augmentation de l'incidence des maladies cardiovasculaires, qui sont la première cause de décès dans le monde, la recherche des matériaux pour les implants coronaires a pris de l'importance considérable dans le monde médical. Actuellement, les matériaux utilisés restent dans le vaisseau après sa guérison, causant des soucis médicaux à long terme. Dès lors, les biomatériaux ont vu l'émergence des matériaux bio-résorbables. L'objectif de ceux-ci est de maintenir une intégrité mécanique le temps du remodelage des parois des vaisseaux, puis de se dégrader sans aucune toxicité pour le corps humain.

Deux catégories de matériaux ont été considérés pour l'application des stents bio-résorbables : les polymères et les métaux. Les études réalisées à propos des polymères, principalement de la famille des acides lactiques, se sont montré prometteuses et ont permi la commercialisation des premiers implants bio-résorbables. Cependant, les propriétés mécaniques des polymères sont limitées. Donc, l'intérêt s'est porté sur les métaux des familles du manganèse, du fer et du zinc. En particulier, les alliages Fe-Mn possèdent des propriétés mécaniques impressionnantes mais une vitesse de corrosion insuffisante. L'ajout du zinc comme troisième élément d'alliage, par son bas potentiel de corrosion, a été considéré. L'objectif de ce mémoire est alors d'étudier la fabrication d'alliages du système Fe-Mn-Zn ainsi que leurs propriétés.

Tout d'abord, les notions de stents et de matériaux bio-résorbables sont explicitées. Les propriétés requises pour un matériau bio-résorbables sont énoncées, et un état de l'art des recherches ayant été menées au sujet des matériaux bio-résorbables et du système Fe-Mn-Zn est présenté.

Ensuite, les méthodes expérimentales qui ont été utilisées pour la réalisation des recherches sont décrites, ainsi que les différentes méthodes de caractérisation utilisées.

Après, les principaux résultats obtenus sont exposés, avec une partie concernant la fabrication du préalliage et l'autre exposant les propriétés des alliages obtenus.

Finalement, les résultats des recherches sont discutés, avec un intérêt particulier sur le chemin réactionnel de la fabrication des alliages de ce système. Ce document termine par une conclusion qui reprends les principaux résultats et les perspectives pour ce travail.

Chapitre 2

Etat de l'art

Ce chapitre vise à expliquer les fondamentaux concernant les stents bio-résorbables. Tout d'abord, la notion de stent est explicitée, en développant les différents types de stents. Ensuite, les principaux matériaux bio-résorbables sont présentés, avec un accent sur les alliages TWIP à base de fer. Après, l'intérêt se porte sur le système Fe-Mn-Zn. Finalement, la corrosion des métaux est brièvement abordée. Toutes les compositions sont données en pourcentages massiques, sauf précision contraire.

2.1 Généralités sur les stents

Le stent, ou endoprothèse vasculaire, est un dispositif tubulaire en treillis utilisé pour traiter les vaisseaux sanguins sténosés [1] ou obstrués. Un exemple de stent coronaire en alliage à base de magnésium est présent à la Figure 2.1. Avec l'augmentation de l'incidence des maladies cardiovasculaires, qui sont dorénavant la cause la plus commune de décès dans le monde, la recherche de matériaux aux performances cliniques supérieures pour ce type d'implants a pris de l'importance considérable parmi les biomatériaux [2].

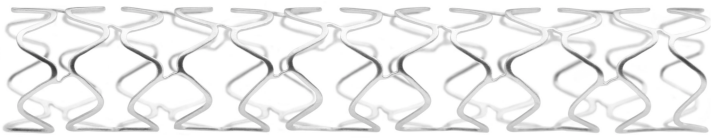

FIGURE 2.1: Stent coronaire Biotronik's DREAMS [3].

2.1.1 Mise en place d'un stent

La sténose d'une artère résulte dans de nombreux cas de l'apparition de lésions athéromateuses. L'athérome consiste en une plaque de graisse, composées de lipides, de glucides, de dépôts calcaires et de tissus adipeux, se formant sur la paroi interne de l'artère. Comme montré à la Figure 2.2 a), la présence de ces plaques entraîne un rétrécissement du vaisseau qui altère le débit sanguin et donc les apports en oxygène et nutriments à certaines parties de l'organisme. Cela peut avoir de graves impacts sur le corps humain, tels que des douleurs aiguës ou un infarctus.[1][4][5]

1. La sténose est un rétrécissement pathologique permanent, congénital ou acquis, d'un canal ou d'un orifice organique [1].

L'angioplastie constitue le traitement préférentiel lorsque la taille de l'obstruction le permet. Elle se déroule en plusieurs étapes, illustrées à la Figure 2.2. Tout d'abord, un cathéter est introduit depuis une artère périphérique, généralement l'artère fémorale. Celui-ci est constitué d'un ballon sur lequel est monté le stent comprimé. Ensuite, lorsque celui-ci est placé au niveau de la zone rétrécie, le ballon est gonflé pour redonner à l'artère son diamètre initial, écrasant la plaque d'athérome et entraînant le déploiement du stent. Finalement, le cathéter dégonflé est retiré, laissant le stent comme support métallique destiné à maintenir l'artère ouverte de façon permanent. L'opération est généralement complétée par la prise de médicaments antiagrégant plaquettaires pendant l'année suivant la procédure afin de diminuer les risques de formation de caillots sanguins (thrombose). L'angioplastie peut également se dérouler sans la pose d'un stent, mais celui-ci présente l'avantage d'un risque de récidive diminué. [6]

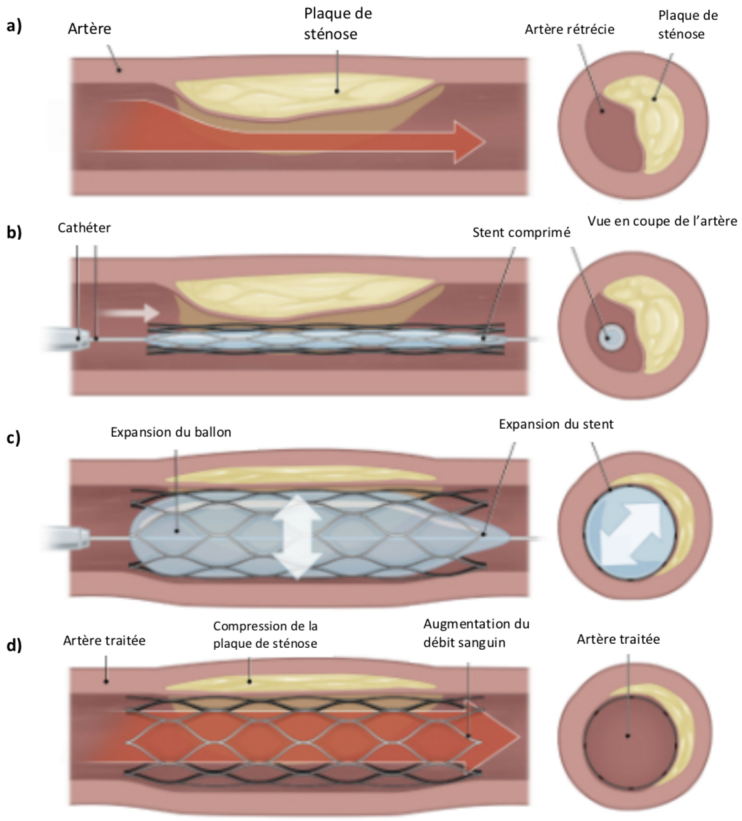

FIGURE 2.2: Mise en place d'un stent par angioplastie : a) flux sanguin diminué par la présence d'athérome b) introduction du stent comprimé sur le ballon du cathéter c) gonflement du ballon et déploiement du stent d) retrait du cathéter menant à un flux sanguin rétabli. [3]

2.1.2 Évolution des stents

Les premiers implants ont été développés dans les années 1960-1970, à base de titane ou d'acier inoxydable, et ont été suivis par la première implantation de stent en 1985. Ce type de stent en métal brut était bio-inerte et avait comme objectif de combiner des propriétés mécaniques adéquates avec une toxicité minimale pour l'être humain. Cependant, sa présence était permanente dans le corps humain, et provoquait des risques de complications tardives, comme la thrombose, la resténose (récidive de sténose) ou une dynamique des flux sanguins modifiée. Chez les enfants, cela entraînait des cas de restriction de flux pendant la croissance, nécessitant des re-dilatation en série ou des opérations chirurgicales [7][8].

L'intérêt s'est porté alors sur une seconde génération de stents bio-actifs, ayant la capacité d'exercer une action contrôlée dans l'environnement physiologique avoisinant afin de diminuer les risques d'inflammation et de resténose [8]. Ces structures à élution de médicaments, utilisées actuellement, consistent en une ossature, solide ou avec des pores contenant des médicaments, recouverte d'une couche libérant des médicaments pendant plusieurs semaines voire pendant plusieurs mois. D'abord à base d'acier inoxydable avec un revêtement en polymère là élution de médicaments, ils sont maintenant conçus à partir d'alliages cobalt-chrome. Des études ayant prouvé leur efficacité supérieure aux stent en métaux brut, ces stents sont rapidement devenus le premier choix pour le traitement des artères coronaires sténosées [9][10]. Néanmoins, il a été découvert que leur présence dans le corps humain entraîne des risques accrus de thrombose, et ne permet pas de résoudre certaines complications à long termes. Dès lors, les études se sont orientées vers les matériaux bio-résorbables.

Le stent bio-résorbable fait suite aux études ayant confirmé que le stent n'est nécessaire que comme support mécanique le temps de laisser l'artère se soigner [7]. Le but de celui-ci est de maintenir le diamètre adéquat du vaisseau jusqu'à ce que les parois du vaisseau se remodèlent suite aux contraintes mécaniques exercées par le stent. Après la période de guérison, il est supposé se dégrader et se résorber complètement. Comme illustre à la Figure 2.3, la dégradation devrait théoriquement commencer à une vitesse lente pour conserver de bonnes propriétés mécaniques pendant une période de guérison estimée entre 6 à 12 mois. Ensuite, une augmentation de la vitesse de corrosion est souhaitable pour atteindre une dégradation complète après 12 à 24 mois. [9] [10]

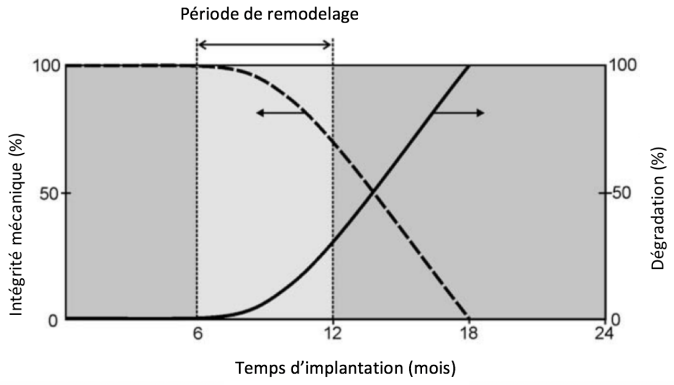

FIGURE 2.3: Illustration d'un compromis idéal entre l'intégrité mécanique et la dégradation d'un stent bio-résorbable. [10]

L'implantation de ce type de stent pourrait réduire largement les resténoses et thromboses tardives, les inconforts et irritations, ainsi que le besoin de traitement antiagrégant plaquettaire prolongé. Plusieurs matériaux polymères et métalliques ont été considérés, dont certains ayant été commercialisés, mais les études cliniques, surtout à long terme, ne sont encore que peu nombreuses. De vastes possibilités d'amélioration sont encore à explorer, notamment à travers la compréhension des matériaux et de l'impact de leur méthode de fabrication sur leurs propriétés. Finalement, l'objectif de la prochaine génération d'implants est d'associer bio-activité et bio-résorbabilité.[10]

2.1.3 Propriétés du matériau d'un stent bio-résorbable

Les implants bio-résorbables doivent répondre à des critères exigeants à court, moyen et long terme concernant leurs propriétés mécaniques, de bio-compatibilité, de bio-dégradation ainsi que de radio-opacité.

Propriétés mécaniques : L'acier inoxydable 316L est considéré comme la référence pour les stents en ce qui concerne les propriétés mécaniques (voir Tableau 2.2)[11]. L'objectif des matériaux bio-résorbables est alors d'atteindre des propriétés mécaniques similaires, sur une durée nécessaire au remodelage de la paroi du vaisseau, selon les critères suivants :

- La *rigidité radiale* est nécessaire afin de maintenir l'ouverture du vaisseau, résister au retour élastique et prévenir un remodelage inadéquat.
- La *flexibilité axiale* est indispensable afin de s'adapter aux mouvements de l'artère.
- Le matériau doit posséder une grande *ductilité* afin de se déformer lors de la mise en place par angioplastie.
- Un *coefficient d'écrouissage* suffisant est nécessaire afin d'assurer que le stent ne puisse pas être déformé plastiquement après la pose par les contraintes engendrées dans le corps humain.

L'ensemble de ces propriétés peuvent être mesurées avec un test de traction. Il ne faut cependant pas négliger le fait que les propriétés mécaniques à l'air libre sont différentes de celles du matériau dans le liquide corporel lorsqu'il est implanté dans le corps humain. De bonnes propriétés mécaniques permettent de diminuer l'épaisseur du stent, ce qui réduit la présence de matériau étranger dans le corps humain ainsi que les perturbations du flux sanguin. Cela permet également un recouvrement plus rapide de la surface par les cellules endothéliales [2], diminuant le risques de complications[13].

Bio-dégradation : Comme expliqué précédemment, le taux de dégradation doit être tel que l'intégrité mécanique soit maintenue pendant le remodelage du vaisseau mais que le stent soit complètement dégradé après sa guérison totale. A côté de cela, l'accumulation des produits de corrosion dans la zone avenante au stent est proscrite. Ils ne doivent pas avoir d'impact sur les tissus environnant et doivent être facilement absorbés ou rejetés par le corps humain. Les interactions entre le matériau et l'environnement d'implantation doivent être étudiées afin d'éviter des évènements indésirables tels qu'une alcalinisation locale ou la génération d'hydrogène. Les propriétés de dégradation peuvent être évaluées avec des tests d'immersion (statiques ou dynamiques) ou électrochimiques. [9][13]

Bio-compatibilité : La présence du matériau dans le corps humain ne doit pas être dangereuse. En effet, celui-ci doit être compatible avec le sang (hémo-compatibilité) et les cellules de la paroi du vaisseau (cyto-compatibilité). Le matériau doit être non-toxique, non-inflammatoire, hypoallergénique et sans particules nocives. Les propriétés de bio-compatibilité sont estimées avec des test de viabilité cellulaire, d'hémolyse [3] et d'adhésion plaquettaire.

Radio-opacité : Lors de la pose du stent et des contrôles, le cardiologues doit être capable de suivre le cathéter dans le système vasculaire et de l'amener précisément à la lésion. Cela se fait par fluoroscopie à l'aide de rayon X. Dès lors, pour que le stent soit visible, il doit plus absorber les rayon X que les tissus environnants [9].

Par ailleurs, les propriétés magnétiques doivent être contrôlées afin d'éviter tout danger lors des IRM (imagerie par résonance magnétique) et doivent être stables avec les déformations plastiques [11]. De plus, la procédure d'implantation doit être strictement optimisée car son impact sur les résultats cliniques est notable [9]. En définitive, même s'il est possible de trouver des critères dans les différentes études (voir Tableau 2.1), il n'existe pas encore de standards concernant les propriétés des implants bio-résorbables, certaines controverses persistent [13].

2. Endothélium : Fine couche de cellules tapissant la face interne de la paroi des vaisseaux sanguins et lymphatiques. [12]

3. L'hémolyse est la destruction des globules rouges arrivés au terme de leur vie circulatoire de 120 jours.[14]

Critère	Contrainte
Propriétés mécaniques	$\sigma_y > 200$ MPa
	$\sigma_u > 300$ MPa
	ϵ_u >15-18%
	Retour élastique en expansion $< 4\%$
	0-20 millions de cycle avant rupture
	$\frac{\sigma_y}{E} > 0.16$
Bio-dégradation	Intégrité mécanique pendants 6-12 mois
	Dégradation complète après 24 mois
	Vitesse de corrosion $\simeq$0.02 mm/an
Bio-compatibilité	Pas de toxicité/inflammation
	Pas de potentiel allergique
	Pas de libération de particules dangereuses

TABLE 2.1: Résumé des propriétés souhaitées pour les matériaux des stents bio-résorbables. σ_y correspond à la limite d'élasticité, σ_u à la résistance en traction, ϵ_u à l'élongation à la rupture et E au module de Young. [15]

2.2 Matériaux bio-résorbables pour les stens

Deux catégories de matériaux ont été proposées comme bio-dégradables et étudiées pour la fabrication de stents : les polymères (familles acide lactique, acide glycolique, caprolactone) ainsi que les métaux à base de magnésium, de fer et plus récemment de zinc [10]. Grâce à des avancées technologiques plus rapides, les polymères sont devenus les matériaux constituant la majorité des implants bio-résorbables actuels. Ceci est probablement dû à l'existence de nombreux polymères intéressants pour l'application des stents qui étaient déjà préalablement bien caractérisés, ainsi qu'à des mécanismes de corrosion bien définis et donnant des résultats similaires entre les tests in-vivo et in-vitro.

Cependant, la principale limitation des polymères réside dans de faibles propriétés mécaniques, ce qui a accru l'intérêt pour les matériaux métalliques. En effet, une structure en polymère peut nécessiter une épaisseur représentant jusqu'à 240% de celle d'un métal pour obtenir des propriétés mécaniques similaires [9]. Les stents en polymère possèdent donc une faible ductilité et une rigidité radiale moindre, limitant les performances, l'expansion possible et avec des risques accrus de fracture lors de la pose. Ceci est illustré par la Figure 2.4 qui compare l'épaisseur d'un stent bio-résorbable en acide poly-L-lactique (PLLA) avec un stent métallique permanent à élution de médicament. De plus, les stents en polymères souffrent d'un manque de radio-opacité. En effet, le coefficient d'atténuation de rayons X des polymères est bas. Dès lors, ils nécessitent l'ajout de marqueurs métalliques radio-opaques placés aux extrémités, généralement à base d'or, de platine ou de tantale. Cela peut aider au positionnement précis du stent, mais l'estimation de l'expansion du stent reste difficile. En outre, les marqueurs peuvent causer des fissures et augment les risques de délogement. [7] [9][13]

En ce qui concerne les matériaux métalliques bio-résorbables, leur développement plus lent peut s'expliquer par le coût et la complexité de mise au point de nouveaux matériaux. Ils se corrodent également plus rapidement que les polymères, via des mécanismes complexes avec des produits de corrosion nombreux et différant entre les conditions in-vivo et in-vitro. Néanmoins, leurs propriétés mécaniques généralement plus proches de l'acier inoxydable 316L engendrent une plus grande ductilité, des diamètres d'expansion supérieurs ainsi qu'une plus grande flexibilité, et ce avec des structures plus fines réduisant les risques de défaillance, de blessures et de problèmes de flux sanguins [7]. Par ailleurs, le choix des catégories de métaux à base de fer et de magnésium se justifie par leur présence naturelle dans le corps et leur effet bien connu sur le métabolisme humain. En effet, ils

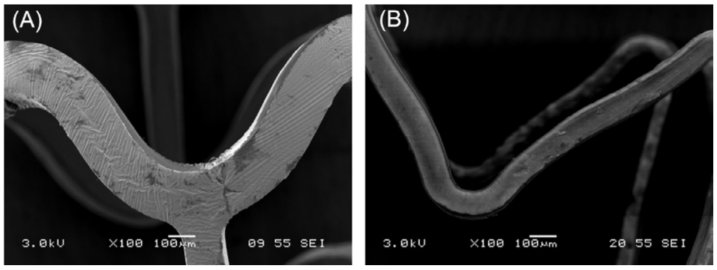

FIGURE 2.4: Images SEM d'implants (a) stent bio-résorbable en PLLA d'entretoise d'épaisseur 190 μm + 6 μm de revêtement polymère (b) stent métallique à élution de de médicament d'entretoise d'épaisseur 81 μm + 7 μm de revêtement polymère. [13]

Matériau	Radio-opacité	E (GPa)	σ_u (MPa)	ϵ_u (%)	dégradation (mois)
PLLA	-	2-4	60-70	2-6	18-36
Polycarbonate	-	2-2.4	55-75	80-150	>14
Alliages Mg	+	40-50	220-330	2-20	12
Fe-35Mn	+	235	530	32	>12
Acier 316L	+	193	668	40	bio-stable
Co-Cr	+	210-235	1449	40	bio-stable

TABLE 2.2: Comparaison des propriétés de radio-opacité, mécaniques et de dégradation des principaux matériaux utilisés pour les stents bio-résorbables avec l'acier inoxydable 316L. E correponds au module de Young, σ_u à la résistance en traction et ϵ_u à l'élongation à la rupture. [13]

possèdent tous les deux une faible toxicité et des mécanismes d'élimination des produits de corrosion bien connus. Pour de meilleurs propriétés, ils peuvent être combinés à des éléments d'alliages limités à ceux connus pour être tolérés par le corps humain, tels que par exemple le calcium, le manganèse ou le zinc. L'intérêt pour ce dernier a notamment été grandissant ces dernières années. [10]

La suite de cette section décrit les principales études qui ont été menées au sujet des matériaux bio-résorbables pour les stents. Les propriétés des principaux matériaux considérés sont reprises dans le Tableau 2.2, par comparaison avec l'acier inoxydable 316L ainsi que le cobalt-chrome à libération de médicaments.

2.2.1 Implants à base de matériaux polymères

Les polymères principalement utilisés pour la conception de stents bio-résorbables sont les polyesters qui contiennent un lien aliphatique ester dans leur chaîne principale. Parmi ceux-ci, l'acide poly(l-lactique) (PLLA), l'acide poly(d-lactique) (PDLA), l'acide poly(d-lactique- polyglycolique) PLGA et le polycaprolactone PCL ont particulièrement été considérés. Le PLLA possède une plus grand résistance et rigidité que le PDLA et le PCL, mais également un temps de dégradation plus rapide que le PLGA. Dès lors, c'est celui qui est majoritairement utilisé. [9]

Le PLLA est un polymère semi-cristallin synthétique bio-compatible. Sa dégradation se fait en trois étapes, illustrés par la Figure 2.5. Tout d'abord, suite à l'hydratation du polymère, les chaînes amorphes liant les lamelles cristallines sont hydrolysées, causant une baisse de la masse moléculaire et impactant légèrement les propriétés mécaniques. Ensuite, le polymère perd de la masse, se fragmente en oligomères de masse moléculaire plus faible, diminuant considérablement la rigidité radiale. Finalement, les monomères sont dissous par les phagocytes [4] jusqu'à être convertis en carbone, en

4. Un phagocyte est une cellule qui a la propriété d'absorber des micro-organismes, des cellules ou des corps

dioxygène et en eau qui sont les produits finaux rejetés par le corps. Dans le cas du PLLA, la détérioration des propriétés mécaniques commence approximativement à 6 mois d'implantation, et la dégradation du polymère à 12 mois pour se terminer environs à 24 mois. [9][13]

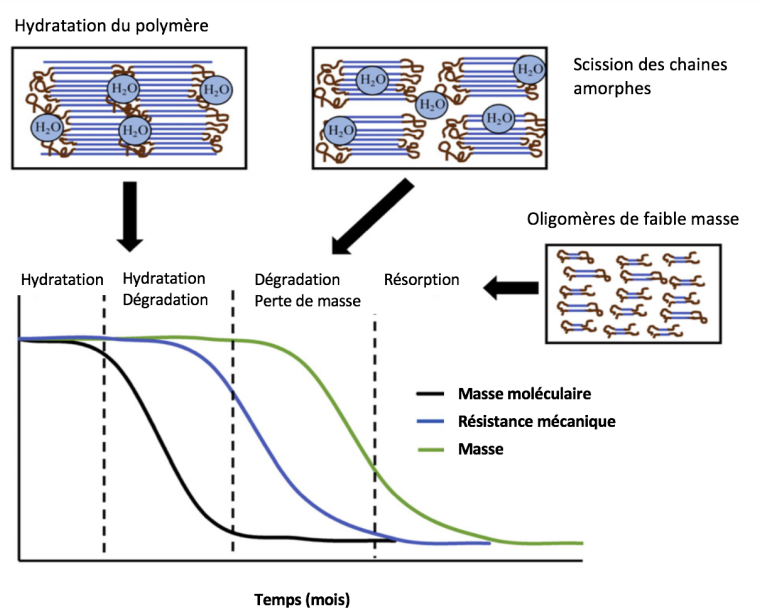

FIGURE 2.5: Profil de dégradation des polyesters bio-dégradables semi-cristallins [9].

De nombreux stents ont été mis au point à partir du PLLA. La premier, le stent vasculaire ABSORB d'Abbot a consisté en une structure en PLLA recouverte d'un revêtement en PLDA libérateur de médicaments. Il évolua rapidement en une seconde génération aux résultats de tests cliniques encourageants, mais ceux-ci sont toujours inférieurs aux meilleurs stents à élution de médicaments en Co-Cr. De plus, il a été suivi par d'autres technologies mises au points par d'autres laboratoire, à base de PLLA mais aussi d'autres matériaux tels que des dérivés polycarbonates, des polymères ayant des mécanismes de résorptions similaires.[9][13]

Actuellement, augmenter les performances mécaniques et réduire l'épaisseur des prototypes restent les plus grandes préoccupations. Pour cela, les recherches s'accentuent sur le design et le procédé de fabrication. L'orientation individuelle des chaînes lors de la fabrication, l'augmentation de la cristallinité ou le recuit pour supprimer les contraintes résiduelles dues à la fabrication permettent notamment des améliorations conséquentes. [9][13]

2.2.2 Stents à base de magnésium

Le magnésium est un élément nutritif essentiel au métabolisme humain. On le trouve naturellement dans l'os, le muscle et certains tissus. Il permet de maintenir quelques fonctions physiologiques vitales telles que la contraction des muscles ou la pression sanguine [13]. Il bénéficie également d'une densité proche de celle d'un os, l'ayant rendu attractif pour les implants orthopédiques [10]. Cependant, ses propriétés mécaniques restent faibles, ainsi que sa résistance à la corrosion, dont les produits de dégradation sont associés avec une évolution de gaz d'hydrogène préoccupante pouvant endommager le vaisseau[15]. En effet, les alliages de magnésium peuvent être rapidement hydrolysés

étrangers [1].

sous leur forme hydroxyde en libérant de l'H_2 gazeux qui peut s'accumuler autour de l'implant et causer une alcalinisation locale ou de l'inflammation. Des pistes d'améliorations ont été trouvées à l'aide de traitements thermiques, de techniques de mise en forme avancées ou d'ajouts d'éléments d'alliages (Zn, Al, métaux terres rares), mais des études sont toujours menées afin d'essayer d'obtenir de meilleures propriétés. Les premiers essais cliniques ont été réalisés en 2005, avec l'implantation de stents DREAMS de Biotronik et furent suivis par d'autres essais en 2013 et 2016. Ceux-ci ont montré des résultats encourageant, mais des taux de dégradation toujours inadéquats. [8][13]

2.2.3 Stents à base de fer

Le fer est le métal de transition le plus abondant du corps humain. De par la facilité d'inter-conversion entre les ions ferriques (Fe^{2+}) et les ions ferreux (Fe^{3+}), il possède un rôle important dans la fabrication de certaines protéines ainsi que dans plusieurs activités métaboliques comme le transport d'oxygène. Cependant, sa concentration doit être attentivement surveillée. La carence en fer est un souci majeur dans le monde entier, mais son excès peut également être responsable de dommages aux tissus. Le dérèglement en fer correspond donc à de nombreuses maladies, allant de l'anémie aux problèmes neuro-dégénératifs. L'ion ferreux à un effet positif sur l'activité métabolique à une concentration inférieur à 10 μg/L mais est toxique à plus de 50 μg/L.

La première implantation d'un stent en fer pur s'est déroulé en 2001 par *Peuster et al.*[16] dans des aortes de lapin. Les résultats de cette étude n'ont montré aucun signe de réponse inflammatoire significative ou de thrombose ainsi qu'une toxicité limitée, mettant en évidence la bio-compatibilité du fer. Celle-ci a été appuyée par d'autres recherches qui ont également souligné les excellentes propriétés mécaniques du fer, supérieures à celles magnésium et proches de celles de l'acier inoxydable 316L [17]. Néanmoins, malgré ces propriétés et son excellente radio-opacité, sa nature ferromagnétique et son faible taux de corrosion (environ 0.1 mm/an) ne respectent pas les contraintes des stents bio-résorbables. Une autre limitation du fer est liée au grand volume de produits de corrosion, et d'oxydes de fer potentiels qui pourraient ne pas se dégrader facilement dans le corps humain [15]. Le principal objectif pour les matériaux bio-résorbables à base de fer est alors d'augmenter le taux de dégradation tout en conservant des propriétés mécaniques intéressantes et en libérant des produits de dégradation inoffensifs. C'est pourquoi de nombreuses études au sujet de la microstructure (traitements thermiques, mécaniques), des procédés de mise en forme et de l'ajout d'éléments d'alliages ou de revêtements ont été menées et sont encore nécessaires avant de pouvoir réaliser les premiers essais cliniques avec des humains. Les sections suivantes présentent quelques recherches récentes parmi les plus concluantes à ce sujet [8][10][13].

Modification de la microstructure

Moravej et al. [18] ont étudié l'influence de la microstructure sur le taux de dégradation en produisant du fer pur à base d'un procédé d'électroformage. Ce procédé consiste en la production d'une fine couche métallique sur la surface d'un substrat conducteur par électrolyse. Il a permis d'obtenir une taille de grains allant jusque 6μm, alors que le fer Armo a des grains de taille 40μm par comparaison. Les résultats ont montré que les échantillons formés ont une résistance en traction et une limite d'élasticité supérieures. De plus, la vitesse de corrosion est également accélérée parce que de plus petits grains augmentent la surface des joints de grains. Cela est également dû à une grande densité de défauts microstructuraux. A côté de ça, le mécanisme de dégradation du fer électroformé a été observé comme étant uniforme.

L'influence des modifications de la microstructure a aussi été étudiée par *Nie et al* [19]. Durant leurs recherches, des barreaux de fer pur nanocrystallin ont été fabriqués à l'aide d'un procédé

impliquant de grandes déformations plastiques, nommé "equal channel angular pressure". Il a ensuite été mis en évidence que le fer pur nanocrystallin a une plus grande résistance à la corrosion que le fer pur microcristallin. Cependant, le fer nanocrystallin a de bonnes propriétés de bio-compatibilité et pourrait être donc un candidat pour la fabrication d'implants. En conclusion, la diminution de la taille des grains augmente les propriétés de corrosion jusqu'à une certaines limite.

Ajout d'éléments d'alliage

L'approche d'ajout d'un élément d'alliage se base sur deux possibilité. La première consiste en l'addition d'un éléments d'alliage moins résistant à la corrosion dans les limites de sa solubilité dans le fer, afin de rendre la matrice de fer plus susceptible de se corroder. La seconde option réside en l'addition d'un élément plus résistant à la corrosion pour engendrer des phases précipitées fines et dispersées qui agissent comme un site cathodique causant la corrosion micro-galvanique.

Fer nitruré *Feng et al.*[20] ont étudié les propriétés des stents de fer nitruré par comparaison avec des stents de fer purs. Ceux-ci ont été fabriqués par nitruration au plasma, un procédé au cours duquel la surface du métal, reliée à un potentiel cathodique, est exposée à un plasma d'azote et d'hydrogène à de hautes températures, facilitant l'incorporation des ions d'azote dans la structure. L'observation de la microstructure a mis en évidence des particules de Fe_4N dispersées de façon uniforme dans l'échantillon, sans gradient apparent. En effet, bien que le procédé soit une technique de modification de surface, la faible épaisseur du stent permet l'obtention de nitruration sur l'ensemble du matériau. Le fer nitruré a également présenté des propriétés mécaniques supérieures, avec sa résistance à la traction, micro-dureté, résistance radiale et rigidité accrues dues à la présence uniforme de cette seconde phase. Cela pourrait permettre de fabriquer des stents d'épaisseur diminuée de moitié, réduisant ainsi le temps de dégradation. De plus, ces inclusions se comportent comme une cathode qui favorise la corrosion de la matrice de fer, limitant d'une seconde manière le temps de dégradation. Cependant, l'étude montra également que la bio-compatibilité du fer nitruré est restreinte, avec l'observation d'une réduction de la section de l'artère après 12 mois et d'une accumulation des produits de corrosion.

Effet du Mn, Co, Al, W, Sn, B, C et S La recherche de *Liu et al.* [21] a concerné l'influence de l'ajout d'éléments d'alliages à des stents à base de fer sur la bio-compatibilité et la bio-dégradation. Des alliages Fe-X, avec 3% atomique de Mn, Co, Al, W, Sn et B ont été mis en forme. De l'acier haut carbone 1070 contenant 3% atomique de C et de l'acier de décolletage 1119 avec 0.5% atomique de S ont été également considérés. Les propriétés des alliages ont été étudiées avant et après laminage. Il a été montré que les éléments Mn, Co, W, B et S augmentent la résistance en traction et la limite d'élasticité dans l'état laminé tandis que le Sn mène à une réduction sévère des propriétés mécaniques. Le mode de corrosion du fer pur et des alliages Fe-X a été observé comme étant de la corrosion localisées, avec un ordre de grandeur de du taux de corrosion similaire. En conclusion, les éléments Co, W, S et C sont des éléments d'alliages adéquats pour les biomatériaux en ce qui concerne les propriétés mécaniques, le taux de corrosion et la bio-compatibilité.

Fe-Mn Parmi les éléments d'alliage étudiés, le manganèse est celui qui semble le plus prometteur, dû à la possibilité d'excellentes propriétés mécaniques à certaines compositions et d'une accélération de la vitesse de corrosion. Le système Fe-Mn est abordé en détail à la section suivante.

2.2.4 Alliages Fe-Mn

Le système Fe-Mn est d'un grand intérêt pour l'application des stents bio-résorbables et a été considéré dans de nombreuses recherches. Le manganèse joue un rôle dans beaucoup de réactions enzymatiques du corps humain, présentant donc une bonne bio-compatibilité. Son ajout comme élément d'alliage au fer à des impacts positifs notables. Il permet d'obtenir d'excellentes propriétés mécaniques, avec une grande limite d'élasticité, résistance en traction et en compression, ductilité et ténacité. Cela est principalement le cas lors de la stabilisation de la structure austénitique et de l'effet TWIP. Cette structure cristalline est présente à des concentrations à partir de 29% massique. Elle est anti-ferromagnétique, et permet donc aussi de pallier aux soucis de compatibilité avec l'imagerie par résonance magnétique du fer. Néanmoins, le problème de ces alliages reste leur dégradation qui, bien que supérieure à celle du fer pur, n'est pas assez rapide pour l'application des stents bio-résorbables. A nouveau, différentes approches ont été envisagées pour remédier à ce problème. Dans cette section, l'effet TWIP est tout d'abord abordé. Puis, quelques études d'amélioration des propriétés des alliages Fe-Mn sont présentées.[13]

Effets TWIP et TRIP

Cette section est inspirée de l'article "High manganese austenitic twinning induced plasticity steels : A review of the microstructure properties relationships" de *Bouaziz et al.* [22].

Les aciers à haute teneur en manganèse combinent une haute résistance et une grande ductilité caractérisée par un grande capacité d'écrouissage. Le mécanisme de déformation de ces aciers particuliers, qui leur donne d'excellentes propriétés mécaniques, ainsi que ses conditions d'apparition ne sont pas encore entièrement connus. Cependant, certaines théories ont été proposées. Les principales d'entre-elles concernent la présence de mécanismes de déformation additionnels aux glissements des dislocations, tels que la transformation en martensite α' ou ϵ (effet TRIP), et le maclage (effet TWIP). En outre, l'effet Portevin-Le Châtelier, qui cause l'apparition de bandes de déformation, est aussi considéré comme un un mécanisme prenant part aux excellentes propriétés de ces matériaux.

Lors de la déformation, la transformation en ϵ-martensite et l'activation de systèmes de maclage sont en compétition avec le glissement des dislocations. Il a été établit que le maclage est le résultat de glissements collaboratifs de dislocations partielles intrinsèques de Shockley a/6 <1 1 2> selon les plans successifs {1 1 1}. La transformation ϵ-martensite se passe selon un procéde similaire. Ces deux mécanismes sont liés à la"Stacking Fault Energy" SFE, ou l'énergie liée au défaut d'empilement, qui est le coût énergétique pour la création de ce genre de défauts. La transformation α', par contre, ne semble pas avoir de lien avec la SFE. Cependant, les alliages qui stabilisent l'effet TWIP par rapport à la transformation ϵ-martensite le stabilisent aussi par rapport à la transformation α'-martensite. De plus, la SFE contrôle la morphologie finale et l'épaisseur des macles obtenus

La SFE, et donc les phénomènes de maclage et de transformation ϵ-martensite, est dépendante de la température et de la composition. Pour un acier d'une composition donnée, à haute température, la SFE est grande et le coût énergétique de la dissociation des dislocations est trop important. A plus basse température, pour une valeur critique de SFE évaluée à 40 mJ/m^2, le coût énergétique devient favorable et le procédé de maclage est activé. Si la température est encore diminuée, à une SFE inférieure à 20 mJ/m^2, la formation de ϵ-martensite est observée. Ces valeurs critiques ne sont cependant que des résultats empiriques qui visent à être confirmés. Des paliers de température existent donc pour l'activation des différents mécanismes. Cependant, des changements de composition peuvent permettre de les modifier. En outre, dans le cas des acier TWIP, le durcissement observé se passe suite à la présence de macles qui forment un obstacle aux déformations et causent des différences de mobilité des dislocations d'une région à l'autre.

Deux familles principales d'alliages TWIP ont été étudiées : les systèmes Fe-Mn-C et Fe-Mn-Si-Al. *Renard et al.* [23] ont mis en évidence que l'élongation des alliages Fe-Mn-Si-Al est supérieure à la moyenne, mais que les propriétés des alliages Fe-Mn-C sont encore plus remarquables. Les explications proposées pour la différence de propriétés entre ces deux systèmes sont la réorientation de paires Mn-C dans le coeur des dislocation dans les alliages Fe-Mn-C, et un éventuel effet composite. Dans les alliages Fe-Mn-Si-Al, les macles sont plus épais et présentent moins de défauts, ce qui devrait expliquer le plus faible taux d'écrouissage.

L'ajout du manganèse comme élément d'alliage au fer permet donc de stabiliser l'effet TWIP et d'obtenir des excellentes propriétés mécaniques. Étant donné que ce phénomène est accompagné par une diminution du potentiel de corrosion vis-à-vis du fer, de nombreuses études ont été menée au sujet du système Fe-Mn pour l'application des stents bio-résorbables.

Modification de surface et porosité

Comme souligné par *Heinden et al.* [24], la dynamique d'une interface résorbable doit promouvoir l'attachement des tissus et la prolifération des cellules. Dès lors, graver ou retirer de façon sélective un composant d'un matériau afin de créer une structure nanoporeuse est un procédé qui pourrait augmenter notablement les interactions entre tissus et implants. Cette étude a étudié l'influence des paramètres de mise en forme sur la structure obtenue. Pour cela, les auteurs ont utilisé un processus en 4 étapes sur des alliages Fe-30Mn et Fe-Mn-Zn. Tout d'abord, l'alliage Fe-Mn est plongé dans un bain de Zn liquide à 600°C pour accélérer la diffusion. Puis, une attaque sélective du Mn et Zn se déroule dans un bain acide. Ensuite, un traitement thermique est réalisé qui est finalement suivi par une deuxième attaque sélective. La gamme de structures formées est large, dont les principaux paramètres d'influence sont la microstructure initiale, le taux de diffusion du zinc, le taux et le milieu d'attaque, les paramètres de traitement thermique et le liquide. Une seconde recherche menée par *Heiden et al.* [25] a étudié le comportement de dégradation et de réponse cellulaire d'alliages Fe-Mn et Fe-Mn-Zn possédant ces structure nanoporeuses. Il a été découvert une augmentation notable de l'attachement cellulaire. La vitesse de dégradation des alliages Fe-Mn a également été améliorée, mais la concentration en zinc des alliages Fe-Mn-Zn n'a pas été suffisante pour observer une hausse significative.

Métallurgie des poudres

Actuellement, la majorité des stents sont fabriqués à partir de lingots élaborés par fonte et traitements thermo-mécaniques. *Hermawan et al* [11] ont alors considéré la métallurgie des poudres pour l'application des stents bio-résorbables. En effet, l'intérêt des structures poreuses réside dans une augmentation de la bio-compatibilité et du taux de corrosion, ainsi que dans la possibilité d'utiliser les pores comme réservoirs de médicaments. La difficulté du frittage est d'obtenir un produit assez dense tout en gardant la taille des grains dans la gamme voulue : les températures plus hautes augmentent la densité mais également la taille des grains. De plus, la taille, morphologie et pureté des poudres, mais aussi le temps et les conditions de mélange ainsi que la pression appliquée et l'atmosphère de frittage ont de influencent les propriétés du produit.

Dans cette étude, ils ont fabriqué des alliages Fe-35Mn selon un procédé de frittage suivi par deux cycles de laminage à froid et de re-frittage permettant de prodiguer une texture pour contrôler le comportement de dégradation mais également d'augmenter la densité. Le matériau qui a été obtenu présente une phase austénitique simple et des propriétés mécaniques intéressantes comprenant une bonne ductilité et une limite d'élasticité comparable à celle de l'acier inoxydable 316L. Il possède

également un caractère antiferromagnétique qui est maintenu après de sévères déformations. L'alliage se corrode plus vite que le fer pur, certainement grâce à la présence de particules de MnO et des 0.3% de porosité restante, comme montré à la Figure 2.6. Cette étude prometteuse devra être complétée par des test in-vivo et in-vitro.

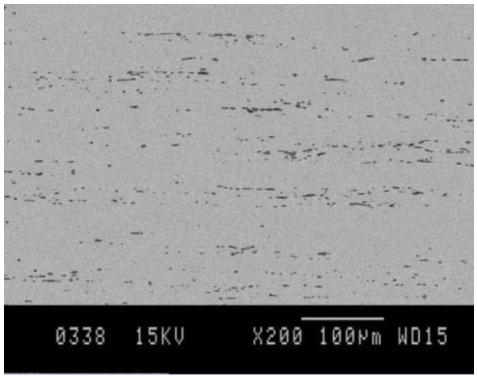

FIGURE 2.6: Images SEM de la surface d'un échantillon de Fe-35Mn après frittage et deux cycles de laminage à froid et de re-frittage [11].

Il est possible de comparer l'effet du procédé de fabrication en confrontant les propriétés de l'alliage Fe-35Mn avec celles du Fe-30Mn mis en forme par fonte et traitements mécaniques par *Lui et al.*[26]. L'étude des propriétés de l'alliage produit par fonte a mis en évidence une plus grande ductilité et densité, mais une plus faible vitesse de corrosion. En effet, les résultats des tests de polarisation ont montré un taux de 0.12 mm/an pour le Fe-30Mn et de 0.44 mm/an pour le Fe35Mn, par la présence des porosités alignées dans le Fe-35Mn qui pourraient stimuler un procédé de dégradation couche par couche. Cela met en évidence l'intérêt de la métallurgie des poudres pour l'application des stents bio-résorbables, mais le contrôle de la distribution des pores devra être atteint car celui-ci influence les propriétés mécaniques finales. [17]

Ajout d'éléments d'alliage

Fe-Mn-Si L'alliage à mémoire de forme Fe30Mn6Si a été étudié par *Liu et al.* [26] par comparaison avec le fer pur et le Fe-30Mn. Comme il peut être observé à la Figure 2.7, ce matériau possède une limite d'élasticité plus grande que celle du Fe-30Mn mais plus petite que celle du le fer pur, un allongement à la rupture faible mais la plus grande résistance en traction. Son taux de corrosion est supérieur à celui des autres alliages, dû à la présence des phases austénites et martensites, stabilisées par le Mn et le Si, qui accélèrent la corrosion. De plus, la viabilité cellulaire en présence du Fe30Mn6Si est réduite à cause d'une haute concentration d'ions relâchés, mais tends à remonter après 2 jours. Son pourcentage d'hémolyse de 2% est également adéquat. Dès lors, le Fe30Mn6Si est un matériau à considérer pour d'autres études ciblant l'application des stents bio-résorbables.

Fe-Mn-Ca et Fe-Mn-Mg *Velikokhatnyi et al.* [27] ont investigé l'ajout d'éléments d'alliages sur les propriétés mécaniques du Fe. Pour cela, ils ont utilisé des méthodes de simulation Ab-Initio. Les résultats ont montré qu'incorporer une faible quantité de Ca ou du Mg aux alliages Fe-Mn permet une ductilité similaire ou plus faible que celle du fer pur, mais un module de Young supérieur.

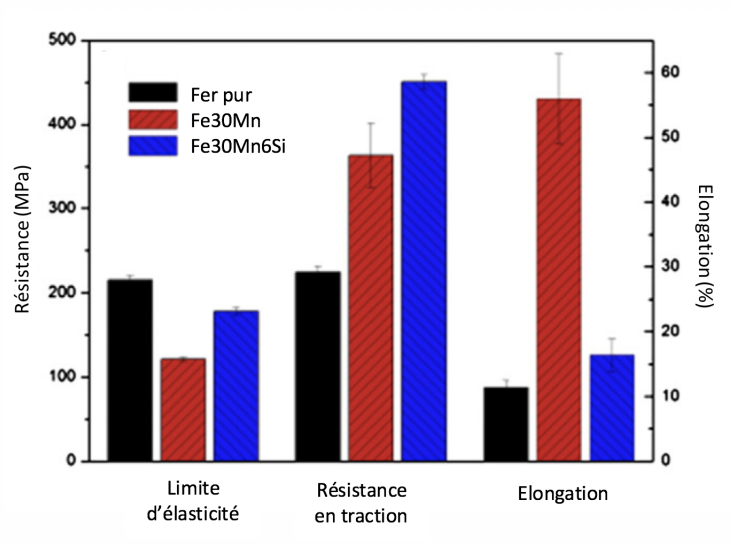

FIGURE 2.7: Propriétés mécaniques en traction de l'alliage Fe30Mn6Si par comparaison avec le fer pur et le Fe-30Mn [26].

L'analyse permet donc d'évaluer des éléments d'alliages intéressants à étudier de façon expérimentale.

Fe-Mn-Pd Les propriétés d'un alliage Fe-10Mn-1Pd ont été étudiées par *Schinhammer et al.* [28]. Le palladium a été choisi choisi comme élément d'alliage afin d'induire des phases intermétalliques plus nobles augmentant la vitesse de dégradation. Les résultats ont montré que l'alliage possède un ordre de grandeur de vitesse de dégradation plus bas que le fer pur et des propriétés mécaniques intéressantes. Il a été mis en évidence que ces performances sont ajustables par des traitements thermiques afin de contrôler les propriétés des précipités. Le Fe-10Mn-1Pd est donc un nouvel alliage qui combine des propriétés électrochimiques et mécaniques intéressantes. Cependant, il n'est pas adéquats pour certaines applications de par la présence de phases cristalline martensite α' qui se forme dans l'alliage et qui présente un caractère ferromagnétique. Afin de surmonter ce problème, il faudrait produire un alliage contenant 18% de manganèse.

La composition Fe-21Mn-0.7C-1Pd a été ensuite examinée par *Schinhammer et al.*[29] car elle ne stabilise pas la phase martensite α' mais bien la phase cristalline austénite. Différents traitement thermomécaniques ont été réalisés afin d'optimiser les propriétés mécaniques et de contrôler les précipités. Ceux-ci ont consisté en des déformation à froid, qui augmentent la résistance mais diminuent la ductilité, suivis de recuits qui forment des précipités (épinglant les dislocation) et induisent une restauration. Les excellentes propriétés mécaniques obtenues de ces alliage sont dues à la stabilisation de l'effet TWIP.

2.2.5 Stents à base de Zinc

Le zinc est naturellement présent dans le corps humain, jouant un rôle important dans la nutrition humaine et étant impliqué dans de nombreuses fonctions biologiques et dans la formation des os [13]. Les recommandations journalières d'apport en zinc sont de 11 mg pour les hommes et 8 mg pour les femmes. Étant donné que les tissus semblent bien tolérer l'excès d'ion Zn^{2+} et qu'il existe un contrôle strict des ions avec des systèmes tampons, une faible dose d'ions supplémentaires devrait être bien tolérée. Des études sont toutefois nécessaires pour évaluer la quantité d'ions qui serait libérée dans le corps humain à la surface d'un implant en zinc. [15]

L'intérêt pour ce métal en tant que matériau bio-résorbable pour les stents s'est récemment développé avec une publication en 2013 de *Bowen et al.* [30] qui ont implanté des échantillons de zinc pur dans des artères de rats pendant des durées variant de 1.5 à 6 mois. Ils on mis en évidence une vitesse de corrosion presque idéale pour l'application des stents, intermédiaire entre celle du fer et du magnésium, avec des produits de corrosion inoffensifs, constitués d'oxydes et de carbonates de zinc. Il ont aussi observé que la vitesse de dégradation augmente linéairement avec le temps, signifiant une intégrité mécanique maintenue pendant les première mois et une dégradation qui s'accélère ensuite. Son excellente bio-compatibilité avec le tissu artériel a ensuite été montrée par *Bowen et al.* en 2015 [15]. Le zinc possède également une bonne compatibilité avec l'imagerie par résonance magnétique. Dès lors, l'utilisation de zinc pourrait éviter de nombreux problèmes en offrant une plus grande flexibilité de conception et des stents de plus faible épaisseur.

Cependant, le zinc possède de trop faibles propriétés mécaniques. Son élongation à la rupture (60-80%) est considérablement supérieure à l'acier inoxydable 316L mais il possède une faible résistance en traction (120 MPa). Par conséquent, des procédés d'amélioration doivent être mis en place, à l'aide d'éléments d'alliages, de technologies composites ou de traitements thermo-mécaniques (extrusion, laminage,...) pour augmenter la ductilité et la résistance [13]. Par exemple, le Mg, Ca, Sr, Cu et Al ont été utilisés et étudiés successivement comme éléments d'alliage ([31] [32] [33] [34] [35]), augmentant les propriétés mécaniques et impactant également positivement le comportement de dégradation.

Métallurgie des poudres Č*apek et al.* ont préparé du zinc par métallurgie des poudres afin d'en étudier les propriétés mécaniques, de corrosion et de microstructure. Deux types de poudres ont été utilisées comme matière première, de 40-100 μm et de 600-850 μm de diamètre moyen. 10 grammes de chacune de ces poudres ont été mis en forme par frittage flash dans dans des cylindres de 20mm de diamètre à une pression de 5MPa et une température de 300°C pendant 10 minutes sous atmosphère d'argon. La matière obtenue fut comparée à du zinc extrudé. Les résultats de l'étude ont révélé que la taille des poudres n'a presque pas d'influence sur la porosité obtenue ($\simeq 20\%$) mais qu'elle a un impact sur la taille et la forme des pores et donc par conséquent sur les propriétés mécaniques et de corrosion. Ils ont alors montré que la poudre la plus fine présente les meilleures propriétés de compression, et permet la fabrication d'un matériau ayant montrant une corrosion plus lente et une plus basse libération d'ions dans le milieu environnant. Les matériaux préparés à l'aide de celle-ci sont donc de meilleurs candidats. Cette étude permet également d'indiquer que le procédé de frittage flash est prometteur pour la fabrication d'implants poreux. [35]

2.3 Le système Fe-Mn-Zn

Comme expliqué à la section précédente, le fer dispose de propriétés mécaniques intéressantes mais d'une vitesse de corrosion trop faible pour l'application des stents bio-résorbables. L'ajout du Mn a permis d'améliorer la vitesse de corrosion tout en obtenant des propriétés mécaniques excellentes à certaines compositions dues à l'effet TWIP. Cependant, le système Fe-Mn n'atteint toujours pas un taux de corrosion suffisant pour l'application des stent bio-résorbables. De plus, il a été expliqué que le zinc possède de bonnes propriétés de biocompatibilité et un taux de corrosion intermédiaire entre le fer et le manganèse. Dès lors, l'hypothèse de l'ajout du zinc comme élément d'alliage au système Fe-Mn a été considérée par *Laurine Choisez*[36], dans son mémoire portant sur "l'optimisation d'un alliage Fe-Mn-Zn pour la mise en oeuvre d'implants bio-résorbables". Le potentiel de corrosion du zinc étant intermédiaire entre celui du fer et du manganèse, sa présence comme troisième élément d'alliage pourrait diminuer le potentiel de corrosion du matériau. Les propriétés mécaniques pourraient également être impactées. Ce travail fait donc suite à celui de *Laurine Choisez*, qui a investigé le système Fe-Mn-Zn et les procédés de fabrication possibles pour ce type d'alliages.

2.3.1 Données thermodynamiques disponibles

Le système Fe-Mn-Zn est un système pour lesquel très peu de données sont disponibles. Seul le côté Fe-Zn a fait l'objet d'études, pour son application à la galvanisation de l'acier. Les diagrammes binaires ainsi que les diagrammes ternaires partiels existants sont abordés dans cette partie.

Diagrammes binaires Le diagramme binaire Fe-Mn peut être trouvé à la Figure 2.8. Une large zone de solution solide de structure cristalline cubique face centrée FCC peut y être observée. Celui du système binaire Fe-Zn est montré à la Figure 2.9. Une large zone de solution solide de structure cristalline cubique centrée BCC y est présente, ainsi que différents intermétalliques à basse températue et haute concentration en zinc. Le dernier diagramme binaire, celui du système Mn-Zn, est présent à la Figure 2.10. Il montre différentes phases de solutions solides et de nombreux intermétalliques.

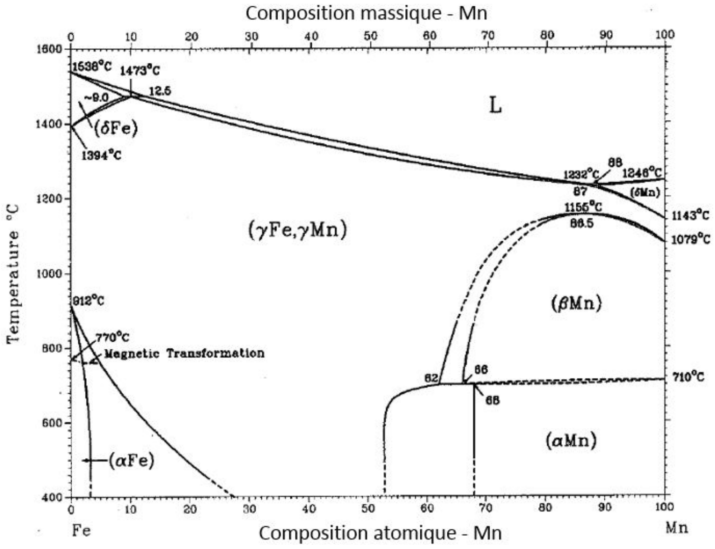

FIGURE 2.8: Diagramme de phase binaire Fe-Mn [37].

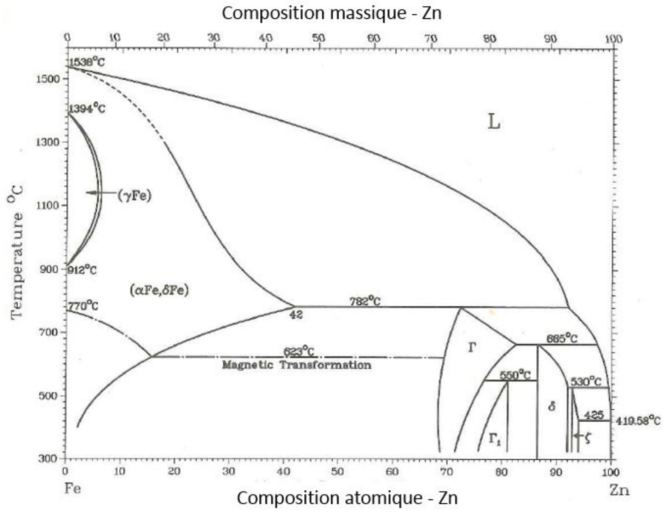

FIGURE 2.9: Diagramme de phase binaire Fe-Zn [37].

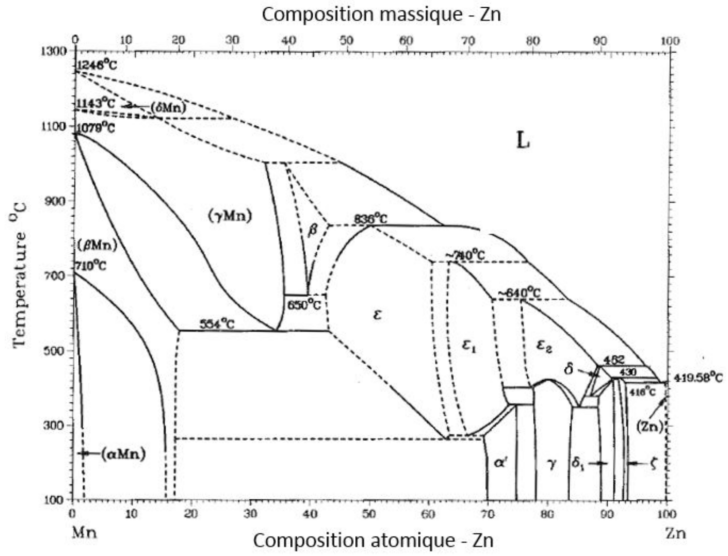

FIGURE 2.10: Diagramme de phase binaire Mn-Zn [37].

Diagrammes ternaires Des diagrammes partiels ont été investigés par *Budurov et al.* du côté Fe-Zn et sont disponibles à 625°C, 720°C et 1000°C (voir Fig. 2.11) [37]. Les phases cubique face centrée γ et cubique centrée α y sont présentes, ainsi que les phases Γ et δ, qui sont des variantes complexes de la phase BCC du fer.

Le système complet a été aussi étudié par *Reumont et al.* à 450°C et est montré à la Figure 2.12.. Pour cela, deux types de couples de diffusions ont été utilisés : le placement de poudre Fe-Mn dans un bain liquide de Fe-Mn et la galvanisation de poudre de Zn-Mn à pression controllée. La diffusion solide/liquide a permis de caractériser précisément la partie du graphe ternaire riche en zinc. Par contre, la diffusion solide/gas, en empèchant la formation de phases à haute concentration en zinc, a donné des informations sur le système complet, bien que moins précisément. Des solutions ternaires sont présentes. [38]

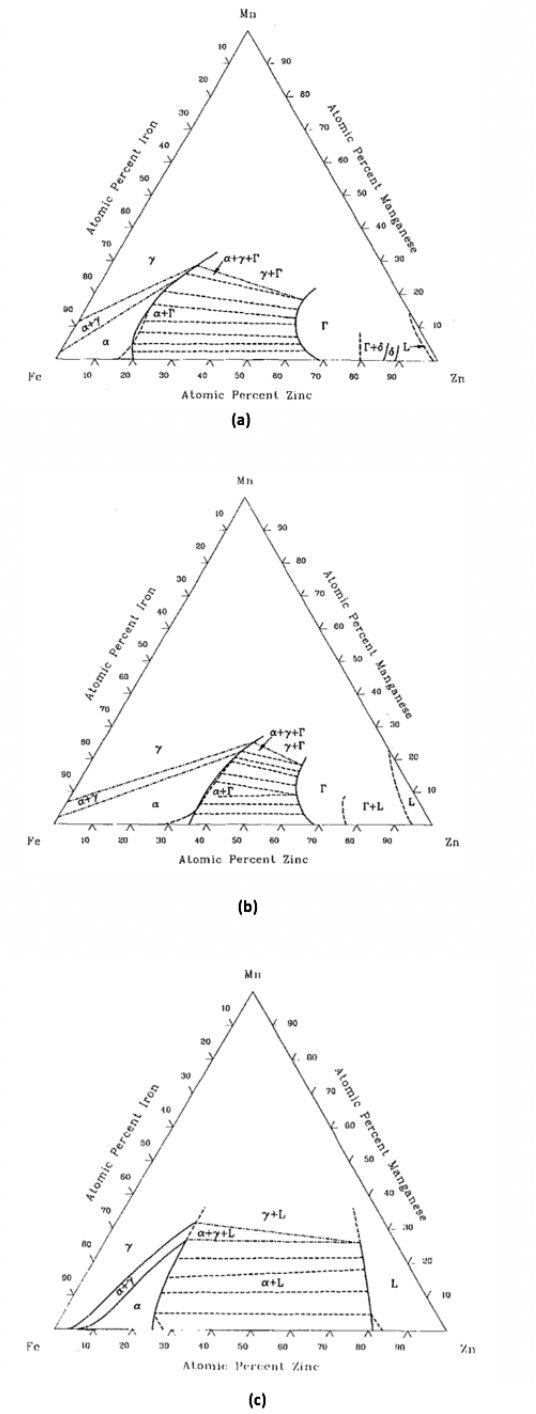

FIGURE 2.11: Diagrammes ternaires du système Fe-Mn-Zn à (b) 625°C (b) 720° (c) 1000°C [37].

Finalement, *Laurine Choisez* a étudié le système Fe-Mn-Zn à 700°C . Pour cela, un multiplet de diffusion a été mis au point. Après diffusion, les compositions et les phases présentes ont été analysées, afin de mettre en évidence les zones de structure cristaline CFC pouvant présenter des propriétés mécaniques intéressantes. Celui-ci est présent à la Figure 2.13. Ce diagramme, ainsi que les profils EDX réalisés lors de ses recherches ,sont les bases pour le choix des compositions des alliages élaborés dans ce travail.

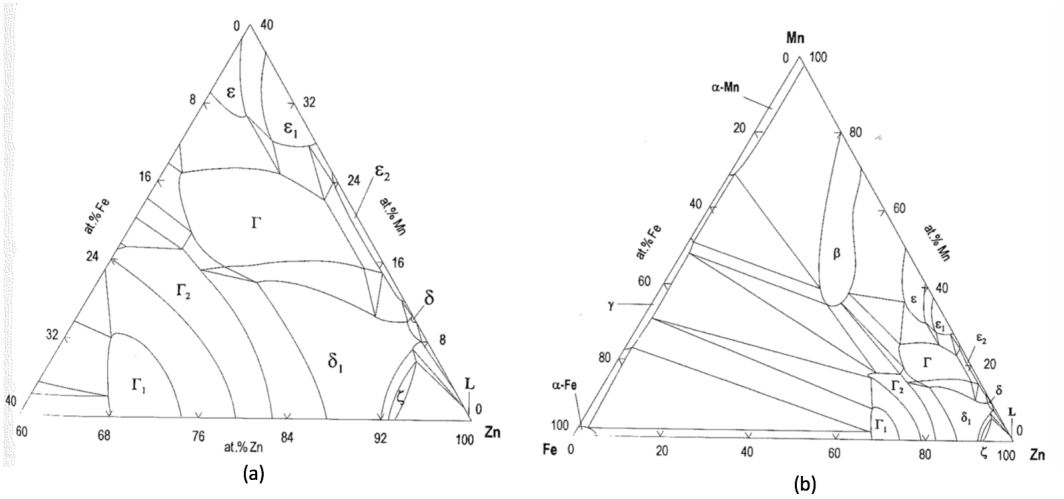

FIGURE 2.12: Diagrammes ternaires du système Fe-Mn-Zn à 450°C (a) Partie riche en zinc obtenue par diffusion liquide/solide (b) Diagramme complet obtenu par diffusion gas/solide [38].

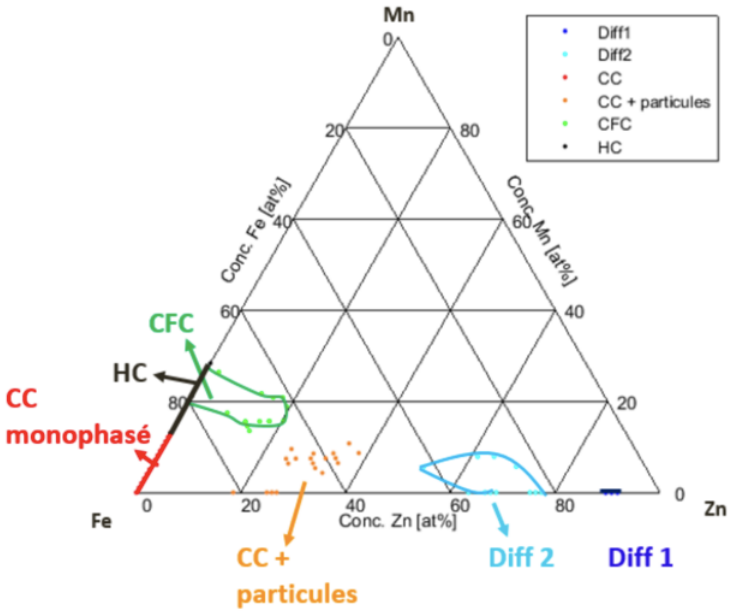

FIGURE 2.13: Diagramme de phase à 700°C élaboré par *Laurine Choisez* [36] à l'aide d'observations sur un multiplet de diffusion. La zone intéressante pour ce travail est la zone cubique face centrée CFC (en vert).

2.3.2 Mise en forme d'alliages Fe-Mn-Zn

La mise en forme d'un alliage Fe-Mn-Zn comporte des difficultés à cause des températures de transformation de phase de ses constituants. En effet, la température de fusion du manganèse est de 1246°C et celle du fer est de 1538°C, alors que la pression de vapeur du zinc est haute et entraine son évaporation à partir de 907°C. Donc, les méthodes de mise en œuvre par fusion classique ne sont pas possibles. Trois autres méthodes ont été investigées par *Laurine Choisez*.

Tout d'abord, l'ajout de morceaux de zinc après fusion d'un alliage Fe-35Mn a été essayé.

Cependant, le zinc s'est directement évaporé au contact avec l'alliage fondu. La deuxième méthode a consisté en l'élaboration de pré-alliages. Pour ce faire, des poudres de fer et de zinc ont été mélangées et compressées, puis ont subit un traitement thermique à 800°C pendant 1h30. Ensuite, les échantillons obtenus ont été laminés afin de réduire les pores et donc l'évaporation du zinc. La mise en œuvre d'un alliage a été tentée par fusion du pré-alliage obtenu avec un alliage Fe-35Mn. A nouveau, le zinc s'est directement évaporé. Le même procédé a été également essayé à plus petite échelle, dans une capsule d'Ar/H_2, mais la fusion du pré-alliage n'a pas été obtenue.

La dernière méthode de mise en forme essayée utilise la métallurgie des poudres. Des poudres de manganèses, de fer et de zinc ont été mélangées et compressés. Un traitement thermique a été ensuite réalisé, à 800°C pendant 48 heures. L'alliage qui a été obtenu est poreux, mais semble de composition homogène. Dans ce travail, cette méthodologie est reprise et étudiée avec l'objectif de former des alliages denses et homogènes.

2.4 Mécanisme de corrosion des métaux

La corrosion est généralement évaluée à l'aide de tests d'immersion statiques ou dynamiques, ainsi qu'avec des test électrochimiques de polarisation :

— Durant le **test d'immersion**, l'échantillon est plongé dans une solution reproduisant la composition des ions présents dans fluide corporel (généralement une solution de Hank ou "Simulated Body Fluid' SBF) à une température de 37°C et un pH de 7.3-7.4 afin de reproduire au mieux les conditions du corps humain. La quantité de matière dégradée et les produits de corrosion formés sont ensuite analysés afin d'estimer la vitesse de corrosion. Cette méthode est facilement reproductible et permet d'effectuer une première sélection des matériaux, avec des conditions proches de la réalité. Néanmoins, l'étude de la corrosion a long terme implique des temps d'expérience prolongés.

— La configuration conventionnelle des **tests de polarisation** consiste en une cellule à trois électrodes dont une est la référence, l'autre est la contre-électrode et la troisième est l'électrode de travail avec l'échantillon. Une tension est appliquée afin de forcer les réactions anodiques et cathodiques et donc d'accélérer la corrosion. La densité de courant résultante est ensuite mesurée pour calculer la vitesse de corrosion. A l'aide des courbes de Tafel obtenues, la vitesse de corrosion peut être estimée.

Il est également important de noter que les conditions du corps humain changent perpétuellement, ce qui fait de la corrosion un phénomène dynamique [39]. De plus, plusieurs modes de corrosion sont possibles, et jouent un rôle dans les défaillance mécaniques prématurées. Ils sont brièvement présentés ci-dessous.

Corrosion uniforme Il s'agit de la forme de corrosion la plus commune. L'entièreté de la surface est attaquée de façon uniforme.

Corrosion galvanique Lors de ce mode de corrosion, deux métaux sont reliés électriquement par contact ou par solution aqueuse. L'un est réduit en tant que cathode et l'autre est oxydé comme anode. Ce dernier sera donc celui qui sera corrodé sous sa forme oxydée.

Corrosion localisée La localisation de la corrosion peut être due à diverses raisons. Cela peut par exemple être dû aux hétérogénéités telles que les joints de grains ou la présence d'impuretés. Mais la corrosion peut également avoir lieu par piqûres. Dans ce cas, elle se déroule à des endroits de faible surface et évolue en profondeur. Cette situation est par exemple observée en présence d'ion chlorure sur des métaux présentant une couche de passivation.

2.4.1 Corrosion du fer

Zhang et al. [8] ont étudié les propriétés de corrosion du fer pur. Lors d'un test d'immersion dans une solution de Hank, sa vitesse de corrosion augmente avec le temps d'immersion puis reste à une valeur stable à cause de l'accumulation de produits à la surface. Ceux-ci sont principalement composés de phosphates. De plus, le mode de corrosion qui fut observé est la corrosion uniforme et il n'y eut pas de film de passivation. Les équation cathodiques et anodiques du fer dans l'eau sont les suivantes :

$$\text{Réaction cathodique} : O_2 + 2H_2O + 4e- = 4OH- \tag{2.1}$$

$$\text{Réaction anodique} : Fe + 2OH^- - 2e- = Fe(OH)_2 \tag{2.2}$$

La corrosion fut également étudiée par *Hermawan et al.* [40] pour des alliages Fe-Mn. Le mécanisme de corrosion, localisé de par la présences de piqûres, est illustré par la Figure 2.14 et présente les étapes suivantes :

(a) Réaction de corrosion initiale Le métal est tout d'abord oxydé en ions, selon les Équations 2.3 et 2.4, avec la présence de l'équation cathodique correspondante 2.5.

$$Fe = Fe^{2+} + 2e^{-} - \tag{2.3}$$

$$Mn = Mn^{2+} + 2e^{-} - \tag{2.4}$$

$$2H_2O + O_2 + 4e^{-} = 4OH^{-} \tag{2.5}$$

(b) Formation d'une couche d'hydroxydes Les ions métalliques réagissent ensuite avec les ions hydroxyles libérés pour former une couche d'hydroxydes insolubles. Pour le fer, les équations sont les suivants :

$$2Fe^{2+} + 4OH^{-} = 2Fe(OH)_2 \text{ ou } 2FeO.2H_20 \tag{2.6}$$

$$2Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_20 - = 4Fe(OH)_3 \text{ ou } 2Fe_2O_3.6H_20 \tag{2.7}$$

(c) Formation des piqûres Suite à la présence de la couche d'hydroxydes d'épaisseur non homogène, les ions Cl^{-} pénètrent selon la suite d'Équations 2.8. Ces réactions diminuent localement le pH et sont donc auto-catalysée. Elles mènent alors à la formation de piqûres qui grandissent plus profondément. Cette corrosion concentrée pourrait être désastreuse pour l'intégrité mécanique d'un implant.

$$Fe^{2+} + 2Cl_{-} = FeCl_2 + H_20 = Fe(OH)_2 + HCl \tag{2.8}$$

(d) Formation d'une couche calcium/phosphore Finalement, un nouvelle couche se forme d'agglomérats principalement composés de calcium et de phosphore.

2.4.2 Corrosion du zinc

Les diagramme de Pourbaix du Zn-H_2O et Zn-H_2O-X (X=C, Cl, P, S), présents à la Figure 2.15, permettent une première évaluation des espèces formées suite à la présence du zinc dans de l'eau contenant ces principaux sels minéraux du sang. Un comportement similaire peut être observé pour les ions Cl, P et S à un pH physiologique de 7.3, avec l'ion Zn^{2+} en équilibre avec le ZnO à une concentration d'environs 100 μM. Cette valeur est limitée dans le cas de la présence du C à 10 μM, avec un équilibre vis-à-vis du $ZnCO_3$ au lieu du ZnO. A des pH neutres ou légèrement alcalins, on observe donc une couche de passivation ralentissant la corrosion due à la formation de produits à la surface. Cela apporte une explication aux observationS de l'apparition de carbonates et d'oxydes de zinc lors des études réalisées par *Bowen et al.* [30]. Ces diagrammes, bien qu'intéressantS pour des résultats à long terme, ne sont représentant que de l'équilibre thermodynamique et ne tiennent donc pas compte de la cinétique. [15]

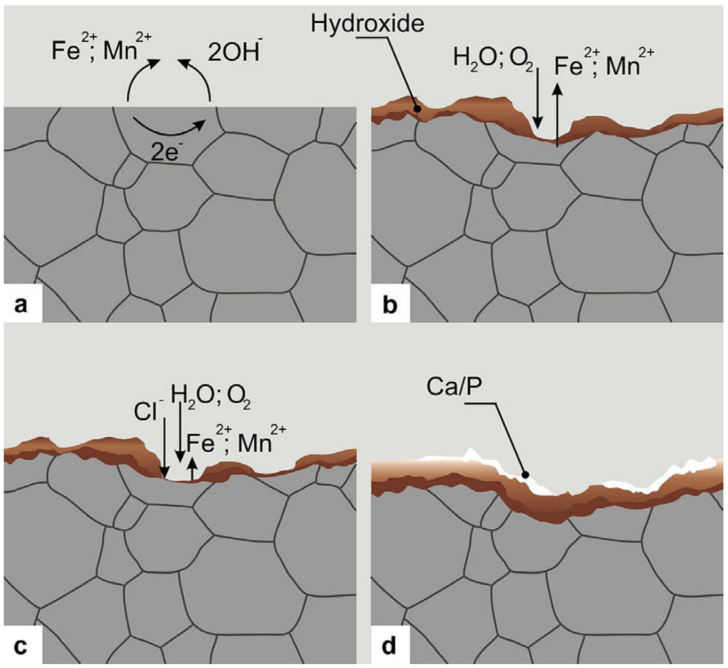

FIGURE 2.14: Mécanisme de corrosion des alliages Fe-Mn (a) réaction de corrosion initiale (b) formation d'une couche d'hydroxyde (c) formation des piqûres (d) formation d'une couche de calcium/phosphore [40].

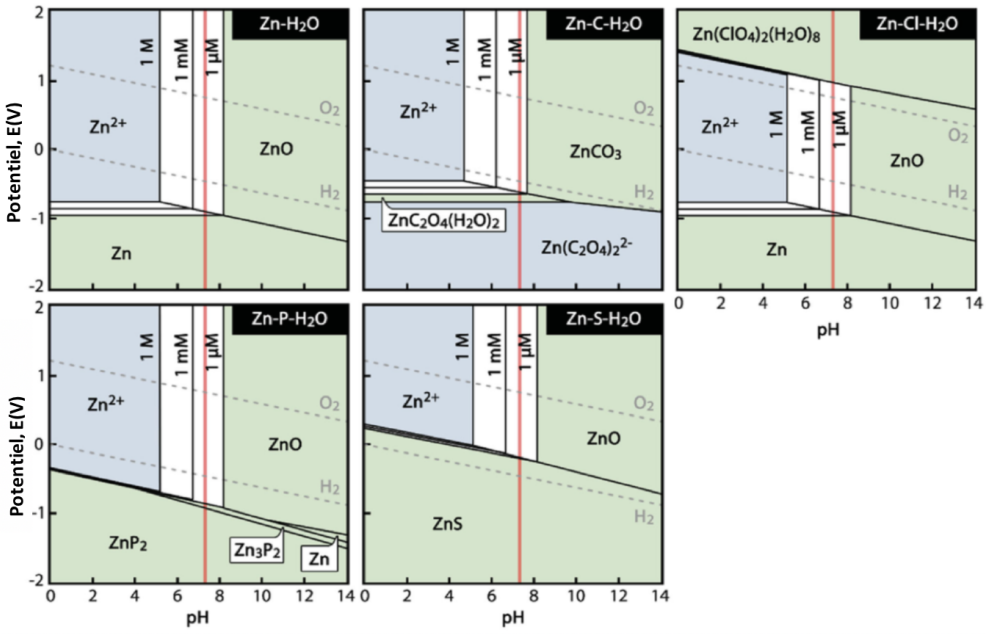

FIGURE 2.15: Diagramme de Pourbaix Zn-H_2O et Zn-H_2O-X pour des concentrations physiologiques de C, Cl, P, et S à 37°C obtenus à l'aide de simulations thermochimiques. Les régions bleues délimitent les substance aqueuses et les vertes sont celles des substances solides. Le pH physiologique de 7.3 est indiqué à l'aide le ligne rouge. [15]

De plus, dans un milieu neutre ou alcalin, la dissolution-passivation du zinc se fait par les étapes suivantes :

$$Zn + OH^- = Zn(OH)_{ads.} + e^- \tag{2.9}$$

$$Zn(OH)_{ads.} + 2OH^- = Zn(OH)_3^- + e^- \tag{2.10}$$

$$Zn(OH)_3^- + OH^- = Zn(OH)_4^{2-} \tag{2.11}$$

$$Zn(OH)_4^{2-} = Zn(OH)_2 + 2OH^- \tag{2.12}$$

$$Zn + 2OH^- = Zn(OH)_2 + 2e^- \tag{2.13}$$

$$Zn + 2OH^- = ZnO + H_2O + 2e^- \tag{2.14}$$

Des tests d'immersion dans une solution de Hank modifiée durant 336 heures ont été menés par *Mostaed et al.* [41] sur des échantillons de zinc purs coulés en lingots ou extrudés. Comme montré à la Figure 2.16, la morphologie de corrosion du zinc se fait selon un mode localisé : les produits de corrosion sont en amas dans des zones spécifiques. Il a également été observé que le taux de corrosion diminue lorsque la taille des grains diminue, dû à la capacité des joints de grains à former plus rapidement une couche de passivation.

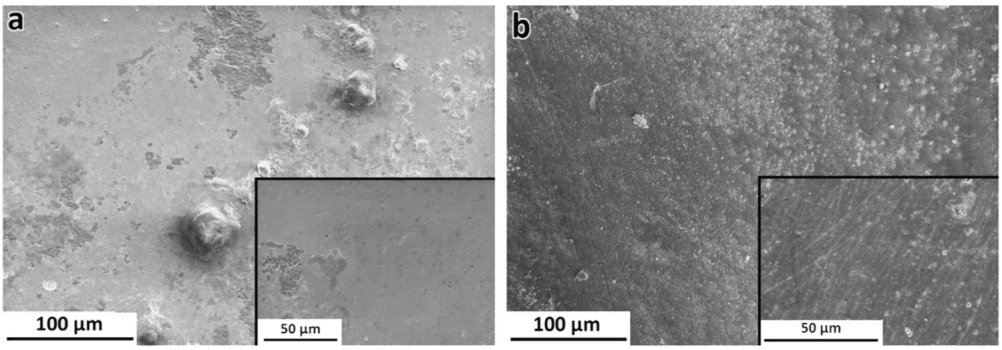

FIGURE 2.16: Images SEM de la surface d'échantillons après un test d'immersion de 336 heures dans une solution modifiée de Hank, avant et après élimination des produits de corrosion a) Zinc pur coulé en lingot b) Zinc pur extrudé [41].

2.5 Conclusion de l'état de l'art

Dans ce chapitre, la problématique des implants biodégradable a été abordée. Les biomatériaux utilisés pour cette application doivent répondre à des exigences strictes au niveau de leurs propriétés mécaniques, de bio-corrosion, de bio-compatibilité et de radio-opacité.

Outre les polymères de la famille des acides lactiques, les matériaux qui suscitent de l'intérêt sont le magnésium, le fer et le zinc. La vitesse de corrosion du magnésium est trop grande, contrairement à celle du fer qui doit être améliorée. Le zinc, par contre, possède une vitesse de corrosion intermédiaire mais des propriétés mécaniques inadaptées. Différentes recherches ont été menées afin d'optimiser ces matériaux au sujet de leur microstructure, des procédés de mise en forme et de l'ajout d'éléments d'alliages.

Plus particulièrement, l'ajout du manganèse comme élément d'alliage au fer pur est d'un grand intérêt. En effet, à certaines compositions, une grande résistance mécanique, combinée à une haute ductilité, est obtenue, suite à la stabilisation de l'effet TWIP. Cependant, la vitesse de corrosion des alliages Fe-Mn est toujours inférieure à ce qui est requis pour l'application des stents bio-résorbables.

L'hypothèse de l'ajout du zinc comme élément d'alliage pour réduire le potentiel de corrosion du système Fe-Mn a été émise par *Laurine Choisez* lors de la réalisation de son mémoire. Lors de ses expériences, elle a inverstigé certaines parties du diagramme ternaire de ce système très peu connu, afin de trouver des compositions à structure cristallines CFC avec de bonnes propriétés mécaniques. De plus, une mise en oeuvre d'un alliage Fe-Mn-Zn par métallurgie des poudres a été réalisée.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les expériences menées dans ce travail. Par métallurgie des poudre combinée au procédé de frittage flash, des alliages Fe-Mn-Zn denses et homogène ont pu être mis en forme et étudiés dans l'optique de l'application des matériaux bio-résorbables.

Chapitre 3

Matériaux et méthodes

Ce chapitre présente le détail des différentes étapes de la fabrication par frittage des alliages du système Fe-Mn-Zn investigés, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. L'explication des compositions choisies, le Fe20Mn12Zn et le Fe25Mn5Zn est explicitée. Toutes les compositions sont données en pourcentages massiques, sauf précision contraire.

La mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn s'est déroulée en plusieurs étapes. Tout d'abord, les poudres ont été préparées, analysées, pesées et mélangées. Les mélanges de poudre obtenus ont été compressés, donnant des échantillons compacts qui ont été mis en capsule, sous atmosphère d'argon. Ensuite, des traitements thermiques de durées variables ont été effectués afin de les homogénéiser et d'obtenir des pré-alliages. Par la suite, ces pré-alliages ont été broyés et frittés par procédé de frittage flash (SPS). Les alliages obtenues ont été alors analysés, laminés et usinés.

Ce procédé fut réalisé entièrement deux fois, menant à l'obtention de deux séries d'échantillons frittés. Le Tableau 3.1 présente un résumé en décrivant, pour chaque série et chaque composition visée, les traitement thermiques qui ont été effectués et la suite des manipulations pour chacun de ces échantillons. La masse et les dimensions des échantillons frittés obtenus (diamètre, épaisseur) sont également précisés.

Série	Composition	TT	
1	Fe20Mn12Zn	1 min	Caract. microstructure
		5 min	Caract. microstructure
		30 min	Caract. microstructure
		1 heure	Caract. microstructure
		6 heures	Caract. microstructure
		24 heures	Frittage (4.1 g, 20.14 mm x 1.7 mm), caract. struct./corro./méca/
1	Fe25Mn5Zn	1 heure	Caract. microstructure
		6 heures	Caract. microstructure
		24 heures	Frittage (6.2 g, 20.14 mm x 2.6 mm), caract. struct./corro./méca.
2	Fe20Mn12Zn	1 heures	Frittage (19.2 g, 20.16 mm x 7.9 mm), laminage
		24 heures	Frittage (19.2 g, 20.13 mm x 7.9 mm), laminage
2	Fe25Mn5Zn	1 heure	Frittage (19.1 g, 20.18 mm x 7.9 mm), laminage
		24 heures	Frittage (19.2 g, 20.11 mm x 8 mm), laminage

TABLE 3.1: Résumé des échantillons mis en oeuvres : série, composition, traitement thermiques (TT) et manipulations supplémentaires, où caract. est l'abréviation pour caractérisation, corro pour tests de corrosion, méca. pour tests mécaniques. Les propriétés des échantillons obtenus après frittage sont présentés sous la forme (masse, diamètre x épaisseur).

3.1 Mise en oeuvre

3.1.1 Choix des compositions

Le choix de deux compositions s'est basé sur le diagramme proposé par *Laurine Choisez* [36], repris à la Figure 3.1, afin d'obtenir des alliages à structure cristalline cubique face centrée. De plus, il s'agit de compositions qui ont été directement observée dans ses analyses EDX. Le Fe25Mn5Zn a tout d'abord été choisi, étant donné qu'il se rapproche de la composition des acier TWIP Fe-Mn investigués dans la littérature. 5% de zinc est supposé être assez pour avoir un impact sur la corrosion, mais suffisamment peu que pour ne pas trop fragiliser l'alliage. Pour pouvoir observer l'effet du zinc de façon plus marquée, le Fe20Mn12Zn est la deuxième composition retenue.

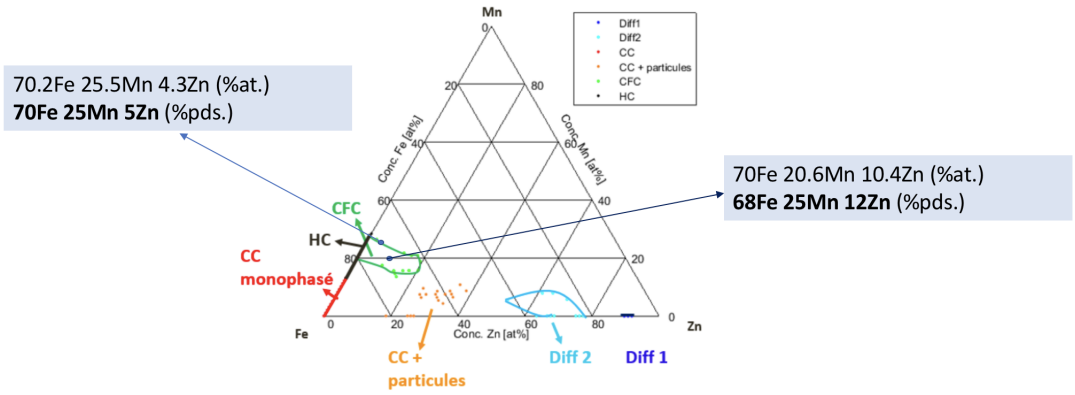

FIGURE 3.1: Diagramme de phase à 700°C élaboré par *Laurine Choisez* [36] à l'aide d'observations sur un multiplet de diffusion. La zone intéressante pour ce travail est la zone cubique face centrée CFC (en vert), et les deux flèches indiquent les composition choisies.

3.1.2 Préparation des poudres

Matières premières Les matières premières utilisées sont des poudres de fer et de zinc, et des copeaux de manganèse électrolytique.

Étant donné que le manganèse a tendance à s'oxyder très rapidement, il est nécessaire de le désoxyder juste avant les étapes suivantes de mise en forme. Cela permet de limiter l'épaisseur de la couche d'oxyde obtenue. Pour cela, les copeaux de manganèse ont été plongés dans une solution d'HCl jusqu'à l'obtention d'une apparence métallique (environs une minute et demie), puis rincés abondamment à l'eau distillée. Le séchage a été effectué rapidement sur papier absorbant avec un sèche-cheveux. La solution a été préparée à l'aide de 250 ml d'HCl 27% dans 250 ml d'eau déminéralisée, avec ajout d'un gramme de méthénamine (HMTA). Ce composé chimique est un excellent inhibateur de corrosion pour les acier dans les solutions acides [42] et est donc utilisé afin de limiter la ré-oxydation du manganèse après son attaque chimique. Une seule attaque est nécessaire pour obtenir des résultats satisfaisants, mais deux attaques ont été réalisées pour la première série d'échantillons suite à un délai d'attente inattendu. Vu cette tendance d'oxydation rapide du manganèse, durant la totalité de ce projet, l'ensemble des échantillons ont été conservés dans des capsules sous atmosphère d'argon ou dans un dessiccateur sous vide.

Les copeaux de manganèse désoxydés ont ensuite été broyés dans un broyeur à anneau préalablement nettoyé à l'éthanol, pendant une durée de cinq minutes. Celui-ci est montré à la Figure

3.2a et fonctionne à l'aide de vibrations qui créent de la friction et des chocs de haute énergie. Pour cela, les échantillons ont été placés à l'intérieur de l'anneau central, comme indiqué par la flèche verte.

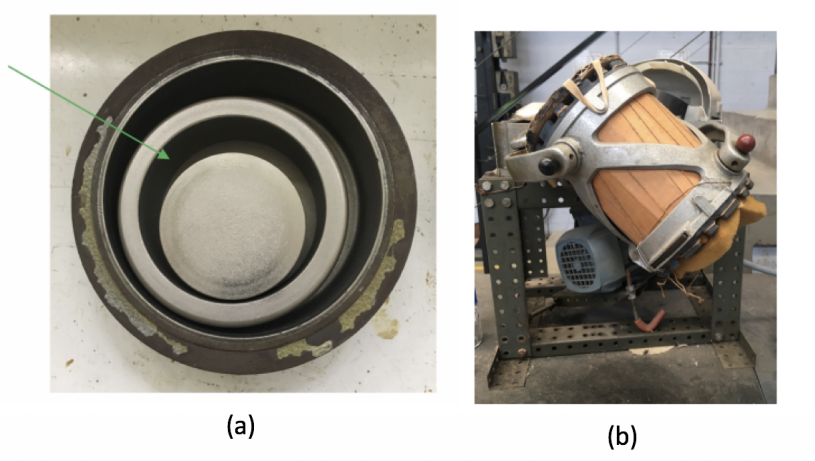

FIGURE 3.2: Préparation du mélange de poudre (a) Broyeur à anneaux, la flèche verte indique le placement de l'échantillon (b) Mélangeur-agitateur Turbula.

La composition des poudres obtenues a été caractérisées à l'aide d'une ICP, dont les résultats sont présents dans le Tableau A.2. La pureté obtenue est de 99.8% pour le manganèse et le fer, et de 99.9% pour le zinc, sans tenir compte de l'oxygène qui n'est pas mesurable via l'ICP. Des analyse granulométriques ont permis d'estimer la taille des particules (voir Fig. 3.3). Les courbes obtenues pour le manganèse broyé pour les deux séries d'échantillon sont similaires. Le diamètre moyen est de 42 μm pour les particules de fer, de 165 μm pour les particules de zinc et de 18 μm pour les particules de manganèse des deux séries

Poudre	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Zn
Mn	0.02	<0.01	0.08	**99.8**	0.15	0.03	<0.01
Fe	0.04	0.04	**99.8**	0.09	0.03	<0.01	<0.01
Zn	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	**99.8**

TABLE 3.2: Composition massique des poudres de fer, zinc et manganèse.

Mélanges de poudres La masse nécessaire de chaque poudres a été ensuite pesée afin d'obtenir la composition voulue. Après, les poudres ont été versées dans le contenant, un pot en verre cylindrique de hauteur 7 cm et de diamètre 3.3 cm. La masse des poudres pesée pour chaque mélange de chaque série est détaillée en Annexe A. Étant donné que la masse des poudre de la série 2 était plus conséquente, deux pots ont été nécessaires par composition afin qu'ils ne soient remplis qu'au maximum à moitié. Puis, 4 billes en acier de diamètre variable, nettoyées préalablement à l'acétone, ont été ajoutées dans chaque pot. Ces pots ont été placés dans un mélangeur-agitateur Turbula pendant deux heures et demie (voir Fig. 3.2b). Un gramme de poudre à été prélevé de chaque mélange final pour les analyses ICP, dont les résultats sont présents en Annexe A et montrent que la composition voulu a été atteinte dans tous les cas. Une quantité similaire des mélanges de la série 1 a également été utilisée pour les analyses SEM, le reste ayant servi a la fabrication des pré-alliages.

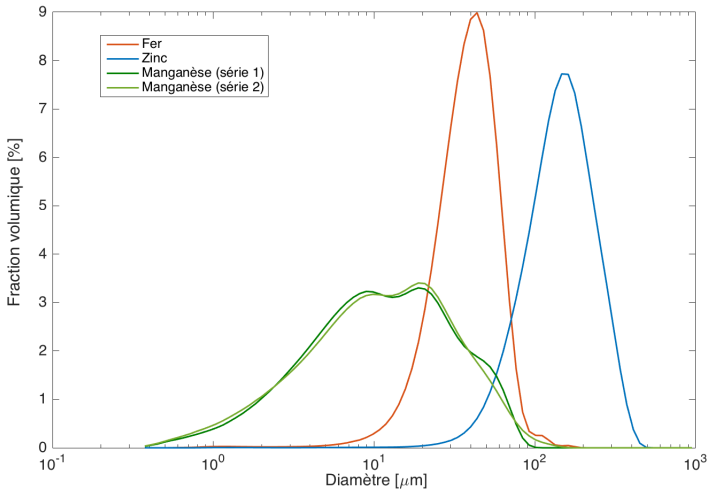

FIGURE 3.3: Granulométrie des poudres de fer, zinc et manganèse.

3.1.3 Fabrication des pré-alliages

Pour mettre en forme les pré-alliages, les poudres ont été tout d'abord compressées avec une presse hydraulique, à une pression de 200 $\frac{kg}{cm^2}$ maintenue pendant deux minutes. La matrice qui a été utilisée est une matrice rectangulaire de taille 24.9 mm x 12.9 mm, ayant permis d'obtenir des échantillons parallélépipèdes rectangles d'épaisseur variable. Un maximum de 13 grammes de poudre a été fixé par échantillon afin de s'assurer qu'ils puissent être placé en capsule. En effet, après compression, les échantillons ont été mis en capsule de verre de 19 mm de diamètre sous mélange d'argon/hydrogène (4% en volume d'hydrogènre) à 700 mbar.

Des traitements thermiques ont été réalisés à 800°C dans un four Carbolite RHF pendant des durées variables, résumées dans le Tableau 3.1, afin d'étudier le mécanisme réactionnel lors de l'homogénéisation des pré-alliages. Cette température a été choisie afin d'être assez haute pour accélérer la diffusion tout en étant inférieure au point d'évaporation du zinc (907°C), pour éviter des pertes. Un échantillon de Fe25Mn5Zn (série 1) en capsule après traitement thermique de six heures est montré à la Figure 3.4.

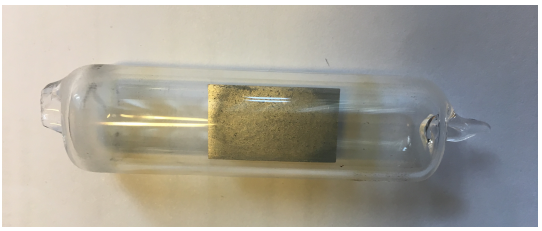

FIGURE 3.4: Échantillon de Fe25Mn5Zn (série 1) en capsule après traitement thermique de six heures à 800°C.

3.1.4 Frittage flash

Les échantillons de la série 1 ayant subit un traitement thermique de 24 heures et l'ensemble des échantillons de la série 2 ont étés broyés séparément pendant quatre minutes dans le broyeur a anneau afin d'être mis en forme par frittage flash. L'aspect des poudres obtenu peut être observé à la Figure 3.5. Il a pu être noté que la taille des poudres de la série 2 des échantillons ayant subit un traitement thermique de 24 heures apparait plus grosse que celle des échantillons ayant subit un traitement thermique de 1 heure. Cependant, une analyse granulométrique n'a pas été réalisée.

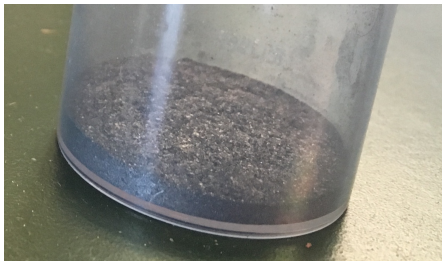

FIGURE 3.5: Poudre d'un échantillon de la série 2 de Fe25Mn5Zn après traitement thermique de 24 heures et broyage.

Procédé Le procédé de frittage flash, ou "spark plasma sintering" (SPS), combine haute pression et haute température. Il ne s'effectue pas avec une résistance thermique, comme dans le cas des presses à chaud, mais avec une série d'impulsions de courant électrique de forte intensité qui traversent le moule dans lequel est placé la poudre. Un schéma du dispositif est présent à la figure 3.6a. L'échantillon, placé dans un moule conducteur enter deux pistons, est fritté dans une chambre sous vide. L'avantage de cette technique est qu'elle limite les gradients de température au niveau macroscopique et microscopique (la chaleur est transmise aux points de contact entre les particules). De plus, la vitesse de frittage est nettement supérieure aux procédés de frittage traditionnels, ce qui permet l'obtention de matériaux homogènes de faible taille de grains, augmentant les propriétés. En outre, ce procédé est efficace sur un grand nombre de matériaux. [43] [44]

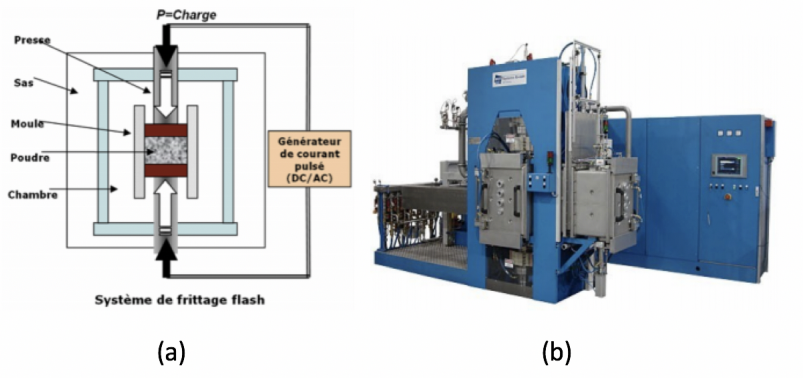

FIGURE 3.6: Procédé de frittage flash (a) schéma du dispositif (b) équipement de type HPD [45].

Les essais de frittages ont été réalisés par *Jean-Pierre Erauw*, au centre de recherche BCRC à Mons. L'équipement utilisé, la machine HPD10 de FCT Systeme GmbH, peut être vue a la Figure 3.6b. Les échantillons ont été placés dans une matrice avec une feuille de graphite (Papyex d'épaisseur 0.35 mm) utilisée afin de faciliter le démoulage. Tout d'abord, les poudres ont été compactées sous

20 MPa afin de faciliter la mise en place des essais de frittage. Ensuite, une charge de 35 MPa a été appliquées, atteinte en deux minutes et maintenue jusqu'à la fin du plateau de température. Pour atteindre la température de 800°C, la vitesse de chauffe de 250°C/min a été programmée à partir de 450°C jusque 700°C puis a été diminuée à 50°C/min. Une fois atteinte, la température de 800°C a été maintenue pendant 15 minutes. Ensuite, la pression a été diminuée progressivement et les échantillons ont été naturellement refroidis. Les tests ont été réalisés sous flux d'argon. Durant les essais, la température a été mesurée à l'aide d'un pyromètre et le déplacement relatif des pistons par rapport à leur position initiale a été enregistré. Ces conditions ont été identiques pour tous les échantillons. Les graphes résultants sont présents en Annexe B. Il peut y être observé que les poudres se comportent globalement de manière similaire.

Échantillons obtenus Les échantillons obtenus présentent un aspect métallique et sont de forme cylindrique dont les dimensions peuvent être trouvées dans le Tableau 3.1. L'épaisseur varie en fonction de la quantité de poudre utilisée pour le frittage. Les échantillons de la série 1 ont été découpés à l'aide d'une microtronçonneuse tel que décrit par la Figure 3.7 afin de réaliser des analyses de microstructure (avant et après traitement thermique), de propriétés de corrosion et de propriétés mécaniques. Celles-ci seront décrites dans la section suivante. Les analyses SEM et d'indentation ont été effectuées sur la tranche des échantillons, à la surface de découpe montrée par la ligne bleue. Les échantillons de la série 2 ont été utilisés pour les tests de laminage.

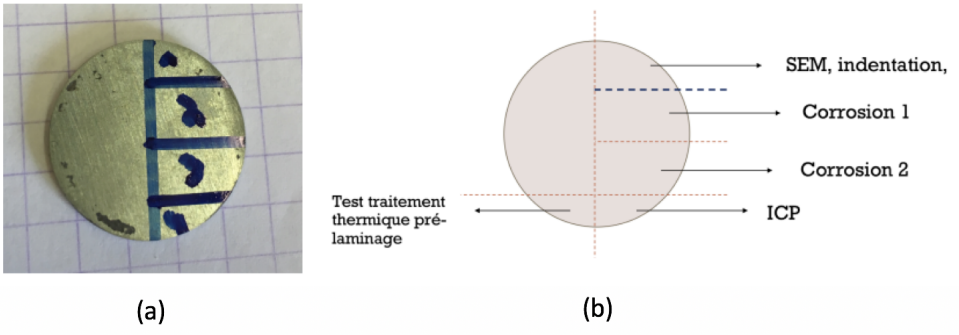

FIGURE 3.7: Découpe des échantillons frittés par SMS de la série 1 (a) Échantillon Fe20Mn12Zn (b) Schéma indiquant les tests réalisés, la ligne bleue montrant la surface utilisée pour les analyses de SEM et d'indentation.

3.1.5 Laminage et usinage

Afin d'obtenir un échantillon de surface requise pour des éventuels tests de traction, les échantillons ont été laminés. Le laminage est un procédé de mise en forme par déformation plastique qui permet de réduire l'épaisseur d'un échantillon en le faisant passer entre deux cylindres tournant dans des sens contraires. Ce procédé peut être réalisé à chaud ou à froid. Le laminage à chaud a été choisi afin d'obtenir facilement de plus grands taux de réduction, avec un laminoir à chaud Mann montrée à la Figure 3.8a.

Étant donné les trop faibles dimensions des échantillons pour être laminés directement, l'utilisation d'inserts a été requise. Ceux-ci ont été réalisés en acier CK45, dont la composition est présente en Annexe C. Deux morceaux rectangulaires de dimensions 25 mm x 150 mm x 40 mm on été découpés et deux trous de la dimension exacte des échantillons ont été forés dans chacun d'entre-eux, comme montré à la Figure 3.8b. Du nitrure de bore a été ajouté dans les trous avant

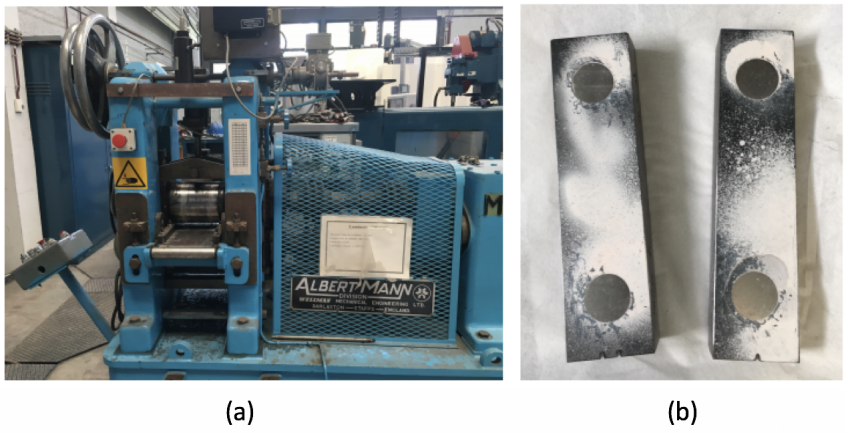

FIGURE 3.8: Procédé de laminage (a) Laminoir à chaud Mann (b) Insert en acier CK45 avec échantillons.

d'y placer les échantillons pour faciliter la séparation échantillon/acier après laminage.

Pour choisir la température de laminage, un test de traitement thermique sur un morceau de chaque échantillon fritté de la série 1 a été réalisé à une température de 1000°C pendant 30 minutes. Une analyse ICP et des profils de composition EDX ont permis d'établir que la perte en zinc était négligeable. La température de laminage a alors été fixée à 1000°C. Le laminage s'est déroulé en plusieurs passes afin d'obtenir des échantillons d'épaisseur 1.5 mm. Durant un premier test sur l'insert contenant les échantillons de la série 1 qui avaient subit un traitement thermique de 24 heure avant le frittage SPS, l'épaisseur de l'insert a été diminuée de 25 mm à 15 mm, puis à 9 mm. Cependant, la surface apparente de l'échantillon n'étant pas suffisante pour y usiner une éprouvette de traction, une quatrième passe a été ajoutée pour la réduire à 3.5 mm. Pour l'autre insert, trois passes ont été réalisées réduisant l'épaisseur de 25 mm à 15 mm puis directement à 3.5 mm.

La Figure 3.9 montre les échantillons obtenus. L'insert recouvre partiellement l'échantillon, dû aux propriétés de laminage différentes des deux matériaux et à la forme initiale de l'échantillon. De plus, l'épaisseur des échantillons n'est pas constante. Le Tableau 3.3 résume les épaisseurs obtenues après laminage.

FIGURE 3.9: Échantillons Fe25Mn5Zn et Fe20Mn12Zn ayant subit un traitement thermique de 24 heures puis un frittage SPS (série 1) après laminage à chaud.

Afin d'identifier les plans des échantillons laminés, les conventions indiquées à la Figure 3.10 seront adoptées dans la suite de ce travail, où RD est la direction de laminage, ND la direction normale et TD la direction transverse.

Echantillon	$e_{insert,initial}$ [mm]	$e_{insert,final}$[mm]	$e_{éch,initial}$ [mm]	$e_{éch,final}$ [mm]
Fe20Mn12Zn-1heure	25	3.6-3.7	7.9	1.3-1.8
Fe20Mn12Zn-24heures	25	3.2-3.5	7.9	1.3-1.6
Fe25Mn5Zn-1heure	25	3.6-3.7	7.9	1.4-1.8
Fe25Mn5Zn-24heures	25	3.2-3.5	8	1.4-1.9

TABLE 3.3: Epaisseurs des inserts et des échantillons frittés de la série 1 avant et après laminage.

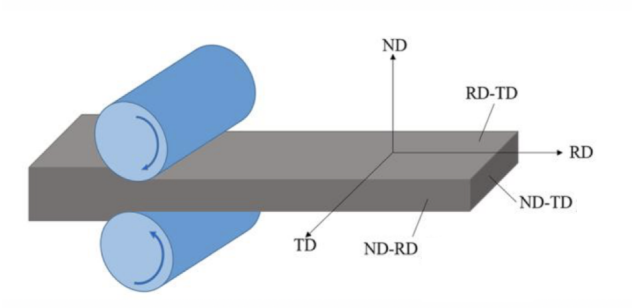

FIGURE 3.10: Convention utilisées pour définir les plans d'un échantillon laminé, RD est la direction de laminage, ND la direction normale et TD la direction transverse [46]

FIGURE 3.11: Eprouvette de traction usinée dans un échantillon de Fe20Mn12Zn ayant subit un traitement thermique de 24 heures puis un frittage SPS (série 1) et un laminage à chaud.

Après laminage, les échantillons ont été usinés en éprouvettes de traction de longueur 70 cm par électroérosion (voir Fig. 3.11. Afin de s'assurer que les échantillons sont bien recristallisés, des tests de traitement thermique de 15 minutes et d'une heure à 1000°C on été réalisés, et la microstructure des échantillons obtenus a été analysées avec SEM, EDX, DRX et EBSD. Cependant, un procédé efficace pour unifier précisément l'épaisseur des échantillon devant être mis en place, les test de traction n'ont pas été réalisés.

3.2 Méthodes de caractérisation

Cette section décrit les différentes techniques de caractérisation utilisées, avec leur intérêt et les paramètres employés.

3.2.1 Granulométrie

La taille des poudres de la matière initiale a été caractérisée à l'aide d'un compteur Coulteur LS100Q de la marque Analis. Afin de compter les particules et de mesurer leur taille, cette technique de granulométrie laser utilise les hypothèses de Fraunhofer qui considèrent les particules comme sphériques, opaques et diffractant toutes la lumière avec la même intensité. La taille des poudres ayant un impact important sur le frittage, dont les porosités et les propriétés des matériaux résultant, obtenir les courbe de fraction volumique de poudres est important.

Pour chaque échantillons, deux tests ont été faits avec chaque fois deux mesures avant, une mesure pendant et deux mesures après ultrason. L'objectif des ultrasons est de retirer les agglomérats. A chaque étape, les capillaires furent rincés et remplis d'isopropanol (environs 200-250 mL).

3.2.2 Spectrométrie de masse à plasma induit ICP

La spectrométrie de masse à plasma induit permet de quantifier les éléments constituitifs d'un matériau. Elle ne permet néanmoins pas de mesurer les halogènes et les éléments H, C, O et N. Pour effectuer les mesures, l'échantillon est tout d'abord mis en solution. Ensuite, il est vaporisé dans un plasma induit d'argon à très haute température. Les substance sont alors atomisées, thermiquement excitées et ionisées. Puis, elles sont détectées et quantifiées, soit à l'aide de la lumière émise par les ions excités, soit à l'aide de la séparation des ions via leur rapport masse sur charge. [47]

L'ICP a été utilisée afin de vérifier la composition des poudres, mesurer le contenu des solution des tests d'immersion (voir Sect. 2.4) ainsi que pour estimer les pertes en zinc lors des étapes de frittage, de laminage et de traitements thermiques. L'amplitude d'erreur due à la préparation des échantillons et à l'analyse est de maximum 3%. Donc, les très faibles pertes en zinc n'ont pas été précisément quantifiées. Il a été considéré que les échantillons avaient la composition voulue dans des cas ou des faibles différences étaient apparentes, car il n'était pas possible de déterminer si l'origine de ces différences était due à la technique de mesure où à des écarts au sein de l'échantillon.

3.2.3 Microscope électronique à balayage - SEM

Le microscope électronique a balayage utilise un faisceau concentré d'électrons de haute énergie produit par un filament chauffé, accéléré sur la surface de l'échantillon dans une chambre sous vide afin de générer des signaux. Différents détecteurs permettent d'analyser ces signaux et d'obtenir des informations sur l'échantillon. Les électrons secondaires sont captés par le détecteur Se2 et permettent de caractériser la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés, détectés avec le capteur AsB, mettent en évidence le contraste chimique. Dès lors, les images obtenus à l'aide de ce détecteur montrent des zones plus claires là où il y a des atomes plus lourds. La poire d'interaction, montrée à la Figure 3.12, schématise la provenance des signaux analysés. La profondeur de la zone des électrons secondaires est de l'ordre de 5-10 nm, celles des électrons rétrodiffusés de l'ordre de 0.1-0.5 μm et celle des rayons X de l'ordre d'un μm. [48]

Le microscope électronique a été utilisé pour caractériser la microstructure des poudres, des échantillons après traitement thermique, après frittages et après laminage. Les paramètres qui ont

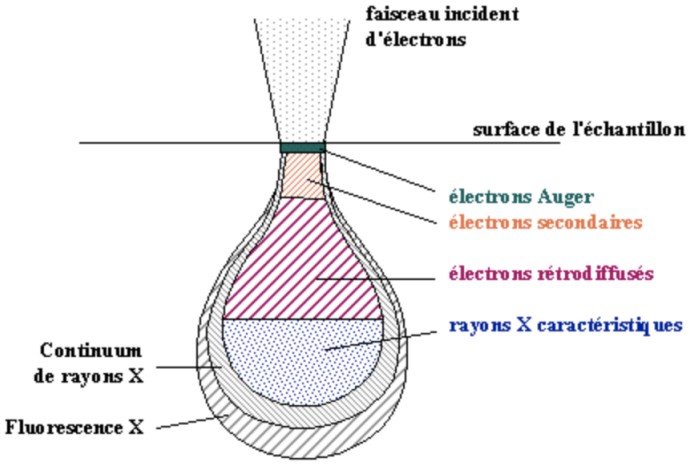

FIGURE 3.12: Poire d'interaction du microscope électronique à balayage [49].

utilisés sont un distance entre l'échantillon et le faisceau de 6 mm et une tension d'accélération de 15V. La taille d'ouverture du diaphragme a été fixée à 30 μm pour le détecteur Se2 et à 60 μm pour le détecteur AsB. La préparation des échantillons s'est déroulée selon les étapes décrites après, à l'exception des mélanges de poudres qui ont été enrobés à froid et seulement pré-polis.

- Pré-polissage au papier SiC 320, 800 et 1200.
- Polissage avec disque diamanté acier dur 6 μm pendant 6 minutes puis avec disque diamanté acier dur 1 μm pendant 5 minutes.
- Pour les échantillons ayant été laminés, ainsi que ceux analysés via EBSD (voir Sect. 3.2.5), une étape d'attaque chimique à OP-S de 15 minutes a été ajoutée afin de pouvoir observer les grains.
- Étant donné que les échantillons étaient très difficile à sécher, ils ont été placés dans une étuve Binder à 100° pendant deux heures et dans un dessiccateur sous vide pendant une nuit avant toute analyse.

3.2.4 Spectroscopie à rayons X - EDX

La spectroscopie a rayon X, couplée au SEM, permet d'analyser les rayons X générés à la surface d'un échantillon bombardé par des électrons afin d'obtenir des informations quantitatives sur sa composition. L'énergie des photons libérés est caractéristique de l'élément, et le comptage des coups permet l'estimation de sa composition. Cependant, la quantification n'est pas précise pour les atomes légers tels que l'oxygène ou le carbone.

Les paramètres qui ont été utilisés sont les mêmes que pour la prise des images SEM. L'EDX a permis de réaliser des carte et des profils de composition afin d'étudier la mise en forme des pré-alliages. Des analyses ont été également réalisées pour déterminer les pertes de zinc après frittage et laminage, ainsi que la composition des inclusions observées dans les échantillons. Un temps d'attente de 10 minutes pour les profils et de 30 minutes pour les cartes a été respecté.

3.2.5 Difraction d'électrons rétrodiffusés - EBSD

L'EBSD est une technique d'analyse qui, couplée au SEM, permet de caractériser les phases, les grains et leur orientation cristalline d'un matériau cristallin. Le faisceau d'électrons accélé-

rés est diffracté par les plan cristallins de l'échantillon et le schéma de diffraction est comparé avec des bases de données. Dès lors, les phases doivent être connues afin d'utiliser cette technique. [50]

L'EBSD a été utilisé afin de déterminer l'emplacement des phases obtenue par DRX (voir Sect. 3.2.6) impliquées dans la formation des pré-alliages. Ensuite, cette technique a permis de caractériser la microstructure des échantillons laminés. Lors du traitement des résultats, une tolérance de 15° a été choisie comme angle de désorientation pour la distinction des grains. La réduction des bruits a été fixée selon un nombre de voisins de 6.

3.2.6 Diffraction de rayons X - DRX

La diffraction des rayons X permet d'obtenir les phases présentes dans des matériaux cristallins. Des rayons X sont envoyés sur le cristal, et sont diffractés dans des directions caractéristiques de la longueur d'onde des rayons incident et de l'orientation du réseau cristallin. Un détecteur collecte les photons avec leur angle de diffraction. Les pics obtenus permettent de déduire la structure cristalline.

La technique a permis d'étudier les phases présentes lors de la formation du pré-alliage, ainsi que celles après frittage et laminage. La source des rayons X qui a été utilisée est une source cobalt (rayons incidents de longueur d'onde 1.7897*10^{-10} m). Les échantillons ont été analysés tous les 0.02 ° pendant 10 secondes sur une plage de 2θ allant de 20 ° à 120 °.

3.2.7 Mesure de densité

Afin de mesurer la densité des échantillons après traitements thermiques et après frittage SPS, deux méthodes ont été utilisées : l'analyse d'images binarisées provenant des caractérisations SEM avec le logiciel *ImageJ*, ainsi que la méthode d'Archimède, qui est explicitée dans le paragraphe suivant.

La méthode d'Archimède est une méthode de pesée en trois étapes. Tout d'abord, l'échantillon est pesé sec. Ensuite, l'échantillon est pesé en étant immergé dans un liquide dont la densité est connue. Pour cela, l'échantillon doit être placé sous vide pendant quelques minutes afin d'imprégner les pores. Après immersion, l'échantillon est retiré, essuyé pour enlever les gouttes présentes à sa surface et pesé rapidement à nouveau. La densité apparente ρ_{app}, qui est la densité qui tient compte du volume des pores et donc sous-estime la densité réelle d'un alliage totalement dense, est alors obtenue à l'aide de l'Equation 3.1, où V_{app} est le volume de l'échantillon obtenu à l'aide de la mesure de ses dimensions. La densité squelettique ρ_{squel}, qui est le rapport entre la masse de l'échantillon et le volume sans tenir compte des pores, est calculée à l'aide de l'Equation 3.2. Il est également possible de calculer le pourcentage de porosités ouvertes V_{ouvert}, avec l'Equation 3.3. Toutes les pesées ont été réalisées avec une balance de précise à 10^{-4} grammes et les valeurs obtenus ont été moyennées sur trois pesées.

$$\rho_{\text{app}} = \frac{\text{M}_{\text{sec}}}{\text{V}_{\text{app}}} \tag{3.1}$$

$$\rho_{\text{squel}} = \frac{\text{M}_{\text{sec}} * \rho_{\text{liq}}}{\text{M}_{\text{mouillé}} - \text{M}_{\text{immergé}}} \tag{3.2}$$

$$\text{V}_{\text{ouvert}} = \frac{(\text{M}_{\text{mouillé}} - \text{M}_{\text{sec}}) * 100}{\rho_{\text{liq}} * \text{V}_{\text{app}}} \tag{3.3}$$

3.2.8 Test d'immersion

Afin d'estimer les propriétés de corrosion des échantillons frittés (série 1), des tests d'immersion ont été faits. Comme expliqué à la section 2.4, durant un test d'immersion, l'échantillon est placé dans une solution corrosive pendant un temps déterminé. Puis, la quantité de matière dégradée est estimée et les produits de corrosion sont analysés. Cette méthode de test, facilement reproductible, permet une première sélection de matériaux pour une application spécifique.

La solution qui a été utilisée est la solution SBF, qui reproduit la composition ionique du corps humain mais ne contient pas de particules plus large comme les protéines. Ses éléments constituants, en grammes ajoutés par litre d'eau, sont détaillés dans le Tableau 3.4. La durée des tests a été d'une semaine. Les tests ont été menés selon le standard ASTM G 31-72, qui présente des recommandation de volume de solution à utiliser en fonction de la surface de l'échantillon de 20ml/cm^3 ou de 40ml/cm^2. Un volume de 50 ml a donc été choisi. En outre, la température a été maintenue à 37°C et le pH à 7.3-7.4 afin de simuler les conditions physiologiques.

	[g/L]		[g/L]		[g/L]
Mg Chloride	0.2033	Dibasic Na Phosphate	0.1420	Na Acétate	0.9526
Na Chloride	6.0193	Na Sulfate	0.0710	Na Bicarbonate	2.6043
K Chloride	0.2982	Ca Chloride	0.3676	Na Citrate	0.0970

Table 3.4: Elements constituants de la solution SBF utilisée pour les tests d'immersion.

Deux échantillons ont été découpés à la microtronçonneuse dans les échantillons frittés, comme montré à la Figure 3.9b, afin d'obtenir une surface totale proche de 1.5 cm^2. Des trous ont été fait afin de pouvoir suspendre les échantillons avec du fil dans la solution. Ensuite, ils ont été pré-polis aux papiers SiC 300, 800 et 1200 puis pesés. Deux types d'essais d'immersion ont été réalisés. Le Tableau 3.5 résumé les pH mesurés au début et à la fin des test d'immersion, ainsi que la surface totale des échantillons utilisés.

— *(rotor, HEPES)* : Les échantillons ont été attachés dans un contenant selon la configuration montrée à la Figure 3.13. De l'HEPES à une concentration de 50mL/L a été ajouté comme composé organique tampon afin de stabiliser le pH. De plus, le pH initial de la solution n'étant pas adéquat, 69 gouttes d'HCl ont été ajoutées. Après avoir versé la solution dans les pots, les échantillons ont été placé dans une étuve Binder à 40°C avec un rotor de mouvement rotatif 20 rpm.

— *(statique, CO_2)* : Pour les seconds tests, les contenants ont été placés dans un incubateur à CO_2 Binder et sont restés statique. Celui-ci permet un contrôle de l'humidité et du pourcentage de CO_2 dans l'atmosphère, afin de reproduire au mieux les mécanismes de régulation de l'équilibre acido-basique qui existent dans le corps humain.

échantillon	conditions	surface [mm^2]	pH initial	pH final
Fe20Mn12Zn	(rotor, HEPES)	131	7.41 à 30.9°C	7.50 à 34.3°C
Fe25Mn5Zn	(rotor, HEPES)	139	7.41 à 30.9 °C	7.49 à 34.1°C
Fe20Mn12Zn	(statique, CO_2)	160	7.45 à 26.8°C	7.41 à 31.2°C
Fe25Mn5Zn	(statique, CO_2)	149	7.45 à 26.8°C	7.40 à 32.1°C

Table 3.5: Surface totale et valeurs de pH mesurées avant et après les tests d'immersion sur les échantillons frittés de la série 1.

Après les tests de corrosion, les échantillons ont été rincés à l'éthanol et pesés. Puis, des ICP ont

FIGURE 3.13: Configuration des test d'immersion réalisés dans les conditions (rotor, HEPES).

été réalisées sur les solutions ainsi que sur les résidus (fil, plastique, pot). Les vitesses de corrosion du fer, du manganèse et du zinc ont été calculées selon l'Équation 3.4, où "m" est la masse de l'élément contenue dans la solution et sur les résidus [mg], "A" l'aire totale de l'échantillon [cm^2] et t le temps total de l'expérience [jour]. De plus, les produits de corrosion ont été analysés avec des mesures SEM et XPS.

$$\text{vitesse} = \frac{m}{A * t} \tag{3.4}$$

3.2.9 Spectroscopie de photoélectrons XPS

La spectroscopie de photoélectrons XPS est une technique qui permet d'obtenir la composition d'une surface à une profondeur de maximum 10 nm. Elle permet d'analyser une large gamme de matières et d'obtenir des valeurs quantitatives. Elle a été utilisée afin de caractériser les produits de corrosion des échantillons frittés de la série 1 ayant subi un test d'immersion.

Durant cette analyse, l'échantillon est bombardé avec des photons très énergétiques. Cela entraine l'émission d'électrons ionisés par effet photoélectrique à la surface. L'énergie cinétique de ces électrons est ensuite mesurée et un bilan énergétique est réalisé selon l'Equation 3.5, où E_k est l'énergie cinétique mesurée, $h\nu$ est l'énergie des photons envoyés qui est de 1486 eV, E_b est l'énergie de liaison caractéristique de l'élément et W est le travail de sortie. L'image de la Figure 3.14 schématise le bilan énergétique. [51]

$$E_k = h\nu - E_b - W \tag{3.5}$$

La machine qui a été utilisée est un spectromètre SSX 100/206 (Surface Science Instruments) équipée d'une source Al RX micro-focalisée et monochromatisée. Le test ainsi que le traitement des résultats ont été réalisés par *Pierre Eloy*, et les paramètres qu'il a utilisés sont décrits dans le paragraphe suivant.

Après test d'immersion, les échantillons conservés dans une dessiccateur sous vide ont été fixés avec un autocollant double-face sur un porte-échantillon en céramique. Les test ont été effectués sous une pression de 10^{-6} Pa. L'angle entre la normale à la surface et l'axe de la lentille d'entrée de

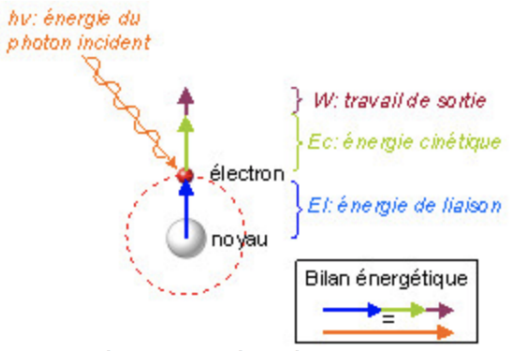

FIGURE 3.14: Représentation du bilan énergétique lors de la spectroscopie de photoélectrons [51].

l'analyseur a été de 55 °. La zone qui a été analysée pour chaque échantillon a été d'environ 1.4 mm^2 et l'énergie de passage a été fixée à 150 eV. Un canon à électron réglé à 8 eV et une grille de nickel placée 3 mm au-dessus de la surface de l'échantillon ont été utilisés pour stabiliser la charge. Le traitement des données a été réalisé avec le programme CasaXPS (Casa Software Ltd, UK).

3.2.10 Simulations de diffusion

Afin d'aider à la compréhension du chemin réactionnel de la formation des pré-alliages, des simulations de diffusion ont été réalisées avec le logiciel *DICTRA*. Celui-ci permet de simuler des transformations controllées par la diffusion dans des alliages à plusieurs composants. Cependant, il est limité par les géométries possibles, dans une seule direction, ainsi que les bases de données disponibles. En effet, les phases utilisées doivent être caractérisées cinétiquement et thermodynamiquement dans les bases de données, et les résultats sont dépendants de la véracité des données s'y trouvant. Dès lors, les simulations ont été utilisées afin d'obtenir des ordres de grandeur, et le système a été grandement simplifié. [52]

Des géométries linéaires en une dimension avec interface ont été considérées. La base de donnée thermodynamique choisie a été *ssol4* et la base de donnée cinétique a été *mob2*. Le choix des longueurs caractéristiques utilisées s'est basé sur la composition des échantillons Fe25Mn5Zn et sur l'Équation 3.6. Un schéma à la Figure 3.15 illuste la géométrie dans le cas d'un exemple de simulation du zinc liquide dans le manganèse de structure cristalline BCC.

$$\frac{V_{élément}}{V_{tot}} = \frac{R^3_{élément}}{R^3_{tot}} \tag{3.6}$$

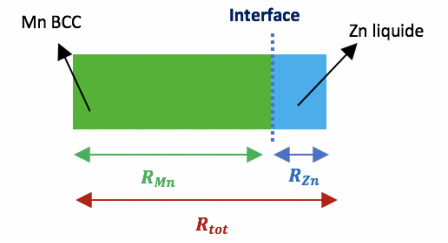

FIGURE 3.15: Exemple de géométrie utilisée pour les simulations de diffusion avec le logiciel *DICTRA* : diffusion du zinc liquide dans le manganèse de structure cristalline BCC.

3.2.11 Microindentation

La dureté d'un matériau correspond à la résistance du matériau à la déformation permanente lors de la pénétration d'un autre corps plus dur. En fonction de la pointe de pénétration utilisée, différentes échelles de dureté existent. L'essai de microindentation a été utilisée sur les échantillons frittés de la série 1 afin de comparer ses propriétés de dureté avec un acier TWIP. La dureté de Vickers a été choisie et utilise une pointe en diamand pyramidale dont les face opposées forment un angle de 136°. [53]

La machine de dureté de haute précision utilisée, de marque Zwick/Roel calcule automatique les valeurs de dureté de Vickers. Néanmoins, la formule est indiquée à l'Equation 3.7, où HV est l'unité de dureté, F est la force appliquée en newton, A est l'aire de l'indent, d est la moyenne des diagonales de l'indent en mm, mesurées visuellement. De plus, lors des essais, le matériau environnant l'insert est également déformé et modifie ses propriétés. Dès lors, un espacement de minimum trois largeurs de la diagonale de l'indent est nécessaire entre les indents pour les aciers. [54]

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{0.189 * F}{d^2} \tag{3.7}$$

3.2.12 Nanoindentation et "nanoscratch

Les propriétés mécaniques des échantillons frittés de la série 1 ont été également investigées à l'aide de tests de nanoindentation et de "nanoscratch". Les considérations reprises dans cette section proviennent du résumé réalisée par *Audrey Favache* du livre "Nanoindentation" de A.C. Fischer-Cripps [55].

La nanoindentation est un test de dureté à faible profondeur (< 50 nm) et force (<1mN), comparé à la microdureté dont les forces employées sont supérieures à 2 newton. Durant la nanoindentation, les courbes de l'évolution de la pression appliquée avec la profondeur sont enregistrées. Comme schématisé à la Figure 3.16, ces courbes sont caractéristiques des propriétés du matériau utilisé.

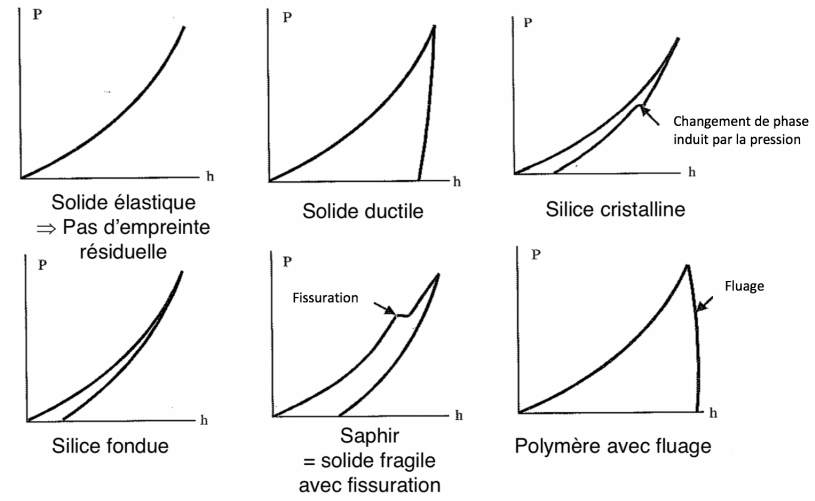

FIGURE 3.16: Courbes de nanoindentation obtenues pour différents types de matériaux, avec P la force appliquée [N] et h la profondeur [nm].

Comme pour la nanoindentation, la dureté peut être calculée avec le ratio de la charge appliquée

et de l'aire projetée. Cependant, l'aire n'est plus mesurée visuellement mais bien à partir de la mesure du déplacement de la pointe. En pratique, l'Equation 3.8 donne la fonction d'aire qui doit être calibrée à partir de mesures dans un matériau de référence, avec h_c la déflection déduite de la mesure du déplacement de la pointe (voir Fig. 3.17b).

$$A(h_c) = a_0 h_c^2 + a_1 h_c + a_2 h_C^{\frac{1}{2}} + a_4 h_C^{\frac{1}{4}} + ... \tag{3.8}$$

$$E_r = \frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{\beta 2 (A(h_{max}))^{\frac{1}{2}}} \frac{dP}{dh} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \tag{3.9}$$

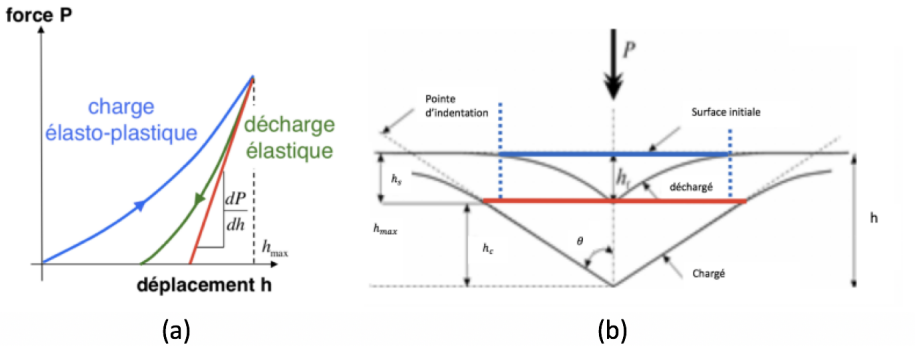

FIGURE 3.17: Nanoindentation (a) Schéma de la courbe de la charge en fonction du déplacement (b) Section transversale de l'indent.

A l'aide la pente lors de la décharge (voir Fig. 3.17a, le module d'élasticité réduit peut être calculé avec l'Equation 3.9. Il s'agit d'un module réduit qui combine celui du matériau et de la pointe. Le coefficient de poisson qui a été utilisé pour les calculs lors des tests sur les échantillons frittés est 0.3.

La plus grande limitation de cette technique d'indentation réside dans la mesure de l'aire. En effet, les calculs considèrent une surface parfaitement plane, une pointe idéale et un matériau plastique tel qu'un léger renfoncement de la matière apparait, selon un phénomène dénommé "sinkin-in". Pour un matériau ductile, le comportement inverse de " pile-up", ou d'accumulation de la matière sera observé. Les différents effets introduisant des erreurs sont montrés à la Figure 3.18.

La nanoindentation a été réalisé avec une pointe de Bercovich en mode de mesure continu de raideur. Les mesures ont été moyennées à des profondeur entre 500 et 800 nm.

nanoscratch Le test "nanoscratch" est un test dynamique d'indentation généralement utilisé pour caractérisée les films et les revêtements. Avec une pointe d'indentation, une griffe est tracée dans le matériau avec une force croissante. Trois passages sont réalisés. Tout d'abord, la pointe passe à la surface de l'échantillon pour mesurer la profondeur avant de faire la griffe. Ensuite, la griffe est faite. Enfin, un troisième passage mesure la profondeur résiduelle, c'est à dire en tenant compte du retour élastique. Après le test, l'aspect des griffes est observé avec de la microscopie. Pour ce travail, les matériaux frittés furent griffés avec une pointe sphéro-conique de rayon 5 μm et de cone de 90 ° d'ouverture, sur 250 nm, à une vitesse de 25 μm avec une force évoluant linéairement de 0 à 100 mN.

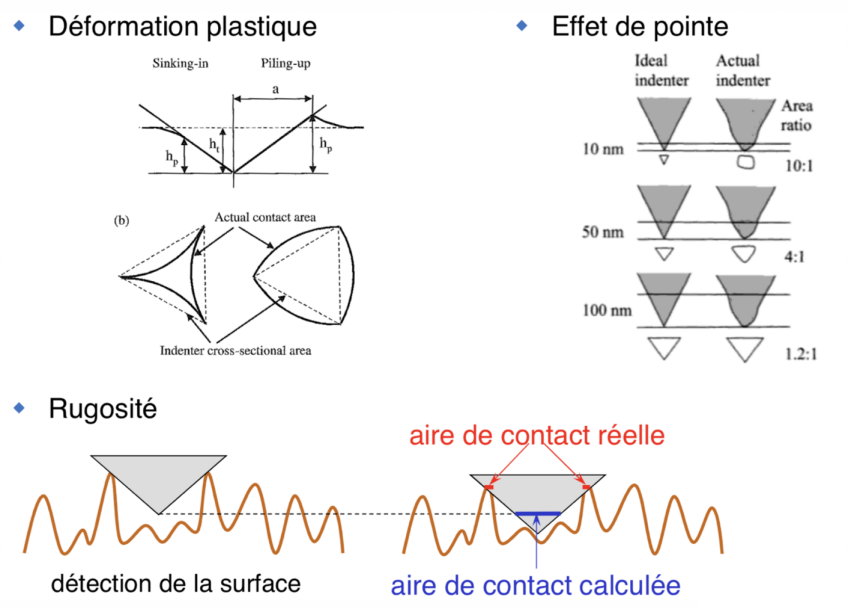

FIGURE 3.18: Description des effets introduisant des erreurs dans le calcul de l'aire lors de la nanoindentation.

Chapitre 4

Résultats

4.1 Formation des préalliages

Comme expliqué dans le chapitre précédent, des pré-alliages de composition Fe25Mn5Zn et Fe20Mn12Zn ont été mis en forme par compression suivie d'un traitement thermique. Afin d'étudier le mécanisme réactionnel, des traitements thermiques de durées variables ont été réalisés, comme résumé dans le Tableau 4.1. Dans cette section, les résultats des analyses concernant le mélange de poudres initial sont présentés, suivi de ceux des échantillons ayant subi les différents traitements thermiques, jusqu'au pré-alliage finalement obtenu. Toutes les compositions sont données en pourcentages massiques, sauf précision contraire.

Composition [% pds.]	T [°C]	Temps
Fe20Mn12Zn	800	1 min, 5 min, 30 min, 1 h, 6 h, 24 h
Fe25Mn5Zn	800	1 h, 6 h, 24 h

TABLE 4.1: Traitements thermiques réalisés afin d'étudier la formation des pré-alliages.

4.1.1 Mélange de poudres initial

Le mélange de poudres avant compression a été caractérisé avec une analyse granulométrique. De plus, à l'aide du logiciel *ImageJ*, la circularité et la rondeur des particules ont pu être estimées. La première, exprimée par l'Equation 4.1, correspond au ratio entre l'aire de la particule et l'aire théorique d'un cercle ayant le même périmètre. La seconde, calculée avec l'Équation 4.2, est le quotient de l'aire de la particule et celle d'un cercle dont le diamètre est égal à l'axe majeur de la particule. Ces deux indices permettent de caractériser la morphologie des poudres en comparaison avec des cercles : plus la forme de la particule est proche d'un cercle, plus les valeurs se rapprochent de 1. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 4.2. Les particules de zinc, en moyenne nettement plus grandes que les autres, présentent une plus grande circularité et rondeur.

$$\text{Circularité} = \frac{4 * \pi * \text{aire}}{\text{périmètre}^2} \tag{4.1}$$

$$\text{Rondeur} = \frac{4 * \text{aire}}{\pi * \text{axe majeur}^2} \tag{4.2}$$

Les mélanges de poudre peuvent être observés à la Figure 4.1 pour le Fe25Mn5Zn et à la Figure 4.2 pour le Fe20Mn12Zn. La forme relativement arrondie des particules peut y être confirmée,

Particule	Circularité [-]	Rondeur [-]	Diamètre moyen [μm]
Fe	0.73	0.69	42
Mn	0.75	0.60	18
Zn	0.79	0.93	165

TABLE 4.2: Caractérisation des particules de poudre du mélange initial.

particulièrement dans le cas du zinc. Concernant l'homogénéité du mélange, les deux compositions ont montré les mêmes tendances. Certaines zones apparaissent homogènes, comme à la Figure 4.1, mais des inhomogénéités sous forme d'agrégats de manganèse sont présentes à certains endroits. Ceux-ci sont mis en évidence par les flèches blanches sur l'image 4.2.

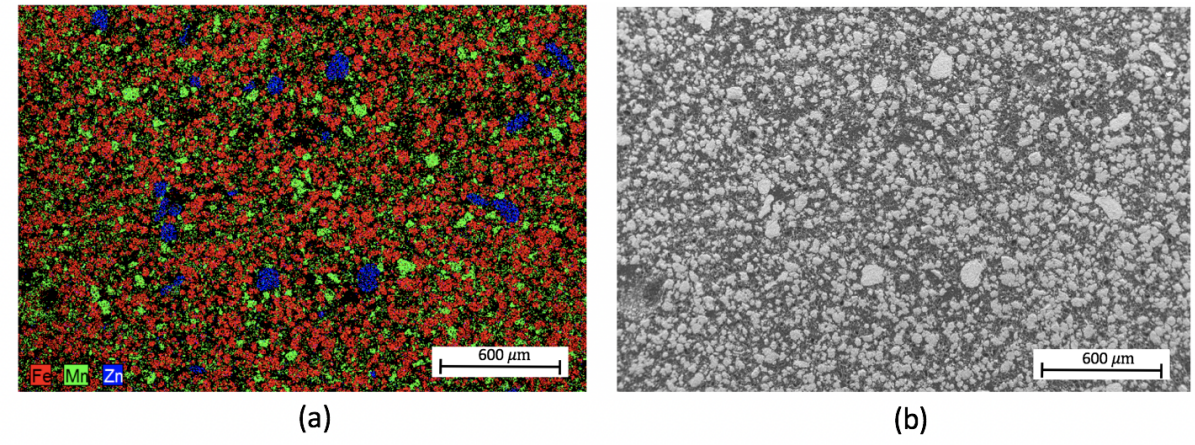

FIGURE 4.1: Observation du mélange de poudre Fe25Mn5Zn avant compression (a) carte EDX (particules de fer en rouge, de manganèse en vert et de zinc en bleu) (b) Image SEM-Se2.

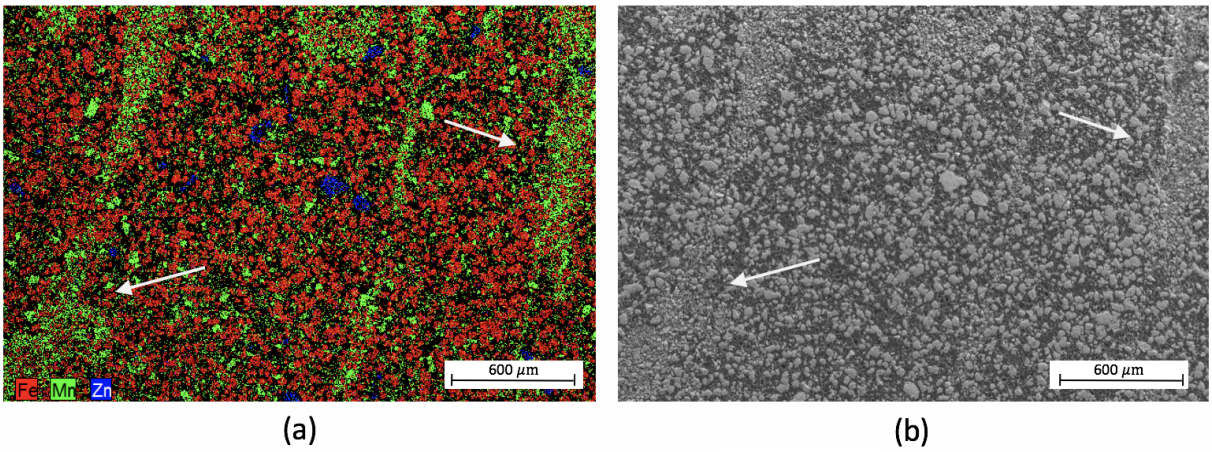

FIGURE 4.2: Observation du mélange de poudre Fe20Mn12Zn avant compression (a) carte EDX (particules de fer en rouge, de manganèse en vert et de zinc en bleu) (b) Image SEM-Se2. Les flèches blanches montrent des agrégats de manganèse.

4.1.2 Traitement thermique - 1 minute

Images SEM Le traitement thermique d'une minute sur une poudre compressée de Fe20Mn12Zn entraine la formation de deux types de porosités, montrées à la Figure 4.3a. Les porosités de type 1, mises en évidence par la flèche bleu claire, sont les zones inter-granulaires de faible taille. Elles se distinguent des porosités de type 2 sphériques et de grande taille qui sont entourées d'une zone blanche sur l'échantillon et désignées par la flèche bleu foncée. Toutes les zones blanches ne semblent pas entourer une porosité de grande taille, mais l'image prise n'est qu'une représentation bi-dimensionnelle d'un échantillon tri-dimensionnel. L'image de la Figure 4.3b permet ensuite d'observer les régions de contact entre les particules. La majorité des particules apparaissent plastiquement déformées avec des jonctions courbées, mais des fissures dues à des particules fragiles peuvent aussi être remarquées.

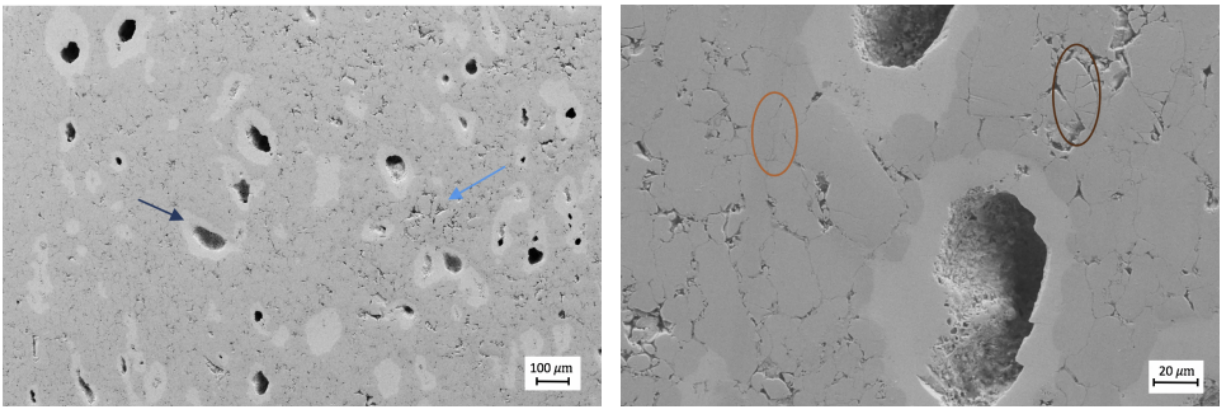

FIGURE 4.3: Images SEM-Se2 des porosités d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. (a) Distinction entre les porosités de type 1 en bleu clair et les porosités de type 2 en bleu foncé. (b) Mise en évidence des contacts entre les particules : le cercle orange montre des déformations plastiques et le cercle brun indique des fissures dans une particule fragile.

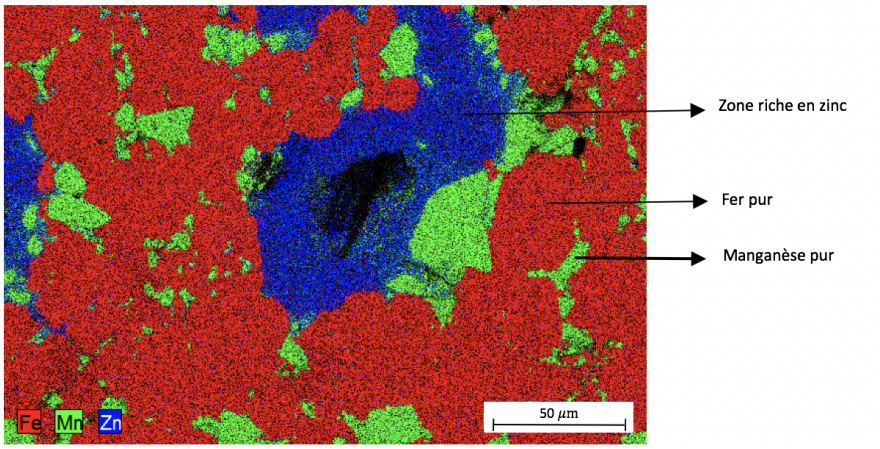

FIGURE 4.4: Carte EDX des compositions de Fe, Mn et Zn d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. Trois régions sont définies : la zone riche en zinc, le fer pur et le manganèse pur.

Analyses EDX Une carte (voir Fig. 4.4) et des mesures EDX permettent de définir trois types de régions principales dans l'échantillon : le fer pur, le manganèse pur et la zone riche en zinc. Cette dernière a une composition qui se stabilise à des valeurs proches de Fe(5-15)Mn(80-90)Zn.

L'évolution de composition à l'interface de la zone riche en zinc est analysée au profil de la Figure 4.5. Le gradient de diffusion du fer dans la zone riche en zinc est observable sur une distance d'environ une dizaine de μm. Par contre, la diffusion du zinc et du manganèse dans le fer pur est presque inexistante.

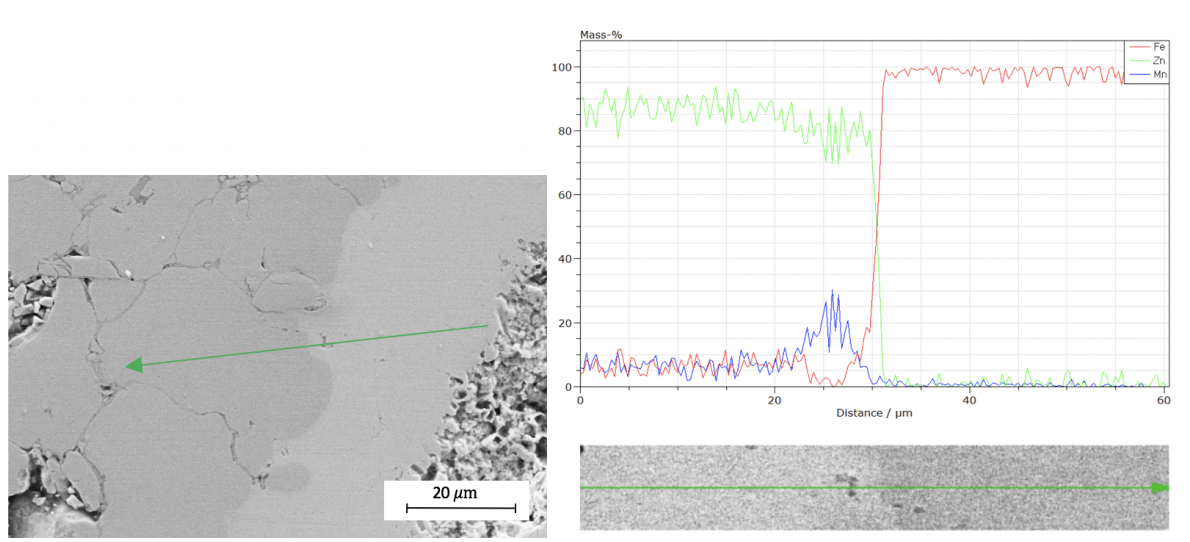

FIGURE 4.5: Profil de concentration de Fe, Mn et Zn à l'interface de la zone riche en zinc d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C.

Analyse DRX L'analyse du spectre obtenu par diffraction de rayons X (voir Fig. 4.6) permet l'identification de trois phases : du fer α de structure cristalline cubique centrée (BCC), du manganèse de structure cristalline cubique centrée (BCC) et une structure cristalline hexagonale (HCP) de formule atomique $FeZn_{8.87}$. Cette dernière phase n'est qu'une proposition d'identification. En effet, la courbe à 2 Theta proche de 50 ne permet pas la séparation en pics distincts caractéristiques d'une phase, et le $FeZn_{8.87}$ est alors celle qui s'en rapproche le plus parmi les intermétalliques présents dans les bases de données, en tenant compte des compositions obtenues avec les mesures EDX. Dès lors, les phases peuvent être semblent pouvoir être associées aux région définies précédemment : les régions de fer et de manganèse pur devraient être cubiques centrée et la zone riche en zinc pourrait être hexagonale.

Simulations de diffusion Des simulations avec le logiciel *Dictra* ont été réalisées pour montrer la vitesse de diffusion théorique. Le zinc étant liquide à 800°C, les simulations concernent la diffusion du zinc liquide dans le manganèse BCC et dans le fer BCC. Comme expliqué à la section 3.2.10, le choix des longueur caractéristiques s'est basé sur la composition des échantillons et la géométrie est unidimensionnelle. Elles ne simulent donc pas la diffusion locale à l'interface de la zone riche en zinc, mais bien la diffusion sur l'ensemble de l'échantillon.

La Figure 4.7a montre les résultats de la simulation de la diffusion du zinc liquide dans le fer BCC. La longueur de la zone liquide initiale est de 1 μm et celle de la zone fer de 13 μm. Après 1

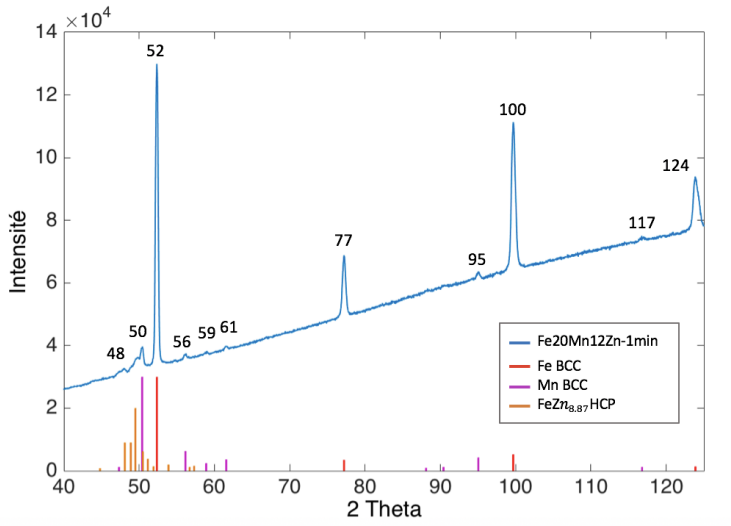

FIGURE 4.6: Analyse cristallographique par diffraction aux rayons X d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. Les phases crystallines Fe cubique centré BCC, Mn cubique centré BCC et $FeZn_{8.87}$ hexagonal HCP sont identifiées.

minute, le zinc a diffusé sur une distance de 0.1 μm. Ces résultats peuvent être comparés avec ceux de la simulation du zinc liquide dans le manganèse BCC, montrés à la figure 4.7b. Dans celle-ci, la longueur de la zone liquide est également de 1 μm, mais celle de la zone de manganèse est de 5 μm, pour tenir compte de la composition dans les alliages étudiés. Après 1 minute, le zinc a diffusé sur une distance de 3 μm. L'échantillon semble déjà presque homogène après 6 minutes. Dès lors, la diffusion aux interfaces Mn-Zn est plus rapide que celle aux interfaces Fe-Zn.

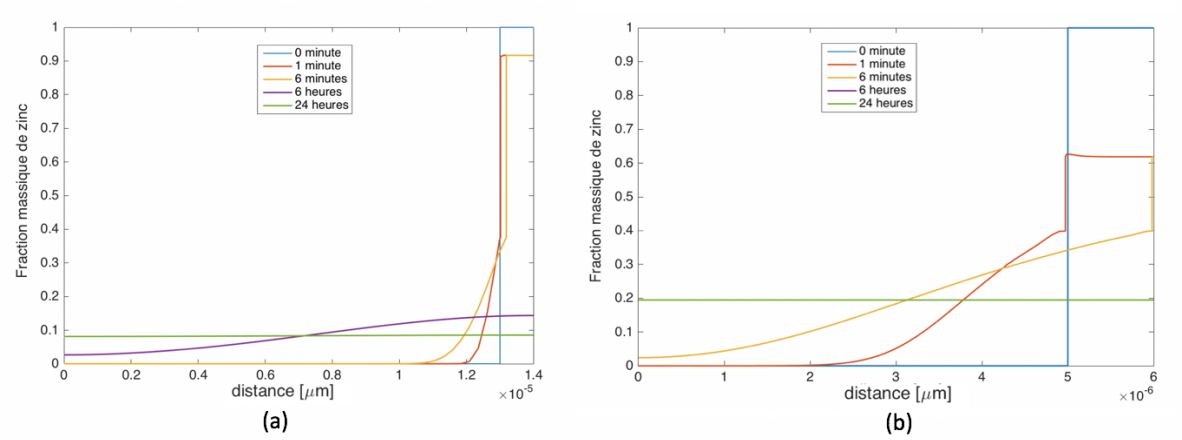

FIGURE 4.7: Résultats des simulations de diffusion avec le logiciel *Dictra* (a) diffusion du zinc liquide dans le fer BCC (b) diffusion du zinc liquide dans le manganèse BCC.

4.1.3 Traitement thermique - 5 minutes

La Figure 4.8 montre une image SEM d'un échantillon de Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique de cinq minutes à 800°C. Les porosités de type 1 sont à nouveau observées, ainsi que les porosités de type 2 entourées de zones blanches, ou zones riches en zinc. Des mesures EDX permettent d'estimer la composition de ces zones, qui est d'en moyenne 15Fe40Mn45Zn, avec une

augmentation en manganèse et en fer par rapport au traitement thermique d'une minute. D'autre part, les centres de la majorité des particules hors des zones zinc apparaissent foncés et entourés d'une zone claire. La zone foncée correspond à du fer pur et la zone claire à une composition proche de 40Fe40Mn20Zn. Il n'y a plus de manganèse pur. La variation de composition à l'interface entre les zones claires et les zones foncées peut être observée à la Figure 4.9.

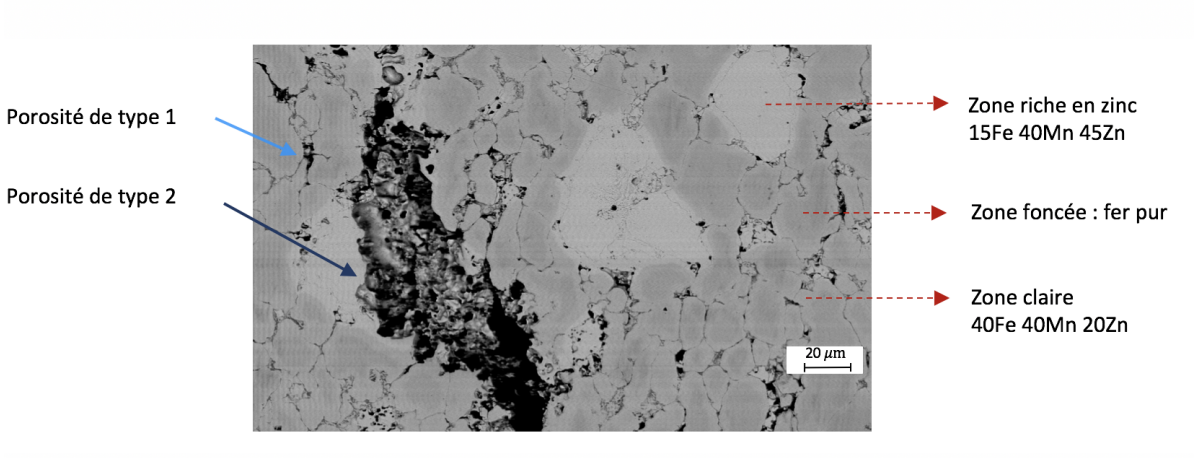

FIGURE 4.8: Image SEM-AsB d'un échantillon de Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 5 minutes à 800°C. La flèche bleue claire montre une porosité de type 1 et la flèche bleue foncée une porosité de type 2. Trois régions sont présentes : la zone riche en zinc, la zone foncée (fer pur) et la zone claire.

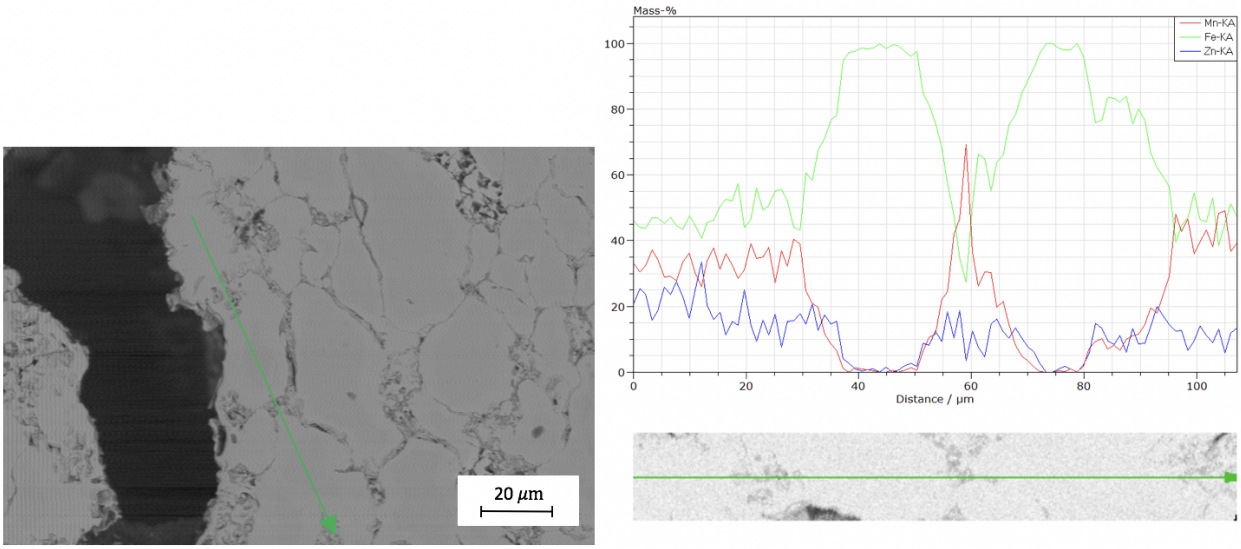

FIGURE 4.9: Profil de concentration de Fe, Mn et Zn à l'interface entre les zones claires et les zones foncées foncées d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 5 minute à 800°C

L'analyse du spectre obtenu par diffraction de rayons X (voir Fig. 4.10) montre à nouveau la présence de fer de structure cristalline cubique centrée (BCC) et d'un intermétallique identifié comme $FeZn_{8.87}$ de structure cristalline hexagonale (HCP). Il n'y a plus de manganèse de structure

cristalline BCC mais la structure cristalline cubique faces centrées (FCC) peut être identifiée. A nouveau, ces phases semblent correspondre avec les zones définies à la figure 4.8.

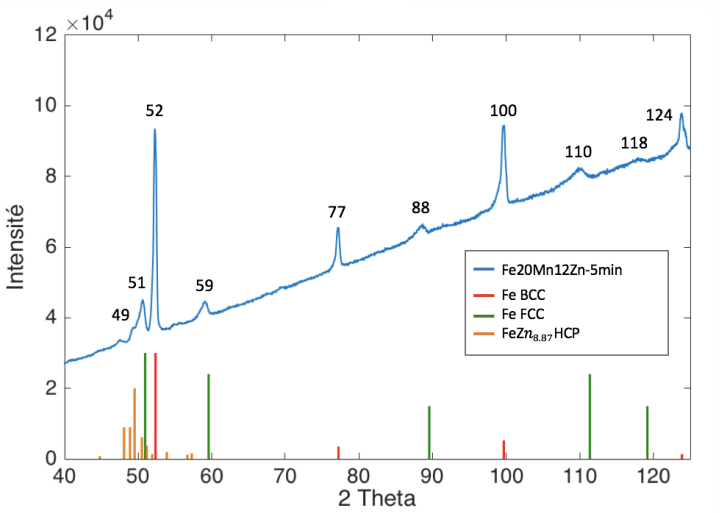

FIGURE 4.10: Analyse cristallographique par diffraction aux rayons X d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 minute à 800°C. Les phases crystallines Fe cubique centré BCC, $FeZn_{8.87}$ hexagonal HCP et Fe cubique face centrée FCC sont identifiées.

A l'aide de simulations de diffusion, il est possible de comparer l'ordre de grandeur de la diffusion du zinc liquide dans le manganèse BCC (voir Fig. 4.7b) et dans le manganèse FCC (voir Fig. 4.11a). Alors que l'homogénéisation est rapide dans le cas de la diffusion dans la structure BCC, la diffusion du zinc dans le manganèse FCC n'est pas suffisante pour homogénéiser l'échantillon en 24 heures. De plus, la Figure 4.11b montre la diffusion du manganèse d'une zone de composition 40Fe60Mn FCC dans du fer pur BCC. Après 24 heures, le manganèse a diffusé dans le fer sur une distance d'environ 1 μm. Dès lors, la suppression de manganèse à structure cristalline BCC au profit de la structure FCC entraine un ralentissement conséquent de la diffusion et donc de la vitesse d'homogénéisation.

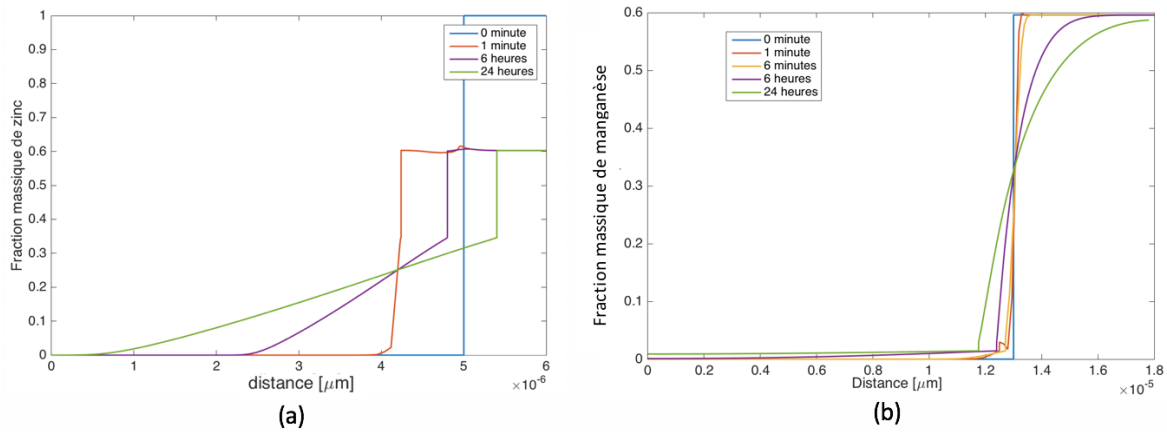

FIGURE 4.11: Résultats des simulations de diffusion avec le logiciel *Dictra* (a) diffusion du zinc liquide dans le manganèse FCC (b) diffusion du manganèse d'une zone FCC de composition 40Fe60Mn dans du fer pur BCC.

4.1.4 Traitement thermique - 30 minutes

Après un traitement thermique de 30 minutes à 800°C, l'échantillon présente des porosités ainsi que des zones et des phases similaires à celles observées après un traitement thermique de durée cinq minutes. La figure 4.12 illustre ces trois régions. Dans la zone riche en zinc et la zone claire, par rapport au traitement thermique de 5 minutes, la quantité de fer a en moyenne augmenté, aux dépends de la quantité de manganèse et de zinc. Les phases identifiées avec une analyse cristallographique par diffraction aux rayon X sont également le fer BCC, le fer FCC et le $FeZn_{8.87}$ hexagonal HCP.

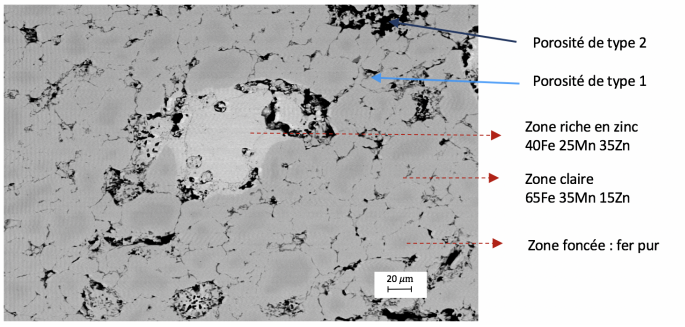

FIGURE 4.12: Image SEM-AsB d'un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 30 minute à 800°C. Trois régions sont présentes : la zone riche en zinc, la zone foncée (fer pur) et la zone claire.

4.1.5 Traitements thermiques - 1 heure, 6 heures, 24 heures

Pour les temps de traitements thermiques de durée supérieurs à 30 minutes, c'est à dire de durée 1 heure, 6 heures et 24 heures, les tests et caractérisations ont été réalisées pour les échantillons des deux compositions. Cette section détaille les résultats obtenus pour ces traitements thermiques, en séparant les deux compositions.

Fe25Mn5Zn La Figure 4.13 montre les images des d'échantillons Fe25Mn5Zn après un traitement thermique d'une heure, six heures et 24 heures à des échelles très petites. La zone riche en zinc n'est observée que dans le premier cas, avec une composition mesurée par EDX d'environ de 30Fe58Mn12Zn. Les zones foncées et claires sont présentes dans tous les échantillons, mais leur proportions varient, comme illustré par la Figure 4.14 La première, la zone foncée, a une composition de 99% Fe après une heure de traitement thermique, puis d'environ de 90% Fe après six heures et de 70-80% Fe après 24h. Dès lors, la teneur en zinc de cette zone tend à diminuer avec la durée du traitement thermique. De plus, la taille de ces zones riches en fer diminue également avec la durée du traitement thermique. Par ailleurs, la zone claire a une composition qui évolue vers la composition voulue (Fe25Mn5Zn), avec néanmoins une teneur en manganèse et en zinc encore légèrement supérieure. La taille de cette zone augmente progressivement avec la durée du traitement thermique, qui homogénéise l'échantillon.

La composition à l'interface des zones foncées et claires peut être observée à la Figure 4.15, qui montre un profil EDX réalisé sur un échantillon de Fe25Mn5Zn après traitement thermique de six heures. Pour une particule de fer de rayon d'environ 20 μm, un gradient de diffusion est présent sur une longueur de 15 μm. Les porosités de type 1 et de type 2 sont à nouveau visibles dans tous les échantillons analysés, mais elles sont à distinguer des inclusions d'oxydes de manganèse qui sont formées aux interfaces entre les particules.

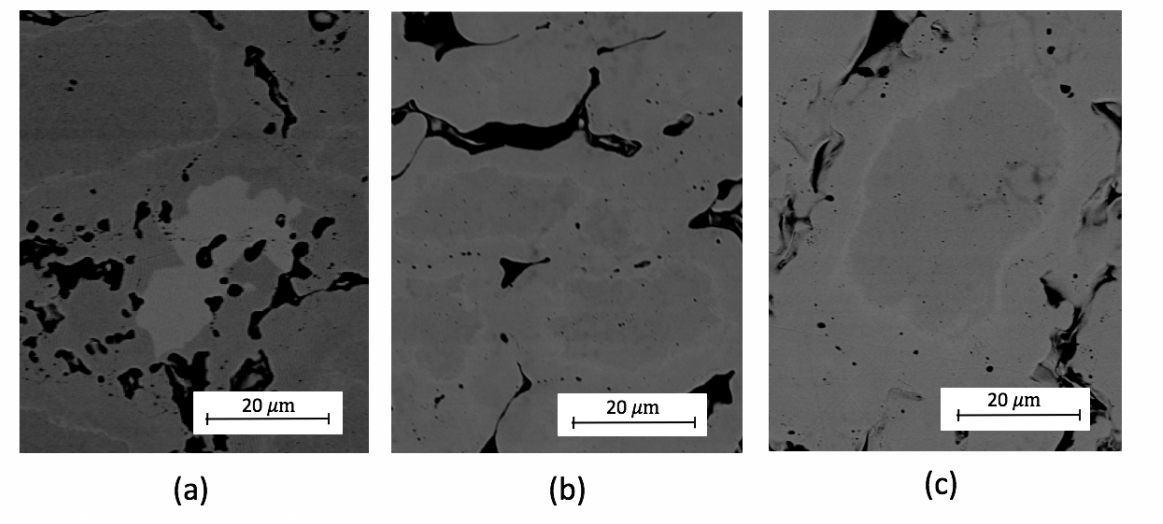

FIGURE 4.13: Images SEM-AsB d'échantillon Fe25Mn5Zn après un traitement thermique à 800°C durant (a) une heure (b) six heures (c) 24 heures.

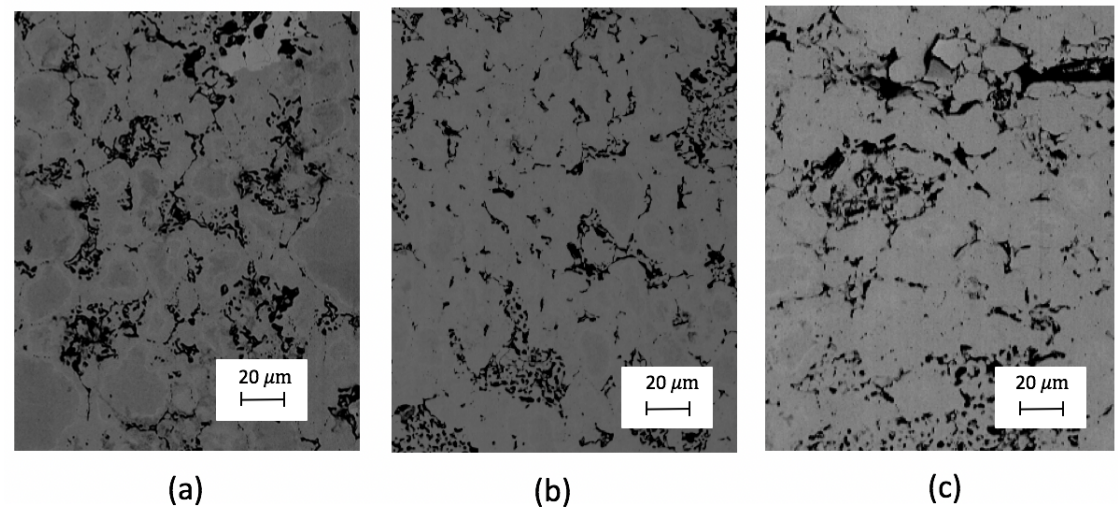

FIGURE 4.14: Images SEM-AsB d'échantillon Fe25Mn5Zn après un traitement thermique à 800°C durant (a) une heure (b) six heures (c) 24 heures.

Les phases présentes dans les échantillons sont le fer de structure cristalline cubique centré (BCC) et le fer de structure cristalline cubique face centrée (FCC). Comme montré à la figure 4.16, la proportion de phase FCC augmente avec le temps de traitement thermique. Cette augmentation de phase FCC pourrait être liée à la zone claire, dont la taille augmente également avec le temps de traitement thermique. La proportion de phase BCC, par contre, diminue avec le temps de traitement thermique, ce qui peut être comparé avec les zones foncées. Une analyse EBSD permet de confirmer la correspondance entre les phases déterminée par DRX et les zones observées au SEM (voir Fig. 4.17). L'image illustre la présence d'une zone BCC au centre des particules entourée par une zone FCC.

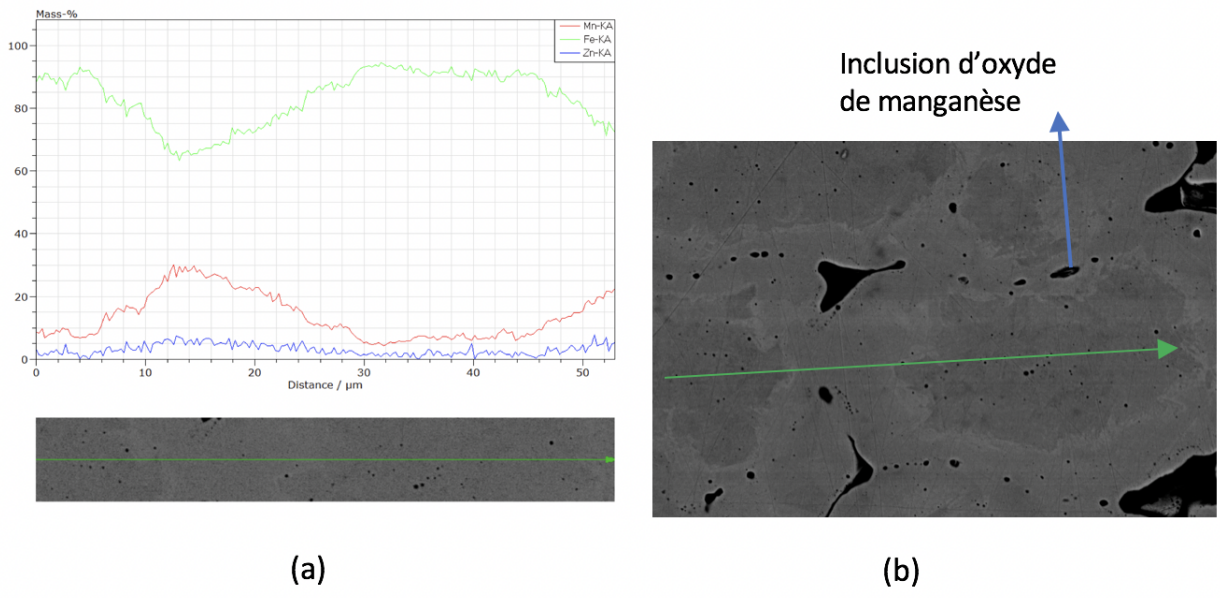

FIGURE 4.15: Analyses d'un échantillon de Fe25Mn5Zn après traitement thermique de six heures à 800°C. (a) Profil de concentration de Fe, Mn et Zn obtenu par analyse EDX. (b) Mise en évidence des inclusions d'oxyde de manganèse aux interfaces entre les grains sur une image SEM-AsB.

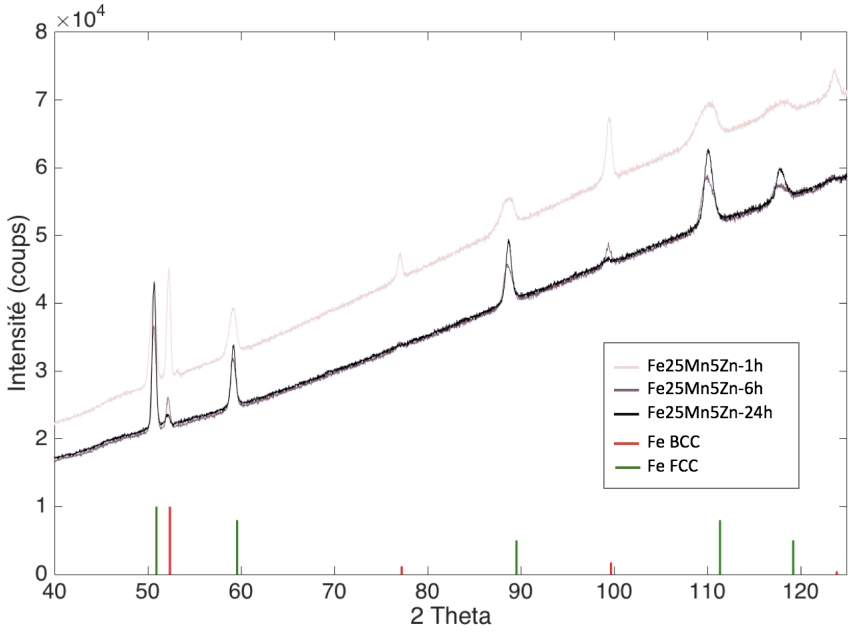

FIGURE 4.16: Analyse cristallographique par diffraction aux rayons X d'échantillons de Fe25Mn5Zn ayant subi un traitement thermique durant une heure, six heures et 24 heures à 800°C. Les phases crystallines Fe cubique centré BCC et Fe cubique face centrée FCC sont identifiées.

Fe20Mn12Zn La Figure 4.18 montre l'image d'échantillons Fe20Mn12Zn après un traitement thermique d'une heure, six heures et 24 heures. Après une heure de traitement thermique, les zones claires, foncées et la zone zinc sont présentes. Ensuite, après 6 heures de traitement thermique, comme pour les échantillons de composition Fe25Mn5Zn, il n'y a plus de zone riche en zinc et il reste des zones claires et foncées. De plus, les images à la Figure 4.19 montrent la manifestation de

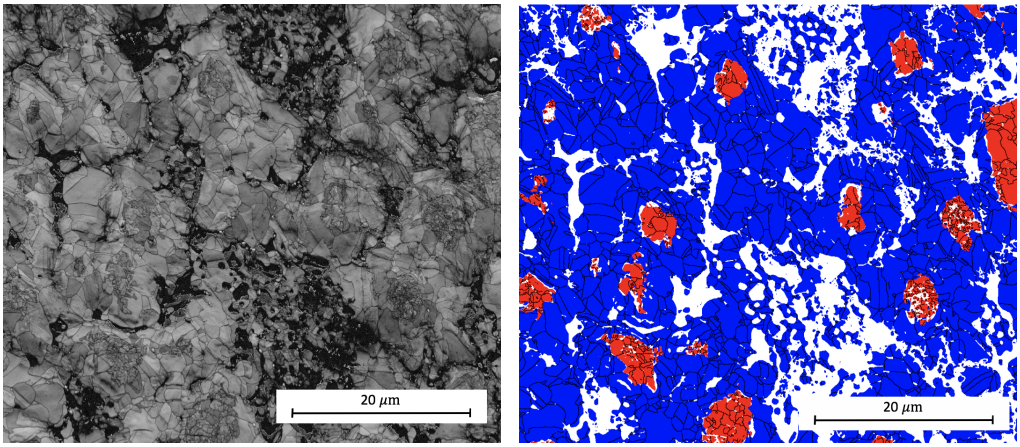

FIGURE 4.17: Images EBSD d'un d'un échantillon de Fe25Mn5Zn après traitement thermique de six heures à 800°C. Les lignes noires délimitent les joints de grains, les zones bleues correspondent à la structure cristalline FCC et les zones rouges à la structure cristalline BCC.

la zone BCC dans les échantillons, identique aux deux compositions d'homogénéisation : soit sous forme d'une seule zone au centre de la particule, soit sous forme de petites zones dispersées dans la particule. Finalement, l'échantillon après traitement thermique de 24 heures ne présente que la zone claire. L'échantillon apparait donc comme homogène.

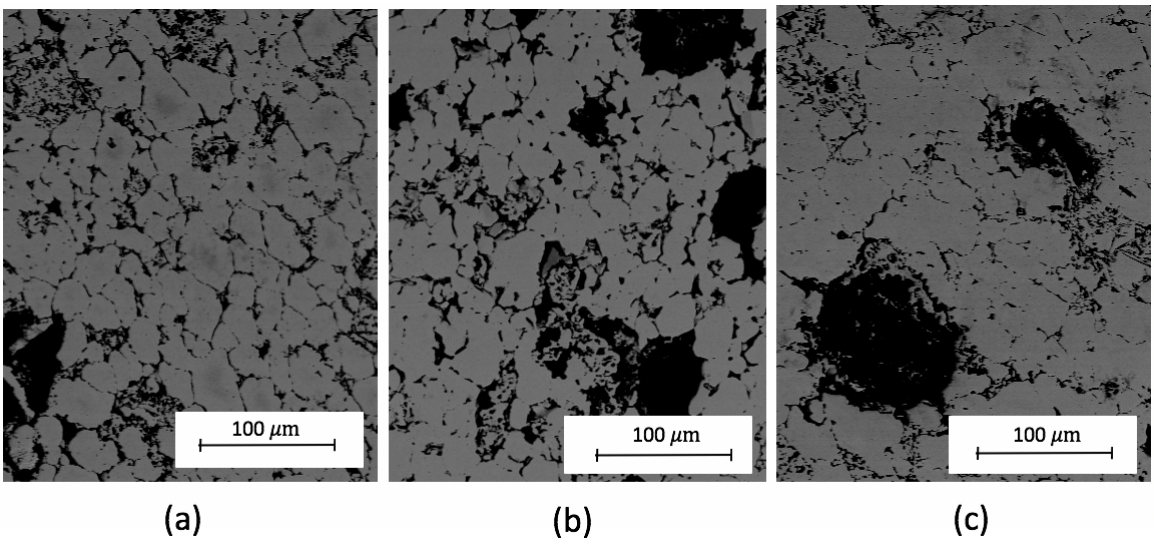

FIGURE 4.18: Images SEM-AsB d'échantillon Fe20Mn12Zn après un traitement thermique à 800°C durant (a) une heure (b) six heures (c) 24 heures.

L'analyse par diffraction aux rayons X (voir Fig. 4.20) permet d'identifier les deux mêmes phases BCC et FCC. A nouveau, la proportion de la phase BCC diminue avec le temps de traitement thermique et celle de la phase FCC augmente. Dès lors, les deux compositions montrent les même tendances : une disparition de la zone zinc, suivie d'une disparition progressive de la zone foncée. Celle-ci disparait totalement dans le cas du Fe20Mn12Zn, qui s'homogénéise donc plus rapidement. Etant donné que les tendances observées sont similaires pour les deux composition, il peut être supposé, même si une analyse EBSD n'a pas été réalisée, que les zones claires du Fe20Mn12Zn sont

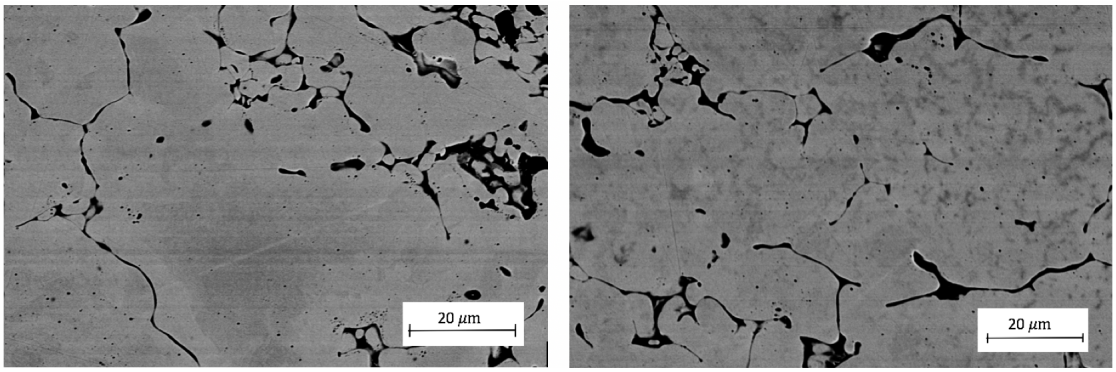

FIGURE 4.19: Images SEM-Se2 de la zone foncée dans un échantillon Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 6 heures à 800°C. (a) Une seule zone au centre de la particule. (b) Petites zones de faible taille dispersée dan la particule.

aussi FCC tandis que les zones foncée sont BCC.

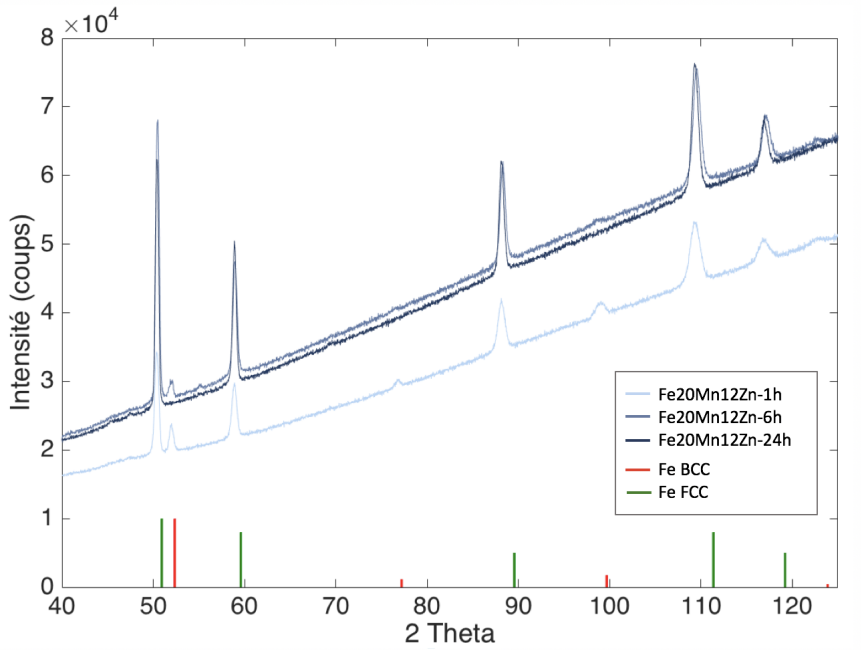

FIGURE 4.20: Analyse cristallographique par diffraction aux rayons X d'échantillons Fe20Mn12Zn ayant subi un traitement thermique durant 1 heure, 6 heures et 24 heures à 800°C. Les phases crystallines Fe cubique centré BCC et Fe cubique face centrée FCC sont identifiées

4.1.6 Évolution de la porosité

A l'aide du logiciel *ImageJ*, la porosité a été estimée en moyennant sur des séries de 10 images SEM-Se2. Les résultats sont présentés à la figure 4.21. En moyenne, les échantillons présentent une porosité proche de 10%. Cependant, il n'est pas possible d'observer l'évolution de la porosité avec le temps de traitement thermique, car les traitements thermiques ont été réalisés sur des échantillons différents. L'étape de compression n'étant pas automatisée précisément, la porosité initiale résultante

est variable. De plus, des imprécisions sont ajoutés par le logiciel, qui demande une image binarisée, dont la conversion ne se fait pas de façon précise. Ces estimations pourraient être complétées par des mesures avec la méthode des trois pesés.

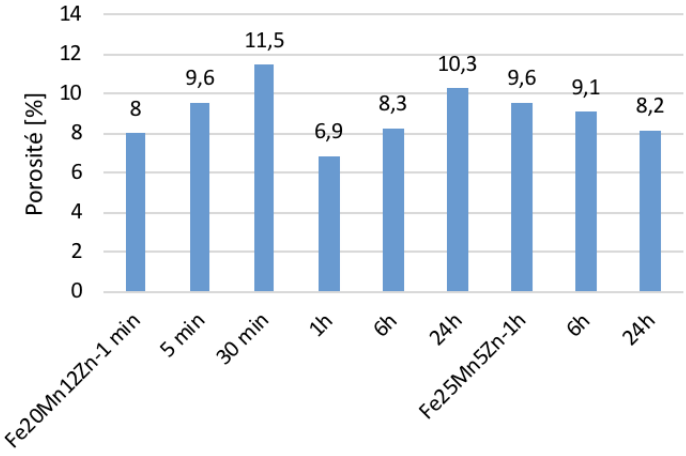

FIGURE 4.21: Porosité des échantillons de Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn pour les différents traitements thermiques, obtenue par analyse d'images SEM-Se2.

4.1.7 Formation des pré-alliages : conclusion

En observant les échantillons après différents traitement thermiques à 800°C, les résultats principaux suivants ont été observés :

— Deux types de porosités sont présentes : les porosités de type 1 et les porosités de type 2 entourées par une zone blanche de plus haute concentration en zinc.

— Après 1 minute de traitement thermique, trois zones sont formées : une zone riche en zinc associée à la structure cristalline HCP $FeZn_{8.87}$, une zone de fer BCC et une zone de manganèse BCC. Comme observé via des simulations de diffusion, la diffusion du zinc liquide dans le fer BCC est moins rapide que dans le manganèse BCC.

— Après 5 minute de traitement thermique, la zone de manganèse BCC est remplacée par une zone claire FCC. Celle-ci entoure les zones de fer pur apparaissant comme plus foncées. La diffusion du zinc liquide dans le manganèse FCC est moins rapide que dans le manganèse BCC. La transformation du manganèse BCC en FCC diminue la vitesse de diffusion.

— Ensuite, l'échantillon s'homogénéise : la zone riche en zinc disparait, puis la zone fer BCC diminue au profit de la zone FCC.

— L'homogénéisation est plus rapide pour les échantillons Fe20Mn12Zn que pour les échantillons Fe25Mn5Zn. En effet, l'échantillon de Fe20Mn12Zn après traitement thermique de 24 heures apparait homogène.

— La porosité des échantillons est en moyenne proche de 10%.

4.2 Propriétés des alliages formés

Les pré-alliages formés ont été broyés puis mis en forme par procédé de frittage flash (SPS). Deux séries d'échantillons ont été réalisées, dans les mêmes conditions. Les propriétés des échantillons de la première série ont été analysées via des images SEM, mesures EDX, mesures DRX, tests de corrosion, test d'indentations et analyses ICP. Les échantillons de la seconde série ont été utilisés pour des tests de laminage. Le Tableau 4.3 synthétise les pré-alliages utilisés et les dimensions des spécimens obtenus, qui se présentent sous la forme de cylindres de diamètre 20 mm et d'épaisseur variable en fonction de la quantité de poudre utilisée.

Série	Échantillon	Épaisseur [mm]
1	Fe20Mn12Zn - 24h	1.7
1	Fe25Mn5Zn - 24h	2.6
2	Fe20Mn12Zn - 24h	7.9
2	Fe25Mn5Zn - 24h	8
2	Fe20Mn12Zn - 1h	7.9
2	Fe25Mn5Zn - 1h	7.9

TABLE 4.3: Echantillons obtenus par procédé de frittage flash : pré-alliages utilisés et épaisseurs obtenues.

Cette section présente les propriétés des alliages mis en forme. Tout d'abord la microstructure, la densité et la composition sont examinées. Ensuite, la corrosion est considérée, suivie de l'analyse des propriétés mécaniques. Finalement, le laminage des échantillons et les propriétés en découlant sont montrées.

4.2.1 Microstructure, composition et densité

Densité - méthode d'Archimède Les résultats des mesures de la densité par méthode d'Archimède sont présentés dans le tableau 4.3. Les mesures des échantillons de la première série ont été réalisées dans l'eau, mais celles de la seconde série ont été réalisées dans l'éthanol afin de diminuer la formation d'oxydes de manganèse. Cependant, la densité de l'éthanol utilisé en laboratoire a dû être mesurée, ce qui a pu entrainer des imprécisions. De plus, dans les deux cas, les échantillons n'ont pas été préalablement imbibés sous vide durant plusieurs heures, ce qui ajoute également des imprécisions aux mesures. Il peut être observé que les valeurs de densité apparente et squelettique sont proches, et que la densité du Fe20Mn12Zn est légèrement supérieure à celle du Fe25Mn5Zn. En outre, les échantillons ayant subi un traitement thermique préalable d'une heure présentent une densité très faiblement inférieure à celle des échantillons après traitement de 24 heures. Finalement, les valeurs de densité peuvent être comparées avec celles de la densité théorique obtenue via DRX. En effet, à l'aide de la loi de Bragg, la densité théorique peut être calculée à partir des spectres obtenus. En supposant que les atomes de manganèse et de zinc sont uniquement en position de substitution, la densité théorique calculée pour le Fe20Mn12Zn est 7.88 [g/cm^3] et celle du Fe25Mn5Zn est 7.83 [g/cm^3].

Microstructure La Figure 4.22 montre des images SEM-Se2 des échantillons mis en forme par frittage flash de la série 1, prises leur épaisseur. La pression pendant le frittage a été appliquée dans la direction verticale des images. Les observations sont similaires pour les deux compositions. De nombreuses inclusions sont présentes aux joints de grains, certaines de grande taille (10-20 μm) et la majorité de petite taille (moins d'un μm). Les analyses EDX ont permis d'identifier

Série	Échantillon	ρ_{app} [g/cm^3]	ρ_{squel} [g/cm^3]	V $_{ouvert}$[%]
1	Fe20Mn12Zn - 24h	7.71	7.71	0.04
1	Fe25Mn5Zn - 24h	7.62	7.63	0.03
2	Fe20Mn12Zn - 24h	7.66	7.60	0.05
2	Fe25Mn5Zn - 24h	7.58	7.51	0.06
2	Fe20Mn12Zn - 1h	7.63	7.58	0.05
2	Fe25Mn5Zn - 1h	7.55	7.53	0.03

TABLE 4.4: Calcul de la densité d'échantillons ayant été mis en forme par frittage flash, ρ_{app} étant la densité apparente et ρ_{squel} la densité squelettique.

les petites inclusions comme étant principalement de l'oxyde de manganèse et les grandes comme étant composées de Al, Cr, Ni, Si, Ti, ou V. Les échantillons apparaissent homogène, mais de rares porosités près des grosses inclusions peuvent être observées, comme montré par la flèche bleue à la figure 4.22b. Les zones allongées, supposées être les grains de l'alliage, sont allongées perpendiculairement à la pression appliquées, avec une longueur de quelques dizaines de μm et une largeur d'un ordre de grandeur inférieur.

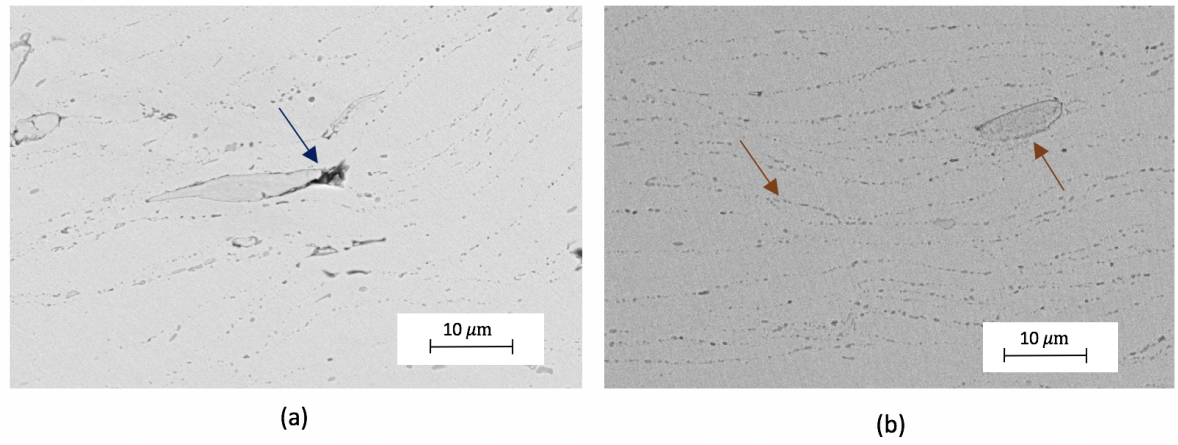

FIGURE 4.22: Images SEM-Se2 des échantillons mis en forme par procédé de frittage flash, la pression ayant été appliquée verticalement dans le plan de l'image (a) Fe20Mn12Zn, les flèches rouges indiquent les différentes tailles d'inclusion. (b) Fe25MnZn, la flèche bleue met en évidence une porosité.

Composition La composition des échantillons de la série 1 après frittage a été analysée par ICP et est reprise dans le Tableau 4.5. La composition Fe-Mn-Zn est proche de la composition voulue, il n'y a donc pas de perte notable de zinc lors du procédé de frittage SPS. De nombreuse impuretés sont présentes, mais en faible quantité, toujours inférieure à 0.5%. Ces valeurs sont à comparer avec celles des poudres initiales (voir Tab. E.1). Même si les éléments Cr, Ni, V et Ti étaient déjà présents, ils l'étaient en quantité moindre.

Phases Les analyses par diffraction des rayons X ont montré que les deux échantillons de la série 1 sont entièrement de phase cristalline cubique faces centrée. La DRX n'a pas été réalisée sur les échantillons de la série 2. Cependant, il a été remarqué que les échantillons ayant subi un traitement thermique préalable d'une heure, donc inhomogène avant le frittage SPS, sont attirés

Echantillon	Al	B	Co	Cr	Cu	**Fe**	**Mn**
Fe25Mn5Zn	0.02	0.02	0.01	0.18	0.03	**69**	**24.8**
Fe20Mn12Zn	0.01	0.02	0.01	0.12	0.03	**67.6**	**19.6**
Mo	Ni	P	Si	Ti	V	W	**Zn**
0.01	0.46	0.01	0.04	0.38	0.12	0.01	**5**
0.01	0.41	<0.01	0.03	0.09	0.06	<0.01	**11.6**

TABLE 4.5: Composition massique des échantillons après frittage.

par des aimants permanents, mais pas ceux qui ont subi un traitement thermique préalable de 24h les ayant homogénéisé. Cela peut s'expliquer par la présence de phase cubique centrée qui est ferromagnétique. Donc, le procédé SPS n'a probablement pas homogénéisé ces échantillons.

4.2.2 Propriétés de corrosion

Comme détaillé à la Section 3.2.8, des tests d'immersion de durée d'une semaine ont été effectués afin d'évaluer les propriétés de corrosion des échantillons de la série 1, donc non recristallisés. Ceux-ci ont été réalisés sur un échantillon de chaque composition dans deux conditions : dans un incubateur de CO_2 statique, et dans une étuve avec mouvement rotatif et de l'HEPES comme composé tampon. Dans les deux cas, la température et le pH mesurés à la fin du tests sont restés proche des valeurs initiales (pH = 7.4, T = 37°C).

Vitesse de corrosion Les vitesses de corrosion calculées à l'aide des analyses ICP des solutions d'immersion et des résidus sont présentées à la Figure 4.23. Dans les deux cas, le Fe25Mn5Zn se corrode plus vite que le Fe20Mn12Zn. Les taux de corrosion sont supérieurs dans les conditions statiques de l'incubateur de CO_2. De plus, la différence entre la vitesse totale avec et sans résidus n'est pas conséquente, excepté dans le cas du Fe20Mn12Zn (HEPES, rotor) où une plus grande masse de fer a été mesurée dans les résidus.

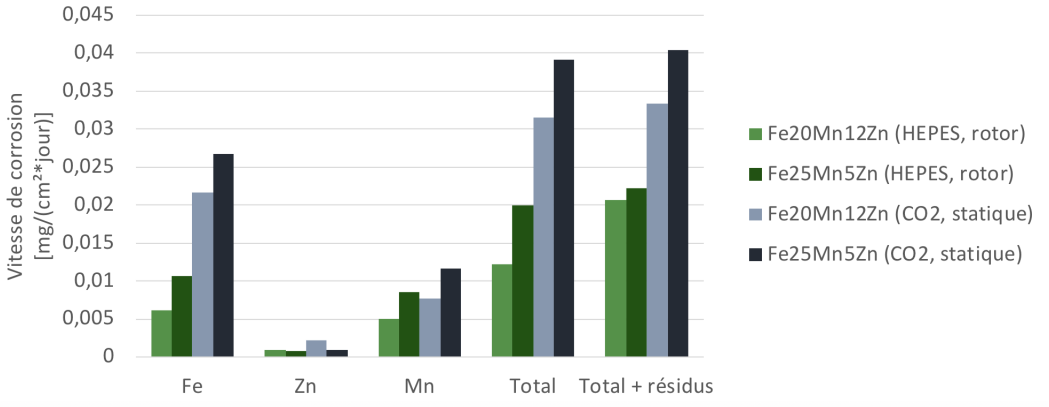

FIGURE 4.23: Vitesses de corrosion des échantillons mesurées à l'aide d'un test d'immersion de durée de sept jours, pour des échantillons Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn, dans des conditions statique sous incubateur CO_2 et avec mouvement rotatif sous présence d'HEPES. Les vitesses de corrosion totales avec et sans tenir compte des résidus sont présentées.

Surface et produits de corrosion Les photos de la Fig 4.24 mettent en évidence la différence d'aspect entre les échantillons des deux types de conditions du test d'immersion. Les produits de

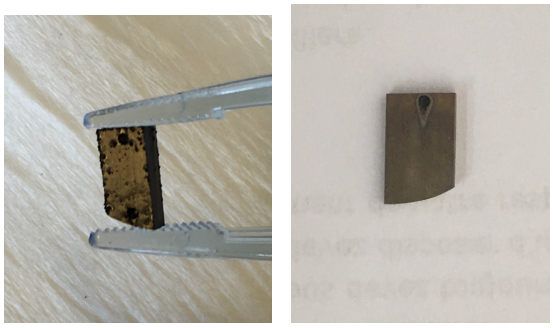

FIGURE 4.24: Image de l'échantillon de la surface des échantillons de Fe20Mn12Zn après test d'immersion (a) avec mouvement rotatif et HEPES (b) statique dans un incubateur CO_2.

corrosion sont plus gros et répartis sur les arrêtes et les trous des échantillons dans le cas de ceux dont le test d'immersion s'est fait avec mouvement rotatif et l'HEPES. Dans le cas du test de corrosion dans l'incubateur CO_2, une trainée plus foncée peut être remarquées près du trou ayant servi pour faire passer un fil afin de suspendre l'échantillon. IMAGE A AJOUTER(photo Wolu manquante)

Cela peut être confirmé à l'aide des images SEM. En effet, la Figure 4.25 montre la surface des échantillons après test d'immersion avec mouvement rotatif et HEPES. Les produits de corrosion peuvent être observés aux arêtes de l'échantillon, ainsi qu'autour du trou et a des plus rares endroits au centre de la surface de l'échantillon. Plusieurs types de zones sont identifiées sur l'échantillon après immersion. Celles-ci sont définies à la Figure 4.26. La *matrice* se trouve éloignée des produits de corrosion, avec un aspect lisse. Des piqures, ou petites trous apparaissent à certaines endroits, avec au centre des particules *globulaires*, entourées de régions à l'aspect de *feuillets*. Le *bord* de ces piqures est en contact avec des *craquelures* , dont l'aspect sur les photos SEM-Se2 est plus foncé que la matrice. Des *dépots* de forme sphérique peuvent également être observés. Ces différentes zones sont aussi présentes sur la surface des échantillons après test d'immersion dans un incubateur CO_2 avec mouvement rotatif (voir Fig. 4.27).

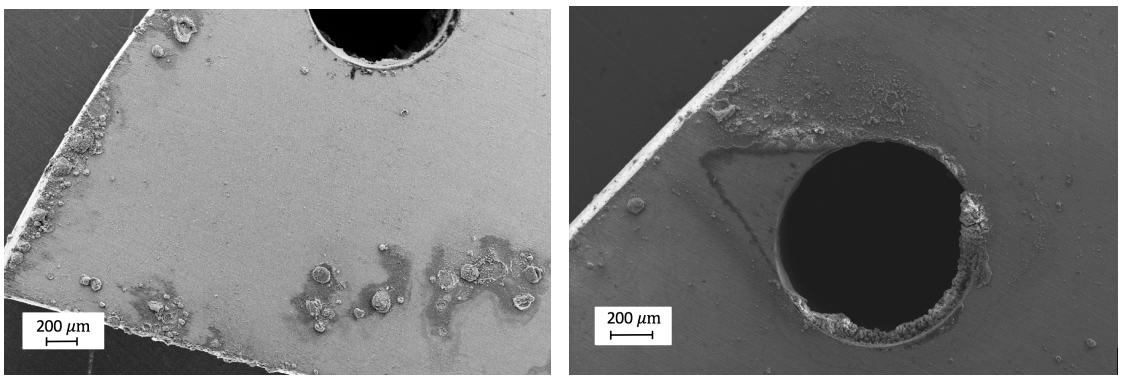

FIGURE 4.25: Images SEM-Se2 de la surface des échantillons après test d'immersion avec mouvement rotatif et HEPES (a) Fe20Mn12Zn (b) Fe25Mn5Zn, la surface étant celle du côté du fil ayant été utilisé pour suspendre l'échantillon.

Des mesures EDX permettent de caractériser ces zones. Le Tableau E.1 montre un exemple de composition spécifique mesurée dans ces zones, pour l'échantillon Fe20Mn12Zn après immersion avec mouvement rotatif et HEPES. Cependant, seul l'ordre de grandeur des valeurs de l'oxygène

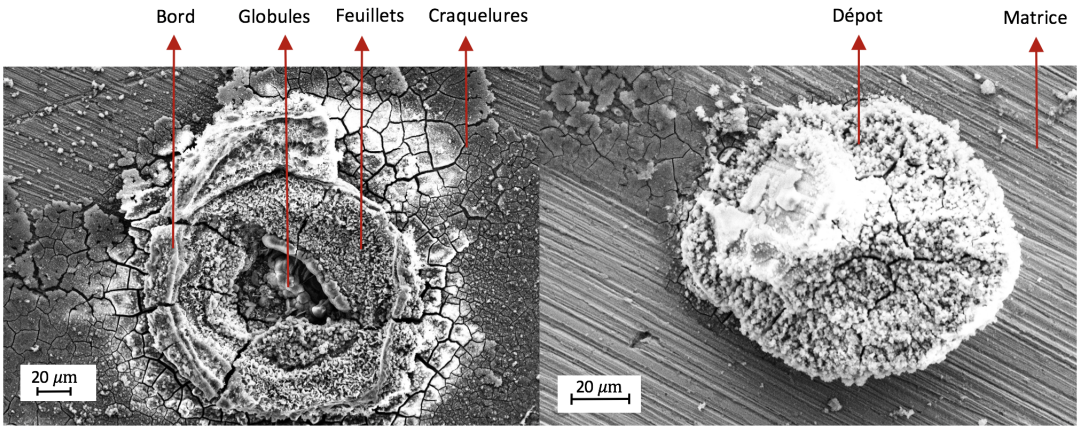

FIGURE 4.26: Porosité des échantillons de Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn pour les différents traitements thermiques, obtenue par analyse d'images SEM-Se2.

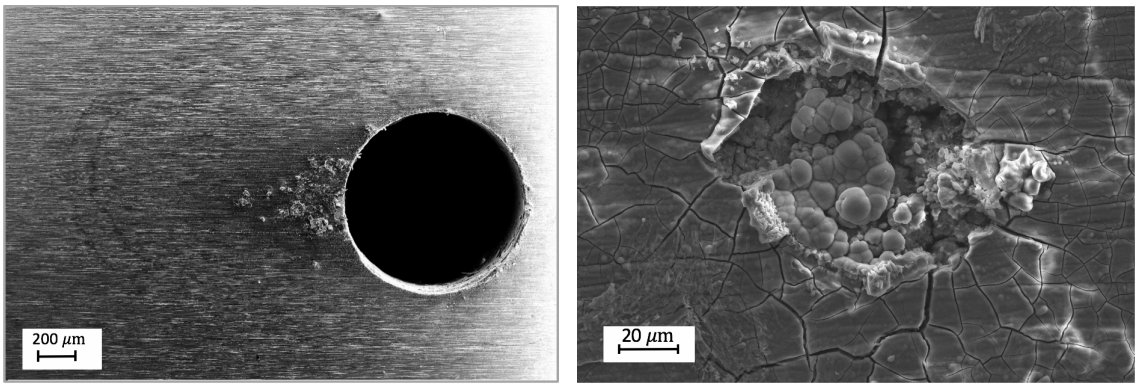

FIGURE 4.27: Images SEM-Se2 de la surface des échantillons après test d'immersion statique dans un incubateur CO_2 (a) Fe20Mn12Zn (b) Fe25Mn5Zn.

et du carbone est significatif, l'EDX n'apportant pas des mesures précises. Contrairement à la convention utilisée dans le reste de ce travail, les composition sont données ici en pourcentage atomique. Les tendances suivant ont pu être observées, similaires pour tous les échantillons, pour les deux compositions et dans les conditions de tests différentes :

— *Matrice :* Les proportions Fe-Mn-Zn sont semblables à la composition de l'échantillon, avec parfois légèrement un peu plus de fer mais en très petite quantité. Un peu d'oxyde et de carbone est néanmoins présent. Plus la matrice est proche des zones avec les produits de corrosion, plus la quantité d'oxygène, de phosphore et de calcium augmente.

— *Bord :* Le bord des piqures et une zone de forte concentration en oxygène et en fer. Il y a parfois un peu de phosphate, et la proportion de zinc et de manganèse est largement diminuée par rapport à la composition de l'échantillon.

— *Craquelures :* De manière similaire au bord, les craquelures contiennent beaucoup d'oxygène et de fer, ainsi que très peu de zinc et de manganèse. La quantité de calcium et de phosphate est par contre supérieure.

— *Feuillets :* Les feuillets sont des zones avec beaucoup de chlore et très peu de phosphore et de calcium. Les proportions de Fe-Mn-Zn ne sont également pas respectée, avec de grandes quantités de fer pour très peu de zinc et de manganèse.

— *Globules :* Deux tendances ont été observées dans les globules : soit une plus grande concentration en Zinc, soit une plus grande concentration en manganèse, selon le globule. Dans les deux cas, il y a une grande quantité d'oxygène.

— *Dépôts :* Deux types de dépots ont aussi été remarqués. Les premiers ont une concentration très grande en oxygène, accompagnée de phosphore et de beaucoup de fer. Les seconds présentent une grande quantité de calcium et de phosphate avec un ratio Fe-Mn-Zn respectant la composition de l'échantillon.

Zone	C	O	P	Cl	Ca	Mn	Fe	Zn
Matrice (éloignée)	13	6	1	0	1	15	55	9
Matrice (proche)	15	38	4	0	3	7	28	5
Bord	15	53	5	1	1	2	20	3
Craquelures	13	56	5	0	4	3	18	1
Feuillets	6	57	1	8	0	1	24	3
Globules	15	55	0	0	0	4	15	6
Dépôts	15	55	10	0	5	2	12	0

TABLE 4.6: Composition des différentes zones définies à la surface d'un échantillon Fe20Mn12Zn après test d'immersion avec rotation et HEPES, obtenues avec analyses EDX. Les valeurs sont données en pourcentages atomiques.

Analyse XPS Les résultats de l'analyse par XPS de la surface des échantillons après test d'immersion sont présents dans le Tableau 4.7, en pourcentage atomique. L'échantillon Fe20Mn12Zn après test d'immersion avec rotation et HEPES présentant une zone marquée de dépot, une analyse a été également réalisée spécifiquement sur cette zone. A l'aide de ces valeurs et des pics obtenus, quelques remarques peuvent être formulées. Néanmoins, les problèmes de charge et la présence de contamination limitent l'interprétation des résultats.

Tout d'abord, il y a un dépôt de sels à la surface, mais de façon inhomogène ce qui cause les problèmes de charge. Les métaux sont détectés malgré cette couche de sel et celle de contamination. Étant donné que la profondeur de détection est de maximum 10 nm, cette couche de sel n'est pas très grande. Ensuite, il peut être observé qu'il y a une quantité de carbone supérieure dans les échantillons ayant subi le test d'immersion dans l'incubateur de CO_2. A cause des effets de charge, il n'est pas possible de déterminer s'il s'agit d'une quantité supérieure de carbonates.

Ensuite, dû à la contamination, les ratios des métaux ne sont pas fiables. En effet, la marge d'erreur est maximale de détection est de 0.2% et la limite de détection de 0.1%, ce qui est de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour le manganèse et le zinc. Les contenus en fer, manganèse et zinc ne peuvent donc pas être comparés, sauf dans le cas de l'échantillon Fe20Mn12Zn dont deux zones ont été analysées. Ces deux zones ne présentent presque pas de différence, outre une légère augmentation de fer et de manganèse dans la région des dépôts.

Les résultats permettent aussi d'affirmer que le manganèse et le fer ne sont pas a l'état métallique, et sont donc présents sous forme d'hydroxyde ou d'oxydes. En outre, il y a du phosphate et du calcium à la surface de tous les échantillons de façon conséquente.

Finalement, un bilan atomique sur les atomes d'oxygène peut être réalisé, seulement dans le cas du Fe20Mn12Zn ayant subi un test sous conditions statique et incubateur CO_2. Cela est du à l'effet de charge sur les autres échantillons. Pour cela, les oxygène supposés être présents dans les liaisons avec le carbone, le soufre (sulfates) et le phosphore (phosphates) sont additionnées, en tenant compte du nombre de liaisons avec chaque atome et de leur teneur dans l'échantillon. La valeur obtenue est exactement égale à la proportion atomique d'oxygène dans l'échantillon. Cependant, les oxygène dans les liaisons avec les métaux n'ont pas été comptabilisés, or il a été établi que ceux-ci sont sous forme oxydée. Dès lors, certains oxygènes sont liés à plusieurs atomes d'éléments différents. En négligeant le manganèse et le zinc, et en remarquant que le soufre est en faible quantité, la présence de molécules contenant de l'oxygène lié à du fer et du phosphate est attendue.

Echantillon	Na	Zn	Fe	Mn	O	N	Ca	K	C	Cl	S	P
Fe20Mn12Zn (1)	1.7	0.5	3.4	0.8	43.4	1.9	4.7		38.0	0.2	0.3	5.1
$Fe20Mn12Zn_{dépot}$ (1)	0.9	0.5	4.0	1. 0	43.8	2.4	4.7		36.2	0.3	0.3	6.1
Fe25Mn5Zn (1)	2.1	0.3	2.9	0.5	40.3	2.0	5.7	0.1	38.2	0.4	0.5	7.0
Fe20Mn12Zn (2)	0.4	0.8	1.9	0.6	36.9	1.3	4.0		49.9	0.1	0.2	3.9
Fe25Mn5Zn (2)	1.2	0.3	1.6	0.6	32.3	1.1	3.7		54.3	0.2	0.3	4.6

TABLE 4.7: Composition en pourcentages atomiques de la surface des échantillons après un test d'immersion obtenues avec une analyse XPS. La notation (1) correspond aux conditions d'expérience avec mouvement rotatitf et HEPES et la notation (2) aux conditions d'expérience statiques dans un incubateur à CO_2.

4.2.3 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques de la première série d'échantillons obtenus par SPS, donc non recristallisés ont été investiguées à l'aide de test de micro-indentation, de nano-indentation et de nano-scratch. L'ensemble de ces tests ont été réalisés sur l'épaisseur des échantillons.

Microindentation La dureté de Vickers a été calculée avec des tests de microindentation. Ceux-ci ont été réalisés avec une force de 200 gf durant 10 secondes. Afin de vérifier que la dureté est similaire aux extrémités de l'échantillon et au centre de celui-ci, plusieurs indents ont été faits à des positions montrées à la Figure 4.28. La zone 1 correspondent à la région la plus centrale de l'échantillon obtenu après frittage, et la zone 3 correspond au bord. Les indents de la zone 1 sont séparés de 1 mm, ceux de la zone 2 de 0.75 mm et ceux de la zone 3 de 0.5 mm. Dés lors, l'espacement minimal de trois diagonales d'indent entre chaque indent est respectée. Les moyenne des duretés obtenues dans chaque zone sont présents à la figure 4.29a. De plus, les valeurs de dureté mesurées fluctuent entre 173 HV et 217 HV pour le Fe25Mn5Zn, avec une moyenne de 180 HV. Pour le Fe20Mn12Z, la dureté varie entre 187 HV et 208 HV, avec une moyenne de 201 HV. Il peut être noté que la dureté de la zone 1 est supérieure a celle deux autres zones. En outre, le Fe20Mn12Zn est plus dur que le Fe25Mn5Zn, mais les différences entre les composition et les différentes zones sont très faibles.

Ces valeurs peuvent être comparées avec celles d'un acier TWIP laminé, dont les propriétés sont présentes dans l'annexe E. Six indents ont été réalisés, avec une force de 300 gf durant 10 secondes, dans chacun des plans de l'échantillon. Les valeurs obtenues sont largement supérieures à celles des échantillons Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn (voir 4.29b). Des images SEM-Se2 à la Figure 4.30 permettent d'observer l'aspect des indents, similaires pour les deux compositions et le TWIP.

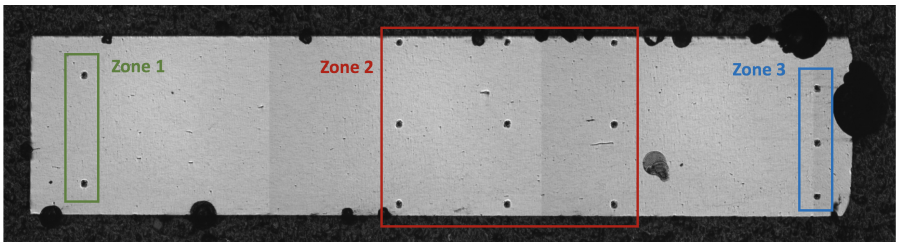

FIGURE 4.28: Position des indents de microindentation sur les échantillons de Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn de la série 1. La zone 1 correspond à la région centrale de l'échantillon fritté et la zone 3 au bord de celui-ci.

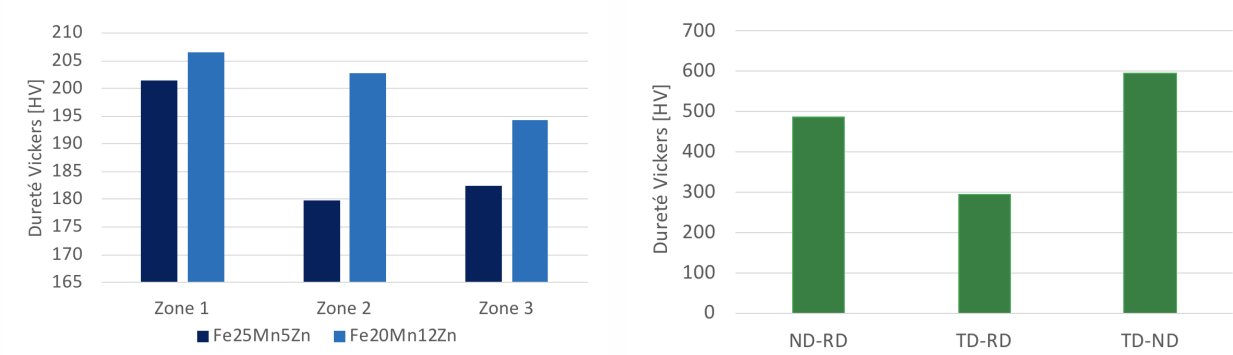

FIGURE 4.29: Valeur de dureté Vickers obtenues par microindentation (a) Échantillons Fe20Mn12zn et Fe25Mn5Zn (b) acier TWIP, RD étant la direction de laminage, ND la direction normale et RD la direction transversale qui permettent de définir les surfaces de l'échantillon laminé.

Aucune fissure ne peut être remarquée.

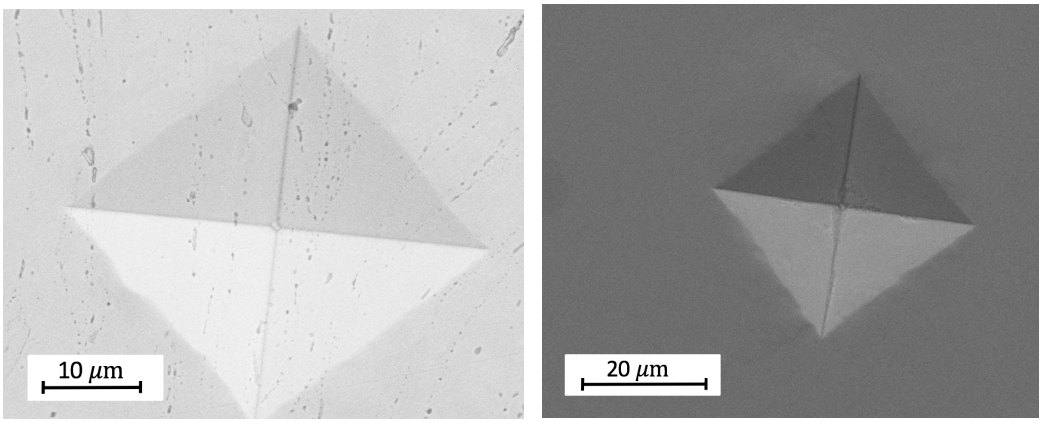

FIGURE 4.30: Image SEM-Se2 des indents de microindentation (a) Fe25Mn5Zn (b) Acier TWIP.

Nanoindentation Les tests de nanoindentation permettent d'obtenir des valeurs de dureté et de module de Young. 4 lignes de 4 indents séparés de 75 μm ont été réalisées sur la zone centrale et la zone externe des échantillons des deux compositions. Les résultats sont présents aux Figures 4.31

et 4.32. Pour les deux valeurs, les moyennes ont été calculées entre la profondeur de 500 nm et la profondeur de 800 nm. Entre les zones bord et milieu, les différences peuvent être négligées, comme il peut être observé sur les graphes. De plus, la baisse de module de Young à grande profondeur peut-être être expliquée par la faible épaisseur de l'échantillon impliquant l'influence de la résine pendant le test. En outre, le Fe25Mn5Zn possède une dureté légèrement inférieure au Fe20Mn12Zn, comme observé lors des tests de microindentation, et un module de Young supérieur. Cette différence, très faible, n'est pas significative.

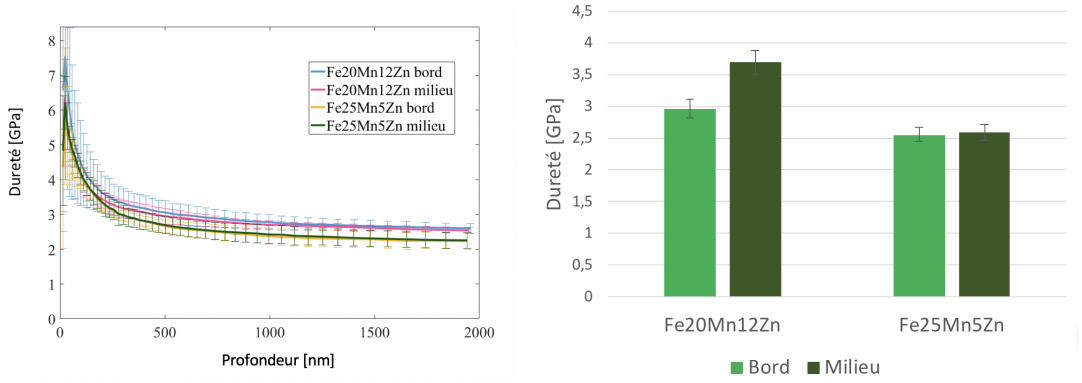

FIGURE 4.31: Valeurs de dureté obtenues par nanoindentation pour les échantillons Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn de la série 1 (a) courbes de la dureté obtenue en fonction de la profondeur (b) duretés moyennes.

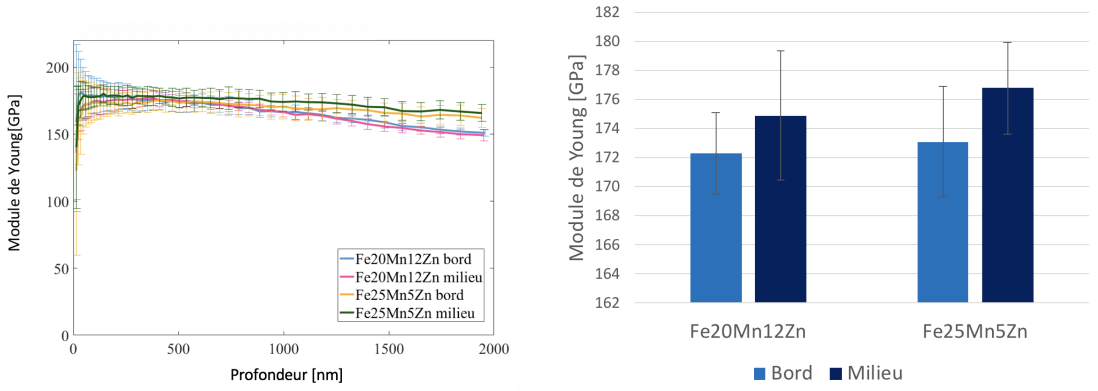

FIGURE 4.32: Valeurs du module de Young obtenues par nanoindentation pour les échantillons Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn de la série 1 (a) courbes du module de Young obtenue en fonction de la profondeur (b) module de Young moyens.

Une image des indents peut être observée à la figure 4.33. Lors des tests, un défaut était présent sur la pointe. Celui-ci ayant de l'influence seulement à grande profondeur, les tests ne sont pas invalidés. Un faible phénomène de "pile-up", ou d'accumulation de la matière aux extrémités de l'indent, est présent pour les deux échantillons. Cela est caractéristique des échantillons ductiles. L'observation de la décharge lors de l'indentation montre également le caractère relativement ductile des échantillons (voir Fig. 4.34).

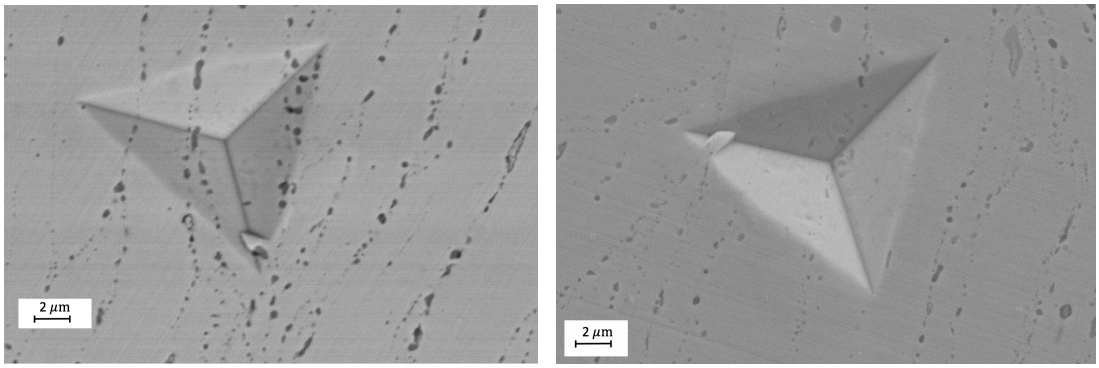

FIGURE 4.33: Image SEM-Se2 des indents de nanoindentation (a) Fe20Mn12Zn (SEM-AsB) (b) Fe25Mn5Zn (SEM-Se2).

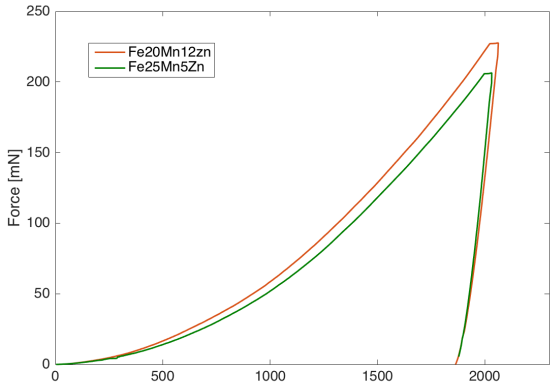

FIGURE 4.34: Courbes de charge caractéristiques des échantillons Fe25Mn5Zn et Fe20Mn12Zn obtenues via nanoindentation.

Pour compléter ces observations, des tests de "nanoscratch" ont été réalisés. Des séries de 8 rayures de 250 μm ont été tracées à une vitesse de 24μm/s avec une force croissante variant de 0 à 100 mN. Celles-ci peuvent être observées à la Figure 4.35. Les rayures sont correctement tracées et de même taille, indiquant une certaine ductilité. Cependant, la formation de débris autour des rayures, indices de fissuration, apparait à une très faible force. La figure 4.36 montre l'évolution de la profondeur avec la longueur de la rayure, et donc avec la force appliquée. La courbe bleue correspond au passage de la pointe sur la surface avant la rayure, la courbe rouge au passage pendant la rayure et la courbe jaune à la mesure de la profondeur après rayure. La courbe de la profondeur après le passage de l'indent est proche de celle obtenue pendant que la rayure a été faite, le retour élastique est donc faible. La force critique, qui correspond à l'apparition des premières fissures, est aussi indiquée. Celle-ci est en moyenne de 18.2 mN, ce qui correspond en moyenne à 250 nm de profondeur, pour le Fe20Mn12Zn et de 18.7mN (289 nm) pour le Fe25Mn5Zn.

4.2.4 Laminage

Comme expliqué précédemment, les échantillons de la deuxième séries ont été laminés à 1000°C à l'aide d'un insert en acier CK45, puis usinés en éprouvettes de traction. Outre la découpe des éprouvettes, aucune manipulation n'a été nécessaire pour séparer les échantillons de l'insert. Cependant, l'épaisseur des éprouvettes résultantes est inconstante. Des tests de traitements thermiques à

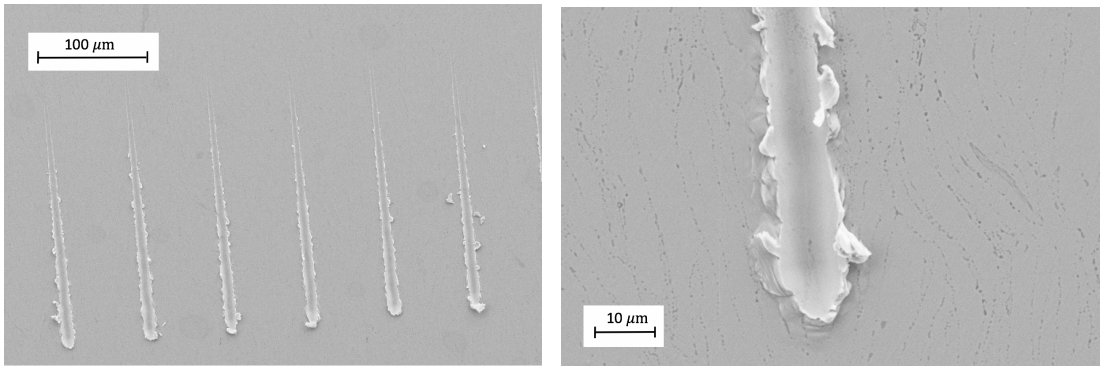

FIGURE 4.35: Rayures à la surface de l'échantillon Fe20Mn12Zn obtenues par nanoscratch.

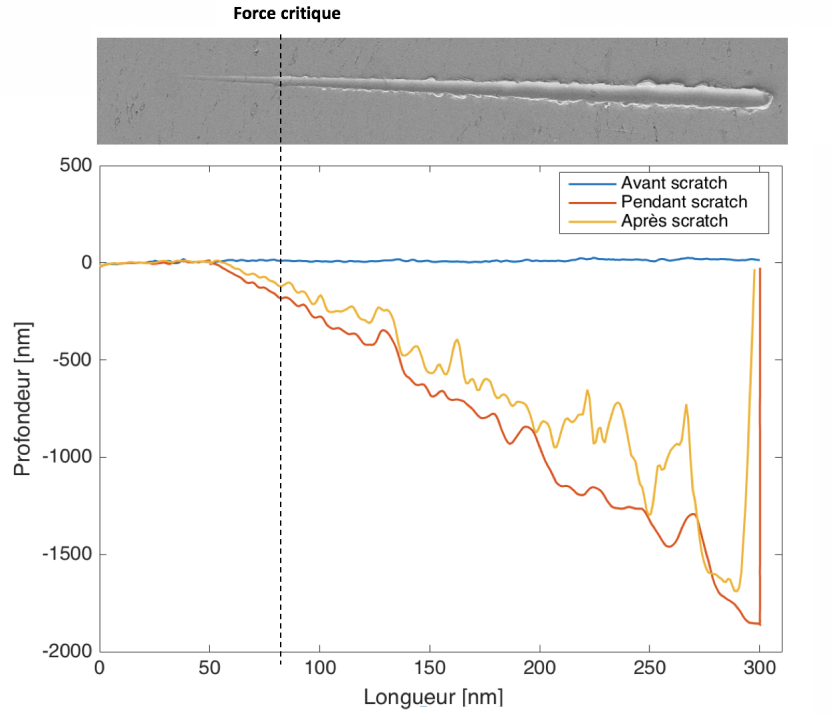

FIGURE 4.36: Graphe de l'évolution de la profondeur de l'indent sur une rayon de l'échantillon Fe20Mn12Zn. La courbe bleue correspond au passage de l'indent sur la surface avant la rayure, la courbe rouge à la rayure et la courbe jaune à la mesure de la profondeur après passage de l'indent. La ligne verticale montre la force critique.

1000°C durant 15 minutes et une heure ont été réalisés afin de s'assurer une recrystallisation. Lors des manipulations, il a été remarqué que les échantillons sont très cassants, se scindant facilement avec une pince ou une cisaille. Toutes les analyses ont été effectuées sur la surface du plan RD-ND.

La microstructure des échantillons après laminage est particulière à la composition, mais pas au traitement thermique préalable : les échantillons mis en forme avec un frittage SPS après un traitement thermique préalable d'une heure apparaissent similaires à ceux ayant subi un traitement thermique de 24 heures. De plus, les microstructures juste après laminage semblent identiques à celles observées après les traitement thermiques de recristallisation pour la même composition. Les images SEM comparant les microstructure avant et après traitement d'une heure sont présente aux

Figures 4.37 et 4.38. Les grains de la surface du Fe20Mn12Zn apparaissent uniformes sur la surface. Les images du Fe25Mn5Zn laissent entrevoir une alternance entre deux zones allongées : une zone de forte concentration en inclusion avec des petits grains et une zone avec des plus grands grains et peu d'inclusions.

Les phases des échantillons avant laminage ont été analysées avec DRX et celles après laminage ont été caractérisées avec une analyse EBSD (voir Figure 4.39). Tous les échantillons, y compris ceux qui n'était pas homogéne avant frittage, sont entièrement de phase cubique face centrée CFC. De plus, aucune texture n'est présente.

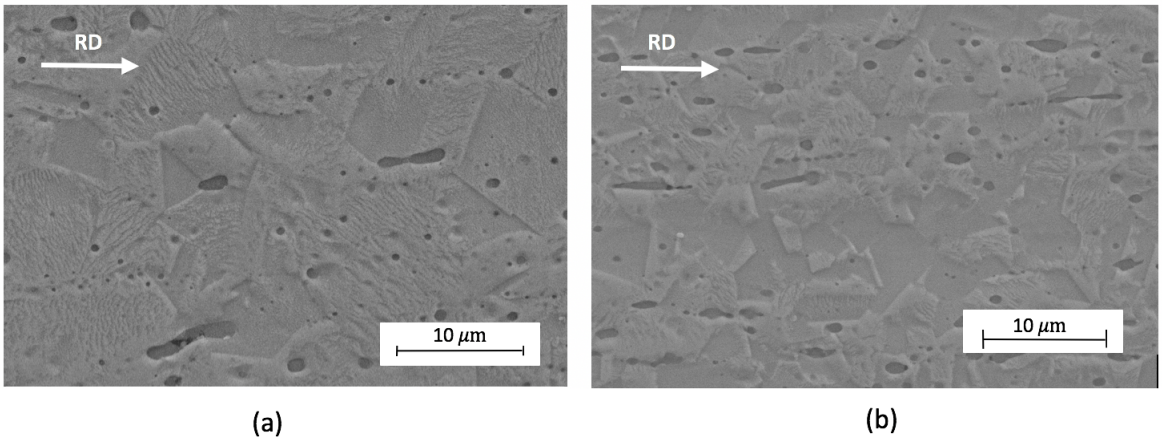

FIGURE 4.37: Images SEM-AsB de la microstructure des échantillons de Fe20Mn12Zn laminés (a) avant traitement de recrystallisation (b) après traitement d'une heure à 1000°C.

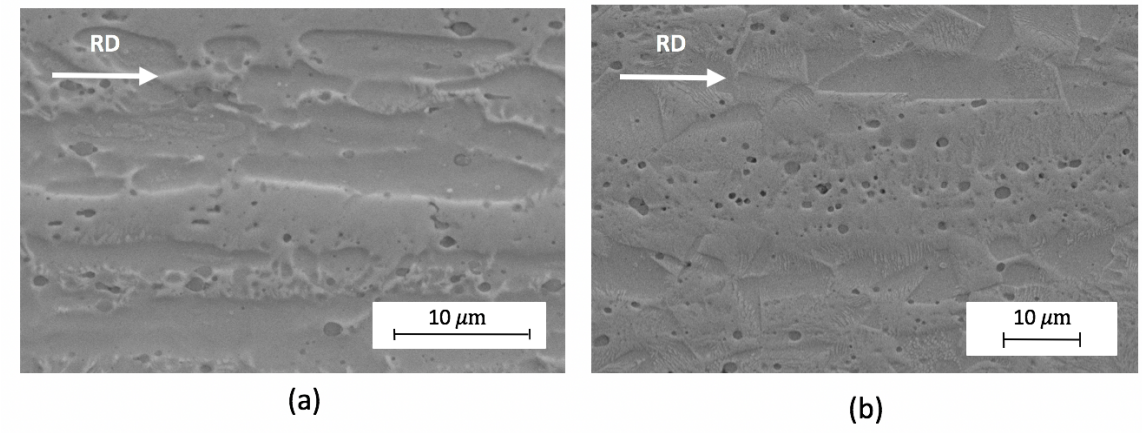

FIGURE 4.38: Images SEM-AsB de la microstructure des échantillons de Fe25Mn5Zn laminés (a) avant traitement thermique de recristallisation (b) après traitement d'une heure à 1000°C.

4.2.5 Formation des pré-alliages : conclusion

En étudiant les propriétés des échantillons frittés par SPS, les résultats principaux suivants ont été observés :

— Des alliages Fe20Mn12Zn et Fe25Mn5Zn ont été mis en forme par procédé de frittage SPS. La densité du Fe20Mn12Zn avoisine 7.7 g/cm^3 et est légèrement supérieure à celle du Fe25Mn5Zn (7.6 g/cm^3)

— L'aspect de la surface des échantillons est similaires pour les deux compositions, des inclusions d'oxyde de manganèse et d'éléments Al, Cr, Ni, Si, Ti et V sont présentes.

— Durant le frittage SPS, il n'y a pas eu de perte notable en zinc.

— Le Fe25Mn5Zn se corrode légèrement plus lentement que le Fe20Mn12Zn. Les échantillons des tests d'immersion dans des conditions statiques sous incubateur de CO_2 ont une vitesse de corrosion supérieure à ceux dont les conditions du test impliquent un mouvement rotatif et la présence d'HEPES. Ces derniers présentent des produits de corrosion plus grands, mais les zones identifiables à la surface de tous les échantillons montrent les même tendances.

— Le comportement des échantillons des deux compositions lors des tests d'indentation est similaire. Le Fe25Mn5Zn présente une dureté de Vickers moyenne de 180 HV et le Fe20Mn12Zn de 201 HV. Ces valeurs sont largement inférieures à celles d'un acier TWIP.

— Les tests de nanoindentation confirment que le Fe25Mn5Zn a une dureté inférieure au Fe20Mn12Zn. Les échantillons présentent un léger phénomène de "pile-up" caractéristique des matériaux ductiles, mais des débris sont présents autour des rayures du test de nanoscratch indiquant de la fissuration.

— Les échantillons des deux composition ont pu être laminés à l'aide d'un insert en acier CK45 mais l'épaisseur obtenue est inconstante.

— Tous les échantillons laminés sont entièrement de structure crystalline cubique face centrée. La microstructure des échantillons avant et après traitement d'une heure à 1000°C est semblable. Après traitement thermine, aucune texture n'est présente. Une alternance de zones allongées de petits et de grand grains est présente dans les échantillons Fe25Mn5Zn.

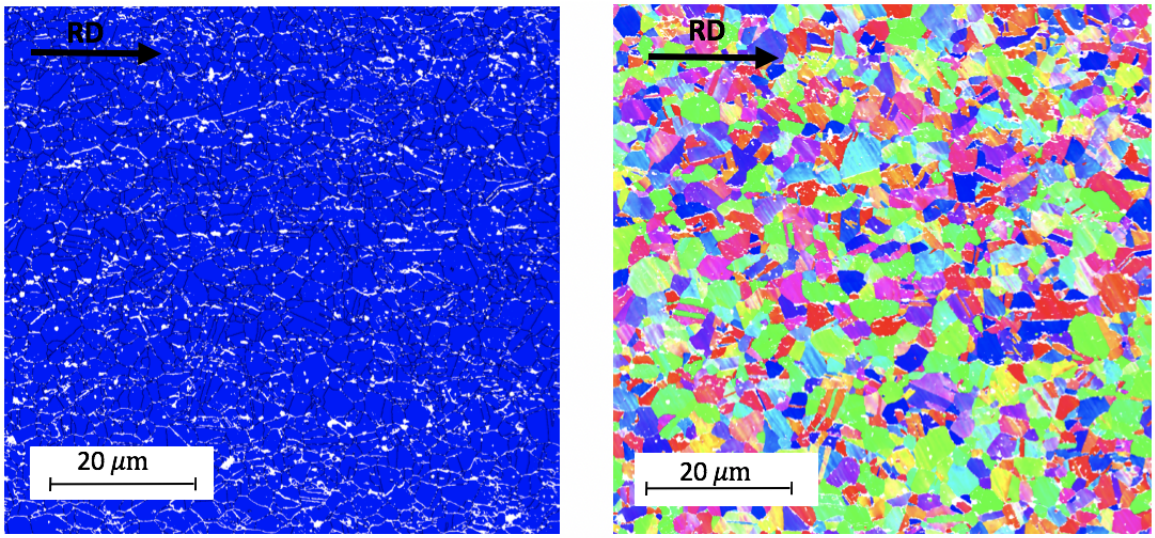

FIGURE 4.39: Images EBSD de la microstructures des échantillons après laminage et traitement thermique d'une heure à 1000°C : graphe des phases, la phase en bleue étant la phase cubique face centrée CFC, et graphe des orientations cristallines (a) Fe20Mn12Zn (b) Fe25Mn5Zn.

Chapitre 5

Discussion des résultats

5.1 Formation des pré-alliages

Toutes les compositions sont données en pourcentages massiques, sauf précision contraire. Cette section discute des pré-alliages formés, en proposant un mécanisme réactionnel ainsi qu'en étudiant l'impact du mélange de poudre initial sur le pré-alliage obtenu.

5.1.1 Mécanisme réactionnel

Afin de faciliter la discussion, le diagramme ternaire à 720°C investigué par *Bud et al.* est repris à la Figure 5.1 et les diagrammes binaires sont présents aux Figures 5.2, 5.3 et 5.4.

La formation des pré-alliages se déroule en deux temps. Tout d'abord, la majorité des changements de phase et de composition se déroulent durant les cinq premières minutes. Ensuite, l'homogénéisation a lieu via diffusion à l'état solide et s'étale sur une longue durée, de quelques heures pour le Fe20Mn12Zn et de plus d'une journée pour le Fe25Mn5Zn. Il faut noter que l'analyse d'EBSD n'a pas été réalisée sur l'échantillon de Fe20Mn12Zn, mais que les tendances similaires incitent à penser que le mécanisme réactionnel est le même.

Première partie Lorsque le mélange de poudres compressé est chauffé, le zinc devient liquide. Il s'infiltre dans les pores environnants, augmentant l'aire de contact entre le zinc liquide et les particules de fer et de manganèse. Cette augmentation accélère l'inter-diffusion. Cela entraine une solidification rapide du zinc, qui peut soit former une solution solide qui va évoluer en une suite de solution solide, soit un intermétallique qui va se décomposer en solution solide ou bloquer la diffusion. En outre, la retassure découlant de la solidification va causer l'apparition des pores de type 2 plus ou moins sphériques qui ont été observés.

Pour savoir si un intermétallique ou une solution solide se forme, des analyses supplémentaires seraient nécessaires. En effet, les analyses par DRX des échantillons après traitements thermiques de une minute, cinq minutes et trente minutes ont montrés l'existence d'une phase intermétallique identifiée comme du $FeZn_{8.87}$. Outre le fait que cette identification n'est pas précise, aucun résultat ne permet d'assurer que cette phase se rapporte aux zones zinc observées. En outre, le système n'étant pas entièrement caractérisé, il est possible que des phases inconnues par le logiciels existent. Donc, une analyse EBSD serait nécessaire. De plus, il n'est pas possible de savoir si cette phase se forme lors du refroidissement du liquide présent dans l'échantillon, ou si elle est présente également à 800°C. Pour cela, une trempe à l'eau serait nécessaire, mais le contact de l'eau avec le métal chauffé pourrait entrainer une importante oxydation du manganèse. En outre, le diagramme ternaire

à la température de frittage n'est pas disponibles et donc il n'y a pas d'information disponibles sur le système. Les compositions observée dans les zones zinc pour le Fe20Mn12Zn sont indiquées sur le diagramme ternaire à 720°C (voir Fig. 5.1), et se trouvent dans des zones qui n'ont pas été investiguées.

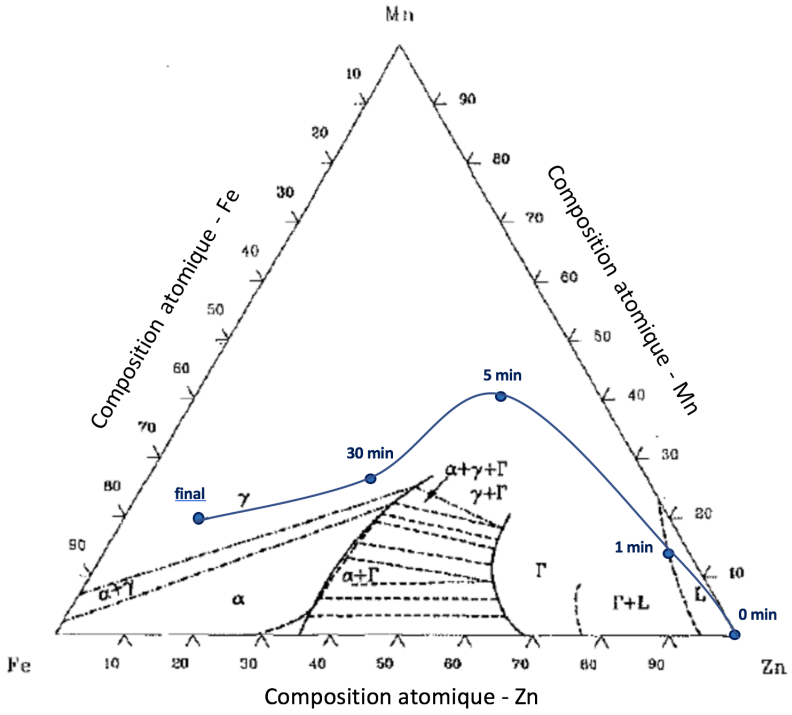

FIGURE 5.1: Diagramme de phase ternaire Fe-Mn-Zn à 720°C. Les compositions des zones riches en zinc obtenues avec des analyses EDX des échantillons Fe20Mn12Zn après traitements thermiques d'une minute, cinq minutes et 30 minutes sont indiquées, ainsi que la composition finale de l'alliage après homogénéisation. [37]

La possibilité de la formation d'un intermétallique Mn-Zn peut être rejetée, parce que les pics de DRX ne correspondent par aux intermétalliques possibles. De plus, le manganèse a une pression de vapeur supérieure à la majorité des métaux. Il a été montré expérimentalement qu'il a tendance a se sublimer et que la vapeur de manganèse se propage dans les vides pour se déposer à la surface du fer pur et se diffuser sous forme de solution solide [56]. Cela, ainsi que la diffusion plus rapide du zinc dans le manganèse que dans le fer et la faible taille des particules de manganèse, implique que le manganèse pur BCC disparait rapidement et qu'un intermétallique Zn-Mn n'aurait pas le temps de se former.

Par ailleurs, il n'y a pas d'intermétalliques à 800°C dans le diagramme de phase binaire Fe-Mn et Fe-Zn. En outre, les zones zinc blanches observées sur les images SEM-AsB sont toujours apparentes à des temps de traitement thermique supérieurs à 30 minutes, malgré le fait qu'il n'y ait plus cette troisième phase intermétallique et que les phases identifiées ne soient plus que du BCC et du FCC. L'hypothèse de la solidification du zinc sous forme de solution solide, qui se diffuse par une succession de solutions solides semble adéquate. Les zones zinc blanches correspondraient alors soit a des intermétalliques formés lors du refroidissement du liquide restant, donc seulement pour des temps de traitement thermiques courts, soit à des solutions solides de forte concentration en zinc.

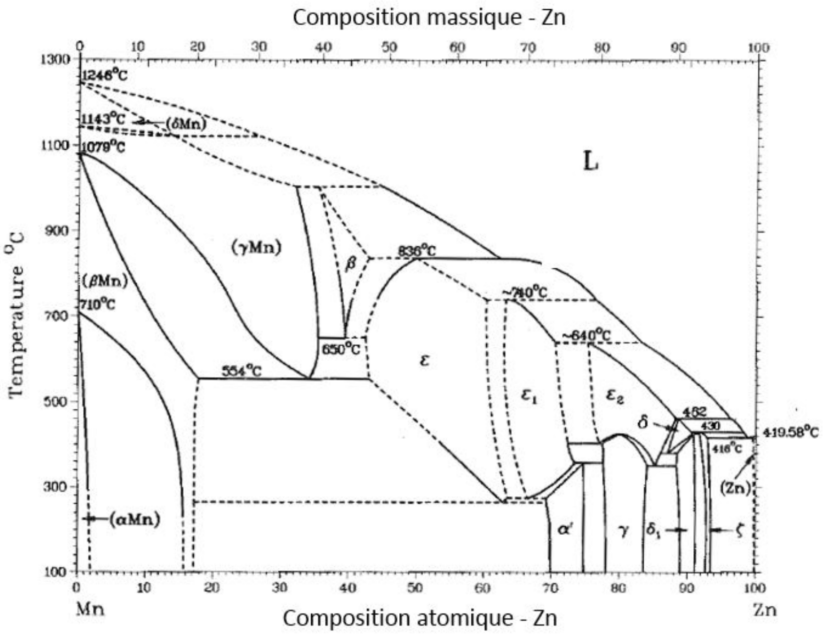

FIGURE 5.2: Diagramme de phase binaire Mn-Zn [37].

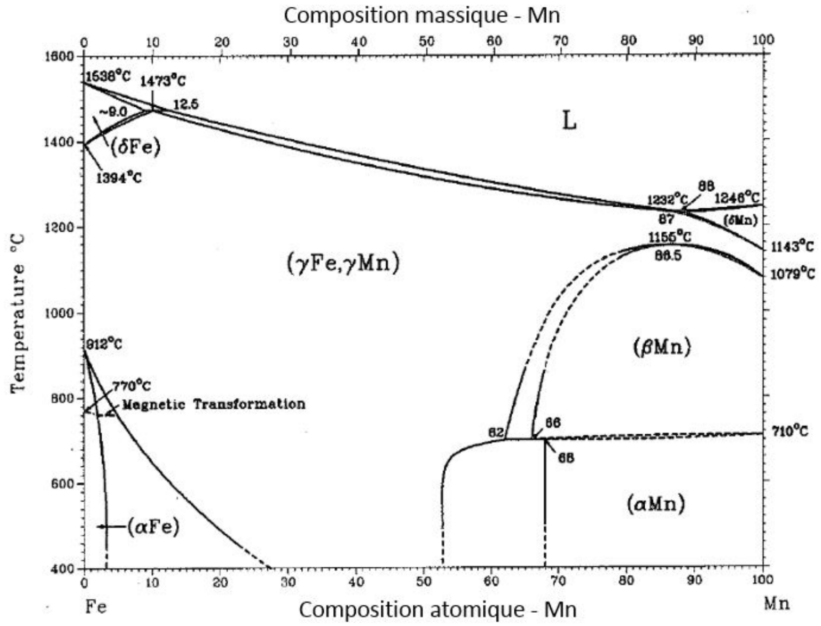

FIGURE 5.3: Diagramme de phase binaire Fe-Mn [37].

Homogénéisation La solidification rapide du zinc, diffusant rapidement dans les petites particules de manganèse, accompagnée de l'éventuelle sublimation du manganèse impliquent la disparition rapide du mangnèse BCC et la formation d'une phase FCC. La diffusion est alors ralentie, à cause de la réduction de place dans le système cristallin FCC, et se passe entièrement sous forme solide. Une structure consituée de particules de fer BCC entourée de zones FCC est alors obtenue (voir Fig. **??**). La composition est ensuite homogénéisée avec la disparition des zones BCC au profit de zones FCC. Des pré-alliages de structure cristallines cubique face centrée homogène mais non-dense sont alors obtenus, apportant des éléments de confirmation au diagramme de phase qui avait été

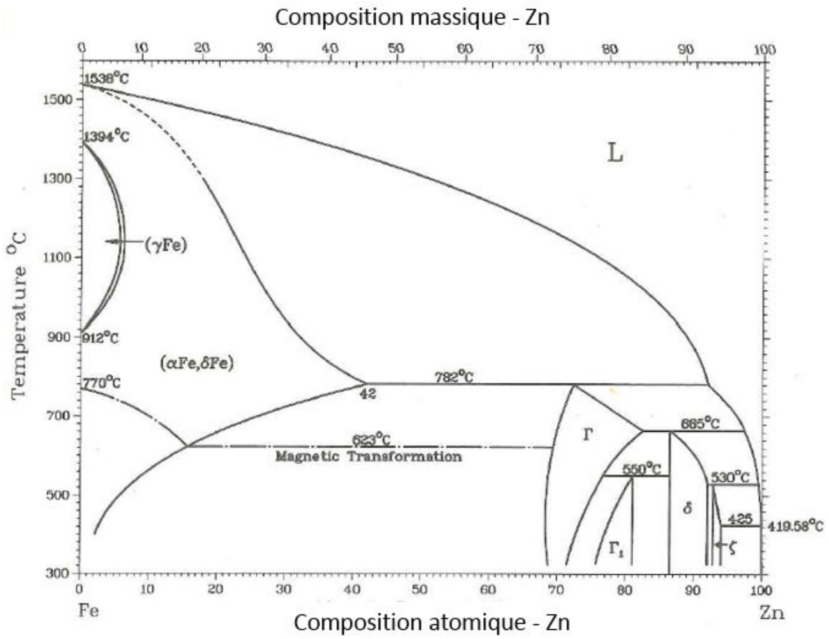

FIGURE 5.4: Diagramme de phase binaire Fe-Zn [37].

proposé dans le mémoire de Laurine Choisez [36].

5.1.2 Impact de la matière initiale et des paramètres de mise en oeuvre

Tout d'abord, la composition visée a un impact important sur la vitesse d'homogénéisation. En effet la durée d'homogénéisation est de quelques heures pour le Fe20Mn12Zn, et de plus de 24 heures pour le Fe25Mn5Zn. Cela est du a la présence du zinc, qui augmente la surface de contact pour la diffusion lors de son passage a l'état liquide. Cependant, la modification de la composition impacte les propriétés mécaniques et de corrosion finales de l'alliage, dont il faut tenir compte en vue de l'application finale, réduisant la liberté de choix. En outre, l'alliage Fe25Mn5Zn s'homogénéisant plus lentement, il serait intéressant d'en étudier des échantillons après des traitement thermiques de durées très faible, afin de confirmer et de préciser le mécanisme réactionnel proposé.

Ensuite, l'impact de la taille des particules, de la pression de compression, de la durée de mélange et de la température de frittage n'a pas été étudié. Cependant, le rapport entre les tailles des poudres influence les porosités de type 1, mais c'est la taille des particules de zinc qui devrait avoir un impact le plus important sur la densité en induisant des porosités de type 2, à cause des retassures. Investiguer la mise en oeuvre d'alliages contenant de fines particules de zinc devrait être intéressant, même si le chemin réactionnel en serait peut-être impacté. Néanmoins, un densité optimale ne pourrait certainement pas être obtenue avec un frittage libre. Par ailleurs, la répercussion des inhomogénéités du mélange initial n'a pas été observée dans le alliages après les traitements thermiques, ce qui laisse penser que la durée de mélange est adéquate.

En ce qui concerne la pression de compression, la présence de déformation plastique et de fissures dans certaines particules, probablement de manganèse, montre que l'ordre de grandeur semble adéquat. En effet, augmenter la pression n'aurait qu'un impact faible sur la densité, étant donné que la majorité des gains de densité sont obtenus avec des hausses à faible pression. Une température de frittage supérieure impliquerait une évaporation du zinc, et une température de frittage inférieure ralentirait fortement la vitesse d'homogénéisation.

5.2 Propriétés des alliages formées

Les alliages Fe25Mn5Zn et Fe20Mn12Zn ont été mis en forme par procédé de frittage SPS. La composition finale obtenue est similaire à la composition des poudre initiales, aucune perte de masse n'a été notée. Les alliages obtenus étant entièrement de structure CFC, cela supporte le diagramme ternaire proposé par *Laurine Choisez*. Les valeurs de densités apparente et squelettique des échantillons mesurées étant très proches de la valeur théorique calculée via la DRX, ils peuvent être considérés comme denses. Les différences de densité entre les deux séries peuvent s'expliquer par des éventuelles variation dans le procédé, notamment par le fait que la quantité de poudre était supérieure pour la deuxième série, ou par les imprécisions de la méthode de mesure.

De nombreuses inclusions sont présentes à la surface des échantillons, de petite et grande taille. Étant donné que le pourcentage des éléments mesurés (Al, Cr, Ni, Si, Ti, V) par ICP est faible, et que la quantité d'inclusions présentes sur les images SEM semble supérieure, les inclusions peuvent être considérées majoritairement comme de l'oxyde de manganèse. De l'oxyde était déjà présent pendant le procédé de formation des pré-alliages. Dès lors, des précautions supplémentaires doivent être prises pendant tout le procédé, dès le broyage des copeaux de manganèse, afin d'en limiter leur proportions. En ce qui concerne les autres éléments, leur apparition s'est faite dans le procédé après la formation des pré-alliages. L'hypothèse la plus probable est alors la présence des éléments à l'étape du broyeur à anneaux, qui est régulièrement utilisé par d'autres chercheurs.

5.2.1 Propriétés de corrosion

Contrairement à ce qui était attendu, le Fe20Mn12Zn se corrode moins rapidement que le Fe25Mn5Zn, alors que sa composition en zinc est supérieure. De plus, les vitesses de corrosion obtenus sont faibles. Le zinc pourrait ne pas abaisser le potentiel de corrosion comme subosé, ou sa quantité pourrait ne pas être suffisante. Il pourrait aussi causer l'apparitions de produits de corrosion ralentissant la corrosion. Les résultats de vitesse de corrosion peuvent être comparés avec des valeurs obtenues pour du fer pur et des aciers TWIP de composition Fe22Mn0.6C par Aude Thomas dans le cadre de sa thèse à l'institut IMMC de l'Université Catholique de Louvain. En effet, les test d'immersion de ces échantillons ont été réalisés dans des conditions similaires, la seule différence étant leur forme de pastilles circulaires de diamètre 11 mm et la surface légèrement supérieure. (2.5 cm^2). La Figure 5.5 compare les valeurs obtenues, sans tenir compte des résidus. La vitesse de l'acier TWIP est similaire à celle du Fe25Mn5Zn, et supérieure à celle de Fe20Mn12Zn. Le fer pur présente une corrosion amplement plus rapide.

Ces observations viennent infirmer l'hypothèse faite qui supposait l'augmentation de la corrosion avec la présence du zinc. Cependant, les tests ont été réalisés chacun sur un seul échantillon et une série de tests systématiques serait nécessaire pour évaluer la précision des mesures. Bien que les valeurs soient similaires entre-elles, et du même ordre de grandeur que le TWIP, permettant de les évaluer comme plausible, de nombreux facteurs pourraient influencer les résultats. Notamment, la procédure de fabrication de l'alliage n'est pas automatisée et a induit l'apparition de nombreuses inclusion. L'influence de ces nombreux éléments entrant dans la composition n'est pas connue. La taille des grains est également très grande et de forme allongée, alors que *Moravej et al* [18] ont montré que la corrosion est fortement accélérée par la diminution de la taille des grains.

Outre l'étude de l'influence de ces éléments, d'autres tests seraient également intéressants. La mesure de la masse après avoir retiré les produits de corrosion pourrait permettre de comparer la quantité de produits formés dans les deux cas. Des test d'immersion statiques mais avec HEPES caractériseraient l'impact du mouvement rotatif. Finalement, l'analyse de la corrosion d'un matériau non-homogène permettrait d'explorer de nouvelles pistes, bien que l'aspect ferromagnétique du fer

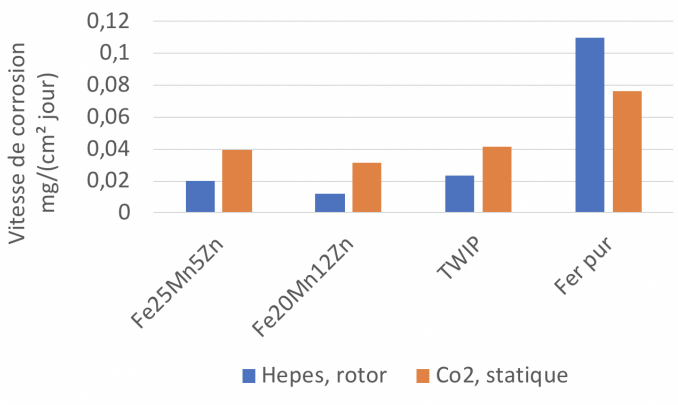

FIGURE 5.5: Vitesses de corrosion des échantillons Fe20Mn12Zn mis en forme par procédé de frittage SPS, par comparaison avec des aciers TWIP et du fer pur. Ces valeurs ont été mesurées avec des tests d'immersion dans deux types de conditions : statiques sous incubateur CO_2 et avec mouvement rotatif en présence d'HEPES.

soit un problème à garder en considération.

Mécanismes de corrosion Les différentes zones identifiées sur les échantillons après les tests d'immersion ainsi que les taux de corrosion similaires aux échantillons TWIP laissent sous-entendre un mécanisme de corrosion similaire à celui proposé dans la littérature par *Hermawan et al.* [40] et présenté à la section 2.4.

Tout d'abord, la matrice présente une composition proche de celle de l'échantillon, avec un peu plus d'oxygène et de fer, ce qui pourrait signifier une couche d'hydroxyde (ou d'oxyde) à la surface de l'échantillon. Les résultats ne permettent pas de distinguer l'oxyde de l'hydroxyde. Ensuite, l'existence de piqures contenant une grande quantité de chlore a été observée sur tous les échantillons. Dès lors, les ions Cl^- pénètrent la couche d'hydroxyde (ou d'oxyde) a des sites préférentiels. A ces endroits, il a pu être observé un accroissement de la quantité de produits de corrosion. A l'intérieur de ces petits trous, des globules avec une grande concentration en oxygène, soit avec du zinc, soit avec du manganèse, sont remarqués. Il semblerait donc que le fer réagisse avec le chlore, tandis que le zinc et le manganèse forment des oxydes et des hydroxydes. De plus, la présence de phosphates et de calcium a été remarquées dans les craquelures environnant ces petits trous, ainsi que dans les gros dépôt. Une hypothèse serait donc que la formation de ces trous accélère la corrosion aux environs, mais également à ces trous, ce qui va entrainer l'apparition de ces gros dépôts sphériques, qui ont pu se détacher de l'échantillon en laissant les trous apparents. Étant donné les deux types de compositions mesurées dans les dépôts, ils sont probablement formés de couches Ca/P ($Ca_3(PO_4)_2$) ainsi que, comme précisé par l'XPS, de molécules de fer liés au phosphate (probablement du $Fe(PO_4)$). Il serait intéressant de savoir si l'apparition des piqures est favorisée à la présence d'inclusions métalliques, mais aucun des résultats n'a permis d'aller dans ce sens ou de l'exclure.

5.2.2 Propriétés mécaniques et laminage

Les propriétés mécaniques des matériaux sont similaires pour les deux compositions, l'impact du zinc n'ayant pas pu être correctement mis en évidence dans les expériences. La différence entre les résultats de la microdureté obtenu pour les TWIP et pour les alliages synthétisés pourrait être expliquée par la présence des atomes de carbone dans le TWIP. En effet, ceux-ci ayant une taille largement différente des atomes de manganèse et de fer, ils peuvent se positionner en interstitiels et causer une distortion du réseau. Une autre raison serait le fait que les alliages testés n'étaient pas recristallisés.

Bien qu'il n'existe pas de relation définie, la dureté de Vickers peut être mis en lien avec la contraire à la rupture. La norme allemande DIN 50-150 [57] met a disposition des tables de conversion pour les aciers. Cela permet une estimation, et donne une valeur d'environs 640 MPa dans notre cas. Cette valeur est supérieure à celle mentionnée dans les critères des matériaux pour les stents biorésorbables. De plus, les essais de nanoindentation indiquent que les matériaux son relativement ductiles, avec des limites apparues lors des tests de "nanoscrath". Les valeur du module de Young sont proches de celle de l'acier inoxydable, bien qu'elles soient à considérer avec précaution vu que le calcul du module de Young par nanoindentation fait intervenir la mesure de l'aire projetée qui est une source d'erreur. Il serait intéressant de réaliser des test de nanoindentation et de "nanoscratch" sur l'acier TWIP également, afin d'obtenir un point de comparaison.

Les tests mécaniques effectués ne sont pas suffisants pour caractériser correctement les propriétés du matériaux. Des tests de traction sont nécessaires afin d'obtenir des valeurs plus précises. Cependant, ces expériences ont permis une première approximation qui montre des résultats encourageants. De plus, les échantillons ont pu facilement être laminés. L'épaisseur variable obtenue après laminage est due à la présence de l'insert. En effet, l'échantillon étant de surface circulaire, le ratio entre l'échantillon et l'insert diminue aux extrémités. Dès lors, le laminage avec un échantillon de forme différente, rectangulaire par exemple, devrait être considéré. En ce qui concerne la microstructure de l'échantillon après laminage, les analyses permettent de supposer que l'échantillon était déjà recristallisé avant le traitement thermique de recristallisation. La présence de zones allongées ne semble pas venir du procédé de laminage, mais bien du procédé de mise en forme par frittage SPS, qui implique la compression des échantillons. Comme il a pu être observé, la surface des échantillons après frittage SPS présente des grains allongés entourés d'inclusions. Ces lignes d'inclusions pourraient être la cause de ces zones allongées au grains de petites tailles observées dans le Fe25Mn5Zn après laminage

5.2.3 Perspectives pour le système Fe-Mn-Zn

Afin de confirmer ou infirmer l'intérêt du système Fe-Mn-Zn pour l'application des stents biorésorbables, des analyses supplémentaires sont nécessaires. En particulier, des tests de corrosions avec des compositions en zinc variables devraient être réalisés afin de clarifier l'impact du zinc sur le mécanisme et la vitesse de corrosion. Les propriétés mécaniques devraient être précisément étudiées à l'aide de tests de traction. Si les résultats sont concluants, il serait alors intéressant d'analyser le procédé afin d'optimiser la taille des grains, de minimiser les inclusions en oxyde de manganèse et les précipités, ou de promouvoir l'apparition des précipités favorables. L'effet de la température et de la pression utilisées lors de la formation des pré-alliages ou du frittage flash devrait être étudié. Ensuite, outre les différents tests de biocompatibilité, il serait nécessaire de déterminer si le procédé, qui comporte certaines contraintes, est transposable à l'application des stents biorésorbables.

Chapitre 6

Conclusion et perspectives

Le système Fe-Mn-Zn a été étudié dans le cadre de ce mémoire, dans le but d'étudier les propriétés d'alliages de cette famille pour l'application des stents biorésorbables. L'intérêt pour le système Fe-Mn est justifié par des propriétés mécaniques excellentes à certaines compositions, dues à l'activation de l'effet TWIP. Cependant, la vitesse de corrosion de ces alliages n'est pas suffisante. Dès lors, l'ajout de zinc afin de réduire le potentiel de corrosion a été considérée. C'est dans ce contexte que ce sont inscrites les expériences réalisées dans ce travail.

A l'aide d'un procédé de métallurgie des poudres, des pré-alliages de composition Fe25Mn5Zn et Fe20Mn12Zn ont été mis en forme. Des traitements thermiques à 800 ° de différentes durées ont permis d'observer le mécanisme réactionnel. Celui-ci comporte deux étapes :

— A des temps très courts, des changements de phases et de composition rapide se passent. Le zinc passe à l'état liquide, augmentant l'aire de contact entre les matériaux, et se diffuse rapidement dans les particules de fer et de manganèse environnantes. Sa diffusion cause une solidification rapide, dont les retassures impliquent l'apparence de larges pores. En outre, le manganèse sous force cubique centrée laisse rapidement place à une structure cubique face centrée.

— Dans un deuxième temps, les grains de fer BCC entourés de zones FCC disparaissent progressivement lors de l'homogénéisation de l'échantillon.

Les pré-alliages obtenus sont homogènes, de structure cristalline cubique face centrée. En outre, un mécanisme de diffusion par une suite de solution solide semble correspondre le mieux aux résultats obtenus. De plus, la teneur en zinc a un grand impact sur la vitesse de diffusion. En effet, l'homogénéisation des alliages Fe20Mn12Zn est plus rapide que celle des alliages Fe25Mn5Zn. Pour continuer à investiger ce système, des analyses EBSD a des temps de traitements thermiques courts seraient nécessaires. L'utilisation de particules de zinc ayant de plus faibles diamètres pourrait permettre de réduire les porosités.

Les pré-alliages broyés ont été frittés par procédé de frittage flash. Cela a permis l'obtention de matériaux denses et homogènes, de structure cristalline cubique face centrée. L'étude des matériaux mis en forme a permis de mettre en évidence les considérations suivantes :

— L'ajout du zinc ne semble pas améliorer la vitesse de corrosion. Cependant, les alliages formés n'étant pas recristallisés, d'autres tests doivent être menés pour confirmer les résultats obtenus.

— Le mécanisme de corrosion est apparu comme localisé, avec la présence de piqures à la surface de l'échantillon ayant accéléré la corrosion et la formation de produits de corrosion

— Les matériaux obtenus possèdent une dureté inférieure à celle d'un acier TWIP. Cependant, la mesure de la dureté après traitement de recristallisation est nécessaire pour une comparaison dans de bonnes conditions.

— Les tests de nanoindentation montrent un comportement relativement ductile.

— Les échantillons sont facilement laminables. Néanmoins, la forme des échantillons obtenus par frittage SPS demande l'ajout d'un insert, dont la géométrie doit être optimisée.

En conclusion, des alliages Fe-Mn-Zn ont été mis en forme pour la première fois dans la littérature, à la connaissance de l'auteure de ce document. Les premiers tests menés ne permettent pas de confirmer ou infirmer l'intérêt du système Fe-Mn-Zn. Les propriétés mécaniques et de microstructure de l'alliage sont encourageantes, mais le matériau n'a pas montré les propriétés de corrosions souhaitées. Néanmoins, de nombreux paramètres peuvent influencer ces résultats, et des études approfondies sont nécessaires afin de comprendre l'impact des paramètres de mise en forme sur le matériaux.

Bibliographie

[1] J. Quevauvilliers. *Dictionnaire médical avec atlas anatomique*. Sous la dir. d'ELSEVIER-MASSON. 6e éd. 2009.

[2] S.H. Im et al. "Current status and future direction of biodegradable metallic and polymeric vascular scaffolds for next-generation stents." In : *Acta Biomater* 60 (2017), p. 3-22. url : http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2017.07.019.

[3] E. Charpentierl et al. "Fully bioresorbable drug-eluting coronary scaffolds : A review". In : *Archives of Cardiovascular Diseases* 108.6 (2015), p. 385-397. doi : https://doi.org/10.1016/j.acvd.2015.03.009. url : https://doi.org/10.1016/j.acvd.2015.03.009.

[4] DocThom. *Athéromatose / Athérome / Athérosclérose*. url : https://www.vocabulaire-medical.fr/encyclopedie/286-atheromatose-atherome-atherosclerose (visité le 17/10/2017).

[5] SantéChezNous. *Maladie coronarienne*. url : http://santecheznous.com/condition/getcondition/maladie-coronarienne (visité le 18/10/2017).

[6] SantésurleNet. *Infarctus du myocarde*. url : https://www.sante-sur-le-net.com/maladies/cardiologie/infarctus-du-myocarde/ (visité le 18/10/2017).

[7] P. K. Bowen et al. "Metallic zinc exhibits optimal biocompatibility for bioabsorbable endovascular stents". In : *Materials Science and Engineering : C* 56 (2015), p. 467 -472. issn : 0928-4931. doi : https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.07.022.

[8] F. Shen Z. Zhang H. Chen. "Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial". In : *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 21.7 (2010), p. 2151-2163. doi : 10.1007/s10856-010-4070-0. url : https://doi.org/10.1007/s10856-010-4070-0.

[9] H. Y. Ang et al. "Bioresorbable stents : Current and upcoming bioresorbable technologies". In : *International Journal of Cardiology* 228 (2017), p. 931-939. doi : 10.1016/j.ijcard.2016.11.258. url : http://dx.doi.org/10.1016/j.ijcard.2016.11.258.

[10] D. Mantovani H. Hermawan D. Dubé. "Developments in metallic biodegradable stents". In : *Acta Biomaterialia* 6.5 (2010). The THERMEC'2009 Biodegradable Metals, p. 1693 -1697. issn : 1742-7061. doi : https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.10.006. url : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706109004413.

[11] H. Hermawan et al. "Iron-manganese : new class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy". In : *Powder Metallurgy* 51.1 (2008), p. 38-45. doi : 10.1179/174329008X284868. url : https://doi.org/10.1179/174329008X284868.

[12] Larousse. *endothélium*. url : https://www.larousse.fr/dictionnaires/francais/endothÃľlium/29388?q=endothÃľlium#29267 (visité le 22/10/2017).

[13] Y.F. Zheng. “5,6 - Bioabsorbable metallic stents”. In : *Functionalised Cardiovascular Stents*. Sous la dir. de M. Wawrzynska J.G. Wall H. Podbielska. Woodhead Publishing, 2018, p. 99 -134. isbn : 978-0-08-100496-8. doi : https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100496-8.00006-8. url : https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081004968000068.

[14] Laboratoire d'Hématologie Cellulaire du CHU d'Angers. *L'hémolyse et son exploration*. url : http://www.hematocell.fr/index.php/enseignement-de-lhematologie-cellulaire/globules-rouges-et-leur-pathologie/42-lhemolyse-et-son-exploration (visité le 17/10/2017).

[15] P.K.Bowen et al. “Biodegradable metals for cardiovascular stents : from clinical concerns to recent Zn-Alloys”. In : *Advanced healthcare materials* 5.10 (2016), p. 1121-1140.

[16] M. Peuster et al. “A novel approach to temporary stenting : degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into New Zealand white rabbits”. In : *Heart* 86.5 (2001), p. 563-569.

[17] D. Diego M. Moravej D. Mantovani. “Biodegradable metals for cardiovascular stent application : interests and new opportunities”. In : *International journal of molecular sciences* 12.7 (2011), p. 4250-4270.

[18] M. Moravej et al. “Electroformed iron as new biomaterial for degradable stents : Development process and structure–properties relationship”. In : *Acta biomaterialia* 6.5 (2010), p. 1726-1735.

[19] F.L. Nie. “In vitro corrosion, cytotoxicity and hemocompatibility of bulk nanocrystalline pure iron”. In : *Biomedical Materials* 5.6 (2010), p. 065015.

[20] Q. Feng et al. “Characterization and in vivo evaluation of a bio-corrodible nitrided iron stent”. In : *Journal of Materials Science : Materials in Medicine* 24.3 (2013), p. 713-724.

[21] Y.F. Zheng B. Liu. “Effects of alloying elements (Mn, Co, Al, W, Sn, B, C and S) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron”. In : *Acta biomaterialia* 7.3 (2011), p. 1407-1420.

[22] O. Bouaziz et al. “High manganese austenitic twinning induced plasticity steels : A review of the microstructure properties relationships”. In : *Current opinion in solid state and materials science* 15.4 (2011), p. 141-168.

[23] K. Renard et al. “Multiscale characterization of the work hardening mechanisms in Fe–Mn based TWIP steels”. In : *steel research international* 83.4 (2012), p. 385-390.

[24] L. Stanciu M. Heiden D. Johnson. “Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces”. In : *Acta Materialia* 103 (2016), p. 115-127.

[25] M. Heiden et al. “Nanoporous metals for biodegradable implants : Initial bone mesenchymal stem cell adhesion and degradation behavior”. In : *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 104.7 (2016), p. 1747-1758.

[26] L. Ruan B. Liu Y.F. Zheng. “In vitro investigation of Fe30Mn6Si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material”. In : *Materials Letters* 65.3 (2011), p. 540-543.

[27] P.N. Kumta O.I. Velikokhatnyi. “First principles study of the elastic properties of magnesium and iron based bio-resorbable alloys”. In : *Materials Science and Engineering : B* 230 (2018), p. 20-23.

[28] M. Schinhammer et al. “Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications”. In : *Acta biomaterialia* 6.5 (2010), p. 1705-1713.

[29] M. Schinhammer et al. “Recrystallization behavior, microstructure evolution and mechanical properties of biodegradable Fe–Mn–C (–Pd) TWIP alloys”. In : *Acta Materialia* 60.6-7 (2012), p. 2746-2756.

[30] J. Goldman P.K. Bowen J. Drelich. "Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents". In : *Advanced materials* 25.18 (2013), p. 2577-2582.

[31] E. Jablonská et al. "Influence of surface pre-treatment on the cytocompatibility of a novel biodegradable ZnMg alloy". In : *Materials Science and Engineering : C* 68 (2016), p. 198-204.

[32] M.S. Dambatta et al. "Influence of thermal treatment on microstructure, mechanical and degradation properties of Zn–3Mg alloy as potential biodegradable implant material". In : *Materials & Design* 85 (2015), p. 431-437.

[33] C. Wang et al. "In vitro evaluation of the feasibility of commercial Zn alloys as biodegradable metals". In : *Journal of Materials Science & Technology* 32.9 (2016), p. 909-918.

[34] J. Niu et al. "Research on a Zn-Cu alloy as a biodegradable material for potential vascular stents application". In : *Materials Science and Engineering : C* 69 (2016), p. 407-413.

[35] J. Čapek et al. "Preparation and characterization of porous zinc prepared by spark plasma sintering as a material for biodegradable scaffolds". In : *Materials Chemistry and Physics* 203 (2018), p. 249-258.

[36] Prom : P. Jacques L. Choisez. "Optimisation d'un alliage Fe-Mn-Zn pour la mise en oeuvre d'implants bio-résorbables". In : *Ecole polytechnique de Louvain* (2016).

[37] S. Singh S. Bhan A. Lal. "The Fe-Mn-Zn system (iron-manganese-zinc)". In : *Journal of phase equilibria* 12.6 (1991), p. 667-672.

[38] P. Perrot G. Reumont G. Dupont. "The Fe-Zn-Mn System at 450 C". In : *Zeitschrift für Metallkunde* 86.9 (1995), p. 608-613.

[39] Y. Chen et al. "Comparative corrosion behavior of Zn with Fe and Mg in the course of immersion degradation in phosphate buffered saline". In : *Corrosion Science* 111 (2016), p. 541-555.

[40] H. Hermawan et al. "Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents : degradation and cell viability studies". In : *Acta biomaterialia* 6.5 (2010), p. 1852-1860.

[41] E. Mostaed et al. "Novel Zn-based alloys for biodegradable stent applications : Design, development and in vitro degradation". In : *journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 60 (2016), p. 581-602.

[42] M Erbil E. Bayol K. Kayakırılmaz. "The inhibitive effect of hexamethylenetetramine on the acid corrosion of steel". In : *Materials Chemistry and Physics* 104.1 (2007), p. 74-82.

[43] FCT Systeme GmbH. *ILe frittage flash ou SPS (Spark Plasma Sintering)*. URL : `http://www.fct-systeme.de/fr/content/Spark_Plasma_Sintertechnologie/~nm.19~nc.40/Le-frittage-flash-ou-SPS-Spark-Plasma-Sintering.html`.

[44] Claude ESTOURNES. "Mise en forme de matériaux par frittage flash". In : *Techniques de l'ingénieur Fabrication additive - Impression 3D* (2006). URL : `https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mecanique-th7/fabrication-additive-impression-3d-42633210/mise-en-forme-de-materiaux-par-frittage-flash-in56/`.

[45] FCT Systeme GmbH. *Installations de frittage flash (SPS) pour technologie « FAST »*. URL : `http://www.fct-systeme.de/fr/content/Spark_Plasma_Sinteranlage_Typ_HPD_HHPD/~nm.12~nc.32/Installations-de-frittage-flash-SPS--de-type-HP-D--HHP-D.htmlN`.

[46] Lifeng Lv et al. "Effect of heavy warm rolling on microstructures and mechanical properties of AISI 4140 steel". In : *Materials Science and Engineering : A* 704 (2017), p. 469-479.

[47] EAG Laboratories. *Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES/MS), analyse ICP*. URL : `http://www.eaglabs.fr/cm/icp-oes-ms.html`.

[48] Fédération Chimie Balard. *Microscopie Electronique à Balayage*. URL : `http://www.fed-chimiebalard.cnrs.fr/IMG/pdf/Presentation_N_Frety_2.pdf`.

[49] Mame Kouna Top. “Analyse des modèles résine pour la correction des effets de proximité en lithographie optique”. In : (2011).

[50] S. Swapp. *Electron Backscatter Diffraction (EBSD)*. URL : https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/ebsd.html.

[51] R. Benoit. *Technique d'analyse XPS*. URL : http://www.sciencefrance.com/techniques/xps/XPS.html.

[52] et al. A. Borgenstam. “DICTRA, a tool for simulation of diffusional transformations in alloys”. In : *Journal of phase equilibria* 21.3 (2000), p. 269.

[53] Struers. *Dureté*. URL : http://olympiades.briand44.free.fr/olymp98/partie13.htm.

[54] Struers. *Essais de dureté Vickers*. URL : https://www.struers.com/fr-FR/Knowledge/Hardness-testing/Vickers#vickers-how-to.

[55] A.C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*. Springer, 2011.

[56] C. Gierl-Mayer H. Danninger. “Advanced powder metallurgy steel alloys”. In : *Advances in Powder Metallurgy*. Elsevier, 2013, p. 149-201.

[57] A. Grous. *Applied metrology for manufacturing engineering*. John Wiley & Sons, 2013.

[58] ABBA. *HABA CK45*. URL : https://www.haba.ch/fileadmin/user_upload/Produktblaetter_franz/CK45_fr.indd.pdf.

Annexe A

Mélanges de poudre - masses et compositions

Les masses de poudres utilisées pour les mélanges sont détaillées dans le tableau A.1. La composition obtenue après mélange au mixer Turbula et mesurée par ICP est présentée dans le Tableau A.2. En tenant compte de la marge d'erreur maximale de 3% de la méthode de mesure, il peut être considéré que les compositions voulues ont été atteintes.

Série	Composition	M_{Fe} [g]	M_{Mn} [g]	M_{Zn} [g]
1	Fe20Mn12Zn	22.15	6.50	3.92
1	Fe25Mn5Zn	22.92	8.20	1.65
2	Fe20Mn12Zn - pot 1	33.94	5.99	9.98
2	Fe20Mn12Zn - pot 2	33.7	5.95	9.91
2	Fe25Mn5Zn - pot 1	35.33	2.52	12.62
2	Fe25Mn5Zn - pot 2	35.38	2.53	12.63

Table A.1: Masse des poudres de fer, de manganèse et de zinc utilisées pour les mélanges de poudre.

Série	Composition	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	V	Zn
1	Fe20Mn12Zn	0.03	0.03	**66.7**	**21.2**	0.06	<0.01	**11.8**
1	Fe50Mn5Zn	0.03	0.03	**68.2**	**26.3**	0.06	<0.01	**5.41**
2	Fe20Mn12Zn - pot 1	0.03	0.03	**68.0**	**19.5**	0.06	<0.01	**12.1**
2	Fe20Mn12Zn - pot 2	0.03	0.03	**67.4**	**19.8**	0.06	<0.01	**12.6**
2	Fe25Mn5Zn - pot 1	0.03	0.03	**69.5**	**24.6**	0.06	<0.01	**5.57**
2	Fe25Mn5Zn - pot 2	0.03	0.03	**69.7**	**24.6**	0.06	<0.01	**5.70**

Table A.2: Composition massique des mélanges obtenus.

Annexe B

Frittage SPS : courbes obtenues

Durant les essais de frittage SPS, la température et le déplacement des pistons par rapport à leur position initiale (à peu près représentatif du frittage) ont été enregistrés. Les graphes résultants sont présentés à la Figure B.1 pour la première série d'échantillons et à la Figure B.2 pour la seconde série d'échantillons. Les graphes sont similaires, montrant que les échantillons se comportent de la même manière. L'ordre de grandeur du déplacement du piston varie entre les échantillons à cause de la différence de masse de poudre initiale.

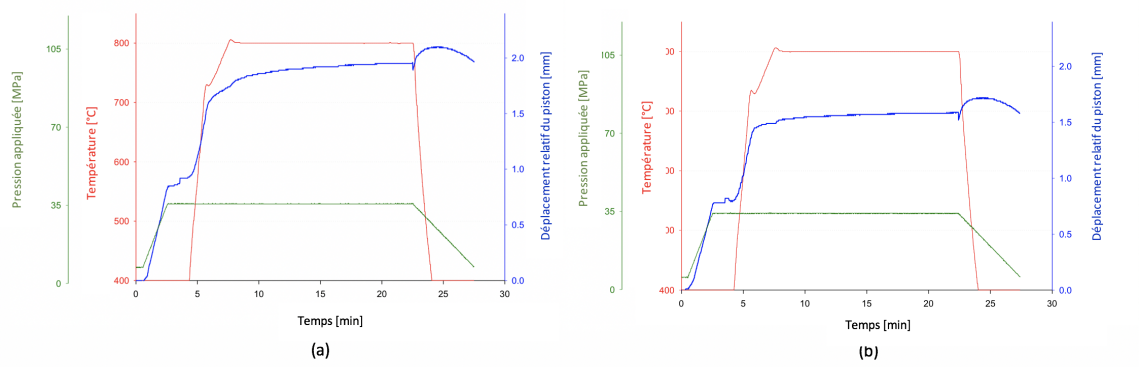

FIGURE B.1: Courbes de l'évolution de la température, de la pression appliquée et du déplacement relatif du piston mesurées pendant les tests de frittage SPS des échantillons de la série 1 (a) Fe25Mn5Zn après traitement thermique de 24 heures (b) Fe20Mn12Zn après traitement thermique de 24 heures.

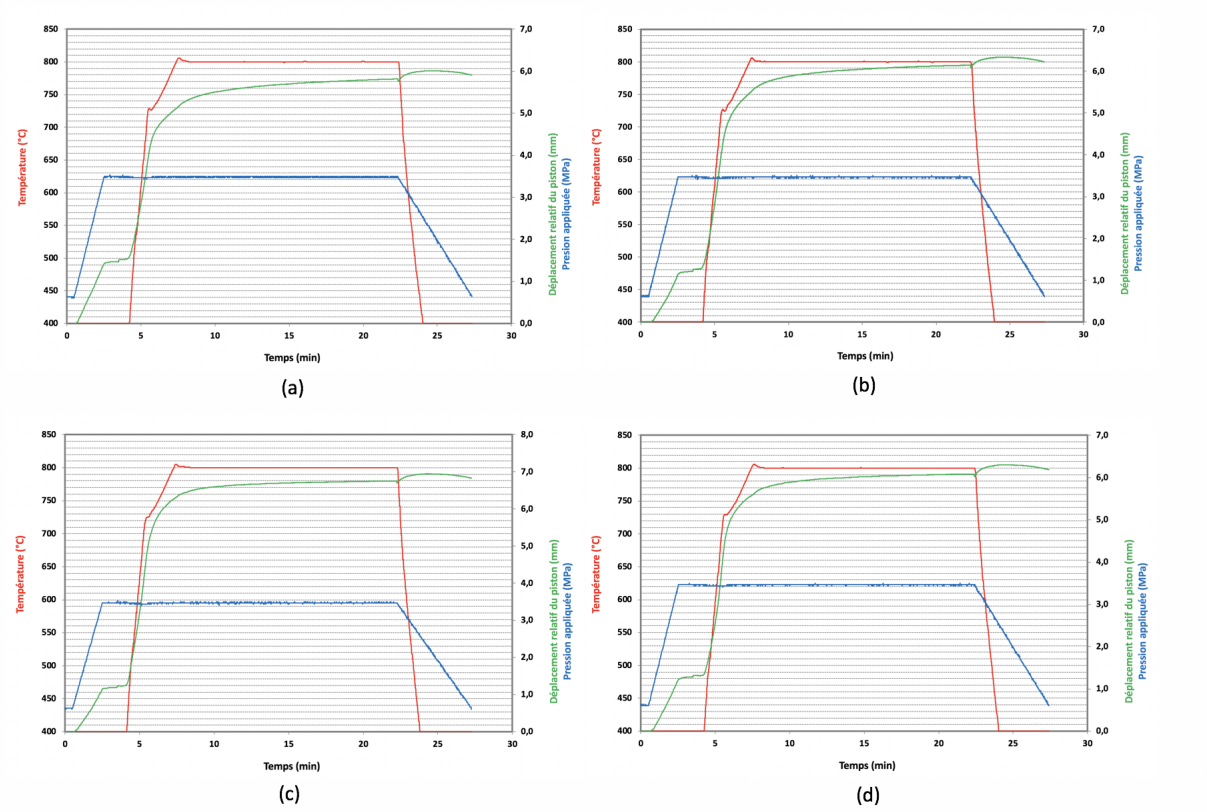

FIGURE B.2: Courbes de l'évolution de la température, de la pression appliquée et du déplacement relatif du piston mesurées pendant les tests de frittage SPS des échantillons de la série 2 (a) Fe25Mn5Zn après traitement thermique de 1 heure (b) Fe25Mn5Zn après traitement thermique de 24 heures (c) Fe20Mn12Zn après traitement thermique de 1 heure (d) Fe20Mn12Zn après traitement thermique de 24 heures.

Annexe C

Laminage : acier CK45

Lors du laminage des échantillons frittés, l'utilisation d'un insert a été nécessaire à cause de leur trop petites dimensions. Celui-ci a été réalisé en acier CK45. La composition de cet acier en particulier n'a pas été analysée, mais elle peut être trouvée dans la littérature et est présentée dans le Tableau C.1 [58].

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	(Cr+Mo+Ni)
0.42-0.50	$\leq$0.4	$\leq$0.5-0.8	$\leq$0.035	$\leq$ 0.035	$\leq$0.4	$\leq$0.1	$\leq$0.4	$\leq$0.63

Table C.1: Pourcentages atomiques des éléments présents dans l'acier CK45 utilisé comme insert pour le laminage à chaud [58].

Annexe D

Laminage : choix de la composition

Afin de choisir la température de laminage des échantillons frittés, un test de traitement thermique sur un morceau de chaque échantillon fritté de la première série a été réalisé à une température de 1000°C. Les résultats de l'analyse ICP menée après traitement thermique sont présents à la Figure D.1. Des profils EDX furent également réalisés afin de mesurer la couche de diffusion (voir Fig. D.1). Pour les deux échantillons, celle-ci est d'une dizaine de μm. Dès lors, la perte de zinc fut estimée comme négligeable.

Composition	Cr	Cu	Fe	Mo	Mn	Ni	Si	Ti	V	Zn
Fe20Mn12Zn	0.13	0.03	**67.8**	0.01	**19.4**	0.39	0.03	0.08	0.06	**11.4**
Fe25Mn5Zn	0.17	0.03	**69.3**	0.01	**24.2**	0.44	0.04	0.36	0.11	**4.68**

TABLE D.1: Composition massique des échantillons frittés de la série 1 après traitement thermique à 1000°C durant 30 minutes .

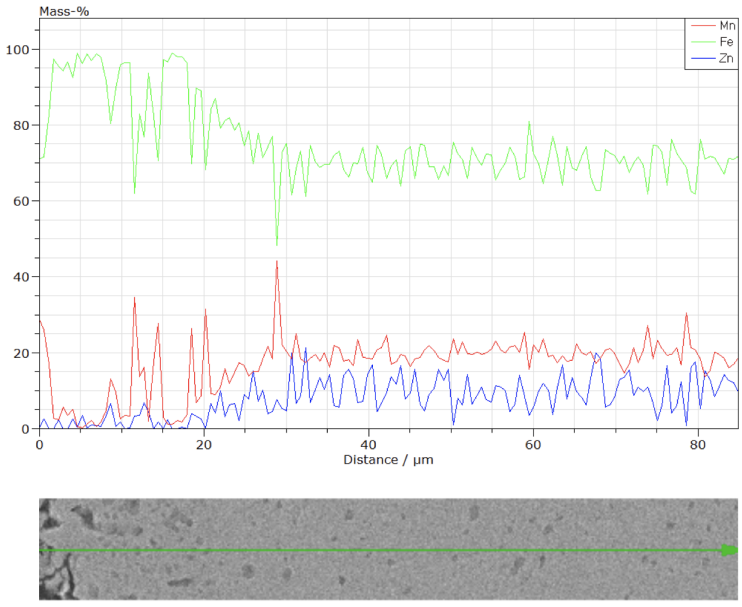

FIGURE D.1: Profil de concentration obtenu vie analyse EDX de la surface d'un échantillon de Fe20Mn12Zn fritté de la série 1 après traitement thermique à 1000°C durant 30 minutes .

Annexe E

Microindentation : propriétés de l'acier TWIP

Les propriétés du matériau TWIP utilisé pour la comparaison lors du test de microindentation sont résumées dans cette section. L'échantillon a subit un laminage préalable à un recuit. Sa composition, en pourcentage massique, est présente au Tableau E.1 et sa microstructure dans la direction de laminage (ND-TD) peut être observée à la Figure E.1.

Fe	Mn	C	Cr	Cu	Mo	Ni	P	Si	V
76.6	22.13	0.57	0.18	0.04	0.01	0.06	0.03	0.23	0.2

TABLE E.1: Composition en pourcentage de l'acier TWIP utilisé pour le test de microindentation.

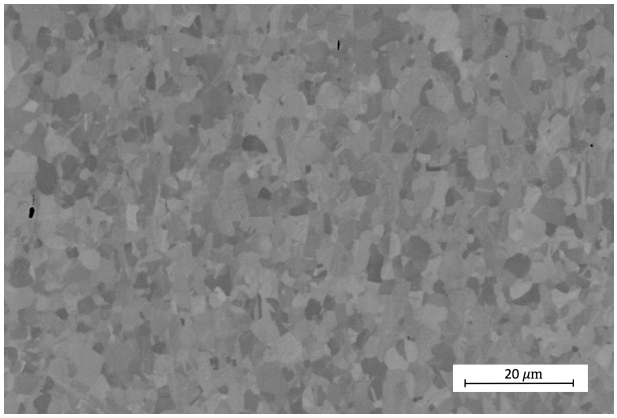

FIGURE E.1: Image SEM-Se2 de la microstructure de l'acier TWIP utilisé pour le test de microindentation dans la direction de laminage (ND-RD).

Rue Archimède, 1 bte L6.11.01, 1348 Louvain-la-Neuve **www.uclouvain.be/epl**