

Optimisation d'un alliage Fe-Mn-Zn pour la mise en oeuvre d'implants bio-résorbables

Mémoire présenté par
Laurine CHOISEZ

pour l'obtention du grade de master en
Ingénieur civil en chimie et science des matériaux
Options: Matériaux inorganiques et mécanique des matériaux

Promoteur
Pascal JACQUES

Lecteurs
Laurent DELANNAY, Thomas PARDOEN

Année académique 2015-2016

Première partie

Remerciements

Je tiens à remercier les nombreuses personnes qui m'ont aidées à mener ce projet à bien, et sans qui ce mémoire n'existerait pas.

Mes premiers remerciements vont à mon promoteur, le professeur Pascal Jacques, dont les conseils éclairés m'ont guidés à travers ce projet et ont permis l'interprétation de nombreux résultats. Malgré son emploi du temps chargé, il a toujours su libérer du temps pour mes questions, même en-dehors de nos réunions programmées. Il m'a appris à ne pas s'arrêter à l'échec d'une expérience, à percevoir les informations pouvant en être déduites et à mettre en place une nouvelle stratégie. Ma motivation est restée intacte tout au long de l'année grâce à ses encouragements.

Mes seconds remerciements vont à mon encadrante, Aude Thomas, dont la bonne humeur égaya mes journées de travail. Son encadrement évolua au fur et à mesure de mon apprentissage : elle fut à mes côtés jour après jour au début du mémoire, et me permit de prendre plus d'indépendance au fur et à mesure que je prenais confiance en moi au cours du projet. Elle m'apprirent l'importance des règles de sûreté et se rendit disponible 24h sur 24h, y compris durant certains de ses week-end comme celui-ci, au moment où j'écris ces lignes. Je n'aurais pas pu rêver d'une meilleure encadrante.

Je remercie également les professeurs Laurent Delannay et Thomas Pardoën, pour qui j'ai beaucoup d'estime, d'avoir accepté d'être lecteurs de mon mémoire.

Mes remerciements sont adressés à l'équipe IMAP dans son ensemble, pour son support et la bonne ambiance qui y règne. En particulier, je souhaite remercier Marc Sinnaeve et Johnathan Lorfèvre pour leur soutien durant toutes les expériences, leurs conseils, leur disponibilité et surtout pour leur bonne humeur, j'ai été très heureuse de travailler avec eux.

Je remercie également Alban Maton pour l'usinage de mes alliages ; Laurence Ryelandt pour ses explications sur l'utilisation du SEM et de l'EDX ; Sophie Ryelandt et Audrey Favache pour la réalisation des tests de nanoindentation, pour leurs explications et la documentation correspondante ; Ronny Santoro pour toutes les analyses ICP qu'il a réalisés pour ce mémoire (en m'excusant du trouble qu'ont causé les noms parfois trompeurs de mes échantillons) ; Alvis Miotti Bettanini pour son aide patiente à m'enseigner les bases d'utilisation de Thermo-calc ; Olivier Hubert, ainsi que toute l'équipe du CRM, pour leur encadrement durant les tests de dilatométrie au CRM ; Nadine Deprez pour son aide à la désoxydation du manganèse ; Matthieu Marteleur pour sa disponibilité et son aide pour l'extraction des données EBSD ; Valentin Marchal-Marchant pour ses explications sur la théorie d'évaporation du zinc ; et Camille Van Der Rest pour la communication avec les scientifiques de la KU Leuven pour les tests de DTA.

Finalement, je tiens vivement à remercier Nicolas Gathon et Morgane Madgelyns, pour m'avoir aidé à structurer mes pensées et pour leur soutien durant la période éprouvante qu'est l'écriture du mémoire. Vous avez ma reconnaissance éternelle.

Deuxième partie

Résumé

De nombreux soins médicaux requièrent la mise en place d'implants dans le corps humain. Toutefois, la plupart de ces implants deviennent inutiles, et même néfastes, après la guérison de la zone endommagée. L'utilisation d'implants biorésorbables permet d'éviter de nombreuses complications médicales subséquentes. Cependant, les matériaux constituant ces implants doivent répondre à un cahier des charges sévère : ceux-ci doivent posséder d'excellentes propriétés mécaniques telle qu'une haute rigidité, ductilité et capacité d'écoulement, ainsi qu'une vitesse de dégradation contrôlable, sans induire de problèmes de toxicité. En particulier, plusieurs études ont montré que les alliages à base Fe-Mn répondaient aux critères de propriétés mécaniques et de biocompatibilité, mais que leur vitesse de dégradation était insuffisante.

Afin d'augmenter la vitesse de corrosion de ces alliages, l'ajout de Zn dans le système Fe-Mn a été proposé. Cependant, peu d'informations existent dans la littérature à propos du système Fe-Mn-Zn, et ce mémoire investigate la stabilité des phases formées dans le système Fe-Mn-Zn à 700°C par la mise en oeuvre d'un multiplet de diffusion. Fe, Fe-28Mn et Zn ont été mis en contact intime et la diffusion entre ces différents éléments a été activée par un traitement thermique à 700°C de 24 h. Les interfaces binaires et ternaire ont été analysées par EBSD, SEM, EDX et par nanoindentation afin de lier les phases stabilisées aux microstructures formées, aux compositions et aux propriétés mécaniques associées.

Une phase CC métastable a été observée à l'interface entre Fe et Fe-28Mn, pour une concentration comprise entre 2.5%pds Mn et 13%pds Mn. Trois microstructures se sont développées dans cette phase métastable. Des alliages de composition homogène correspondant à la phase ferritique α (Fe-2Mn) et à deux des trois autres microstructures observées (Fe-4.5Mn et Fe-12Mn) ont été mis en oeuvre. Leurs propriétés mécaniques ont été mesurées par un test de traction. Fe-4.5Mn montre une résistance accrue à la déformation plastique associée à une diminution de sa ductilité par rapport aux alliages ferritiques typiques (Fe-2Mn), et Fe-12Mn révèle un taux d'écoulement important et une rigidité réduite de l'alliage Fe-12Mn, par rapport aux deux autres alliages Fe-Mn.

La diffusion de Zn dans Fe et Fe-Mn induisit une zone de diffusion de composition inhomogène, comprise entre Fe-25Zn et Fe-35Zn pour la diffusion de Zn dans Fe, et entre Fe-10Mn-34Zn et Fe-7Mn-38Zn pour la diffusion de Zn dans Fe-28Mn (tous les alliages étant donnés en % pds). Cette zone est constituée d'une matrice ferritique α et de particules riches en Zn, dont la quantité augmente lors de la diffusion de Zn dans un alliage Fe-Mn à plus haute concentration en Mn. La microstructure induite par ces particules riches en Zn peut être soit globulaire, soit lamellaire. La présence de Zn et de particules riches en Zn dans cette zone de diffusion provoque un durcissement structural important de l'alliage, et un comportement fragilisant a été observé.

Une deuxième zone de diffusion de Zn est formée dans les alliages Fe-Mn de plus de 10%pds Mn. Celle-ci est austénitique et sa microstructure est homogène. Sa dureté est presque deux fois plus faible que celle de la première zone de diffusion, montrant un durcissement structural moins important. Les alliages austénitiques Fe-Mn-Zn semblent prometteurs pour l'application d'implants biorésorbables, d'autant plus que la phase austénitique est généralement moins résistante à la corrosion que la phase ferritique.

Plusieurs techniques de mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn ont ensuite été étudiées, celles-ci étant difficiles à cause de la haute tension de vapeur de Zn. La coulée de Fe, Mn et Zn a été tentée de différentes manières, mais l'entrée à l'état liquide de Zn induit toujours son évaporation rapide. La stabilisation à l'état solide de Zn à haute température fut réalisée par la mise en oeuvre d'alliages Fe-Zn à partir de poudres de Fe et Zn, grâce à un traitement de diffusion à 800°C. La chauffe de cet alliage à 1255°C avec Mn permit la formation de compositions ternaires inhomogènes à l'interface de l'alliage, mais induisit également de grandes pertes de Zn. Finalement, la mise en oeuvre d'alliages poreux Fe-Mn-Zn de composition homogène a été réalisée à partir de poudres Fe, Mn et Zn par un traitement de diffusion de 2 jours à 800°C.

Part III

Abstract

Many medical care require the introduction of implants in the human body. However, most implants become obsolete, and even harmful after the healing of the damaged area. The use of bioresorbable implants avoids many subsequent medical complications. However, the materials constituting these implants must respect several conditions: the mechanical properties of the material must be excellent, showing high rigidity, ductility and hardening capacity. A tailored degradation speed is needed, as well as a good biocompatibility. Many studies showed that Fe-Mn based alloys met most of the criteria required but their degradable speed is insufficient.

Adding Zn to the system Fe-Mn could increase the degradable speed of the alloy. However, very few information about the system Fe-Mn-Zn is available in the literature. This work investigates the stability of the phases formed in this system at 700°C, and the composition, microstructure and mechanical properties associated with these phases. A diffusion multiple was made by putting Fe, Fe-28Mn (wt%) and Zn in intimate contact, and their interdiffusion was activated by a thermal treatment at 700°C during a day. The binary and ternary interfaces were analysed by EBSD, SEM, EDX and nanoindentation.

A metastable CC phase was observed at the interface of Fe and Fe-28Mn, for a concentration of Mn in between 2.5wt% and 13wt%. Three microstructures were detected in this metastable phase. Two of these microstructures were manufactured (Fe-4.5Mn and Fe-12Mn) together with a typical ferritic alloy (Fe-2Mn) to compare their transformation temperatures and their mechanical properties. Fe-4.5Mn shows a higher resistance to plastic deformation but a lower ductility than typical ferritic alloys (Fe-2Mn), while Fe-12Mn reveals a high hardening capacity and a lower rigidity than Fe-2Mn.

The diffusion of Zn in Fe and Fe-Mn induces a diffusion zone of inhomogeneous composition, included between Fe-25Zn and Fe-35Zn for the diffusion of Zn in Fe, and between Fe-10Mn-34Zn and Fe-7Mn-38Zn for the diffusion of Zn in Fe-28Mn (all alloys given in wt%). This zone is made of a ferritic matrix α and of Zn-rich particles. The quantity of these particles increases when the concentration of Mn increases in the initial Fe-Mn alloy. The microstructure formed by the Zn-rich particles can be either globular or lamellar. A high structural hardening due to the presence of Zn and of the Zn-rich particles is noticed in this material, as well as a possible brittle behavior.

A second zone is formed by the diffusion of Zn in Fe-Mn alloys for a concentration over 10wt%Mn in the initial Fe-Mn alloy. This zone is austenitic and its microstructure is homogeneous. Its hardness is nearly twice lower than the one of the first diffusion zone. The austenitic Fe-Mn-Zn alloys could be a suitable material for the application of bioresorbable implants, especially as the austenitic phase generally shows a lowered corrosion resistance.

Various elaboration techniques of Fe-Mn-Zn alloys were investigated, the latter being difficult because of the high tension vapor of Zn. The rapid evaporation of Zn liquid at the melting temperature of Fe and Mn forbid the casting of these alloys. Fe-Zn alloys were elaborated from a diffusion treatment at 800°C of compressed mixed powders. The heating of this Fe-Zn alloy with Mn at 1255°C induced the formation of ternary inhomogeneous compositions at the surface of the alloy, but a high Zn loss was observed. A porous Fe-Mn-Zn alloy of homogeneous composition was finally obtained by a diffusion treatment of 2 days at 800°C on a green made by the compression of Fe, Mn and Zn powder.

Quatrième partie

Introduction

De nombreux soins médicaux requièrent la mise en place d'implants dans le corps humain. Toutefois, la plupart des implants deviennent inutiles, et même néfastes, après la guérison de la zone endommagée. L'implantation de stents par exemple, pour soigner les cas de sténose, entraîne de nombreux autres problèmes médicaux, tels que des cas de resténose, de thrombose tardive, d'irritation permanente de l'artère, etc.

La biorésorbabilité des stents empêche l'apparition de ces problèmes médicaux subséquents, et permet une guérison plus durable. Cependant, plusieurs conditions existent sur cette biorésorbabilité : tout d'abord, les propriétés mécaniques de l'implant doivent être maintenues durant tout le temps de guérison de la zone endommagée. Ensuite, cette résorbabilité doit suivre de près la guérison de la zone endommagée. Enfin, les produits libérés par la résorbabilité de l'implant ne doivent pas diminuer la viabilité des cellules environnantes.

Plusieurs polymères ont été développés pour l'application d'implants biorésorbables, mais leurs propriétés mécaniques sont telles qu'un grand volume de matière doit être implanté, pouvant entraîner une grande déformation de la zone à soigner. Le stent est également plus difficile à placer, et une plus grande quantité de produits étrangers sont introduite dans le corps par la dégradation du stent. Les chercheurs se sont donc tournés vers les métaux, qui possèdent de meilleures propriétés mécaniques que les polymères et qui conviennent donc mieux à la fabrication d'implants. Deux grandes familles d'alliages sont développées : les alliages à base Mg et les alliages à base Fe. Les alliages à base Mg se corrodent généralement trop vite, et les recherches visent à ralentir cette vitesse de dégradation, alors que les alliages à base Fe présentent le problème contraire et se corrodent trop lentement.

L'objectif de ce mémoire est d'évaluer la pertinence d'un alliage Fe-Mn-Zn pour l'application d'implants biorésorbables. Les alliages à base Fe-Mn ont déjà été intensément étudiés dans la littérature pour leurs excellentes propriétés mécaniques, en particulier pour leur taux d'écrouissage très important activé par l'effet TWIP, bien que cet effet TWIP ne soit activé que par certaines compositions spécifiques. Ils ont également été envisagés pour l'application d'implants biorésorbables car l'ajout de Mn dans l'alliage semble diminuer le potentiel de corrosion de l'alliage, sans diminuer de façon trop importante la biocompatibilité de l'alliage. Zn fut choisi pour sa grande biocompatibilité ainsi que son bas potentiel de corrosion. L'hypothèse posée est que l'ajout Zn dans l'alliage Fe-Mn augmente la vitesse de corrosion de l'alliage en gardant de bonnes propriétés de rigidité, de ductilité et d'écrouissage.

Peu d'informations existent sur le système Fe-Mn-Zn dans la littérature, et la première étape de ce mémoire fut de rassembler des données sur ce système. Un multiplet de diffusion entre Fe, Fe-28Mn (%pds) et Zn fut réalisé dans ce but. Les phases formées, les compositions, les microstructures et les propriétés mécaniques associées à ces différentes phases furent analysées. Plusieurs compositions intéressantes de Fe-Mn ont ensuite été mises en oeuvre et les températures de transformation ainsi que les propriétés mécaniques de ces alliages ont été mesurées. Enfin, plusieurs techniques de mise en oeuvre d'alliage Fe-Mn-Zn ont été étudiées.

Ce document développe l'analyse du système Fe-Mn-Zn sous les différents points suivants :

- L'état de l'art présente la problématique des implants biorésorbables ; les différentes recherches effectuées sur les alliages biorésorbables, avec une orientation plus marquée sur les alliages à base Fe ; l'intérêt de Zn et Mn comme éléments d'alliage pour cette problématique, ainsi que les données de la littérature sur le système Fe-Mn-Zn ; et le principe de fonctionnement et d'analyse des multiplets de diffusion ;
- Les méthodes expérimentales appliquées dans ce mémoire, englobant la mise en oeuvre du multiplet de diffusion et des alliages, ainsi que les méthodes de caractérisation utilisées sont ensuite développées ;
- Les principaux résultats découlant de l'analyse du multiplet de diffusion, des alliages Fe-Mn et des tentatives de mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn sont présentés ;
- Les résultats obtenus sont ensuite discutés, liant les observations de stabilité des phases dans le multiplet de diffusion avec leur microstructure, leur composition et leur propriétés mécaniques, et dégagant la meilleure technique de mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn observée ;
- Les conclusions et les perspectives sont enfin tirées, décrivant la phase formée dans le système Fe-Mn-Zn la plus pertinente pour l'application d'implants biorésorbables, et donnant des pistes de continuation pour cette recherche.

Table des matières

I	Remerciements	2
II	Résumé	3
III	Abstract	4
IV	Introduction	5
1	Liste des symboles	20
V	Etat de l'art	22
2	Problématique des implants biorésorbables	22
3	Métaux biorésorbables	26
3.1	Alliages à base magnésium	26
3.2	Alliages à base fer	26
3.2.1	Influence de la microstructure	27
3.2.2	Influence de la structure de l'alliage	28
3.2.3	Influence de la composition	28
3.3	Intérêt du manganèse comme élément d'alliage	30
3.3.1	Alliages Fe-Mn	30
3.3.2	Alliages Fe-Mn-Si à mémoire de forme	32
3.3.3	Effet TWIP/TRIP	32
3.4	Intérêt du zinc comme élément d'alliage	42
3.4.1	Biorésorbabilité du zinc	42
3.4.2	Alliation du fer et du zinc	43
3.4.3	Système Fe-Mn-Zn	45
4	Multipléts de diffusion	50
4.1	Fabrication d'un multipléts de diffusion	50
4.2	Analyse d'un multipléts de diffusion	51
4.2.1	Prise de données	51
4.2.2	Extraction des lignes de jonction	52
4.3	Sources d'erreurs	53
5	Conclusion de l'état de l'art	54
VI	Méthodes expérimentales	55
6	Mise en oeuvre	55
6.1	Matières premières	55
6.2	Préparation des matériaux	55
6.3	Multipléts de diffusion	56
6.3.1	Design du multipléts de diffusion	56
6.3.2	Mise en oeuvre de l'alliage Fe-28wt%Mn	56
6.3.3	Traitements de diffusion	57
6.4	Alliages Fe-Mn de composition spécifique	58
6.4.1	Coulées	60
6.4.2	Traitements thermomécaniques	61
6.5	Alliages Fe-Mn-Zn de composition spécifique	66
6.5.1	Première voie : fusion totale	66
6.5.2	Deuxième voie : pré-alliages Fe-Zn	66

6.5.3	Troisième voie : métallurgie des poudres	70
6.6	Conclusion	71
7	Caractérisation	72
7.1	Microscope électronique à balayage - SEM	72
7.2	Microsonde - EDX	73
7.3	Diffraction d'électrons rétrodiffusés - EBSD	75
7.4	Nanoindentation	76
7.5	Analyse thermodifférentielle - DTA	78
7.6	Dilatométrie	78
7.7	Tests de traction	80
7.8	Spectroscopie par torche plasma - ICP	81
VII	Résultats	82
8	Multiplet de diffusion	82
8.1	Phases formées	83
8.1.1	Zone binaire Fe - Zn :	83
8.1.2	Zone binaire Fe-20Mn - Zn :	84
8.1.3	Zone ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn :	85
8.2	Microstructures formées et compositions associées	88
8.2.1	Analyse de la composition des zones de diffusion	88
8.2.2	Analyse de la microstructure des zones de diffusion	99
8.2.3	Conclusion des microstructures et compositions associées	108
8.3	Diagramme ternaire Fe-Mn-Zn	109
8.4	Propriétés mécaniques estimées par nanoindentation	111
8.4.1	Zone binaire Fe - Fe-28Mn de la zone ternaire	112
8.4.2	Point ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn	114
8.4.3	Partie binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire	116
8.4.4	Zone binaire Fe-20Mn - Zn	119
8.4.5	Conclusion des propriétés mécaniques	121
9	Alliages Fe-Mn	124
9.1	Températures de transformation	124
9.2	Microstructure et phases formées	126
9.3	Propriétés mécaniques	130
10	Alliages Fe-Mn-Zn	131
10.1	Deuxième voie de mise en œuvre : pré-alliages Fe-Zn	131
10.1.1	Mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn	131
10.1.2	Analyse DTA des pré-alliages	134
10.1.3	Fusion des pré-alliages Fe-Zn avec Mn	137
10.2	Troisième voie de mise en œuvre : métallurgie des poudres	141
VIII	Discussion des résultats	142
11	Alliages Fe-Mn	142
11.1	Températures de transformation	143
11.2	Microstructures formées	145
11.3	Propriétés mécaniques	146
11.4	Conclusion de l'analyse des alliages Fe-Mn	147
12	Multiplet de diffusion	148
12.1	Stabilité des phases et microstructures formées	148
12.1.1	Partie riche en Zn	149
12.1.2	Partie riche en Fe	151
12.1.3	Comparaison des diagrammes ternaires	153
12.2	Propriétés mécaniques	157
12.3	Conclusions tirées de l'analyse du multiplet de diffusion	158

13 Mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn	160
13.1 Diffusion avec Fe et Mn à l'état liquide	160
13.1.1 Première voie de mise en oeuvre	160
13.1.2 Deuxième voie de mise en oeuvre	160
13.2 Diffusion avec Fe et Mn à l'état solide	163
13.3 Conclusion : Mise en oeuvre - Fe-Mn-Zn	164
 IX Conclusion et perspectives	 165

Table des figures

1	Représentation d'un stent. [1]	22
2	(a) Représentation schématique de l'insertion d'un stent dans une artère sténosée (b) Comparaison des performances mécaniques d'un polymère classique, d'un alliage de magnésium et d'un acier 316L et des diamètres de maille des stents associés nécessaires pour obtenir un même comportement mécanique. [2]	25
3	Comparaison des propriétés mécaniques de stents en fer pur et de stents en fer nitruré. Au moins 9 échantillons ont été testés pour les deux groupes. Les stents une fois gonflés possèdent un diamètre de 8 mm, une longueur de 20 mm et une épaisseur de 0.12 mm. La résistance radiale est définie comme la contrainte à exercer pour déformer le stent après une compression réduisant son diamètre initial de 10%, et la raideur du stent est la force nécessaire pour diminuer le diamètre du stent d'1 mm lors de la compression radiale de celui-ci. [3]	30
4	Potentiel d'électrode standard du Fe, Mn et Mg. Celui-ci est défini comme la différence de potentiel mesurée entre un métal et une électrode standard à hydrogène. [4]	30
5	Comparaison des propriétés des alliages FeMn avec ceux d'un alliage de référence (SS316L ou Fe pur) (a) Propriétés mécaniques (b) Vitesse de corrosion [5].	31
6	Comparaison de la limite d'élasticité, de la résistance en traction et de l'élongation du fer pur, du Fe30Mn et du Fe30Mn6Si mis en oeuvre dans un four à induction et traité à 850°C durant une heure [6].	32
7	Diagramme binaire du système Fe-Mn [7]	33
8	Comportement en traction d'aciers TWIP avec de larges grains (entre 20 et 40 μm) pour différentes concentrations en manganèse et en carbone. [8]	34
9	Schéma de la dissociation d'une dislocation de vecteur $b_1 = a/2 < 110 >$ en deux dislocations partielles de Shockley de vecteurs $b_2 = a/6 < 11\bar{2} >$ et $b_3 = a/6 < 2\bar{1}\bar{1} >$. Le vecteur de Burger de la dislocation de vecteur b_1 est un vecteur de translation laissant la structure cristalline inchangée. Les dislocations partielles modifient le réseau cristallin en insérant une faute d'empilement dans le réseau. (a) Représentation des vecteurs de Burger dans la séquence d'empilement des plans du réseau (b) Représentation schématique des vecteurs de Burgers par rapport à la faute d'empilement créée. [9].	34
10	Influence de l'effet TWIP sur le taux d'écrouissage dans un alliage Fe-20Mn-1.2C. (a) Evolution du taux d'écrouissage avec la déformation vraie (b) Evolution de la fraction volumique en macles avec la déformation vraie [10].	36
11	Mise en évidence de l'écrouissage plus important et de l'effet Portevin-Le Chatelier dans les aciers TWIP Fe-Mn-C, qui ne se produit pas dans les alliages TWIP Fe-Mn-Si-Al. [11]	37
12	Evolution du coefficient d'écrouissage normalisé par le module de cisaillement de l'alliage Fe-22Mn-0.6C lors d'un test de traction selon la direction de laminage (RD) et selon la direction transverse (TD). [8]	38
13	Comparaison des vitesses de corrosion des alliages Fe-Mn-C [12] avec celles des alliages Fe-Mn et celle du fer pur [13].	39
14	(a) Comparaison des performances mécaniques des alliages Fe-10Mn et Fe-10Mn-1Pd avec celles du fer Armco. (sht) signifie que l'alliage a subi un traitement de mise en solution et (ht2) qu'un traitement de vieillissement a également été appliqué. (b) Comparaison des pertes de masses du fer pur, du Fe-10Mn et du Fe-10Mn-1Pd lors d'un test d'immersion dans un fluide corporel simulé (c) Diagramme des températures de transformation martensitique α' et ϵ et de transformation austénitique en fonction de la composition en manganèse d'un alliage Fe-Mn. M_s et M_f sont les températures de départ et de fin de la transformation martensitique et A_s et A_f sont celles de la transformation austénitique. Les ronds et les carrés représentent les températures de transformation de l'alliage Fe-10Mn-1Pd mesurées par dilatométrie [14].	40
15	(a) Comparaison des performances mécaniques de l'alliage Fe-10Mn-1Pd ayant subi un traitement de recristallisation (rexx), un traitement de durcissement structural (CW12 ou CW23) et un traitement de recuit (CW12-ht ou CW23-ht), d'un alliage TWIP Fe-21Mn-0.7C Mn ayant été recristallisé, d'un acier typique 316L et du fer pur Armco (b) Perte de masse des alliages en fonction de leur temps d'immersion dans un fluide corporel simulé, en jours. [15]	41
16	Potentiel d'électrode standard du Fe, Zn, Mn et Mg. Celui-ci est défini comme la différence de potentiel mesurée entre un métal et une électrode standard à hydrogène. [4]	42
17	Evolution de la tension de vapeur avec la température à l'état solide et à l'état liquide. Cette évolution provient d'observation de la pression de vapeur à l'équilibre pour ces températures dans une gamme de température variant de 298 à 750 K. Les tensions de vapeur à plus haute température ont donc été extrapolées [16].	43

18	Diagramme binaire Fe-Zn ([7] dans [17]).	45
19	Diagrammes binaires (a) Système Fe-Mn [7] (b) Système Mn-Zn ([18] dans [17]).	46
20	Diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à (a) 625°C, (b) 720°C et (c) 1000°C. ([19, 20] dans [17]	47
21	Diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 450°C. (a) Partie riche en zinc, précise, obtenue par diffusion solide/liquide et (c) Diagramme complet, moins précis dans les parties plus pauvres en zinc [21]	48
22	(a) Couches induites par la diffusion du zinc dans une matrice Fe-30Mn. L'image à gauche a été prise au microscope électronique (SEM) alors que les trois autres images résultent d'une analyse de la composition chimique par microsonde (EDX), avec une tension d'accélération de 25 kV. [% pds] Point 1 : revêtement en zinc (Fe : 8.36% ; Mn : 0.75% ; Zn : 90.89%). Point 2 : Intermétallique $FeZn_{10}$ (Fe : 9.64% ; Mn : 1.53% ; Zn : 88.83%). Point 3 : Matrice Fe-30Mn, à l'interface avec l'intermétallique (Fe : 74.16% ; Mn : 22.65% ; Zn : 3.19%). (b) Microstructure dendritique de la matrice Fe-30Mn et de l'intermétallique $FeZn_{10}$. (c) Composition des régions dendritiques et inter-dendritiques de l'alliage Fe-Mn-Zn plus loin de l'interface avec l'intermétallique. Les régions dendritiques sont plus riches en fer alors que les régions interdendritiques sont plus riches en manganèse. [22]	49
23	Illustration schématique de l'assemblage de 5 éléments (Co, Cr, Ni, Nb, Mo) dans le but de fabriquer un multiplet de diffusion. (a) Le cobalt englobe les autres blocs et subi une soudure au faisceau d'électron afin d'être scellé sous vide. (b) Coupe du cylindre pour obtenir plusieurs couples et triplets de diffusion parmi ces cinq éléments. Les lignes en pointillées représentent les couples de diffusion créés alors que les cercles en pointillés représentent les triplets de diffusion. [23]	51
24	Extraction des lignes de jonction à partir de la prise de profils de concentration dans le multiplet de diffusion. (a) les points des profils sont simplement tracés sur le diagramme ternaire. (b) Estimation des frontières des différentes phases. [23]	52
25	Graphiques utilisés pour l'extraction des lignes de jonction à partir de profils de concentration EDX pris dans un multiplet de diffusion (a) Variation de la composition en fonction de la distance parcourue dans le profil. (b) Coupe isotherme du diagramme ternaire du système Co-Cr-Mo. Représentation des points contenus dans le profil de concentration. [23]	53
26	Polisseuse L.M.B. utilisée pour ôter les impuretés des morceaux découpés pour la coulée.	56
27	(a) Design du multiplet de diffusion. Du fer pur et un alliage Fe-28Mn sont usinés en "U" et enserrant en leur centre le zinc pur. Ce design permet de maximiser les interfaces entre les matériaux ainsi que le nombre de points triples. Après diffusion des éléments, le barreau final est découpé en plusieurs rectangles pour la caractérisation des solutions solides et intermétalliques résultants de la diffusion. (b) Dimensions du fer et de l'alliage Fe-Mn usinés en "U" [24].	57
28	Schéma de la presse manuelle utilisée pour le traitement de diffusion du manganèse. Deux plaques de fer sont perforées à leurs quatre coins de manière à y placer quatre écrous afin d'appliquer une pression constante et de fines plaques de tungstène furent placées entre les plaques de fer et les pièces de fer et de fer-manganèse.	58
29	(a) Traitement thermique appliqué à l'assemblage Fe - Fe28Mn dans le four Carbolite sous vide pour souder l'assemblage et pour activer la diffusion du manganèse (b) Superposition du profil théorique de concentration du Mn résultant de ce traitement thermique, et du profil mesuré par EDX. Le profil théorique a été calculé à partir de l'équation de diffusion 1. [24]	59
30	Idée de fabrication plus simple du multiplet de diffusion, imaginée par <i>Antoine De Cuyper</i> [24]. Un bloc de Fe et un bloc de Fe-28Mn sont mis en contact interfacial intime et un traitement de diffusion est appliqué. Un trou est percé à l'interface et un cylindre de Zn y est injecté. Un traitement de diffusion de Zn est appliqué par sa transformation en phase liquide. L'épaisseur du multiplet n'est pas entièrement trouée pour empêcher le zinc liquide de couler en-dehors du multiplet.	60
31	Four à induction Balzers utilisé pour les coulées sous argon.	61
32	(a) Image d'un crayon cylindrique de Fe-2 % pds Mn de 20cm ³ . La fusion n'a pas été complètement homogène et des morceaux encastrés sont observés dans le crayon (b) Image du sommet de la retassure, dans laquelle sont regroupés une grande partie des impuretés.	62
33	(a) Laminoir à chaud Mann (b) Laminoir à froid Hille	63
34	(a) Echantillon de Fe-2Mn après avoir été laminé à chaud. Une couche d'oxyde s'est formée en surface (b) Echantillon de Fe-2Mn après avoir été sablé pour ôter la couche oxydée (c) Echantillon Fe-Mn après avoir été laminé à froid.	64
35	Plan des échantillons à découper lors de l'usinage. L'épaisseur des échantillons est celle des plaques, d'environ 1 mm. (a) Dimensions des échantillons de traction en mm (b) Dimensions des échantillons pour la dilatométrie.	64

36	Dispositif permettant l'ajout successif de matériaux dans le creuset durant une fusion. Celui-ci fut utilisé pour l'ajout de zinc dans un bain de Fe-Mn pour la première voie de mise en œuvre des alliages Fe-Mn. (a) Image du dispositif indiquant les trous dans lesquels divers matériaux peuvent être placés. Durant l'expérience, le trou "1" était aligné avec tube menant au creuset dans le four, et le zinc était placé dans le trou "2" (b) Alignement du trou "2" avec le tube menant au four, aligné sur le creuset (c) Placement du dispositif dans le four à induction.	67
37	(a) Mélangeur-agitateur Turbula permettant de mélanger les poudres de fer et de zinc. (b) Les deux mélanges de poudres, Fe-21Zn et Fe-30Zn, sont placés dans le mélangeur et bloqués par de la mousse et un sac gonflé d'air de manière à éviter les chocs.	68
38	(a) Pré-alliage Fe-Zn après compression (b) Pré-alliage Fe-Zn après laminage à chaud : une couche d'oxyde s'est formée en surface, nécessitant un sablage (c) Pré-alliage laminé du point (b) après sablage.	68
39	Deuxième voie de mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn : traitement thermique d'un pré-alliage Fe-21Zn avec du Mn à 1255°C durant 20 min. (a) Placement des matériaux dans la capsule avant le traitement thermique (b) Résultat du traitement thermique après une trempe à l'eau (c) Manganèse déposé à la surface de la capsule après le traitement thermique.	69
40	Deuxième voie de mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn : traitement thermique de Fe-21Zn avec Mn à 1400°C durant 20 min. (a) Creuset cylindrique en alumine dans lequel ont été disposés Fe-21Zn et Mn. Celui-ci se trouve sous 700 mbar d'Ar, sous capsule. (b) résultat du traitement thermique	70
41	Broyeur à anneaux utilisé pour réduire le manganèse électrolytique décapé en poudre.	70
42	Image de la capsule contenant l'alliage Fe-12Mn-18Zn, mis en oeuvre par métallurgie des poudres, après le traitement thermique à 800°C durant 2 jours. Un dépôt blanchâtre s'est formé à l'intérieur de la capsule.	71
43	Définition des raies caractéristiques lors de l'émission de rayons-X [25].	74
44	Rapport des concentrations de Fe et de Mn déterminés par EDX et par mesure ICP sur des échantillons de référence. La mesure ICP est considérée comme la composition exacte de l'échantillon (a) Tension d'accélération de 5 kV. L'interpolation linéaire ne convient pas à l'évolution des mesures (b) Tension d'accélération de 15 kV. Une évolution linéaire est observée.	75
45	Courbes d'indentation de différents types de matériaux. P est la force exercée par le poinçon sur la matière, en Newton. h est la profondeur atteinte par l'indent au cours de l'indentation, en nanomètres.	76
46	Courbe schématiquement de la charge et la décharge de l'indenteur lors d'une nanoindentation. La pente de la courbe d'indentation $\frac{\partial P}{\partial h}$ est mesurée lors du début de la décharge de l'indenteur, supposée entièrement élastique. [26]	77
47	Schéma de la profondeur de l'indent au cours de la nanoindentation. Celle-ci est atteinte par une déformation élastique et plastique, de telle sorte que la profondeur atteinte en chargement et après chargement n'est pas la même. Dans le cas de la micro et de la macro indentation, l'aire utilisée pour le calcul de la dureté est l'aire projetée de l'indent après chargement, A_2 . Dans le cas de la nanoindentation, l'aire utilisée est l'aire projetée en chargement, calculée à partir de la déflection h_c	77
48	Représentation des causes d'erreurs réalisées sur le calcul de l'aire projetée lors de la nanoindentation. La déformation plastique peut causer une descente ("sinking-in") ou une remontée ("piling up") de la matière lors de l'indentation, éloignant la forme réelle de l'indent de sa forme idéal en triangle; la détérioration de la pointe modifie également la forme de l'indent, et l'estimation de la surface de contact avec la matière à partir de la profondeur de pénétration devient de plus en plus mauvaise. Enfin, la rugosité du matériau induit également des erreurs sur la surface de contact réelle avec le matériau.	78
49	(a) Soudure par point de l'échantillon avec le thermocouple (b) Dilatomètre <i>Nom</i> . L'échantillon soudé au thermocouple est placé longitudinalement, et son allongement est mesuré en parallèle d'une référence. Le tout est placé dans une bobine d'induction pour contrôler la chauffe et le refroidissement de l'échantillon.	79
50	Machine de traction Zwick-Roell	80
51	Comparaison des courbes contrainte/déformation ingénieure (points a et b) et vraie (points a' et b'). Le point b délimite l'entrée en striction du matériau, et correspond au point b' de la courbe contrainte/déformation vraie. Ce point est utilisé pour calculer la déformation en début de striction et la résistance en traction.	81

52	Représentation du multiplet de diffusion par succession d'images SEM, prises avec le détecteur SE2. Le multiplet est un assemblage de trois matériaux : Fe, Fe-28Mn et Zn. Les parties de Fe et de Fe-28Mn sont séparées par une ligne pointillée sur l'image. Le zinc constitue la zone plus claire au centre du multiplet, et sur ses bords. Les trois zones analysées sont encadrées en rouge : la zone binaire Fe-Zn, la zone binaire Fe-20Mn - Zn et la zone ternaire Fe-Mn-Zn.	82
53	Figure de pôle inverse relative à la direction x, dans le plan de l'échantillon. Les couleurs des grains dans les images EBSD donnent leur orientation par rapport à cette légende.	83
54	Observation des phases formées après un traitement de diffusion de 24 h à 700°, dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn du multiplet. La diffusion du zinc dans l'alliage Fe-20Mn forme successivement les phases (a) CC, (b) CFC et (c) HC.	84
55	Observation des phases formées après un traitement de diffusion de 24 h à 700°, dans la zone ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn du multiplet. La diffusion du zinc dans l'alliage Fe-28Mn forme successivement les phases (a) CC, (b) CFC et (c) HC.	85
56	Observation des phases formées après un traitement de diffusion de 24 h à 700°, dans la zone ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn du multiplet. La diffusion du zinc dans l'alliage Fe-28Mn forme successivement les phases (a) CC, (b) CFC et (c) HC.	86
57	Image EBSD des trois microstructures formées par la diffusion entre Fe et Fe-28Mn. (a) Phase CC (b) Phase CFC (c) Phase HC.	87
58	Zones de diffusion dans la zone binaire Fe-Zn. (a) Image SEM réalisée avec le détecteur AsB. 3 zones de diffusion sont distinguées, Diff1, Diff2 et Diff3-b FeZn (pour zone binaire Fe-Zn). La flèche blanche indique la coupe réalisée pour le profil de composition (b) Profil de composition réalisé par analyse EDX.	89
59	Zones de diffusion dans la zone binaire Fe20Mn-Zn. (a) Image SEM réalisée avec le détecteur AsB. 4 zones de diffusion sont distinguées. La flèche blanche indique la coupe réalisée pour le profil de composition (b) Profil de composition réalisé par analyse EDX.	90
60	Image SEM-AsB de la microstructure de la zone ternaire. Deux parties binaires sont démarquées par des flèches : Fe-28Mn - Zn, avec ses différentes zones de diffusion, et Fe - Fe-28Mn. Le point ternaire est indiqué par un cercle.	91
61	Inter-diffusion du Fe, Mn, Zn dans la zone ternaire. (a) Hypermap des éléments réalisée par analyse EDX : les couleurs associées au Fe, Mn et Zn sont respectivement vert, rouge et bleu. (b) Image de la microstructure de la zone ternaire réalisée par SEM-SE2.	91
62	Variation de la composition en Fe, Mn et Zn entre les zones Zn et Fe-28Mn. Les lignes verticales marquent les frontières de composition des différentes zones de diffusion présentées à la Figure 60.	92
63	Profils de concentration en Fe, Mn et Zn lors d'une coupe à travers la zone ternaire. Des pics de concentration sont observés dans la zone Diff 3-t. Un plus long temps d'acquisition lors de l'analyse EDX n'amoin-drit pas ces pics, prouvant que ceux-ci ne sont pas dus au bruit de l'analyse (a) Image SEM-AsB montrant la coupe EDX effectuée (b) Temps d'acquisition : 1 min (c) Temps d'acquisition : 5 min.	93
64	Formation de petites particules dans la zone Diff 3-t (phase CC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn). La zone Diff 3-t est constituée d'une matrice et de petites particules de couleur plus claire et plus foncée que la matrice. (a) Image SEM en détecteur AsB de la zone Diff 3-t. 1 : Particules claires distribuées près de l'interface avec Zn. 2 : Mélange de particules claires et de particules plus foncées. 3 : Ségrégation de particules non-métalliques, généralement près de l'interface avec la zone Diff 4-t (phase CFC). (b) Comparaison des teneurs en Mn et Zn des particules claires et foncées observées dans les zones 1, 2 et 3 du point (a), par rapport à la matrice. Ces compositions ont été moyennées sur un minimum de 9 points. Les particules claires et foncées ont une taille inférieure au micron, la composition de la matrice est donc mesurée en même temps et empêche une mesure précise.	94
65	Raies L des rayons-X émis lors de l'analyse EDX des particules non-métalliques, des particules foncées et de la matrice. Les particules non-métalliques sont des particules riches en Fe et Zn oxydées.	95
66	Image EBSD des trois microstructures formées par la diffusion entre Fe et Fe-28Mn.	96
67	Variation de la composition en Fe et Mn entre les zones Fe et Fe-28Mn. Les lignes verticales marquent les frontières de composition des trois microstructures de phase CC : Micro 1, Micro 2 et Micro 3, présentées à la Figure 66.	96
68	Comparaison du commencement de la variation en Mn dans la zone Diff 3-t et la zone Fe-28Mn au point ternaire. La ligne verticale marque la même position longitudinale des deux profils par rapport au point ternaire (elle correspond au commencement du grand pore sur l'image au-dessus des profils) (a) Coupe EDX réalisée dans la zone Diff 3-t (b) Coupe EDX réalisée dans la zone Fe-28Mn.	97

69	Représentation des différents profils de composition réalisés dans la zone ternaire, lorsque les concentrations en Zn et Mn varient simultanément.	98
70	Image EBSD des phases CC formées entre la zone Fe et la zone Fe-28Mn après un traitement de diffusion de 24 h à 700°, dans la zone ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn du multiplet. (a) Les couleurs des grains CC sont donnés selon la figure de pôle inverse dans la direction x de l'échantillon (voir Figure 53 pour la définition des couleurs de la figure de pôle inverse). (b) Les couleurs des grains CC sont donnés selon la figure de pôle inverse dans la direction y de l'échantillon. Les directions x et y de l'échantillon sont deux directions du plan de la surface du multiplet, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre.	99
71	Variation des angles de désorientation dans Micro 1 (voir Figure 70), la microstructure allongée de la zone CC à la jonction de la zone Fe. (a) Faible variation lors d'une coupe le long du gradient de diffusion en Mn (b) Forte variation marquant la frontière entre plusieurs grains différents lors d'une coupe à travers une zone plus claire de l'image EBSD. Les angles de désorientation sont représentés par rapport au premier point.	100
72	Variation des angles de désorientation dans Micro 3, la microstructure de phase CC entre Fe et Fe-28Mn formant la plus petite taille de grain. Les angles de désorientation sont représentés par rapport au premier point. Les couleurs rouge et bleu correspondent aux deux orientations alternées dans le grain analysé.	100
73	Représentation des zones de diffusion du Zn dans différentes zones du multiplet. Le détecteur AsB est utilisé. (a) Zone binaire Fe - Zn (b) Zone binaire Fe-20Mn - Zn (c) Zone binaire Fe-28Mn - Zn (de la zone ternaire).	101
74	Contraste d'orientation cristalline de la structure HC réalisé par EBSD. Les couleurs mises en évidence sont relatives à la figure de pôle inverse (voir Figure 53 dans la section 8.1) (a) par rapport à la direction x de l'échantillon, dans le plan (b) par rapport à la direction y de l'échantillon, dans le plan perpendiculairement à x.	102
75	Zoom de la zone HC Fe-20Mn. (a) Contraste chimique et cristallographique (détecteur AsB). Une meilleure netteté n'a pas pu être obtenue. (b) Contraste topographique (détecteur SE2).	102
76	Présence de deux microstructures (CFC, HC) dans la zone Fe-28Mn. (a) Image EBSD mettant en évidence la phase HC (b) Image EBSD mettant en évidence la phase CFC (c) Image SEM-AsB de la microstructure.	103
77	Zoom de la zone Diff 4-b FeMnZn. (a) Contraste chimique et cristallographique (détecteur AsB). Une meilleure netteté n'a pas pu être obtenue. (b) Contraste topographique (détecteur SE2).	103
78	Image SEM en détecteur SE2 des grains formés dans le liseré de la zone Diff 4-t (phase CFC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn).	104
79	Microstructure développée dans la zone Diff 3-b FeZn (phase CC). L'image provient du SEM avec un détecteur AsB, et un zoom a été effectué sur la microstructure lamellaire avec le détecteur SE2. La partie plus claire correspond à des particules plus riches en Zn, qui se forment à la frontière entre la zone Fe et la zone Zn, de manière globulaire (en bas à droite de l'image) ou lamellaire (en bas au centre de l'image).	104
80	Zone de diffusion 3 (phase CC) dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. (a) Structure globale de la zone, en contraste AsB. Près de la zone Diff 2-b, une microstructure lamellaire ((1) et (2)) ou une structure globulaire (3) peut se former, avec des particules plus riches en zinc. Près de la zone Diff 4-b (CFC), de grands grains quasi homogènes sont formés de manière continue avec la structure globulaire (3), et quelques globules plus riches en Zn peuvent encore se trouver dans ces grands grains, en moindre quantité. (b) Zoom sur la microstructure globulaire (3) avec un détecteur AsB. Une meilleure netteté n'a pas pu être atteinte. (c) Zoom sur la microstructure lamellaire (1) et (2) avec un détecteur AsB. (c) et (d) Contraste topographique (détecteur SE2). (d) Zoom sur la frontière entre la microstructure lamellaire (1) et la microstructure globulaire (3) avec un détecteur SE2. La frontière entre de la microstructure lamellaire est distinguée par le numéro 2. (e) Zoom sur les microstructures lamellaires (1) et (2) avec un détecteur SE2.	105
81	Image SEM de la microstructure principalement formée dans la zone Diff 3-t (phase CC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn). (a) Détecteur AsB (b) Détecteur SE2.	106
82	Image SEM d'un changement de microstructure observé dans la zone Diff 3-t (phase CC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn). L'emplacement de l'image par rapport aux zone Diff 2-t et Diff 4-t (CFC) est indiqué. (a) Détecteur AsB (b) Détecteur SE2.	106
83	Images SEM en détecteur AsB de la zone de ségrégation de particules foncées et de particules claires dans la microstructure de la zone Diff 3-t (phase CC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn). 1 : Particules claires distribuées près de l'interface avec Zn. 2 : Mélange de particules claires et de particules plus foncées, telles que visibles aux Figures 81(a) et (b). 3 : Ségrégation de particules oxydées.	107

84	Changement de microstructure dans la zone Diff 3-t lors de la transition de la zone Fe-28Mn à la zone Fe. Image réalisée au SEM-AsB. 1 : ségrégation de particules foncées (les particules non métalliques sont des oxydes, comme analysé à la Figure 65 dans la section 8.2.1) et de particules claires, telle qu'analysée à la Figure 83. En progressant vers la zone Fe, il y a de moins en moins de particules riches en Zn 2 : Formation d'une microstructure lamellaire à la frontière avec la zone Zn. Il n'y a plus de particules riches en Zn en-dessous de cette zone lamellaire. 3 : Très peu de particules riches en Zn. 4 : Formation d'une microstructure lamellaire au commencement de la zone binaire Fe-Zn. La tache noire est une impureté à base carbone.	107
85	Diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 700°C estimé par Thermocalc selon la base de donnée thermodynamique SSOL4. La zone d'intérêt du diagramme, pour une concentration en Mn inférieure à 28%, est indiquée	109
86	Diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 700°C, selon les informations mesurées sur le multiplet de diffusion. Diff 1 et Diff 2 sont les deux zones de diffusion formées dans Zn, CC représente les points de composition de la phase CC provenant de la diffusion entre Fe et Fe-28Mn (voir Figure 67 dans la section 8.2.1.C.(b)), CFC est donné par les zones Diff 4, CC + particules par les zones Diff 3, et HC par les alliages Fe-Mn. Ces différentes zones sont définies aux Figures 58(a), 59(a) et 60 dans la section 8.2.1. (a) Points bruts. (b) Limites des zones formées. La limite de la zone CC + particules n'a pas été dessinée car cette zone n'est pas homogène.	110
87	Représentation du début des profils de nanoindentation à l'interface des zones Fe et Fe-Mn. Les profils continuent plus loin dans la zone Fe-28Mn (HC/CFC) mais ne sont pas représentés : cette image met en évidence les différentes microstructures Micro 1, Micro 2 et Micro 3 que les profils traversent. La nanoindentation réalisée avec un contrôle en force (1 mN) est représentée par la flèche rouge, alors que la nanoindentation réalisée avec un contrôle en pénétration (200 nm) est représentée par la flèche jaune.	112
88	Variation du rapport H/E^2 le long des profils de nanoindentation dans la zone binaire Fe - Fe-28Mn du point ternaire. La microstructure associée est indiquée par une image EBSD, mettant en évidence la phase CC. 1 : zone Fe ; 2 : Micro 1 ; 3 : Micro 2 ; 4 : Micro 3 ; 5 : zone Fe-28Mn (phase HC) ; 6 : zone Fe-28Mn (phase CFC). (a) Contrôle en déplacement. Les données sont moyennées pour une force exercée entre 0.8 et 1.2 mN. (b) Contrôle en force (1 mN).	113
89	Variation de RPP entre la zone Fe et la zone Fe-28Mn. La microstructure associée est indiquée par une image EBSD, mettant en évidence la phase CC. 1 : zone Fe pur ; 2 : Micro 1 ; 3 : Micro 2 ; 5 : zone Fe-28Mn (HC) ; 6 : zone Fe-28Mn (CFC). Profil de nanoindentation réalisé avec un contrôle en profondeur (entre 30 et 50 nm).	113
90	Représentation des profils de nanoindentation au point ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn. (a) Localisation de la zone analysée, indiquée par un cercle, par rapport aux différentes zones analysées aux sections 8.1, 8.2.1 et 8.2.2. (b) Indication des trois profils de nanoindentation réalisés dans cette zone. (c) Image EBSD mettant en évidence la phase CC stabilisée dans la zone analysée. Le liseré formé dans la zone Diff 4-t stabilise en partie la phase CC. Les zones non colorées du liseré sur l'image stabilisent la phase CFC.	114
91	Variation de RPP au point ternaire. La microstructure associée est indiquée par une image SEM, mettant en évidence la position des indents. (a) Profil 1 (b) Profil 2 (c) Profil 3 : le premier indent dans la zone (2) se trouve dans une phase CFC alors que le deuxième indent dans la zone (2) se trouve dans une phase CC, stabilisée dans le liseré (voir Figure 90).	115
92	Emplacement des premiers profils de nanoindentation dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire, situés de manière proche du point ternaire. (a) Localisation de la zone analysée, indiquée par un cercle, par rapport aux différentes zones analysées aux sections 8.1, 8.2.1 et 8.2.2. (b) Indication des trois profils de nanoindentation réalisés dans cette zone.	116
93	Emplacement des seconds profils de nanoindentation dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire, plus éloignés du point ternaire par rapports aux premiers profils de nanoindentation à la Figure 92. (a) Localisation de la zone analysée, indiquée par un cercle, par rapport aux différentes zones analysées aux sections 8.1, 8.2.1 et 8.2.2. (b) Indication des trois profils de nanoindentation réalisés dans cette zone.	116
94	Variation de RPP dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn du point ternaire. 1 : Fe-28Mn (HC) ; 2 : Diff 4-t (Liseré CFC) ; 3 : Diff 3-t (CC globulaire). La microstructure associée est indiquée par une image SEM. (a) Superposition des trois premiers profils de nanoindentation, dont les emplacements sont donnés à la Figure 92 (b) Superposition des trois seconds profils de nanoindentation, dont les emplacements sont donnés à la Figure 93.	117
95	Emplacement du profil de nanoindentation réalisé dans le liseré CFC (a) Localisation de la zone analysée dans le multiplet de diffusion, indiquée par les cercles blancs et rouges. (b) Indication du profil de nanoindentation réalisé dans cette zone.	118

96	Variation de RPP dans le liseré CFC Diff 4-t. 1 : Phase HC ; 2 : Liseré CFC ; 3 : Phase CC globulaire. La microstructure associée est indiquée par une image SEM, mettant en évidence la position des indents.	119
97	Emplacement des deux profils de nanoindentation réalisés dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn (a) Image EBSD mettant en évidence la phase CC (b) Image EBSD mettant en évidence la phase CFC.	119
98	Variation de RPP dans le premier profil d'indentation, dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. La microstructure associée est indiquée par une image EBSD, mettant en évidence la phase CC. La variation de composition en Mn et en Zn est également indiquée. 1 : Diff 2-b Fe-20Mn - Zn ; 2 : Microstructure lamellaire dans Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (CC) ; 3 : Grands grains quasiment homogènes (comportant tout de même quelques globules de seconde phase riche en Zn à certains endroits) dans Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (CC) ; 4 : Microstructure lamellaire stabilisée après les grands grains quasiment homogènes (CC) ; 5 : Diff 4-b Fe-20Mn - Zn (CFC) ; 6 : Fe-20Mn (HC). La flèche noire indique un point unique se trouvant dans la microstructure lamellaire stabilisée après les grands grains quasiment homogènes (CC).	120
99	Variation de RPP dans le deuxième profil d'indentation, dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. La microstructure associée est indiquée par une image EBSD, mettant en évidence la phase CC. 1 : Diff 2-b Fe-20Mn - Zn ; 2 : Microstructure lamellaire dans Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (CC) ; 3 : Grands grains quasiment homogènes (comportant tout de même quelques globules de seconde phase riche en Zn à certains endroits) dans Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (CC) ; 4 : Microstructure lamellaire stabilisée après les grands grains quasiment homogènes (CC) ; 5 : Diff 4-b Fe-20Mn - Zn (CFC) ; 6 : Fe-20Mn (HC).	120
100	Comparaison de la moyenne des résistances à la pénétration plastique de chaque microstructure formée, dans chacune des zones étudiées. Les écarts-types standards sont indiqués. Les symboles "T" et "B" font référence aux zones ternaire et binaire définies à la Figure 52 au début de ce chapitre. Les zones "T : Fe - Fe-28Mn", "T : Point ternaire", "T : Fe-28Mn - Zn : 1ère série", "T : Fe-28Mn - Zn : 2ème série", "T : Liseré" et "B : Fe-20Mn - Zn", sont respectivement définies aux Figures 87, 90, 92, 93, 95 et 97. La zone Diff 2 correspond à la zone de diffusion de Fe et Mn dans le Zn, c'est la zone la plus riche en Zn représentée ici. Les microstructures CC-gros grains, CC-Micro 2 et HC réfèrent aux zones CC et HC des alliages Fe-Mn. Ces zones sont exemptes de Zn. CC - Diff 3-t globulaire réfère à la microstructure globulaire de la première zone de diffusion de Zn dans la partie binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire ; CC - Diff 3-b lamellaire, CC - Diff 3-b quasi-homogène et CC - Diff 3-b lamellaire 2 correspondent aux microstructures de phase CC formées dans la première zone de diffusion de Zn dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. Lamellaire 1 est la première microstructure lamellaire formée, dans la zone riche en Zn de Diff 3, et lamellaire 2 est la deuxième microstructure lamellaire formée, près du liseré CFC Diff 4-b (voir Figure 97). CFC est la microstructure du liseré CFC des zones Diff 4 des zones binaires et ternaires. C'est la région de composition ternaire contenant la moins grande concentration en Zn.	121
101	Comparaison de la moyenne des modules de Young de chaque microstructure formée, dans chacune des zones étudiées. Les écarts-types standards sont indiqués. Les symboles "T" et "B" font référence aux zones ternaire et binaire définies à la Figure 52 au début de ce chapitre. Les zones "T : Fe - Fe-28Mn", "T : Point ternaire", "T : Fe-28Mn - Zn : 1ère série", "T : Fe-28Mn - Zn : 2ème série", "T : Liseré" et "B : Fe-20Mn - Zn", sont respectivement définies aux Figures 87, 90, 92, 93, 95 et 97.	123
102	Comparaison de la moyenne des duretés de chaque microstructure formée, dans chacune des zones étudiées. Les écarts-types standards sont indiqués. Les symboles "T" et "B" font référence aux zones ternaire et binaire définies à la Figure 52 au début de ce chapitre. Les zones "T : Fe - Fe-28Mn", "T : Point ternaire", "T : Fe-28Mn - Zn : 1ère série", "T : Fe-28Mn - Zn : 2ème série", "T : Liseré" et "B : Fe-20Mn - Zn", sont respectivement définies aux Figures 87, 90, 92, 93, 95 et 97.	123
103	Courbes de variation de l'allongement des échantillons Fe-Mn en fonction de la température, permettant de déduire les températures de transformation de phase des alliages Fe-Mn. AC1 et AC3 sont les températures de transformation de début et de fin lors de la chauffe de l'alliage, et AR1 et AR3 sont les températures de transformation de début et de fin lors du refroidissement de l'alliage. (a) Fe-2Mn (b) Fe-4.5Mn (c) Fe-12Mn.	125
104	Comparaison de la microstructure des alliages Fe-Mn ayant été laminés (à gauche) et recristallisés par le test de dilatométrie (à droite). Images prises au SEM avec le détecteur AsB (a) Fe-2Mn (b) Fe-4.5Mn (c) Fe-12Mn.	126

105	Comparaison de la microstructure des alliages Fe-Mn, ayant subi un laminage à chaud, un laminage à froid et ayant été recristallisés lors d'un test de dilatométrie. Images provenant d'une analyse EBSD (a) Fe-2Mn (les taches noires proviennent du polissage chimique et ne sont pas liés à la microstructure) (b) Fe-4.5Mn (c) Fe-12Mn.	127
106	Image EBSD mettant en évidence les phases CC formées lors de la diffusion entre Fe et Fe-28Mn dans le multiplet de diffusion	127
107	Zone de prélèvement des échantillons pour l'observation de la microstructure des alliages après recuit dans les échantillons de traction.	128
108	Microstructure de l'alliage Fe-4.5Mn après son recuit 6 min à 1000°, le test de traction (la partie prélevée pour l'observation de sa microstructure provient de l'extrémité de l'échantillon de traction et ne devrait pas avoir été déformé) et son polissage. Le bord de l'échantillon est plus attaqué que le centre.	128
109	Comparaison de la microstructure des alliages Fe-Mn après leur recristallisation lors du test de dilatométrie et après leur recuit à 1000°C. Images réalisées au SEM-AsB sauf pour l'image (e) du Fe-12Mn après recuit qui a été réalisée au SEM-SE2. (a) Fe-2Mn après dilatométrie (b) Fe-2Mn après recuit (c) Fe-4.5Mn après dilatométrie (d) Fe-4.5Mn après recuit (e) Image de l'alliage Fe-12Mn après recuit, réalisée par SEM-SE2. Un zoom est effectué sur la microstructure en lamelles. La microstructure du Fe-12Mn après dilatométrie est indiquée en haut à gauche de l'image comme point de comparaison. Celle-ci a été réalisée au SEM-AsB.	129
110	Courbes de contraintes-déformations vraies des alliages Fe-Mn.	130
111	Observation de l'interdiffusion du fer et du zinc après un traitement de 800°C pendant 15 min, et après avoir été laminé à chaud (avec une température d'entrée de 800°C). Les images ont été prises au SEM avec le détecteur AsB. Le paramètre "high current" a été activé pour les images après laminage, mais pas pour les images avant laminage, expliquant la différence de contraste entre la matrice et les zones de fer pur. (a) Fe-21Zn (b) Fe-30Zn.	131
112	Observation de l'interdiffusion du fer et du zinc après un traitement de 800°C pendant 15 min et un laminage à chaud (avec une température d'entrée de 800°C). Les images ont été prises au SEM avec le détecteur AsB. Les zones claires indiquées sont des zones spécialement riches en Zn (a) Fe-21Zn (b) Fe-30Zn.	132
113	Observation de l'interdiffusion du fer et du zinc après un traitement de 800°C pendant 1h30. Les images ont été prises au SEM avec le détecteur AsB. Un zoom est effectué sur une zone riche en Zn dans le coin inférieur gauche des images (a) Fe-21Zn-2 (b) Fe-30Zn-2.	133
114	Comparaison des concentrations en zinc dans chacune des zones des pré-alliages Fe-Zn. Celles-ci ont été moyennées sur un minimum de 10 données pour la zone alliée. Moins de données furent utilisées pour la caractérisation des zones de fer pur, qui devaient simplement être confirmées, et pour les zones riches en zinc donc la taille approche la limite de mesure de l'EDX.	134
115	Courbes représentant la différence de température des pré-alliages Fe-Zn-1-Lam avec un échantillon de référence lors de leur chauffe et de leur refroidissement. La courbe bleue représente la première analyse DTA (1 cycle thermique); la courbe verte et la courbe rouge représentent la deuxième analyse DTA, constituée de deux cycles thermiques consécutifs (a) Fe-21Zn-1 (b) Fe-30Zn-1	135
116	Comparaison des courbes résultant du premier cycle d'analyse DTA, sur les deux cycles successifs (courbes vertes à la Figure 115).	136
117	Diffusion du manganèse dans le haut du pré-alliage Fe-21Zn-2 durant le traitement thermique à 1255°C durant 20 min. (a) Image SEM avec détecteur SE2. Une tension d'accélération de 15 kV et un diaphragme de 60 μm furent choisis pour améliorer l'analyse EDX couplée. La zone riche en manganèse correspond à la zone rouge sur la Figure (b). Les zones de diffusion 1 et 2 correspondent aux zones contenant du manganèse en plus basse intensité, et la zone Fe-Zn correspond à la zone central de l'échantillon où le manganèse n'a pas diffusé. (b) Carte d'intensité de la détection en Mn par l'analyse EDX.	138
118	Image SEM-AsB montrant la formation de composés contenant du Si (composés blancs) dans le bas du pré-alliage Fe-21Zn-2, durant leur traitement thermique à 1255°C durant 20 min avec du Mn posé sur le sommet du pré-alliage.	138
119	Représentation de la coupe réalisée dans le pré-alliage pour son observation au SEM.	139
120	Diffusion du manganèse dans le haut du pré-alliage Fe-21Zn durant le traitement thermique à 1400°C durant 20 min. (a) Image SEM avec détecteur SE2. Une tension d'accélération de 15 kV et un diaphragme de 60 μm furent choisis pour améliorer l'analyse EDX couplée. La ligne horizontale provient de la juxtaposition de deux images (b) Carte de l'intensité relative en Mn détectée par l'analyse EDX (c) Carte de l'intensité relative en O détectée par l'analyse EDX.	140

121	Fe-12Mn-18Zn mis en œuvre par la troisième voie : métallurgie des poudres (a) Image SEM-AsB globale de l'échantillon. L'emplacement de la carte EDX au point (b) est montrée par un cadre blanc. (b) Carte EDX : Fe est représenté en rouge, Mn en vert et Zn en bleu.	141
122	Diagramme binaire Fe-Mn [7].	143
123	Diagramme binaire Fe-Zn ([7] dans [17]).	148
124	Diagramme binaire Mn-Zn ([18] dans [17]).	149
125	Diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 720°C ([19, 20] dans [17]).	150
126	Représentation du multiplet de diffusion. Les cercles blancs indiquent l'emplacement des épaisseurs de diffusion maximales de Zn dans Fe-Mn. Une plus grande quantité de Zn se trouve près de cette interface.	151
127	Diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 700°C estimé par Thermocalc selon la base de donnée thermodynamique SSOL4.	153
128	Diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 700°C d'après les observations réalisées dans le multiplet de diffusion.	155
129	Superposition du diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 700°C d'après les observations réalisées dans le multiplet de diffusion et du diagramme ternaire partiel à 720°C d'après Bud <i>et al</i> ([19, 20] dans [17]). Les zones et les points colorés proviennent de l'analyse du multiplet de diffusion, alors que les zones grises et les phases en lettres grecques proviennent du diagramme ternaire de Bud <i>et al</i>	156
130	Diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 700°C d'après les observations réalisées dans le multiplet de diffusion, après discussion des résultats. Les phases α , γ et Γ sont stabilisées à 700°C. Plusieurs compositions ternaires de la phase γ ont pu être délimitées. Les autres compositions ternaires résultèrent en des zones biphasées entre les phases α et Γ	156

Liste des tableaux

1	Synthèse des propriétés souhaitées pour le stent bio-résorbables, ainsi que les tests de mesure généralement utilisés. Les propriétés mécaniques reprises dans le tableau sont celles de l'acier 316L [27]. Les propriétés mécaniques E , σ_y , σ_u et ϵ_u sont respectivement le module de Young, la limite d'élasticité, la résistance en traction et l'allongement à rupture du matériau. Les propriétés de corrosion $t_{\text{prop. méca.}}$ et $t_{\text{résorption}}$ sont respectivement le temps de maintien des propriétés mécaniques du stent et le temps de résorption du stent dans le corps. La prolifération néointimale est la production intensive de cellules sur la paroi interne artérielle	24
2	Composition des matières de base utilisées tout au long des expériences, mesurée par analyse ICP.	55
3	Masse des différents matériaux introduits pour la coulée des alliages Fe-Mn, ainsi que le volume de la lingotière et l'estimation de la densité de l'alliage, proportionnellement aux densités des matériaux introduits. La densité de l'alliage Fe-35Mn fut mesurée par la méthode des trois pesées sur quatre échantillons pour une meilleure estimation de la densité des autres alliages ($\rho_{\text{Fe-35Mn}} = 7.84 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$).	60
4	Données des laminages à chaud effectués après les coulées des alliages de composition spécifique. Ceux-ci ont été réalisés en une seule passe. Les températures et temps de pré-chauffage sont indiqués, ainsi que les épaisseurs des échantillons avant et après chaque laminage (arrondies au dixième de mm près) et les taux de réduction (arrondis au % près).	62
5	Données des laminages à froid effectués après les laminages à chaud de la Table 4. Ceux-ci ont été réalisés en plusieurs passes, de manière à diminuer l'épaisseur des plaques de 0.5 mm à chaque passe. Les épaisseurs des échantillons avant et après chaque laminage (arrondies au dixième de mm près) sont indiquées, ainsi que les taux de réduction (arrondis au % près).	63
6	Paramètres de mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn et de l'alliage Fe-12Mn-18Zn par métallurgie des poudres (temps de mélange au Turbula t_{mel} , pression à la presse hydraulique p_{comp} et temps de compression à la presse hydraulique t_{diff} , temps du traitement de diffusion t_{diff} et température du traitement de diffusion T_{diff}	69
7	Paramètres de mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn et de l'alliage Fe-12Mn-18Zn par métallurgie des poudres (temps de mélange au Turbula t_{mel} , pression à la presse hydraulique p_{comp} et temps de compression à la presse hydraulique t_{diff} , temps du traitement de diffusion t_{diff} et température du traitement de diffusion T_{diff}	71
8	Etapes de polissage du multiplet de diffusion et des alliages Fe-Mn à effectuer pour l'observation au microscope. "Y" signifie que cette étape fut employée, mais que les temps de polissage n'ont pas été mesurés. Le temps de polissage dans ces cas-là est le temps suffisant pour faire disparaître les griffes dues à l'étape de polissage précédente. "N" signifie que cette étape n'a pas été utilisée. Le temps de polissage à l'OP-S fut fixé à 5 min pour le couple de diffusion et donc imité pour les autres alliages, mais un temps de polissage de 2 min fut remarqué comme suffisant lors du polissage du Fe-35Mn.	72
9	Etapes de polissage des alliages Fe-Zn et Fe-Mn-Zn à effectuer pour l'observation au microscope. "Y" signifie que cette étape fut employée, mais que les temps de polissage sont très courts et donc non mesurés. Le temps de polissage dans ces cas-là est le temps suffisant pour faire disparaître les griffes due à l'étape de polissage précédente. "N" signifie que cette étape n'a pas été utilisée.	73
10	Energie des raies caractéristiques du Fe, Mn et Zn en keV [?].	73
11	Tableau reprenant les compositions des limites de diffusion dans le point ternaire, ainsi que l'épaisseur de ces zones ($L_{\text{Diff 3-t}}$ et $L_{\text{Diff 4-t}}$). Celui-ci a été réalisé sur base de profils EDX à une tension de 15 keV, dont la limite a été estimée sur base de la microstructure et des plateaux de composition. Ce sont des estimations peu précises, arrondies au %. La fin de la diffusion de Zn correspondent à la fin de la zone Diff 4-t pour les profils 1 à 4 et à la fin de la zone Diff 3-t pour les profils 5 à 8 où la zone Diff 4-t n'est pas formée. De plus, la phase stabilisée dans la zone Diff 4-t est la phase CFC pour les profils 1 à 3, et la phase CC pour le profil 4 (voir Figures 57(a) et (b) dans la Section 8.1).	98
12	Tableau récapitulatif des domaines de composition des différentes zones de diffusion. Celui-ci a été réalisé sur base de profils EDX, dont la limite a été estimée sur base de la microstructure et des plateaux de composition. Ce sont des estimations arrondies au %.	108
13	Composition des alliages coulés de la famille Fe-Mn, mesurée par ICP. L'erreur sur les mesures d'ICP est de 3% maximum.	124
14	Températures de transformation de phase des alliages Fe-Mn. AC1 et AC3 pour le Fe-4.5Mn ont été moyennées sur 3 courbes de dilatation, AC1 pour le Fe-12Mn sur 5 courbes, et AC3 pour le Fe-12Mn sur 4 courbes. Pour les autres données, une seule valeur était disponible. L'écart type standard est donné pour les valeurs ayant été moyennées.	124

15	Propriétés mécaniques des alliages, moyennées sur 3 tests de traction pour Fe-2Mn et sur 2 tests de traction pour Fe-4.5Mn. Un seul set de propriétés a pu être calculé pour Fe-12Mn. L'écart type standard est donné pour les valeurs ayant été moyennées. Les coefficients de striction proviennent des mesures des sections finales des échantillons après rupture et ne sont donc pas précis, ils sont arrondis au %.	130
16	Concentrations en Fe et en Zn des pré-alliages aux différentes étapes de mise en oeuvre, mesurées par analyse ICP. Remarque : Seul 250 mg de poudre restait disponible pour l'analyse de composition ICP du mélange de poudre.	133
17	Concentrations en Fe, Mn et en Zn des pré-alliages Fe-Zn-1-Lam après deux cycles successifs de DTA.	134
18	Températures de transformation des pré-alliages Fe-Zn mesurées par analyse thermodifférentielle. 1 ^{er} c. et 2 ^{ème} c. correspondent respectivement aux températures des pics des premiers cycles effectués (courbes bleues et vertes de la Figure 115), et aux températures des pics du cycle DTA effectué sur une poudre ayant déjà subi un premier cycle thermique (courbe rouge de la Figure 115). Les températures mesurées pour les premiers cycles sont moyennées, et leur écart-type est indiqué. Les températures sont triées par ordre croissant durant la chauffe, et décroissant durant le refroidissement.	136
19	Concentrations en Fe, Mn, Zn et en Si des différentes zones de diffusion du manganèse dans le pré-alliage Fe-21Zn. Surface représente les compositions des zones à la surface du pré-alliage. Remarque : les compositions EDX ont été moyennées sur un minimum de 5 mesures dans chaque zone. L'écart-type est précisé en-dessous des moyennes.	137
20	Concentrations en Fe, Mn, Zn et en Si des différentes zones de diffusion du manganèse lors du traitement de diffusion entre le pré-alliage Fe-21Zn et du Mn pur à 1400°C durant 20 min. Tout le zinc s'est évaporé durant l'expérience. Remarque : la composition de l'oxyde a été mesurée pour obtenir un ordre de grandeur, mais les composants légers tels que l'oxygène sont très mal quantifié par l'analyse EDX et cette composition n'est pas fiable. Les compositions EDX ont été moyennées sur un minimum de 5 mesures dans chaque zone. L'écart-type est précisé en-dessous des moyennes.	139
21	Concentrations en Fe, Mn et Zn de l'alliage Fe-12Mn-18Zn mis en oeuvre par métallurgie des poudres. Remarque : l'analyse de composition ICP du mélange de poudre a été réalisé sur 1 g, et l'erreur est limitée à 3% relative. Les compositions EDX ont été moyennées sur un total de 26 points, pris dans quatre régions éloignées de l'échantillon. L'écart-type est précisé.	141
22	Températures de transformation de phase des alliages Fe-Mn, mesurées par dilatométrie (voir section 9.1). Les gammes de température sont données comme la moyenne des températures mesurées $\pm$ l'écart-type mesuré. La température de transformation AR3 n'a pas été mesurée lors du refroidissement de Fe-12Mn (voir section 9.1). $T1_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$ et $T2_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$ indiquent les gammes de température dans lesquelles la structure biphasée $\alpha+\gamma$ est stable dans le diagramme binaire Fe-Mn (voir Figure 122). Le diagramme binaire Fe-Mn ne montre pas de zone correspondant à la formation d'une structure monophasée α stable pour les compositions 4.5%pds Mn et 12%pds Mn.	144

1 Liste des symboles

$A(h)$	Fonction d'aire pour la nanoindentation (nm^2)
A_0	Aire initiale de la section d'un échantillon de traction (mm^2)
A_1	Aire projetée en chargement pour la nanoindentation (nm^2)
A_2	Aire projetée après chargement pour la nanoindentation (nm^2)
A_s	Température initiale de transformation austénitique ($^{\circ}C$), ou Coefficient de striction (%)
A_f	Température finale de transformation austénitique ($^{\circ}C$), ou Aire finale de la section d'un échantillon de traction (mm^2)
$AC1$	Température de transformation de phase initiale lors du cycle de chauffe de DTA ($^{\circ}C$)
$AC3$	Température de transformation de phase finale lors du cycle de chauffe de DTA ($^{\circ}C$)
$AR1$	Température de transformation de phase initiale lors du cycle de refroidissement
de DTA ($^{\circ}C$)	
$AR3$	Température de transformation de phase finale lors du cycle de refroidissement
de DTA ($^{\circ}C$)	
$C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7$	Pics de températures des courbes de chauffe de DTA ($^{\circ}C$)
$R1, R2, R3, R4$	Pics de températures des courbes de refroidissement de DTA ($^{\circ}C$)
CC	Structure cubique centrée
CFC	Structure cubique phase centrée
E	Module de Young (GPa)
E_r	Module de Young réduit (GPa)
E_t	Module de Young de l'indenteur lors de la nanoindentation (GPa)
HC	Structure hexagonale compacte
$K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 1}$	Energie des raies caractéristiques K des rayons-X produit par un atome (keV)
L	Phase liquide
$L_{\alpha 1}, L_{\alpha 2}, L_{\beta 1}$	Energie des raies caractéristiques L des rayons-X produit par un atome (keV)
$L_{Diff\ 3-t}$	Epaisseur de la zone de diffusion Diff 3-t (μm)
$L_{Diff\ 4-t}$	Epaisseur de la zone de diffusion Diff 4-t (μm)
M_s	Température initiale de transformation martensitique ($^{\circ}C$)
M_f	Température finale de transformation martensitique ($^{\circ}C$)
P	Charge exercée par l'indenteur lors de la nanoindentation (μN)
RPP	Résistance à la pénétration plastique (GPa^{-1})
S	Raideur de contact harmonique ($\mu N \cdot nm^{-1}$)
SFE	Energie de faute d'empilement ($mJ \cdot m^{-2}$)
T	Température de traitement ($^{\circ}C$)
T_{diff}	Température de traitement de diffusion ($^{\circ}C$)
$T1_{\text{équilibre}^{\alpha+\beta}}$	Température limite entre la stabilisation d'une zone monophasée α et d'une zone biphasée $\alpha + \beta$ ($^{\circ}C$)
$T2_{\text{équilibre}^{\alpha+\beta}}$	Température limite entre la stabilisation d'une zone monophasée β et d'une zone biphasée $\alpha + \beta$ ($^{\circ}C$)
a	Paramètre de maille d'une structure cubique phase centrée (nm)
b_1	Vecteur de Burgers d'une dislocation complète dans une structure cubique phase
centrée (nm)	
b_2 et b_3	Vecteur de Burgers de dislocations partielles dans une structure cubique phase
centrée (nm)	
e_i	Epaisseur initiale (mm)
e_f	Epaisseur finale (mm)
h_{max}	Profondeur maximale de nanoindentation (nm)
h_c	Déflexion (nm)
G	Module de cisaillement (MPa)
p_{comp}	Pression de compression des poudres ($kg \cdot cm^{-2}$)
t	Temps de traitement (min ou h)
t_{diff}	Temps de traitement de diffusion (h)
t_{mel}	Temps de mélange des poudres (min)
$t_{prop. meca}$	Temps de maintien des propriétés mécaniques du stent (an)
$t_{résorption}$	Temps de résorption du stent (an)

α	Phase ferritique de structure cubique centrée
α'	Phase martensitique de structure cubique centrée
β	Facteur géométrique utilisé pour le calcul du module réduit lors de la nanoindentation
δ	Solution intermédiaire intermétallique $FeZn_{10}$
$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$	Force motrice de la transformation martensitique ($mJ \cdot mol^{-1}$)
ϵ	Phase martensitique de structure hexagonale compacte
ϵ_e	Déformation ingénieure
ϵ_{vraies}	Déformation vraie
ϵ_u	Déformation à rupture
γ	Phase austénitique de structure cubique face centrée
Γ	Solution intermédiaire intermétallique Fe_3Zn_{10}
Γ_1	Solution intermédiaire intermétallique Fe_5Zn_{21}
ν	Coefficient de Poisson
ν_t	Coefficient de Poisson de l'indenteur lors de la nanoindentation
ρ	Densité surfacique molaire le long des plans [111] d'une structure cubique face centrée ($mol \cdot m^{-2}$)
σ_e	Contrainte ingénieure
σ_{vraies}	Contrainte vraie
σ_y	Limite d'élasticité (MPa)
σ_u	Résistance en traction (MPa)
$\sigma^{\gamma/\epsilon}$	Energie de surface à l'interface des phases austénitiques et martensitiques ($mJ \cdot m^{-2}$)
Θ	Taux d'écrouissage (MPa)
ζ	Solution intermédiaire intermétallique $FeZn_{13}$

Cinquième partie

Etat de l'art

2 Problématique des implants biorésorbables

Les matériaux biocompatibles pour la fabrication d'implants peuvent être des métaux, des polymères, des céramiques ou encore des composites. Cependant, les excellentes propriétés mécaniques des métaux telles que la ténacité, la ductilité, la résistance à l'usure et à l'impact en font des matériaux préférentiels pour la fabrication d'implants porteurs de charge. Les métaux tels que le fer, l'or, l'argent ou le platine ont été utilisés comme matériaux biocompatibles depuis la fin du 18^{ème} siècle pour fixer les fractures d'os [28].

Alors que les implants sont généralement pensés pour être résistants à la corrosion, on a vu l'émergence d'implants biorésorbables étant d'un grand intérêt pour de nombreuses applications médicales par l'apport d'un support mécanique temporaire, présent tout au long de la guérison des cellules endommagées, mais disparaissant naturellement par la suite. La résorbabilité de l'implant est essentielle dans de nombreuses applications car la présence de cet implant devient néfaste une fois que les cellules saines ont été régénérées.

L'une des applications intéressantes aux implants biorésorbables est le stent. Un stent est un tube creux maillé utilisé pour le maintien de l'ouverture d'une artère sténosée. La sténose correspond à un rétrécissement pathologique permanent du calibre d'un canal ou d'un vaisseau sanguin. Une artère atteinte de sténose ne permet plus de maintenir un débit suffisant de sang, et l'insertion d'un stent permet la réouverture de l'artère afin de rétablir ce débit. La diminution du débit de sang est en effet très dangereuse car elle empêche l'apport d'oxygène et la couverture des besoins énergétiques de l'organisme, entraînant des risques d'infarctus et d'angine de poitrine. Une représentation d'un stent peut être vue à la Figure 1.

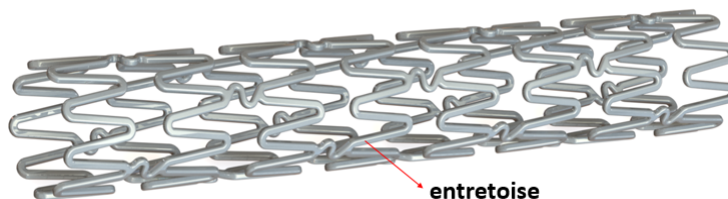


FIGURE 1 : Représentation d'un stent. [1]

Les premiers stents utilisés étaient biocompatibles mais non résorbables. Cependant, la présence du stent après la guérison de l'artère entraîna de nombreux problèmes, tels qu'un risque de thrombose¹ tardive au niveau du stent [28, 29, 30, 31], de dysfonctionnement endothélial² sur le long terme et de retard de la réendothélialisation³. De plus, la présence du stent peut entraîner une irritation physique permanente de l'artère et peut entraîner des réactions inflammatoires locales chroniques. Pour diminuer ces inflammations, des stents relâchant des doses contrôlées de médicaments anti-inflammatoires tout au long de leur présence dans l'artère ont été implantés. Les réactions inflammatoires ont été drastiquement diminuées, mais les cas de thrombose ont augmentés. Un autre problème de la présence du stent après guérison est l'obstacle mécanique qu'il représente lors du remodelage de la paroi artérielle et les artéfacts qu'il entraîne sur les images IRM. Enfin, dans 25% des cas, un phénomène de resténose est constaté dans la zone d'implant du stent, c'est-à-dire que le problème médical pour lequel le stent a été implanté est promu à nouveau dans la zone où l'artère a été soignée [28]. Un nouveau stent doit alors être placé au même endroit, entraînant la formation de "sandwich" de stent qui diminuent la flexibilité de l'artère [31].

La résorbabilité du stent est donc fortement souhaitée. On considère généralement que le temps de guérison de l'artère est d'un an, et que le stent doit être résorbé dans le corps du patient après deux ans. En effet, après deux ans de présence du stent dans le corps, l'artère s'est remodelée et la probabilité d'apparition de problèmes

¹La thrombose consiste en la formation d'un thrombus obturant un vaisseau sanguin, un thrombus étant le produit final de la coagulation sanguine, par l'agrégation plaquettaire et l'activation du système de coagulation humoral.

²L'endothélium vasculaire est la couche la plus interne des vaisseaux sanguins, qui est en contact avec le sang. Une dysfonction endothéliale se manifeste par une atténuation de la réponse dilatatrice aux stimuli de l'endothélium. Cette dysfonction peut entraîner des complications cardio- et cérébrovasculaires. [32]

³La réendothélialisation est la formation de cellules de la paroi interne de l'artère qui vont recouvrir le stent, lors de la guérison de l'artère.

liés à la présence du stent augmente avec son temps de résorption.

Des matériaux polymères sont déjà utilisés comme implants biorésorbables. Cependant, les propriétés mécaniques des polymères sont bien moindres que celles des métaux. La quantité de matière à introduire dans le patient pour résister aux contraintes exercées et pour répondre aux critères demandés est bien plus importante que dans le cas des implants métalliques, pour de moins bonnes performances. La comparaison des diamètres de stents en fonction du matériau les constituant est reprise à la Figure 2(b).

L'artère est donc déformée de manière plus importante lors de l'implantation de stents en polymères, et la quantité d'éléments rejetée dans l'organisme est également très importante. Les résultats des stents en polymères sont au mieux comparables aux stents métalliques et inférieurs en termes d'efficacité anti-resténotique [31].

Développons à présent les capacités mécaniques préférentielles pour le stent. Celles-ci dépendent également de la méthode d'implantation du stent dans l'artère, qui est expliquée ici : lors de son introduction dans l'artère, le stent est comprimé contre un ballon dégonflé et serti sur un fin tuyau. Une fois positionné à la hauteur de l'artère sténosée, le ballon est gonflé, déformant le stent jusqu'à ce qu'il soit étendu sur l'artère au diamètre souhaité. L'insertion d'un stent dans une artère sténosée est représentée schématiquement à la Figure 2(a).

Le stent doit donc répondre à de nombreux critères mécaniques. Les critères à maximiser sont :

- *la rigidité radiale* : pour maintenir une section de l'artère ouverte suffisante que pour assurer un débit suffisant de sang ;
- *la flexibilité axiale* : pour s'adapter aux mouvements et à la géométrie de l'artère ;
- *la ductilité* : pour pouvoir se déformer lors de sa mise en place par expansion radiale ;
- *l'écrouissage* : pour que la contrainte nécessaire à appliquer sur le stent pour le déformer plastiquement ne soit jamais atteinte une fois le stent placé dans l'artère.

Finalement, les propriétés souhaitées pour le matériau métallique constituant le stent sont d'une part de bonnes **propriétés mécaniques** répondant aux critères listés précédemment. L'acier 316L répond à ces critères et est généralement utilisé comme point de comparaison. D'autre part, les **capacités de corrosion** du matériau lors de son contact avec le flux sanguin doivent être telles que le stent gardent ses propriétés mécaniques durant une année, et se résorbent après deux ans. Enfin, la **bio-compatibilité** du matériau doit être excellente, autant au point de vue de la cyto-compatibilité (compatibilité avec les cellules de l'artère) que de l'hémo-compatibilité (compatibilité avec le sang), pour ne pas donner lieu à des processus de thrombose, d'inflammation ou d'hyper-hémolyse⁴. Les propriétés souhaitées pour le matériau constituant le stent, ainsi que les tests généralement utilisés dans la littérature pour les mesurer, sont synthétisés à la Table 1.

⁴L'hémolyse est la destruction des globules rouges libérant l'hémoglobine dans le plasma sanguin. C'est un état physiologique normal : chez les individus en bonne santé, les globules rouges sont détruits au terme d'une vie de 120 jours. L'hyper-hémolyse est la destruction exagérée des globules rouges.

Propriétés	Valeur visée	Tests de caractérisation
Propriétés mécaniques		
E	200 GPa	test de traction
σ_y	190 MPa	test de traction
σ_u	490 MPa	test de traction
ϵ_u	40%	test de traction
Propriétés de corrosion		
$t_{\text{prop.méca.}}$	1 an	test d'immersion
$t_{\text{résorption}}$	2 ans	test de polarisation
Bio-compatibilité		
Cytotoxicité	Pas de toxicité locale/systémique	test de viabilité cellulaire
	Pas de prolifération néointimale	
	Pas de réaction inflammatoire	
Hémocompatibilité	taux d'hémolyse < 5%	test d'hémolyse
Forme des plaquettes	ronde	test d'adhésion

TABLE 1 : Synthèse des propriétés souhaitées pour le stent bio-résorbables, ainsi que les tests de mesure généralement utilisés. Les propriétés mécaniques reprises dans le tableau sont celles de l'acier 316L [27]. Les propriétés mécaniques E , σ_y , σ_u et ϵ_u sont respectivement le module de Young, la limite d'élasticité, la résistance en traction et l'allongement à rupture du matériau. Les propriétés de corrosion $t_{\text{prop. méca.}}$ et $t_{\text{résorption}}$ sont respectivement le temps de maintien des propriétés mécaniques du stent et le temps de résorption du stent dans le corps. La prolifération néointimale est la production intensive de cellules sur la paroi interne artérielle

Le principe de fonctionnement de ces différents tests est brièvement décrit ci-dessous.

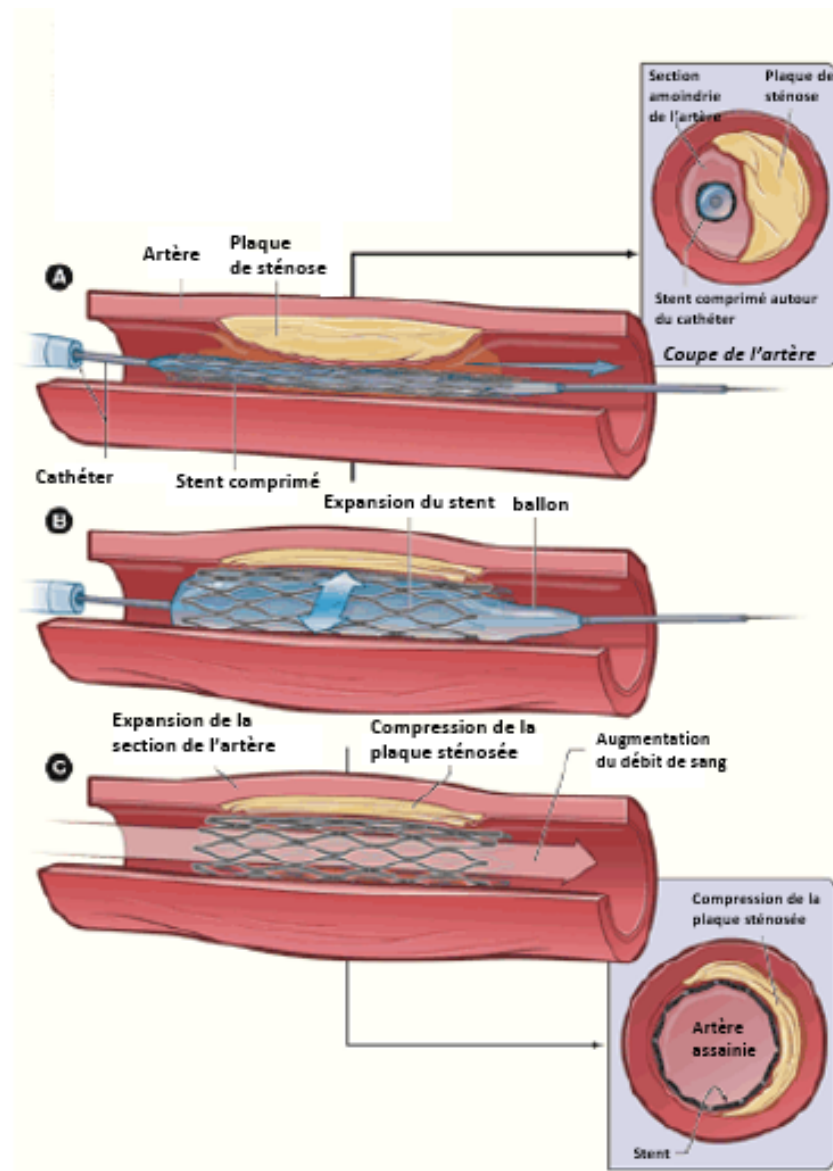
Test de traction : Un test de traction déforme le matériau en enregistrant les contraintes et les déformations moyennes engendrées, celles-ci permettant de calculer les propriétés mécaniques du matériau telles que son module de Young, sa limite d'élasticité, sa résistance en traction ou son allongement à rupture.

Test d'immersion : Un test d'immersion consiste, comme son nom l'indique, en l'immersion du matériau durant un temps contrôlé dans une solution simulant le fluide corporel (généralement une solution de Hank). La quantité de matière dégradée et passée en solution est mesurée et donne des indications sur les capacités de dégradation du matériau. Des tests de polarisation sont utilisés afin de forcer l'apparition de réactions cathodiques et anodiques, et de mesurer de la vitesse de corrosion du matériau.

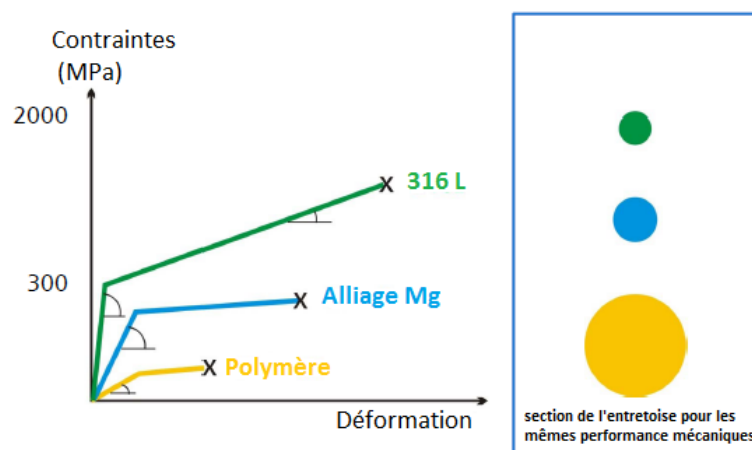
Test de viabilité cellulaire : Pour un test de viabilité cellulaire, le matériau est placé en contact avec des cellules de manière indirecte, et l'activité métabolique des cellules est mesurée, relativement à leur activité métabolique initiale. Les cellules généralement utilisées sont des cellules fibroblastes murins 3T3 ou L929, des cellules endothéliales provenant d'un cordon ombilical humain ECV304 ou des cellules musculaires lisses vasculaires VSMC.

Test d'hémolyse : Les tests d'hémolyse mesurent les taux d'hémolyse résultant d'un contact entre une solution saline contenant du sang et le matériau. Ceux-ci sont placés dans un incubateur à 37°C pendant un certain temps, généralement une heure. Le taux d'hémolyse est déduit du changement de densité optique entre l'échantillon testé, un échantillon négatif (solution saline) et un échantillon positif (eau désionisée). L'adhésion des plaquettes est parfois testée également. Un plasma riche en plaquettes est préparé par centrifugation de sang, et celui-ci est déposé au-dessus des échantillons avant d'être incubés à 37°C durant 1 h. Une série de traitements de déshydratation est ensuite appliquée afin d'observer l'adhésion des plaquettes à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental.

Plusieurs alliages ont été développés pour essayer de répondre aux critères repris dans la Table 1, et ces recherches sont décrites dans la section suivante.



(a)



(b)

FIGURE 2 : (a) Représentation schématique de l'insertion d'un stent dans une artère sténosée (b) Comparaison des performances mécaniques d'un polymère classique, d'un alliage de magnésium et d'un acier 316L et des diamètres de maille des stents associés nécessaires pour obtenir un même comportement mécanique. [2]

3 Métaux biorésorbables

La structure de cette section s'inspire de l'article "Biodegradable Metals for Cardiovascular Stent Application : Interests and New Opportunities" de Moravej et Mantovani [28]. Toutes les compositions sont données en % pds, sauf si précisé autrement.

La recherche de métaux biorésorbables pour l'application de stents biorésorbables commença dans les années 2000, par l'implantation de stent en fer Armco ($>99.8\%$ Fe) dans l'aorte de lapins blancs de Nouvelle Zélande [33]. Comme repris dans la Table 1, le matériau constituant le stent biorésorbable doit posséder de bonnes propriétés mécaniques, de corrosion et de biocompatibilité. Il ne faut de plus pas perdre de vue que les propriétés mécaniques des métaux sont diminuées lorsqu'ils sont plongés dans un fluide corporel, par rapport à leurs mesures à l'air libre : une expérience de simulation des performances mécaniques de l'alliage Mg-Al a révélé que ses propriétés mécaniques étaient diminuées de 15-20% dans le fluide par rapport à l'air ([34] dans [35]).

Les stents biorésorbables étudiés jusqu'à ce jour se regroupent en deux grandes catégories : les alliages à base fer et les alliages à base magnésium. Ce projet étudie plus spécifiquement les alliages de base Fe-Mn et l'accent sera donc mis sur cette famille d'alliage.

3.1 Alliages à base magnésium

Le magnésium a été le premier métal biorésorbable à être implanté en tant que fils pour la ligature de vaisseaux sanguins par le médecin Edward C. Huse en 1878. Il est intéressant de par sa basse thrombogénicité et sa biocompatibilité. De plus, c'est un constituant structurel des tissus, un élément essentiel et non cancérogène des organismes vivants ([36] dans [28]). D'après Cheng et al [37], le magnésium n'entraîne aucune cytotoxicité même si un ratio élevé d'hémolyse a été observé. Le problème du magnésium pour des applications apportant un support mécanique temporaire est qu'il se corrode trop rapidement. L'alliage AE21 fut choisi par Heublein et al ([38, 39] dans [28]) car il possède la plus basse vitesse de corrosion parmi les alliages de magnésium. Celle-ci est tout de même telle que près de 50% de la masse du stent est perdue après 6 mois d'implantation, engendrant la libération d'une haute concentration en produits de réaction et une perte de l'intégrité mécanique du stent après une durée comprise entre 35 et 56 jours après implantation. Les stents à base magnésium se dégradent donc trop rapidement pour le maintien d'un support mécanique durant un an (la durée moyenne de guérison d'une artère sténosée pour un adulte).

Des études sont toujours en cours pour développer des alliages de magnésium dont la vitesse de corrosion est diminuée, mais cette partie ne sera pas développée étant donné que cette étude se centre sur les alliages biodégradables à base fer.

3.2 Alliages à base fer

Les alliages de base fer sont intéressants pour des stents biorésorbables grâce à leurs excellentes propriétés mécaniques, bien meilleures que celles des alliages à base magnésium [40] : leur haut module de Young assure une bonne rigidité radiale et leur grande ductilité permet la déformation plastique du stent lors de son implantation, comme cela a été expliqué à la section 2. L'implantation de stent en fer pur dans des lapins blancs de Nouvelle Zélande a été effectué, et les performances mécaniques du stent ont été maintenues pour toute la durée d'implantation [33].

Le fer est un élément essentiel aux êtres vivants, mais son excès peut être néfaste : l'ion ferreux est toxique pour les cellules lorsqu'il dépasse une concentration critique d'environ 0.050-0.075 mg/ml ([41] dans [42], [43]). Cependant, les expériences *in vitro* ne montrent aucun signe de diminution de l'activité métabolique ([44] dans [42]) et les analyses de réponse cellulaire au fer, *in vivo*, ont montré qu'il n'y a aucune resténose précoce due à des processus thrombotiques, aucune inflammation prononcée et pas de toxicité locale ou systémique [40, 33, 45]. Le fer pur possède un ratio hémolytique peu élevé, d'excellentes propriétés anticoagulantes et de bonnes propriétés d'adhérence anti-plaquettes [43].

En conclusion, le fer montre une excellente biocompatibilité, autant au point de vue de la cytotoxicité que de l'hémocompatibilité [37]. Bien que le fer semble être un excellent candidat pour l'application de stent biorésorbables, il ne satisfait pas une condition essentielle : il ne se corrode pas assez rapidement. La vitesse de corrosion du fer estimée par test de polarisation par Cheng *et al* [37] est de 0.105 mm/an, par rapport à 1.94 mm/an pour le magnésium.

Des études sont réalisées pour accélérer la vitesse de corrosion du stent à base fer tout en gardant/améliorant ses propriétés mécaniques en modifiant sa composition, sa microstructure et/ou sa géométrie (en créant des composites). Ces différents points sont développés dans les paragraphes suivants.

3.2.1 Influence de la microstructure

Taille des grains : Moravej et Mantovani [28] ont développé un procédé d'électroformation du fer diminuant la taille des grains jusqu'à $6\mu m$, en comparaison avec le fer Armco où la taille des grains est d'une moyenne de $40\mu m$. La vitesse de corrosion des deux métaux a été mesurée par des tests de polarisation et il a été observé que la corrosion est fortement accélérée par la diminution de la taille des grains. La vitesse de dégradation du fer Armco recuit est de 0.19 mm/an alors que celle du fer électroformé et recuit varie entre 0.46 et 1.22 mm/an . Cette accélération de corrosion peut s'expliquer par l'augmentation de la surface de joints de grains. La limite d'élasticité et la résistance en traction sont également améliorées. Le procédé d'électroformation engendre une texture avec des grains de forme colonnaire, et celle-ci peut aussi influencer la corrosion, comme expliqué ci-après.

Un effet inverse a été observé par la diminution de la taille des grains jusqu'à une taille nanométrique : Nie *et al* [46] ont investigué la réponse de barreaux de fer pur nanocristallins obtenus par de grandes déformations plastiques et observèrent qu'une plus grande résistance à la corrosion était obtenue par rapport à leur amalgame microcristallin. La vitesse de corrosion de ces barreaux est estimée entre 0.09 et 0.2 mm/an par test de polarisation. Leur réponse cellulaire et leur hémocompatibilité sont par contre meilleures que celles du fer microcristallin.

Texture : La vitesse de corrosion peut être modifiée par un contrôle de la texture du matériau. Il a été prouvé que certaines textures augmentent ou diminuent la vitesse de corrosion du matériau par rapport au même matériau non texturé. En effet, d'après Eckold et al [47], la vitesse de corrosion est influencée par l'énergie de surface du plan de réseau en surface, qui dépend de la texture. Une basse énergie de surface résulte en une basse réactivité et donc une meilleure résistance à la corrosion.

Un matériau texturé n'aura plus de propriétés isotropiques, et ses propriétés mécaniques seront plus performantes dans certaines directions que d'autres. Le contrôle de la texture permet par exemple d'augmenter la limite d'élasticité et la résistance en traction du stent dans la direction radiale, au détriment de ces propriétés dans la direction longitudinale.

Défauts microstructuraux : La corrosion du métal est accélérée par la création de défauts microstructuraux, et celle-ci est uniforme lorsque la microstructure du matériau est uniforme [28]. Ces défauts vont également interagir avec les dislocations et diminuer leur mobilité. La contrainte à appliquer pour déformer le matériau plastiquement va donc augmenter et la limite d'élasticité et la résistance en traction vont s'accroître.

En particulier, la formation contrôlée de précipités nobles peut améliorer à la fois les propriétés mécaniques de l'alliage et son taux de corrosion. En effet, ces précipités jouent le rôle de sites cathodiques par rapport à la matrice moins noble. Cette idée a déjà été prouvée lors de la formation de composés Al_2Cu , plus nobles que la matrice d'aluminium. Ces précipités doivent être dispersés de manière homogène dans la matrice pour plus d'efficacité, et pour une dégradation homogène de l'alliage. De plus, leur taille doit être contrôlée pour maximiser la résistance à la déformation plastique du matériau.

Ces précipités peuvent être formés par trempe d'une solution sursaturée et leur taille peut être contrôlée par vieillissement. En plus de l'accélération de la vitesse de corrosion, ces précipités permettent de retarder le phénomène de recristallisation en bloquant le mouvement des dislocations, et donc d'obtenir un meilleur écrouissage. Les critères supplémentaires utilisés pour choisir l'élément qui entraînera la formation de ces précipités sont (i) avoir une solubilité limitée et dépendante de la température (pour former la phase) (ii) former une phase contenant une haute concentration en l'élément noble pour augmenter l'effet cathodique (iii) former des précipités dont la taille et la dispersion dans la matrice peut être facilement contrôlable par différents traitements thermomécaniques (iv) former une phase biocompatible [13].

Porosité : La porosité du matériau intervient également : elle peut améliorer la biocompatibilité du matériau par une meilleure intégration des tissus, et augmenter son taux de corrosion par une augmentation de la surface de contact avec le fluide corporel, même si la présence de pores peut diminuer certaines performances mécaniques de l'alliage [42, 13].

3.2.2 Influence de la structure de l'alliage

Il est également possible de jouer sur la structure de l'alliage à plus grande échelle en créant des composites pour contrôler les propriétés mécaniques du matériau et son taux de corrosion.

Deux matériaux ont été assemblés par Schaffer et al [48] par étirage à froid : un matériau est mis en oeuvre sous forme de tube et l'autre matériau vient remplir ce tube. Ensuite, l'assemblage subit l'étirage à froid jusqu'à obtenir une densité finale de 100%. Deux composites sont formés à partir de magnésium pur entouré de fer pur (à raison de 25 ou 57% Mg) et un composite est constitué d'un alliage de magnésium ZM21 (25%) renforcé par du Fe-35Mn autour. La présence d'un coeur de magnésium permet d'améliorer la ténacité et la ductilité du matériau, au détriment d'une baisse de son module de Young, de sa limite d'élasticité et de sa résistance en traction. La résistance en fatigue fut également étudiée, avec un chargement cyclique de 70 cycles/min et une amplitude de déformation de 0.4%. L'ajout de magnésium au coeur du composite diminue sa durée de vie, et seuls le Fe-35Mn et le composite contenant du Fe-35Mn montrèrent une durée de vie de plus de 60 jours dans l'air, restant inférieurs à la durée de vie de l'acier 316L seul. Le contrôle du pourcentage de matériau ajouté autour du noyau central lors de la fabrication du composite permet d'ajuster les propriétés mécaniques entre celle du matériau central et celle de l'autre matériau. Enfin, le magnésium présent dans le composite protège celui-ci de la corrosion par une protection anodique⁵. Ce type de composites ne semble donc pas être performant pour la réalisation d'implants biorésorbables.

Des composites Fe-W (2 et 5 %) et Fe-CNT (0.5 et 1 %, où CNT signifie nanotubes de carbone) ont également été synthétisés par frittage flash⁶ par Cheng et al [49], afin de répartir une seconde phase dans la matrice ferrique, dans l'espoir de provoquer une corrosion microgalvanique. Le frittage flash permet de réduire la taille des grains tout en obtenant une densité de plus de 98%, augmentant la résistance en compression du fer pur formé par frittage flash (800 MPa) par rapport à celle du fer pur coulé (600 MPa). Selon les alliages, plusieurs phases ont précipité dans la matrice ferritique (Fe_3C , Fe_7W_6 et Fe_3W_3C) et ont migré aux joints de grain. La présence de ce second matériau dans la matrice ferritique a permis d'augmenter la résistance en compression du Fe-5W jusque presque 1000 MPa et celle des alliages Fe-CNT jusqu'à plus de 1200 MPa. La limite d'élasticité n'a que légèrement augmentée par l'ajout de tungstène et de nanotubes de carbone. La corrosion des composites est plus rapide que celle du fer pur selon les mesures électrochimiques, mais seuls les composites aux nanotubes de carbone montrent un taux de corrosion supérieur selon les tests d'immersion. Plutôt qu'une corrosion par piqûres localisées comme attendue par les auteurs, ils observèrent une corrosion uniforme des composites. Aucune cytotoxicité n'a été relevée, sauf sur des cellules musculaires lisses vasculaires, et les taux d'hémolyse étaient toujours inférieurs à 5%. Une biocompatibilité relative, de bonnes propriétés mécaniques et un taux de corrosion plus élevé ont donc été relevés par l'insertion d'un second matériau, et les meilleurs résultats ont été obtenus par l'ajout d'1% de nanotubes de carbone.

3.2.3 Influence de la composition

L'amélioration des propriétés mécaniques, de corrosion et de biocompatibilité peut aussi passer par une modification de la composition de l'alliage, par formation de solutions solides ou de précipités.

Liu et al [50] ont mis en oeuvre des alliages Fe-3% at X avec X étant Mn, Co, Al, W, Sn ou B, un acier 1070 (3% at C) et un acier 1119 contenant 0.5% at S. Les propriétés de ces alliages furent analysées lorsque les alliages étaient simplement coulés et après avoir été laminés à chaud et ensuite à froid. La phase ferritique est toujours maintenue dans chacun des alliages formés. La taille de grains est, pour les alliages simplement coulés, similaire à celle du fer pur utilisé en référence (environ $400\mu m$), sauf dans le cas de l'ajout de bore qui diminue la taille des grains jusque $100\mu m$. Dans le cas où les alliages ont été laminés, la taille des grains est d'environ $10\mu m$.

L'ajout d'étain a été observé comme étant désastreux pour les propriétés mécaniques de l'alliage, qui se brise quasiment immédiatement lors des tests de traction. Les limites d'élasticité des alliages laminés, excepté Fe-3Sn, restent proches les unes des autres et leur écrouissage est meilleur que celui du fer pur. Par ordre décroissant, l'écrouissage le plus important a été constaté par l'ajout de S, B, W, Mn, Co, C, Al. L'élongation à rupture est promue par l'ajout de B, S, C, W, et plus ou moins égale à celle du fer pur pour les autres. En conséquence, l'ajout de soufre, de bore, de tungstène et de carbone en petite quantité semble bénéfique pour les propriétés

⁵La protection anodique repose sur la propriété de passivation de certains métaux. Ceux-ci forment des films en surface, généralement par oxydation, qui joueront le rôle de couche sacrificiel.

⁶Le frittage flash, ou "spark plasma sintering", est un procédé s'apparentant au pressage à chaud conventionnel, auquel sont associées des séries d'impulsions de courant électrique de forte intensité. Cette technique permet d'augmenter la cinétique de frittage et donc de réduire par là même le temps disponible pour le grossissement des grains.

mécaniques de l'alliage laminé. Les vitesses de corrosion électrochimiques des alliages laminés diminuent légèrement par rapport aux alliages coulés, sauf pour l'alliage Fe-3Co. La plus grande vitesse de corrosion est atteinte pour l'alliage Fe-3C.

Les tests d'immersion statiques et dynamiques ont révélé que la corrosion opérait de manière locale. Le pourcentage d'hémolyse pour le fer pur et les alliages Fe-X est légèrement plus grand que pour l'acier 316L SS mais celui-ci reste inférieur à 5%. La viabilité des cellules est également légèrement diminuée, mais il n'y a eu de signe de cytotoxicité que pour l'alliage Fe3Mn. Il n'y a eu aucune thrombogénicité. Cette étude conclut par le conseil d'utilisation des éléments Co, W, C et S comme éléments d'alliage, pour optimiser les capacités mécaniques, la vitesse de corrosion et la biocompatibilité.

Wegener et al [42] ont également étudié l'influence de l'ajout d'éléments d'alliages (P, B, Ag, C) en faible quantité dans une matrice ferritique, mais ont mis en oeuvre leur alliage par métallurgie des poudres. La technique de métallurgie des poudres permet de réaliser des matériaux poreux dont le taux de corrosion est plus élevé et auxquels l'insertion des tissus est facilitée, comme repris précédemment au point 3.2.1 : **Porosité**. Le phosphore fut choisi pour faciliter la mise en oeuvre de l'alliage, car il permet d'augmenter la densité de frittage. De plus, l'utilisation de phosphore comme élément d'alliage dans un matériau poreux a été étudié par Quadbeck et al [51] et a montré une augmentation de la limite d'élasticité en compression (2.4 MPa pour le fer pur, 11 MPa pour l'alliage Fe-P) ainsi qu'une augmentation de son taux de corrosion *in vitro*. L'argent possède des propriétés antiseptiques, montre une large différence de potentiel avec le fer (1.32 V) et n'est pas soluble dans celui-ci, son ajout dans la matrice devrait donc entraîner la formation de précipités nobles riches en argent, qui joueraient le rôle de sites cathodiques par rapport à la matrice moins noble, comme expliqué au point 3.2.1 : **Défauts microstructuraux**.

Les résultats montrent que l'utilisation du phosphore en petite quantité est très bénéfique lors de la mise en oeuvre par métallurgie des poudres : l'ajout de seulement 0.6 et 1.6% diminue largement la quantité de pores (sans modifier leur taille ou leur distribution), permettant d'améliorer de manière nette les propriétés mécaniques de l'alliage sans pour autant modifier son taux de corrosion par rapport aux autres alliages ne contenant pas de phosphore et sans diminuer la viabilité des cellules. Cependant, l'ajout de phosphore au-delà de sa limite de solubilité doit être évité au risque de fragiliser l'alliage par la formation de la phase Fe_3P aux joints de grains. L'ajout de bore diminue la température du liquidus du fer et cause la formation d'une phase liquide transitoire, résultant en une microstructure contenant de petits pores répartis uniformément, contrairement au fer pur et aux alliages Fe-P dont les pores présents sont répartis de manière inhomogène. La présence de carbone augmente très légèrement le taux de corrosion des alliages, malgré la plus grande stabilité de la phase Fe_3C par rapport à la phase ferritique. L'ajout d'argent est par contre décevant, ne montrant aucun signe d'augmentation du taux de corrosion pour l'ajout d'1% et une très légère augmentation pour 5%.

Feng et al [3] ont étudié des stents en fer nitruré. La nitruration au plasma est une technique de modification de surface, mais l'épaisseur des stents est tellement faible que l'azote est introduit dans toute la matrice. De plus, la nitruration de stent en fer est beaucoup plus facile à réaliser que la fabrication de stent en fer allié. L'azote introduit forme un composant Fe_4N qui est dispersé uniformément dans la matrice, et dont la fraction volumique finale est de 15-20%. L'intérêt de cette nitruration est le durcissement de l'alliage par formation d'une solution solide et par dispersion uniforme de particules fines dans la matrice. La comparaison entre les propriétés mécaniques de fer nitruré et non nitruré est reprise à la Figure 3. La ductilité des deux matériaux n'est pas mesurée. En plus d'améliorer les performances mécaniques du stent et permettre ainsi de réduire son épaisseur de moitié, la dispersion homogène des nitrures plus nobles que la matrice permet la mise en place d'une corrosion micro-galvanique au sein de l'alliage qui permet de doubler sa vitesse de corrosion. L'efficacité du stent nitruré d'un point de vue médical est par contre moins bonne. Des stents nitrurés ont été introduits dans l'artère iliaque de cochons, et alors qu'après 6 mois aucun problème n'avait été observé, une légère perte luminale (une diminution de la section efficace de l'artère) a été observée après 12 mois. Celle-ci résulte d'une hyperplasie néointimale (prolifération de cellules dans les tissus internes des vaisseaux sanguins) et d'une légère sténose autour du stent. De plus, bien qu'il n'y ait eu aucun signe de thrombose ou de tissus nécrosés, le stent était déjà considérablement corrodé après 12 mois et des produits de corrosion du stent se sont accumulés autour de celui-ci.

En conclusion, la vitesse de corrosion peut être augmentée par l'ajout de Co et C et les propriétés mécaniques peuvent être améliorées par l'ajout de S, W et C. P est également bénéfique pour les propriétés mécaniques lors de la mise en oeuvre de l'alliage par métallurgie des poudres. Bien que le fer nitruré réponde de manière excellente à ces deux critères, sa biocompatibilité n'est pas suffisante.

Plusieurs études ont montré que l'ajout de manganèse en suffisamment grande quantité permettait non seulement d'obtenir des taux d'érouissage et une ductilité très importants, mais également d'augmenter le taux de corrosion de l'alliage de manière significative. Ces études sont développées dans la section suivante.

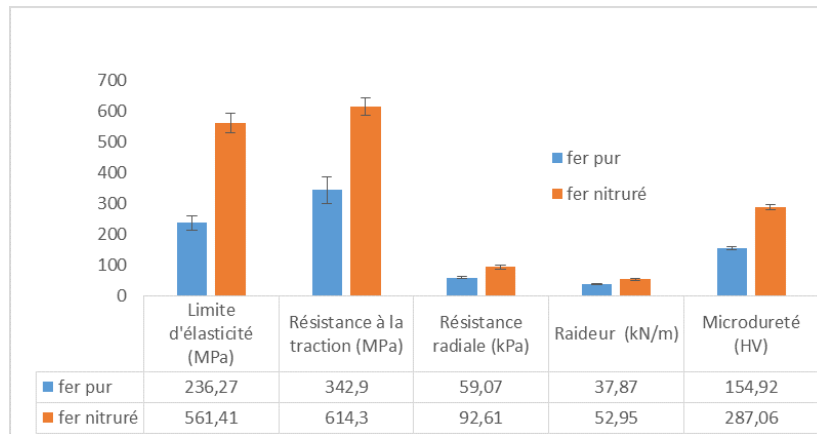


FIGURE 3 : Comparaison des propriétés mécaniques de stents en fer pur et de stents en fer nitruré. Au moins 9 échantillons ont été testés pour les deux groupes. Les stents une fois gonflés possèdent un diamètre de 8 mm, une longueur de 20 mm et une épaisseur de 0.12 mm. La résistance radiale est définie comme la contrainte à exercer pour déformer le stent après une compression réduisant son diamètre initial de 10%, et la raideur du stent est la force nécessaire pour diminuer le diamètre du stent d'1 mm lors de la compression radiale de celui-ci. [3]

3.3 Intérêt du manganèse comme élément d'alliage

Les aciers à haut taux de manganèse sont très intéressants pour la mise en œuvre d'implants biorésorbables car l'activation de certains modes de déformation particuliers, développés dans la section 3.3.3, permet d'atteindre des taux d'écrouissage très importants ainsi qu'une grande ductilité. De plus, l'ajout de manganèse permet de diminuer le potentiel de corrosion de l'alliage. En effet, on peut voir à la Figure 4 que le potentiel d'électrode standard du Mn est plus basse que celle du Fe, sans pourtant atteindre celle du Mg. Enfin, même si la mise en contact de manganèse pur avec des cellules montre des signes de cytotoxicité, le manganèse peut être un élément biocompatible en tant qu'élément d'alliage [37].

Potentiel d'électrode standard

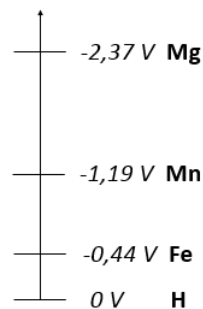


FIGURE 4 : Potentiel d'électrode standard du Fe, Mn et Mg. Celui-ci est défini comme la différence de potentiel mesurée entre un métal et une électrode standard à hydrogène. [4]

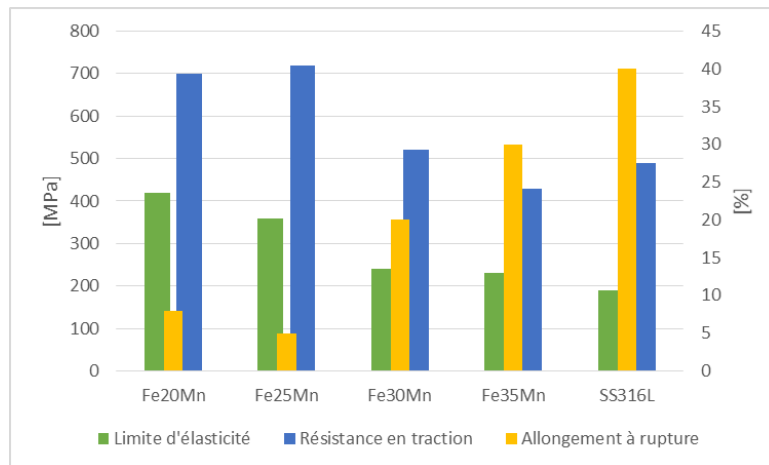
Les différentes études réalisées sur les aciers à haute teneur en manganèse dans le but de réaliser des implants biorésorbables sont d'abord présentées, et ensuite une étude globale de la relation entre la microstructure de tels alliages et les modes de déformation activés (influençant leurs propriétés mécaniques), réalisée par Bouaziz et al [8], est résumée.

3.3.1 Alliages Fe-Mn

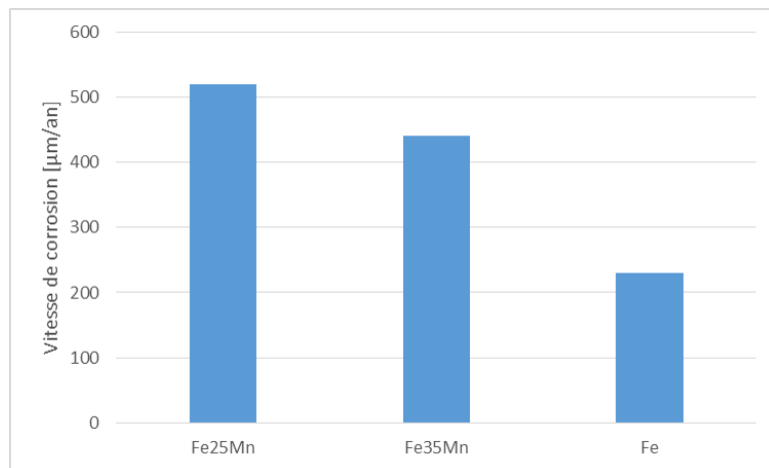
Hermawan et al [13] ont effectué une étude globale de l'influence de la composition en manganèse d'un alliage Fe-Mn sur les propriétés de cet alliage, en variant la composition entre Fe-20Mn et Fe-35Mn, mis en oeuvre par métallurgie des poudres. Comme expliqué précédemment, cette mise en oeuvre peut être avantageuse pour les applications dans le milieu médical par une meilleure intégration des tissus et une augmentation de la surface de contact avec le fluide corporel. De plus, des problèmes de micro-ségrégation sont obtenus lors de la mise en oeuvre des alliages par coulée, qu'on évite avec la mise en oeuvre par métallurgie des poudres.

La comparaison des propriétés mécaniques et de corrosion de l'alliage est représentée à la Figure 5. Les meilleurs résultats sont obtenus pour une composition comprise entre 30 et 35% Mn, pour une plus grande ductilité. Ces alliages présentent une plus grande résistance à la déformation plastique et un plus grand écrouissage par rapport aux alliages mis en œuvre par coulée, dus à une plus petite taille de grain lors de sa mise en œuvre par métallurgie des poudres (environ $50\text{ }\mu\text{m}$) par rapport à la coulée de l'alliage où le processus d'homogénéisation cause un grossissement des grains. Cependant, une moins bonne ductilité est atteinte, due à la porosité et aux inclusions d'oxyde de manganèse formées. Ces inclusions proviennent de la grande affinité du manganèse avec l'oxygène, qui possède une plus grande surface de contact avec l'air sous forme de poudre.

Les études de viabilité cellulaire sont de plus excellentes et la vitesse de corrosion de l'alliage est deux fois plus élevée que celle du fer pur [5]. Malheureusement, la vitesse de corrosion reste toujours trop faible que pour se décomposer en moins de deux ans. L'ajout du manganèse seul n'est donc pas suffisant, et d'autres éléments d'alliages doivent être ajoutés.



(a)



(b)

FIGURE 5 : Comparaison des propriétés des alliages FeMn avec ceux d'un alliage de référence (SS316L ou Fe pur) (a) Propriétés mécaniques (b) Vitesse de corrosion [5].

3.3.2 Alliages Fe-Mn-Si à mémoire de forme

Liu et al [6] ont développé un alliage ferreux à haute teneur en manganèse à mémoire de forme, Fe₃₀Mn₆Si, et l'ont comparé à l'alliage Fe₃₀Mn. Comme expliqué au paragraphe précédent, l'ajout de manganèse dans le fer améliore hautement sa ductilité et son écrouissage tout en diminuant sa limite d'élasticité, par rapport au fer pur. L'ajout de silicium va améliorer encore ce haut écrouissage et permettre à l'alliage d'atteindre une résistance à la traction encore supérieure à celle du Fe₃₀Mn. Il va également augmenter la limite d'élasticité de l'alliage par rapport au Fe₃₀Mn, sans pour autant atteindre celle du fer pur. Cette amélioration de la résistance en traction et de la limite d'élasticité demande pourtant un grand compromis avec l'élongation à la rupture, qui est fortement diminuée. Les performances mécaniques du fer pur, du Fe₃₀Mn et du Fe₃₀Mn₆Si sont comparées à la Figure 6.

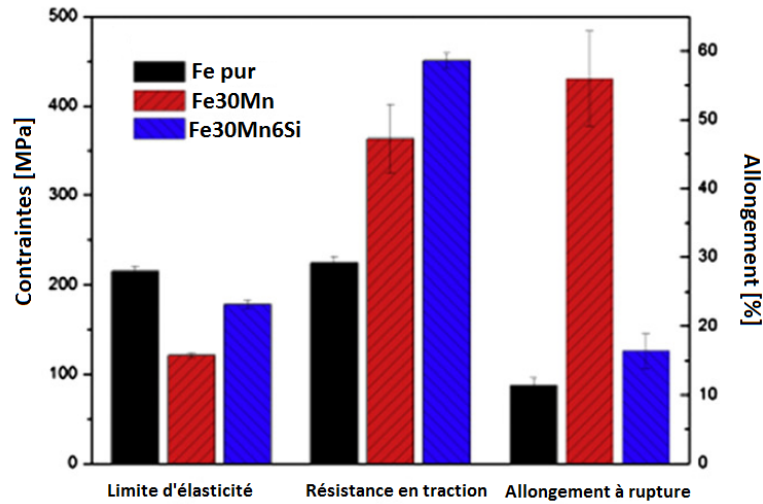


FIGURE 6 : Comparaison de la limite d'élasticité, de la résistance en traction et de l'élongation du fer pur, du Fe₃₀Mn et du Fe₃₀Mn₆Si mis en oeuvre dans un four à induction et traité à 850°C durant une heure [6].

Les tests de corrosion électrochimique indiquent que la vitesse de corrosion augmente avec l'ajout de manganèse et plus encore par l'ajout de silicium. La vitesse de corrosion du fer pur est bien plus basse que celle du Fe-30Mn et du Fe-30Mn-6Si et cette différence peut s'expliquer également par le changement de phase de l'alliage. Le fer pur stabilise la ferrite qui est plus résistante à la corrosion que l'austénite et la martensite, stabilisées dans Fe-30Mn et Fe-30Mn-6Si.

La mesure des tests d'immersion indique que la vitesse de corrosion du fer pur est plus importante que celle du Fe-30Mn-6Si et du Fe-30Mn mais cette mesure est due au ralentissement de la vitesse de corrosion dans les alliages Fe-30Mn et Fe-30Mn-6Si par les produits de dégradation, non pris en compte dans la mesure électrochimique. Dans le cas d'implants biorésorbables, la circulation du sang entraîne un flux qui empêche les produits de corrosion de s'accumuler autour du métal corrodé.

La viabilité des cellules est réduite avec l'utilisation du Fe-30Mn-6Si à cause d'un plus grand relâchement d'ions, mais la viabilité cellulaire augmente à nouveau après 2 jours. Aucun des alliages n'est hémolytique. Cet alliage peut donc être intéressant pour la mise en oeuvre d'implants biorésorbables demandant une limite d'élasticité modérée et une résistance à la traction élevée, mais une élongation à la rupture se limitant à 10-15%.

3.3.3 Effet TWIP/TRIP

L'activation de mécanismes de déformation plastique autres que le glissement des dislocations permet à l'alliage d'obtenir des propriétés de ductilité et d'écrouissage extraordinaires. Ces mécanismes sont activés pour certaines gammes de composition et de température.

La théorie liée à l'activation de ces mécanismes dans les alliages Fe-Mn est d'abord expliquée, et l'étude de tels alliages pour l'application d'implants bio-résorbables par Harjanto *et al* [12] et par Schinhammer *et al* [14, 52] est ensuite présentée.

Modes de déformation activés dans les aciers à haut taux de manganèse Bouaziz et al [8] ont effectué une étude globale de la littérature sur la relation entre la microstructure et les propriétés des aciers à haute

teneur en manganèse. En fonction de la composition en manganèse, plusieurs phases peuvent être formées et celles-ci influencent les modes de déformation de l'alliage, et donc ses propriétés mécaniques. Les phases formées à l'équilibre sont reprises sur le diagramme de phase du système Fe-Mn, représenté à la Figure 7.

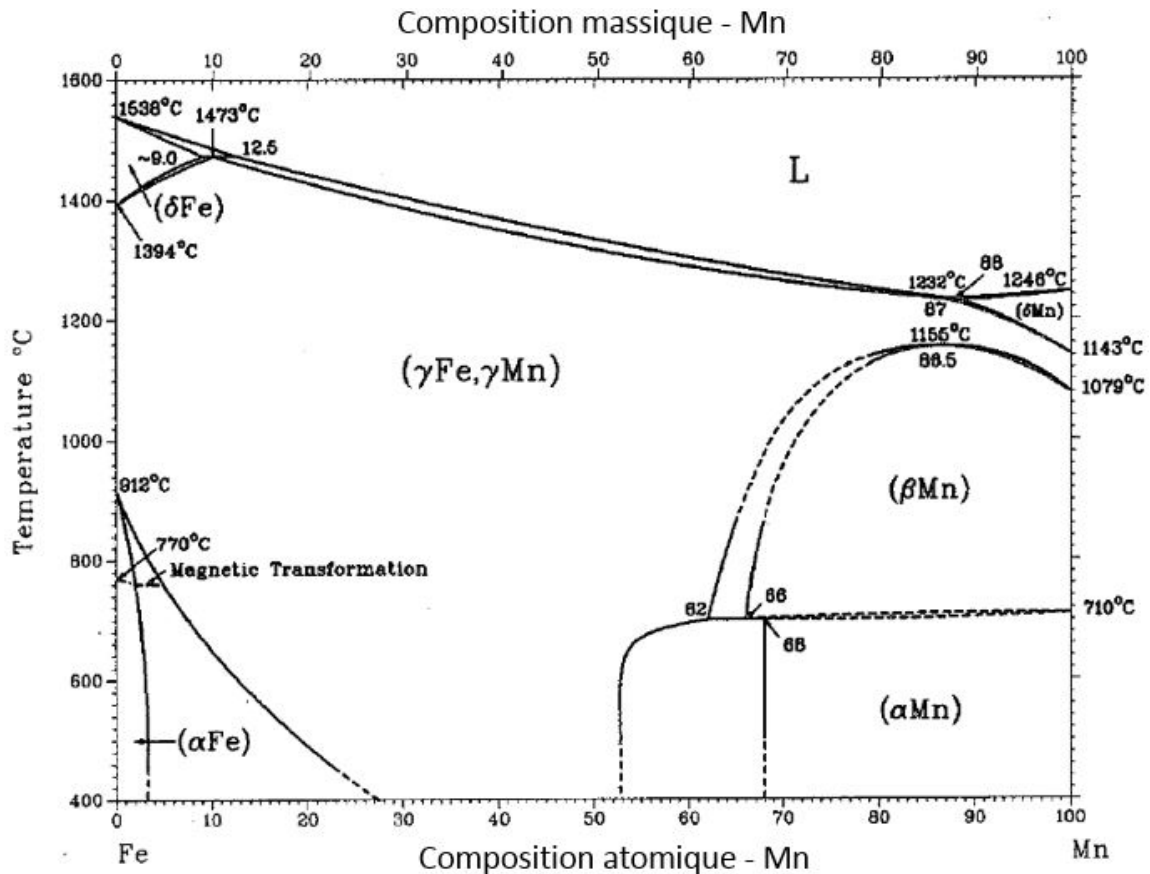


FIGURE 7 : Diagramme binaire du système Fe-Mn [7]

Cependant, les traitements thermiques appliqués et la cinétique des différentes transformations peuvent engendrer une microstructure hors équilibre et former d'autres phases. Pour une concentration en manganèse comprise entre 12 et 29%, à température ambiante, la déformation de l'alliage engendre la formation de martensite ϵ par une transformation de phase induite par la plasticité (effet TRIP). Cet effet TRIP induit un durcissement des alliages, mais également leur fragilisation. Pour une concentration supérieure à 29%, la phase austénitique est stabilisée. La déformation de l'alliage peut alors activer des systèmes de maillage, aussi appelé effet TWIP.

Les aciers TWIP sont particulièrement intéressants car ils combinent une limite d'élasticité modérée avec une grande résistance à la traction et une elongation à la rupture élevée, signifiant que l'alliage possède une grande capacité d'écroutissage et une ductilité importante. Les propriétés mécaniques mesurées sur plusieurs aciers TWIP à haute teneur en manganèse, de différentes compositions, sont reprises sur la Figure 8.

Dans ce cas-ci, aucun maillage significatif n'a été observé dans l'alliage Fe-30Mn bien que sa concentration en manganèse soit supérieure à 29%, mais l'ajout de carbone même en petite quantité permet d'induire un maillage intensif et une amélioration nette de ses propriétés mécaniques, par effet TWIP, même pour des concentrations en Mn de seulement 12%.

La limite d'élasticité de ces alliages peut être augmentée par une pré-déformation, possible grâce à leur grande ductilité. Cependant, le problème de la pré-déformation est la réduction sévère du coefficient d'écroutissage et l'introduction d'une anisotropie dans le matériau.

On ne connaît pas encore exactement les conditions suffisantes à l'activation de l'effet TWIP, mais quelques théories ont été élaborées et sont présentées dans les paragraphes suivants.

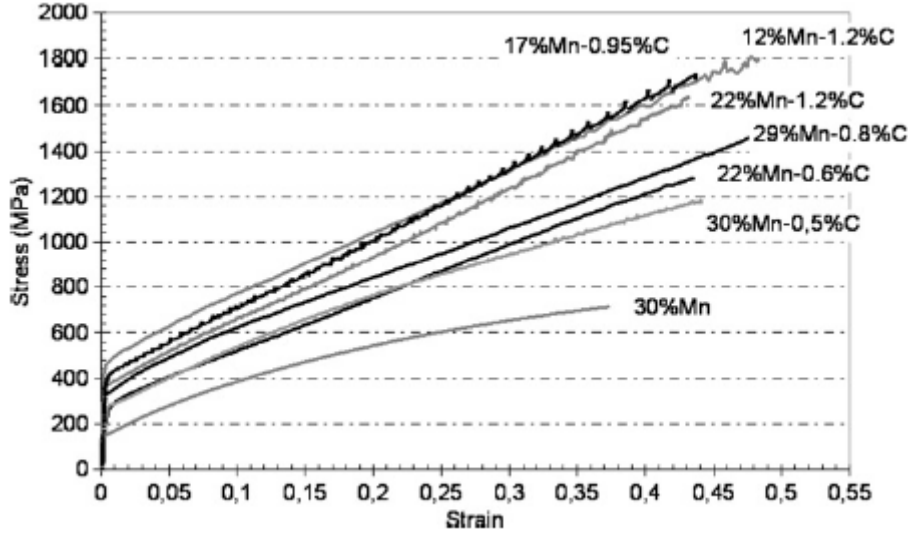


FIGURE 8 : Comportement en traction d'aciers TWIP avec de larges grains (entre 20 et 40 μm) pour différentes concentrations en manganèse et en carbone. [8]

L'effet TRIP et l'effet TWIP sont en compétition avec le glissement des dislocations, et la prédiction de l'activation de l'un ou l'autre des modes de déformation plastique n'est pas encore tout à fait bien comprise. Cependant, il a été établi qu'un paramètre important pour la stabilisation d'un mode de déformation par rapport à un autre est l'énergie liée au défaut d'empilement SFE ("stacking fault energy"). Comme souvent dans une structure cubique face centrée (CFC), les dislocations ont un vecteur de Burgers de type $a/2 \langle 110 \rangle$. Lorsque la SFE est petite, ces dislocations peuvent se diviser en deux dislocations partielles de Shockley, liées par une faute d'empilement. Cette dissociation de la dislocation de vecteur $b_1 = a/2 \langle 110 \rangle$ en deux dislocations partielles de vecteur $b_2 = a/6 \langle 11\bar{2} \rangle$ et $b_3 = a/6 \langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$ est représentée à la Figure 9.

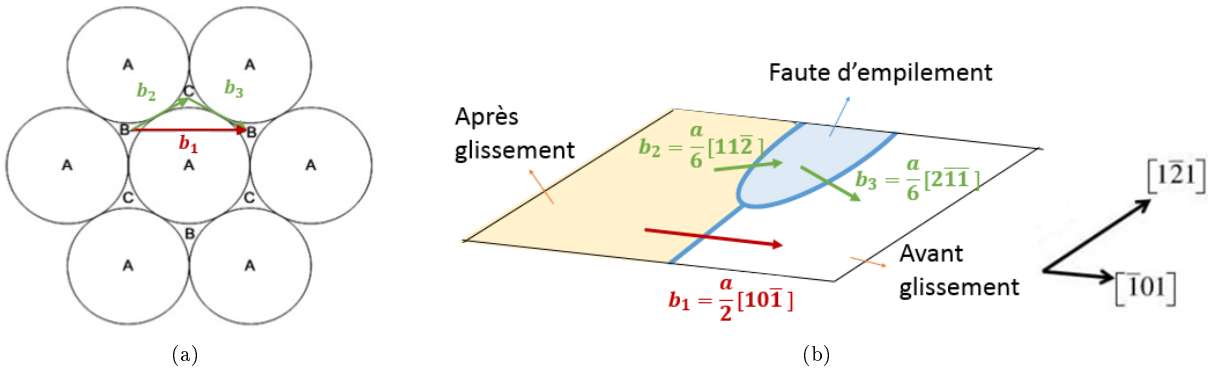


FIGURE 9 : Schéma de la dissociation d'une dislocation de vecteur $b_1 = a/2 \langle 110 \rangle$ en deux dislocations partielles de Shockley de vecteurs $b_2 = a/6 \langle 11\bar{2} \rangle$ et $b_3 = a/6 \langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle$. Le vecteur de Burger de la dislocation de vecteur b_1 est un vecteur de translation laissant la structure cristalline inchangée. Les dislocations partielles modifient le réseau cristallin en insérant une faute d'empilement dans le réseau (a) Représentation des vecteurs de Burger dans la séquence d'empilement des plans du réseau (b) Représentation schématique des vecteurs de Burgers par rapport à la faute d'empilement créée. [9].

Les dislocations partielles ne peuvent pas effectuer de glissements déviés et sont forcés à se déplacer par des glissement planaires. Les glissements planaires conduisent à une accumulation de dislocations menant à de grandes concentrations de contraintes et à la formation de structures de dislocations enchevêtrées après de grandes déformations, participant à l'écrouissage du matériau. Lors de l'activation de systèmes de maillage, les macles résultent du glissement collaboratif des dislocations partielles $a/6 \langle 112 \rangle$ sur les plans $\{111\}$. Le mécanisme de transformation martensitique dans les aciers TRIP de structure CFC est similaire : il résulte du glissement des dislocations partielles sur les plans $\{111\}$. Le cas de la formation de martensite α' est différent : contrairement aux deux autres mécanismes, son activation n'est pas liée à l'énergie liée aux défauts d'empilement SFE. Cependant, lorsque l'effet TWIP est plus stable que l'effet TRIP ϵ , il est également plus stable que

l'effet TRIP α' .

L'énergie liée au défaut d'empilement SFE augmente avec la température dans le domaine austénitique (au-delà de la température de transformation martensitique) ([53] dans [8]). A haute température, cette énergie sera donc très grande et la dissociation des dislocations ne sera plus favorable, menant aux glissements des dislocations complètes plutôt qu'à la dissociation de celles-ci en dislocations partielles et les effets TRIP/TWIP ne sont donc pas stabilisés. Pour une température en-dessous de la température de transformation martensitique, l'effet TRIP sera stabilisé et l'acier déformé formera de la martensite plutôt que des macles. L'activation de l'effet TWIP ne se fera qu'au-delà de la température de transformation martensitique, dans le domaine austénitique, mais à des températures relativement basses pour ne pas favoriser le glissement des dislocations. Les températures de déformation activent donc soit l'effet TRIP, soit l'effet TWIP, soit le glissement des dislocations. En modifiant la composition, les températures d'activation des différents mécanismes sont modifiées et l'un ou l'autre mode de déformation est stabilisé à température ambiante.

Plusieurs auteurs ont dressé des cartes de stabilité mais il reste des désaccords. En rassemblant les valeurs SFE critiques au passage de l'effet TRIP à l'effet TWIP, il a été observé que celles-ci tournaient toujours autour de 20 mJ/m^2 pour les aciers à haut taux de manganèse ([54] dans [8]). L'effet TWIP est généralement activé pour des valeurs SFE de 20 à 40 mJ/m^2 . Une mesure directe de l'énergie liée au défaut d'empilement est cependant difficile et souvent imprécise, donc sujette à de nombreuses controverses. La plupart des auteurs lient le calcul du SFE de leur alliage à une base thermodynamique, sur base de leurs observations expérimentales. Il existe en effet un lien entre la SFE et la force motrice de la transformation martensitique $\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon}$:

$$\text{SFE} = 2\rho\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} + 2\sigma^{\gamma/\epsilon}$$

où ρ est la densité surfacique molaire le long des plans $\{111\}$ et $\sigma^{\gamma/\epsilon}$ l'énergie de surface à l'interface des phases γ et ϵ . La stabilité des différentes phases est également dépendante de l'état magnétique de l'alliage, par la contribution importante du magnétisme à l'énergie libre de Gibbs des phases. La température critique de transition magnétique et le moment magnétique de chacune des phases deviennent des paramètres pour la détermination de la SFE dans de récentes publications.

La nature magnétique de l'alliage est de plus un paramètre important pour son application dans le milieu médical car le caractère ferromagnétique de l'alliage peut poser un problème de compatibilité avec l'imagerie IRM. L'austénite γ montre par contre un comportement antiferromagnétique et la martensite ϵ un caractère paramagnétique, qui sont compatibles avec l'analyse IRM. Par contre, lors de la formation de martensite α' , l'alliage acquiert un comportement ferromagnétique qui lui n'est pas compatible [13]. Les recherches liées au calcul ab initio devraient aider à améliorer la prédiction de l'énergie liée aux défauts d'empilement.

Une valeur pour la SFE comprise dans une certaine gamme est une condition nécessaire pour l'activation du maclage, mais pas suffisante. Plusieurs alliages montrant la même SFE activent différents modes de plasticité. Plusieurs auteurs ([55, 56, 57, 58, 59] dans [8]) suggèrent qu'il existe une contrainte de cisaillement critique à partir de laquelle le maclage est activé. Celle-ci dépend de la contrainte exercée en traction ou en compression, de la température, de la pré-déformation éventuelle de l'alliage, de la taille des grains ou encore du taux de déformation ([56] dans [8]). Meyers et al ([59] dans [8]) ont suggéré que la germination du maclage était aidée par une concentration de contrainte due à l'accumulation de dislocations, cette concentration devant dépasser la contrainte de cisaillement critique pour étendre le défaut d'empilement initial. Cette contrainte critique serait donc dépendante de la longueur caractéristique d'empilement des dislocations : une augmentation de cette longueur caractéristique permettrait de diminuer la contrainte critique et donc de favoriser l'activation du maclage. Il a été posé comme hypothèse que la présence de carbone, en favorisant le glissement planaire, augmente la longueur caractéristique d'empilement de dislocations et favorise le maclage. Le rôle du carbone serait donc ambivalent : il augmente la SFE, qui défavorise la stabilité de l'effet TWIP, mais il favorise également le maclage par l'augmentation de la longueur caractéristique d'empilement des dislocations. Ce rôle complexe expliquerait la contrainte de cisaillement critique plus faible mesurée dans les alliages contenant du carbone par rapport aux alliages ne contenant pas de carbone mais de même SFE.

L'énergie liée au défaut d'empilement SFE est donc un paramètre très important pour les aciers TWIP. Il a de plus été observé que la SFE influence également la morphologie finale et l'épaisseur des macles formées. Selon l'état actuel des recherches, la SFE doit se trouver dans une gamme de 20 à 40 mJ/m^2 environ pour activer l'effet TWIP, mais cette activation n'est pas garantie et doit être vérifiée expérimentalement.

Influence de l'effet TWIP sur l'écrouissage L'influence de l'effet TWIP sur l'écrouissage a été étudié par Renard, K. et Jacques, P.J. [10] dans un alliage TWIP Fe-20Mn-1.2C. L'évolution du taux d'écrouissage avec la déformation est comparée à la Figure 10 avec la fraction volumique de macles formées. 3 zones sont d'évolution du taux d'écrouissage sont observées.

A : Le taux d'écrouissage diminue de manière non-linéaire, signifiant que la restauration des dislocations est plus importante que son stockage. La fraction volumique en macles n'est pas suffisante que pour avoir un effet marqué sur le taux d'écrouissage.

B : Le taux d'écrouissage augmente, tout comme la fraction volumique de macles. A partir d'une certaine fraction volumique critique, ces macles ont un effet durcissant sur l'alliage. Cet effet durcissant peut être dû à une différence de dureté entre ces macles et la matrice, ou par un "effet Hall-Petch dynamique" : les macles représentent un nouvel obstacle au glissement des dislocations qu'on peut dépeindre comme une diminution dynamique de la taille des grains.

C : Le taux de formation de macles diminue et la quantité de grains maclés sature. Les grains déformés sont écrouis, et les grains non maclés sont généralement mal orientés et donc non favorable pour le maclage.

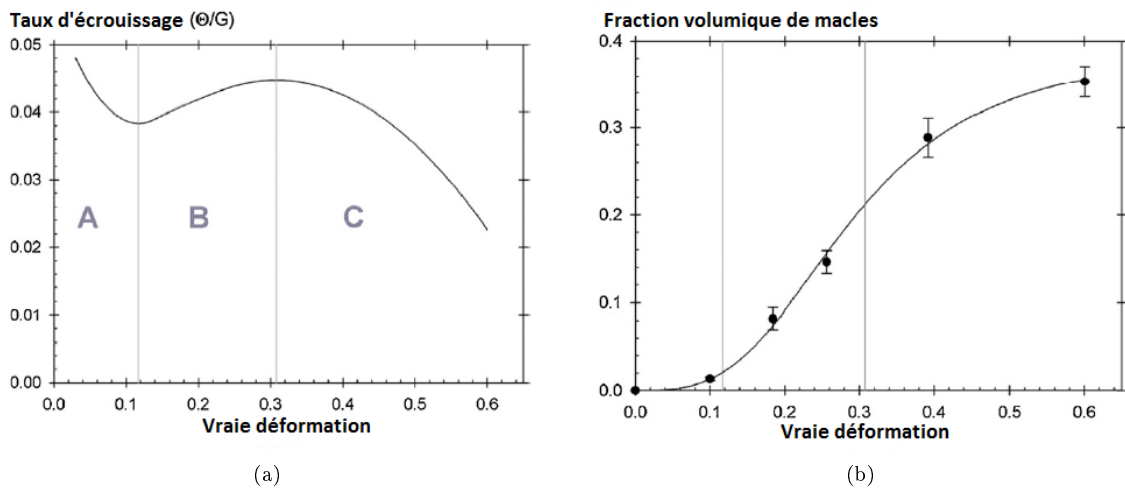


FIGURE 10 : Influence de l'effet TWIP sur le taux d'écrouissage dans un alliage Fe-20Mn-1.2C. (a) Evolution du taux d'écrouissage avec la déformation vraie (b) Evolution de la fraction volumique en macles avec la déformation vraie [10].

La composition semble également avoir une influence sur l'écrouissage : des aciers TWIP Fe-Mn-C de même SFE montre des écrouissages différents ([60] dans [8]). L'amplitude de l'écrouissage semble être fortement liée à la concentration en carbone de l'alliage. En effet, les mécanismes d'écrouissage dans deux alliages TWIP Fe-20Mn-1.2C et Fe-28Mn-3.5Si-2.8Al ont été investigués par TEM par Renard *et al* [11, 61] et semblent différents. Les macles de déformation sont plus larges dans l'alliage Fe-Mn-Si-Al (100-700 nm) que dans l'alliage Fe-Mn-C (20-70 nm). De plus, un effet Portevin-Le Chatelier⁷ est observé dans les alliages TWIP Fe-Mn-C mais pas dans les alliages TWIP Fe-Mn-Si-Al, comme on peut le voir à la Figure 11. Cet effet proviendrait d'un vieillissement dynamique par la réorientation d'atomes de carbones en paires Mn-C au cœur des dislocations. Enfin, des dislocations partielles de Frank sessiles sont observées dans les macles de l'alliage TWIP Fe-Mn-C et pas dans celles de Fe-Mn-Si-Al. Les mécanismes d'écrouissage dans les alliages TWIP sont donc fortement dépendant de leur composition, et plus particulièrement de leur concentration en carbone.

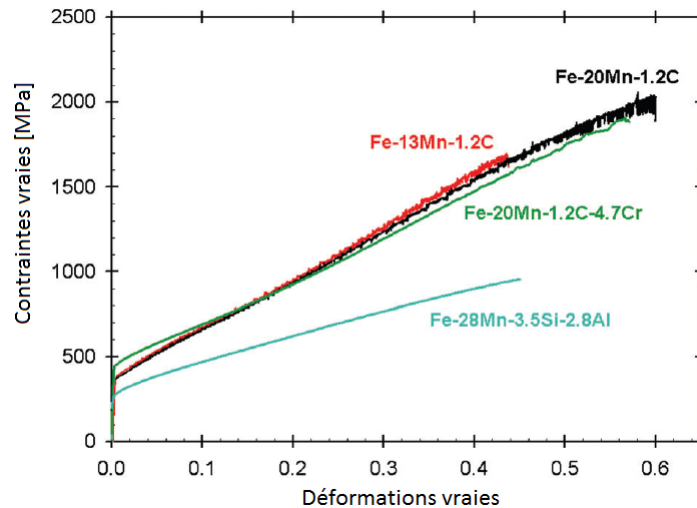


FIGURE 11 : Mise en évidence de l'écrouissage plus important et de l'effet Portevin-Le Chatelier dans les aciers TWIP Fe-Mn-C, qui ne se produit pas dans les alliages TWIP Fe-Mn-Si-Al. [11]

⁷L'effet Portevin-Le Chatelier est caractérisé par une courbe de contrainte-déformation dentelée lors de la déformation plastique du matériau. Cet effet apparaît dans les alliages contenant des atomes solutés suffisamment mobiles que pour migrer au cœur des dislocations. Ces solutés épinglent momentanément les dislocations ce qui se traduit par une hausse de la contrainte à appliquer pour déformer le matériau. Les dislocations se libèrent ensuite de cet épinglement, ce qui se traduit par une chute de la contrainte dans la courbe contrainte-déformation. D'autres solutés épinglent ensuite les dislocations qui se sont libérées, et cet enchaînement d'épinglement/libération des dislocations se traduit par une courbe contrainte/déformation dentelée dans sa zone de plasticité.

Influence de la texture et de la recristallisation sur l'effet TWIP [8] Les aciers TWIP à haute teneur en manganèse montrent une cinétique de recristallisation très rapide. Pour l'acier Fe-22Mn-0.6C, seule une restauration survient en-dessous de 823K mais au-delà de cette température, la microstructure est rapidement recristallisée et cette cinétique rapide de recristallisation donne lieu à une petite taille de grains.

La texture d'un métal déformé recristallisé peut être due à deux mécanismes différents : soit à un mécanisme de germination orientée, où la texture dépend de la nouvelle orientation des germes ; soit à un mécanisme de croissance sélective, où certaines orientations sont préférées pour la croissance des grains. La texture des aciers TWIP à haute teneur en manganèse laminés avant et après recristallisation est semblable, et peu de croissance des grains est observée durant la recristallisation, de par sa cinétique rapide, ce qui laisse penser que le mécanisme de germination orientée est préféré au mécanisme de croissance sélective.

La texture initiale d'un alliage TWIP laminé n'est généralement pas de forte amplitude. Les grains sont légèrement plus allongés dans la direction de laminage, selon un ratio 1.2, menant à une limite d'élasticité légèrement plus élevée dans la direction transverse. La différence est plus forte pour le coefficient d'écrouissage normalisé par le module de cisaillement, montré à la Figure 12. Ce coefficient d'écrouissage normalisé est plus grand lors de son étirement dans la direction de laminage que dans la direction transverse, pour une déformation comprise entre 0 et 0.3. Cette différence provient d'un renforcement des fibres $\langle 111 \rangle$ et $\langle 100 \rangle$ le long de l'axe de traction durant la déformation, mais dont l'intensité diffère selon l'axe de déformation. Durant le laminage, les fibres $\langle 111 \rangle$ ont déjà été préférentiellement orientée dans la direction de laminage (texture laiton), et la texture résultante sera plus faible lors d'un essai de traction dans la direction transverse. Or, le mécanisme de maclage dans les aciers à haute teneur en manganèse dépend fortement de l'orientation des grains. Le développement de fibres $\langle 111 \rangle$ selon l'axe de traction promeut en effet l'activation du maclage. Il y aura donc plus de grains maclés lors de la déformation de l'alliage selon la direction de laminage par rapport à une déformation dans la direction transverse, et un écrouissage plus important.

Cependant, même si l'écrouissage est plus important lors de la déformation dans la direction de laminage, la limite d'élasticité et la déformation à la rupture sont plus importants lors de la déformation dans la direction transverse, il y a donc encore des études à mener sur l'anisotropie de ces aciers lors de leur déformation dans le domaine plastique.

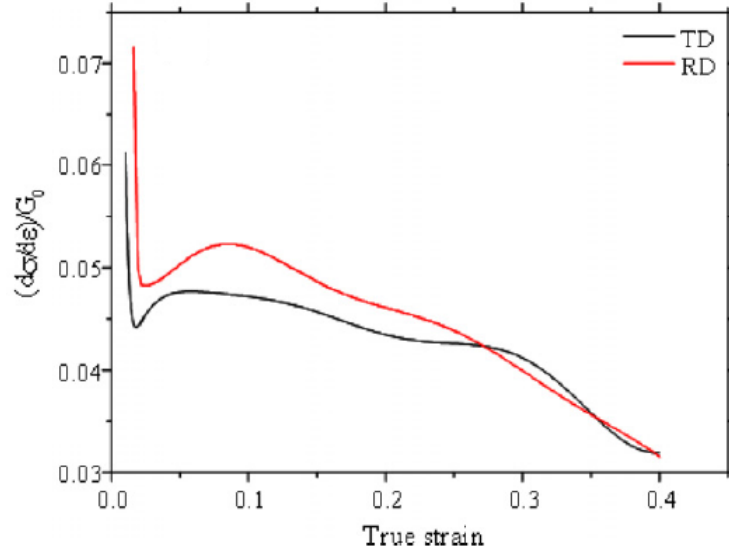


FIGURE 12 : Evolution du coefficient d'écrouissage normalisé par le module de cisaillement de l'alliage Fe-22Mn-0.6C lors d'un test de traction selon la direction de laminage (RD) et selon la direction transverse (TD). [8]

Application des alliages de base Fe-Mn à effet TWIP aux implants biorésorbables L'effet TWIP peut être stabilisé grâce à l'ajout de certains éléments, comme expliqué précédemment. Harjanto *et al* [12] ont étudié les propriétés des alliages Fe-25Mn-1C et Fe-35Mn-1C, et Schinhammer *et al* [14, 52] ont étudié celles des alliages Fe-10Mn-1Pd, Fe-21Mn-0.7C et Fe-21Mn-0.7C-1Pd.

La présence de carbone dans les alliages Fe-Mn permet de stabiliser l'effet TWIP qui améliore les propriétés mécaniques de l'alliage. De plus, l'ajout de carbone augmente le taux de corrosion de l'alliage. La corrosion des alliages Fe-25Mn-1C et Fe-35Mn-1C a été étudiée par Harjanto *et al* [12] par des méthodes de polarisation et cette étude montre une élévation de la vitesse de corrosion lors de l'augmentation de la concentration en manganèse. La comparaison des vitesses de corrosion de ces alliages Fe-Mn-C avec celle du fer pur et celles des alliages Fe-Mn étudiés par Hermawan *et al* [13] (repris précédemment dans la section 3.3.1) se trouve à la Figure 13.

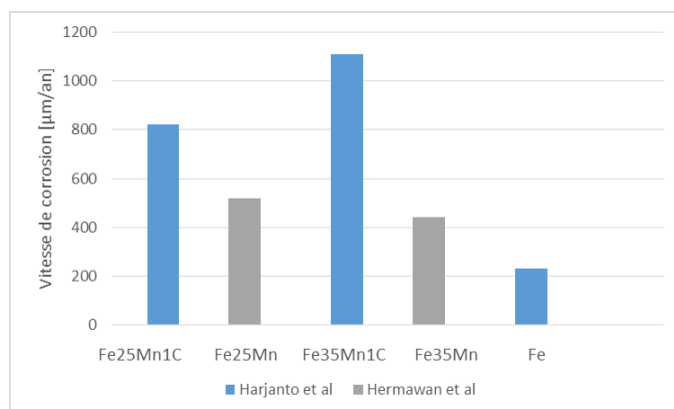


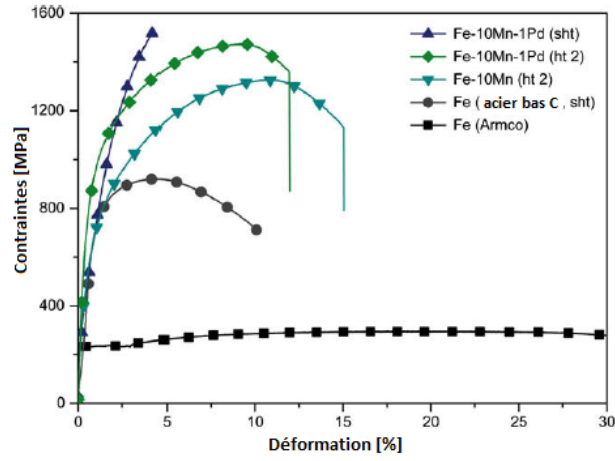
FIGURE 13 : Comparaison des vitesses de corrosion des alliages Fe-Mn-C [12] avec celles des alliages Fe-Mn et celle du fer pur [13].

L'ajout de palladium a été proposé par Schinhammer *et al* comme méthode d'accélération de la vitesse de corrosion, par la formation de manière contrôlée de phases intermétalliques nobles. Celles-ci peuvent non seulement augmenter de manière significative la vitesse de corrosion de l'alliage, mais également bloquer les mouvements des dislocations et durcir l'alliage, comme expliqué dans la partie 3.2.1 : **Défauts microstructuraux**. Une première composition choisie est l'alliage est Fe-10Mn-1Pd car il a été conclu lors d'autres études qu'1% Pd était suffisant pour former les précipités voulus.

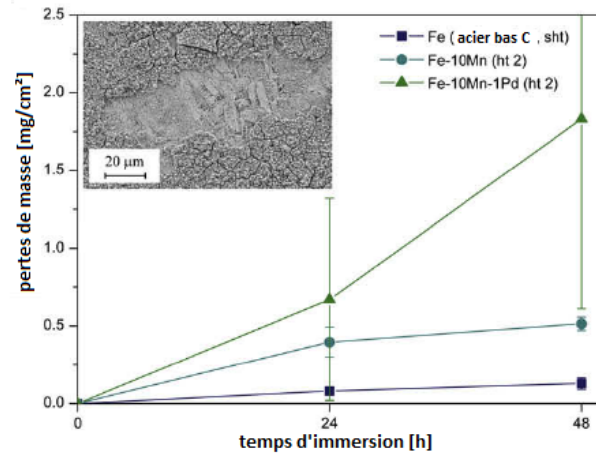
Les propriétés mécaniques de l'alliage sont ajustables par différents traitements thermiques de solubilisation du palladium (sht) et de vieillissement (ht2) pour contrôler la taille des précipités riches en palladium. Les propriétés mécaniques des alliages Fe-10Mn et Fe-10Mn-1Pd peuvent être observées à la Figure 14(a). De plus, les tests d'immersion de l'alliage montrent que l'ajout du palladium permet bien d'augmenter la vitesse de corrosion de l'alliage. Un grand écart-type est néanmoins atteint durant les différents tests à cause de la difficulté à retirer les produits de dégradation, comme on peut le constater sur la Figure 14(b). La corrosion est uniforme macroscopiquement car les précipités sont répartis de manière homogène dans la matrice.

Malheureusement, de la martensite α' se forme dans cet alliage. Cette martensite doit être évitée dans notre cas car cette phase est ferromagnétique et ne se prête donc pas à une application dans le milieu médical par sa non compatibilité avec l'imagerie par résonance magnétique.

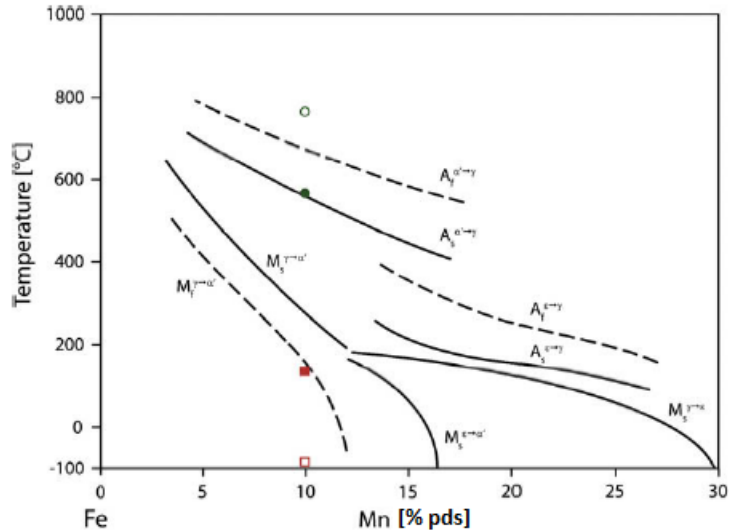
En conclusion, l'alliage Fe-10Mn-1Pd traité présente un plus grand durcissement et une vitesse de dégradation plus élevées que Fe-10Mn, mais cet alliage ne convient pas à des applications dans le milieu médical à cause de la présence de phase martensitique α' . D'après le diagramme de formation martensitique et austénitique (voir à la Figure 14(c)), il faudrait concevoir un alliage contenant plus de 18% en manganèse pour ne plus former cette phase. Les températures de traitement thermique doivent être vérifiées par dilatométrie pour chaque alliage conçu car les températures de transformation de phase sont modifiées en fonction des éléments d'alliage ajoutés.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 14 : (a) Comparaison des performances mécaniques des alliages Fe-10Mn et Fe-10Mn-1Pd avec celles du fer Armco. (sht) signifie que l'alliage a subi un traitement de mise en solution et (ht2) qu'un traitement de vieillissement a également été appliqué. (b) Comparaison des pertes de masses du fer pur, du Fe-10Mn et du Fe-10Mn-1Pd lors d'un test d'immersion dans un fluide corporel simulé (c) Diagramme des températures de transformation martensitique α' et ϵ et de transformation austénitique en fonction de la composition en manganèse d'un alliage Fe-Mn. M_s et M_f sont les températures de départ et de fin de la transformation martensitique et A_s et A_f sont celles de la transformation austénitique. Les ronds et les carrés représentent les températures de transformation de l'alliage Fe-10Mn-1Pd mesurées par dilatométrie [14].

Schinhammer et al ont ensuite choisi d'étudier une nouvelle composition ne stabilisant pas cette phase martensitique α' : Fe-21Mn-0.7C-1Pd, la présence de carbone ayant été choisie pour stabiliser la phase austénitique. Les performances de cet alliage sont comparées avec celles du Fe-21Mn-0.7C. Différents traitements thermomécaniques furent appliqués sur cet alliage afin de contrôler la précipitation et d'optimiser ses propriétés mécaniques. Les courbes de contraintes/déformation de ces alliages sont repris à la Figure 15(a). Le symbole rexx correspond à un traitement thermomécanique de recristallisation, et les symboles CW12, CW23, CW12-ht et CW23-ht à un laminage à froid avec un taux de réduction de 12% ou de 23% suivi d'un recuit à 700°C durant 30min pour les deux derniers symboles (-ht).

Le degré de déformation aura deux influences principales sur les propriétés mécaniques de l'alliage. Premièrement, l'augmentation de la densité en dislocations augmente la précipitation car elle fournit plus de sites possibles de germination. Deuxièmement, un minimum de 30% de déformation a été constaté comme étant nécessaire pour induire une recristallisation dans les alliages TWIP Fe-10Mn-1Pd par Schinhammer et al [14]. Ainsi, la fin du traitement thermomécanique optimal se fait à un degré de déformation inférieur à 30% pour ne pas entraîner sa recristallisation.

Concrètement, l'augmentation du degré de déformation augmente la résistance à la traction et la limite d'élasticité mais diminue la ductilité des alliages ; le recuit forme des précipités diminuant la mobilité des dislocations et durcissant l'alliage, mais permet également une restauration qui entraîne une augmentation de la ductilité de l'alliage tout en diminuant sa résistance en traction et sa limite d'élasticité. La Figure 15(b) montre que la vitesse de corrosion de l'alliage est également augmentée par l'ajout de palladium et de carbone, et n'est pas fortement influencée par le taux de déformation du matériau.

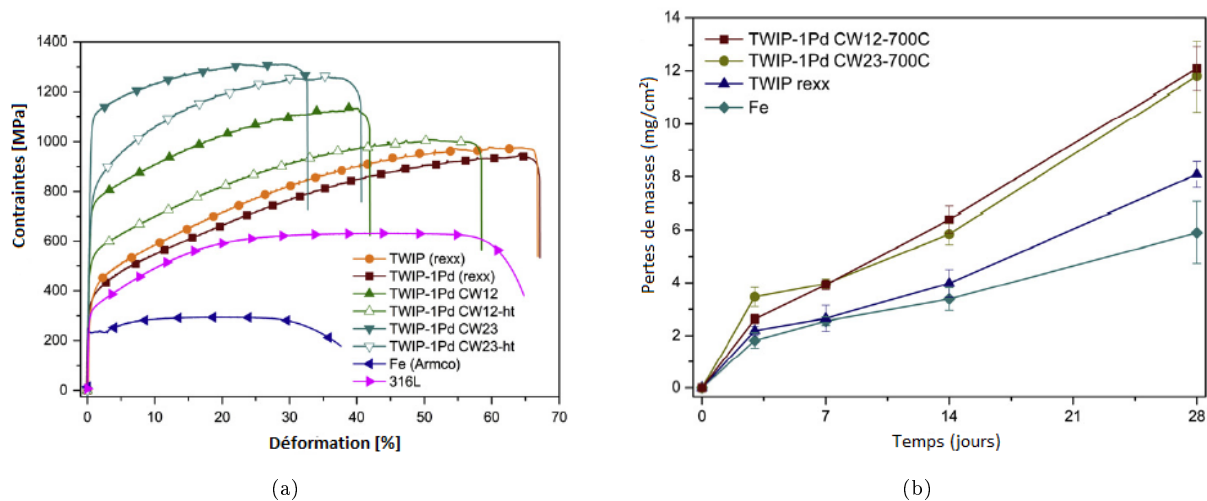


FIGURE 15 : (a) Comparaison des performances mécaniques de l'alliage Fe-10Mn-1Pd ayant subi un traitement de recristallisation (rexx), un traitement de durcissement structural (CW12 ou CW23) et un traitement de recuit (CW12-ht ou CW23-ht), d'un alliage TWIP Fe-21Mn-0.7C Mn ayant été recristallisé, d'un acier typique 316L et du fer pur Armco (b) Perte de masse des alliages en fonction de leur temps d'immersion dans un fluide corporel simulé, en jours. [15]

En conclusion, l'ajout de manganèse dans les alliages ferreux permet d'obtenir des résultats intéressants pour l'application d'implants biorésorbables. L'ajout de silicium avait permis une légère amélioration des propriétés mécaniques dans l'alliage Fe-30Mn-6Si, mais en comparant les Figure 6 et 15(a), il est clair que l'ajout de palladium et de carbone dans les alliages Fe-10Mn-0.7C-1Pd, ainsi que l'application de traitements thermiques optimaux, permet l'obtention de propriétés incroyables, bien meilleures que celles dues à l'ajout de silicium. Cette grande différence est due à la stabilisation de l'effet TWIP dans ces derniers alliages.

L'intérêt du manganèse comme élément d'alliage a été démontré, autant pour son augmentation de la vitesse de corrosion que pour son amélioration des propriétés mécaniques, surtout lors de la stabilisation de l'effet TWIP. De plus, bien que le manganèse pur montre des signes de cytotoxicité [37], les études de viabilité cellulaire sur les alliages Fe-Mn sont excellentes [13] et leur taux d'hémolyse est bas [6]. Une plus grande vitesse de dégradation du manganèse pourrait cependant diminuer cette viabilité cellulaire, comme cela a été observé par Liu *et al* [6].

L'intérêt du zinc comme élément d'alliage est maintenant justifié.

3.4 Intérêt du zinc comme élément d'alliage

Bien que l'ajout de manganèse dans le fer améliore ses propriétés mécaniques et son taux de corrosion, ce dernier n'est tout de fois pas encore suffisant pour permettre la dégradation de l'alliage dans un fluide corporel en moins de deux ans. L'idée investiguée dans ce mémoire est l'ajout d'un troisième élément pouvant diminuer le potentiel de corrosion de l'alliage par la formation d'une solution solide avec Fe et Mn. De plus, l'ajout d'un troisième élément pourrait également améliorer les propriétés mécaniques de l'alliage, permettant la diminution de volume de matière à utiliser dans l'implant biorésorbable pour de mêmes performances.

L'élément choisi est le zinc, qui est un élément biocompatible dont le potentiel de corrosion est plus bas que le fer, voir Figure 16. C'est donc un candidat intéressant pour l'application d'implants biorésorbables.

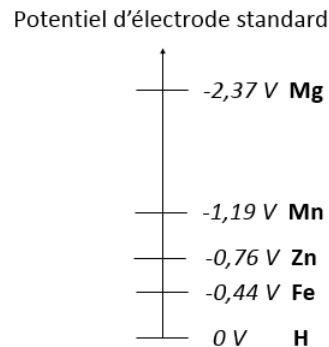


FIGURE 16 : Potentiel d'électrode standard du Fe, Zn, Mn et Mg. Celui-ci est défini comme la différence de potentiel mesurée entre un métal et une électrode standard à hydrogène. [4]

3.4.1 Biorésorbabilité du zinc

Le zinc est un élément essentiel à plusieurs phénomènes se déroulant dans le corps humain tel que sa participation au métabolisme de l'acide nucléique, et sa dose journalière recommandée est de 10 mg par jour pour un adulte moyen ([62] dans [63]). Les risques d'intoxication au zinc par sa dégradation en faible quantité dans le corps sont donc peu probables. Bien que l'étude de Cheng et al [37] reporte une réduction de la viabilité cellulaire de fibroblastes murins lors de sa mise en contact avec du zinc pur, aucune cytotoxicité n'a été observée au contact de cellules endothéliales d'une veine ombilicale.

Bowen et al [63] ont observé, par l'insertion de fils de zinc pur à 99.99% dans l'aorte abdominale de rats, que le taux de pénétration (en $\mu\text{m}/\text{an}$) augmente linéairement avec le temps. Cela signifie que la section transversale du fil se maintient durant les premiers mois d'insertion et que la résorption du zinc s'accélère avec le temps passé dans l'aorte. Ce comportement est bénéfique pour l'application en tant qu'implant biorésorbable devant soutenir une charge car les propriétés mécaniques de l'alliage sont maintenues au début de l'implantation, et lorsque l'implant a rempli son rôle, son évacuation est accélérée par l'augmentation du taux de corrosion. Après 4.5 et 6 mois d'implantation, les produits de corrosion formés sont compacts et sont constitués d'oxydes et de carbonates de zinc.

Malgré les excellentes biocompatibilité et vitesse de corrosion du zinc, celui-ci ne présente pas les propriétés mécaniques requises pour l'élaboration d'implants biorésorbables devant soutenir une charge : le zinc est très ductile (60-80% d'élongation avant rupture) mais possède une résistance à la traction insuffisante (120 MPa environ) [63]. Le zinc ne peut donc servir de base à l'élaboration de l'alliage mais sa biocompatibilité et son grand taux de corrosion font de lui un élément d'alliage idéal pour l'application d'implants biorésorbables.

L'alliage du zinc avec le fer ne peut être réalisée par simple fusion des deux éléments, due à la haute pression de vapeur du zinc. Différentes manières d'allier le zinc au fer sont développées dans la section suivante.

3.4.2 Alliation du fer et du zinc

Le système Fe-Zn est difficile à étudier à cause de la grande différence de température de fusion des deux éléments, respectivement de 1538°C et 420°C, et de la haute pression de vapeur du zinc qui engendre son évaporation de manière intensive à partir de 907°C. La tension de vapeur du zinc [Pa] en fonction de sa température [K] est donnée par l'expression ci-dessous [16] et représentée à la Figure 17.

$$\log(p) = 5.006 + 6.102 - \frac{6776}{T} \quad \text{à l'état solide pour } T \in [298; 718] \text{ K}$$

$$\log(p) = 5.006 + 5.378 - \frac{6286}{T} \quad \text{à l'état liquide pour } T \in [718; 750] \text{ K}$$

Cette évolution a été reproduite à partir de pressions de vapeur observées avec une erreur de maximum $\pm 5\%$ [16].

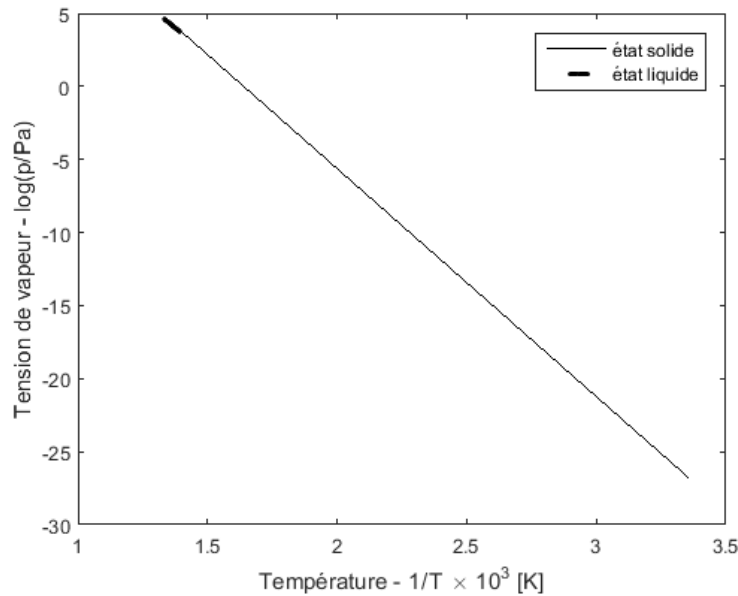


FIGURE 17 : Evolution de la tension de vapeur avec la température à l'état solide et à l'état liquide. Cette évolution provient d'observation de la pression de vapeur à l'équilibre pour ces températures dans une gamme de température variant de 298 à 750 K. Les tensions de vapeur à plus haute température ont donc été extrapolées [16].

Divers traitements de diffusion furent employés par différents auteurs afin d'allier le fer et le zinc, et les méthodes expérimentales employées sont brièvement décrites ci-dessous.

Métallurgie des poudres : H. Drar et H. Fischmeister [64] réalisèrent un alliage Fe-Zn-C en pré-alliant les éléments par diffusion afin de diminuer la pression de vapeur du zinc allié : ils utilisèrent la basse température de fusion du zinc comme un avantage pour réduire le temps d'homogénéisation requis en passant le zinc à l'état liquide. Un mélange de poudre de zinc, de fer et de carbone fut comprimé en une barre rectangulaire de dimension 100x10x10 mm³ jusqu'à une porosité résiduelle de 20%. Ce rectangle fut ensuite chauffé durant 10 min sous hydrogène à 900°C afin que le zinc passe à l'état liquide et diffuse rapidement dans le fer et le carbone, toujours à l'état solide. Ce barreau fut ensuite immédiatement forgé jusqu'à une porosité résiduelle de 1.5%. Un recuit d'homogénéisation est enfin effectué sous vide à 1100°C durant 365 h. Il existe deux conditions à cette méthode : aucun des éléments ne doit avoir une forte tendance à s'oxyder et le coefficient de diffusion de l'élément d'alliage doit être suffisamment grand dans le fer.

La principale difficulté de ce procédé est la perte de zinc par évaporation lors du traitement d'homogénéisation. H. Drar et H. Fischmeister ont observé dans un article précédent [65] que la densification du matériau par forgeage permettait de diminuer les pertes par évaporation du zinc. Grâce à ce traitement, un mélange de poudre contenant 2.7% Zn résulte en un alliage contenant 1% Zn. Les pertes de zinc sont donc toujours présentes mais une certaine quantité de zinc peut tout de même être retenue dans l'alliage final.

Traitement de diffusion entre de fines feuilles métalliques : Mita et al [66] utilisèrent de fines feuilles de fer et de zinc de 0.1 mm d'épaisseur roulées l'une contre l'autre pour éviter la contamination provenant des poudres, due à leur plus grande surface d'interaction avec l'air. Pour le pré-alliage, les feuilles furent placées sous vide à 850°C pendant 2 jours, puis à 450°C pendant 5 jours, et elles ont ensuite été trempées, mises en poudre, mélangées et pressées en un barreau. Enfin, le traitement de diffusion fut appliqué à 450°C durant 7 jours et suivi d'une trempe à l'eau. La diffusion prit beaucoup de temps car les composés intermétalliques ne sont stables qu'à basse température, où la diffusion du zinc dans les solutions solides est basse. Des analyses par diffraction aux rayons-X après différents temps de diffusion ont permis de mesurer le temps mis à chaque intermétallique pour se former, durant la diffusion finale à 450°C. Ces résultats concordent bien avec les résultats des auteurs précédents, confirmant l'exactitude du diagramme de phase binaire.

Revêtement par galvanisation à chaud : Kondratiuk et al [67] ont étudié l'évolution des phases lors d'un revêtement de zinc sur des métaux par galvanisation à chaud, permettant la formation d'intermétalliques Fe-Zn riches en zinc. Cependant, ces phases Fe-Zn ne sont formées qu'en surface du matériau et ne conviennent pas à la mise en œuvre d'alliage Fe-Zn.

Toutes ces expériences de mise en solution du zinc dans le fer ont permis d'étudier les différentes phases formées dans le système Fe-Zn et de préciser son diagramme de phase. D'autres auteurs comme Reumont et al [68] ou plus récemment Xiong et al [69] ont modélisé le diagramme de phase du système Fe-Zn sur une base thermodynamique, et dans le cas de Xiong et al avec un couplage de calculs *ab initio* pour prédire les enthalpies de formation des phases solides. Cette modélisation du diagramme binaire est en accord avec les résultats expérimentaux.

Ce diagramme est représenté à la Figure 18. Il existe 4 intermétalliques dans ce système :

- Γ ou Fe_3Zn_{10} contenant 18-30.1 % at Fe ;
- Γ_1 ou Fe_5Zn_{21} contenant 18.9-24 % at Fe ;
- δ ou $FeZn_{10}$ contenant 8.1-13.2 % at Fe ;
- ζ ou $FeZn_{13}$ contenant 6.0-7.1 % at Fe ;

Toutes ces phases sont stables à 450°C mais seules Γ et δ sont stables à 600°C ([69] dans [70]).

Le diagramme de phase du système Fe-Zn donne des informations sur les phases formées à l'équilibre pour différentes températures et compositions, mais pas sur la cinétique de formation de ces différentes phases. Drar et al [64] ont étudié l'influence du zinc sur les cinétiques de transformation de phase dans des alliages Fe-Zn-C. La présence de zinc semble stabiliser l'austénite car la transformation de phase en perlite est repoussée à de plus basses températures, ainsi que la transformation martensitique (la présence d'1% de Zn diminue la température de début de transformation martensitique M_s de 15°C). Le zinc stabilise également la ferrite pro-eutectoïde et la bainite. Enfin, la trempabilité de l'acier est légèrement améliorée par l'ajout de zinc.

Dans le cadre de ce mémoire, les alliages étudiés sont des alliages Fe-Mn-Zn. Cependant, peu d'informations existent sur ce système dans la littérature et son diagramme ternaire est incomplet. La section suivante présente les informations disponibles sur ce système.

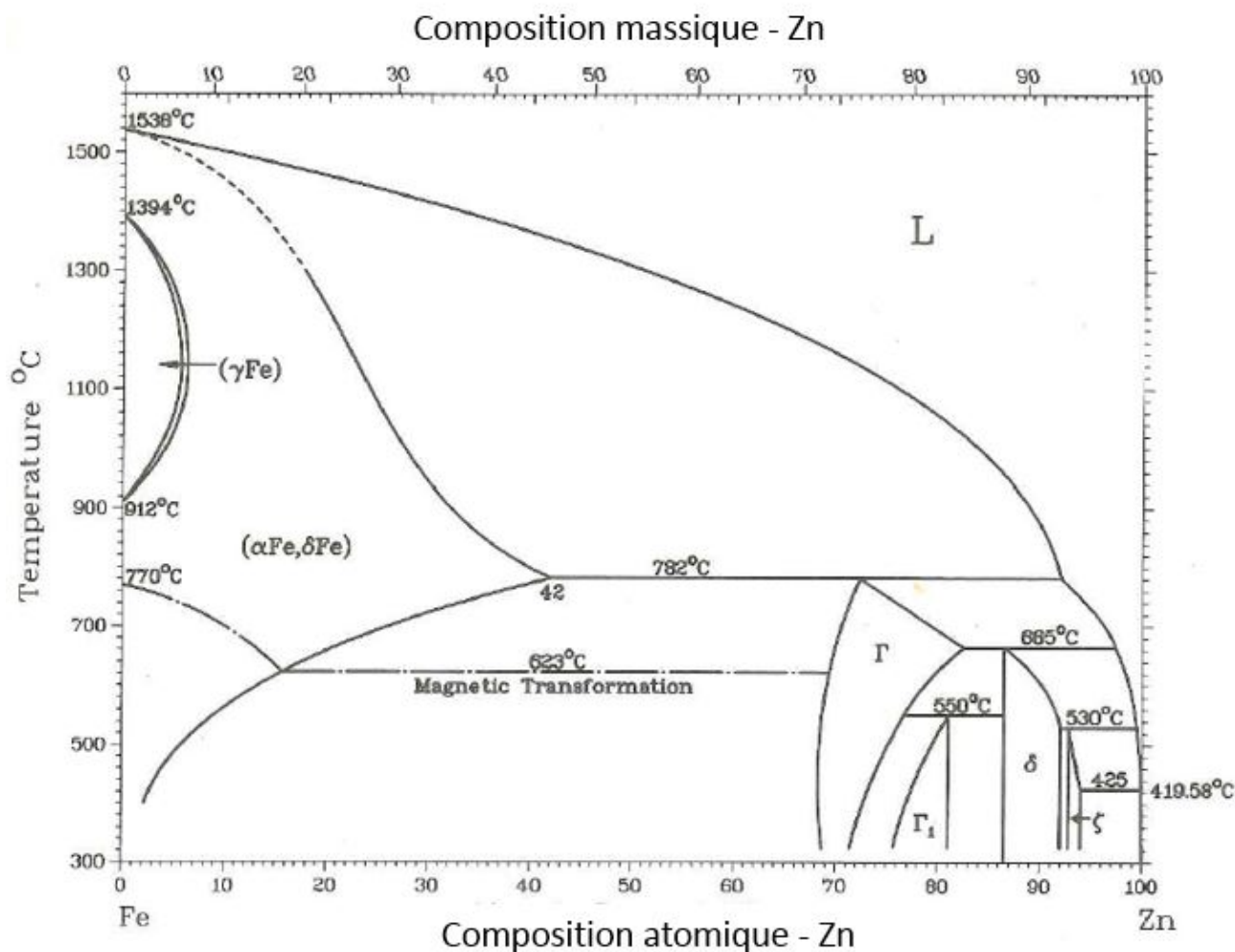


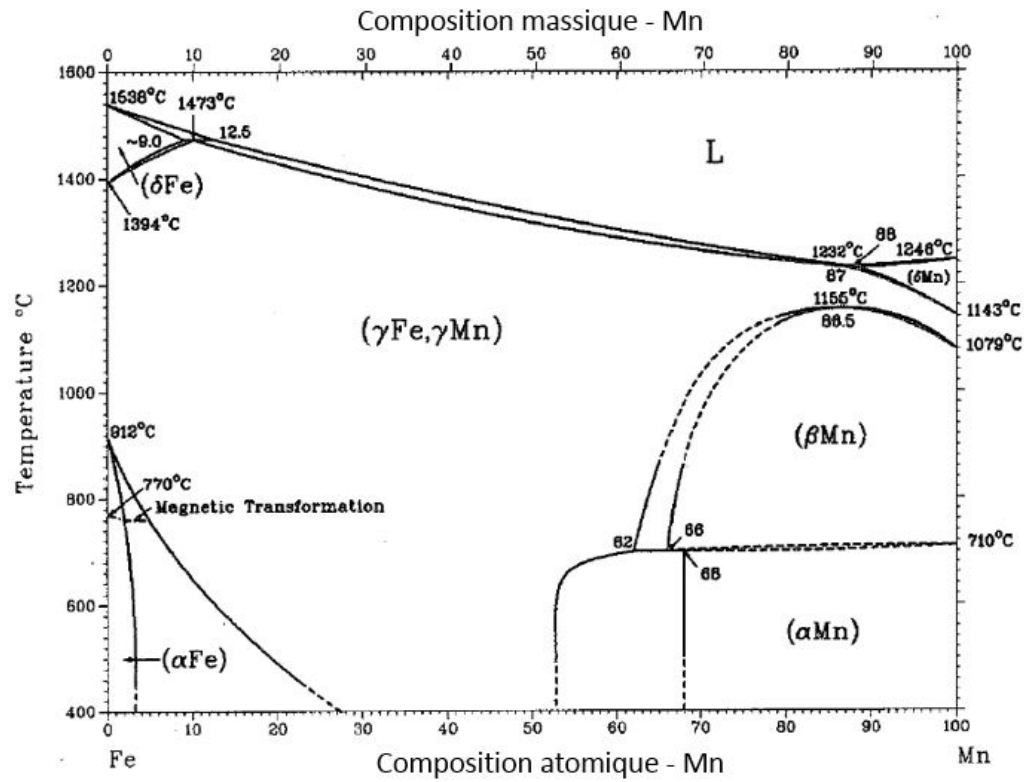
FIGURE 18 : Diagramme binaire Fe-Zn ([7] dans [17]).

3.4.3 Système Fe-Mn-Zn

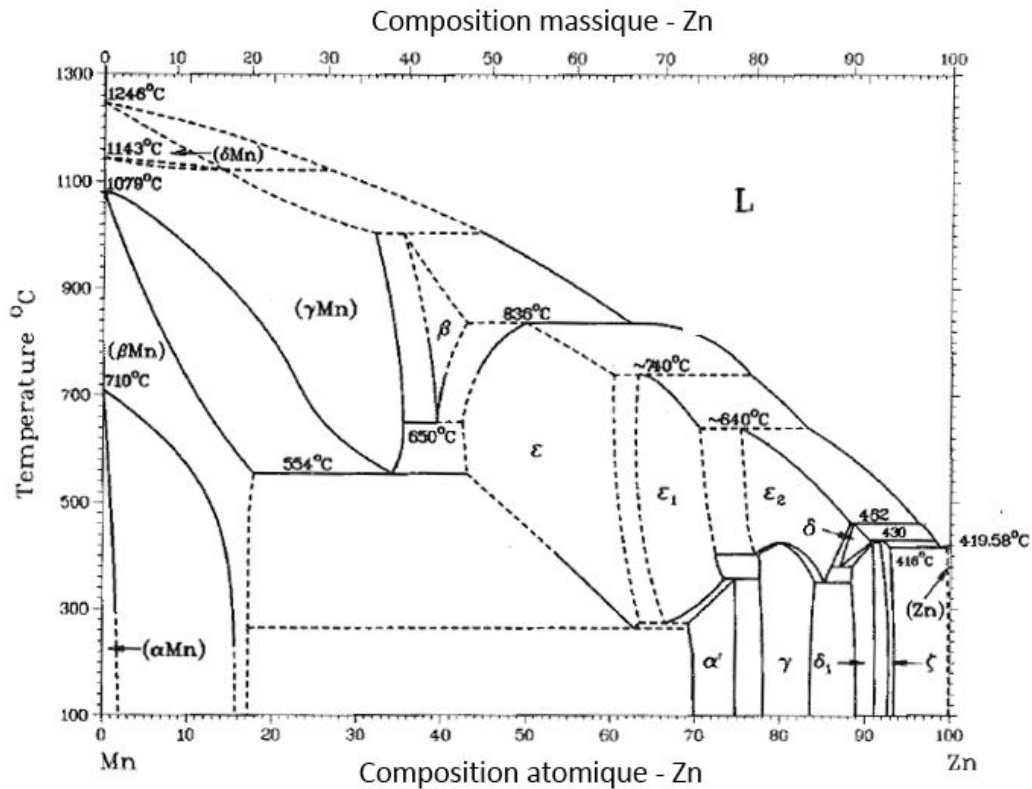
Le diagramme binaire Fe-Zn a été présenté à la Figure 18. Les diagrammes binaires Fe-Mn et Mn-Zn se trouvent aux Figures 19(a) et 19(b).

Le système Fe-Mn-Zn n'a pas été beaucoup étudié dans la littérature. Ce système ne fut d'abord abordé que pour son intérêt lors de la galvanisation du fer contenant différentes quantités de manganèse, et seul son côté Fe-Zn avec de basses concentrations en manganèse fut donc exploré. Bud et al ([19, 20] dans [17]) ont tracé quelques isothermes du côté Fe-Zn du diagramme ternaire à 625°C, 720°C et à 1000°C qu'on retrouve à la Figure 20.

Reumont et al [21] ont ensuite investigué le diagramme ternaire complet Fe-Mn-Zn à 450°C. Celui-ci fut réalisé à partir de deux types de diffusion : diffusion par mise en contact d'une poudre Fe-Mn solide dans un bain de Zn-Mn liquide et diffusion par mise en contact d'une poudre Fe-Mn solide avec du zinc sous forme de vapeur, à une pression contrôlée. La diffusion solide/liquide permet de déterminer la partie riche en zinc du diagramme avec beaucoup de précision, alors que la diffusion solide/vapeur, en entravant la croissance des phases riches en zinc, permet un meilleur développement des phases intermédiaires proches du côté Fe-Mn. Ces expériences de diffusion ont permis de tracer la partie du diagramme ternaire à 450°C riche en zinc avec beaucoup de précision, reprise à la Figure 21(a), et d'étendre les domaines de stabilité des autres phases mais avec moins de précision. Le diagramme ternaire à 450°C résultant de cette étude se trouve à la Figure 21(b). Un intermétallique ternaire nommé Γ_2 a été observé, en plus de l'extension des domaines des autres phases déjà connues des diagrammes binaires. La phase δ du diagramme binaire Fe-Zn a été renommée δ_1 pour la différencier de la phase δ du diagramme binaire Mn-Zn.



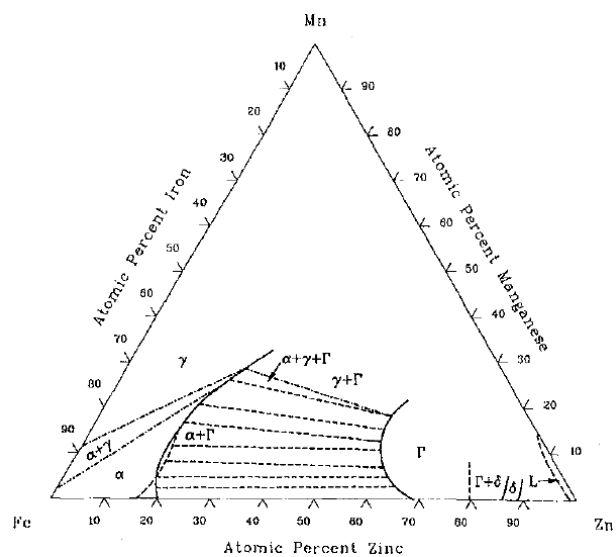
(a)



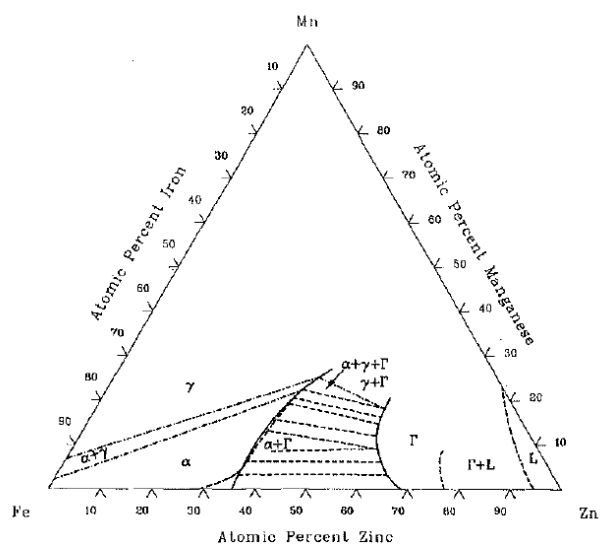
(b)

FIGURE 19 : Diagrammes binaires (a) Système Fe-Mn [7] (b) Système Mn-Zn ([18] dans [17])

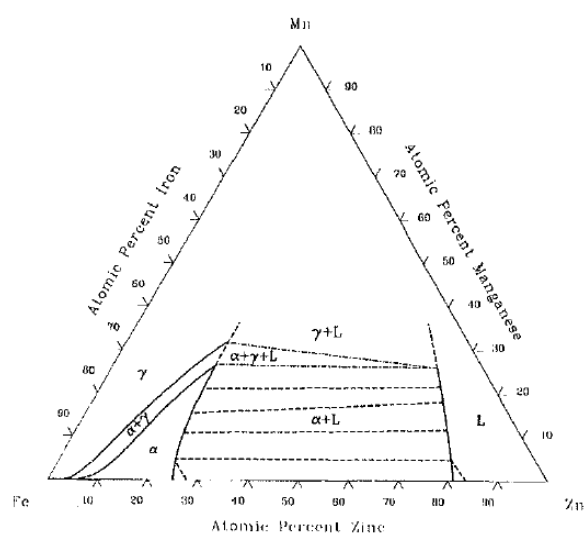
Heiden et al [22] ont étudié la diffusion en surface du zinc dans un alliage Fe-30Mn afin de contrôler la microstructure poreuse de l'alliage Fe-30Mn, obtenue lors de l'élimination du zinc. Le zinc fut introduit par une diffusion à 600°C durant 24 h et 3 couches furent induites : le revêtement en zinc, l'intermétallique δ ou $FeZn_{10}$ et la matrice Fe-30Mn. Ces couches peuvent être observées sur la Figure 22(a). L'ajout de zinc dans



(a)



(b)



(c)

FIGURE 20 : Diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à (a) 625°C, (b) 720°C et (c) 1000°C. ([19, 20] dans [17])

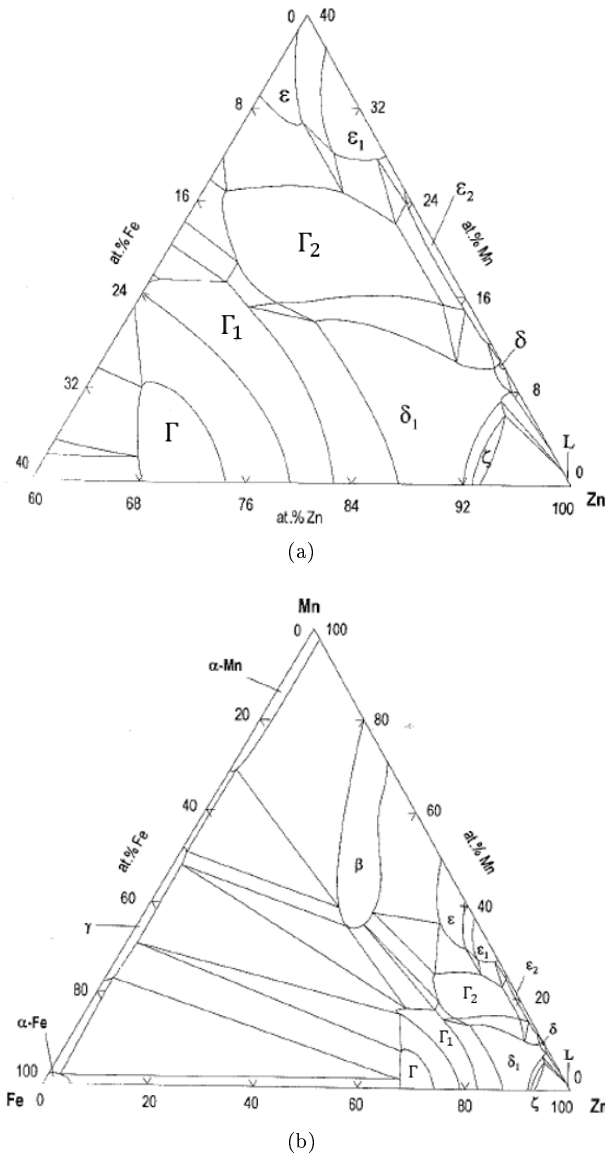
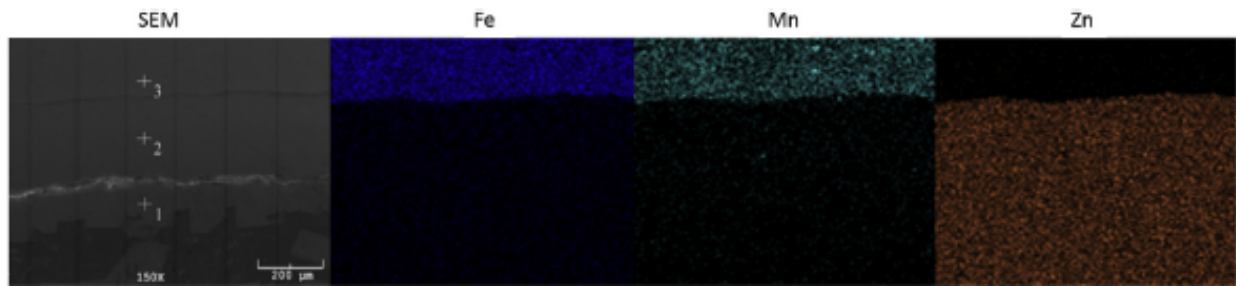


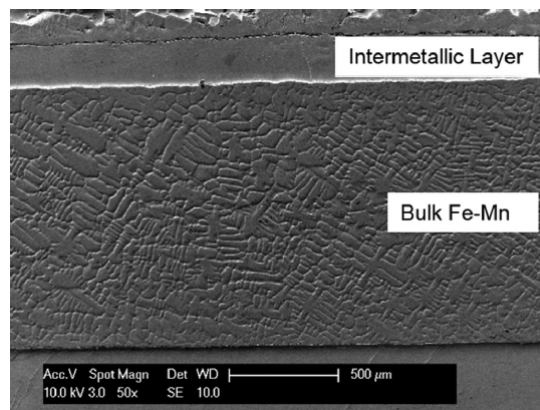
FIGURE 21 : Diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 450°C. (a) Partie riche en zinc, précise, obtenue par diffusion solide/liquide et (c) Diagramme complet, moins précis dans les parties plus pauvres en zinc [21]

la matrice Fe-30Mn ne modifie pas sa structure dendritique de coulée, comme le montre la Figure 22(b). A la Figure 22(c), la composition des régions dendritiques et interdendritiques a été calculée plus loin de l'interface avec l'intermétallique. Enfin, il fut observé par les auteurs que la taille et la masse de l'alliage Fe-30Mn influence la quantité de zinc qui diffuse dans le matériau : l'immersion de fils de Fe-Mn dans une grande quantité de zinc ($m_{Zn} = 2 \cdot m_{Fe-Mn}$) induit la diffusion complète du Fe-Mn dans le bain de zinc.

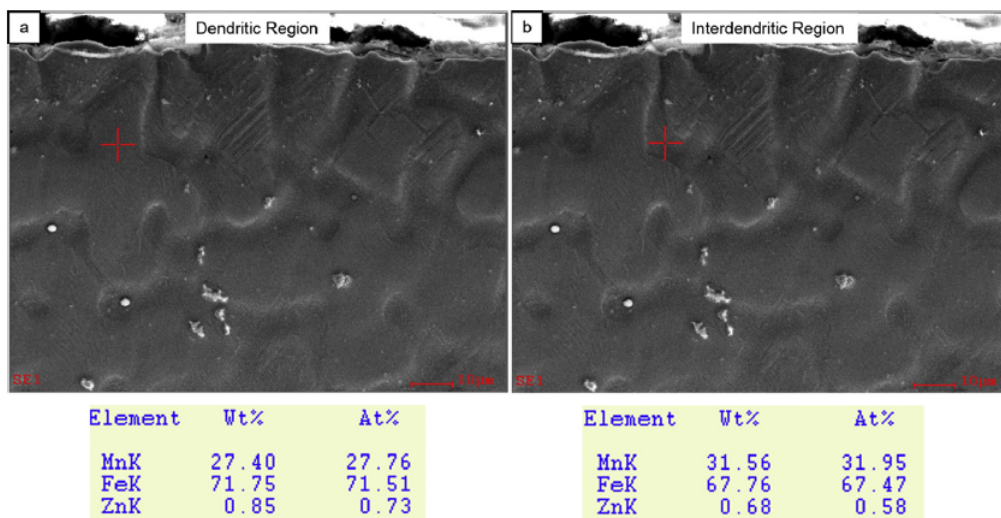
Enfin, l'effet de l'ajout de manganèse dans les bains de zinc pour le revêtement d'acier a été étudié par Wang et al [71] par immersion à chaud (à 430, 450 et 470°C) d'acier dans des bains de Zn-Mn (0.2, 0.5 ou 0.7 % en Mn) durant 3 min. L'immersion à chaud de l'acier dans le zinc pur entraîna la formation des intermétalliques connus δ , ζ et η , mais pas la formation de Γ dû au manque de temps de diffusion. L'ajout de seulement 0.5% Mn dans le bain change la microstructure des phases formées : la couche ζ consiste à présent en un ensemble de phases ζ de petite taille et discontinues, alors que le revêtement de zinc pur entraînait une phase ζ sous forme continue colonnaire. De plus, l'analyse chimique de cette phase indique une baisse de la concentration du fer (4-5% au lieu de 6.2%) pour une augmentation de la concentration du manganèse (1.4%), plus élevée que sa concentration dans le revêtement. Selon le diagramme ternaire de Reumont 21(a), le manganèse pourrait remplacer jusqu'à 75% du fer dans la phase ζ , menant à une modification de la microstructure de la phase. L'ajout de manganèse permet également de faire croître la phase δ en la stabilisant (δ_1 sur la diagramme ternaire à la Figure 21(a)). Par ailleurs, l'ajout du manganèse dans le bain de zinc a permis ici d'augmenter la résistance à la corrosion du revêtement par la formation de produits de corrosion denses tel que de l'oxyde de manganèse sur le revêtement.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 22 : (a) Couches induites par la diffusion du zinc dans une matrice Fe-30Mn. L'image à gauche a été prise au microscope électronique (SEM) alors que les trois autres images résultent d'une analyse de la composition chimique par microsonde (EDX), avec une tension d'accélération de 25 kV. [% pds] Point 1 : revêtement en zinc (Fe : 8.36% ; Mn : 0.75% ; Zn : 90.89%). Point 2 : Intermétallique $FeZn_{10}$ (Fe : 9.64% ; Mn : 1.53% ; Zn : 88.83%). Point 3 : Matrice Fe-30Mn, à l'interface avec l'intermétallique (Fe : 74.16% ; Mn : 22.65% ; Zn : 3.19%). (b) Microstructure dendritique de la matrice Fe-30Mn et de l'intermétallique $FeZn_{10}$. (c) Composition des régions dendritiques et inter-dendritiques de l'alliage Fe-Mn-Zn plus loin de l'interface avec l'intermétallique. Les régions dendritiques sont plus riches en fer alors que les régions interdendritiques sont plus riches en manganèse. [22]

La corrosion semble se produire prioritairement dans la phase ζ .

D'après les recherches effectuées dans le cadre de ce mémoire, ce sont les seules informations disponibles sur le système Fe-Mn-Zn. Un multiplet de diffusion est un moyen efficace d'obtenir rapidement des informations sur un système ternaire. La définition de celui-ci, sa fabrication et son analyse sont repris dans la section suivante.

4 Multiplets de diffusion

Cette partie fut rédigée sur base du chapitre 7 "Phase Diagram Determination Using Diffusion Multiples" du livre écrit par J.-C. Zhao [23].

Un multiplet de diffusion fut mis en oeuvre et analysé dans le cadre de ce mémoire afin d'analyser le système Fe-Mn-Zn. Un multiplet de diffusion est un assemblage de plusieurs blocs de métal, mis en contact intime, et soumis à de hautes températures pour promouvoir une interdiffusion afin de former des solutions solides et des intermétalliques. C'est l'extension des couples de diffusion classiques entre deux métaux. L'équilibre local se formant à l'interface de ces blocs permet d'obtenir des informations sur l'équilibre des phases formées à partir des différents éléments contenus dans ces blocs. Cette technique permet d'économiser beaucoup de temps et de matériaux en analysant en une fois un grand spectre de compositions différentes.

4.1 Fabrication d'un multiplet de diffusion

Avant tout, il est important de bien réfléchir au design du multiplet de diffusion, afin de maximiser les surfaces d'interaction entre les différents blocs. Plusieurs paramètres doivent être pris en compte :

- Sélection de la composition des différents blocs métalliques. Ceux-ci peuvent être des métaux purs mais également des alliages, selon les zones du diagramme de phases à étudier. Un long traitement de diffusion requiert une température supérieure à la moitié de la température de fusion de tous les éléments. Si l'un des éléments possède une très petite température de fusion, on peut l'allier afin d'augmenter celle-ci. Dans ce cas, seule la partie "haute température" du diagramme sera analysée ;
- Dans certains cas, comme lors de la fabrication d'un multiplet de 5 éléments (Co, Cr, Mo, Nb, Ni), il peut être intéressant d'utiliser un bloc métallique externe qui englobe les autres éléments (voir Figure 23(a)), de manière à pouvoir sceller l'assemblage sous vide, par soudure au faisceau d'électrons par exemple. Cela permet de garder les interfaces non contaminées, sous vide, avant de les comprimer. Il faut alors choisir quel élément constituera la matrice externe. Celui-ci ne doit pas être fragile, et sa limite d'élasticité doit être assez basse pour pouvoir se déformer plastiquement lors de la compression. Si aucun matériau ne convient parmi les éléments du multiplet, un autre matériau peut être choisi dans le seul rôle de contenant ;
- La meilleure technique de compression des blocs est la compression isostatique à chaud. La température est choisie de manière à facilement déformer plastiquement le bloc extérieur et est limitée par la plus basse température eutectique du système ou le plus petit solidus. La technique de la compression isostatique à chaud permet aussi de fissurer les oxydes créés en surface et de permettre un contact interfacial intime entre les différents éléments. Dans le cas du multiplet de diffusion de Co, Cr, Mo, Nb et Ni, la compression à chaud se fit à 1100°C durant 4 h sous une pression de 200 MPa d'argon, afin d'obtenir un contact interfacial intime entre les différents blocs ;
- La géométrie du multiplet doit être réfléchie de manière à minimiser la quantité de métaux chers ou rares. L'épaisseur minimale des composants peut être calculée en estimant plus ou moins la longueur de diffusion par le calcul $D \cdot t$ où D est le coefficient de diffusion [m^2/s] et t est le temps de diffusion [s]. De plus, deux éléments fragiles ne doivent pas se trouver côte à côte, surtout s'ils ne se déforment pas durant la compression isostatique à chaud ;
- Une fois que la géométrie du multiplet a été fixée, les blocs sont coupés aux dimensions voulues, en gardant une marge de $25\mu m$ pour prendre en compte la perte de matériau lors de son polissage. Ce polissage ne dépasse généralement pas le polissage au papier SiC 1200, qui est suffisant pour assurer un bon contact entre les différents matériaux. Les pièces sont ensuite nettoyées dans un bain ultrasonique d'acétone, avant l'assemblage et la compression à chaud. Le cylindre obtenu après la compression est ensuite coupé en rondelles, comme représenté sur la Figure 23(b).
- Le multiplet de diffusion doit être protégé des éléments présents dans l'environnement qui pourraient diffuser dans le multiplet et de l'évaporation possible de certains matériaux possédant une grande pression de vapeur. Dans le cas où aucun des éléments du multiplet n'est spécialement sensible à l'évaporation ou aux éléments présents dans l'atmosphère, un seul multiplet peut être réalisé et coupé en rondelles qui

subiront des traitements thermiques différents. Dans le cas du multiplet réalisé entre Ni, Nb, Mo, Cr et Co, ces rondelles furent enroulées dans une feuille de Ta pour sa ductilité, et encapsulées dans des tubes en quartz sous argon. Des pièces d'yttrium emballées dans du Ta sont également placées dans le tube afin d'absorber toutes les molécules d'oxygène qui resteraient présentes. Enfin, le tube est placé au four pour son traitement de diffusion.

Par contre si un des matériaux semble sensible à la présence des éléments de l'atmosphère ou à l'évaporation, un multiplet de diffusion doit être réalisé pour chacun des traitements thermiques, de manière à être placé sous vide et protégé par l'enveloppe externe réalisée lors de la soudure sous vide et de la compression à chaud.

- Un dernier paramètre est la vitesse de refroidissement du multiplet après son traitement de diffusion. La trempe à l'eau est généralement recommandée pour éviter la précipitation d'autres phases lors du refroidissement, mais celle-ci peut être impossible ou entraîner une fissuration intense du multiplet. Dans ce cas-là, un refroidissement au four est nécessaire, même si celui-ci complique l'analyse des résultats.

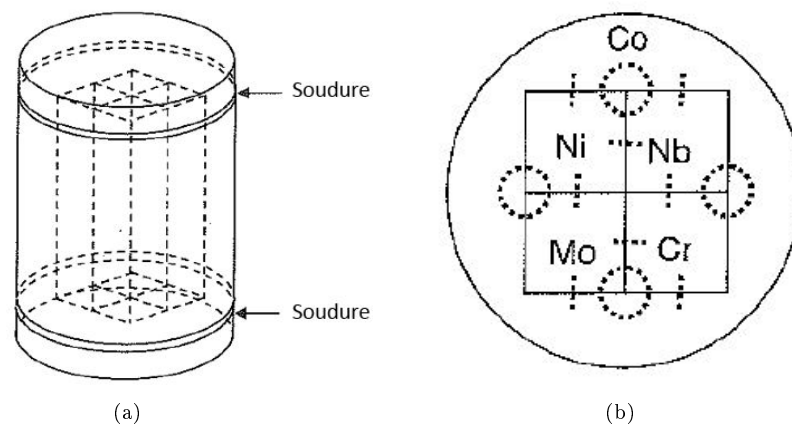


FIGURE 23 : Illustration schématique de l'assemblage de 5 éléments (Co, Cr, Ni, Nb, Mo) dans le but de fabriquer un multiplet de diffusion. (a) Le cobalt englobe les autres blocs et subi une soudure au faisceau d'électron afin d'être scellé sous vide. (b) Coupe du cylindre pour obtenir plusieurs couples et triplets de diffusion parmi ces cinq éléments. Les lignes en pointillées représentent les couples de diffusion créés alors que les cercles en pointillés représentent les triplets de diffusion. [23]

4.2 Analyse d'un multiplet de diffusion

L'analyse du multiplet de diffusion permet d'extraire les données de stabilité des phases formées dans plusieurs systèmes, à une certaine température, pour en tirer des informations sur les diagrammes de phase de ces systèmes. Les phases stables peuvent également être liées à leur gamme de compositions et à leur microstructure. Cette analyse se divise en deux parties : la prise de données et l'extraction des lignes de jonction des phases à l'équilibre.

4.2.1 Prise de données

La prise d'informations sur le multiplet de diffusion se divise en 4 étapes : l'identification des phases, la prise de données quantitatives ("screening"), le choix des paramètres d'analyse, et enfin l'acquisition en tant que telle.

- *Identification des phases* : l'identification des phases commence par une analyse qualitative de multiplet de diffusion, en prenant des images au microscope électronique à balayage (SEM) avec le détecteur AsB (électrons rétro-diffusés) afin d'obtenir un contraste chimique. Cependant, l'identification exacte des phases nécessite une analyse de la structure cristallographique, réalisée le plus souvent par diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD). L'EBSD permet d'identifier rapidement les phases formées avec une résolution de l'ordre du micromètre. Cependant, si un composant ternaire n'est pas connu, une analyse aux rayons-X ou au microscope électronique en transmission sera nécessaire pour une identification détaillée de la structure cristalline. Cette analyse permet de distinguer les régions intéressantes des artéfacts tels que des différences

topographiques ou cristallographiques sans changement de phase. Parfois, plusieurs régions du multiplet sont inutilisables à cause de la présence de pores ou de fissures.

- *Prise de données quantitatives* : cette étape consiste, comme son nom l'indique, en la prise de données quantitatives avec la microsonde EDX (ou WDX). Une matrice de "coups par seconde" (cps) est alors obtenue en fonction des différents éléments présents pour chacune des phases. Cette étape permet de connaître les gammes de composition associées à chacune des phases et les données récoltées seront utilisées à l'étape suivante pour sélectionner les paramètres d'analyse.
- *Choix des paramètres d'analyse* : le but est d'optimiser les conditions de l'analyse de composition comme l'énergie du faisceau d'électron, le courant du faisceau, les standards, etc. Les données prises lors de l'étape de sélection permettent de sélectionner les meilleurs paramètres. Il faut s'assurer que la précision statistique dans les régions importantes est atteinte et qu'un nombre prédéterminé de profil de composition sont testés afin de recouvrir toutes les zones importantes du multiplet de manière efficace. Un autre choix important est la taille de pas entre deux points d'analyse EDX lors de la prise d'un profil de composition. En doublant la taille de pas, le temps d'acquisition est réduit mais certaines phases plus petites que le pas peuvent être manquées. L'optimisation se fait en paramétrant de grands pas dans les phases de grande taille et de petits pas dans les phases de petite taille.
- *Acquisition* : les données des différents profils de composition sont finalement prises, en corrigeant les résultats grâce aux standards. Ces profils doivent être placés perpendiculairement à l'interface des phases monophasées, afin d'obtenir des paliers nets de concentration dans ces phases monophasées, pour déterminer avec précision la limite entre deux phases.

Etant donné le grand nombre de données à établir pour cette analyse, le défi est de minimiser le temps de comptage pour chaque point à l'EDX. La connaissance des concentrations approximatives des différentes phases permet d'optimiser le temps de comptage nécessaire à la prise de données précises.

4.2.2 Extraction des lignes de jonction

Les profils de composition sont réalisés selon des lignes de profil et sont composés de points séparés d'un certain pas. Le nombre de points présents dans les régions monophasées sera plus important que le nombre de points situés aux interfaces, la densité de points dans les régions biphasées sera donc bien plus faible que celle dans les régions monophasées. En traçant simplement les points des profils sur un diagramme ternaire, les limites des régions monophasées peuvent déjà être visualisées. Un exemple est repris à la Figure 24.

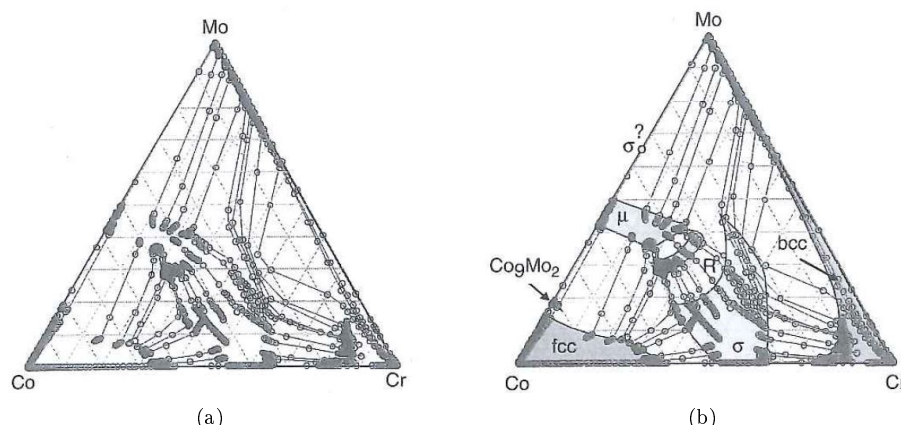


FIGURE 24 : Extraction des lignes de jonction à partir de la prise de profils de concentration dans le multiplet de diffusion. (a) les points des profils sont simplement tracés sur le diagramme ternaire. (b) Estimation des frontières des différentes phases. [23]

Pour obtenir les lignes de jonction, il faut à présent trier les données. Pour chaque profil, il est bon de tracer deux types de graphiques : le premier représente la variation de la composition en fonction de la distance parcourue dans le multiplet (le long du profil choisi), comme le montre la Figure 25(a) ; le deuxième montre la position des différents points du profil dans le diagramme ternaire, comme représenté à la Figure 25(b). Comme la ligne de jonction doit être une ligne droite passant à travers une région biphasée et passant par tous les points compris entre les deux régions monophasées de composition précise, la ligne de jonction correspondant à

ce profil est déterminée très rapidement, comme représenté par la ligne de pointillée liant les points à la Figure 25(b).

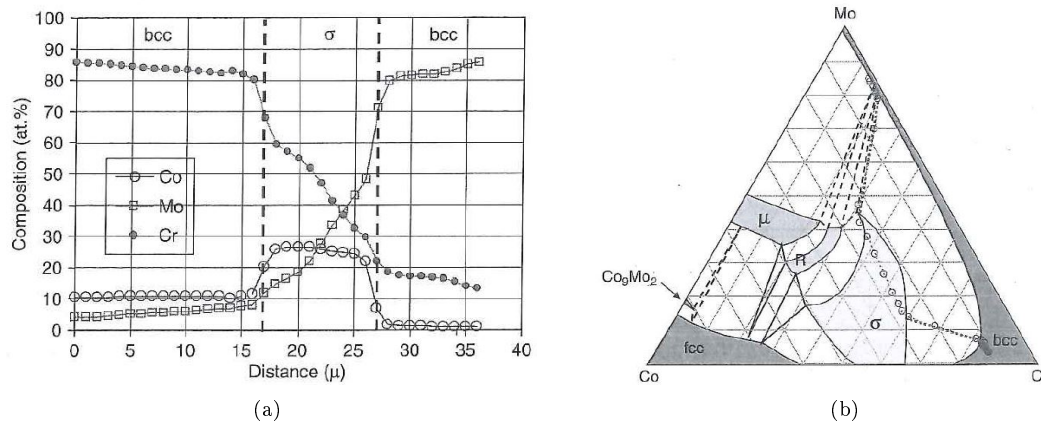


FIGURE 25 : Graphiques utilisés pour l'extraction des lignes de jonction à partir de profils de concentration EDX pris dans un multiplet de diffusion (a) Variation de la composition en fonction de la distance parcourue dans le profil. (b) Coupe isotherme du diagramme ternaire du système Co-Cr-Mo. Représentation des points contenus dans le profil de concentration. [23]

4.3 Sources d'erreurs

La principale source d'erreur provient de l'interprétation et de l'extraction des lignes de jonction depuis les données prises à l'EDX. Certaines phases ne sont parfois pas détectées car le pas utilisé pour établir les profils était trop grand. De plus, si la ligne de jonction n'est pas perpendiculaire à l'interface entre les deux phases et que le gradient de composition à cet endroit est très fort, la ligne de jonction extraite des données sera inclinée par rapport à la ligne de jonction réelle. Parfois, certaines phases ne se forment pas lors de réaction par inter-diffusion comme lors de l'inter-diffusion entre *Ti* et *Al* : cette inter-diffusion ne produit comme composant que la phase *TiAl₃* alors que l'inter-diffusion entre *Ti* et *TiAl₃* produit les autres composants ([72] dans [23]). Des erreurs sont aussi généralement commises lorsque la température de diffusion est trop basse : on remarque généralement que lorsque des couples de diffusion échouent à produire certains composants à l'équilibre, la température de diffusion était plus basse que la moitié de la température de fusion des différents éléments.

Les erreurs peuvent être réduites en faisant attention à certains points :

- Utiliser une température de diffusion suffisamment élevée pour produire des phases de grandes dimensions ;
- Etudier la littérature pour connaître les phases stabilisées dans les diagrammes binaires correspondants ;
- Vérifier l'identité des phases formées par une analyse EBSD, et vérifier que toutes les phases du diagramme binaire et les phases reportées dans la littérature sont formées ;
- Examiner plusieurs pièces du même couple de diffusion pour s'assurer qu'aucune phase fragile n'a été retirée lors des étapes de polissage, coupe, ... Vérifier la présence de pores ou de fissures près des zones triphasées, qui pourraient cacher des informations. Si c'est le cas, cette information pourrait être disponible dans une autre pièce ;
- Corréler les résultats de l'EDX avec ceux du SEM et de l'EBSD, vérifier leur cohérence ;
- Mettre en oeuvre des alliages de composition unique pour vérifier les régions de doute du diagramme.

5 Conclusion de l'état de l'art

Ce chapitre introduit la problématique des implants biorésorbables, et présente l'état des recherches actuelles sur la mise en œuvre d'un alliage métallique convenant à cette application. Les propriétés recherchées sont d'une part la biocompatibilité du matériau; d'autre part une grande rigidité, une grande ductilité et un écrouissage élevé; et enfin une vitesse de corrosion dans le fluide corporel telle que les propriétés mécaniques de l'implant soient maintenues durant un an mais que celui-ci soit résorbé après deux ans.

Plus précisément, les alliages à base fer sont étudiés et l'intérêt du manganèse et du zinc comme élément d'alliage ont été investigués. La vitesse de corrosion des alliages à base fer est en effet trop faible et le bas potentiel standard du zinc et du manganèse peuvent diminuer le potentiel standard de l'alliage et augmenter sa vitesse de corrosion.

Les alliages à base Fe-Mn développés pour l'application d'implants biorésorbables ont été présentés, et ceux-ci semblent prometteurs. La vitesse de corrosion de ces alliages est supérieure à celle du fer pur, et les taux d'écrouissage ainsi que la ductilité de ces alliages peuvent être fortement améliorés par l'activation d'un effet "TWIP". L'activation de cet effet et les caractéristiques de ces alliages TWIP ont été développés dans ce chapitre.

Le système Fe-Mn-Zn a été peu étudié, et c'est dans ce contexte que s'inscrit ce mémoire. Les phases d'équilibre formées par diffusion entre Fe, Fe-28Mn et Zn ont été étudiées grâce à la fabrication d'un multiplet de diffusion, dont le principe de fonctionnement et d'analyse a été expliqué dans ce chapitre. La microstructure, la composition et les propriétés mécaniques des différentes phases formées dans le multiplet de diffusion ont été analysées.

L'observation de différentes microstructures de phase cubique CC dans le gradient de diffusion entre Fe et Fe-28Mn a conduit à l'étude approfondie de ces compositions. Trois alliages Fe-Mn correspondant à ces compositions ont été mis en œuvre et caractérisés afin de comprendre l'origine de ces différentes microstructures.

Enfin, la haute tension de vapeur du zinc complexifie la formation d'une solution solide de ce dernier avec le fer et le manganèse. Différentes techniques de mise en œuvre des alliages Fe-Mn-Zn ont été expérimentées et sont présentées dans ce mémoire.

Sixième partie

Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre sont reprises les étapes détaillées de la mise en oeuvre du multiplet de diffusion et des alliages Fe-Mn et Fe-Mn-Zn, utilisés pour l'étude du système Fe-Mn-Zn. Les traitements thermomécaniques réalisés sur les alliages Fe-Mn sont explicités, et enfin, les différentes techniques de caractérisation adoptées pour l'étude du multiplet et des alliages sont décrites brièvement.

Toutes les compositions sont données en pourcentage massique, sauf si précisé autrement.

6 Mise en oeuvre

On distinguera ici la mise en oeuvre du multiplet de diffusion, des alliages Fe-Mn et des alliages Fe-Mn-Zn. Les matières premières et leur préparation sont d'abord présentées avant d'expliciter le déroulement de la mise en oeuvre des alliages.

6.1 Matières premières

Les matières premières constituant le multiplet de diffusion et les alliages Fe-Mn sont des barreaux de fer Armco, du manganèse électrolytique et des plaques de zinc pur provenant de la production industrielle. La mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn fut réalisée à partir de poudres de Fe, Mn et Zn. Les poudres de fer et zinc furent commandées chez GoodFellow. La pureté de la poudre de fer est garantie à 99.0% et celle du zinc à 99.9% par le fournisseur. Le diamètre maximal de la poudre de fer est de 60 μm et celui de la poudre de zinc est de 150 μm . La poudre de manganèse utilisée pour la mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn fut réalisée à partir du manganèse électrolytique par un broyeur à anneaux.

La composition exacte de ces matériaux, mesurée par analyse ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif), est reprise à la Table 2. Cette analyse garantit une erreur relative maximum de 3% (voir section 7.8.

Composition [% pds]	Fe	Mn	Zn	Cr	Ni	Cu	Co	Mo
Barreau de fer armco	97.90	0.05	<0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	<0.01
Manganèse électrolytique	0.15	99.5	0.01	0.03	0.25	<0.01	<0.01	<0.01
Barreau de zinc	<0.01	<0.01	98.10	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Poudre de fer	99.70	0.10	<0.01	0.05	0.04	0.05	0.01	0.01
Poudre de zinc	<0.01	<0.01	98.60	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

TABLE 2 : Composition des matières de base utilisées tout au long des expériences, mesurée par analyse ICP.

6.2 Préparation des matériaux

Préparation de Fe et Zn

La préparation du fer Armco et du barreau de zinc en barreau est la suivante : après découpe à la tronçonneuse, les matériaux furent brièvement poli au papier SiC # 800 ou à la polisseuse L.M.B. (représentée à la Figure 26) et nettoyés à l'acétone pour enlever les couches de contamination se trouvant à la surface des matériaux.

Préparation de Mn

Le manganèse s'oxyde très rapidement, il faut donc le désoxyder peu de temps avant sa coulée pour limiter l'introduction d'oxygène dans l'alliage. Trois désoxydations furent réalisées : pour l'élaboration de l'alliage Fe-28Mn pour le multiplet de diffusion, pour l'élaboration de l'alliage Fe-35Mn pour la mise en oeuvre des alliages Fe-Mn et enfin avant sa réduction en poudre pour la mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn, comme ce sera développé dans la suite de cette section.

Le manganèse fut décapé dans une solution HCl jusqu'à l'obtention d'une apparence métallique du manganèse, et ensuite rincé abondamment à l'eau distillée et séché rapidement au sèche-cheveux sur du papier absorbant. Lors des deux dernières désoxydations, un rinçage à l'éthanol fut réalisé après le rinçage à l'eau distillée pour accélérer le séchage du manganèse. L'étape de séchage du manganèse est en effet critique pour l'obtention de la plus petite couche de réoxydation possible.

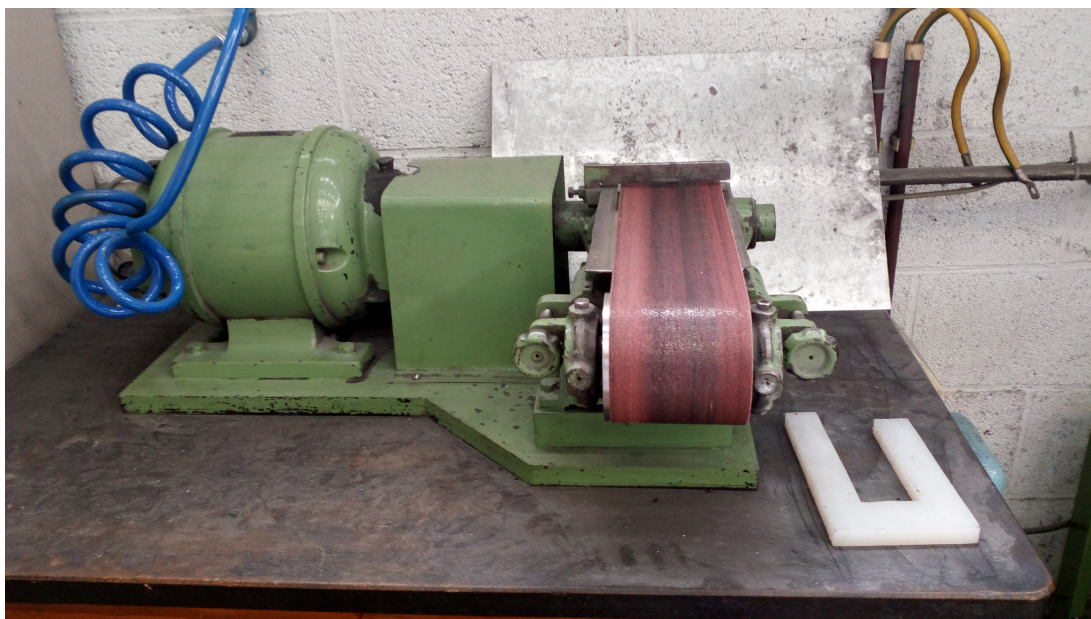


FIGURE 26 : Polisseuse L.M.B. utilisée pour ôter les impuretés des morceaux découpés pour la coulée.

La concentration en HCl des solutions de décapage pour les trois désoxydations est respectivement de : 1.42% HCl (réalisée par l'ajout de 10 mL d'une solution HCl 37% dans 250 mL d'eau déminéralisée) ; 1.48% HCl (réalisée par l'ajout de 25 mL d'une solution HCl 37% dans 600 mL d'eau déminéralisée) ; 18.50% HCl (réalisée par l'ajout de 250 mL d'une solution HCl 37% dans 250 mL d'eau déminéralisée). La concentration de la solution fut fortement augmentée pour la dernière expérience afin d'accélérer le processus de désoxydation. 2 g/L de méthénamine $C_6H_{12}N_4$ furent également ajoutés dans la dernière solution afin de limiter la réoxydation du manganèse après son décapage.

6.3 Multiplet de diffusion

Un multiplet de diffusion est pour rappel un assemblage de plusieurs pièces métalliques de compositions différentes, soumis à des conditions de température et de pression élevées afin d'induire une diffusion atomique entre les différents matériaux (voir section 4). La diffusion de ces éléments induit la formation de solutions solides et d'intermétalliques et permet de couvrir une large gamme de compositions grâce à un échantillon unique. Un multiplet de diffusion a été utilisé dans le cadre de ce mémoire afin de récolter plus d'informations sur le système Fe-Mn-Zn. Les matériaux utilisés pour la fabrication du multiplet de diffusion employé dans le cadre de mon mémoire sont du fer pur et du zinc pur provenant de l'industrie ainsi qu'un alliage fer-manganèse (Fe28wt%Mn) mis en œuvre dans les laboratoires de l'UCL. Je n'ai pas moi-même réalisé le multiplet de diffusion, celui-ci fut mis en œuvre par un ancien doctorant de l'UCL *Antoine De Cuyper*. Les étapes qu'il a suivies pour réaliser ce multiplet sont synthétisées dans cette section.

6.3.1 Design du multiplet de diffusion

Le design du multiplet de diffusion a été pensé afin de maximiser les interfaces entre les trois matériaux le constituant et de créer le plus de points ternaires possible. Le fer et l'alliage Fe28-Mn ont été disposés en "U", pour enserrer le zinc pur en leur centre, comme on peut le voir sur le Figure 27(a).

L'alliage Fe-28Mn a d'abord été mis en oeuvre. L'alliage résultant et Fe ont ensuite été usinés en "U" (voir Figure 27(b)), et un premier traitement de diffusion a été effectué entre Fe et Fe-28Mn. Le zinc fut ensuite introduit au centre de la pièce sous phase liquide, de manière à emplir entièrement la cavité. Après diffusion des éléments, le barreau a été découpé en plusieurs rectangles pour obtenir plusieurs échantillons.

6.3.2 Mise en oeuvre de l'alliage Fe-28wt%Mn

Le fer Armco et le manganèse furent coulés dans un four à arc. Trois refusions furent effectuées afin d'améliorer l'homogénéité de l'alliage. La pièce obtenue était un cylindre plat d'épaisseur comprise entre 9 et 10 mm. Elle

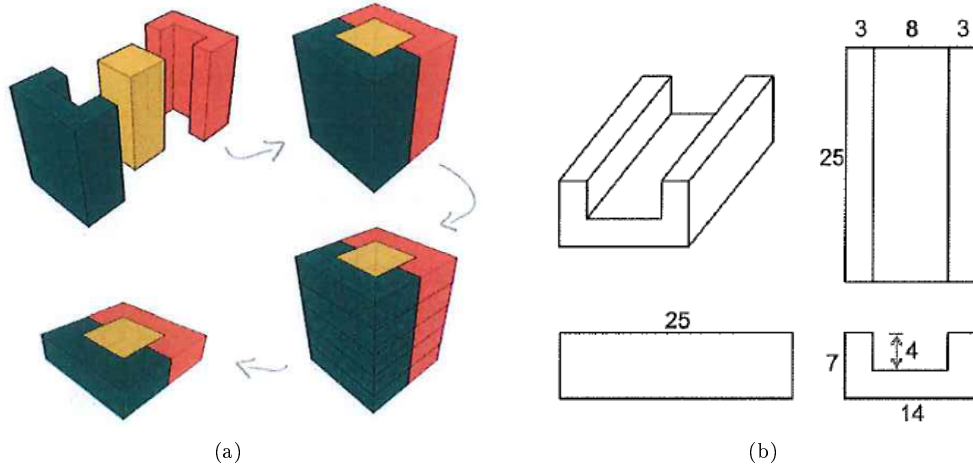


FIGURE 27 : (a) Design du multiplet de diffusion. Du fer pur et un alliage Fe-28Mn sont usinés en "U" et enserrant en leur centre le zinc pur. Ce design permet de maximiser les interfaces entre les matériaux ainsi que le nombre de points triples. Après diffusion des éléments, le barreau final est découpé en plusieurs rectangles pour la caractérisation des solutions solides et intermétalliques résultants de la diffusion. (b) Dimensions du fer et de l'alliage Fe-Mn usinés en "U" [24].

fut laminée à chaud à 1100°C pour obtenir une épaisseur de 7 mm et pour améliorer encore l'homogénéité de la composition.

6.3.3 Traitements de diffusion

La diffusion entre le fer et le fer-manganèse a d'abord été réalisée, et la diffusion du zinc au centre de ce couple a ensuite été promue. Pour la diffusion du manganèse, l'idéal aurait été l'utilisation d'une presse à chaud. Celle-ci étant alors inutilisable, la diffusion du couple eut lieu dans un four Carbolite, et la mise sous pression du couple fut accomplie par l'enserrage des deux pièces dans une presse manuelle. Cette presse manuelle est simplement constituée de deux plaques en fer, perforées à leurs quatre coins de manière à y placer quatre écrous afin d'appliquer une pression constante. Cette pression fut contrôlée par le couple de serrage des quatre boulons (8 Nm). Des fines plaques de tungstène furent placées entre les plaques de fer et les pièces de fer et de fer-manganèse afin d'éviter une quelconque diffusion entre les pièces et les plaques de fer de la presse manuelle durant le traitement. Cet assemblage peut être observé à la Figure 28.

L'assemblage fut ensuite placé dans un four tubulaire durant 1h à 1200°C, sous vide (à une pression de $5 \cdot 10^{-4}$ mbar), avec une mousse de titane pour piéger l'oxygène qui serait encore présent dans le four. Ce traitement thermique avait pour but de souder l'assemblage. Ensuite, l'assemblage soudé a été replacé au four pour 24h à 1200°C pour la diffusion (voir Figure 29(a)). La mise sous capsule de l'assemblage est préférable pour un traitement de diffusion mais ne fut pas possible à cette étape-ci à cause des trop grandes dimensions de l'assemblage. Le traitement fut donc effectué sous un flux d'argon/hydrogène. Le traitement thermique appliqué ainsi que la superposition du profil théorique de concentration et du profil mesuré, résultant de ce traitement, se trouvent aux Figures 29(a) et 29(b). Celles-ci montrent que la prévision du profil de concentration est correcte. Le profil de concentration théorique a été calculé à partir de l'équation de diffusion :

$$C(x) = \left(\frac{C_1 + C_2}{2} \right) - \left(\frac{C_1 - C_2}{2} \right) \cdot \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (1)$$

où C_1 , C_2 sont les concentrations en manganèse dans les deux matériaux (0 et 28 wt%), D est le coefficient de diffusion [cm^2/s], x est la distance [cm] et t le temps de traitement [s]. Le coefficient de diffusion évolue avec la température selon une relation d'Arrhénius :

$$D(T) = A \cdot \exp \left(\frac{-B}{RT} \right)$$

où A et B sont des constantes valant respectivement 1.1 et 68200 pour Mn, R vaut 1.987 et T est la température de diffusion [K].

Le zinc a ensuite été introduit au centre du montage : un bloc de zinc (dont la composition exacte est reprise à la Table 2) a été usiné et nettoyé dans un bain d'acétone aux ultrasons. Afin d'optimiser le contact entre le bloc de zinc et l'assemblage, les quatres surfaces internes de l'assemblage ont été polies à la lime et au

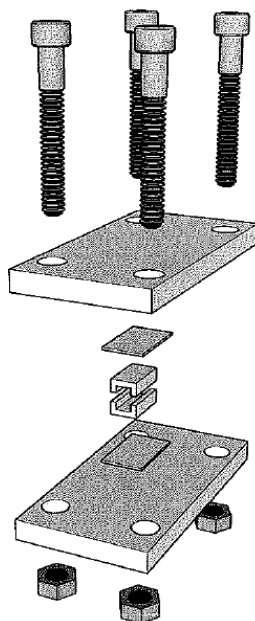


FIGURE 28 : Schéma de la presse manuelle utilisée pour le traitement de diffusion du manganèse. Deux plaques de fer sont perforées à leurs quatre coins de manière à y placer quatre écrous afin d'appliquer une pression constante et de fines plaques de tungstène furent placées entre les plaques de fer et les pièces de fer et de fer-manganèse.

papier SiC 1200. Le contact interfacial n'était cependant pas suffisant de cette manière, et le zinc fut porté à l'état liquide pour y remédier : la presse manuelle a été remplacée autour de l'assemblage pour maintenir le zinc liquide au centre, et le tout fut porté à 550°C (130°C au-delà du point de fusion du zinc) dans un four à moufle durant 20-25 min. Un bon contact interfacial a été observé au SEM. Pour effectuer le traitement de diffusion du zinc, l'assemblage fut coupé en tranches par une micro-tronçonneuse et une tranche fut placée dans une capsule en quartz sous argon. La diffusion à l'état solide a été tentée à 350°C durant 24 h et 63 h mais s'est révélée inefficace : en effet, le contact interfacial n'a pas été maintenu partout à cause du retrait du zinc lors de son passage de l'état liquide à l'état solide, et la température de diffusion était trop faible que pour favoriser une diffusion suffisante des éléments. La diffusion fut donc retentée à une plus haute température : le multiplet précédemment formé fut trempé dans un bain de zinc en fusion à 700°C durant 24h. Cette fois, le zinc a pu diffuser de manière efficace dans le fer et le fer-manganèse.

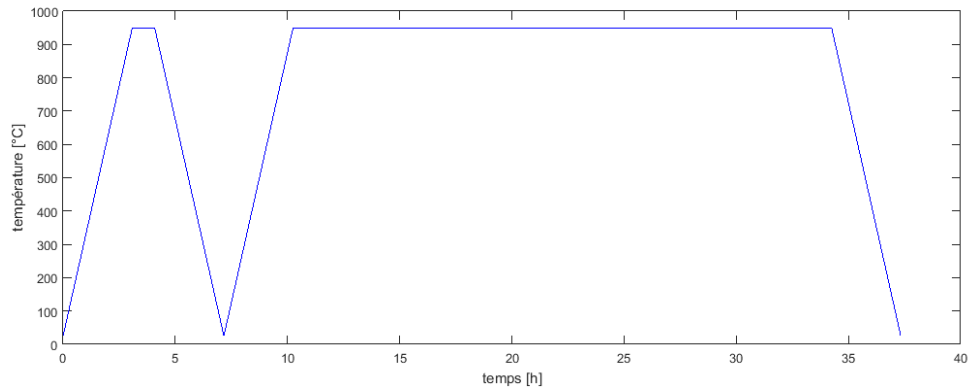
Un schéma de fabrication plus simple du multiplet, imaginé par *Antoine De Cuyper*, est présenté à la Figure 30 : la diffusion entre le fer et l'alliage Fe-Mn serait réalisée entre deux blocs rectangulaires et un trou serait ensuite percé à l'interface pour pouvoir y insérer un cylindre de zinc, qui aurait été légèrement surdimensionné afin d'assurer un bon contact interfacial. Le trou ne traverserait pas entièrement l'épaisseur du multiplet pour faciliter la diffusion du zinc avec celui-ci à l'état liquide.

L'observation du multiplet de diffusion a permis d'obtenir énormément d'information sur le système Fe-Mn-Zn mais certaines informations telles que les températures de transformation ou les propriétés mécaniques précises des alliages ne peuvent en être déduites. C'est pourquoi certaines compositions intéressantes ont été sélectionnées et ces alliages ont été mis en oeuvre. Deux familles d'alliages ont été élaborées : la famille Fe-Mn et la famille Fe-Mn-Zn. La mise en oeuvre de ces deux familles d'alliages est décrite ci-dessous.

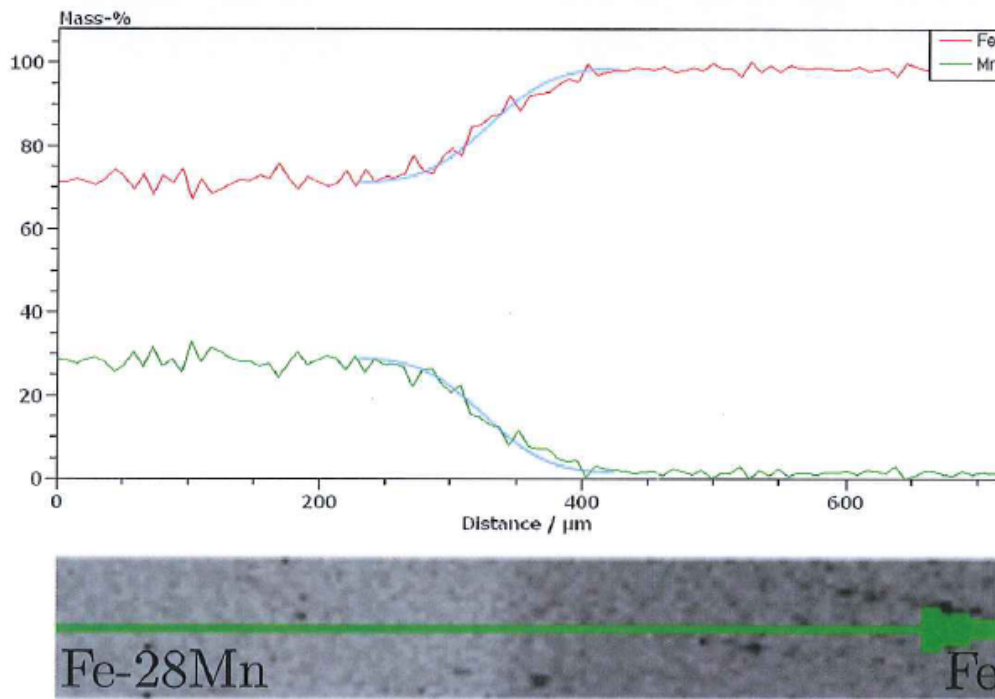
6.4 Alliages Fe-Mn de composition spécifique

Des alliages Fe-Mn de différentes compositions ont été coulés sous forme de crayons de 20 cm^3 .

Comme expliqué dans la mise en oeuvre du multiplet de diffusion, le manganèse s'oxyde rapidement et doit être coulé rapidement après son traitement de désoxydation. Afin de ne pas devoir répéter cette opération pour chaque coulée, un alliage mère de concentration importante en manganèse (Fe-35Mn) fut d'abord synthétisé. Chacune des compositions du système Fe-Mn fut ensuite mise en oeuvre par fusion de cet alliage mère avec différentes quantités de Fe Armco.



(a)



(b)

FIGURE 29 : (a) Traitement thermique appliqué à l'assemblage Fe - Fe28Mn dans le four Carbolite sous vide pour souder l'assemblage et pour activer la diffusion du manganèse (b) Superposition du profil théorique de concentration du Mn résultant de ce traitement thermique, et du profil mesuré par EDX. Le profil théorique a été calculé à partir de l'équation de diffusion 1. [24]

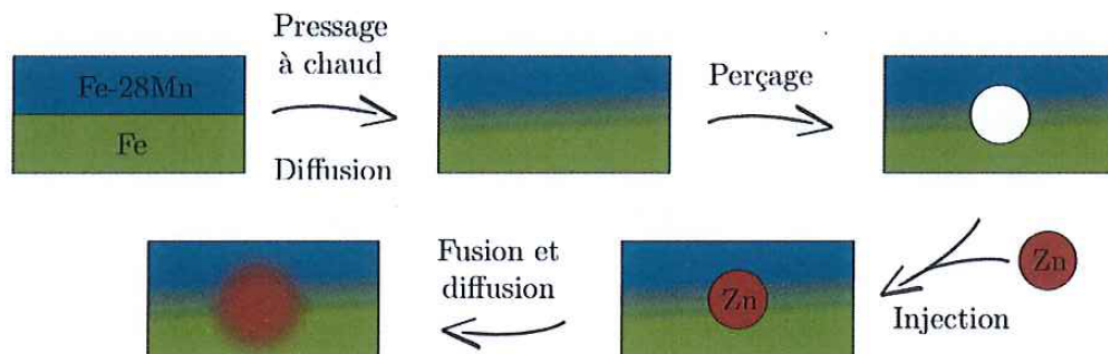


FIGURE 30 : Idée de fabrication plus simple du multiplet de diffusion, imaginée par *Antoine De Cuyper* [24]. Un bloc de Fe et un bloc de Fe-28Mn sont mis en contact interfacial intime et un traitement de diffusion est appliqué. Un trou est percé à l'interface et un cylindre de Zn y est injecté. Un traitement de diffusion de Zn est appliqué par sa transformation en phase liquide. L'épaisseur du multiplet n'est pas entièrement trouée pour empêcher le zinc liquide de couler en-dehors du multiplet.

6.4.1 Coulées

Les coulées furent réalisées dans le four à induction Balzers représenté à la Figure 31. Le four à arc avait été précédemment employé pour la mise en oeuvre de l'alliage Fe-28Mn pour le multiplet de diffusion mais le four à induction possède une meilleure régulation de sa puissance et fut donc préféré. Le four à induction génère un champ magnétique au sein des métaux situés dans le creuset, grâce aux bobines d'induction entourant le creuset. Ce champ magnétique induit des courants de Foucault dont les pertes sont dissipées sous forme de chaleur qui fond les matériaux.

Les masses d'alliage à introduire dans le creuset ont été calculées pour obtenir la composition visée et pour remplir exactement le volume de la lingotière. La densité volumique des alliages a été approximée à partir des densités volumiques des matériaux purs, proportionnellement au pourcentage massique de ces éléments dans l'alliage. Les masses introduites, ainsi que les densités estimées se trouvent dans la Table 3. La densité de l'alliage mère Fe-35Mn fut mesurée par la méthode des trois pesées afin d'obtenir une estimation plus précise de la masse des autres alliages à couler. La densité mesurée sur 4 échantillons est de $7.84 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$.

Les matériaux sont disposés dans le creuset de la manière suivante : le matériau dont la température de fusion est la plus élevée (Fe) est placé au fond du creuset alors que le matériau dont la température de fusion est la plus basse (Mn ou Fe-35Mn) est placé au-dessus du creuset. De cette manière, le premier matériau à fondre s'écoule sur le second et facilite sa fusion. Les lingotières sont pulvérisées de nitrure de bore (Pulve BND 60A) afin d'être lubrifiées. La lingotière utilisée pour la coulée du Fe-35Mn est un parallépipède rectangle de 161.2 cm^3 alors que la lingotière utilisée pour les coulées de Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn est cylindrique et d'un volume de 20 cm^3 . Le vide fut mis en place et amélioré par l'alternance entre la mise sous vide et la mise sous pression de 360 Torr d'argon, réalisées au moins 4 fois et séparées d'au moins 15 min chacune. Ce vide permet de limiter la diffusion d'impuretés dans l'alliage et la formation de solutions d'insertion, qui sont activées à haute température. Une fois le vide réalisé, le métal est chauffé par induction et coulé sous une puissance d'environ 7 kW sous une pression de 360 Torr d'argon durant 5 min environ.

Composition visée [% pds]	$V_{\text{lingot}} [\text{cm}^3]$	Densité estimée [g/cm^3]	$m_{\text{Fe}} [\text{g}]$	$m_{\text{Mn}} [\text{g}]$	$m_{\text{Fe-35Mn}} [\text{g}]$
Fe-35Mn	161.2	7.64 (mesure : 7.84)	786.3	424	/
Fe-2Mn	20	7.87	148.39	/	8.71
Fe-4.5Mn	20	7.86	138.10	/	20.14
Fe-12Mn	20	7.86	105.56	/	52.94

TABLE 3 : Masse des différents matériaux introduits pour la coulée des alliages Fe-Mn, ainsi que le volume de la lingotière et l'estimation de la densité de l'alliage, proportionnellement aux densités des matériaux introduits. La densité de l'alliage Fe-35Mn fut mesurée par la méthode des trois pesées sur quatre échantillons pour une meilleure estimation de la densité des autres alliages ($\rho_{\text{Fe-35Mn}} = 7.84 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$).

Un grand retrait fut constaté lors de la coulée de l'alliage Fe-35Mn, causant la formation d'une grande cavité dans la retassure et un reste de 200 g d'alliage dans le creuset. La coulée des autres alliages dans la lingotière

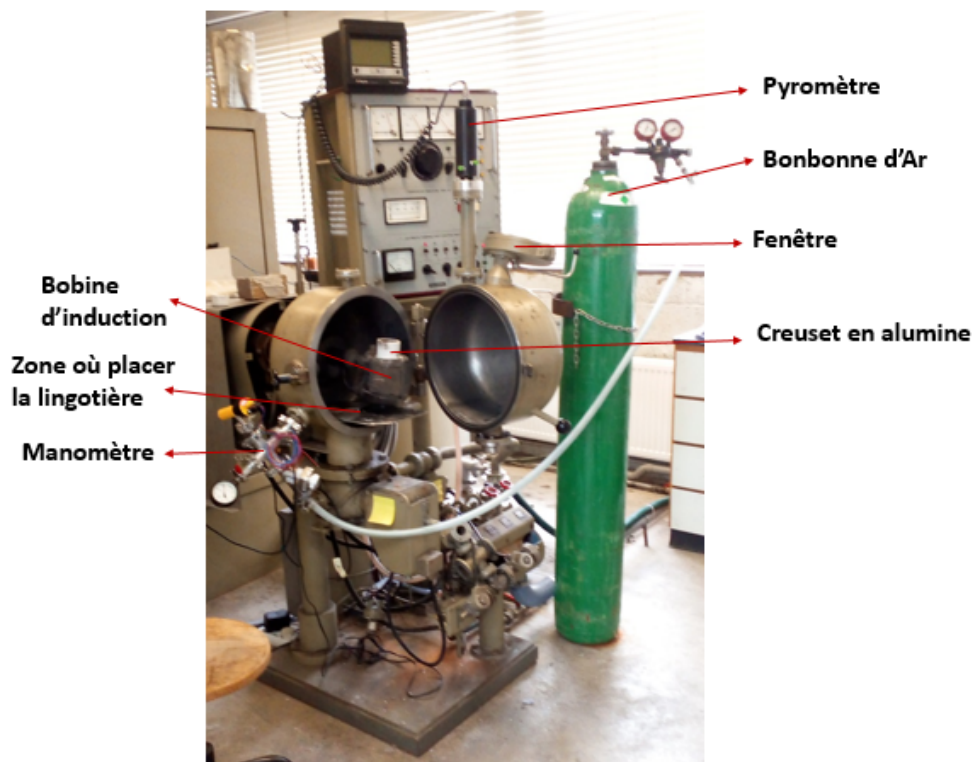


FIGURE 31 : Four à induction Balzers utilisé pour les coulées sous argon.

cylindrique ne causa plus ce problème. L'alliage Fe-2Mn coulé en un crayon cylindrique peut être vu à la Figure 32(a). On peut voir que le temps de fusion était légèrement insuffisant par la présence de petits morceaux encastrés dans le crayon, dont la surface n'est pas lisse. Cependant, les mesures de composition des alliages par ICP et par analyse EDX ont montré que la composition obtenue est homogène dans le matériau (voir section 9.

Enfin, on peut observer à la Figure 32(b) que beaucoup des impuretés présentes lors de la coulée se sont accumulées dans la retassure, c'est-à-dire dans la dernière partie du crayon à se trouver à l'état liquide lors du refroidissement. En effet, les composants les moins solubles dont certaines impuretés tendent à migrer vers la dernière partie liquide de l'alliage. La retassure est donc coupée et séparée du reste de l'alliage pour éliminer ces impuretés.

6.4.2 Traitements thermomécaniques

Avant de réaliser les tests de traction sur les alliages Fe-Mn, leur microstructure a été améliorée par l'application de traitements thermomécaniques. Ces traitements comportent un laminage à chaud, un laminage à froid et un recuit dans la zone austénitique. L'usinage des échantillons de traction a été effectué entre le laminage à froid et le recuit.

Laminage à chaud Le laminage à chaud des alliages coulés permet de se rapprocher rapidement de l'épaisseur finale souhaitée : l'augmentation de la température de l'alliage augmente sa ductilité et permet de réaliser de grands taux de réduction. De plus, certaines inhomogénéités se forment lors de la solidification de l'alliage, pendant sa coulée, car les composants les moins solubles tendent à migrer vers la dernière partie liquide de l'alliage, et le laminage à chaud de l'alliage permet d'augmenter l'homogénéité du reste de l'alliage.

Le laminoir à chaud Mann utilisé est représenté à la Figure 33(a). Le laminoir à chaud en lui-même ne se trouve pas à haute température : les échantillons sont pré-chauffés dans le four Carbolite durant quelques minutes, puis directement retirés du four et passés au laminoir en une seule passe. Le temps de chauffe au four dépend de la géométrie de l'échantillon, il doit être choisi pour que l'entièreté de l'échantillon soit à la bonne température. La température doit être élevée pour faciliter la déformation de l'échantillon et la diffusion des éléments, tout en restant bien en-dessous du liquidus. Les températures de pré-chauffage, les temps de pré-chauffage et les taux de réduction employés pour les laminages à chaud des crayons provenant de la coulée sont

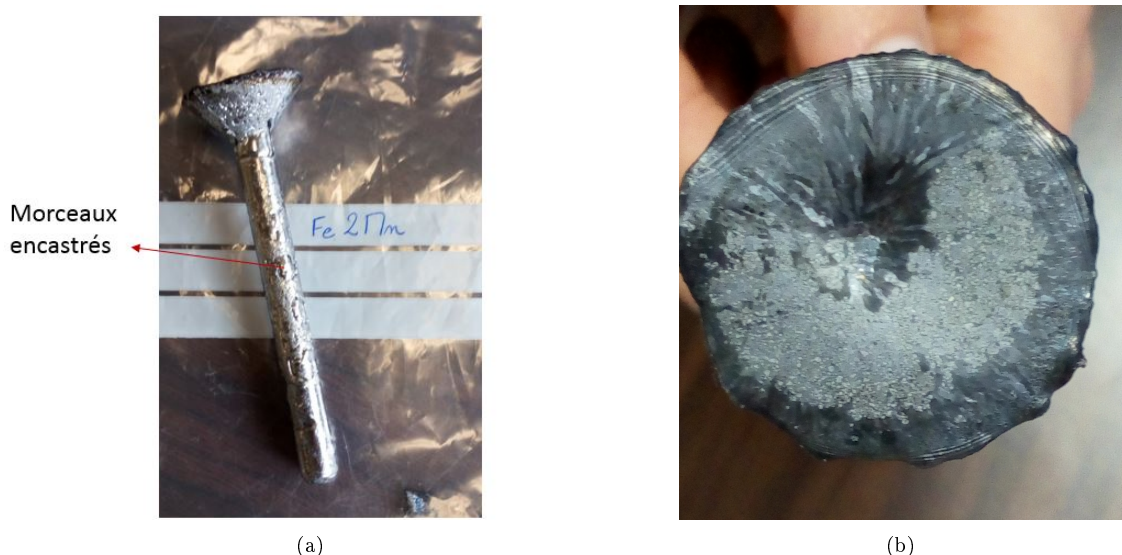


FIGURE 32 : (a) Image d'un crayon cylindrique de Fe-2 % pds Mn de 20cm^3 . La fusion n'a pas été complètement homogène et des morceaux encastrés sont observés dans le crayon (b) Image du sommet de la retassure, dans laquelle sont regroupés une grande partie des impuretés.

repris à la Table 4.

Composition [% pds]	T [° C]	t [min]	e_i	e_f	taux de réduction [%]
Fe-2Mn	1250	55	11.4	4.0	65
Fe-4.5Mn	1250	60	11.8	4.0	66
Fe-12Mn	1200	62	11.7	4.3	63

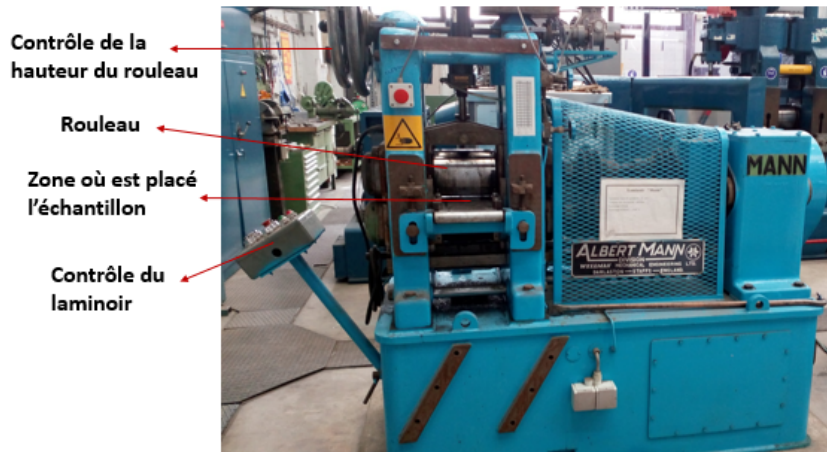
TABLE 4 : Données des laminages à chaud effectués après les coulées des alliages de composition spécifique. Ceux-ci ont été réalisées en une seule passe. Les températures et temps de pré-chauffage sont indiqués, ainsi que les épaisseurs des échantillons avant et après chaque laminage (arrondies au dixième de mm près) et les taux de réduction (arrondis au % près).

Après le laminage à chaud, les échantillons ont été sablés afin d'ôter la couche d'oxyde qui s'est formée en surface, afin qu'ils ne soient pas introduit dans l'alliage lors du laminage à froid. Une image de l'alliage Fe-2Mn avant et après sablage se trouve aux Figures 34(a) et 34(b).

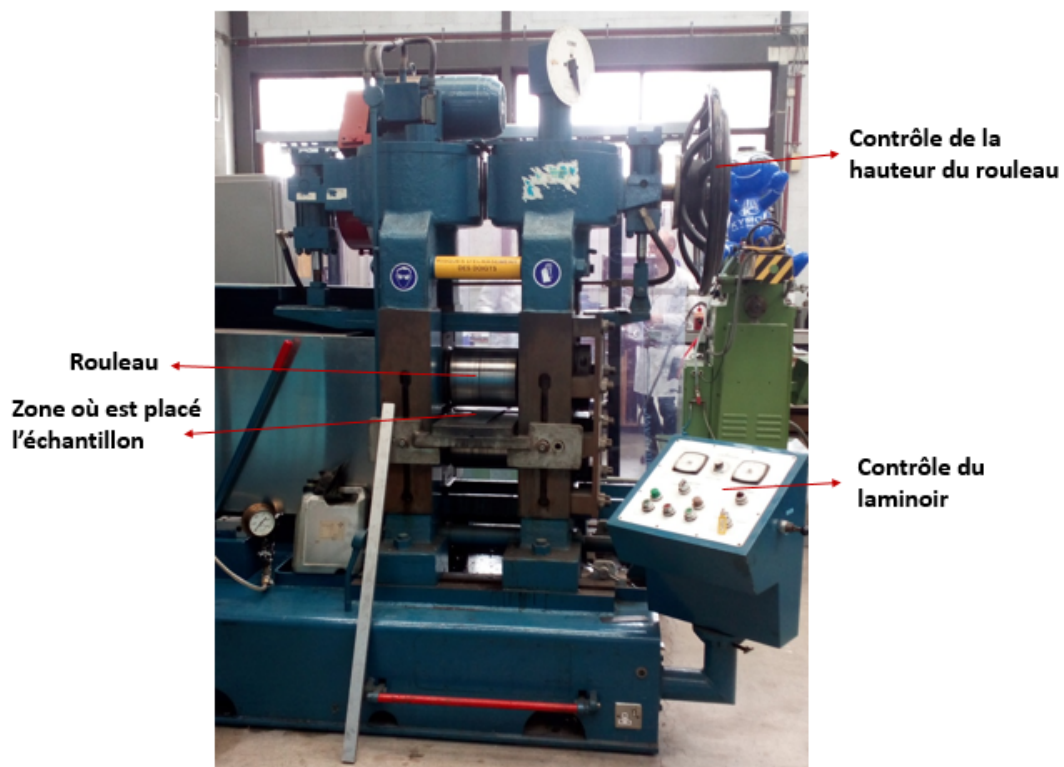
Laminage à froid Le laminage à froid réalise de plus petits taux de réduction par passe que le laminage à chaud car la ductilité de l'alliage est fortement amoindrie à température ambiante. Cependant, celui-ci est nécessaire à l'obtention d'une microstructure contrôlée, avec une petite taille de grains. En effet, le laminage à froid apporte un durcissement structural de l'alliage par la création d'une grande quantité de défauts et la formation de cellules de dislocations au sein de la microstructure. Ces défauts permettront de faciliter la recristallisation de l'alliage lors du recuit qui suivra le laminage à froid et d'instaurer une microstructure contenant une petite taille de grains. L'image d'une plaque laminée à froid se trouve à la Figure 34(c).

Le laminoir à froid Hille utilisé est représenté à la Figure 33(b). Les passes sont réalisées de manière à diminuer l'épaisseur des échantillons de 0.5 mm environ entre chaque passe. Les épaisseurs initiales et finales ainsi que les taux de réduction sont repris à la Table 5.

Usinage Après les traitements de laminage, plusieurs plaques d'environ 1 mm d'épaisseur sont obtenues. Ces plaques ont alors été usinées pour effectuer des tests de caractérisation. Alors que la forme de certains morceaux n'a pas d'importance, comme pour l'analyse de composition ICP ou pour l'analyse de la microstructure au SEM, les tests de dilatométrie et de traction demandent une géométrie précise. Les tôles ont été usinées par Alban Maton par découpe à la cisaille, fraisage et outillage de forme, pour réaliser des échantillons de dilatométrie et de traction. Les dimensions de ces échantillons sont reprises à la Figure 35 : l'usinage consiste en une pré-découpe à la cisaille suivie d'un fraisage selon les dimensions, avec une certaine tolérance, et d'un outillage de forme pour s'approcher au maximum des dimensions spécifiées.



(a)



(b)

FIGURE 33 : (a) Laminoir à chaud Mann (b) Laminoir à froid Hille

Composition [% pds]	e_i	e_f	taux de réduction [%]
Fe-2Mn	4.0	1.0	75
Fe-4.5Mn	4.0	0.9	77
Fe-12Mn	4.3	1.1	74

TABLE 5 : Données des laminages à froid effectués après les laminages à chaud de la Table 4. Ceux-ci ont été réalisés en plusieurs passes, de manière à diminuer l'épaisseur des plaques de 0.5 mm à chaque passe. Les épaisseurs des échantillons avant et après chaque laminage (arrondies au dixième de mm près) sont indiquées, ainsi que les taux de réduction (arrondis au % près).

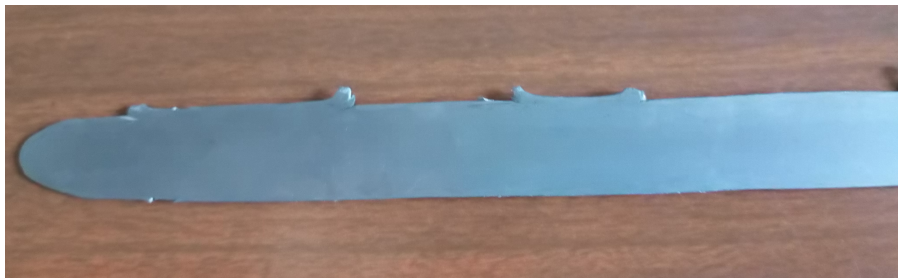
Recuit Après avoir été laminés à froid, les échantillons sont durcis mais très peu ductiles, dû à la grande quantité de défauts qui ont été formés durant cette déformation. Un recuit permet de recristalliser l'alliage, et ainsi d'éliminer les dislocations formées et de reformer de nouveaux grains. Le recuit fut réalisé dans la zone



(a)

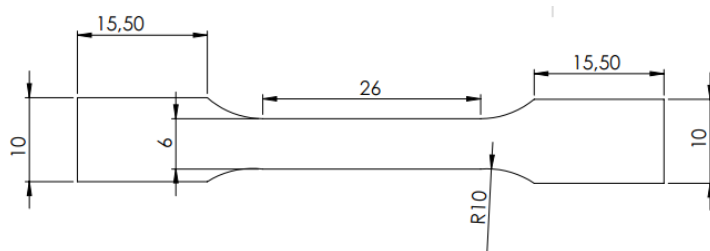


(b)

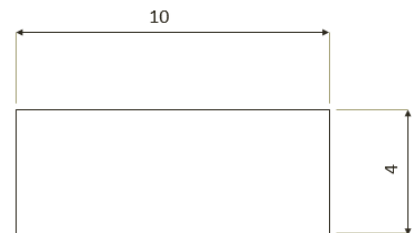


(c)

FIGURE 34 : (a) Echantillon de Fe-2Mn après avoir été laminé à chaud. Une couche d'oxyde s'est formée en surface (b) Echantillon de Fe-2Mn après avoir été sablé pour ôter la couche oxydée (c) Echantillon Fe-Mn après avoir été laminé à froid.



(a)



(b)

FIGURE 35 : Plan des échantillons à découper lors de l'usinage. L'épaisseur des échantillons est celle des plaques, d'environ 1 mm. (a) Dimensions des échantillons de traction en mm (b) Dimensions des échantillons pour la dilatométrie.

austénitique durant quelques minutes et les échantillons ont été ensuite refroidis à l'air. De cette manière, l'alliage est entièrement transformé en austénite à haute température et la transformation de phase d'austénite en ferrite lors du refroidissement entraîne la formation de nouveaux grains, qui n'ont pas le temps de grossir lors du refroidissement. On obtient donc une microstructure ferritique constituée de petits grains.

La température de recuit des alliages Fe-Mn a été choisie à 1000 °C de manière à être supérieure à la tempé-

rature de transformation austénitique finale A_f de chaque alliage, mesurée par dilatométrie (voir section 9.1). Les températures de transformation austénitique finale du Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn sont respectivement de 855°C, 769°C et 654°C. Les temps de recuit sont courts car il a été constaté que la transformation austénitique des alliages était rapide. Le four Nabertherm fut utilisé et chauffé à 1000 °C durant une heure pour amener les briques réfractaires à cette température. Les échantillons de traction ont ensuite été enfournés et la température indiquée par le four chuta jusque 930°C environ. Le temps de remontée du four à 1000 °C dura 4 min environ et un maintien de 2 min fut respecté à 1000 °C. Malheureusement, aucun thermocouple n'a été utilisé sur les échantillons de sorte que nous ne connaissons pas la température exacte des échantillons. Cependant, 6 min de maintien à plus de 900 °C devrait être suffisant à la transformation austénitique complète des échantillons.

6.5 Alliages Fe-Mn-Zn de composition spécifique

Comme expliqué dans la section 3.4, la mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn ne peut se faire par simple fusion des différents matériaux car les températures de fusion du fer et du manganèse (respectivement 1538 et 1246 °C) sont plus élevées que la température d'évaporation du zinc (907 °C).

Trois voies de mise en oeuvre ont été tentées pour réaliser des alliages Fe-Zn-Mn. Les méthodes utilisées pour ces trois voies sont explicitées ici, et les résultats de ces mises en oeuvre sont présentées dans la section 10.

La composition visée est 12% Mn et 18% Zn, car cette composition a été observée dans le multiplet de diffusion (voir section 8.2.3) et semble intéressante par sa stabilisation de la phase CFC.

La composition 30% Mn et 5% Zn a aussi été tentée car celle-ci permettrait d'analyser l'influence de l'ajout de zinc dans un alliage Fe-Mn par comparaison de ses propriétés avec celles du Fe-30Mn, données dans la littérature [6]. Malheureusement, sa mise en oeuvre a échoué, comme expliqué plus loin dans la section 6.5.2.

Pour chacun des traitements thermiques dans un four à moufle, celui-ci fut préchauffé à la température fixée durant au moins 30 min afin de stabiliser la température des pierres réfractaires à la température souhaitée.

6.5.1 Première voie : fusion totale

La première voie consiste en la fusion d'un alliage Fe-35Mn dans le four à induction et en l'ajout de morceaux de zinc dans le bain de fusion juste avant la coulée de l'alliage, de telle façon à ce que le zinc ne reste qu'un très court moment à haute température.

L'ajout de zinc après la fusion de l'alliage Fe-35Mn fut réalisé grâce au dispositif représenté à la Figure 36. Les morceaux de Zn sont disposés dans le trou n°2, visible à la Figure 36(a). Le dispositif est placé sur le four comme montré à la Figure 36(c), de manière à ce que le trou n°1 soit en contact avec le four. Lorsque l'alliage Fe-35Mn fut entièrement entré en fusion, les morceaux de Zn furent introduit en tournant le dispositif de manière à aligner le trou n°2 avec le tube menant au four, comme montré à la Figure 36(b). L'alliage fut coulé immédiatement après l'insertion du Zn.

Malheureusement, le zinc s'évapora dès l'entrée en contact avec l'alliage en fusion qu'il projeta en gouttes dans le four et la coulée de l'alliage ne put se faire.

6.5.2 Deuxième voie : pré-alliages Fe-Zn

La deuxième voie consiste en la mise en oeuvre de pré-alliages Fe-Zn pour augmenter la température de fusion du matériau, et ainsi défavoriser l'évaporation du zinc à haute température en stabilisant le zinc à l'état solide.

Les pré-alliages Fe-Zn furent mis en oeuvre par diffusion liquide-solide, à une température située entre la température de fusion et la température d'évaporation du zinc.

Les compositions visées sont d'une part Fe-30Zn, pour réaliser ensuite un alliage Fe-30Mn-5Zn par l'ajout de l'alliage Fe-35Mn, et d'autre part Fe-21Zn, pour réaliser un alliage Fe-12Mn-18Zn par l'ajout de manganèse.

La méthode de mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn s'inspire de l'article de Drar *et al* [64]. Les étapes de mise en oeuvre présentées dans l'article sont les suivantes :

- Création du mélange de poudres de Fe ($75\mu m$), de Zn ($15\mu m$) et de C ($7\mu m$) ;
- Compression du mélange de poudres en parallépipède rectangle de $100 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ de 20% de porosité ;
- Traitement de diffusion liquide-solide à 900°C durant 10 min sous hydrogène ;
- Forgeage à chaud immédiatement après le traitement de diffusion.

Celles-ci ont été adaptées à notre cas : une poudre de Fe ($60 \mu m$) et de Zn ($150 \mu m$) sont mélangées et comprimées en un parallépipède rectangle de $24.9 \times 12.9 \text{ mm}^2$ de section et d'épaisseur variable en fonction de la quantité de matière (généralement autour de 12 mm). La température du traitement de diffusion fut descendue à 800°C pour éviter l'évaporation du zinc et son temps de diffusion augmenté à 15 min, puis à 1h30. Le milieu réducteur d'hydrogène fut remplacé par un mélange d'argon et d'hydrogène (4% vol H_2) pour des raisons de sécurité. Enfin, le forgeage à chaud fut remplacé par un laminage à chaud en l'absence de forge. Les différentes étapes sont décrites ci-dessous.

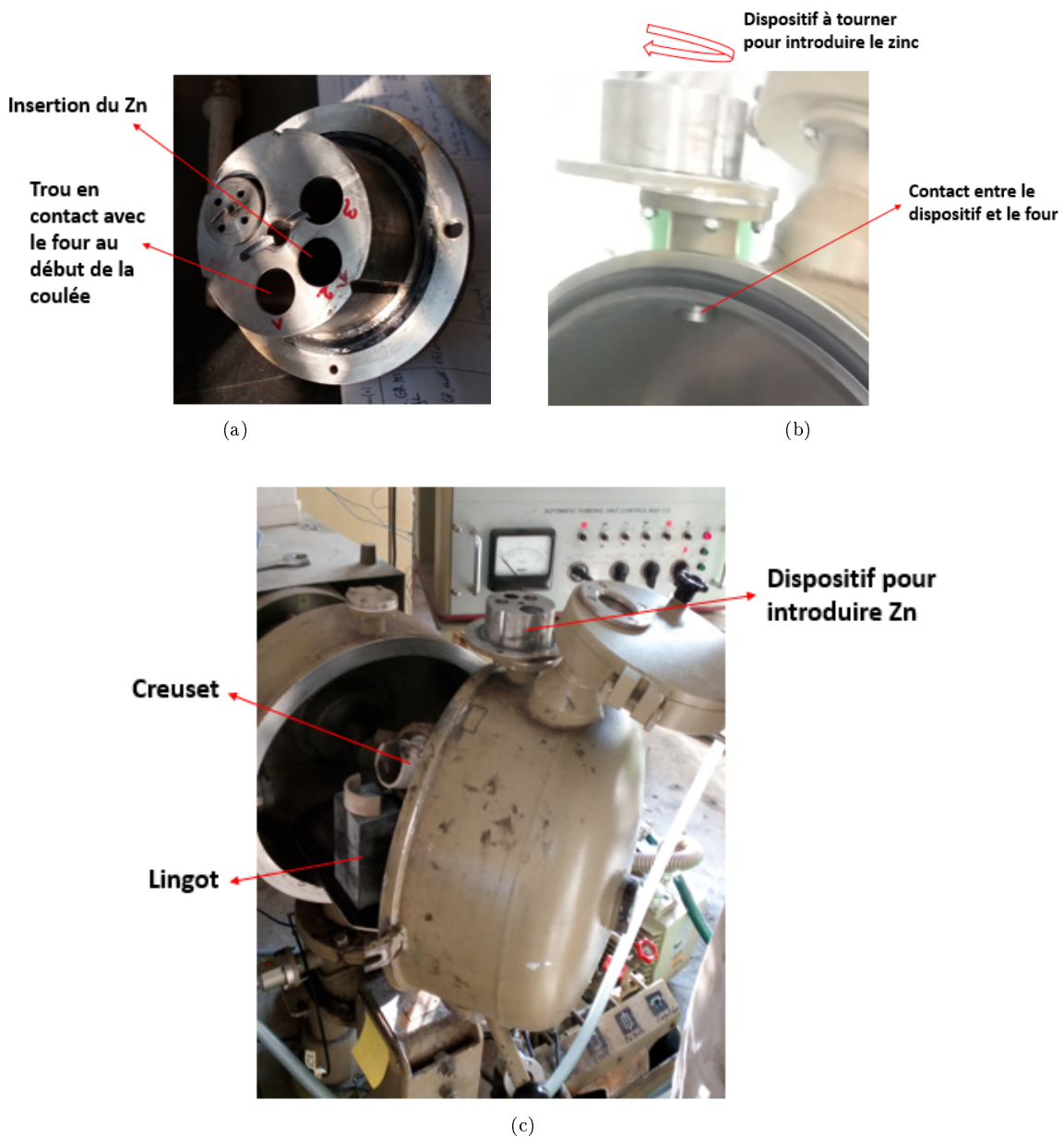


FIGURE 36 : Dispositif permettant l'ajout successif de matériaux dans le creuset durant une fusion. Celui-ci fut utilisé pour l'ajout de zinc dans un bain de Fe-Mn pour la première voie de mise en œuvre des alliages Fe-Mn. (a) Image du dispositif indiquant les trous dans lesquels divers matériaux peuvent être placés. Durant l'expérience, le trou "1" était aligné avec tube menant au creuset dans le four, et le zinc était placé dans le trou "2" (b) Alignement du trou "2" avec le tube menant au four, aligné sur le creuset (c) Placement du dispositif dans le four à induction.

Mélange de poudres : Une poudre de zinc et une poudre de fer, dont les caractéristiques sont décrites à la Table 2, ont été mélangées par un mélangeur-agitateur Turbula, qu'on peut voir à la Figure 37. 5 à 6 billes d'acier dont le diamètre varie entre 4.5 et 7 mm ont été nettoyées à l'acétone et ajoutées à chaque mélange de poudre pour améliorer l'efficacité de celui-ci. Deux mélanges ont été réalisés : 78.99 g de Fe et 21.36 g de Zn ont été introduits pour le mélange Fe-21Zn et 34.93 g de Fe et 15.05 g de Zn pour le mélange Fe-30Zn. Ces mélanges de poudres furent d'abord agités durant 30 min pour la première série de pré-alliages, et le temps de mélange fut augmenté à 3h30 pour la seconde série de pré-alliages pour une meilleure homogénéité.

Compression : Une fois les poudres mélangées, celles-ci sont introduites dans une matrice et pré-comprimées par une presse hydraulique manuelle. Ensuite, une presse hydraulique finit la compression des mélanges de manière à obtenir de petits quadrilatères de section $24.9 \times 12.9 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur variable selon la quantité de poudre comprimée, comme on peut le voir à la Figure 38(a). La pression exercée par la presse hydraulique fut d'abord réglée à 450 kg/cm^2 mais cette pression était trop importante et la matrice fut difficile à déboîter. La

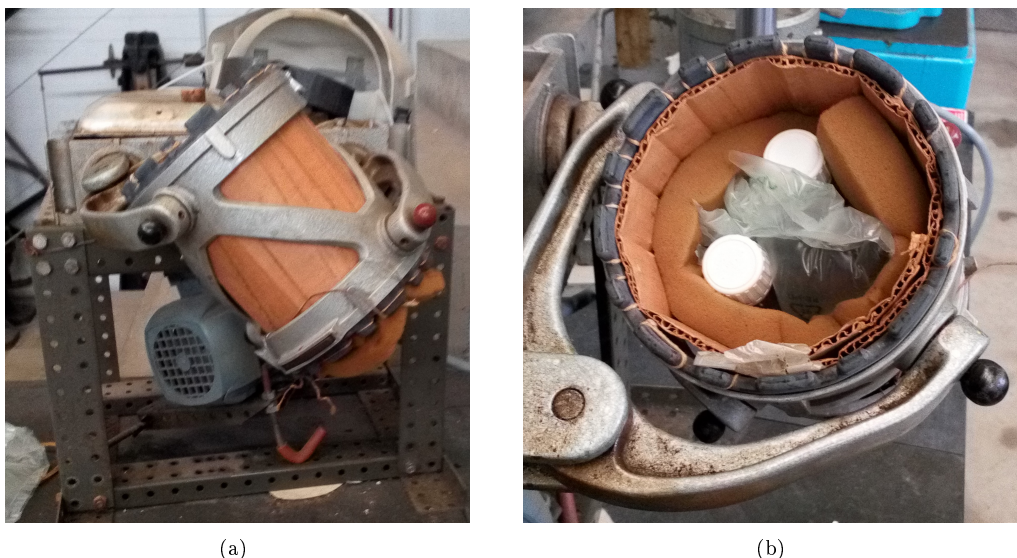


FIGURE 37 : (a) Mélangeur-agitateur Turbula permettant de mélanger les poudres de fer et de zinc. (b) Les deux mélanges de poudres, Fe-21Zn et Fe-30Zn, sont placées dans le mélangeur et bloquées par de la mousse et un sac gonflé d'air de manière à éviter les chocs.

pression fut ensuite réglée à 200 kg/cm^2 . Ces pressions ont été maintenues durant 2 min.

Traitement de diffusion : Les crus obtenus ont été mis en capsule sous un mélange d'argon/hydrogène (4% vol H_2). La présence d'hydrogène dans l'atmosphère permet de lui donner un côté réducteur, empêchant l'oxydation des matériaux. Les premières capsules subirent un traitement thermique de 15 min à 800°C . Le zinc diffusa entièrement dans le fer mais la composition n'était pas homogène : le mélange initial n'était pas suffisant et le temps de diffusion tel que certaines zones étaient plus concentrées en fer ou en zinc, comme présenté dans la section 10.1. Le traitement de diffusion fut donc augmenté à 1h30 afin de réduire ces inhomogénéités.

Laminage à chaud : Drar *et al* [64] ont constaté qu'une diminution de la porosité par un forgeage à chaud permettait de diminuer les pertes de zinc durant le traitement d'homogénéisation réalisé par la suite. En l'absence d'équipement permettant le forgeage à chaud, un laminage à chaud fut appliqué aux premiers pré-alliages Fe-21Zn-1 et Fe-30Zn-1. Afin d'empêcher que ceux-ci ne collent aux cylindres du laminage, les échantillons furent enveloppés dans des feuilles d'inox, chauffés à 800°C durant 4 min pour l'échantillon Fe-30Zn-1 et 5 min supplémentaires pour l'échantillon Fe-21Zn-1 le temps de laminier le premier échantillon. Le taux de réduction fut de 75%. Malheureusement, la fragilité des pré-alliages entraîna la formation de fissures dans le matériau, et la perte de matière (près de 50% en masse de l'alliage fut perdu). Le matériau obtenu est ensuite sablé afin d'ôter la couche d'oxyde s'étant formée (voir Figures 38(b) et 38(c)).

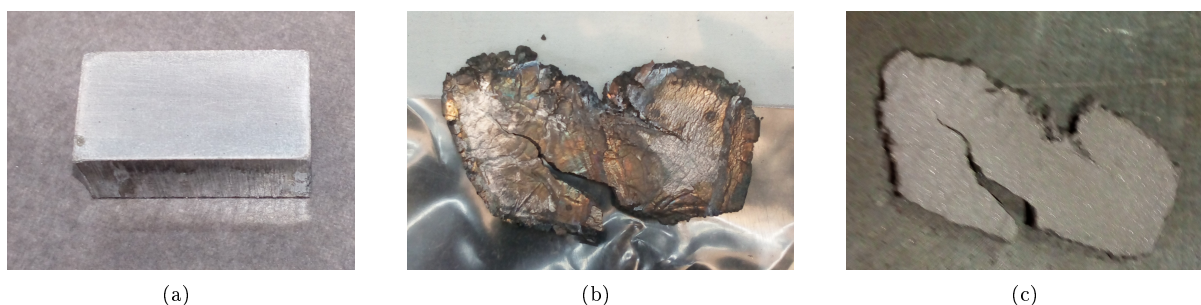


FIGURE 38 : (a) Pré-alliage Fe-Zn après compression (b) Pré-alliage Fe-Zn après laminage à chaud : une couche d'oxyde s'est formée en surface, nécessitant un sablage (c) Pré-alliage laminé du point (b) après sablage.

Les paramètres de mise en œuvre des pré-alliages Fe-Zn sont comparés à la Table 6.

Echantillon	t_{mel} [min]	p_{comp} [kg/cm ²]	t_{comp} [min]	T_{diff} [°C]	t_{diff} [h]
Fe-21Zn-1	30	450	2	800	0.25
Fe-21Zn-2	210	200	2	800	1.5
Fe-30Zn-1	30	450	2	800	0.25
Fe-30Zn-2	210	200	2	800	1.5

TABLE 6 : Paramètres de mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn et de l'alliage Fe-12Mn-18Zn par métallurgie des poudres (temps de mélange au Turbula t_{mel} , pression à la presse hydraulique p_{comp} et temps de compression à la presse hydraulique t_{diff} , temps du traitement de diffusion t_{diff} et température du traitement de diffusion T_{diff}).

Fusion : La mise en oeuvre de l'alliage Fe-30Mn-5Zn fut tentée par fusion du pré-alliage Fe-30Zn-2 avec l'alliage Fe-35Mn dans le four à induction Balzers (voir section 6.4 Figure 31)), sous une pression de 480 mbar d'argon à une puissance de 8 kW. Une évaporation intense du zinc se produit, empêchant la mise en oeuvre de l'alliage.

Pour diminuer l'intensité de l'évaporation du zinc, la fusion du pré-alliage fut retenue à plus petite échelle dans un four à moufle Carbolite. Les matériaux furent mis en capsule, sous une pression d'Ar/ H_2 (4% vol H_2) de 700 mbar. 8.51 g de l'échantillon Fe-21Zn-2 fut placé dans la capsule avec un morceau de 1.15 g de manganèse électrolytique désoxydé (décapé dans une solution 18.50% HCl et ensuite poli au papier SiC 80) pour former l'alliage Fe-12Mn-18Zn.

La température de fusion des pré-alliages Fe-Zn a été investiguée par analyse thermodifférentielle (voir section 10.1.2), mais plusieurs températures de réactions ont été obtenues entre 730°C et 1430°C et la température de fusion des pré-alliages n'a pas pu être déterminée de façon certaine. La température de fusion a donc été fixée à 1255°C, légèrement au-dessus de la température de fusion du manganèse (1250°C), afin d'obtenir une phase liquide. Le manganèse pur fut placé au-dessus du pré-alliage Fe-21Zn afin de pénétrer dans celui-ci à l'état liquide, comme le montre la Figure 39(a). Le temps de traitement thermique a été fixé à 20 min pour permettre aux matériaux à l'intérieur de la capsule d'atteindre la température fixée par le four. A sa sortie du four, la capsule fut brisée et les matériaux trempés dans l'eau pour stopper une éventuelle évaporation du zinc.

Durant le traitement thermique, le manganèse passa à l'état liquide mais le pré-alliage Fe-21Zn resta à l'état solide, et les deux matériaux s'oxydèrent en surface lors de leur trempe à l'eau, comme on peut le voir à la Figure 39(b). Le manganèse liquide coula en partie dans la capsule et se déposa sur ses bords, comme le montre la Figure 39(c). Les différents éléments auraient dus être placés dans un creuset en alumine pour éviter la coulée de Mn dans la capsule.



FIGURE 39 : Deuxième voie de mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn : traitement thermique d'un pré-alliage Fe-21Zn avec du Mn à 1255°C durant 20 min. (a) Placement des matériaux dans la capsule avant le traitement thermique (b) Résultat du traitement thermique après une trempe à l'eau (c) Manganèse déposé à la surface de la capsule après le traitement thermique.

La température de fusion du pré-alliage Fe-21Zn est donc supérieure à 1255°C. D'après les résultats de l'analyse thermodifférentielle (voir section 10.1.2), la température de fusion du pré-alliage se situe alors entre 1420°C et 1430°C. Cependant, la plus haute température pouvant être atteinte dans les fours à moufle du laboratoire est de 1400°C, et cette température fut donc choisie pour un deuxième traitement thermique. Le temps de traitement fut maintenu à 20 min.

Les matériaux furent placés dans un creuset en alumine d'environ 15 mm de diamètre, visible à la Figure 40(a), pour maintenir le manganèse liquide en contact avec le pré-alliage Fe-21Zn. Le manganèse fut à nouveau placé au-dessus du pré-alliage dans le creuset, et le tout fut placé sous capsule sous un mélange Ar/ H_2 à 700 mbar. La capsule fut maintenue verticalement dans le four dans une pierre réfractaire percée d'un trou cylindrique.

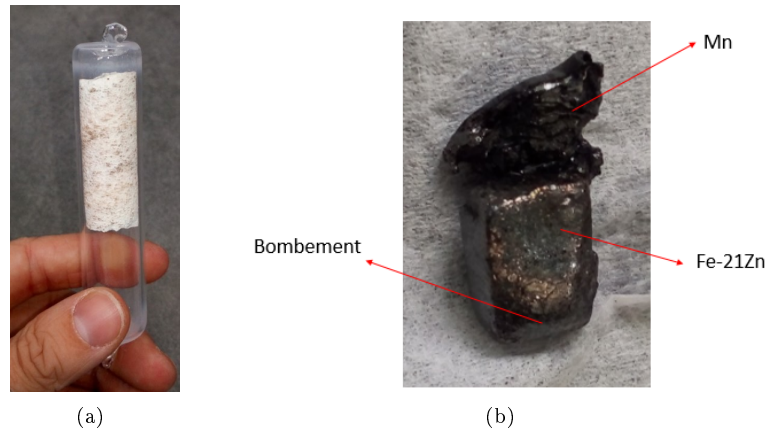


FIGURE 40 : Deuxième voie de mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn : traitement thermique de Fe-21Zn avec Mn à 1400°C durant 20 min. (a) Creuset cylindrique en alumine dans lequel ont été disposé Fe-21Zn et Mn. Celui-ci se trouve sous 700 mbar d'Ar, sous capsule. (b) résultat du traitement thermique

Le volume des gaz à l'intérieur de la capsule a augmenté avec la température, et la résistance à la déformation plastique de la capsule en quartz a diminué, déformant la capsule. Celle-ci se brisa en rentrant en contact avec les parois de la pierre réfractaire, et les matériaux s'oxydèrent durant le traitement thermique.

A nouveau, le manganèse passa à l'état liquide mais le pré-alliage Fe-21Zn resta à l'état solide. Cependant, un bombement marqué du pré-alliage est observé, comme indiqué à la Figure 40. Celui-ci peut donc être partiellement passé à l'état liquide.

6.5.3 Troisième voie : métallurgie des poudres

La troisième voie de mise en oeuvre d'un alliage Fe-Mn-Zn est simplement l'application de la mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn à un mélange de poudres de fer, de manganèse et de zinc.

La poudre de manganèse fut réalisée par broyage du manganèse électrolytique au broyeur à anneaux, représenté à la Figure 41, durant 30 s.



FIGURE 41 : Broyeur à anneaux utilisé pour réduire le manganèse électrolytique décapé en poudre.

La composition Fe-12Mn-18Zn est visée. 28,72 g de poudre de Fe, 4,94 g de poudre de Mn et 7,38 g de poudre de Zn ont été mélangées au mixeur Turbula avec 4 billes en acier, pendant 2h30. 20,12 g de ce mélange a ensuite été prélevé et comprimé à la presse manuelle (3 tonnes) et à la presse hydraulique automatique (2 min à 200 kg/cm^2). Le cru obtenu fut mis en capsule sous un mélange argon/hydrogène à 700 mbar, et placé au four à moufle Carbolite durant 2 jours à 800°C.

Les paramètres utilisés pour l'élaboration de l'alliage sont comparés avec ceux des pré-alliages Fe-Zn de la deuxième voie de mise en oeuvre à la Table 7.

Echantillon	t_{mel} [min]	p_{comp} [kg/cm ²]	t_{comp} [min]	T_{diff} [°C]	t_{diff} [h]
Fe-21Zn-1	30	450	2	800	0.25
Fe-21Zn-2	210	200	2	800	1.5
Fe-30Zn-1	30	450	2	800	0.25
Fe-30Zn-2	210	200	2	800	1.5
Fe-12Mn-18Zn	150	200	2	800	48

TABLE 7 : Paramètres de mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn et de l'alliage Fe-12Mn-18Zn par métallurgie des poudres (temps de mélange au Turbula t_{mel} , pression à la presse hydraulique p_{comp} et temps de compression à la presse hydraulique t_{diff} , temps du traitement de diffusion t_{diff} et température du traitement de diffusion T_{diff} .

Après la traitement thermique, la capsule montra des signes de dévitrification, et un dépôt blanchâtre s'est formé dans la capsule, comme on peut le voir à la Figure 42.



FIGURE 42 : Image de la capsule contenant l'alliage Fe-12Mn-18Zn, mis en oeuvre par métallurgie des poudres, après le traitement thermique à 800°C durant 2 jours. Un dépôt blanchâtre s'est formé à l'intérieur de la capsule.

6.6 Conclusion

Un multiplet de diffusion entre un alliage Fe-28Mn, du fer et du zinc a été créé, et un traitement de diffusion adéquat lui a été appliqué.

Des alliages Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn ont été coulés, laminés et usinés pour obtenir des échantillons d'analyse de dilatométrie et de traction. Ces derniers ont subi un traitement de recuit afin de recristalliser leur microstructure pour optimiser leur propriétés mécaniques.

Une coulée de Fe, Mn et Zn a été tentée. Des pré-alliages Fe-21Zn et Fe-30Zn ont été mis en œuvre par métallurgie des poudres, et ont subi de courts traitements thermiques avec du manganèse pur liquide. Un alliage Fe-12Mn-18Zn a également été mis en œuvre par métallurgie des poudres.

7 Caractérisation

Dans un premier temps, le couple de diffusion a été caractérisé : les différentes compositions ont été liées aux phases formées et aux microstructures associées grâce à la microscopie électronique à balayage couplée aux analyses EDX et EBSD, et ensuite, au module de Young et à la dureté par des tests de nanoindentation.

Une analyse DTA a été effectuée sur les pré-alliages Fe-Zn pour la mise en œuvre d'un alliage Fe-Mn-Zn.

Les températures de transformation de phase des alliages Fe-Mn ont été caractérisés par dilatométrie, et leurs propriétés mécaniques par des tests de traction. Enfin, l'analyse ICP a permis de caractériser de nombreuses compositions.

L'intérêt de ces différentes techniques ainsi que les paramètres utilisés sont repris ci-dessous.

7.1 Microscope électronique à balayage - SEM

Le microscope électronique à balayage (SEM) est essentiel lors de la caractérisation d'un multiplet de diffusion car il permet d'une part d'obtenir une bonne visualisation de la topographie de l'échantillon grâce au détecteur SE2 captant les électrons secondaires, et d'autre part d'obtenir un contraste chimique grâce au détecteur AsB captant les électrons rétro-diffusés. Le SEM fut donc essentiellement utilisé pour l'étude des microstructures formées au sein du multiplet de diffusion, à la visualisation de l'évolution de la microstructure des alliages coulés par les traitements thermomécaniques et à l'observation de l'efficacité des traitements d'homogénéisation lors de la mise en œuvre des alliages Fe-Zn et Fe-Mn-Zn.

Les paramètres généralement employés lors de l'utilisation du détecteur SE2 sont une tension d'accélération de 5 kV et une taille d'ouverture du diaphragme de 30 μm pour obtenir une plus grande précision de surface. Par contre, lors de l'utilisation du détecteur AsB, les paramètres généralement employés sont une tension d'accélération de 15 kV, une taille d'ouverture du diaphragme de 60 μm et l'activation du paramètre "high current". Celui-ci augmente le nombre d'électrons émis d'environ 1.5 fois, permettant une meilleure profondeur de champ et un signal plus important, mais une perte de résolution. La distance à laquelle le faisceau converge est placée aux environs de 5 mm.

L'analyse de la microstructure de l'échantillon requiert une surface la plus lisse possible, et les échantillons furent donc soigneusement polis avant d'être observés au microscope. Plusieurs polissages ont été essayés pour les différents matériaux analysés dans ce mémoire, et les temps de polissage à chaque étape variaient selon les échantillons.

Les Tables 8 et 9 présentent pour chaque matériau les étapes de polissage et certains temps associés qui ont bien fonctionné. Le lubrifiant bleu fut utilisé pour les alliages Fe-Mn et le lubrifiant jaune, plus concentré en alcool et ne contenant pas d'eau, fut utilisé pour les alliages Fe-Zn, Fe-Mn-Zn et pour le multiplet de diffusion. L'alliage Fe-12Mn-18Zn mis en œuvre par métallurgie des poudres (voir section 6.5.3) a subi les mêmes étapes de polissage que les pré-alliages Fe-Zn. L'attaque chimique à l'OP-S n'a pas été effectuée sur ces alliages car leur observation au microscope visait essentiellement à analyser la diffusion des éléments et l'homogénéité de la composition, et le détecteur AsB fut utilisé.

Composition [% pds]	Couple de diffusion	Fe-Mn (pour % pds Mn $\leq$ 12)	Fe-35Mn
SiC 320-800-1200	Y	Y	Y
MD-Allegro 9 μm	N	5 min	8 min
MD-Dur 6 μm	8 min	6 min	6 min
MD-Nap 1 μm	5 min	3 min	3 min
OP-S non dry	5 min	5 min	2 min

TABLE 8 : Etapes de polissage du multiplet de diffusion et des alliages Fe-Mn à effectuer pour l'observation au microscope. "Y" signifie que cette étape fut employée, mais que les temps de polissage n'ont pas été mesurés. Le temps de polissage dans ces cas-là est le temps suffisant pour faire disparaître les griffes dues à l'étape de polissage précédente. "N" signifie que cette étape n'a pas été utilisée. Le temps de polissage à l'OP-S fut fixé à 5 min pour le couple de diffusion et donc imité pour les autres alliages, mais un temps de polissage de 2 min fut remarqué comme suffisant lors du polissage du Fe-35Mn.

Echantillon	Pré-alliages Fe-Zn	Fe-Mn-Zn par métallurgie des poudres
SiC 320-800-1200	Y	Y
MD-Largo 9 μ m	5 min	4 min
MD-Dac 3 μ m	4 min	6 min
MD-Dur 1 μ m	4 min	6 min
OP-S non dry	N	N

TABLE 9 : Etapes de polissage des alliages Fe-Zn et Fe-Mn-Zn à effectuer pour l'observation au microscope. "Y" signifie que cette étape fut employée, mais que les temps de polissage sont très courts et donc non mesurés. Le temps de polissage dans ces cas-là est le temps suffisant pour faire disparaître les griffes dû à l'étape de polissage précédente. "N" signifie que cette étape n'a pas été utilisée.

7.2 Microsonde - EDX

L'usage de la microsonde EDX couplée au SEM permet d'estimer la composition d'un matériau : le matériau est bombardé d'électrons et l'interaction entre ce faisceau et le matériau émet des rayons-X d'énergie caractéristique à l'atome l'ayant émis. A partir de ces rayons-X, une matrice de coups est déduite pour chaque élément et la composition est estimée en comparant l'intensité des raies caractéristiques avec celles d'échantillons de référence. Ces échantillons sont généralement des éléments purs.

La limite de détection est d'1% pds, cette limite étant modulée par la matrice et augmentant avec les matrices hautement absorbantes. De plus grands temps d'acquisition peuvent améliorer cette limite de détection. La précision de la mesure dépend de nombreux paramètres tels que la nature des éléments analysés, le chevauchement de pics caractéristiques, la qualité des standards, etc. Les erreurs relatives sont généralement de l'ordre de 3 à 5% pds maximum. Les compositions mesurées à l'EDX sont arrondies au pourcent près, et les éléments détectés à moins d'1% sont négligés.

Les paramètres conseillés lors de l'analyse EDX sont une tension d'accélération élevée (~ 15 kV), une taille d'ouverture du diaphragme suffisante pour obtenir un taux de comptage d'au moins 1 kcps (généralement 60 μ m) et une distance de convergence de 6 mm.

Les mesures EDX sont très utiles lors de l'observation d'une microstructure au SEM pour avoir une idée de la composition et donc des phases formées ou des types de précipités que l'on retrouve dans la microstructure. L'analyse EDX fut également utile pour constater l'ampleur de la diffusion du zinc dans les particules de fer lors de la mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn et des alliages Fe-Mn-Zn. Enfin, ces mesures furent intensivement utilisées lors de l'analyse d'indents dans le multiplet de diffusion pour associer à chaque mesure de nanoindentation la composition de l'alliage à cet endroit. Une mesure pointée fut prise à chaque sommet des triangles formés par les indents et la composition fut moyennée pour ces trois mesures.

Le volume d'interaction entre les électrons et la matière est d'environ 1 μ m³ pour une tension d'accélération de 15 kV. Ce volume peut être diminué en diminuant la tension d'accélération des électrons, mais la précision de la mesure diminue alors, surtout lorsque l'énergie des électrons accélérés n'est plus suffisante pour produire les raies K des rayons-X. Les raies caractéristiques analysées deviennent les raies L , moins énergétiques. La Figure 43 montre la définition des différentes raies caractéristiques lors de l'émission de rayons-X. La Table 10 indique les énergies des raies caractéristiques du Fe, Mn et Zn. Une tension d'accélération du double de l'énergie caractéristique des rayons-X est conseillée pour les produire en quantité suffisante.

Element	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$L_{\alpha 1}$	$L_{\alpha 2}$	$L_{\beta 1}$
Mn	5.89875	5.88765	6.49045	0.6374	0.6374	0.6488
Fe	6.40384	6.39084	7.05798	0.7050	0.7050	0.7185
Zn	8.63886	8.61578	9.5720	1.0117	1.0117	1.0347

TABLE 10 : Energie des raies caractéristiques du Fe, Mn et Zn en keV [?].

Une petite tension d'accélération de 5 kV fut utilisée lors de la détermination des compositions aux points d'indents du multiplet près des zones de grande variation de composition. Des standards furent effectués pour améliorer la précision des mesures, par la prise de mesures EDX à 5 kV et à 15 kV dans des échantillons de composition connue par mesure ICP. Ces échantillons sont Fe Armco, Fe-2Mn, Fe-4.5Mn, Fe-12Mn et Fe-35Mn. Les rapports de concentration en Fe et Mn, déterminés par mesure EDX et par mesure ICP ont pu être comparés. Le but était d'interpoler la variation entre le rapport Fe/Mn mesurée par l'analyse EDX et la composition

réelle, et d'utiliser cette interpolation pour corriger les mesures.

Les Figures 44(a) et 44(b) représentent respectivement la variation du rapport Fe/Mn mesuré par l'analyse EDX et par ICp pour une tension d'accélération de 5 kV et de 15 kV. L'estimation des compositions par une analyse EDX à 15 kV est excellente, alors que celle à 5 kV est très mauvaise. L'erreur effectuée lors de la déconvolution des pics pris à 5 kV est trop importante et ces mesures ne peuvent être utilisées. Ces mesures pourraient être améliorées par la réalisation de standards sur du fer, du manganèse et du zinc purs précédemment aux mesures, pour adapter la déconvolution réalisée par le programme aux raies *L* de ces matériaux. Cependant, les raies *L* du fer et du manganèse étant très proches, la déconvolution de leurs pics est très malaisée.

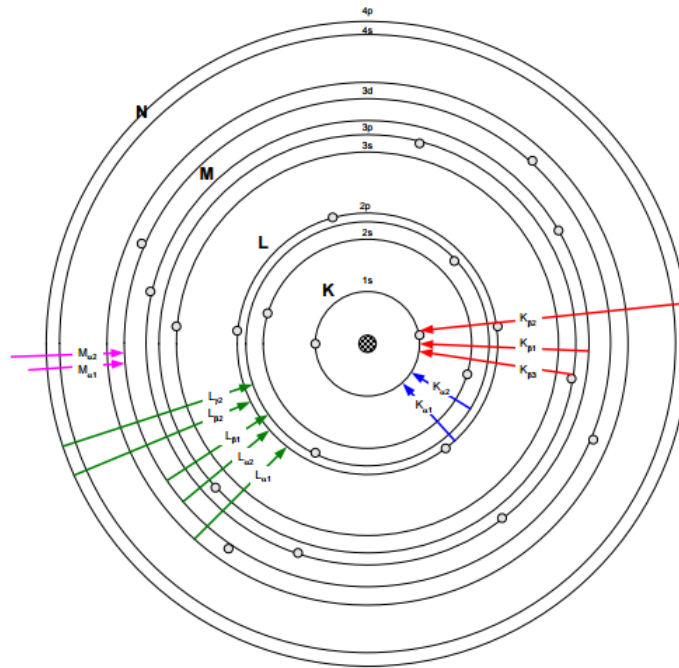
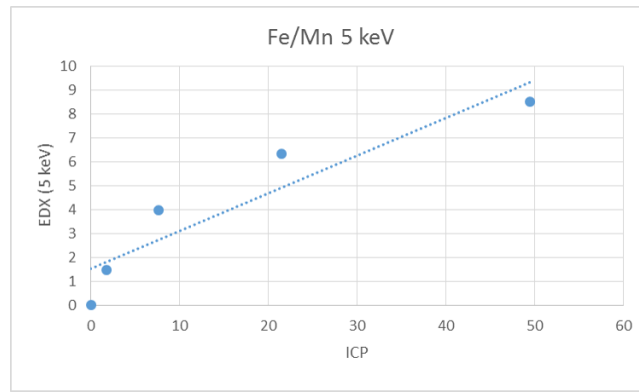
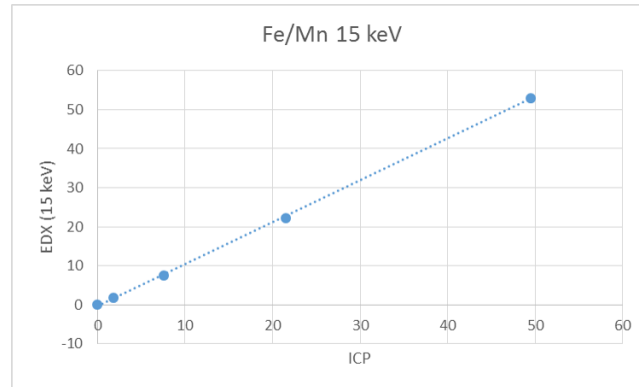


FIGURE 43 : Définition des raies caractéristiques lors de l'émission de rayons-X [25].

Un temps de 30 s a été appliqué pour la prise de chaque point de composition, et un temps de 1 min minimum pour la prise de profil de composition. Cependant, la variable importante est le nombre de coup, et il aurait été préférable de garder un nombre de coups constant plutôt qu'un temps de mesure constante. Le nombre de points de mesure de la prise de profil de composition est tel qu'environ 1 point est pris tous les 0.5 μm .



(a)



(b)

FIGURE 44 : Rapport des concentrations de Fe et de Mn déterminés par EDX et par mesure ICP sur des échantillons de référence. La mesure ICP est considérée comme la composition exacte de l'échantillon (a) Tension d'accélération de 5 kV. L'interpolation linéaire ne convient pas à l'évolution des mesures (b) Tension d'accélération de 15 kV. Une évolution linéaire est observée.

7.3 Diffraction d'électrons rétrodiffusés - EBSD

La diffraction d'électrons rétrodiffusés ou EBSD permet d'identifier rapidement les phases formées avec une résolution de l'ordre du micromètre. Cependant, cette analyse ne permet pas l'identification de phase inconnue : les phases soupçonnées présentes sont introduites comme données d'entrée et l'analyse EBSD permet d'identifier l'emplacement de ces phases. La caractérisation de la cristallographie de phases inconnues nécessite une autre technique, comme la diffraction aux rayons-X ou la microscopie électronique en transmission. Dans notre cas, aucune phase inconnue ne s'est formée et l'analyse EBSD fut suffisante pour identifier toutes les phases du multiplet.

L'analyse EBSD fut également utilisée pour la recherche de maillage après indentation dans le multiplet de diffusion et pour l'analyse des phases dans les alliages coulés.

Les images EBSD sont réalisées à partir d'un contraste de bandes ajouté à un contraste de phase ou à un contraste de texture grâce à un mapping associant une couleur à chaque orientation de grains.

Un mauvais état de surface détériore la qualité de l'analyse EBSD à cause des faibles profondeurs d'interaction du faisceau (autour de 100 nm) [23]. Un polissage rigoureux est donc nécessaire, comme pour l'observation au SEM. Les étapes de polissage ont été présentées plus haut aux Tables 8 et 9.

Une tolérance de 1° est fixée comme angle de désorientation pour la distinction des grains. Une réduction du bruit peut être effectuée par la condition suivante : si un point de l'image possède N voisins d'une même orientation, alors ce point possède la même orientation. Ce nombre de voisins varie entre 1 (tous les points sont identifiés) et 8 (aucune réduction de bruit n'est effectué à moins que tous les voisins possèdent la même orientation). Lors de l'analyse des images EBSD dans ce mémoire, la réduction de bruit a été fixée à $N=6$.

7.4 Nanoindentation

La partie théorique de cette partie provient essentiellement du livre "Nanoindentation" de A.C. Fischer-Cripps [73], analysé par Audrey Favache.

La nanoindentation est l'application de la micro-dureté à de plus faibles échelles, pour des forces généralement inférieurs à 1mN, et de faibles profondeur de pénétration (50nm). La forme de la courbe d'indentation permet de caractériser le type de matériau analysé, comme on peut le constater sur la Figure 45.

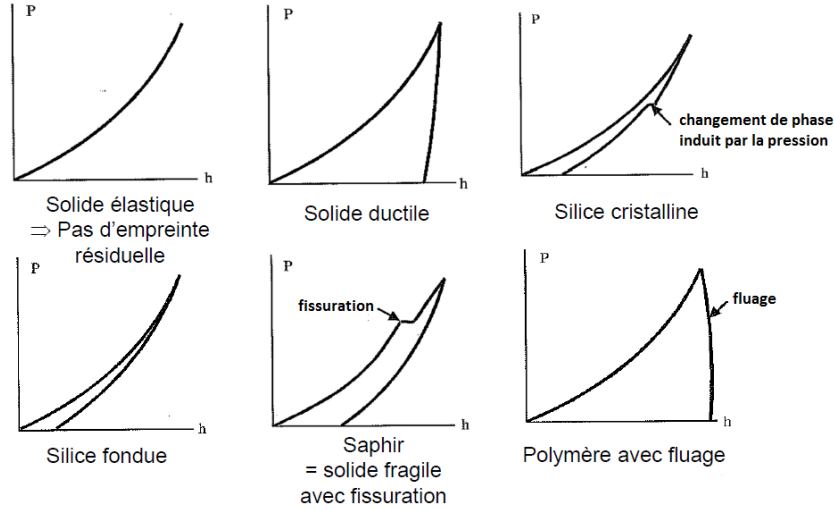


FIGURE 45 : Courbes d'indentation de différents types de matériaux. P est la force exercée par le poinçon sur la matière, en Newton. h est la profondeur atteinte par l'indent au cours de l'indentation, en nanomètres.

La nanoindentation permet d'obtenir trois données : le déplacement du poinçon dans la matière h [nm], la force exercée sur le poinçon pour y parvenir P [N] et la raideur de contact harmonique S [N/m]. De ces données peuvent se tirer deux paramètres ingénieurs caractérisant la matière : le module de Young E [GPa] et la dureté H [GPa]. De ces deux données découle la résistance à la pénétration plastique $\frac{H}{E^2}$ [GPa⁻¹]. Le module calculé à partir des courbes d'indentation est appelé le module réduit E_r . C'est le module combiné de la matière (E) et de la pointe de l'indenteur (E_t) :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1 - \nu)}{E} + \frac{(1 - \nu_t)}{E_t}$$

où ν et ν_t sont les coefficients de Poisson respectifs de la matière et de l'indenteur. Dans notre expérience, le module de Young de la pointe et son coefficient de Poisson valent respectivement 1141 GPa et 0.07. Le coefficient de Poisson de notre matière a toujours été posée à 0.3. Le module réduit se calcule lui-même à partir de la pente de la courbe d'indentation $\frac{\partial P}{\partial h}$, mesurée lors du début de la décharge de l'indenteur, supposée entièrement élastique (voir Figure 46) :

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A(h_{max})}} \frac{\partial P}{\partial h}$$

où β est un facteur géométrique, valant 1 pour cette expérience, et $A(h)$ est la fonction d'aire calibrée par indentation dans un matériau de référence (silice pour cette expérience). La fonction d'aire représente l'aire projetée de l'indent et est calculée à partir de la déflexion h_c :

$$A(h_c) = a_0 \cdot h_c^2 + a_1 \cdot h_c + a_2 \cdot h_c^{\frac{1}{2}} + a_3 \cdot h_c^{\frac{1}{4}} + \dots$$

où a_i sont des constantes calibrées par indentation dans la silice. La déflexion h_c , représentée à la Figure 47, est la vraie profondeur d'indentation : c'est la distance entre le bout de l'indenteur et le bord de la région de contact avec la surface. Celle-ci est calculée en supposant que la surface du matériau s'enfonce légèrement avec l'indent, selon un effet "sink-in", expliqué plus loin. Il se calcule à partir de la profondeur totale d'indentation h , de la déformation ϵ , de la charge P et de la raideur de contact harmonique S :

$$h_c = h - \epsilon \frac{P}{S}$$

La dureté se calcule par le ratio entre la force exercée par le poinçon dans la matière et l'aire projetée de l'indent qu'il forme. L'enfoncement de la pointe dans la matière produit une déformation plastique et une déformation élastique, la déformation élastique n'étant pas négligeable étant donné les faibles profondeurs impliquées.

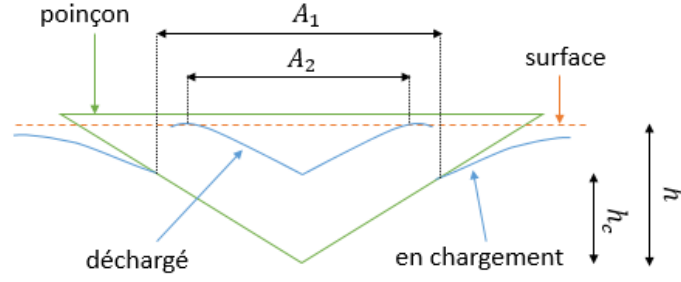


FIGURE 46 : Courbe schématiquement de la charge et la décharge de l'indenteur lors d'une nanoindentation. La pente de la courbe d'indentation $\frac{\partial P}{\partial h}$ est mesurée lors du début de la décharge de l'indenteur, supposée entièrement élastique. [26]

Alors que l'aire projetée utilisée pour calculer la dureté en micro et macro indentation est l'aire projetée après chargement (A_2), mesurée visuellement, celle utilisée en nano indentation est l'aire projetée en chargement (A_1), calculée à partir de fonction d'aire $A(h)$. Ces données sont représentées à la Figure 47.

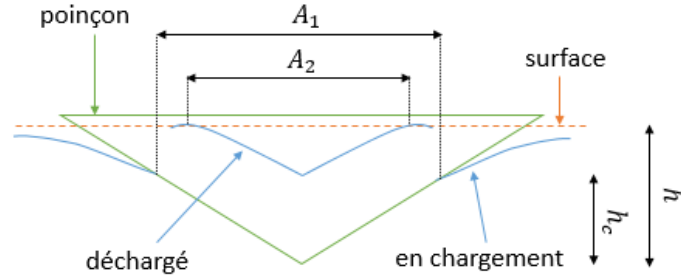


FIGURE 47 : Schéma de la profondeur de l'indent au cours de la nanoindentation. Celle-ci est atteinte par une déformation élastique et plastique, de telle sorte que la profondeur atteinte en chargement et après chargement n'est pas la même. Dans le cas de la micro et de la macro indentation, l'aire utilisée pour le calcul de la dureté est l'aire projetée de l'indent après chargement, A_2 . Dans le cas de la nanoindentation, l'aire utilisée est l'aire projetée en chargement, calculée à partir de la déflexion h_c .

La principale limitation de la nanoindentation est la mesure de l'aire projetée, qui contient quelques facteurs d'erreurs. En effet, la fonction d'aire considère que le matériau est parfaitement poli, que la pointe de l'indenteur est parfaitement dessinée, et que la plasticité du matériau est telle que l'enfoncement de l'indent induit un léger enfoncement de la surface au bord de l'indent, aussi appelé "effet sink in". Or ces hypothèses ne sont pas toujours respectées. Ces écarts par rapport à une indentation idéale sont représentés à la Figure 48. Une dernière source d'erreur peut être l'inclinaison de l'échantillon, qui est supposé parfaitement plat. Dans le cas du multiplet de diffusion, celui-ci n'était pas parfaitement plat : une inclinaison avait été formée lors de son polissage. De plus, les différences importantes de propriétés mécaniques entre les différentes phases ont induit une différence de hauteur entre différentes zones de l'échantillon, surtout observée entre la zone de diffusion du zinc dans l'alliage fer-manganèse et l'alliage fer-manganèse dans le multiplet de diffusion.

On remarquera que dans la plupart des cas, les limitations proviennent de l'aire de contact de projetée et donc de la mesure de la profondeur d'indentation. C'est pourquoi le paramètre $\frac{H}{E_r^2}$ définissant la résistance à la pénétration plastique du matériau a été dérivée. En effet, ce paramètre permet d'éliminer la dépendance à la mesure à la profondeur d'indentation.

$$\frac{H}{E_r^2} = \frac{P}{A} \left(\beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sqrt{A}}{S} \right)^2 = \frac{P}{S^2} \frac{4\beta^2}{\pi}$$

Ce paramètre ne dépend plus que de la charge et de la rigidité de contact harmonique, qui sont des mesures beaucoup plus fiables que la profondeur d'indentation[74].

Une pointe Berkovich avec une tête DCM II fut utilisée, dont la résolution en déplacement vertical est de

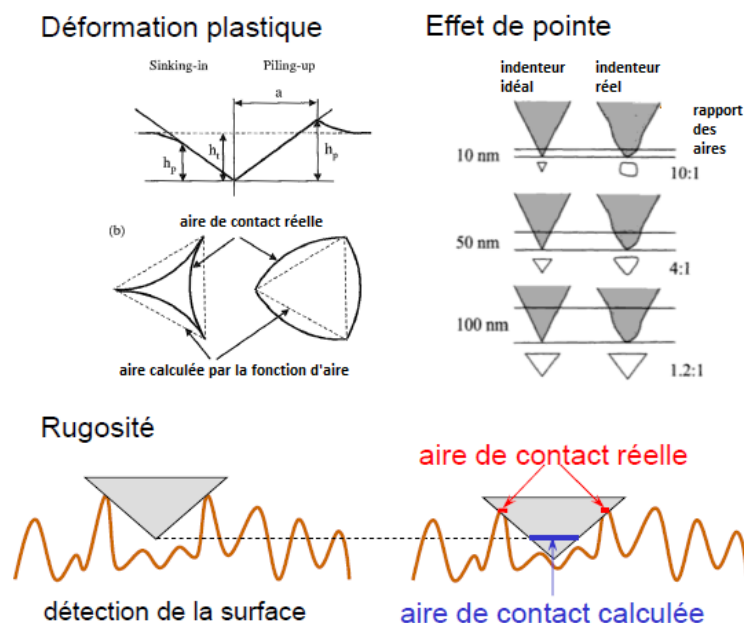


FIGURE 48 : Représentation des causes d'erreurs réalisées sur le calcul de l'aire projetée lors de la nanoindentation. La déformation plastique peut causer une descente ("sinking-in") ou une remontée ("piling up") de la matière lors de l'indentation, éloignant la forme réelle de l'indent de sa forme idéal en triangle ; la détérioration de la pointe modifie également la forme de l'indent, et l'estimation de la surface de contact avec la matière à partir de la profondeur de pénétration devient de plus en plus mauvaise. Enfin, la rugosité du matériau induit également des erreurs sur la surface de contact réelle avec le matériau.

moins de 2 pm et la résolution en force de 3 nN. La nanoindentation fut réalisée en contrôle de profondeur d'indentation⁸, et la profondeur maximale fut fixée à 200 nm ou à 50 nm pour les zones dans lesquelles la composition variait fortement. Pour plus de comparabilité, toutes les mesures furent moyennées pour les profondeurs d'indentation comprises entre 30 et 50 nm, les 30 premiers nm étant plus dépendant des effets de surface. La détection de la surface a été fixée à sa valeur standard 200 N/m pour la plupart des mesures, sauf pour les mesures de nanoindentation à la frontière entre la zone de diffusion du zinc dans l'alliage fer-manganèse et l'alliage fer-manganèse dans le multiplet de diffusion où la hauteur de la surface varie d'un côté à l'autre de la surface, rendant les mesures très compliquées. La détection de la surface fut alors montée à 250 N/m et la profondeur d'indentation à 200 nm. Ces dernières mesures sont néanmoins très peu précises par la mauvaise estimation de la surface d'indentation étant donné la forte inclinaison de l'échantillon dans cette zone. Seul le paramètre $\frac{H}{E_r^2}$ est donc pris en compte pour ces dernières mesures.

7.5 Analyse thermodifférentielle - DTA

L'analyse thermodifférentielle est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et une référence dont le comportement thermique dans le domaine étudié est bien connu. Cette technique permet d'identifier les températures de transformation de phase de l'échantillon. Cette technique fut utilisée pour la détermination de la température de fusion des pré-alliages de Fe-Zn et l'adaptation des paramètres du four à induction pour la mise en œuvre des alliages Fe-Mn-Zn à partir de ces pré-alliages.

L'analyse fut réalisée à la KU Leuven, Département Materiaalkunde par *Danny Winant*. Une vitesse de chauffe et de refroidissement de 10°C/min jusqu'à 1500°C fut réalisée sous argon, dans un creuset en alumine.

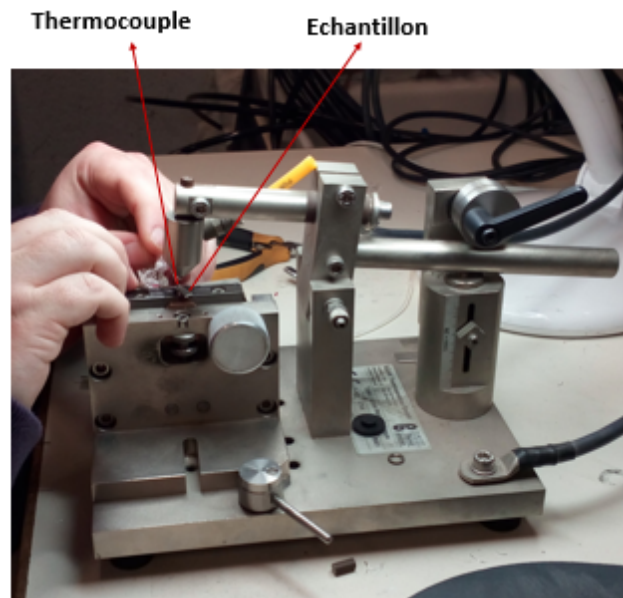
7.6 Dilatométrie

La dilatométrie est un test permettant de mesurer la dilatation linéaire d'un échantillon en fonction de la température. Elle permet entre autres de mesurer les températures de transformation de phase entraînant un changement de dimensions de l'échantillon. Ces tests furent appliqués aux alliages Fe-Mn afin d'analyser leur

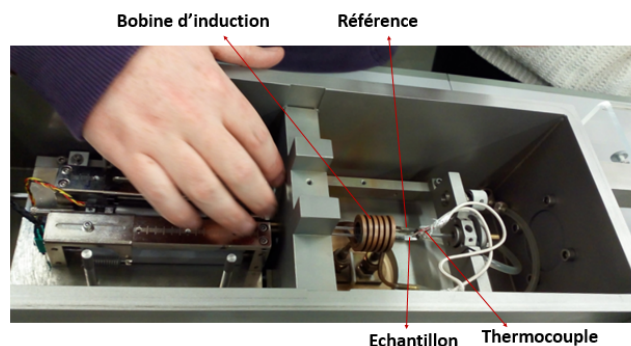
⁸Une nanoindentation en contrôle de force à 1 μN fut également réalisée dans une zone similaire à une zone précédemment indentée en contrôle de profondeur d'indentation, et les résultats furent comparés. Les résultats du contrôle en profondeur furent moyennés entre 0.8 et 1.2 μN pour tenir compte des mêmes effets de surface. Les résultats sont identiques, montrant que ces deux types de contrôles sont équivalents.

températures de transformations martensitiques et ferritiques.

Le dilatomètre utilisé se nomme Bahr 805 A/D et se trouve au Centre de Recherches Métallurgiques (CRM) Group à Liège. La dimension des échantillons a été présentée à la Figure 35(b) dans la section 6.4. Un thermocouple fut soudé sur ces plaquettes par soudage par point (voir Figure 49(a)) afin de mesurer précisément la température de l'échantillon. Ensuite, l'échantillon fut placé dans le dilatomètre (voir Figure 49(b)). La placement de l'échantillon est montré à la Figure 49(b). Une fois placé, celui-ci est glissé dans la bobine d'induction pour pouvoir contrôler précisément l'augmentation de température de l'échantillon.



(a)



(b)

FIGURE 49 : (a) Soudure par point de l'échantillon avec le thermocouple (b) Dilatomètre *Nom*. L'échantillon soudé au thermocouple est placé longitudinalement, et son allongement est mesuré en parallèle d'une référence. Le tout est placé dans une bobine d'induction pour contrôler la chauffe et le refroidissement de l'échantillon.

Les échantillons ont été chauffé à une vitesse de 10°C/s jusqu'à 900°C pour Fe-2Mn et Fe-4.5Mn et jusqu'à 800°C pour Fe-12Mn, ils ont été maintenus à cette température durant 1 min et ont été refroidis à une vitesse de -1°C/s . Parfois, du gaz peut être utilisé pour tremper rapidement l'échantillon mais ce ne fut pas nécessaire dans notre cas car les transformations austénitiques et ferritiques sont activées lors d'un refroidissement lent, et l'entièreté du traitement thermique se déroula sous vide. La température de maintien varie en fonction des compositions et a été choisie par rapport au diagramme de phase.

7.7 Tests de traction

Des tests de traction ont été effectués sur les alliages Fe-Mn pour caractériser leurs propriétés mécaniques. La machine de traction utilisée est une machine Zwick-Roell et est représentée à la Figure 50. La dimension des échantillons a été présentée à la Figure 35(a) dans la section 6.4.

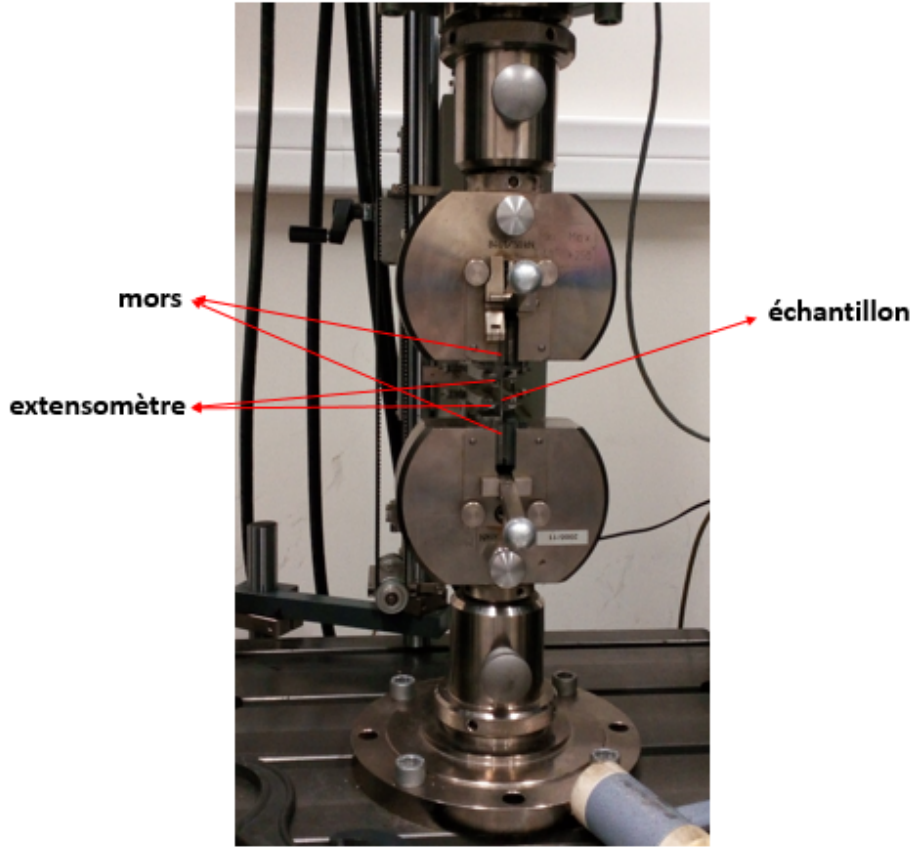


FIGURE 50 : Machine de traction Zwick-Roell

Une pré-charge de 5 N fut appliquée avant le commencement du test de traction. La vitesse de chargement fut de 1 mm/min, et une mesure fut enregistrée tous les 1 μm d'allongement des échantillons.

Les courbes de contrainte/déformation vraies ($\sigma_{\text{vraies}}, \epsilon_{\text{vraies}}$) ont été calculées à partir des courbes contrainte/déformation ingénieurs (σ_e, ϵ_e) par les formules suivantes :

$$\epsilon_{\text{vraies}} = \ln(\epsilon_e + 1)$$

$$\sigma_{\text{vraies}} = \sigma_e \cdot (\epsilon_e + 1)$$

Ces formules ne sont valables qu'avant l'entrée en striction du matériau, et les valeurs mesurées après striction ne sont donc pas prises en compte.

Trois échantillons furent testés pour chaque composition. Les propriétés calculées à partir des mesures sont : le module de Young E ; la limite d'élasticité σ_y ; la résistance en traction σ_u ; l'allongement à entrée en striction A_u et le coefficient de striction A_s .

Le module de Young a été calculé comme la pente de la partie linéaire de la courbe contrainte/déformation vraie, à partir d'une déformation de 0.05%.

La limite d'élasticité a été calculée comme la contrainte vraie associée à 0.2% de déformation plastique, donnée comme l'intersection entre la courbe de contrainte/déformation vraie et la droite $y = E \cdot 0.2\%$.

Le début de la striction est considéré comme le point de la courbe contrainte/déformation ingénieure correspondant à la contrainte maximum atteint. Ce point est illustré par le point b à la Figure 51. La déformation en début de striction a été calculée comme la déformation vraie atteinte en ce point, et la résistance en traction comme la contrainte vraie atteinte en ce point (b' sur la Figure 51).

Enfin, le coefficient de striction fut calculé à partir de l'aire initiale des échantillons A_0 et de leur aire de rupture A_f , par la formule suivante :

$$A_s = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100 \quad [\%]$$

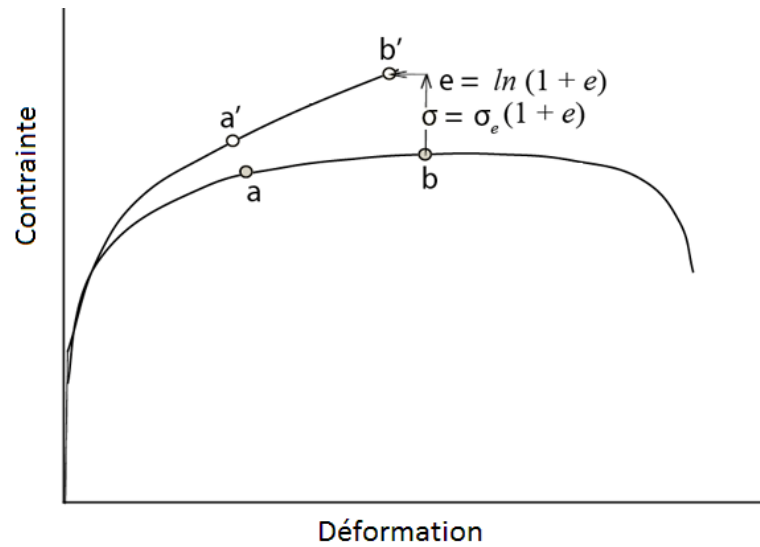


FIGURE 51 : Comparaison des courbes contrainte/déformation ingénieure (points a et b) et vraie (points a' et b'). Le point b délimite l'entrée en striction du matériau, et correspond au point b' de la courbe contrainte/déformation vraie. Ce point est utilisé pour calculer la déformation en début de striction et la résistance en traction.

Les propriétés calculées furent moyennées sur 3 courbes pour le Fe-2Mn, sur 2 courbes pour le Fe-4.5Mn et sur 1 courbe pour le Fe-12Mn. En effet, les moyennes ne furent réalisées que sur les résultats considérés comme valables, c'est-à-dire les résultats qui semblent reproductibles d'un échantillon à un autre de même composition, et dont la rupture a eu lieu entre les mors. Il faut également noter que l'échantillon Fe-12Mn avait subi un léger plissement lors de son recuit et avait été redressé, ajoutant des contraintes internes au matériau ayant pu fausser les résultats.

7.8 Spectroscopie par torche plasma - ICP

La spectroscopie par torche plasma, ou ICP, est une méthode physique d'analyse chimique permettant d'estimer la composition d'un matériau, en dosant tous les éléments quasiment simultanément. L'appareil utilisé est un ICP Optical Emission Spectrometer, Varian 720-ES. Cette analyse fut réalisée sur tous les matériaux de base afin de détecter les traces, et sur chaque alliage coulé pour déterminer leur composition exacte. Elle fut également utilisée pour estimer les pertes en zinc lors de la mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn.

L'amplitude d'erreur due à la préparation des échantillons d'analyse et à l'analyse elle-même est de 3% maximum relatif.

Septième partie

Résultats

8 Multiplet de diffusion

Un multiplet de diffusion entre du Fe Armco, un alliage Fe-28Mn et du Zn pur a été réalisé, comme expliqué dans la section 6.3. En effet, peu d'informations sur ce système sont disponibles dans la littérature et l'utilisation d'un multiplet de diffusion permet réaliser beaucoup d'observations à l'aide d'un échantillon unique.

Trois zones ont été préférentiellement analysées : la zone binaire à l'interface entre le fer et le zinc ; la zone binaire entre le zinc et Fe-20Mn⁹ ; et la zone ternaire entre le zinc, le fer et Fe-28Mn. Ces zones ont été mises en évidence dans le multiplet à la Figure 52.

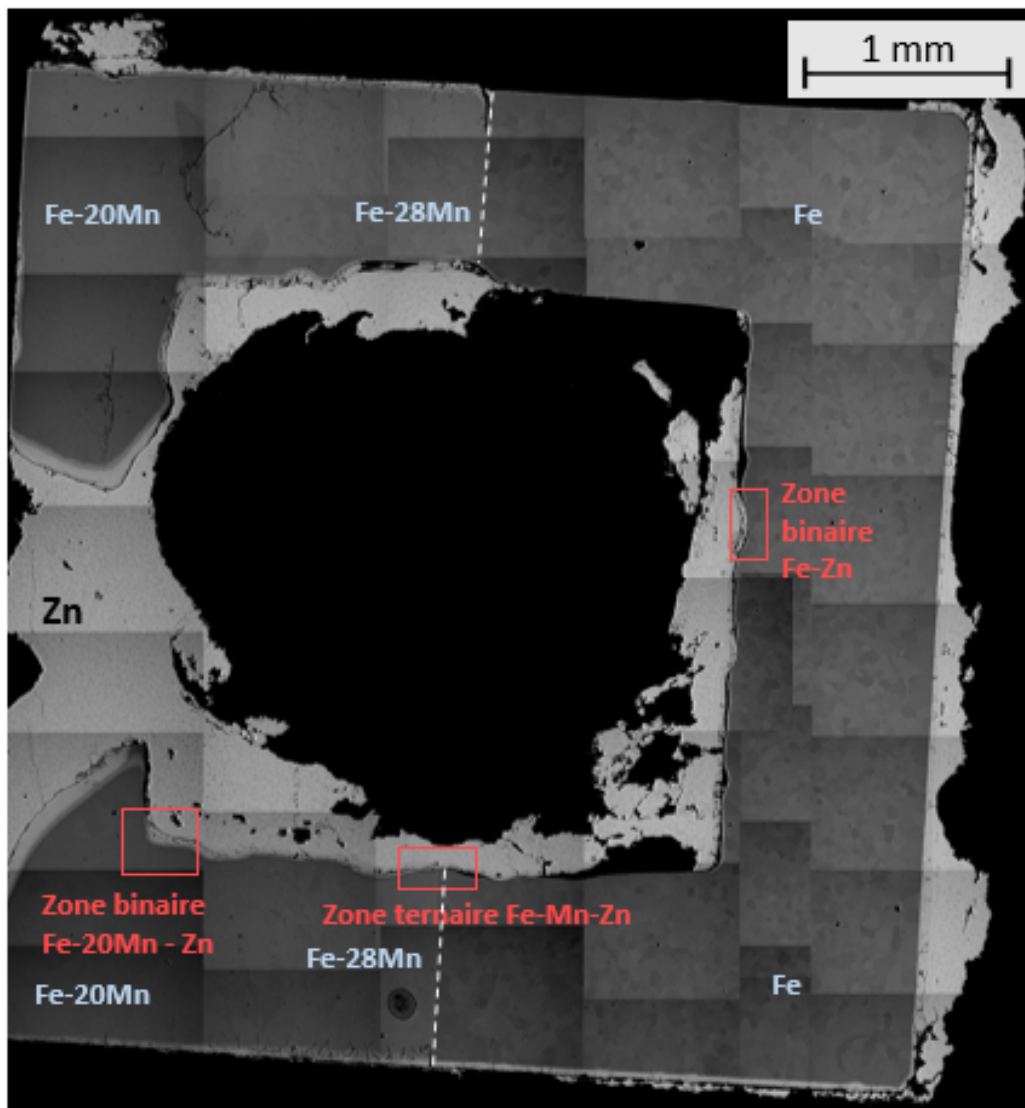


FIGURE 52 : Représentation du multiplet de diffusion par succession d'images SEM, prises avec le détecteur SE2. Le multiplet est un assemblage de trois matériaux : Fe, Fe-28Mn et Zn. Les parties de Fe et de Fe-28Mn sont séparées par une ligne pointillée sur l'image. Le zinc constitue la zone plus claire au centre du multiplet, et sur ses bords. Les trois zones analysées sont encadrées en rouge : la zone binaire Fe-Zn, la zone binaire Fe-20Mn - Zn et la zone ternaire Fe-Mn-Zn.

Dans un premier temps, les différentes phases formées sont présentées dans chacune des trois zones observées. Ensuite, les microstructures et compositions du multiplet pour chacune de ces phases sont analysées, et

⁹La concentration en manganèse de l'alliage Fe-28Mn diminue en s'éloignant du point ternaire, et est descendue à Fe-20Mn dans la zone binaire étudiée.

une ébauche du diagramme ternaire résultant de cette étude est dessinée. Enfin, les propriétés mécaniques de chacune des phases sont estimées.

8.1 Phases formées

Une attention plus particulière a été prêtée à la diffusion du zinc dans le fer et le fer-manganèse, par rapport à la zone de diffusion du fer et du manganèse dans le zinc. En effet, cette étude se concentre essentiellement sur l'influence de l'ajout de zinc dans un alliage Fe-Mn pour l'application d'implants bio-résorbables. Les phases formées dans la partie Zn du multiplet n'ont donc pas été investiguées en détail.

Trois phases sont formées dans le multiplet, en-dehors de la partie Zn : une phase cubique centrée (CC), une phase cubique face centrée (CFC) et une phase hexagonale compacte (HC).

La formation de ces phases dans les différentes zones étudiées est décrite ci-dessous. Pour toutes les images provenant d'une analyse EBSD, la couleur des grains est relative à leur orientation et se rapporte à la figure de pôle inverse donnée à la Figure 53. Cette figure de pôle inverse se rapporte toujours à la direction x de l'échantillon, qui est une des directions du plan de l'échantillon, sauf si précisé autrement.

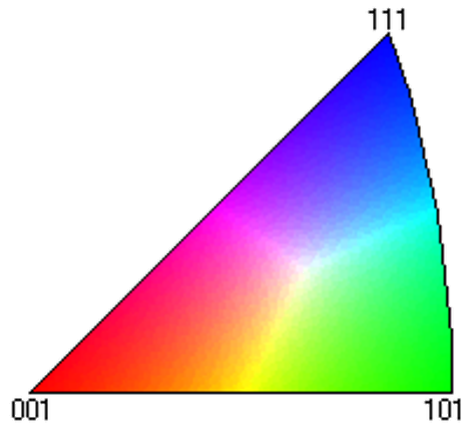


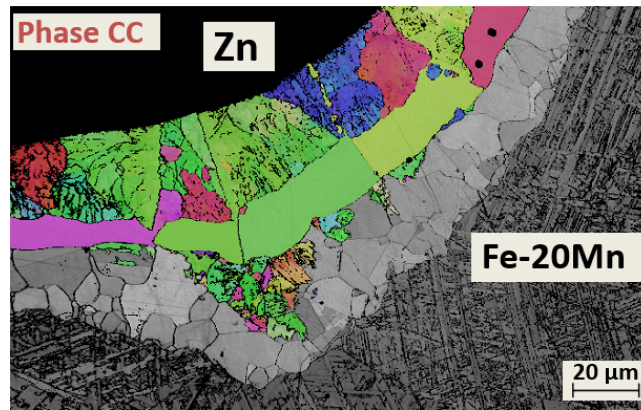
FIGURE 53 : Figure de pôle inverse relative à la direction x, dans le plan de l'échantillon. Les couleurs des grains dans les images EBSD donnent leur orientation par rapport à cette légende.

8.1.1 Zone binaire Fe - Zn :

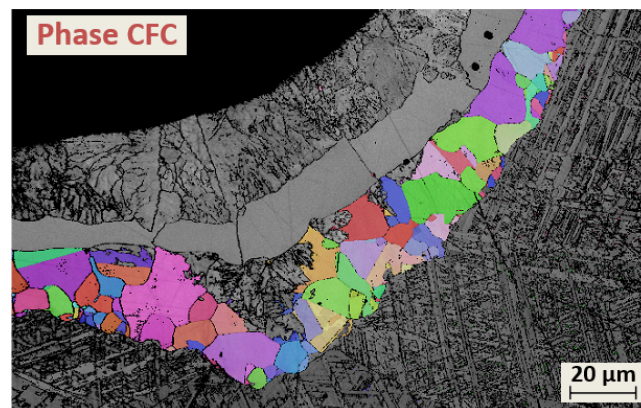
Cette zone n'a pas été spécifiquement investiguée à l'EBSD, car les zones d'intérêt sont les zones contenant les trois éléments Fe, Mn, Zn. L'analyse de la zone ternaire montra que seule la phase CC a été stabilisée à la jonction entre Fe et Zn.

8.1.2 Zone binaire Fe-20Mn - Zn :

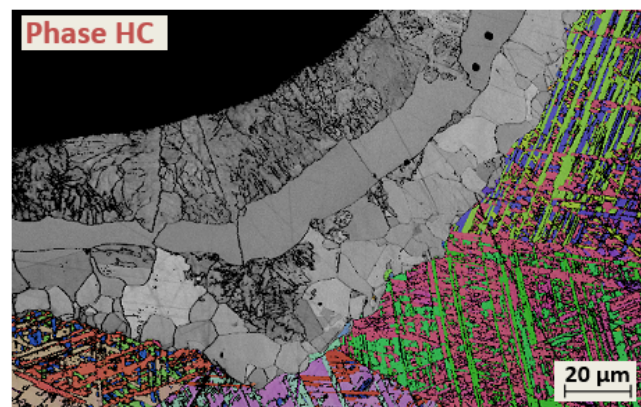
Les trois phases CC, CFC et HC sont formées, voir Figures 54(a), (b) et (c). La première zone de diffusion du zinc dans l'alliage stabilise la phase CC, visible à la Figure 54(a). Cette phase CC forme deux microstructures différentes, comme ce sera développé dans la section suivante. La deuxième zone de diffusion du zinc dans l'alliage stabilise la phase CFC, en bordure de la phase CC, voir Figure 54(b). Enfin, l'alliage Fe-20Mn forme une phase HC, mise en évidence dans la Figure 54(c). La phase HC formée montre l'alternance de plusieurs orientations différentes, entre ses grains et des "lignes" formées dans ceux-ci (voir Figure 54(c)).



(a)



(b)



(c)

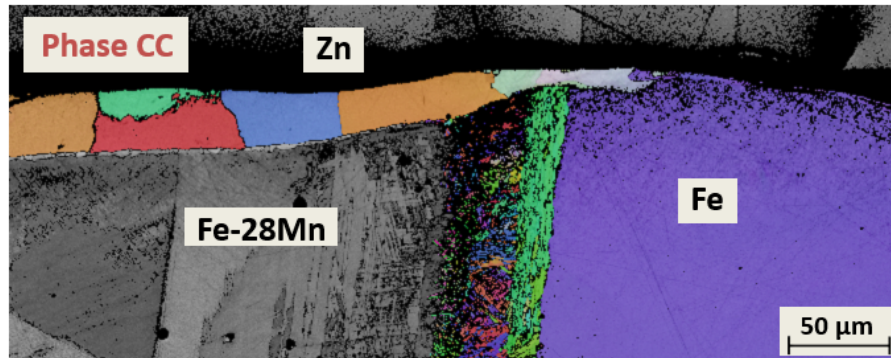
FIGURE 54 : Observation des phases formées après un traitement de diffusion de 24 h à 700°, dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn du multiplet. La diffusion du zinc dans l'alliage Fe-20Mn forme successivement les phases (a) CC, (b) CFC et (c) HC.

8.1.3 Zone ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn :

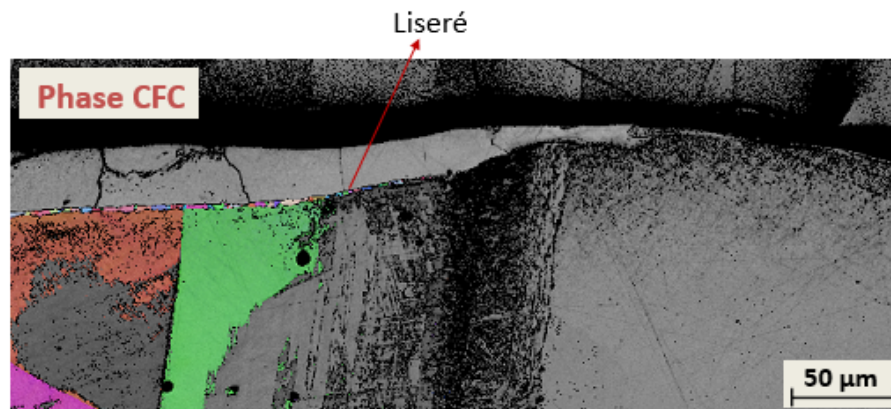
Les phases formées peuvent être observées aux Figures 55(a), (b) et (c). L'intersection entre la partie Fe et Zn ne forme que la phase CC, et l'intersection entre la partie Fe-28Mn et Zn forme la succession de trois zones, comme dans la partie binaire Fe-20Mn - Zn : une première zone de diffusion CC, une seconde zone de diffusion formant un liseré CFC, et l'alliage Fe-28Mn. Cependant, la microstructure de ces phases et leur épaisseur varient des phases formées dans la zone binaire, comme discuté dans la section suivante.

De plus, contrairement à la zone binaire Fe-20Mn - Zn, la phase Fe-28Mn n'est qu'en partie transformée en phase HC : une partie des grains a stabilisé la phase CFC.

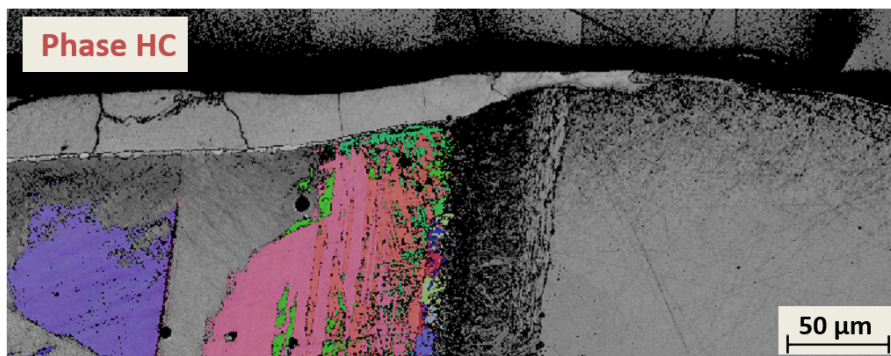
La zone de diffusion du Zn dans l'alliage (zones CC et liseré CFC à la Figure 55) se réduit au fur et à mesure qu'elle se rapproche de la zone de Fe pur.



(a)



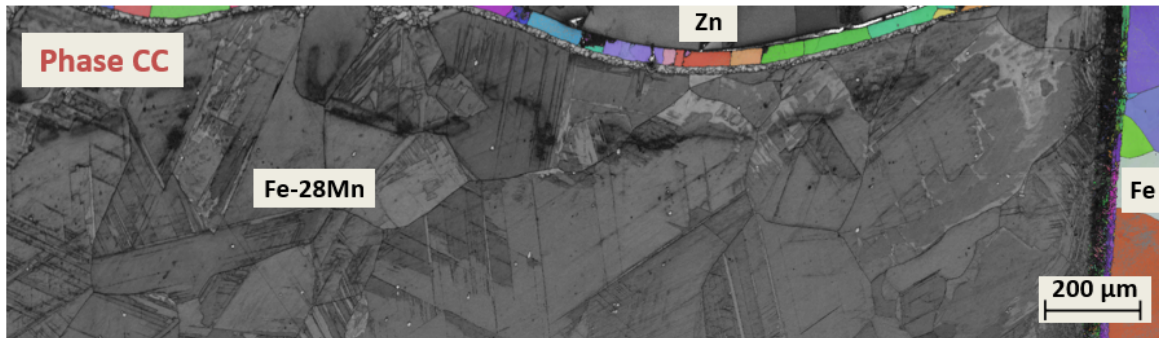
(b)



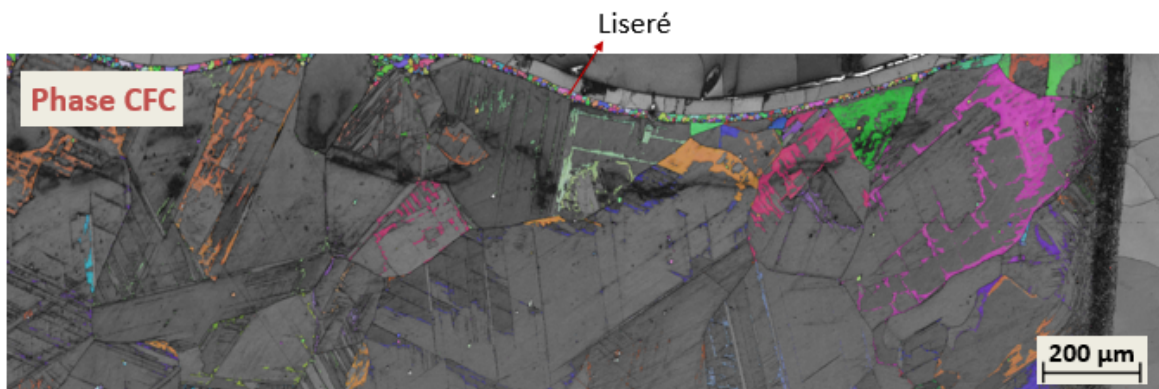
(c)

FIGURE 55 : Observation des phases formées après un traitement de diffusion de 24 h à 700°, dans la zone ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn du multiplet. La diffusion du zinc dans l'alliage Fe-28Mn forme successivement les phases (a) CC, (b) CFC et (c) HC.

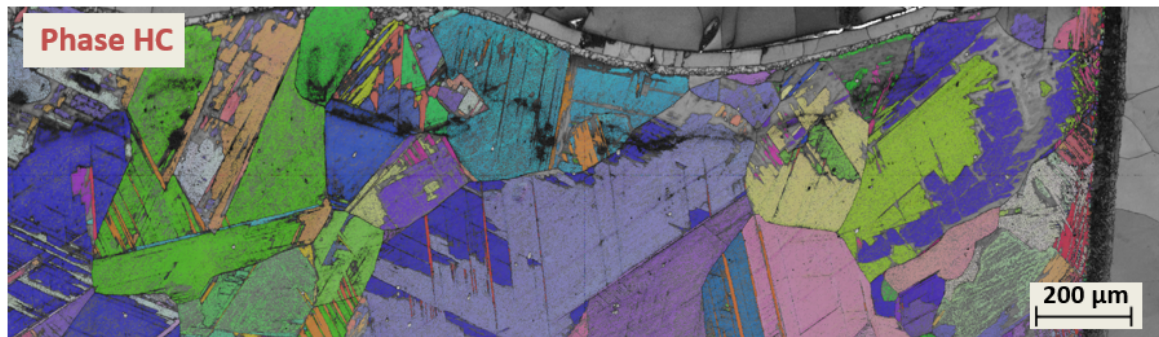
La répartition des grains de Fe-28Mn entre les phases CFC et HC peut être observée de manière globale aux Figures 56(a), (b) et (c). La phase CFC est stabilisée en plus grande proportion dans ces grains près du liseré CFC (seconde zone de diffusion de Zn).



(a)



(b)



(c)

FIGURE 56 : Observation des phases formées après un traitement de diffusion de 24 h à 700°, dans la zone ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn du multiplet. La diffusion du zinc dans l'alliage Fe-28Mn forme successivement les phases (a) CC, (b) CFC et (c) HC.

Un agrandissement du point ternaire est réalisé aux Figures 57(a), (b) et (c). Celui-ci permet de mieux distinguer la fin du liseré CFC. Avant de disparaître au contact des microstructures CC formées entre la zone de Fe et de Fe-28Mn, le liseré stabilise la phase CC plutôt que la phase CFC. Les microstructures CC formées entre la zone Fe et Fe-28Mn et leur composition associée seront discutées dans les sections suivantes.

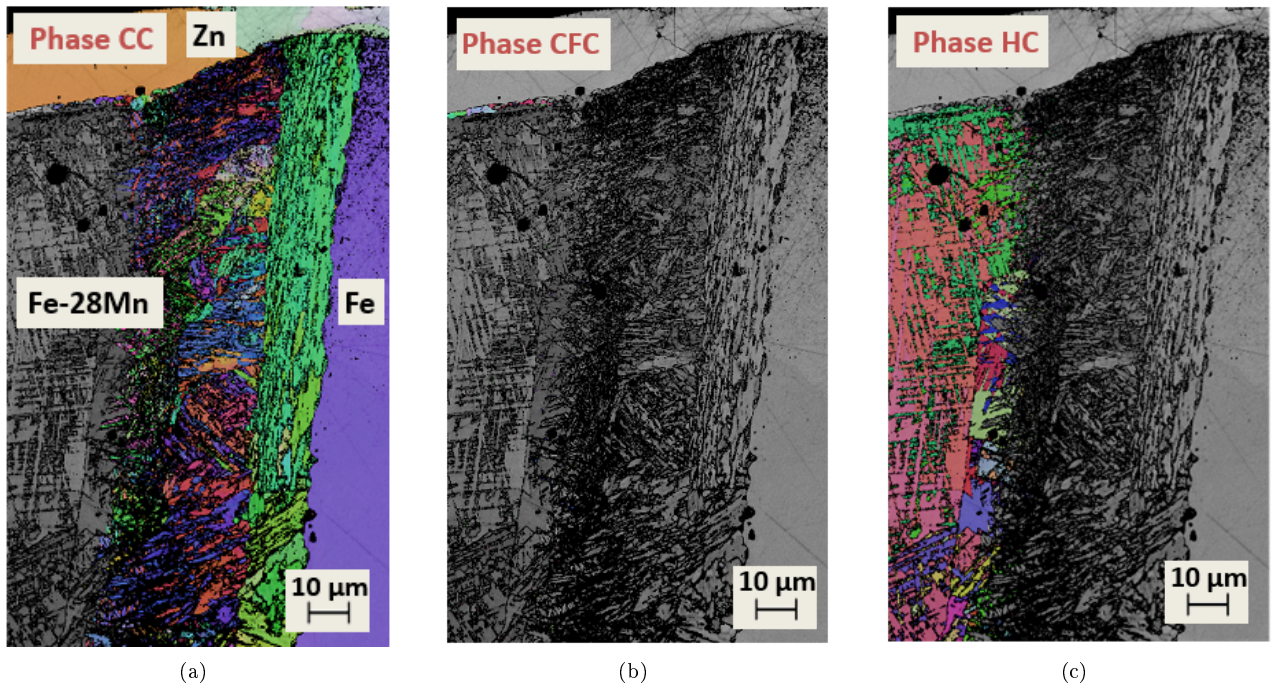


FIGURE 57 : Image EBSD des trois microstructures formées par la diffusion entre Fe et Fe-28Mn. (a) Phase CC (b) Phase CFC (c) Phase HC.

8.2 Microstructures formées et compositions associées

On s'intéresse à présent aux microstructures formées et aux variations de compositions associées à chacune de ces phases, dans les trois zones analysées du multiplet.

Comme cela a été mentionné précédemment, cette étude se focalise sur la diffusion du zinc dans un alliage Fe-Mn, et les zones de diffusion du Zn dans Fe et Fe-Mn ont été étudiées plus en profondeur. Leur microstructure a été analysée au SEM avec le détecteur AsB pour obtenir un contraste majoritairement chimique et d'orientation cristalline. Le détecteur SE2 a également été utilisé pour obtenir un contraste majoritairement topographique.

8.2.1 Analyse de la composition des zones de diffusion

Plusieurs zones du multiplet ont été investiguées pour mesurer la variation de la composition du multiplet avec la diffusion de ses éléments. Tout d'abord, les zones binaires Fe - Zn et Fe-20Mn - Zn ont été étudiées. Ensuite, la zone ternaire a été divisée en trois parties : d'une part une partie binaire entre Fe-28Mn et Zn ; d'autre part une partie binaire entre Fe - Fe-28Mn et enfin, le point ternaire définit comme la zone où les compositions en Mn et Zn varient simultanément.

8.2.1.A Zone binaire Fe - Zn La diffusion du zinc dans le fer donne lieu à 3 zones de diffusion distinctes, indiquées à la Figure 58(a). Un profil EDX a également été réalisé à la Figure 58(b) et les différentes zones y sont distinguées.

La zone la plus riche en Zn est subdivisée en deux parties : une zone de Zn pur, plus foncée sur la Figure 58(a), et une zone alliée de composition moyenne Fe-93Zn plus claire, Diff 1-b FeZn. En se rapprochant de la zone Fe, cette partie alliée devient de plus en plus présente.

Une seconde zone de diffusion du fer dans le zinc se forme, Diff 2-b FeZn. Celle-ci a une épaisseur moyenne de 85 μm . La composition de cette zone n'est pas constante, et varie entre Fe-75Zn et Fe-70Zn le long du profil de diffusion, comme on peut le voir sur le profil à la Figure 58(b).

La diffusion du zinc dans le fer donne lieu à une troisième zone de diffusion, Diff 3-b FeZn, d'environ 7 μm . La petite épaisseur de cette couche entraîne un fort gradient de composition à la Figure 58(b). On estime la composition de cette zone entre Fe-25Zn et Fe-35Zn. Cette zone contient des particules plus riches en Zn, comme ce sera développé dans le paragraphe 8.2.1.C.

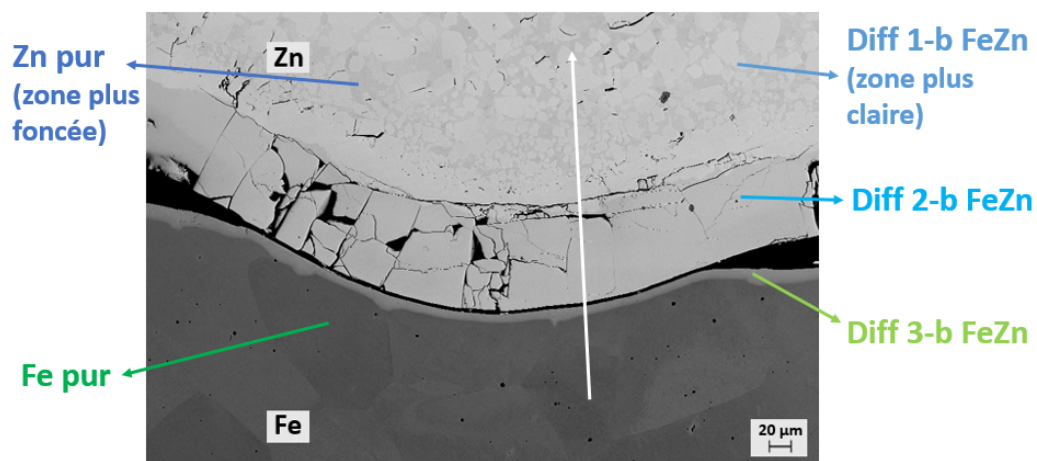
8.2.1.B Zone binaire Fe-20Mn - Zn 4 zones de diffusion peuvent être distinguées dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn, voir Figure 59(a). La diffusion du Fe-20Mn dans Zn a produit deux zones de diffusion, Diff 1-b FeMnZn et Diff 2-b FeMnZn. La diffusion du Zn dans Fe-20Mn a également formé une phase de diffusion CC (voir Figure 54(a)), Diff 3-b FeMnZn, et une zone de diffusion CFC (voir Figure 54(b)), Diff 4-b FeMnZn. La variation de composition dans ces zones est montrée à la Figure 59(b).

La zone riche en Zn est semblable à celle observée dans la zone binaire Fe-Zn car Mn n'a pas diffusé jusque dans cette zone. Elle se subdivise en une zone de Zn pur et la zone Diff 1-b FeMnZn, de composition moyenne Fe-93Zn.

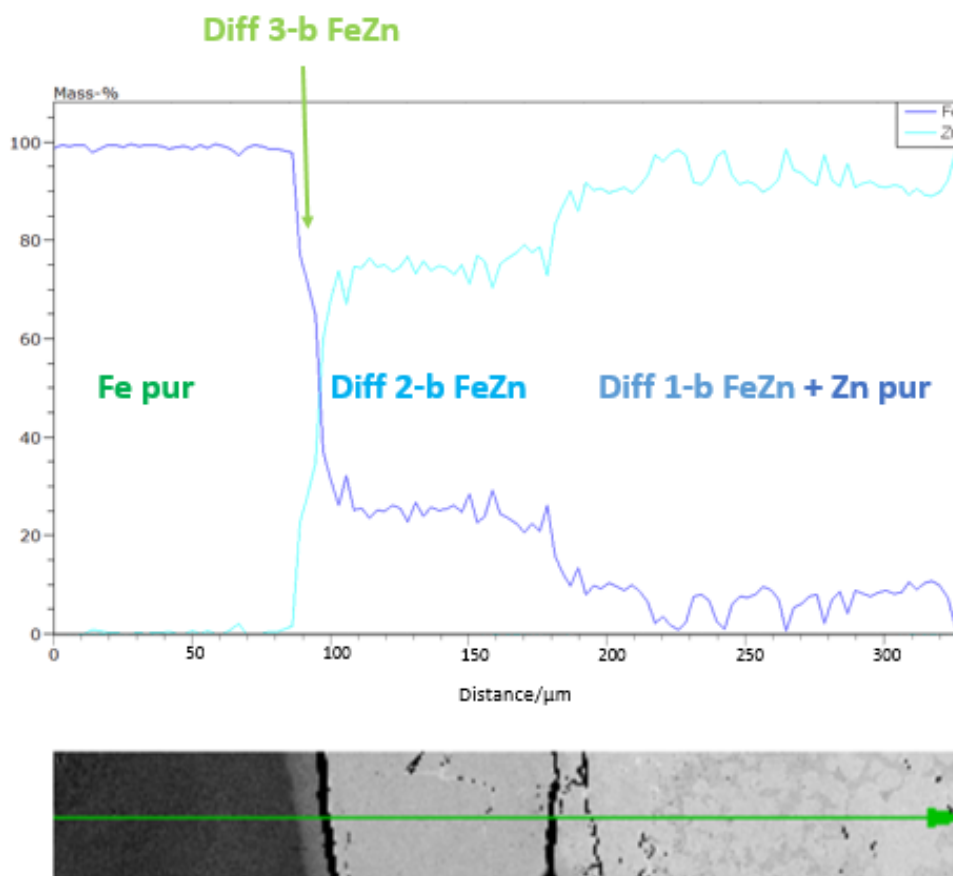
La zone Diff 2-b FeMnZn est formée par la diffusion de l'alliage Fe-20Mn dans Zn. Celle-ci a une épaisseur pouvant atteindre 140 μm . Cette épaisseur varie fortement en fonction de sa position dans le multiplet, comme on peut le voir à la Figure 52. Sa composition varie entre Fe-78Zn et Fe-4Mn-64Zn, voir Figure 59(b). De nombreuses fissures sont observées dans cette zone.

La zone Diff 3-b FeMnZn résulte de la diffusion du Zn dans Fe-20Mn et se forme sur une distance comprise entre 25 μm et 50 μm . Elle stabilise la phase CC (voir Figure 54(a) dans la section 8.1). La composition de cette zone varie entre Fe-35Zn-5Mn et Fe-29Zn-7Mn, voir Figure 59(b). Des pics de composition hors de cette gamme tels que Fe-45Zn-6Mn sont atteints. Ceux-ci ne sont pas dus au bruit de la mesure mais à la présence de petites particules riches en Zn dans cette zone, comme ce sera prouvé à la Figure 63 dans le paragraphe **Zone ternaire**.

Une quatrième zone de diffusion se forme avant que la composition en zinc ne descende jusque zéro, Diff 4-b FeMnZn, sur environ 20 μm d'épaisseur. Elle stabilise la phase CFC (voir Figure 54(a) dans la section 8.1). La composition de cette zone commence à environ Fe-12Mn-18Zn et diminue graduellement jusqu'à la fin de la diffusion du zinc dans l'alliage, à une composition de Fe-20Mn.



(a)



(b)

FIGURE 58 : Zones de diffusion dans la zone binaire Fe-Zn. (a) Image SEM réalisée avec le détecteur AsB. 3 zones de diffusion sont distinguées, Diff1, Diff2 et Diff3-b FeZn (pour zone binaire Fe-Zn). La flèche blanche indique la coupe réalisée pour le profil de composition (b) Profil de composition réalisé par analyse EDX.

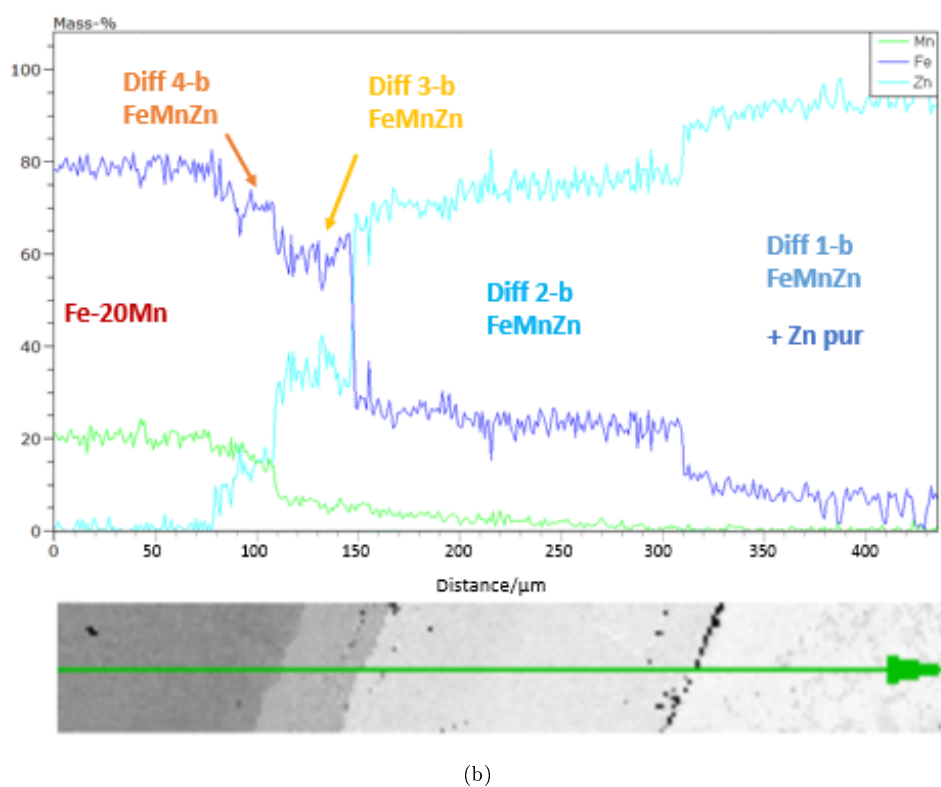
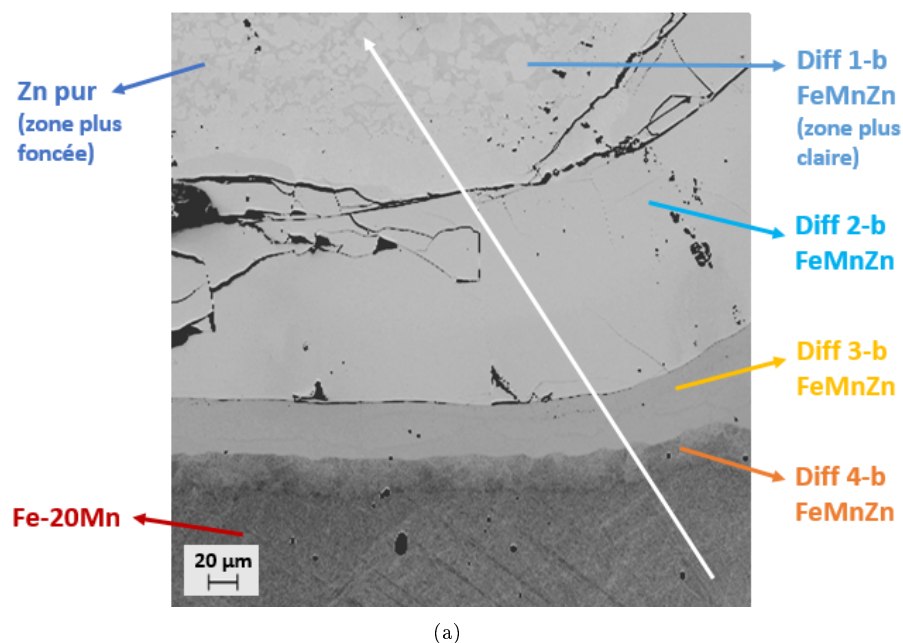


FIGURE 59 : Zones de diffusion dans la zone binaire Fe₂₀Mn-Zn. (a) Image SEM réalisée avec le détecteur AsB. 4 zones de diffusion sont distinguées. La flèche blanche indique la coupe réalisée pour le profil de composition (b) Profil de composition réalisé par analyse EDX.

8.2.1.C Zone ternaire La zone ternaire comporte trois parties intéressantes, mises en évidence à la Figure 60. Deux parties binaires sont formées, Fe-28Mn - Zn et Fe - Fe-28Mn, indiquées par des flèches. Le point ternaire, indiqué par un cercle, est la zone de variation simultanée de la composition en Mn et Zn. Cette figure montre également la présence de fissures dans la zone Diff 3-t.

L'inter-diffusion de ces éléments est montrée dans une hypermap réalisée par analyse EDX à la Figure 61, avec une image de la microstructure associée réalisée par SEM-SE2. Les points rouges observés à la Figure 61(a) correspondent à des inclusions d'oxyde de manganèse.

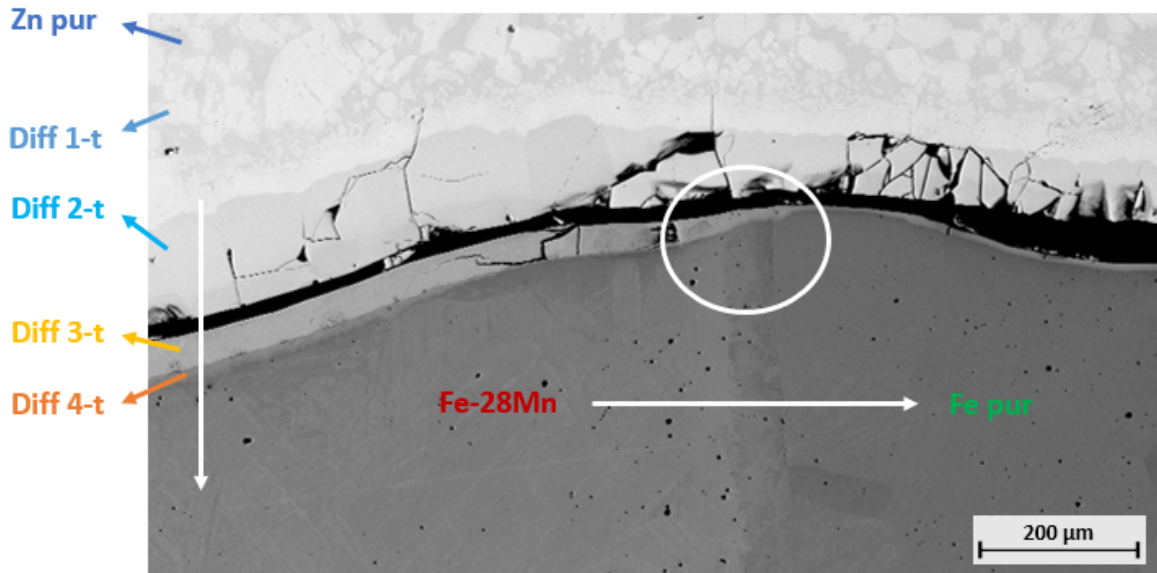


FIGURE 60 : Image SEM-AsB de la microstructure de la zone ternaire. Deux parties binaires sont démarquées par des flèches : Fe-28Mn - Zn, avec ses différentes zones de diffusion, et Fe - Fe-28Mn. Le point ternaire est indiqué par un cercle.

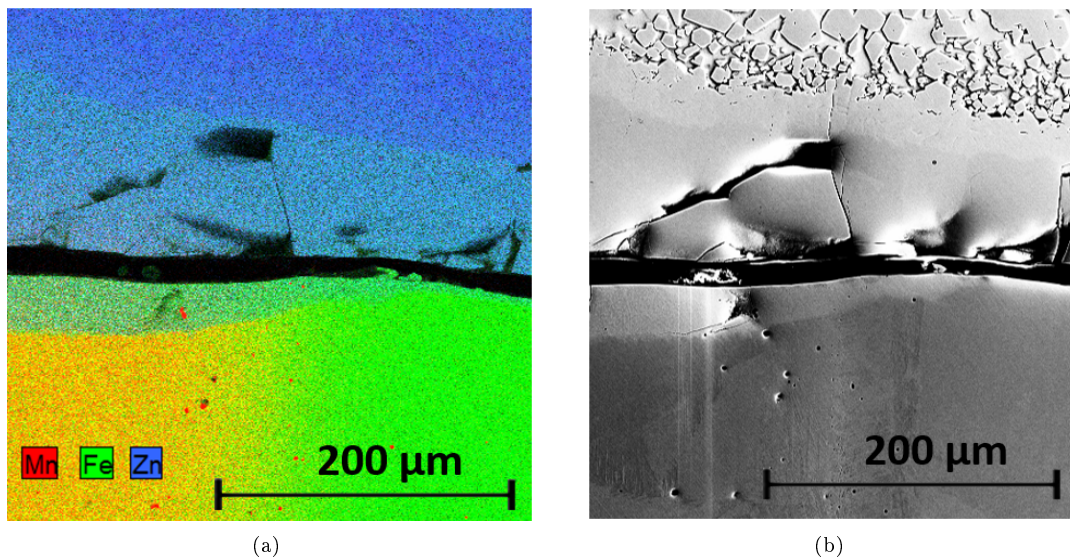


FIGURE 61 : Inter-diffusion du Fe, Mn, Zn dans la zone ternaire. (a) Hypermap des éléments réalisée par analyse EDX : les couleurs associées au Fe, Mn et Zn sont respectivement vert, rouge et bleu. (b) Image de la microstructure de la zone ternaire réalisée par SEM-SE2.

8.2.1.C (a) Partie binaire Fe-28Mn - Zn (dans la zone ternaire) La diffusion entre Zn et Fe-28Mn présente le même nombre de zones de diffusion que la zone binaire Fe-20Mn - Zn. Cependant, la taille de certaines zones de diffusion, leur composition et leur microstructure sont modifiées, comme expliqué dans la partie 8.2.2. La Figure 62 montre la variation de composition en Fe, Mn et Zn lors d'un profil EDX entre la zone Zn et la zone Fe-28Mn. Les différentes zones de diffusion y sont indiquées.

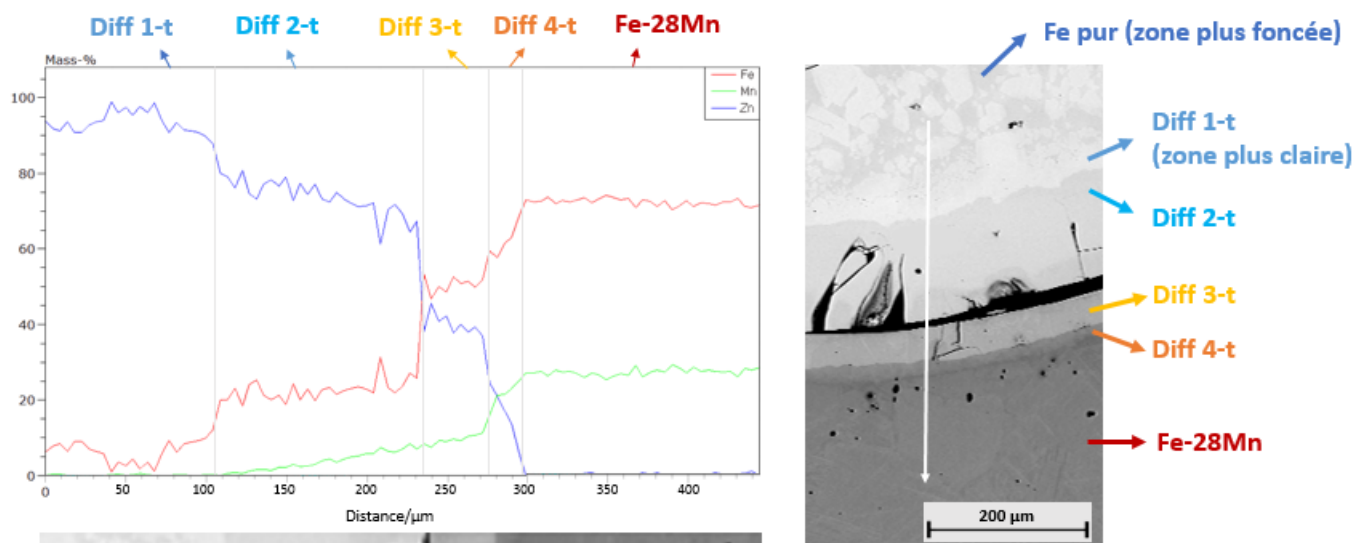


FIGURE 62 : Variation de la composition en Fe, Mn et Zn entre les zones Zn et Fe-28Mn. Les lignes verticales marquent les frontières de composition des différentes zones de diffusion présentées à la Figure 60.

La zone Diff 1-t est identique à celle des zones binaires (zones Diff 1-b FeZn et Diff 1-b Fe-20Mn - Zn), étant donné que Mn ne diffuse pas dans cette zone. La composition moyenne des grains alliés est de Fe-93Zn.

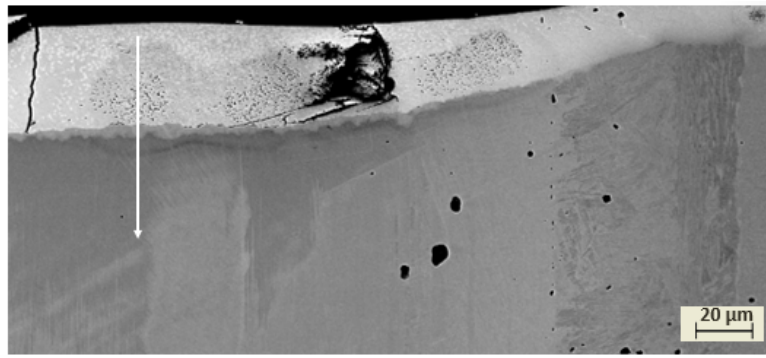
La zone Diff 2-t est semblable à celle de la zone binaire Fe-20Mn-Zn, sauf que la quantité de manganèse ayant pénétré dans cette zone est plus élevée. La composition de cette zone commence à Fe-80Zn et diminue graduellement jusqu'à Fe-7Mn-65Zn. Elle se forme sur une épaisseur d'environ 120 μm .

La zone Diff 3-t est la zone de diffusion du Zn dans Fe-28Mn stabilisant la phase CC. Elle se forme sur une distance d'environ 35 μm . La composition de cette zone de diffusion varie entre Fe-7Mn-38Zn et Fe-10Mn-34Zn. Cependant, des pics de plus haute concentration en Zn sont atteints, tels que Fe-9Mn-50Zn. De plus grands temps d'acquisition furent effectués lors de l'analyse EDX, et les mêmes pics sont obtenus, voir Figure 63. Le bruit de la mesure n'est donc pas responsable de ces pics, ceux-ci sont dus à la présence de particules plus riches en Zn.

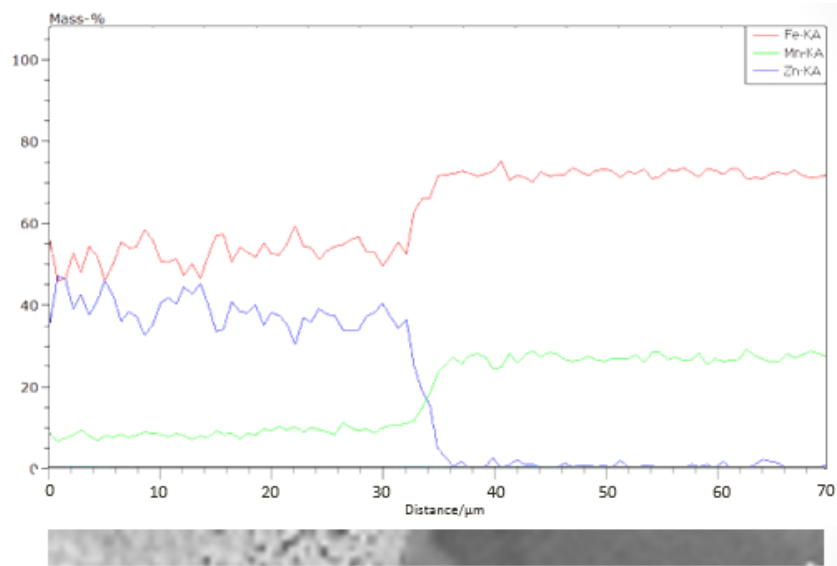
Ces particules sont d'une taille inférieure au μm et leur composition exacte n'a donc pas pu être mesurée par analyse EDX. Cependant, cette analyse fut tout de même réalisée afin d'obtenir une idée des éléments présents dans ces particules, par rapport à ceux présents dans la matrice. Trois types de particules sont formées et sont montrées à la Figure 64(a) : des particules plus claires dans la zone 1, des particules plus foncées dans la zone 2, et des particules non métalliques dans la zone 3. Les raies L provenant de l'analyse EDX des particules foncées, des particules non-métalliques et de la matrice sont montrées à la Figure 65. Les particules non métalliques, représentées par les raies noires, sont des particules oxydées.

La différence de concentration en Fe et Zn dans les particules claires et foncées des zones 1 et 2 par rapport à la matrice est indiquée à la Figure 64(b). Les compositions ont été moyennées sur un minimum de 9 points et l'écart-type standard est indiqué. On observe que les particules foncées et les particules claires sont toutes les deux plus riches en Zn que la matrice, pour une composition en Mn constante.

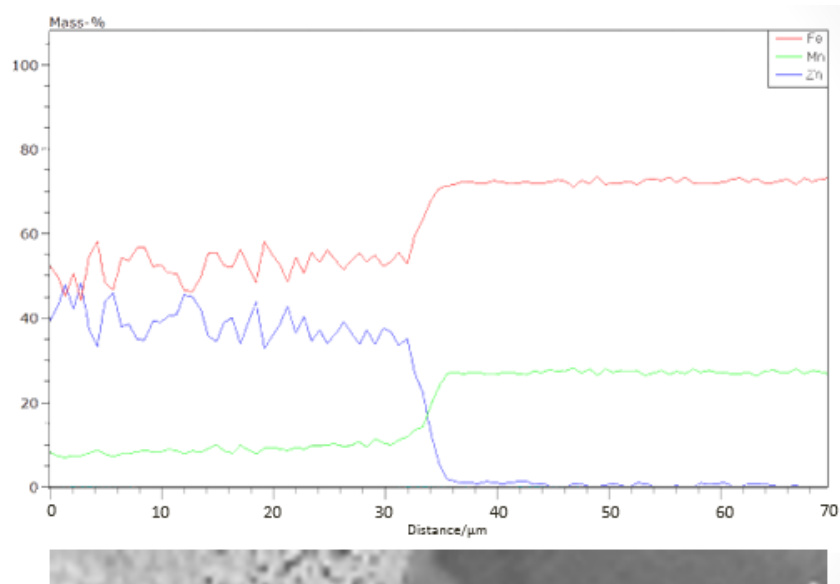
La zone Diff 4-t forme un liseré de phase CFC, tout comme la zone Diff 4-b Fe-20Mn - Zn. Cependant, la taille de ce liseré est fortement réduite par rapport à celle de la zone binaire Fe-20Mn - Zn : l'épaisseur de cette zone varie entre 2 et 4 μm près du point ternaire (le liseré est visible en-dessous de la zone Diff 3-t à la Figure 64(a)), et monte jusqu'à environ 20 μm en s'éloignant du point ternaire. Cette augmentation est visible à la Figure 60.



(a)

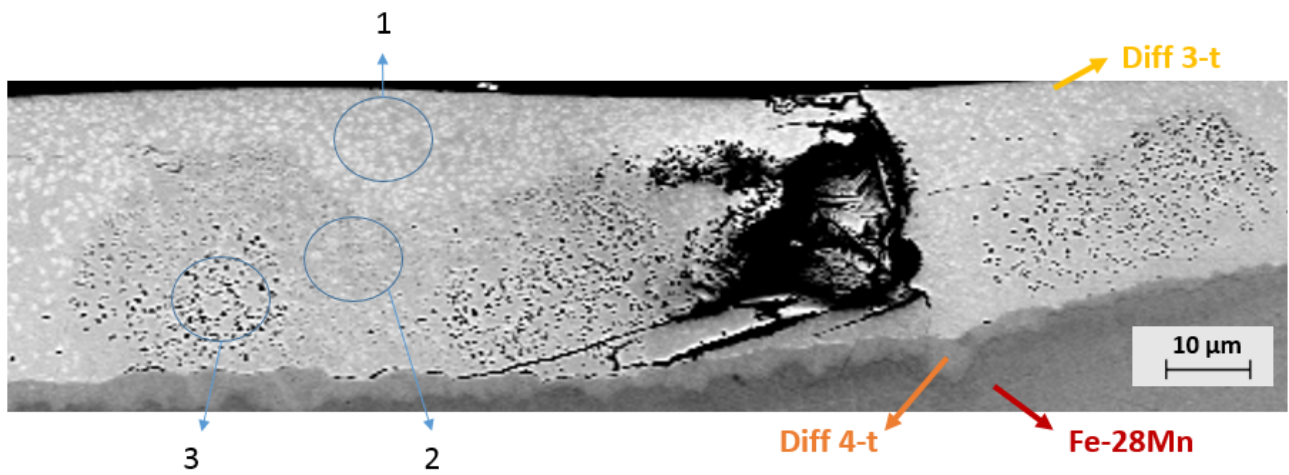


(b)

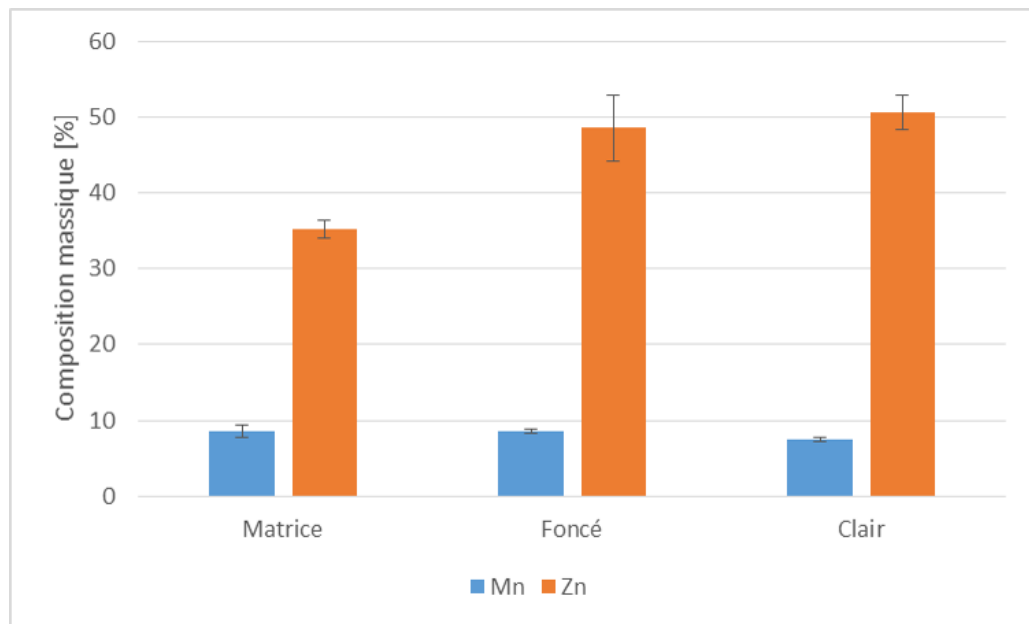


(c)

FIGURE 63 : Profils de concentration en Fe, Mn et Zn lors d'une coupe à travers la zone ternaire. Des pics de concentration sont observés dans la zone Diff 3-t. Un plus long temps d'acquisition lors de l'analyse EDX n'amoin-drit pas ces pics, prouvant que ceux-ci ne sont pas dus au bruit de l'analyse (a) Image SEM-AsB montrant la coupe EDX effectuée (b) Temps d'acquisition : 1 min (c) Temps d'acquisition : 5 min.



(a)



(b)

FIGURE 64 : Formation de petites particules dans la zone Diff 3-t (phase CC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn). La zone Diff 3-t est constituée d'une matrice et de petites particules de couleur plus claire et plus foncée que la matrice. (a) Image SEM en détecteur AsB de la zone Diff 3-t. 1 : Particules claires distribuées près de l'interface avec Zn. 2 : Mélange de particules claires et de particules plus foncées. 3 : Ségrégation de particules non-métalliques, généralement près de l'interface avec la zone Diff 4-t (phase CFC). (b) Comparaison des teneurs en Mn et Zn des particules claires et foncées observées dans les zones 1, 2 et 3 du point (a), par rapport à la matrice. Ces compositions ont été moyennées sur un minimum de 9 points. Les particules claires et foncées ont une taille inférieure au micron, la composition de la matrice est donc mesurée en même temps et empêche une mesure précise.

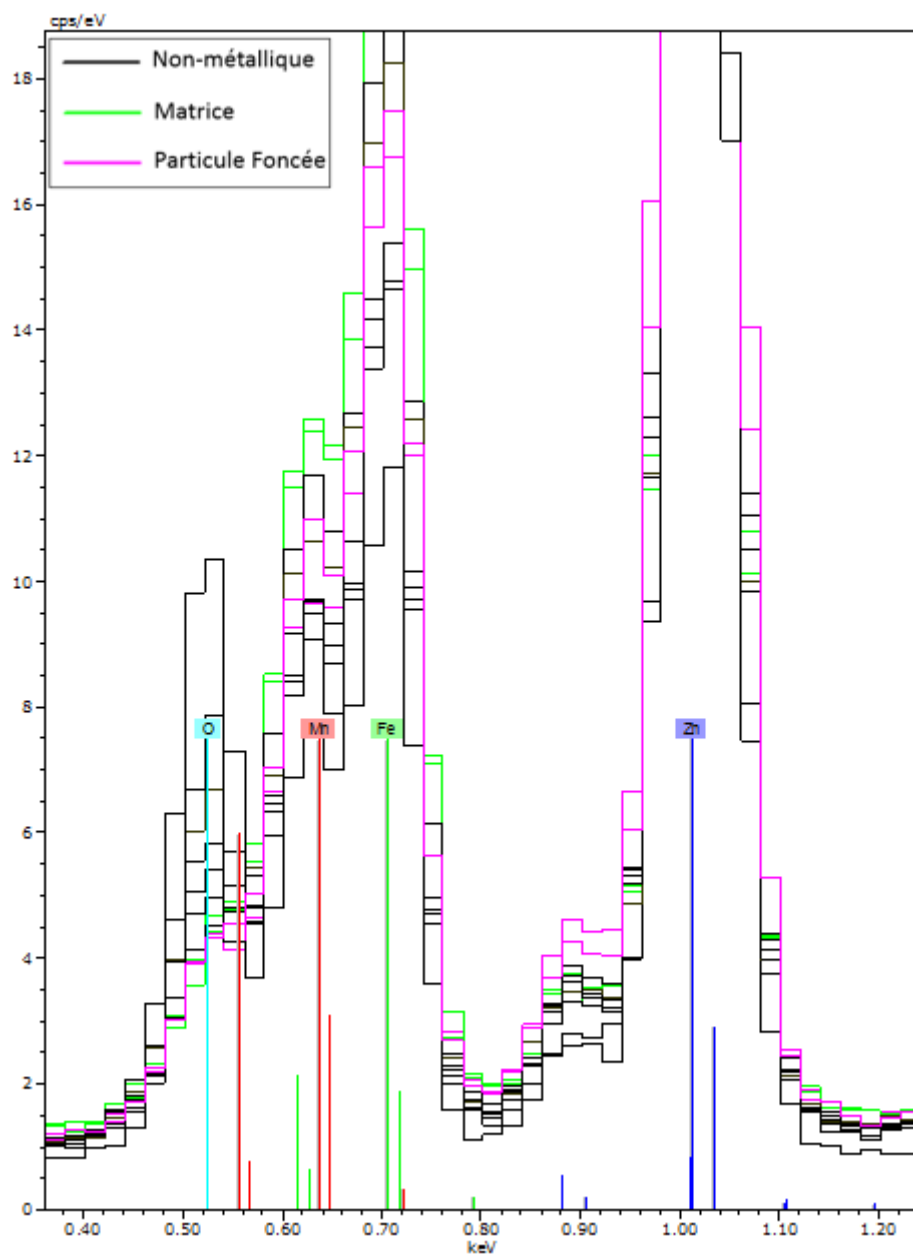


FIGURE 65 : Raies L des rayons-X émis lors de l'analyse EDX des particules non-métalliques, des particules foncées et de la matrice. Les particules non-métalliques sont des particules riches en Fe et Zn oxydées.

8.2.1.C (b) Partie binaire Fe - Fe-28Mn (dans la zone ternaire) La diffusion entre la zone Fe et la zone Fe-28Mn forme trois microstructures, représentées à la Figure 66. La composition de ces zones est donnée ci-après, mais l'orientation de ces grains sera détaillée dans la section suivante.

La diffusion de Mn entre Fe et Fe-28Mn est réalisée de manière continue, graduellement, sur une longueur d'environ 200 μm , comme le montre la Figure 67. En partant de la zone Fe, la composition en Mn monte jusqu'à 3% pds, sur une distance de 50 μm environ. La première microstructure, Micro 1, est ensuite formée sur environ 16 μm et varie d'une composition d'environ 3 à 5% Mn. La deuxième microstructure formée, Micro 2, se forme sur environ 23 μm et sa composition varie entre 5 et 10% Mn. Enfin, la troisième microstructure se forme sur environ 15 μm . Sa composition varie entre 10 et 13% Mn. La phase HC se forme ensuite préférentiellement à la phase CC, et la concentration en Mn augmente sur environ 80 μm avant de se stabiliser à la composition de l'alliage, Fe-28Mn.

A certains endroits de l'interface Fe - Fe-28Mn, comme au bas de la Figure 66, la microstructure Micro 2 est stabilisée sur une plus grande gamme de composition et empêche la formation des microstructures Micro 1 et Micro 3. Les compositions de la microstructure Micro 2 varient alors entre 3% et 13% Mn.

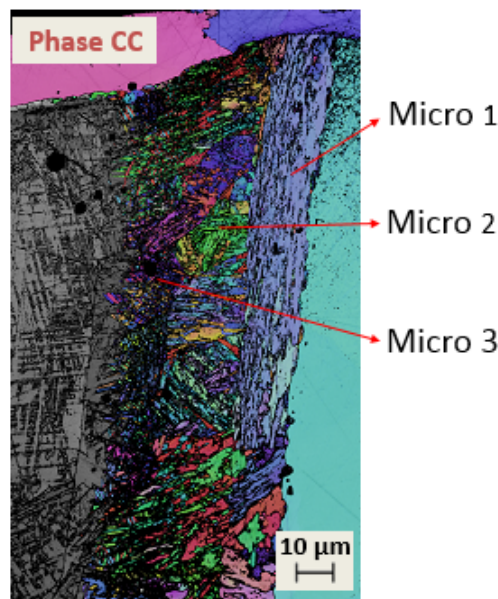


FIGURE 66 : Image EBSD des trois microstructures formées par la diffusion entre Fe et Fe-28Mn.

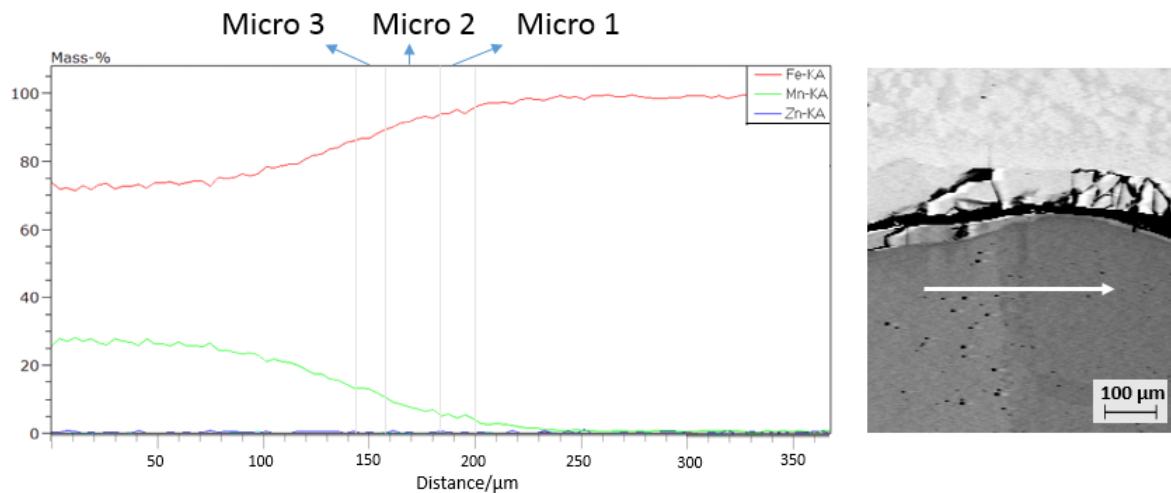


FIGURE 67 : Variation de la composition en Fe et Mn entre les zones Fe et Fe-28Mn. Les lignes verticales marquent les frontières de composition des trois microstructures de phase CC : Micro 1, Micro 2 et Micro 3, présentés à la Figure 66.

8.2.1.C (c) Point ternaire : variation de la concentration en Mn et Zn A la limite entre les trois zones, Fe, Fe-28Mn et Zn, une variation de la concentration en Mn et Zn se produit simultanément. Celle-ci se produit dans les zones Diff 3-t (phase CC) et Diff 4-t (phase CFC).

La variation de composition en Mn dans la zone Diff 3-t débute au même moment que sa variation à l'interface Fe-28Mn - Fe, c'est-à-dire à plus ou moins 80 μm de Micro 3, la troisième microstructure formée à l'interface entre Fe-28Mn et Fe (voir Figure 66). La variation longitudinale de composition en Mn dans la zone Diff 3-t et dans la zone Fe-28Mn est comparée aux Figures 68(a) et (b). La concentration en Mn dans la zone Diff-3t commence à diminuer à hauteur du trou dans la couche, à la Figure 68(a). La Figure 68(b) montre que la composition en Mn de la zone Fe-28Mn commence à diminuer à la même hauteur.

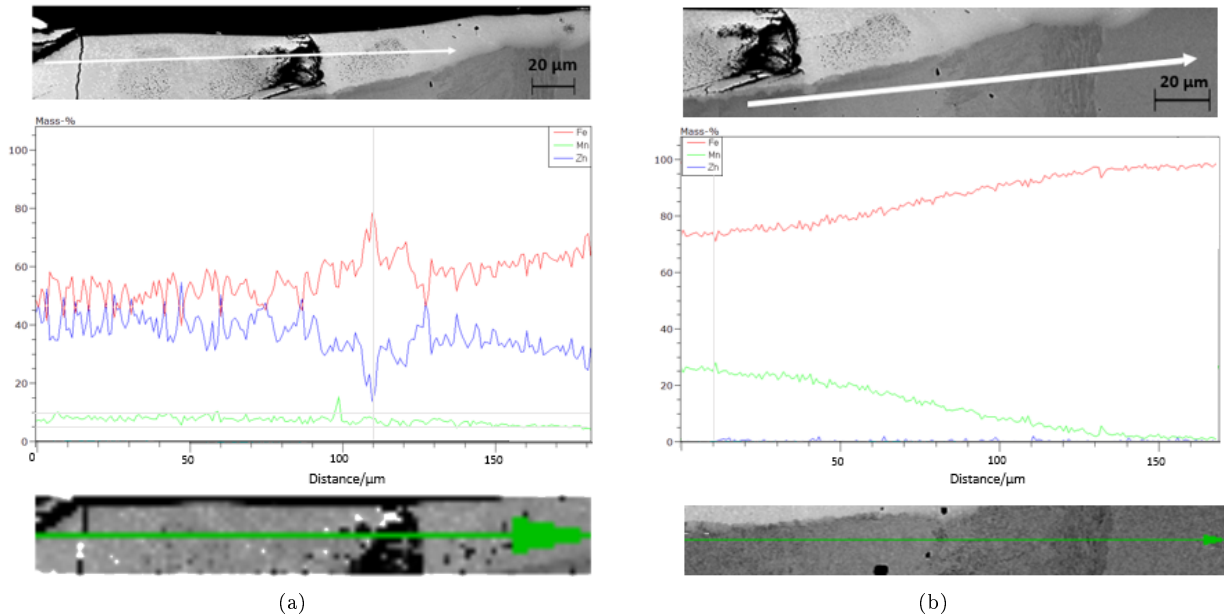


FIGURE 68 : Comparaison du commencement de la variation en Mn dans la zone Diff 3-t et la zone Fe-28Mn au point ternaire. La ligne verticale marque la même position longitudinale des deux profils par rapport au point ternaire (elle correspond au commencement du grand pore sur l'image au-dessus des profils) (a) Coupe EDX réalisée dans la zone Diff 3-t (b) Coupe EDX réalisée dans la zone Fe-28Mn.

Des profils de composition furent réalisés dans cette zone de variation. Ceux-ci sont placés en annexe (voir section ??). La Table 11 reprend l'évolution des compositions aux limites des zones de diffusion. Les limites sont définies comme le début et la fin de la zone Diff 3-t (phase CC), et la fin de la zone de diffusion de Zn.

Pour les profils 1 à 4, la zone Diff 4 est formée sur une courte distance. Etant donné sa faible épaisseur et le fort gradient de composition associé, ses limites ne sont pas clairement définies. La début et la fin de la zone Diff 4 est comprise entre la fin de la zone de diffusion Diff 3, et la fin de la zone de diffusion de Zn. Diff 4 stabilise la phase CFC pour les profils 1 à 3, et la phase CC pour le profil 4 (voir Figures 57(a) et (b) dans la Section 8.1). Les profils 5 à 8 ne forment plus la zone Diff 4-t, et la fin de la zone de diffusion de Zn correspond à la fin de la zone Diff 3-t. Un gradient de composition plus important est marqué dans la zone Diff 3-t au fur et à mesure que le profil se rapproche de la zone Fe.

Une diminution de la concentration en Mn de l'alliage Fe-Mn dans lequel diffuse le zinc (sur la Figure 69, un passage de gauche à droite) s'accompagne d'une diminution de la concentration en Zn dans les zones de diffusion. La diminution de la concentration en Mn entraîne en outre une diminution de la taille de la zone Diff 3-t (de 33 μm à 8 μm) et une disparition de la zone Diff 4-t.

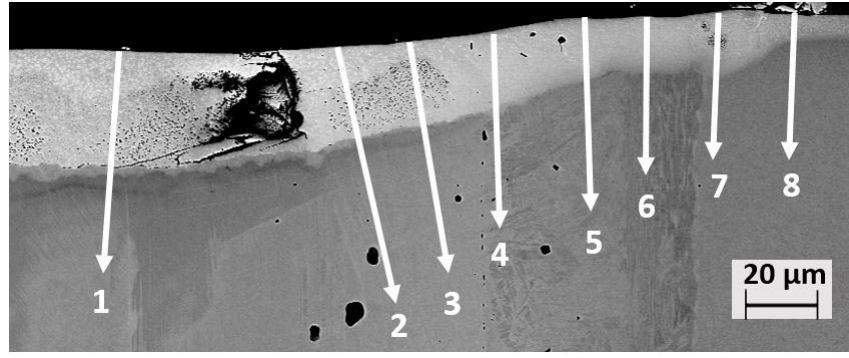


FIGURE 69 : Représentation des différents profils de composition réalisés dans la zone ternaire, lorsque les concentrations en Zn et Mn varient simultanément.

Profil	Début Diff 3-t			Fin Diff 3-t			Fin diff Zn			$L_{\text{Diff 3-t}}$	$L_{\text{Diff 4-t}}$
[% pds]	Fe	Mn	Zn	Fe	Mn	Zn	Fe	Mn	Zn	[μm]	[μm]
1	57	7	36	51	10	39	73	28	0	33	4
2	57	5	38	59	9	32	79	21	0	25	2
3	62	4	34	64	7	29	82	17	0	22	2
4	63	3	34	65	6	29	88	12	0	21	4
5	66	2	32	/	/	/	93	7	0	17	/
6	63	1	36	/	/	/	94	6	0	17	/
7	72	0	28	/	/	/	97	3	0	17	/
8	70	0	30	/	/	/	99	1	0	8	/

TABLE 11 : Tableau reprenant les compositions des limites de diffusion dans le point ternaire, ainsi que l'épaisseur de ces zones ($L_{\text{Diff 3-t}}$ et $L_{\text{Diff 4-t}}$). Celui-ci a été réalisé sur base de profils EDX à une tension de 15 keV, dont la limite a été estimée sur base de la microstructure et des plateaux de composition. Ce sont des estimations peu précises, arrondies au %. La fin de la diffusion de Zn correspondent à la fin de la zone Diff 4-t pour les profils 1 à 4 et à la fin de la zone Diff 3-t pour les profils 5 à 8 où la zone Diff 4-t n'est pas formée. De plus, la phase stabilisée dans la zone Diff 4-t est la phase CFC pour les profils 1 à 3, et la phase CC pour le profil 4 (voir Figures 57(a) et (b) dans la Section 8.1).

8.2.2 Analyse de la microstructure des zones de diffusion

Les microstructures formées dans la partie binaire Fe - Fe-28Mn de la zone ternaire sont d'abord présentées, ensuite les microstructures formées par la diffusion du zinc dans le fer et les alliages Fe-Mn sont introduite globalement pour les zones binaires Fe - Zn, Fe-20Mn - Zn et dans la partie binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire (les zones binaires et ternaire sont définies à la Figure 52 de la section 8, et les parties binaires de la zone ternaire sont présentées à la Figure 60 de la section 8.2.1.C). Enfin, les microstructures sont détaillées de manière locale pour chaque zone de diffusion : l'alliage Fe-Mn (HC), Diff 4 (CFC) et Diff 3 (CC).

8.2.2.A Zones Micro 1, Micro 2 et Micro 3 (partie binaire Fe - Fe-28Mn de la zone ternaire)

Les Figures 70(a) et (b) représentent la même phase CC, mais les couleurs des grains sont relatives à deux figures de pôle inverses différentes. La Figure 70(a) donne la direction des grains en fonction de la figure de pôle inverse dans la direction x de l'échantillon et la Figure 70(b) dans la direction y de l'échantillon. Ces deux directions x et y définissent le plan de l'échantillon et sont perpendiculaires entre elles. L'orientation des grains CC en fonction de deux directions différentes permet de définir de manière certaine leur orientation les uns par rapport aux autres, et permet de vérifier de manière certaine si deux grains ont ou non la même orientation.

En particulier, la première microstructure formée à la jonction de la zone Fe (Micro 1 sur la Figure 70(b)) possède une orientation quasiment unique (en vert sur la Figure 70(a) et en bleu sur la Figure 70(b)), et une sous-structure allongée perpendiculairement à la direction de diffusion de Mn. Les angles de désorientation lors d'une coupe dans cette phase ont été quantifiés, par rapport au premier point de la coupe, et sont représentés aux Figures 71(a) et (b). Les angles de désorientation dans la microstructure de même couleur, à la Figure 71(a), sont compris entre 0 et 4°. Par contre, les grains d'un bleu plus clair dans la Figure 70(b), représentés à la Figure 71(b), présentent des angles de désorientation de $\pm 60^\circ$, montrant la frontière entre des grains différents.

La phase CC forme d'autres microstructures en se rapprochant de la zone Fe-28Mn : une microstructure contenant de petits grains allongés sur une dizaine de μm , non alignés (Micro 2), et ensuite une troisième microstructure contenant des grains de taille encore réduite, de quelques μm (Micro 3). Plusieurs alternances entre deux orientations cristallines sont observées dans cette dernière microstructure, avec des angles de désorientation de 55-60°. Ceux-ci sont représentés à la Figure 72.

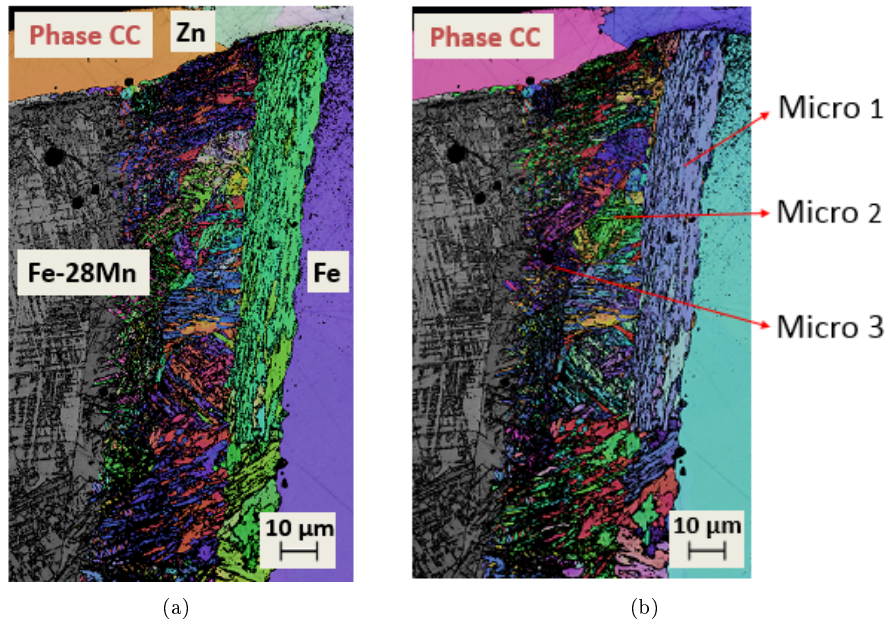
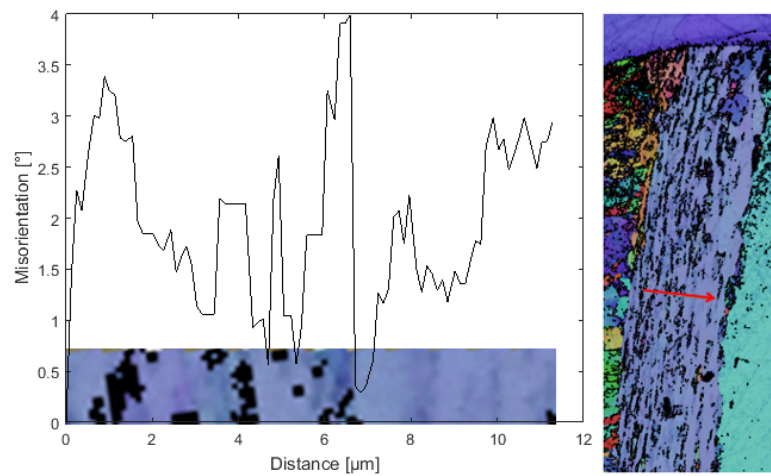
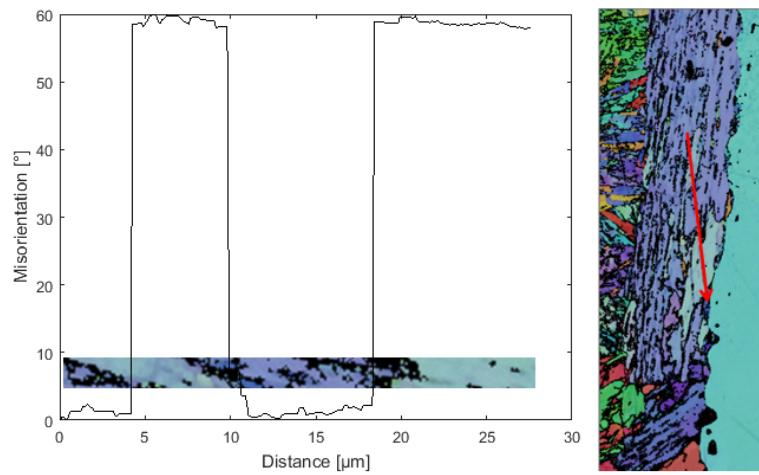


FIGURE 70 : Image EBSD des phases CC formées entre la zone Fe et la zone Fe-28Mn après un traitement de diffusion de 24 h à 700°, dans la zone ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn du multiplet. (a) Les couleurs des grains CC sont donnés selon la figure de pôle inverse dans la direction x de l'échantillon (voir Figure 53 pour la définition des couleurs de la figure de pôle inverse). (b) Les couleurs des grains CC sont donnés selon la figure de pôle inverse dans la direction y de l'échantillon. Les directions x et y de l'échantillon sont deux directions du plan de la surface du multiplet, perpendiculaires l'un par rapport à l'autre.



(a)



(b)

FIGURE 71 : Variation des angles de désorientation dans Micro 1 (voir Figure 70), la microstructure allongée de la zone CC à la jonction de la zone Fe. (a) Faible variation lors d'une coupe le long du gradient de diffusion en Mn (b) Forte variation marquant la frontière entre plusieurs grains différents lors d'une coupe à travers une zone plus claire de l'image EBSD. Les angles de désorientation sont représentés par rapport au premier point.

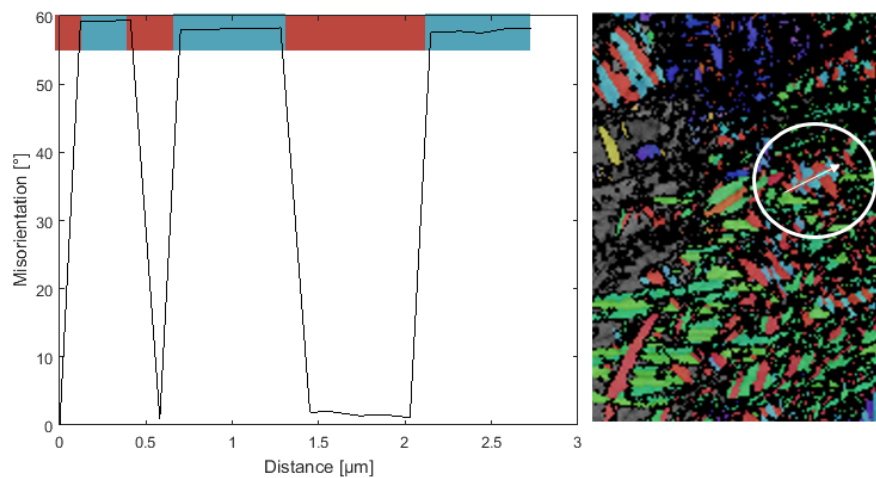


FIGURE 72 : Variation des angles de désorientation dans Micro 3, la microstructure de phase CC entre Fe et Fe-28Mn formant la plus petite taille de grain. Les angles de désorientation sont représentés par rapport au premier point. Les couleurs rouge et bleu correspondent aux deux orientations alternées dans le grain analysé.

8.2.2.B Vue globale des microstructures formées par la diffusion du zinc Les microstructures formées dans les zones binaires Fe-Zn, Fe-20Mn - Zn et Fe-28Mn - Zn sont présentées aux Figures 73(a), (b) et (c) avec leurs zones de diffusion. Le détecteur AsB fut choisi afin de mieux distinguer les différentes zones.

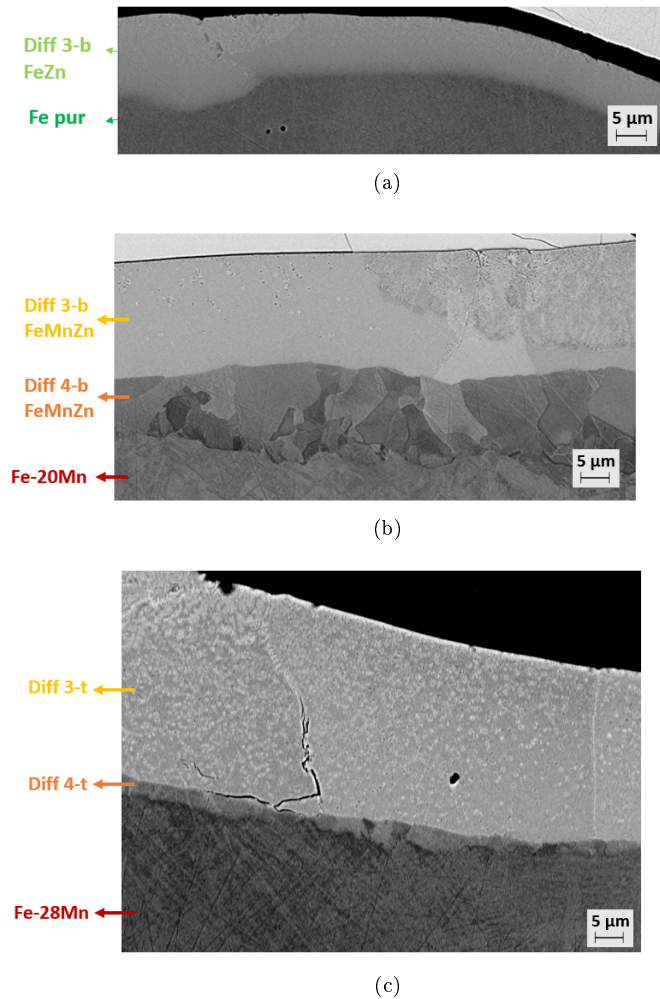


FIGURE 73 : Représentation des zones de diffusion du Zn dans différentes zones du multiplet. Le détecteur AsB est utilisé. (a) Zone binaire Fe - Zn (b) Zone binaire Fe-20Mn - Zn (c) Zone binaire Fe-28Mn - Zn (de la zone ternaire).

Comme observé à la section précédente, Diff 3 possède une épaisseur plus grande dans les zones binaires avec Fe-20Mn (entre 25 et 50 μm) et avec Fe-28Mn (environ 35 μm) que dans la zone binaire avec Fe (environ 7 μm). De plus, une autre zone de diffusion de phase CFC, Diff 4, se forme dans les zones binaires avec Fe-Mn. Celle-ci se forme sur une plus grande épaisseur dans la zone binaire Fe-20Mn (environ 20 μm) que dans la zone binaire Fe-28Mn de la zone ternaire. Dans cette dernière, l'épaisseur de la zone Diff 4 se trouve entre 2 et 4 μm près du point ternaire, comme à la Figure 73(c), et augmente jusqu'à 20 μm en se rapprochant de la zone binaire Fe-20Mn, comme mentionné à la section précédente.

Les microstructures des zones Fe-20Mn et Fe-28Mn (phase HC), Diff 4 (phase CFC) et Diff 3 (phase CC) sont maintenant détaillées. Un contraste topographique est obtenu avec le détecteur SEM-SE2, et un contraste cristallographique et chimique est obtenu avec le détecteur SEM-AsB. Malheureusement, les images réalisées par AsB manquent parfois de netteté dû au plus grand diamètre de diaphragme utilisé, et à son encrassement.

8.2.2.C Zone Fe-20Mn ou Fe-28Mn (phase HC) La phase HC est stabilisée au-delà de la zone de diffusion de Zn, dans les alliages Fe-Mn d'une concentration de plus de 13% Mn.

La Figure 74 montre les orientations cristallines de cette phase HC, telles que mesurées par EBSD. Les couleurs des Figures 74(a) et 74(b) sont associées aux figures de pôle inverse dans les directions x et y de l'échantillon¹⁰ (voir Figure 53 dans la section 8.1). L'alternance de plusieurs orientations cristallines est détectée dans cette zone, formant une structure lamellaire.

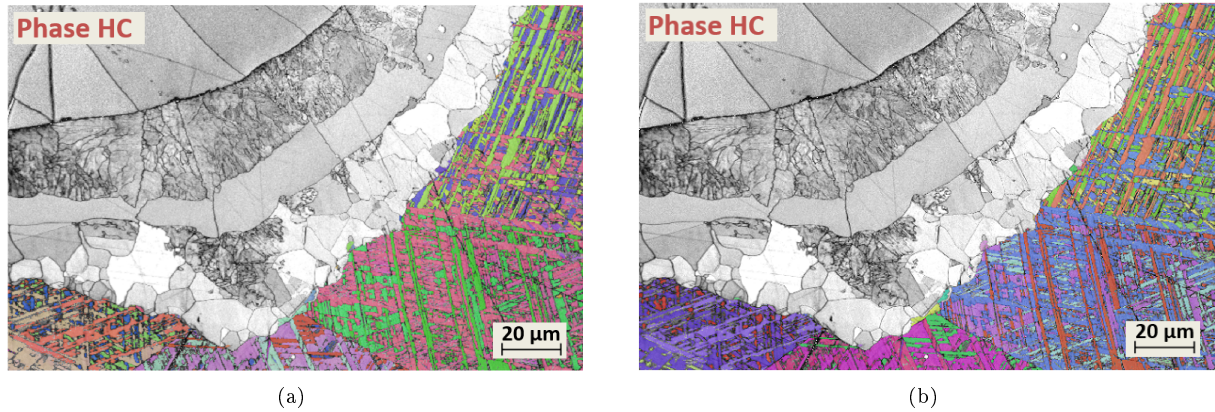


FIGURE 74 : Contraste d'orientation cristalline de la structure HC réalisé par EBSD. Les couleurs mises en évidence sont relatives à la figure de pôle inverse (voir Figure 53 dans la section 8.1) (a) par rapport à la direction x de l'échantillon, dans le plan (b) par rapport à la direction y de l'échantillon, dans le plan perpendiculairement à x.

Les Figures 75(a) et 75(b) montrent la microstructure obtenue dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. L'image 75(a) réalisée par SEM-AsB montre un contraste cristallographique marqué par la structure lamellaire mentionnées ci-dessus. Cette structure ressort également dans le contraste topographique à la Figure 75(b).

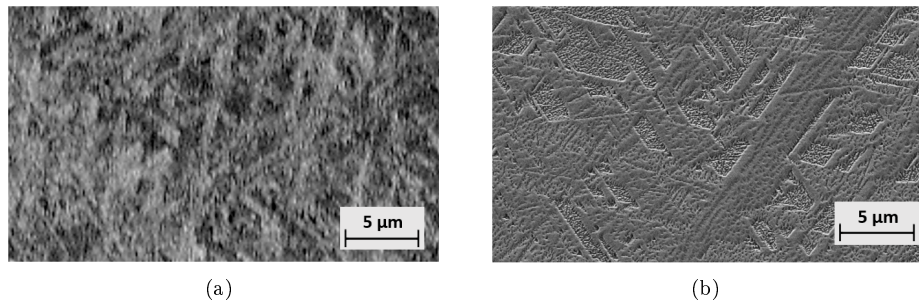


FIGURE 75 : Zoom de la zone HC Fe-20Mn. (a) Contraste chimique et cristallographique (détecteur AsB). Une meilleure netteté n'a pas pu être obtenue. (b) Contraste topographique (détecteur SE2).

L'alliage Fe-28Mn de la zone ternaire consiste en une phase CFC partiellement transformée en phase HC, comme observé à la Figure 56 à la Section 8.1. La microstructure associée à ce changement de phase est visible à la Figure 76.

¹⁰Pour rappel, les directions x et y de l'échantillons sont définis dans le plan de la surface de l'échantillon et sont perpendiculaires entre eux.

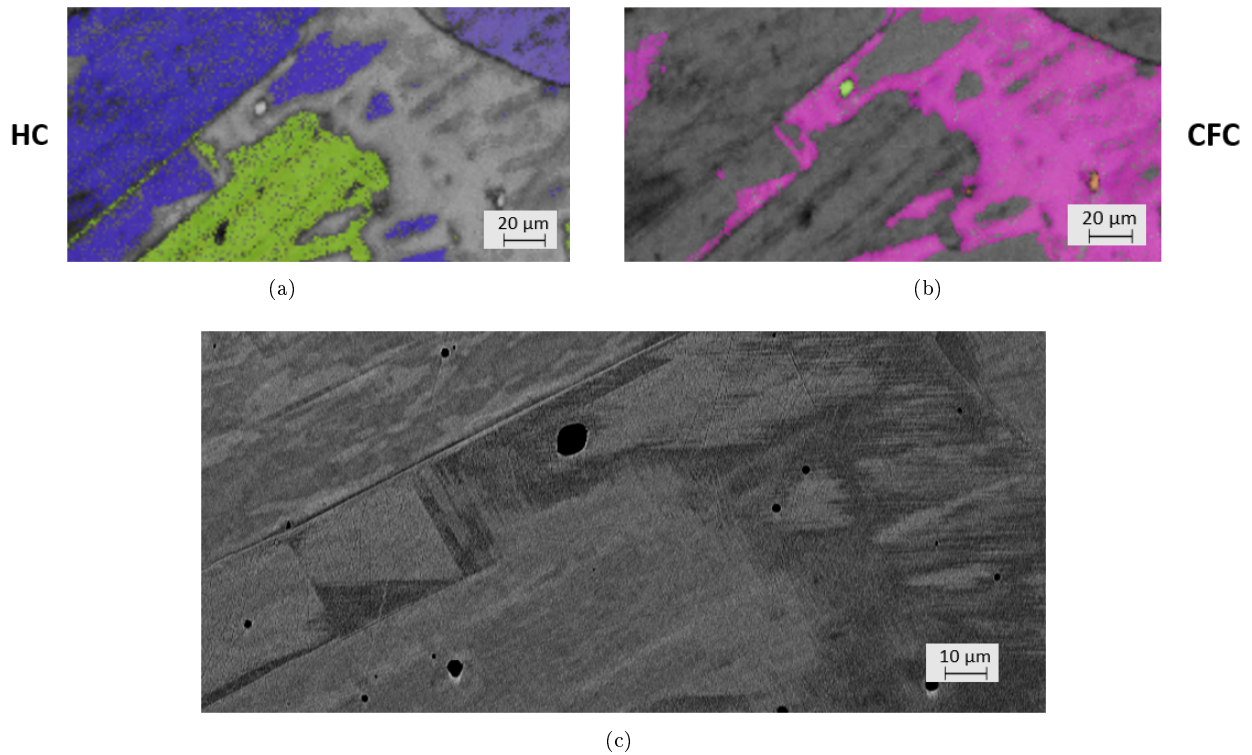


FIGURE 76 : Présence de deux microstructures (CFC, HC) dans la zone Fe-28Mn. (a) Image EBSD mettant en évidence la phase HC (b) Image EBSD mettant en évidence la phase CFC (c) Image SEM-AsB de la microstructure.

8.2.2.D Zone Diff 4 (phase CFC) La microstructure formée dans Diff 4-b FeMnZn peut être observée avec un contraste cristalllographique à la Figure 77(a) et avec un contraste topographique à la Figure 77(b). La taille des grains, prise comme leur plus grande dimension dans le plan, varie entre 3 et 22 μm . La Figure 77(b) montre que certains grains semblent plus lisses que d'autres, dont la microstructure en surface est striée.

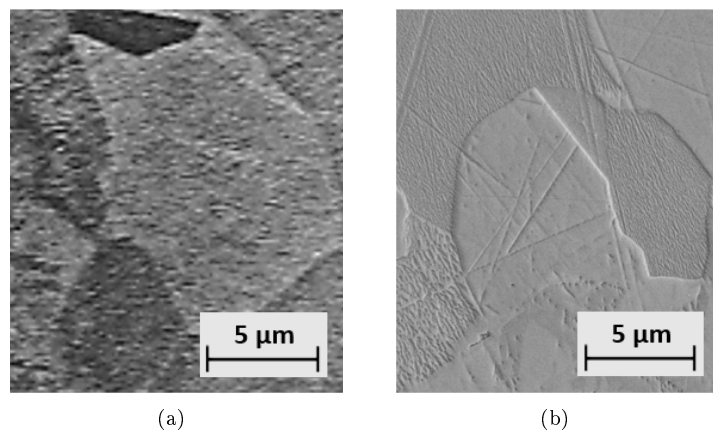


FIGURE 77 : Zoom de la zone Diff 4-b FeMnZn. (a) Contraste chimique et cristalllographique (détecteur AsB). Une meilleure netteté n'a pas pu être obtenue. (b) Contraste topographique (détecteur SE2).

La microstructure du liseré CFC de la zone Diff 4-t, près du point ternaire, est montrée à la Figure 78. Celle-ci ne forme qu'un ou deux grains sur l'épaisseur du liseré, et ceux-ci possèdent une longueur d'environ 10 μm le long du liseré.

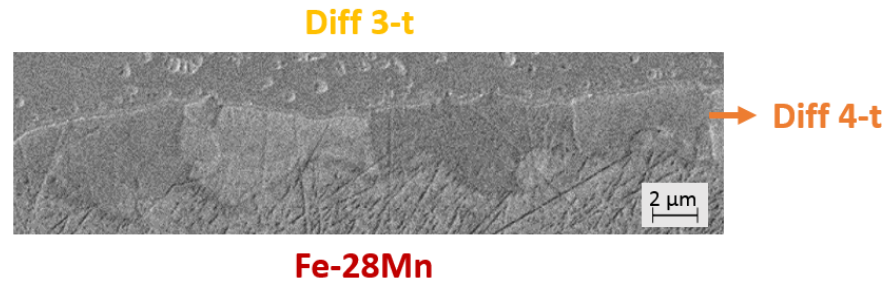


FIGURE 78 : Image SEM en détecteur SE2 des grains formés dans le liseré de la zone Diff 4-t (phase CFC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn).

8.2.2.E Zone Diff 3 (phase CC) La zone Diff 3 développe plusieurs microstructures différentes dans chacune des zones par la présence de petites particules riches en Zn. Comme expliqué dans la section précédente, la composition exacte de cette seconde phase n'a pas pu être mesurée à cause de sa taille inférieure au micron, mais une analyse EDX a révélé qu'elle était plus riche en Zn, pour une même composition en Mn (voir Figure 64).

Dans la zone binaire Fe-Zn, les particules plus riches en Zn se développent près de la frontière entre la zone Fe et la zone Zn. Elles forment une microstructure globulaire à l'interface avec la zone Diff 2-b Fe-Zn sur environ 1-2 μm , ou lamellaire sur une plus grande épaisseur (maximum 10 μm). La Figure 79 montre la zone Diff 3-b Fe-Zn en image SEM-AsB, avec un zoom sur la microstructure lamellaire en SEM-SE2. Cette zone n'a pas été investiguée en détail et aucun zoom plus prononcé sur la microstructure globulaire n'a été effectué.

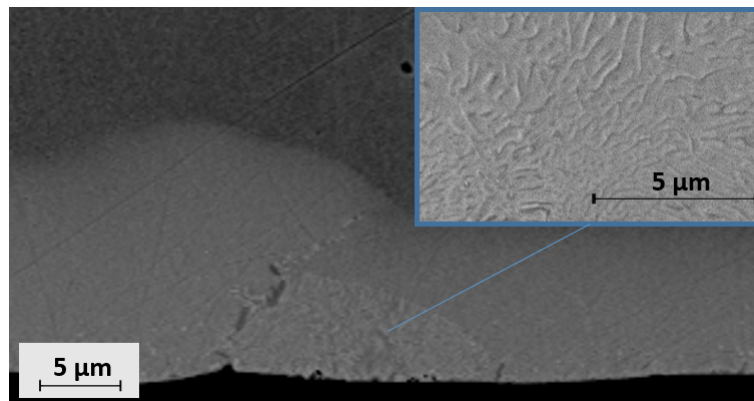
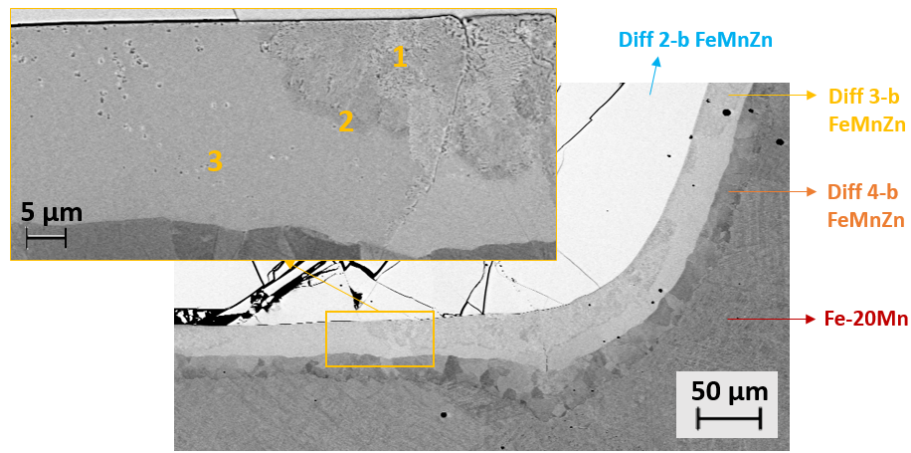


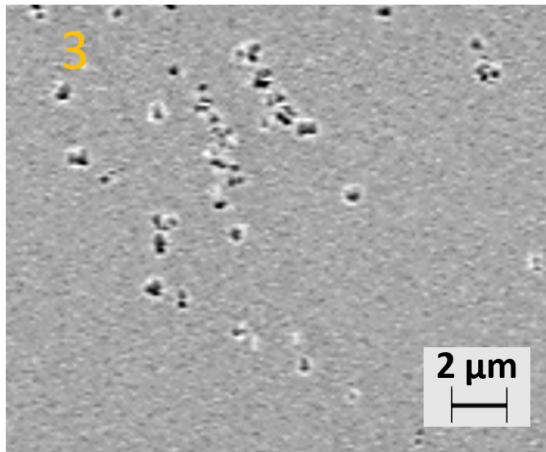
FIGURE 79 : Microstructure développée dans la zone Diff 3-b FeZn (phase CC). L'image provient du SEM avec un détecteur AsB, et un zoom a été effectué sur la microstructure lamellaire avec le détecteur SE2. La partie plus claire correspond à des particules plus riches en Zn, qui se forment à la frontière entre la zone Fe et la zone Zn, de manière globulaire (en bas à droite de l'image) ou lamellaire (en bas au centre de l'image).

Dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn, la présence de particules riches en zinc forme aussi deux microstructures : une microstructure lamellaire ((1) et (2)) et une microstructure globulaire (3), représentées à la Figure 80(a). La microstructure globulaire et la microstructure lamellaire sont agrandies aux Figures 80(b) et 80(c) où les particules plus chargées en Zn sont plus claires. Ces particules plus riches en Zn semblent être plus atteintes par l'attaque chimique du polissage et forment des creux visibles par le contraste topographique aux Figures 80(d) et 80(e).

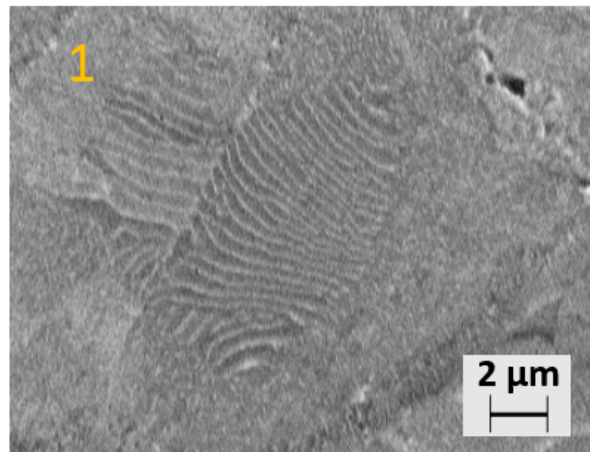
La microstructure lamellaire est divisée en deux sous-structures : la microstructure formée principalement (1) et la microstructure formée à la frontière de celle-ci (2). La Figure 80(d) montre la frontière entre ces deux sous-structures lamellaires (1 et 2), et la deuxième microstructure (3), et la Figure 80(d) montre un agrandissement des microstructures (1) et (2). En s'éloignant de la zone Diff 2-b Fe-20Mn - Zn, de grands grains CC quasi-homogènes sont stabilisés. Ceux-ci forment la microstructure globulaire (3) qui est plus pauvre en particules plus riches en zinc. Ces grains sont donc quasiment homogènes.



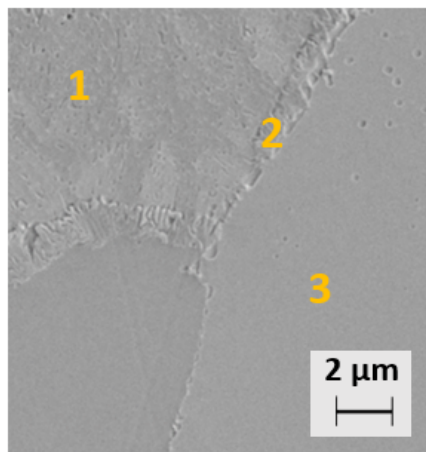
(a)



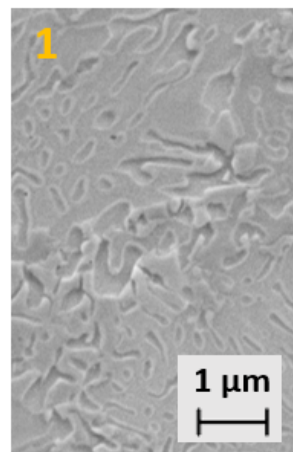
(b)



(c)



(d)



(e)

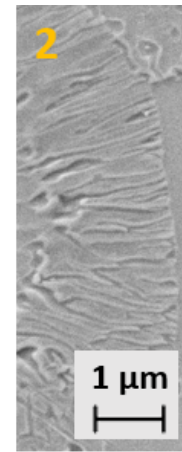


FIGURE 80 : Zone de diffusion 3 (phase CC) dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. (a) Structure globale de la zone, en contraste AsB. Près de la zone Diff 2-b, une microstructure lamellaire ((1) et (2)) ou une structure globulaire (3) peut se former, avec des particules plus riches en zinc. Près de la zone Diff 4-b (CFC), de grands grains quasi homogènes sont formés de manière continue avec la structure globulaire (3), et quelques globules plus riches en Zn peuvent encore se trouver dans ces grands grains, en moindre quantité. (b) Zoom sur la microstructure globulaire (3) avec un détecteur AsB. Une meilleure netteté n'a pas pu être atteinte. (c) Zoom sur la microstructure lamellaire (1) et (2) avec un détecteur AsB. (c) et (d) Contraste topographique (détecteur SE2). (d) Zoom sur la frontière entre la microstructure lamellaire (1) et la microstructure globulaire (3) avec un détecteur SE2. La frontière entre de la microstructure lamellaire est distinguée par le numéro 2. (e) Zoom sur les microstructures lamellaires (1) et (2) avec un détecteur SE2.

Dans la partie binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire, la microstructure principalement formée est de morphologie globulaire, comme montré à la Figure 81. Le SEM avec détecteur AsB montre des particules plus foncées et des particules plus claires dans une matrice de couleur uniforme. L'analyse de la composition chimique de ces particules, relativement à celle de la matrice, a été effectuée précédemment à la Figure 64 dans la section 8.2.1. Cette analyse révéla que ces particules sont plus riches en Zn. Leur composition exacte n'a pas pu être mesurée à cause de leur petite taille, mais leur composition globale avec l'influence de la matrice ne révèle pas de différence de composition entre les particules claires et les particules foncées.

Le SEM avec détecteur SE2 met en évidence le contraste topographique des particules plus riches en Zn, qui ont été attaquées préférentiellement par l'OP-S durant le polissage. La Figure 81 montre un alignement de particules.

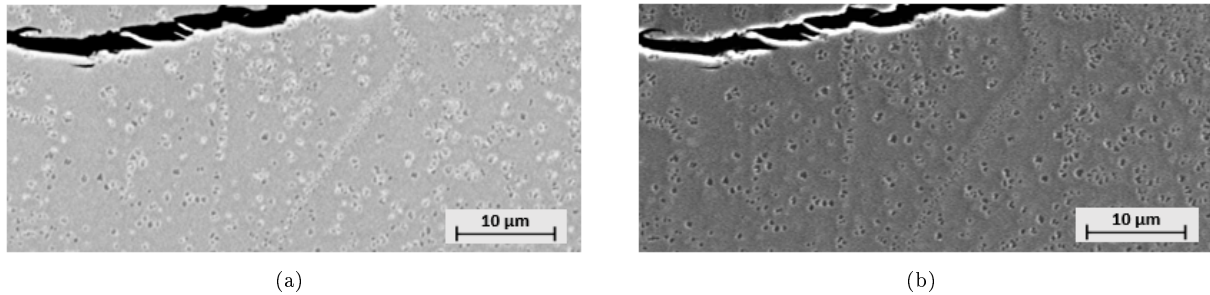


FIGURE 81 : Image SEM de la microstructure principalement formée dans la zone Diff 3-t (phase CC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn). (a) Détecteur AsB (b) Détecteur SE2.

Une autre microstructure est parfois observée dans la zone Diff 3-t, à l'interface avec la zone Diff 2-t plus riche en Zn. La même distribution de particules plus claires et plus foncées que la matrice est visible avec le détecteur AsB, mais l'image SEM obtenue avec le détecteur SE2 montre un changement de microstructure presque lamellaire sur les bords, voir Figure 82.

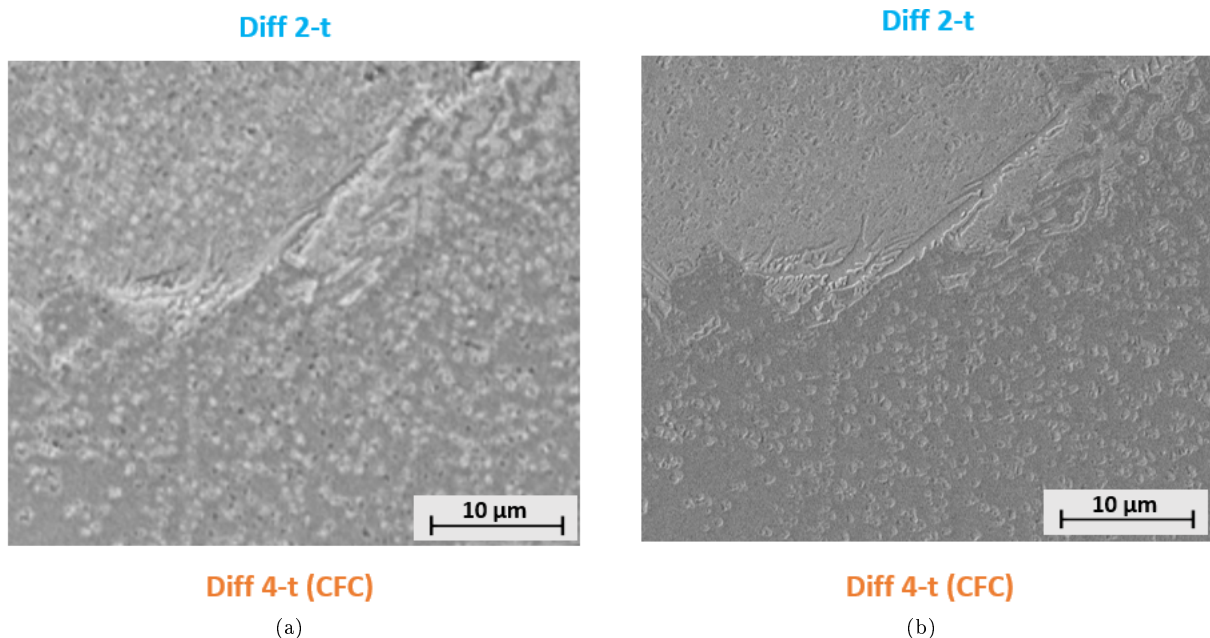


FIGURE 82 : Image SEM d'un changement de microstructure observé dans la zone Diff 3-t (phase CC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn). L'emplacement de l'image par rapport aux zone Diff 2-t et Diff 4-t (CFC) est indiqué. (a) Détecteur AsB (b) Détecteur SE2.

Enfin, des ségrégations des particules claires et foncées sont observées régulièrement dans cette zone, voir Figure 83. Les particules non-métalliques de la zone 3 ont été identifiées comme des particules oxydées à la Figure 65 à la section 8.2.1.

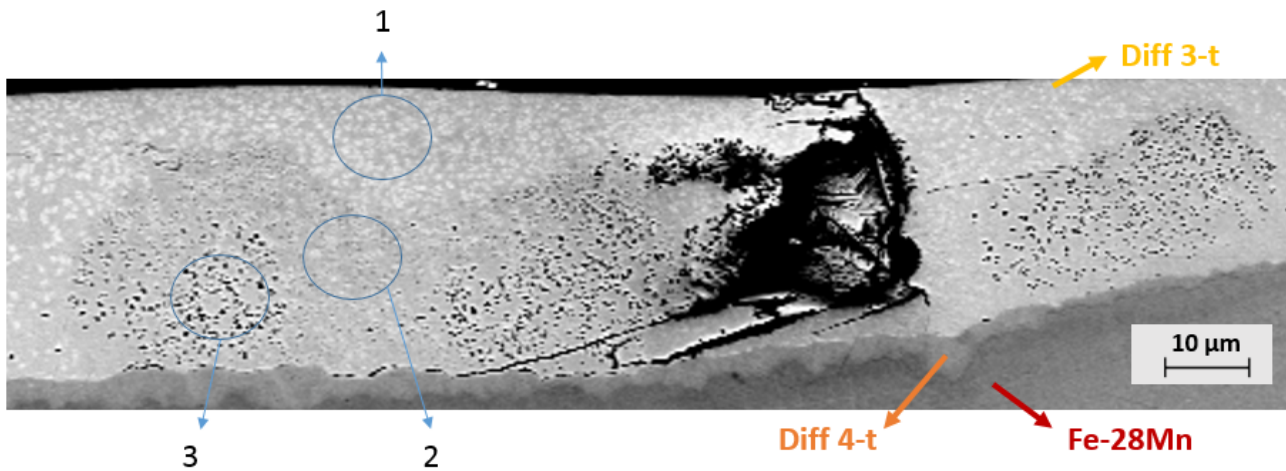


FIGURE 83 : Images SEM en détecteur AsB de la zone de ségrégation de particules foncées et de particules claires dans la microstructure de la zone Diff 3-t (phase CC formée par la diffusion de Zn dans la phase Fe-28Mn). 1 : Particules claires distribuées près de l'interface avec Zn. 2 : Mélange de particules claires et de particules plus foncées, telles que visibles aux Figures 81(a) et (b). 3 : Ségrégation de particules oxydées.

Au point ternaire où les compositions en Mn et Zn varient simultanément, les différentes microstructures formées sont montrées à la Figure 84. En progressant vers la zone Fe, la quantité de matériau riche en Zn diminue. Celle-ci passe d'une morphologie globulaire sur toute l'épaisseur de la zone de diffusion à une morphologie lamellaire localisée près de la frontière avec Zn. Cette transition correspond à une concentration d'environ 13% Mn dans l'alliage Fe-Mn. Quasiment aucune particule riche en Zn n'est observée au point ternaire, et une structure lamellaire est à nouveau formée au commencement de la zone binaire Fe-Zn, sur toute l'épaisseur de la couche de diffusion.

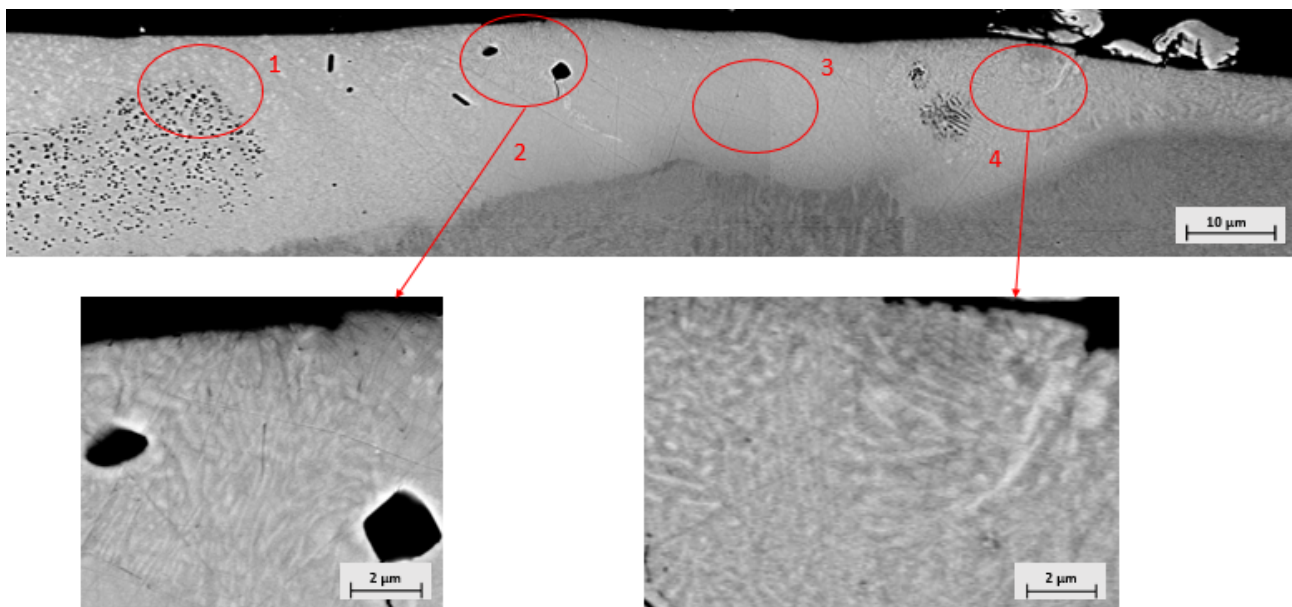


FIGURE 84 : Changement de microstructure dans la zone Diff 3-t lors de la transition de la zone Fe-28Mn à la zone Fe. Image réalisée au SEM-AsB. 1 : ségrégation de particules foncées (les particules non métalliques sont des oxydes, comme analysé à la Figure 65 dans la section 8.2.1) et de particules claires, telle qu'analysée à la Figure 83. En progressant vers la zone Fe, il y a de moins en moins de particules riches en Zn 2 : Formation d'une microstructure lamellaire à la frontière avec la zone Zn. Il n'y a plus de particules riches en Zn en-dessous de cette zone lamellaire. 3 : Très peu de particules riches en Zn. 4 : Formation d'une microstructure lamellaire au commencement de la zone binaire Fe-Zn. La tache noire est une impureté à base carbone.

8.2.3 Conclusion des microstructures et compositions associées

4 zones principales de diffusion sont formées dans le multiplet : deux zones de diffusion du Fe-Mn dans Zn, et deux zones de diffusion du Zn dans Fe-Mn. Les gammes de composition sur lesquelles se forment ces zones sont reprises à la Table 12. Ces données sont à prendre avec beaucoup de précaution, étant donné qu'elles se basent sur des profils EDX dont les limites ont été dessinées selon la microstructure associée à la coupe (précision en-dessous du 1%). Cette remarque est d'autant plus valable pour les limites de la zone Diff 4-t, sur laquelle la composition varie de plus de 20% en Zn sur une distance de 2-3 μm .

Etant donné que ce travail se concentre essentiellement sur la diffusion de Zn dans un alliage Fe-Mn, l'analyse des microstructures s'est centrée sur celles formées dans les deux zones de diffusion de Zn dans Fe-Mn.

Des particules plus riches en Zn se forment dans la zone Diff 3, préférentiellement près de la zone Zn, et engendrent plusieurs microstructures.

- La zone binaire Fe-Zn comporte une plus faible proportion de particules riches en Zn que les autres zones, et celle-ci se présente en quelques globules près de la zone Zn ou en morphologie lamellaire.
- La zone binaire Fe-20Mn - Zn présente une morphologie lamellaire ou globulaire marquée près de la zone Zn, suivie de grands grains comportant quelques particules riches en Zn.
- La partie binaire Fe-28Mn - Zn comporte une morphologie essentiellement globulaire avec la plus grande proportion en particules riches en Zn du multiplet. Ces particules sont soit de couleur plus foncée, soit de couleur plus claire que la matrice. La composition exacte de ces particules n'a pas pu être mesurée, mais la composition d'un volume d'environ $1\mu m^3$ centré sur ces particules a été mesurée. Aucune différence notable de composition n'a été observé entre les particules claires et foncées.
- Enfin, la variation de Mn au point ternaire montre un appauvrissement en Zn associé à l'appauvrissement en Mn, ainsi qu'une diminution de la quantité de particules riches en Zn. Le passage d'une morphologie globulaire de la partie binaire Fe-28Mn - Zn à une morphologie lamellaire, puis à une région dépourvue de ces particules est observée avant de rétablir la microstructure de la zone binaire Fe-Zn.

Zone de diffusion [% pds]	Binaire Fe-Zn		Binaire Fe-20Mn-Zn			Ternaire Fe-28Mn-Zn		
	Fe	Zn	Fe	Mn	Zn	Fe	Mn	Zn
Diff 1	7	93	7	0	93	7	0	93
Diff 2	25-30	75-70	22-32	0-4	78-64	20-28	0-7	80-65
Diff 3 (CC)	65-75	35-25	60-64	5-7	35-29	55-56	7-10	38-34
Diff 4 (CFC)	/	/	70-80	12-20	18-0	60-72	20-28	20-0

TABLE 12 : Tableau récapitulatif des domaines de composition des différentes zones de diffusion. Celui-ci a été réalisé sur base de profils EDX, dont la limite a été estimée sur base de la microstructure et des plateaux de composition. Ce sont des estimations arrondies au %.

8.3 Diagramme ternaire Fe-Mn-Zn

Le diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn a été estimé d'après des bases de données thermodynamiques par le programme Thermo-Calc, et est représenté à la Figure 85. Celui-ci reprend les zones de stabilité de la phase ferritique α , de la phase austénitique γ et de la phase liquide. Une zone triphasée est observée.

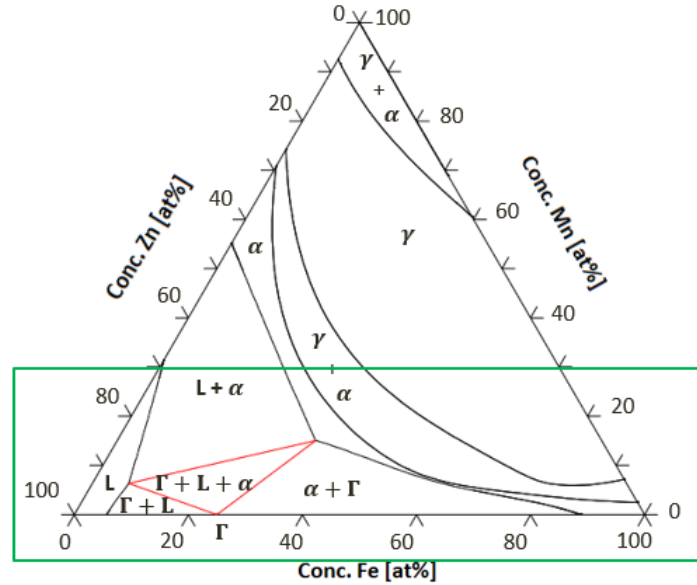


FIGURE 85 : Diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 700°C estimé par Thermocalc selon la base de donnée thermodynamique SSOL4. La zone d'intérêt du diagramme, pour une concentration en Mn inférieure à 28%, est indiquée

Le diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn a également été dessiné à partir de plusieurs profils EDX tracés le long des trois zones investiguées du multiplet. Les limites de composition des différentes phases formées à 700°C ont été tracées à la Figure 86(a). Ce même diagramme est représenté avec les limites des phases présumées à la Figure 86(b).

Diff 1 et Diff 2 sont les deux zones de diffusion formées dans Zn, CC représente la phase CC provenant de la diffusion entre Fe et Fe-28Mn (voir Figure 67 dans la section 8.2.1.C.(b)), CFC est donné par les zones Diff 4, CC + particules par les zones Diff 3, et HC par les alliages Fe-Mn stabilisant la phase HC, pour une composition supérieure à 13%pds. Ces différentes zones sont définies aux Figures 58(a), 59(a) et 60 dans la section 8.2.1.

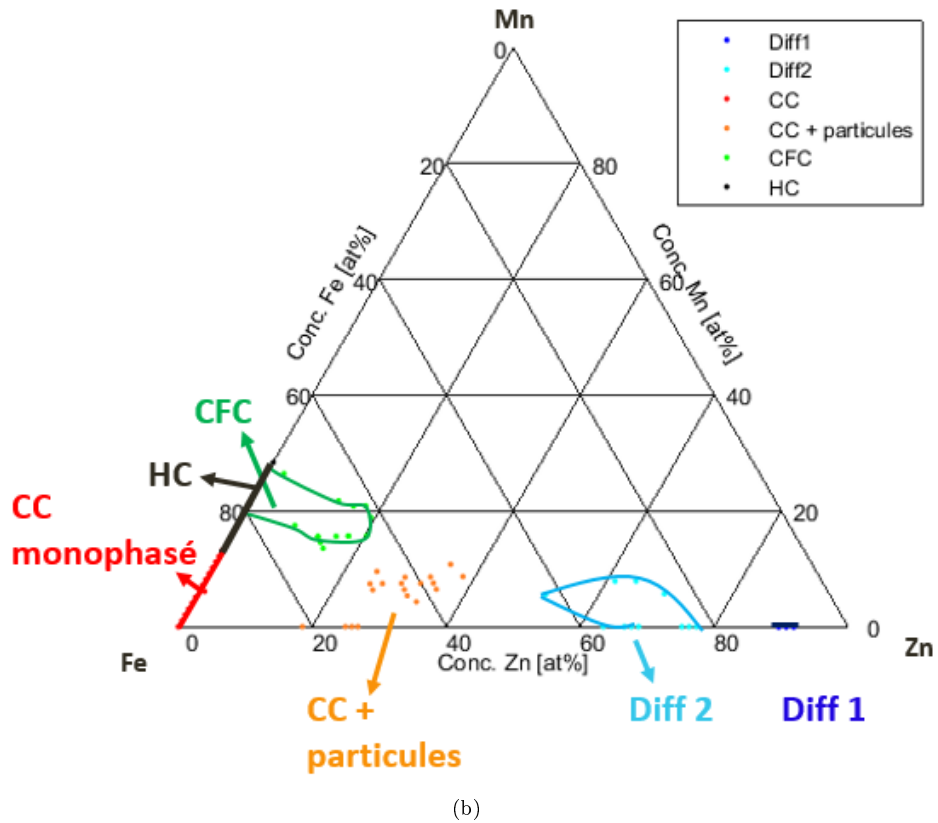
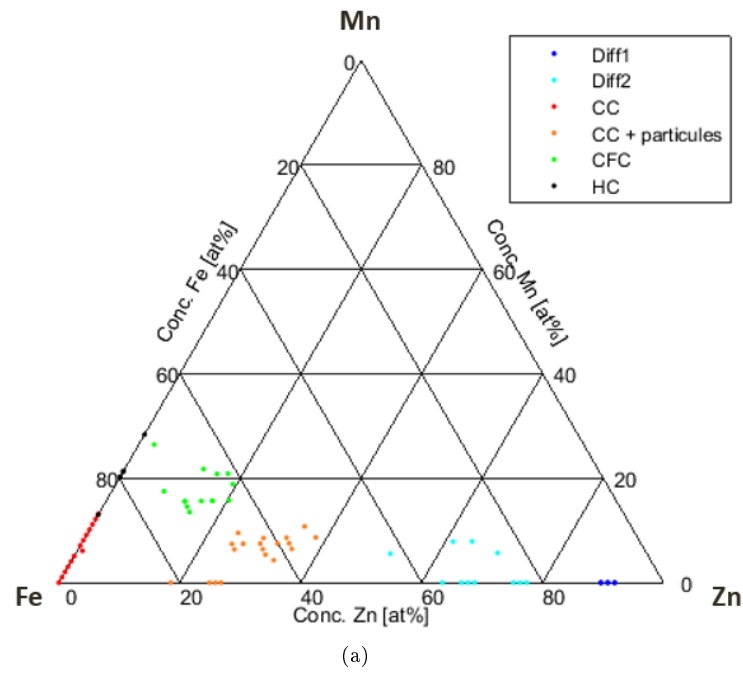


FIGURE 86 : Diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 700°C, selon les informations mesurées sur le multiplet de diffusion. Diff 1 et Diff 2 sont les deux zones de diffusion formées dans Zn, CC représente les points de composition de la phase CC provenant de la diffusion entre Fe et Fe-28Mn (voir Figure 67 dans la section 8.2.1.C.(b)), CFC est donné par les zones Diff 4, CC + particules par les zones Diff 3, et HC par les alliages Fe-Mn. Ces différentes zones sont définies aux Figures 58(a), 59(a) et 60 dans la section 8.2.1. (a) Points bruts. (b) Limites des zones formées. La limite de la zone CC + particules n'a pas été dessinée car cette zone n'est pas homogène.

8.4 Propriétés mécaniques estimées par nanoindentation

Comme expliqué dans la section 7.4, la nanoindentation du multiplet permet d'en retirer trois données sur ses propriétés mécaniques : sa dureté, son module de Young et sa résistance à la pénétration plastique (H/E_r^2). Alors que la dureté et le module de Young du matériau, mesurés par nanoindentation, dépendent de la mesure de la profondeur d'indentation, la résistance à la pénétration plastique permet de simplifier la composante dépendant de la profondeur de pénétration de l'indent. Une majorité des erreurs de mesure de la nanoindentation provient de cette profondeur de pénétration (voir section 7.4), surtout dans le cas de l'analyse du multiplet qui n'est pas une surface parfaitement plane et non rugueuse, due à la présence de plusieurs phases différentes. La résistance à la pénétration plastique permet donc de comparer avec moins d'erreurs que la dureté et le module de Young les propriétés mécaniques mesurées à chaque indent. La nanoindentation a été réalisée avec un contrôle de la pénétration des indents, sauf pour un profil dans la zone binaire Fe - Fe-28Mn du point ternaire où la force de pénétration était contrôlée. Ce changement de contrôle a été effectué pour vérifier que les deux mesures étaient en accord, et le contrôle en pénétration a toujours été utilisé par la suite.

Dans cette section seront d'abord présentées les variations de résistance à la pénétration plastique (RPP) pour chaque indent dans plusieurs zones du multiplet, et ensuite la moyenne des duretés, modules de Young et résistance à la pénétration plastique dans chacune des microstructures formées sont comparées. Les courbes de variation de dureté et de module de Young correspondant aux différentes indentations se trouvent en Annexe ??.

Les zones investiguées sont la partie binaire Fe - Fe-28Mn de la zone ternaire, la partie binaire Fe-28Mn - Zn du point ternaire, le point ternaire et la zone binaire Fe-20Mn - Zn. Les zones binaires et ternaires sont définies à la Figure 52 de la section 8, et les parties binaires de la zone ternaire ainsi que le point ternaire sont définis à la Figure 60 dans la section 8.2.1.

La variation de la composition a été mesurée par analyse EDX avec une tension de 15 keV aux points d'indentation de la zone binaire Fe - Fe-28Mn du point ternaire et au point triple du point ternaire, mais pas aux autres points d'indentation. En effet, la tension d'analyse avait été diminuée à 5 keV pour obtenir une meilleure résolution spatiale de mesure de composition, mais les raies L des spectres obtenus n'ont pas pu être correctement déconvolués et les compositions en ces points ne sont donc pas connus. La variation de la composition dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn a tout de même pu être récupérée, dans un profil de composition EDX qui avait été réalisé précédemment à 15 keV au même endroit que la nanoindentation.

8.4.1 Zone binaire Fe - Fe-28Mn de la zone ternaire

Deux profils de nanoindentation ont été réalisés à l'interface entre les zones Fe et Fe-28Mn, et sont représentés à la Figure 87. Le premier (P) a été réalisé avec un contrôle de la profondeur d'indentation (jusque 200 nm) et traverse la microstructure Micro 2. Le deuxième (F) a été réalisé avec un contrôle de force (jusque 1 mN) et traverse les microstructures Micro 1, Micro 2 et Micro 3. Le contrôle en force de la nanoindentation ne donne que la force et la pénétration finale pour chaque indenteur, et ne permet pas d'exporter facilement le module réduit E_r . Le rapport H/E_r^2 fut donc utilisé pour comparer les deux profils de nanoindentation. Ce rapport ne caractérise pas exactement la résistance à la pénétration plastique du matériau mais permet également de devenir indépendant de la pénétration d'indentation et peut servir à des fins de comparaison.

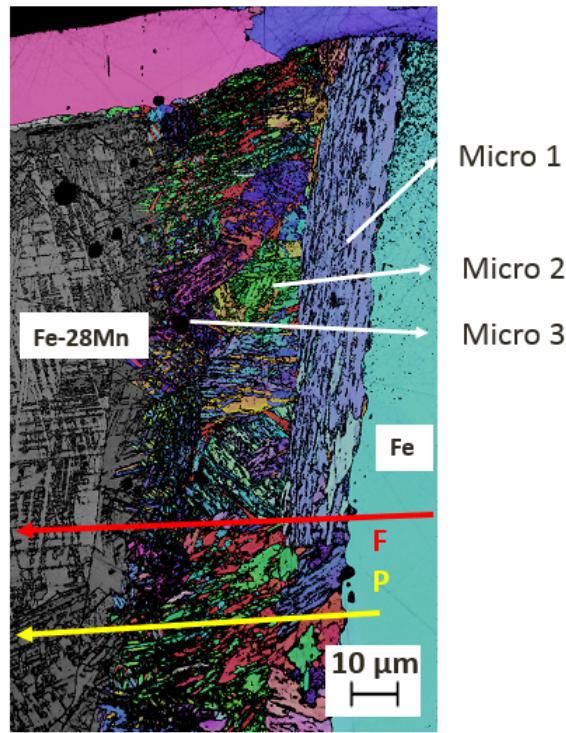


FIGURE 87 : Représentation du début des profils de nanoindentation à l'interface des zones Fe et Fe-Mn. Les profils continuent plus loin dans la zone Fe-28Mn (HC/CFC) mais ne sont pas représentés : cette image met en évidence les différentes microstructures Micro 1, Micro 2 et Micro 3 que les profils traversent. La nanoindentation réalisée avec un contrôle en force (1 mN) est représentée par la flèche rouge, alors que la nanoindentation réalisée avec un contrôle en pénétration (200 nm) est représentée par la flèche jaune.

Afin de comparer les deux profils, les données du profil réalisé avec un contrôle en déplacement furent moyennées pour une force exercée entre 0.8 et 1.2 mN, pour chaque indenteur. La variation du rapport H/E^2 pour ces deux profils est comparée à la Figure 88. Pour les deux profils, le rapport H/E^2 est inférieur à 10^{-4} GPa^{-1} dans le Fe pur (1), augmente dans les microstructures Micro 1, 2 et 3 et atteint son maximum dans la zone HC. Ce rapport augmente de façon plus marquée lors de l'entrée dans la microstructure Micro 1 (2) pour la nanoindentation contrôlée en force, alors qu'elle n'augmente de façon plus graduelle pour la nanoindentation contrôlée en pénétration, qui ne passe qu'à travers Micro 2 (3). Une légère diminution du rapport H/E^2 est observée dans la zone CFC (5) par rapport à la zone HC (6), mais ce n'est pas très marqué. Alors que les mesures semblent constantes dans la zone Fe pur (1), les mesures sont plus variables dans les autres zones.

RPP dans le profil en contrôle déplacement a été moyenné entre 30 et 50 nm pour être comparée aux autres profils de nanoindentation dans les autres zones, et est représentée à la Figure 89. Les mêmes observations peuvent être faites : RPP augmente dans Micro 1 (2) et de manière encore plus marquée dans Micro 2 (3). Elle atteint son maximum dans la phase HC (5), où RPP est très variable. Elle semble légèrement diminuer dans la phase CFC mais ça ne peut être affirmé de manière certaine à cause de la variabilité de la mesure.

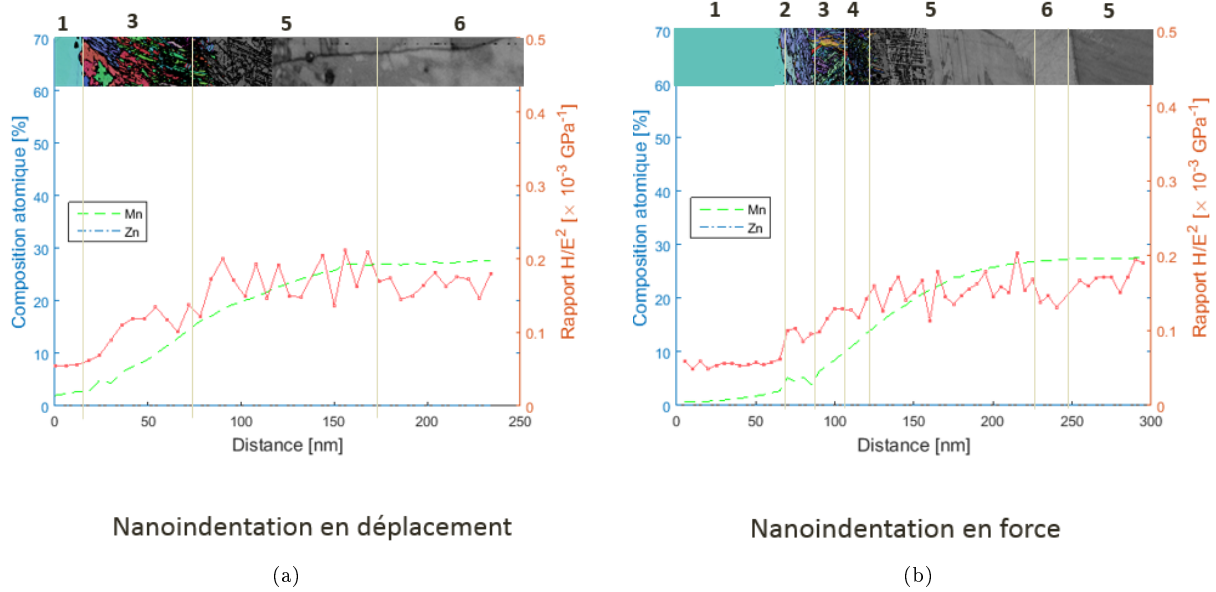


FIGURE 88 : Variation du rapport H/E^2 le long des profils de nanoindentation dans la zone binaire Fe - Fe-28Mn du point ternaire. La microstructure associée est indiquée par une image EBSD, mettant en évidence la phase CC. 1 : zone Fe; 2 : Micro 1; 3 : Micro 2; 4 : Micro 3; 5 : zone Fe-28Mn (phase HC); 6 : zone Fe-28Mn (phase CFC). (a) Contrôle en déplacement. Les données sont moyennées pour une force exercée entre 0.8 et 1.2 mN. (b) Contrôle en force (1 mN).

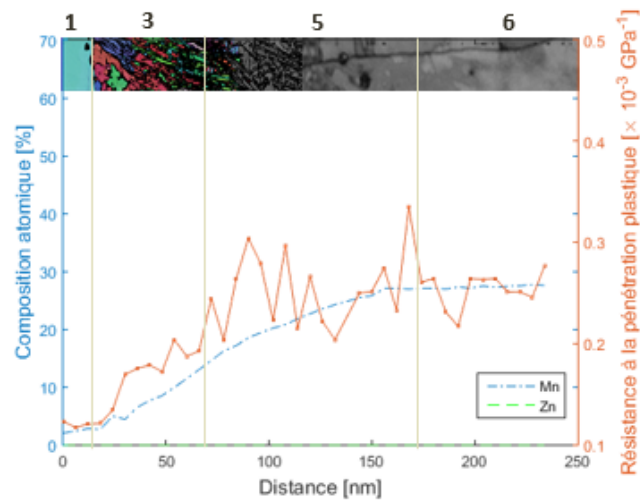


FIGURE 89 : Variation de RPP entre la zone Fe et la zone Fe-28Mn. La microstructure associée est indiquée par une image EBSD, mettant en évidence la phase CC. 1 : zone Fe pur; 2 : Micro 1; 3 : Micro 2; 5 : zone Fe-28Mn (HC); 6 : zone Fe-28Mn (CFC). Profil de nanoindentation réalisé avec un contrôle en profondeur (entre 30 et 50 nm).

8.4.2 Point ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn

RPP a été mesuré au point ternaire, lors du changement de phase du liseré CFC en liseré CC, juste avant la disparition de ce liseré (voir Figure 57 dans la section 8.1). La zone d'indentation est représentée à la Figure 90. L'image EBSD de la phase CC dans cette zone à la Figure 90(c) montre que les deux premiers profils d'indentation passent à travers le liseré CFC, alors que le troisième profil passe à travers le liseré à moitié CFC et à moitié CC : un indente se trouve à la frontière entre la phase HC et le liseré CC, le suivant dans le liseré CC, et celui d'après dans le liseré CFC.

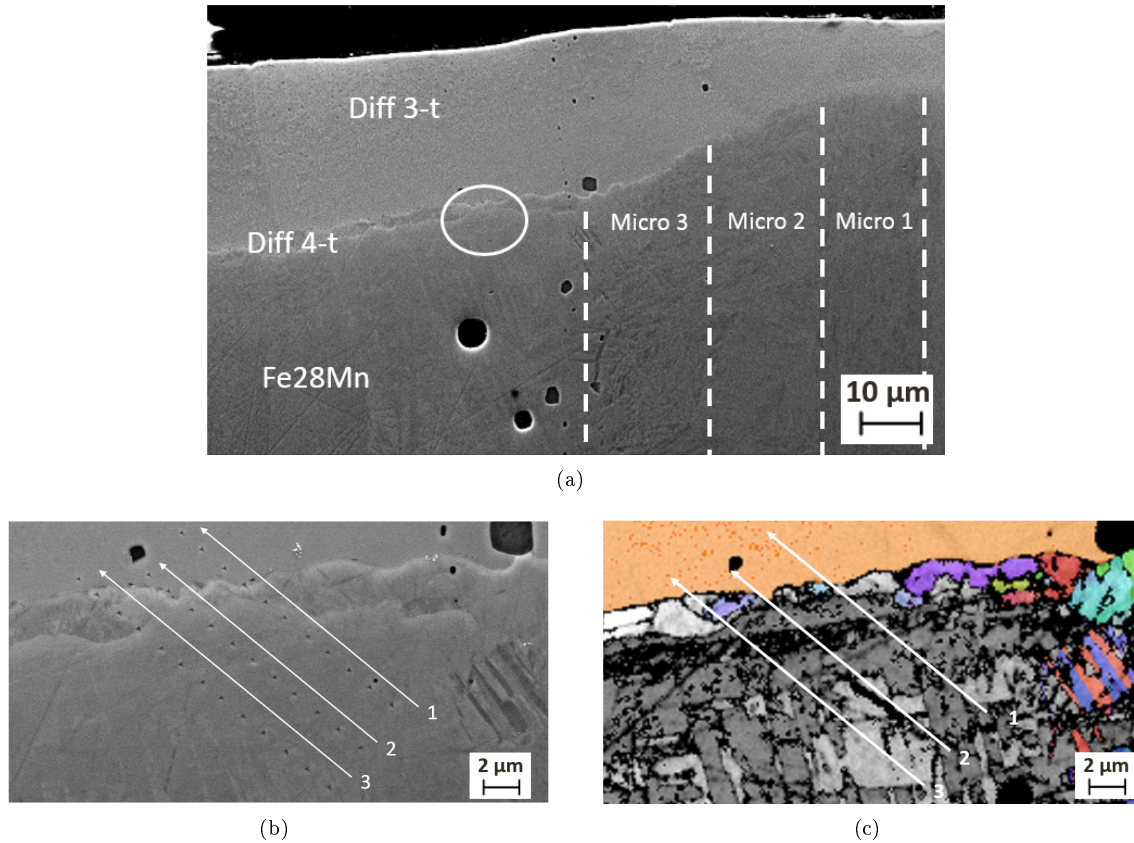


FIGURE 90 : Représentation des profils de nanoindentation au point ternaire Fe - Fe-28Mn - Zn. (a) Localisation de la zone analysée, indiquée par un cercle, par rapport aux différentes zones analysées aux sections 8.1, 8.2.1 et 8.2.2. (b) Indication des trois profils de nanoindentation réalisés dans cette zone. (c) Image EBSD mettant en évidence la phase CC stabilisée dans la zone analysée. Le liseré formé dans la zone Diff 4-t stabilise en partie la phase CC. Les zones non colorées du liseré sur l'image stabilisent la phase CFC.

Les trois profils sont représentés à la Figure 91, avec la composition associée en Mn et Zn. RPP dans la zone HC Fe-28Mn (1 sur la Figure 91) est variable, augmentant en certains points sans raison apparente d'un point de vue microstructural. RPP est maximale dans la zone CC Diff 3-t (3). Le premier profil montre une diminution de RPP, à l'interface entre le liseré CFC Diff 4-t (2) et la zone CC Diff 3-t (3). Le deuxième profil ne montre pas de comportement particulier en terme de résistance aux interfaces du liseré. Le troisième profil montre également une diminution de RPP à la pénétration dans le liseré, que ce soit pour le premier indente dans la phase CFC ou le deuxième indente dans la phase CC stabilisée dans ce liseré. Ces diminutions de RPP dans le troisième profil sont toutefois moins prononcées que celle du premier profil.

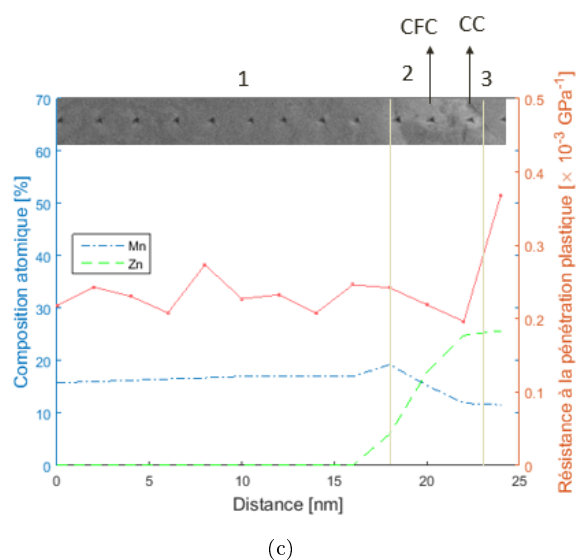
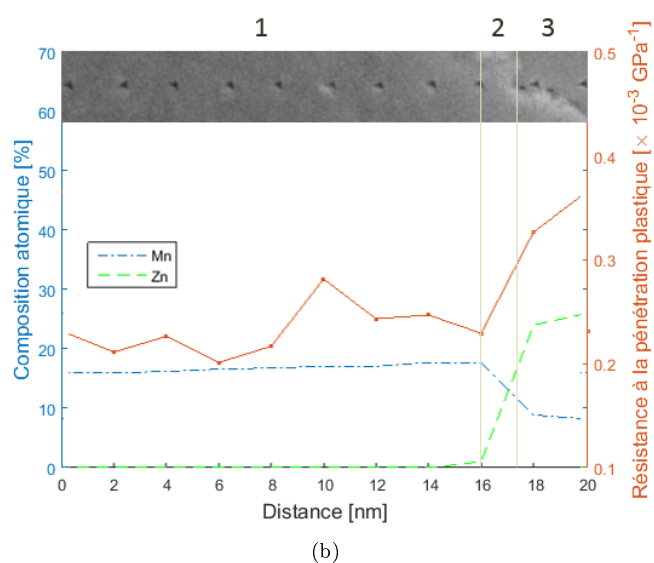
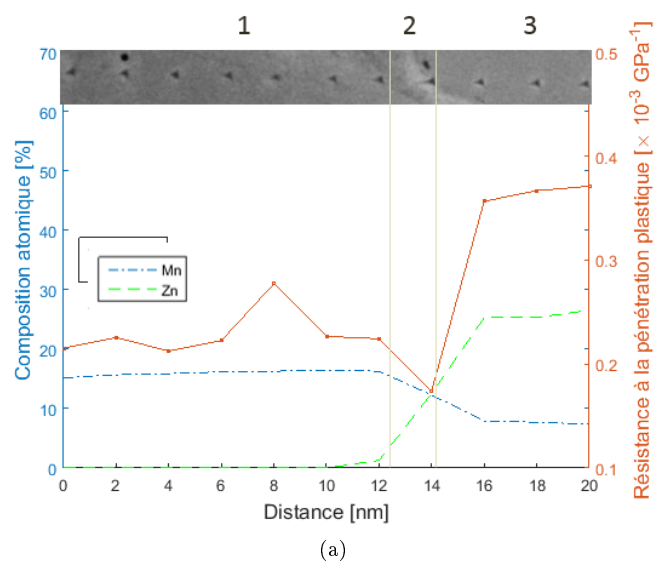


FIGURE 91 : Variation de RPP au point ternaire. La microstructure associée est indiquée par une image SEM, mettant en évidence la position des indents. (a) Profil 1 (b) Profil 2 (c) Profil 3 : le premier indent dans la zone (2) se trouve dans une phase CFC alors que le deuxième indent dans la zone (2) se trouve dans une phase CC, stabilisée dans le liseré (voir Figure 90).

8.4.3 Partie binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire

Trois profils de nanoindentation furent d'abord effectués dans la partie binaire Fe-28Mn - Zn, proche du point ternaire (voir Figure 92). Trois autres profils furent ensuite effectués dans la même partie binaire Fe-28Mn - Zn, mais dans un endroit plus éloigné du point ternaire (voir Figure 93), où la microstructure globulaire de la zone CC Diff 3-t se transforme en une autre microstructure quasi-lamellaire en son interface avec la zone Diff 2-t plus riche en Zn (voir Figure 82 dans la section 8.2.2). Enfin, un dernier profil fut effectué dans le liseré CFC (voir Figure 96).

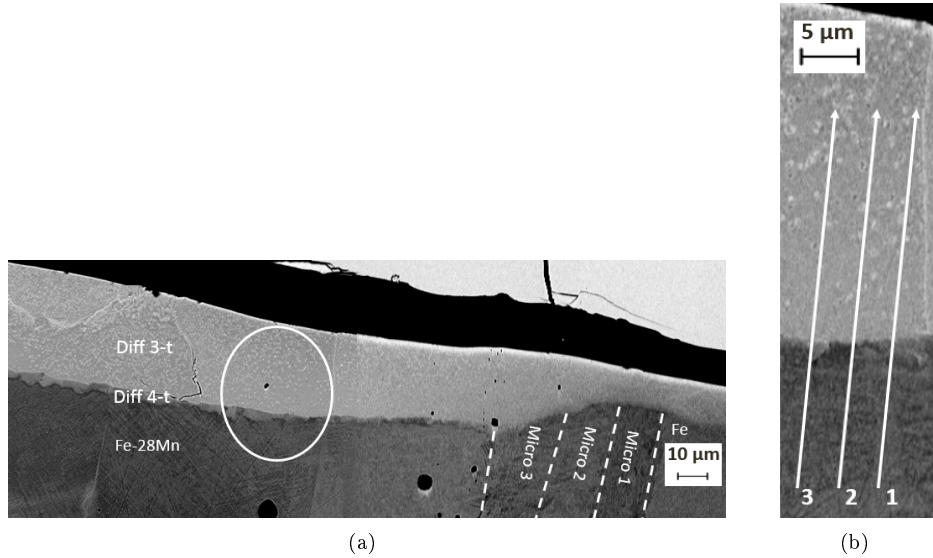


FIGURE 92 : Emplacement des premiers profils de nanoindentation dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire, situés de manière proche du point ternaire. (a) Localisation de la zone analysée, indiquée par un cercle, par rapport aux différentes zones analysées aux sections 8.1, 8.2.1 et 8.2.2. (b) Indication des trois profils de nanoindentation réalisés dans cette zone.

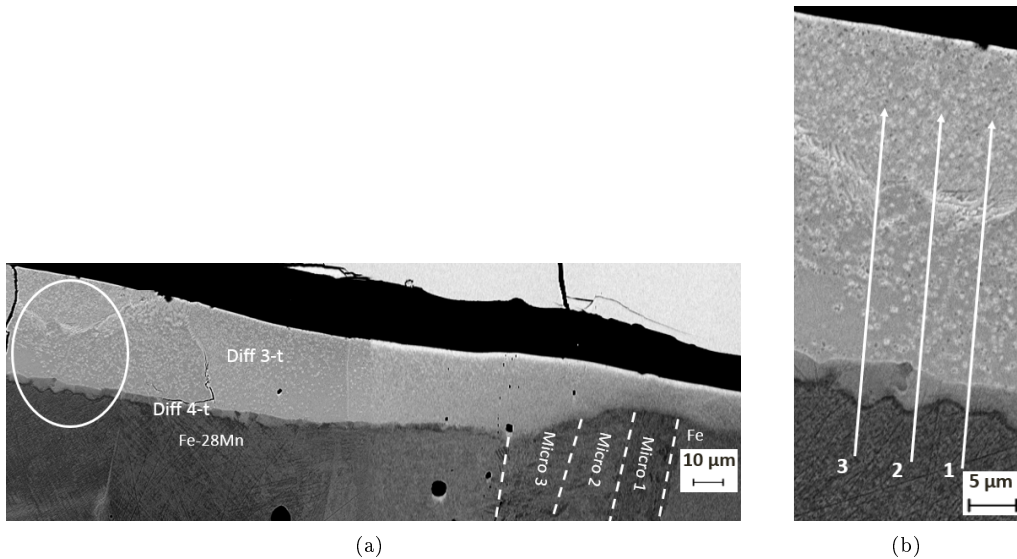


FIGURE 93 : Emplacement des seconds profils de nanoindentation dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire, plus éloignés du point ternaire par rapports aux premiers profils de nanoindentation à la Figure 92. (a) Localisation de la zone analysée, indiquée par un cercle, par rapport aux différentes zones analysées aux sections 8.1, 8.2.1 et 8.2.2. (b) Indication des trois profils de nanoindentation réalisés dans cette zone.

RPP en chaque point d'indentation, pour les trois profils des deux différentes zones, est représentée à la Figure 94.

La première série d'indentation à la Figure 94(a) montre une résistance variant entre très variable dans la zone HC Fe-28Mn (1), une chute de RPP dans la zone CFC Diff 4-t (2), et une résistance maximale dans la zone CC Diff 3-t (3).

La seconde série d'indentation à la Figure 94(b) montre des résultats différents. RPP du liseré CFC Diff 4-t (2) est semblable à celle de la zone HC Fe-28Mn (1). RPP est bien plus grande et plus fluctuante dans la zone CC Diff 3-t (3), dont les pics font varier RPP. Ces pics ne coïncident pas avec une microstructure particulière, et aucun changement marqué de résistance n'est visible entre les deux microstructures particulières formées dans la zone CC Diff 3-t (3) (voir Figure 82 dans la section 8.2.2).

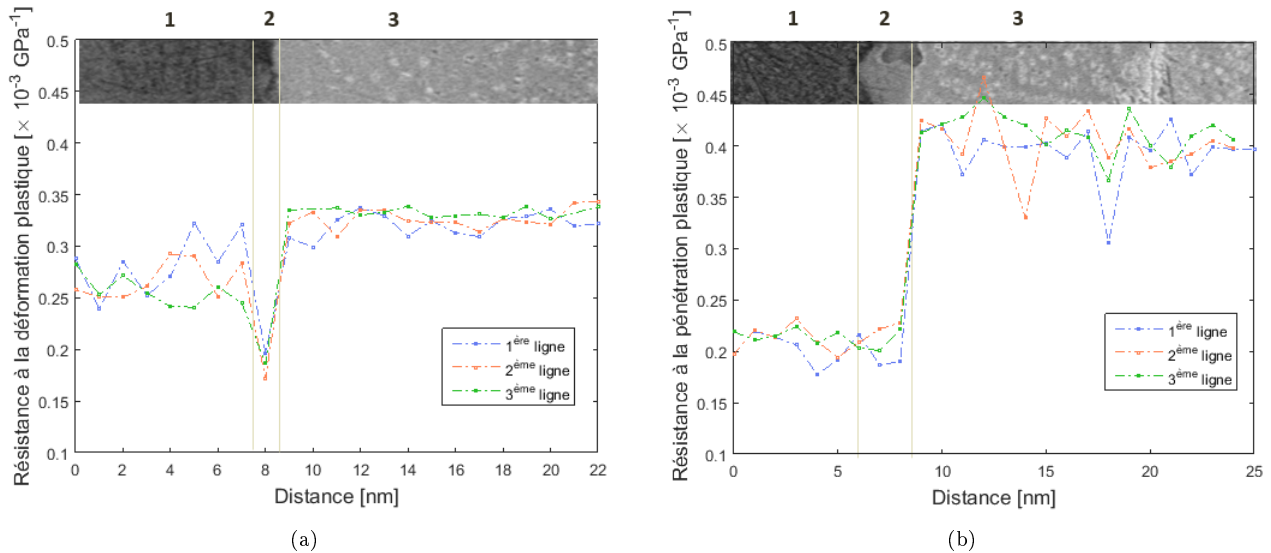
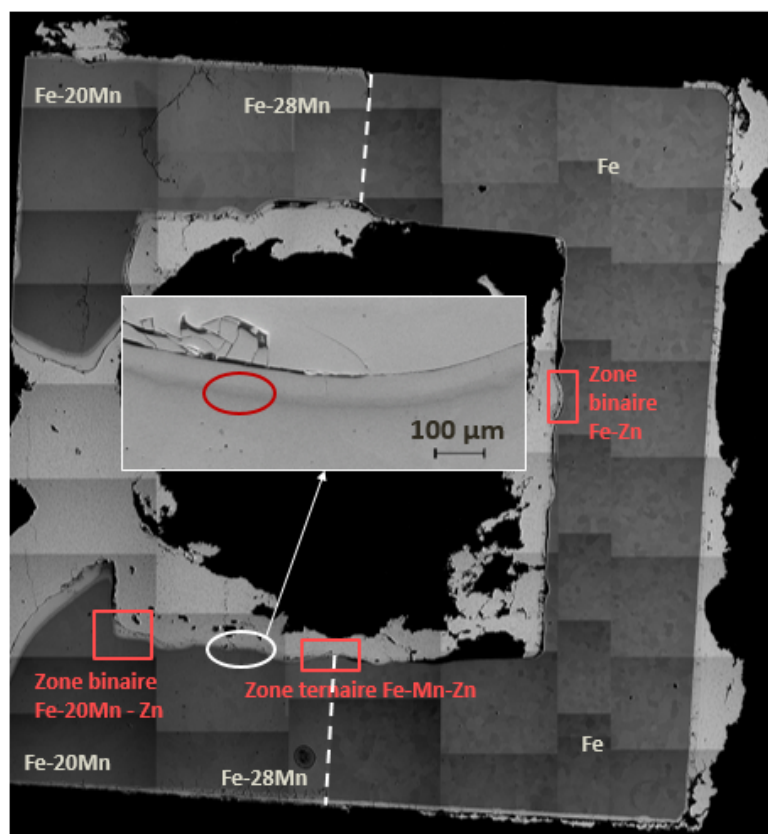


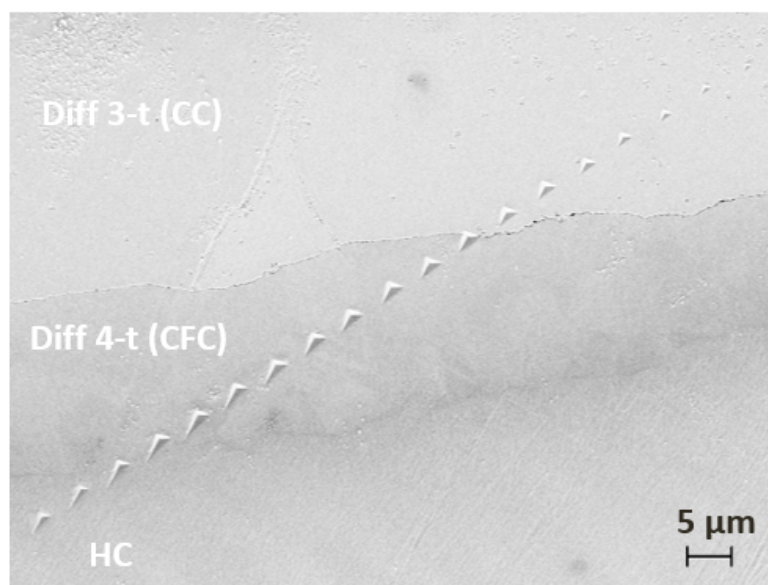
FIGURE 94 : Variation de RPP dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn du point ternaire. 1 : Fe-28Mn (HC) ; 2 : Diff 4-t (Liseré CFC) ; 3 : Diff 3-t (CC globulaire). La microstructure associée est indiquée par une image SEM. (a) Superposition des trois premiers profils de nanoindentation, dont les emplacements sont donnés à la Figure 92 (b) Superposition des trois seconds profils de nanoindentation, dont les emplacements sont donnés à la Figure 93.

Une série de nanoindentation a été réalisée de manière oblique dans le liseré CFC. Celle-ci ne se situe pas exactement dans la zone ternaire mais entre la zone ternaire et la zone binaire Fe-28Mn - Zn (voir Figure 95, où le liseré CFC est plus épais (environ 13 μm). La différence de propriétés entre la phase CC globulaire et la phase HC entraîne la formation d'un dénivelé dans la phase CFC, et cette zone n'est donc pas parfaitement perpendiculaire à l'indentation. Ce dénivelé peut se voir à la Figure 95(b) par la plus petite surface d'indentation des premiers indents dans la phase CC comprenant des particules riches en Zn et l'allongement de cette surface au fur et à mesure de l'indentation. Malgré l'indépendance de la mesure de la résistance à la déformation plastique par rapport à la profondeur de pénétration, ces résultats sont tout de même peu fiables à cause de l'allongement de la surface de contact entre l'indenteur et le matériau, et de la moyenne des résultats sur une profondeur comprise entre 30 nm et 50 nm.

RPP mesurée dans cette zone est reprise à la Figure 96. Malgré la mauvaise fiabilité de la mesure, une différence marquée de résistance à la pénétration plastique peut être observée entre les différentes phases. RPP est maximum dans la phase CC globulaire, bien que variable. La phase montrant la deuxième RPP plus élevée est la phase HC, et le liseré CFC montre la plus petite RPP.



(a)



(b)

FIGURE 95 : Emplacement du profil de nanoindentation réalisé dans le liseré CFC (a) Localisation de la zone analysée dans le multiplet de diffusion, indiquée par les cercles blancs et rouges. (b) Indication du profil de nanoindentation réalisé dans cette zone.

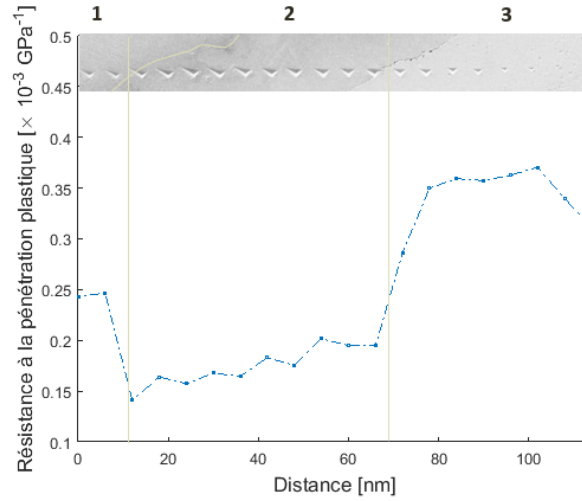


FIGURE 96 : Variation de RPP dans le liseré CFC Diff 4-t. 1 : Phase HC ; 2 : Liseré CFC ; 3 : Phase CC globulaire. La microstructure associée est indiquée par une image SEM, mettant en évidence la position des indents.

8.4.4 Zone binaire Fe-20Mn - Zn

Deux dernières séries d'indentation ont été réalisées dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn, comme le montre la Figure 97. La composition en chaque point de la première série d'indentation a été récupérée d'un profil EDX réalisé avant la nanoindentation, et n'a pas été mesurée en chaque point d'indentation. Néanmoins, la composition dans cette zone est assez stable, perpendiculairement à la direction de diffusion du Zn, et le profil de composition fut réalisé au même endroit que le profil de nanoindentation, ces compositions sont donc assez fiables. Les compositions de la deuxième série de nanoindentation n'ont pas été récupérées.

La variation de RPP dans le premier profil de nanoindentation est reprise à la Figure 98 et celle du deuxième profil est reprise à la Figure 99.

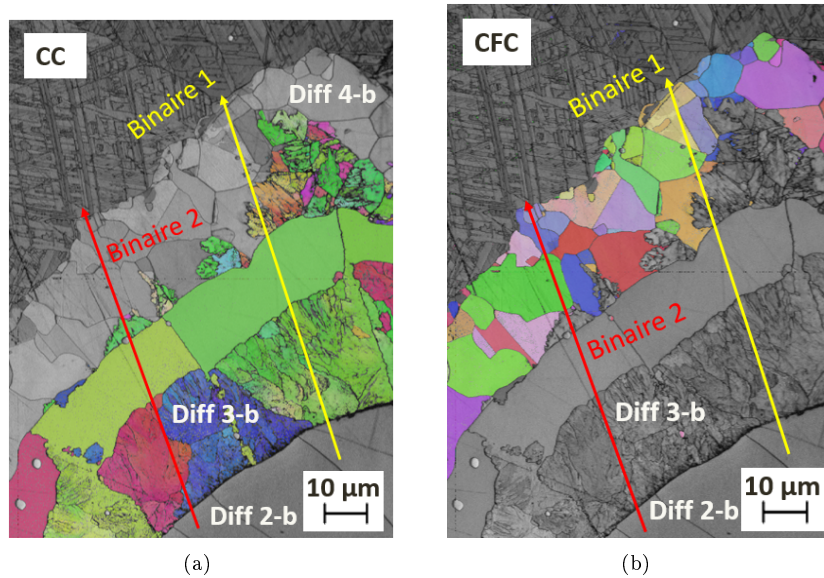


FIGURE 97 : Emplacement des deux profils de nanoindentation réalisés dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn (a) Image EBSD mettant en évidence la phase CC (b) Image EBSD mettant en évidence la phase CFC.

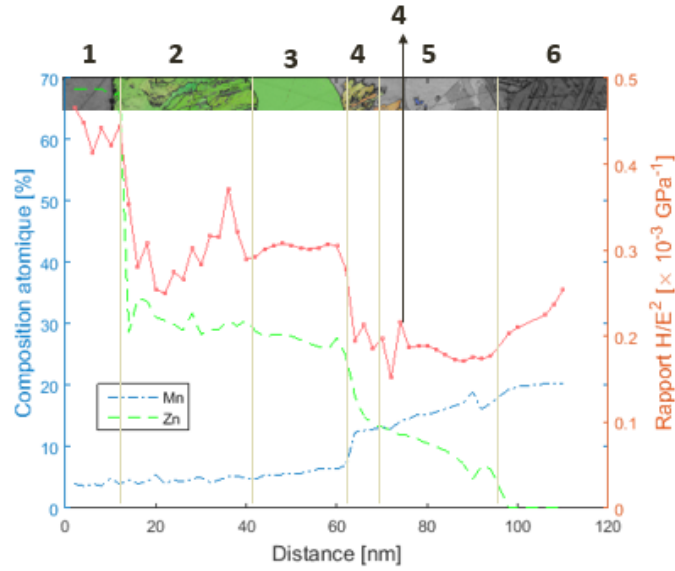


FIGURE 98 : Variation de RPP dans le premier profil d'indentation, dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. La microstructure associée est indiquée par une image EBSD, mettant en évidence la phase CC. La variation de composition en Mn et en Zn est également indiquée. 1 : Diff 2-b Fe-20Mn - Zn ; 2 : Microstructure lamellaire dans Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (CC) ; 3 : Grands grains quasiment homogènes (comportant tout de même quelques globules de seconde phase riche en Zn à certains endroits) dans Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (CC) ; 4 : Microstructure lamellaire stabilisée après les grands grains quasiment homogènes (CC) ; 5 : Diff 4-b Fe-20Mn - Zn (CFC) ; 6 : Fe-20Mn (HC). La flèche noire indique un point unique se trouvant dans la microstructure lamellaire stabilisée après les grands grains quasiment homogènes (CC).

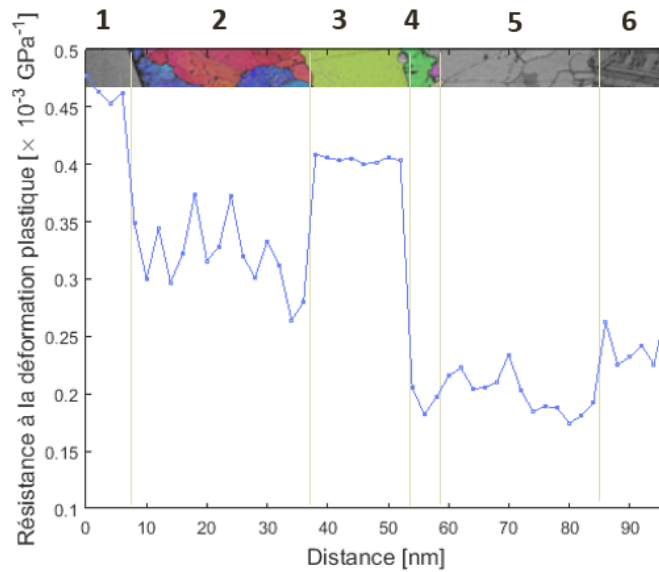


FIGURE 99 : Variation de RPP dans le deuxième profil d'indentation, dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. La microstructure associée est indiquée par une image EBSD, mettant en évidence la phase CC. 1 : Diff 2-b Fe-20Mn - Zn ; 2 : Microstructure lamellaire dans Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (CC) ; 3 : Grands grains quasiment homogènes (comportant tout de même quelques globules de seconde phase riche en Zn à certains endroits) dans Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (CC) ; 4 : Microstructure lamellaire stabilisée après les gros grains CC (4), qui montre une RPP proche de celle de la zone CFC Diff 4-b Fe-20Mn - Zn (5). La zone HC (6) montre une RPP plus élevée

RPP est la plus élevée dans la zone Diff 2-b Fe-20Mn - Zn (1). RPP diminue ensuite dans la microstructure lamellaire de la zone CC Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (2) et varie fortement. Les mesures de RPP se stabilisent ensuite dans la microstructure en gros grains quasiment homogènes de la zone CC Diff 3-b Fe-20Mn - Zn (3). Le deuxième profil de nanoindentation montre une RPP plus élevée que le premier profil dans cette zone (3). RPP chute ensuite dans la microstructure lamellaire stabilisée après les gros grains CC (4), qui montre une RPP proche de celle de la zone CFC Diff 4-b Fe-20Mn - Zn (5). La zone HC (6) montre une RPP plus élevée

que la zone CFC Diff 4-b Fe-20Mn - Zn (5). Les deux profils montrent des RPP cohérentes, à part pour la microstructure en gros grains quasiment homogènes (3) qui montre une RPP plus élevée dans le deuxième profil.

8.4.5 Conclusion des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des différentes zones du multiplet ont été comparées par la mesure de RPP, la résistance à la pénétration plastique. Des paliers se forment en fonction des différentes microstructures formées, en moyenne. Cependant, RPP n'est pas constant dans les phases CC contenant des particules riches en Zn et dans la phase HC, qui montrent une forte variabilité de RPP (de plus de 10%).

Etant donné la forte dépendance des propriétés mécaniques avec les microstructures formées, le module de Young, la dureté et la résistance à la pénétration plastique mesurées sont comparées en moyenne dans chacune de ses phases aux Figures 100, 101 et 102.

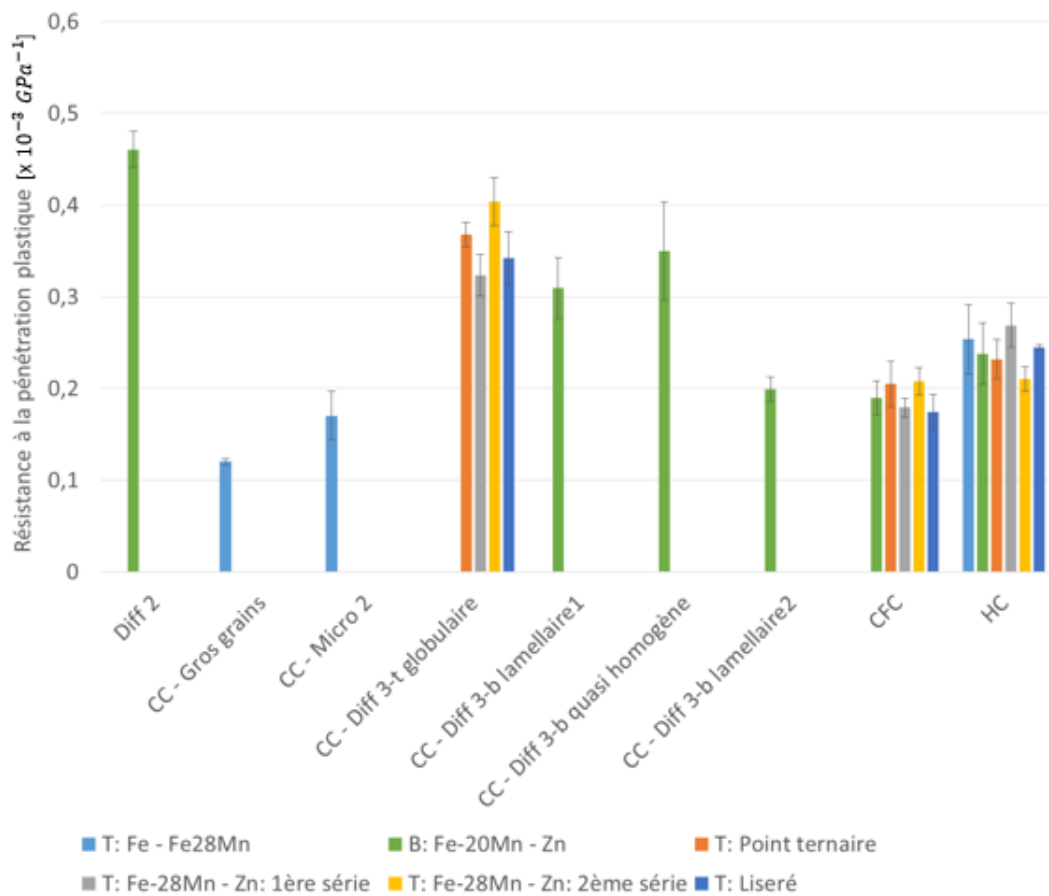


FIGURE 100 : Comparaison de la moyenne des résistances à la pénétration plastique de chaque microstructure formée, dans chacune des zones étudiées. Les écarts-types standards sont indiqués. Les symboles "T" et "B" font référence aux zones ternaire et binaire définies à la Figure 52 au début de ce chapitre. Les zones "T : Fe - Fe-28Mn", "T : Point ternaire", "T : Fe-28Mn - Zn : 1ère série", "T : Fe-28Mn - Zn : 2ème série", "T : Liseré" et "B : Fe-20Mn - Zn", sont respectivement définies aux Figures 87, 90, 92, 93, 95 et 97. La zone Diff 2 correspond à la zone de diffusion de Fe et Mn dans le Zn, c'est la zone la plus riche en Zn représentée ici. Les microstructures CC-gros grains, CC-Micro 2 et HC réfèrent aux zones CC et HC des alliages Fe-Mn. Ces zones sont exemptes de Zn. CC - Diff 3-t globulaire réfère à la microstructure globulaire de la première zone de diffusion de Zn dans la partie binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire ; CC - Diff 3-b lamellaire, CC - Diff 3-b quasi-homogène et CC - Diff 3-b lamellaire 2 correspondent aux microstructures de phase CC formées dans la première zone de diffusion de Zn dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn. Lamellaire 1 est la première microstructure lamellaire formée, dans la zone riche en Zn de Diff 3, et lamellaire 2 est la deuxième microstructure lamellaire formée, près du liseré CFC Diff 4-b (voir Figure 97). CFC est la microstructure du liseré CFC des zones Diff 4 des zones binaires et ternaires. C'est la région de composition ternaire contenant la moins grande concentration en Zn.

8.4.5.A Zone Fe-Mn La zone la moins résistante est la zone de grands grains CC exempts de Zn, tels qu'obtenus pour une concentration en Mn inférieure à 3%pds. Les microstructures Micro 1 (CC), Micro 2 (CC), Micro 3 (CC) et la phase HC sont respectivement formés lorsque le pourcentage en Mn augmente. Les microstructures Micro 1 et Micro 3 n'ont pas été traversés par le profil de nanoindentation en contrôle de pénétration à l'interface entre Fe et Fe-28Mn, voir section 8.4.1, et ces zones ne sont donc pas comparées sur ces graphiques. La résistance à la pénétration plastique augmente graduellement dans chacune de ces microstructures, et atteint son maximum dans la phase HC. La microstructure Micro 1 montre une RPP proche de celle des grands grains CC, mais la nanoindentation en contrôle de force dans cette zone a montré que la RPP de Micro 1 était plus importante que celle des grands grains CC. Elle a également indiqué que la zone Micro 3 possédait une RPP similaire, voire supérieure à celle de Micro 2 (voir Figure 88).

8.4.5.B Zone binaire Fe-20Mn - Zn La plus petite RPP mesurée correspond aux zones CFC et à la zone CC Diff 3-b lamellaire 2. Cette dernière zone correspond à la microstructure lamellaire de phase CC stabilisée après les grands grains CC quasiment homogènes dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn (voir Figure 97). Cette zone se forme sur une petite distance à la place du liseré CFC, pour les mêmes compositions. Elle semble posséder les mêmes propriétés mécaniques.

Dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn, la microstructure CC de grands grains quasiment homogènes montre une résistance légèrement supérieure à celle de la microstructure lamellaire, bien que cette différence ne soit pas confirmée étant donné l'écart-type prononcé. Cet écart-type provient de la moyenne de deux nanoindentations dans la phase binaire, l'une donnant une RPP moyenne de $3 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ dans les grands grains CC quasiment homogènes, et l'autre donnant une RPP moyenne de $4 \cdot 10^{-4} \text{ GPa}^{-1}$ (voir Figures 98 et 99). La résistance de cette zone est donc homogène dans la direction de diffusion de Zn, mais est inhomogène transversalement, selon le grain indenté.

8.4.5.C Zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire Les quatre zones d'indentation dans la zone ternaire dans la partie où Zn a diffusé ("T : Point ternaire", "T : Fe-20Mn - Zn : 1ère série", "T : Fe-20Mn - Zn : 2ème série", "T : Liseré") semblent cohérentes. Une résistance accrue de la zone "T : Fe-20Mn - Zn : 2ème série" est cependant marquée dans la microstructure CC globulaire alors qu'une résistance plus faible est observée dans cette même microstructure dans la zone "T : Fe-20Mn - Zn : 1ère série". Cette relation s'inverse dans la phase HC où la zone "T : Fe-20Mn - Zn : 1ère série" possède une plus grande résistance moyenne que les autres zones, et où la zone "T : Fe-20Mn - Zn : 2ème série" montre une plus petite résistance moyenne que les autres zones.

8.4.5.D Comparaison des différentes zones La zone la plus résistante à la pénétration plastique est la zone Diff 2, la zone la plus riche en Zn, et la zone la moins résistante à la pénétration plastique est la zone CC-gros grains, la zone exempte de Zn et pauvre en Mn. La première zone de diffusion de Zn, Diff 3, montre une RPP plus élevée que la deuxième zone de diffusion de Zn, Diff 4. Cette dernière montre la RPP la moins élevée dans une microstructure contenant du Zn. Elle est inférieure à celle de la phase HC des alliages Fe-Mn, mais vaut tout de même près du double de celle du Fe pur (CC - gros grains).

8.4.5.E Comparaison des modules de Young Les modules de Young mesurés ne montrent pas de grandes différences marquées entre les différentes zones (voir Figure 101). Les zones triées par ordre croissant sont : la zone Diff 2 riche en Zn, les microstructures Diff 3 de matrice CC, suivies de peu par la phase CFC et les zones exemptes de Zn (les grands grains CC, Micro 2 (CC) et la phase HC). Cet ordre correspond à l'ordre de diffusion de Zn. Les modules de Young mesurés dans la zone "T : Liseré" sont particulièrement bas à cause de l'erreur importante réalisée sur la mesure de la surface, due à l'inclinaison de la surface par rapport à l'indentation (voir section 7.4).

8.4.5.F Comparaison des duretés Les duretés mesurées montrent les mêmes tendances que la RPP (voir Figure 102), étant donné que les modules de Young mesurés n'affichent pas de grande différence. A nouveau, les basses duretés mesurées dans la zone "T : Liseré" proviennent de l'erreur de mesure de la surface, et ne doivent pas être prises en compte. Des écarts plus marqués sont visibles entre les duretés des phases CFC et HC dans les différentes zones, par rapport aux mesures de résistance à la pénétration plastique (voir Figure 100).

La dureté de la zone Diff 2 riche en Zn est de même grandeur que les microstructures Diff 3 de matrice CC, même si la dureté de la microstructure lamellaire de la zone binaire Fe-20Mn - Zn montre un écart-type important. La RPP de la zone Diff 2 devient plus importante que celle de ces zones Diff 3 car le module de Young de la zone Diff 2 est le plus bas.

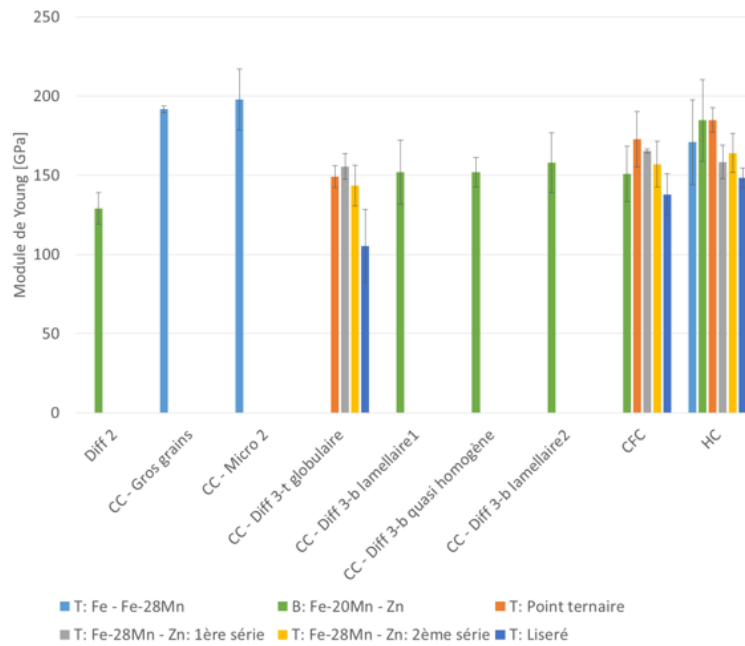


FIGURE 101 : Comparaison de la moyenne des modules de Young de chaque microstructure formée, dans chacune des zones étudiées. Les écarts-types standards sont indiqués. Les symboles "T" et "B" font référence aux zones ternaire et binaire définies à la Figure 52 au début de ce chapitre. Les zones "T : Fe - Fe-28Mn", "T : Point ternaire", "T : Fe-28Mn - Zn : 1ère série", "T : Fe-28Mn - Zn : 2ème série", "T : Liseré" et "B : Fe-20Mn - Zn", sont respectivement définies aux Figures 87, 90, 92, 93, 95 et 97.

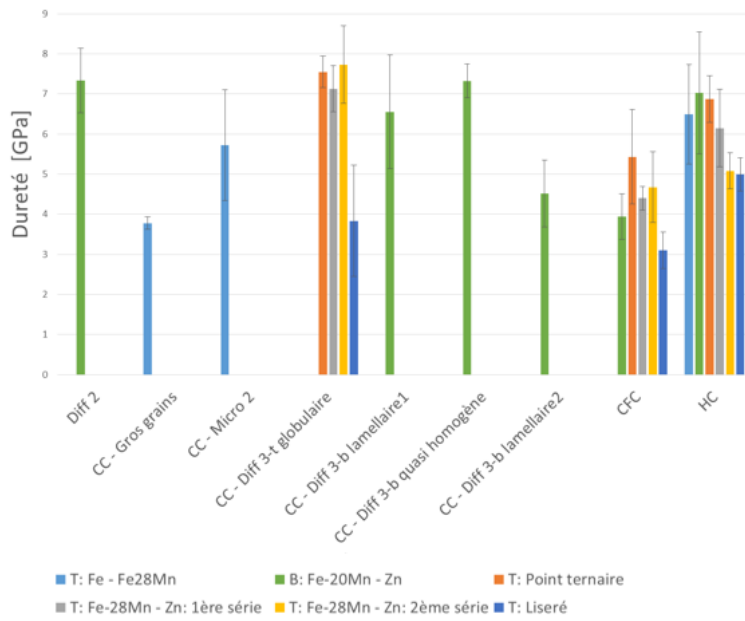


FIGURE 102 : Comparaison de la moyenne des duretés de chaque microstructure formée, dans chacune des zones étudiées. Les écarts-types standards sont indiqués. Les symboles "T" et "B" font référence aux zones ternaire et binaire définies à la Figure 52 au début de ce chapitre. Les zones "T : Fe - Fe-28Mn", "T : Point ternaire", "T : Fe-28Mn - Zn : 1ère série", "T : Fe-28Mn - Zn : 2ème série", "T : Liseré" et "B : Fe-20Mn - Zn", sont respectivement définies aux Figures 87, 90, 92, 93, 95 et 97.

9 Alliages Fe-Mn

Trois microstructures différentes de la microstructure typique des alliages Fe-Mn ont été observées dans le multiplet : Micro 1, Micro 2 et Micro 3 (voir Figure 66 dans la section 8.2.1). Ces microstructures semblent se former pour les gammes de composition suivantes : Micro 1 se forme entre 3% et 5% Mn ; Micro 2 se forme entre 5% et 10% Mn ; et Micro 3 se forme entre 10% et 13% Mn. Ces limites peuvent varier d'environ 1% transversalement à la diffusion de Mn dans le multiplet, et les microstructures Micro 1 et Micro 3 n'apparaissent pas à certains endroits de l'interface entre Fe et Fe-28Mn. La microstructure Micro 2 est alors stabilisée entre 3% et 13% Mn (cette observation peut être faite dans le bas de la Figure 66 dans la section 8.2.1).

Afin de comprendre l'origine de la formation de ces microstructures, trois alliages de composition homogène ont été mis en oeuvre et analysés. Les compositions choisies sont Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn.

La mise en oeuvre de ces alliages a été réalisée avec succès par fusion dans un four à induction. Leur composition, leur microstructure, leurs températures de transformation de phase et leurs propriétés mécaniques ont été caractérisées.

La composition des alliages coulés mesurée par ICP est donnée à la Table 13. On voit que ces compositions sont proches des compositions visées. On peut également remarquer la présence de silicium en traces, qui n'était pas présente dans les matériaux de base (voir Table 2) et a donc été introduite lors de la coulée.

Composition visée	Fe [% pds]	Mn [% pds]	Cr [% pds]	Ni [% pds]	Si [% pds]	Cu [% pds]
Fe-35Mn	63.7	35.8	0.01	0.01	0.01	/
Fe-2Mn	97.9	1.98	0.02	0.02	0.02	0.01
Fe-4.5Mn	95.3	4.43	0.02	0.02	0.02	0.01
Fe-12Mn	88.2	11.6	0.02	0.02	0.05	0.01

TABLE 13 : Composition des alliages coulés de la famille Fe-Mn, mesurée par ICP. L'erreur sur les mesures d'ICP est de 3% maximum.

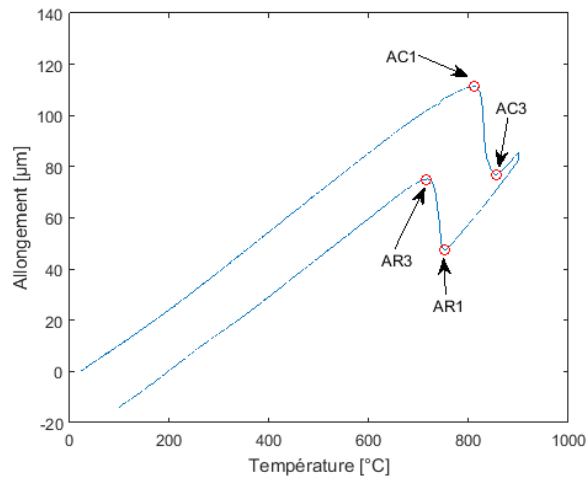
9.1 Températures de transformation

Les températures de transformation des alliages Fe-2Mn, Fe-4Mn et Fe-12Mn ont été mesurées par dilatométrie. Les courbes de dilatation en fonction de la température sont représentées à la Figure 103. Les températures de transformation ont été évaluées comme les maximum/minimum des pics, car l'interpolation linéaire des pics donnait des températures éloignées des pics.

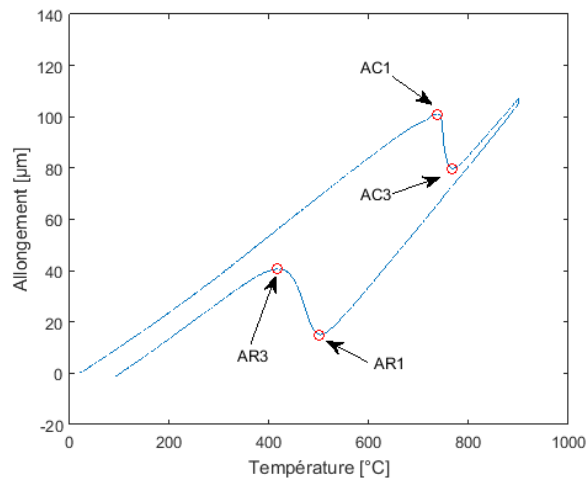
La Table 14 contient les températures de transformation de phase de chauffe AC1 et AC3, et de refroidissement AR1 et AR3, des alliages. La fin de la transformation de phase de l'alliage Fe-12Mn lors du refroidissement n'a pas été mesurée par l'essai de dilatométrie.

	AC1 [°C]	AC3 [°C]	AR1 [°C]	AR3 [°C]
Fe-2Mn	810	855	752	715
Fe-4.5Mn	729±7	769±3	501	416
Fe-12Mn	598±12	654±13	141	/

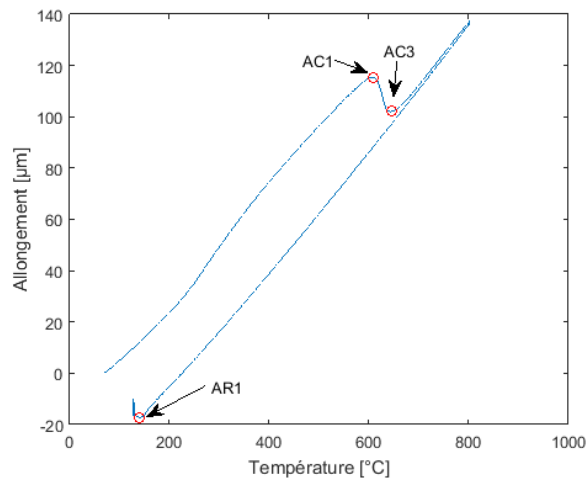
TABLE 14 : Températures de transformation de phase des alliages Fe-Mn. AC1 et AC3 pour le Fe-4.5Mn ont été moyennées sur 3 courbes de dilatation, AC1 pour le Fe-12Mn sur 5 courbes, et AC3 pour le Fe-12Mn sur 4 courbes. Pour les autres données, une seule valeur était disponible. L'écart type standard est donné pour les valeurs ayant été moyennées.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 103 : Courbes de variation de l'allongement des échantillons Fe-Mn en fonction de la température, permettant de déduire les températures de transformation de phase des alliages Fe-Mn. AC1 et AC3 sont les températures de transformation de début et de fin lors de la chauffe de l'alliage, et AR1 et AR3 sont les températures de transformation de début et de fin lors du refroidissement de l'alliage. (a) Fe-2Mn (b) Fe-4.5Mn (c) Fe-12Mn.

9.2 Microstructure et phases formées

La microstructure et les phases formées dans les alliages Fe-Mn ont été déterminées par analyse SEM-EDX et par analyse EBSD. Les alliages ont été laminés, et ensuite usinés pour former des échantillons de traction et de dilatométrie (voir section 6.4). Durant les tests de dilatométrie, les échantillons ont subi une transformation austénitique suivie d'une transformation ferritique, et ont donc été recristallisés par ce test. La transformation ferritique a été identifiée comme telle car seule la phase CC est formée dans les échantillons après les tests de dilatométrie, selon les mesures EBSD (voir Figure 105). Les échantillons de traction ont subi un test de recuit dans le but de recristalliser également leur microstructure avant les tests de traction.

La microstructure des alliages Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn, avant et après les tests de dilatométrie, peut être observée à la Figure 104. Les images ont été prises au même grossissement et un zoom supplémentaire est effectué pour Fe-12Mn. Les lignes horizontales à la Figure 104(b) après les tests de dilatométrie proviennent du microscope électronique et non pas de la microstructure.

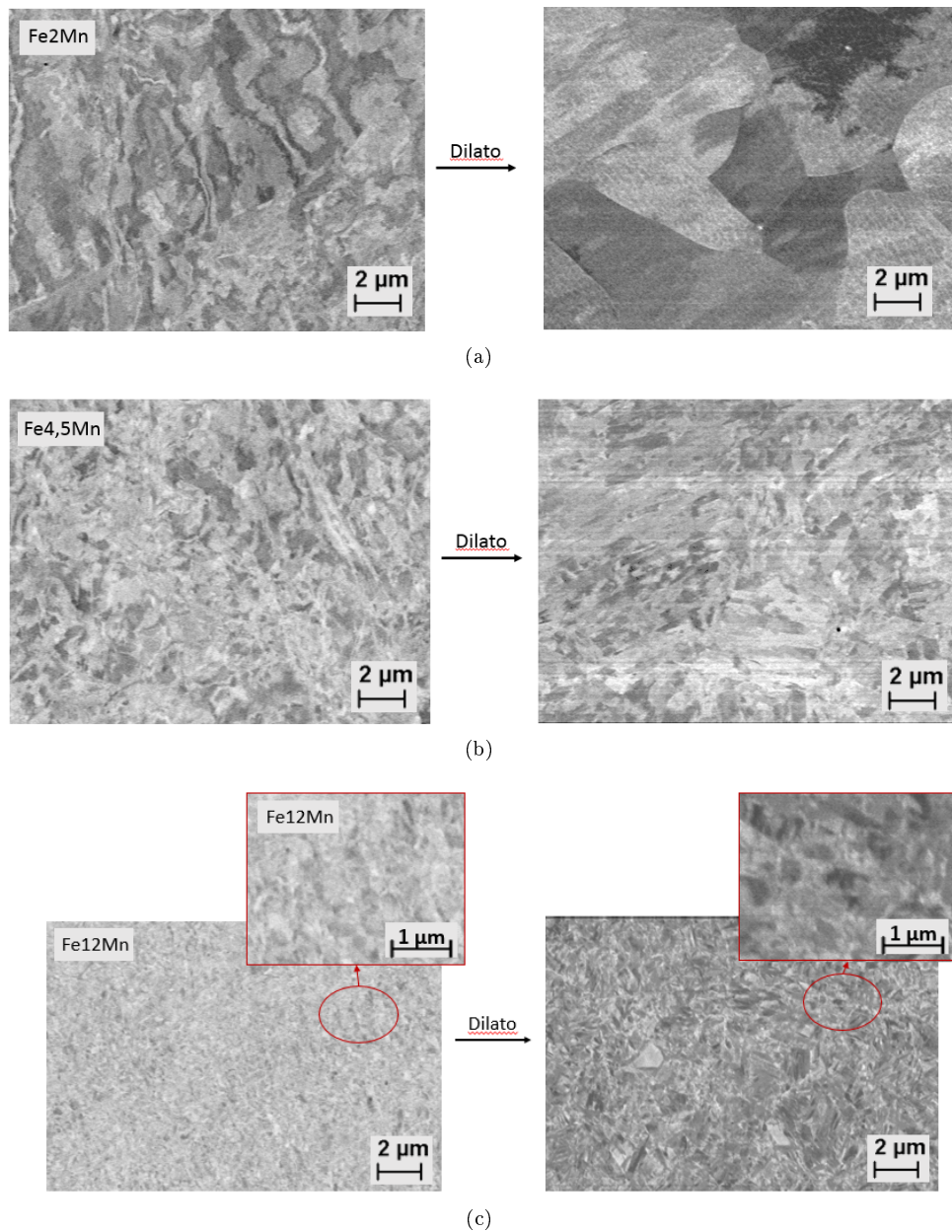


FIGURE 104 : Comparaison de la microstructure des alliages Fe-Mn ayant été laminés (à gauche) et recristallisés par le test de dilatométrie (à droite). Images prises au SEM avec le détecteur AsB (a) Fe-2Mn (b) Fe-4.5Mn (c) Fe-12Mn.

L'alliage Fe-2Mn possède la plus grande taille de grain et l'alliage Fe-12Mn montre la plus petite taille de grain, parmi les alliages Fe-Mn analysés. Les grains de l'alliage Fe-2Mn laminé semblent allongés, cet effet n'est pas clairement observé dans les autres alliages laminés (voir Figure 104, images de gauche). Après les tests de dilatométrie, l'alliage Fe-2Mn montre un grossissement marqué des grains. La microstructure du Fe-4.5Mn semble inchangée, et un léger grossissement des grains est observé pour Fe-12Mn (voir Figure 104).

La microstructure des alliages Fe-Mn après leur recristallisation par le test de dilatométrie peut être mieux observée à la Figure 105. Les microstructures identifiées lors de la diffusion entre Fe et Fe-28Mn dans le multiplet sont reprises à la Figure 106 comme point de comparaison. La Figure 105(a) représente Fe-2Mn, correspondant au grand grain ferritique de couleur mauve à la Figure 106 dans le multiplet de diffusion. Alors que ces grands grains montrent une taille d'environ $100\ \mu\text{m}$ dans le multiplet (visible à la Figure 58(a) dans la section 8.2.1), leur taille ne dépasse pas $10\ \mu\text{m}$ après le traitement de recuit dans Fe-2Mn (voir Figure 106(a)). L'alliage Fe-4.5Mn (voir Figure 106(b)) présente une microstructure proche de celle de Micro 2, et l'alliage Fe-12Mn (voir Figure 106(c)) montre une microstructure identique à celle de Micro 3.

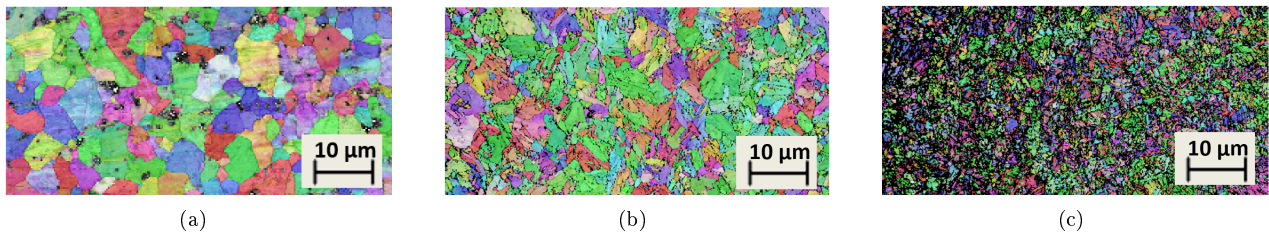


FIGURE 105 : Comparaison de la microstructure des alliages Fe-Mn, ayant subi un laminage à chaud, un laminage à froid et ayant été recristallisés lors d'un test de dilatométrie. Images provenant d'une analyse EBSD (a) Fe-2Mn (les taches noires proviennent du polissage chimique et ne sont pas liés à la microstructure) (b) Fe-4.5Mn (c) Fe-12Mn.

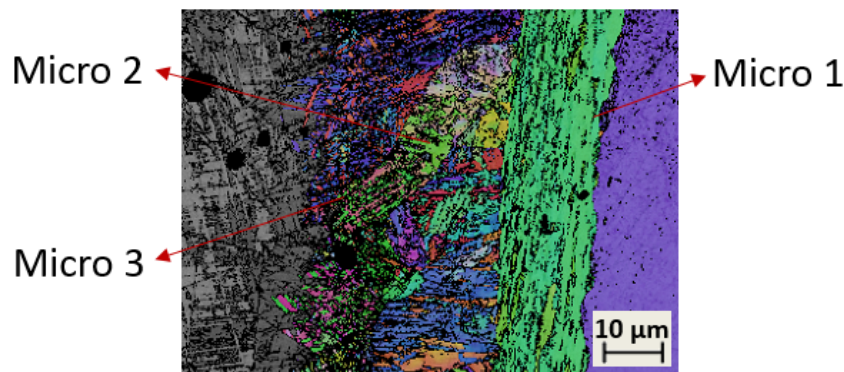


FIGURE 106 : Image EBSD mettant en évidence les phases CC formées lors de la diffusion entre Fe et Fe-28Mn dans le multiplet de diffusion

Enfin, les microstructures de ces alliages après un recuit à 1000°C durant 6 min¹¹ peuvent être comparées aux microstructures des alliages recristallisés par le test de dilatométrie à la Figure 109. Les alliages analysés proviennent des extrémités des échantillons de traction, au-delà de la partie de l'échantillon maintenue par les mors pour ne pas observer une partie de l'alliage déformé (voir Figure 107).

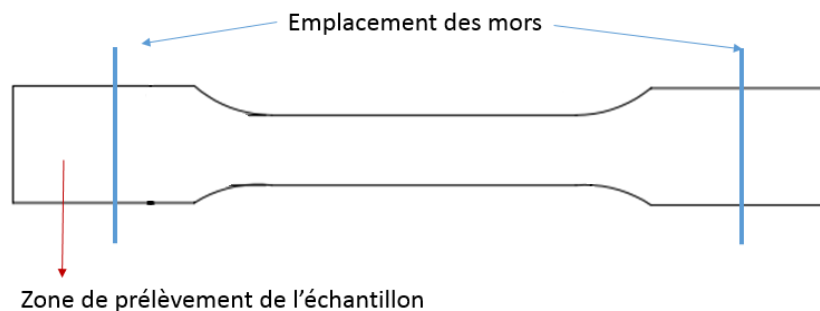


FIGURE 107 : Zone de prélèvement des échantillons pour l'observation de la microstructure des alliages après recuit dans les échantillons de traction.

La Figure 108 montre la microstructure du bord de l'échantillon Fe-4.5Mn après son recuit, le test de traction et son polissage. Le bord de l'échantillon a été fortement attaqué par le polissage chimique.

La taille des grains semble plus importante après le recuit, par rapport aux alliages ayant subi les essais de dilatométrie (voir Figure 109). Cet effet est spécialement important pour l'alliage Fe-2Mn. De plus, comme mentionné précédemment, ces alliages ont été plus attaqués par le polissage chimique à l'OP-S que les alliages ayant subi la dilatométrie. De nombreuses griffes sont réapparues dans l'alliage Fe-2Mn après son attaque chimique à l'OP-S, comme le montre la Figure 109(a). L'attaque chimique a également creusé de nombreux pores dans l'alliage Fe-12Mn, et aucune image SEM-AsB nette ne put être réalisée. La Figure 109(e) a donc été réalisée avec le détecteur SE2, contrairement aux autres images. Celle-ci montre de grandes structures lamellaires de près de 50 μ m, dont un agrandissement est montré dans le cadre rouge. Le cadre noir en haut à droite de l'image montre la microstructure qui a été obtenue dans le même alliage après les tests de dilatométrie.

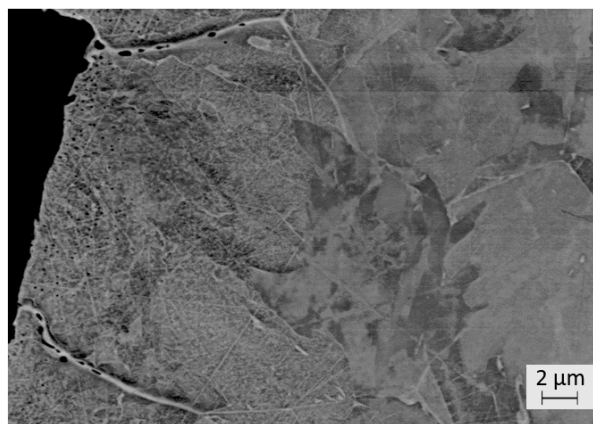


FIGURE 108 : Microstructure de l'alliage Fe-4.5Mn après son recuit 6 min à 1000°, le test de traction (la partie prélevée pour l'observation de sa microstructure provient de l'extrémité de l'échantillon de traction et ne devrait pas avoir été déformé) et son polissage. Le bord de l'échantillon est plus attaqué que le centre.

¹¹ Comme expliqué dans la partie expérimentale, aucun thermocouple ne fut utilisé durant le recuit et les températures exactes atteintes par les alliages ne sont donc pas connues. Le four fut réglé à 1000° et les alliages restèrent 6 min dans le four avant d'être refroidis à l'air.

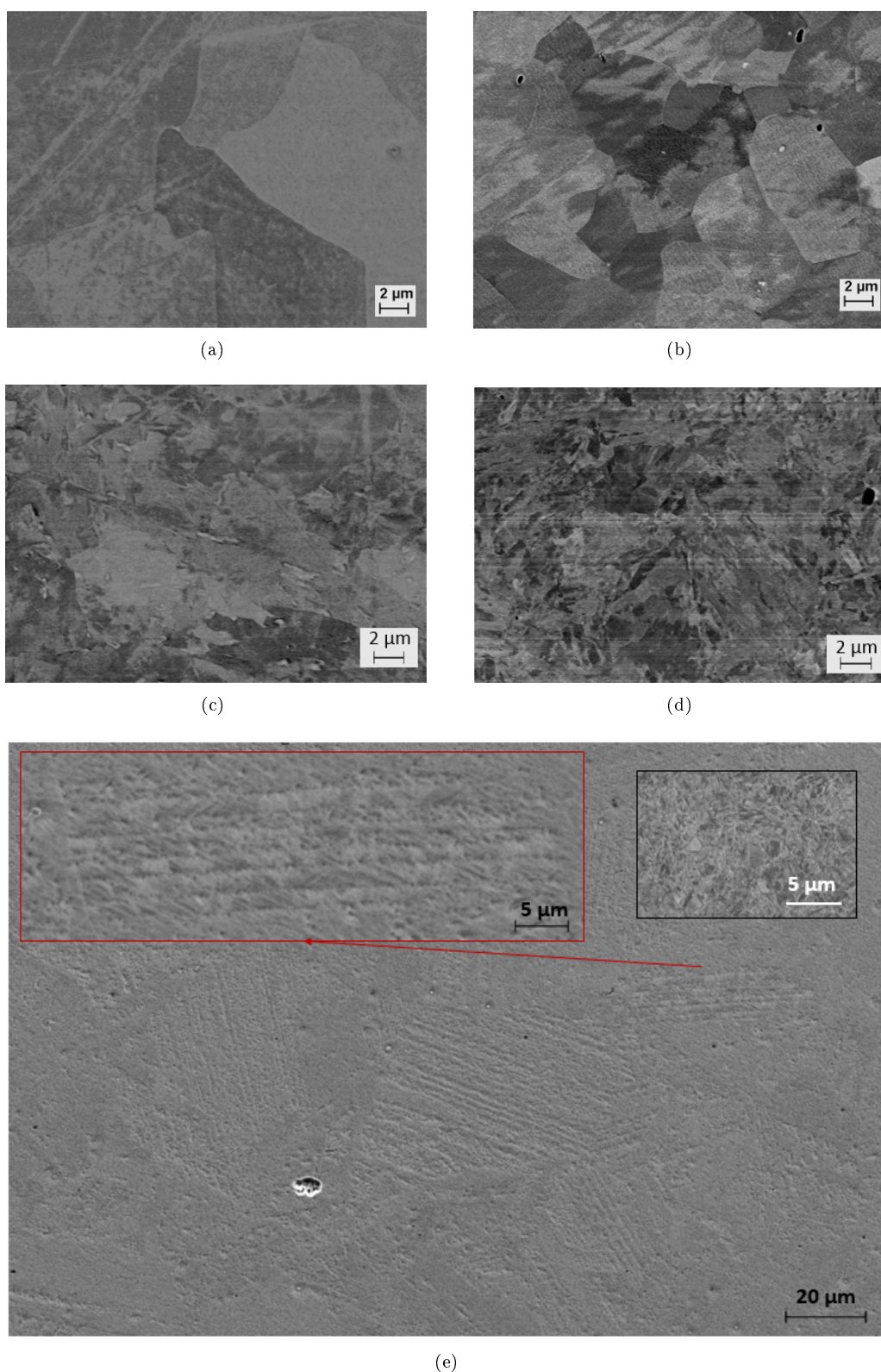


FIGURE 109 : Comparaison de la microstructure des alliages Fe-Mn après leur recristallisation lors du test de dilatométrie et après leur recuit à 1000°C. Images réalisées au SEM-AsB sauf pour l'image (e) du Fe-12Mn après recuit qui a été réalisée au SEM-SE2. (a) Fe-2Mn après dilatométrie (b) Fe-2Mn après recuit (c) Fe-4.5Mn après dilatométrie (d) Fe-4.5Mn après recuit (e) Image de l'alliage Fe-12Mn après recuit, réalisée par SEM-SE2. Un zoom est effectué sur la microstructure en lamelles. La microstructure du Fe-12Mn après dilatométrie est indiquée en haut à gauche de l'image comme point de comparaison. Celle-ci a été réalisée au SEM-AsB.

9.3 Propriétés mécaniques

Les courbes contraintes-déformations vraies des alliages sont représentées à la Figure 110. Un seul résultat a été représenté pour chaque composition pour une meilleure visibilité.

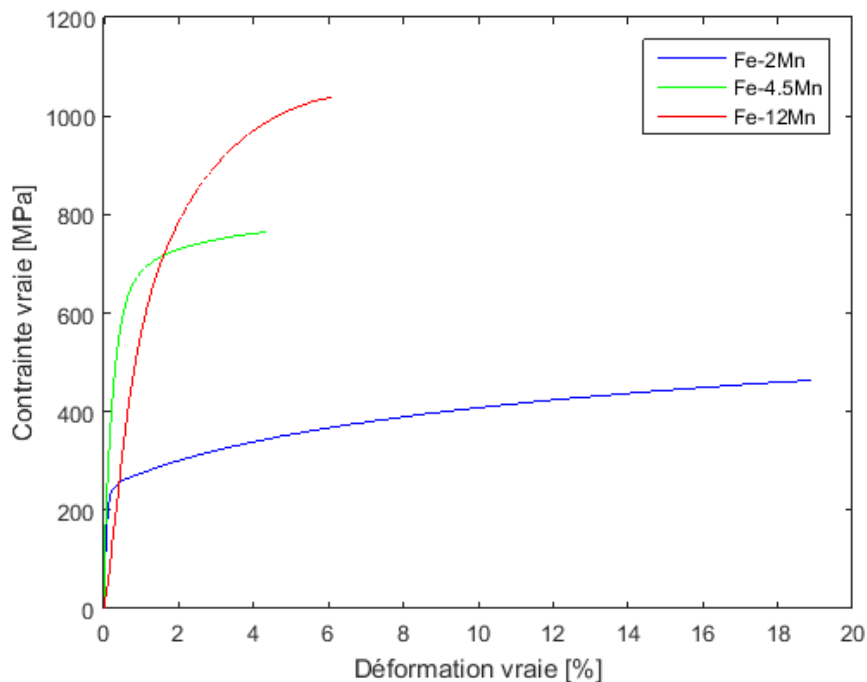


FIGURE 110 : Courbes de contraintes-déformations vraies des alliages Fe-Mn.

Le module de Young, la limite d'élasticité, la résistance en traction et l'allongement à l'entrée en striction ont été mesurés et se trouvent dans la Table 15.

	E [GPa]	σ_y [MPa]	σ_u [MPa]	ϵ_u [%]	A_s [%]
Fe-2Mn	128 $\pm$ 2	256 $\pm$ 3	390 $\pm$ 5	18.8 $\pm$ 0.4	58 $\pm$ 1
Fe-4.5Mn	153 $\pm$ 2	626 $\pm$ 2	759 $\pm$ 6	4.35 $\pm$ 0.1	31 $\pm$ 0
Fe-12Mn	65	589	1037	6.1	22

TABLE 15 : Propriétés mécaniques des alliages, moyennées sur 3 tests de traction pour Fe-2Mn et sur 2 tests de traction pour Fe-4.5Mn. Un seul set de propriétés a pu être calculé pour Fe-12Mn. L'écart type standard est donné pour les valeurs ayant été moyennées. Les coefficients de striction proviennent des mesures des sections finales des échantillons après rupture et ne sont donc pas précis, ils sont arrondis au %.

10 Alliages Fe-Mn-Zn

Comme expliqué dans la section 6.5, la mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn est compliquée par l'évaporation intensive du zinc à des températures inférieures à la température de fusion du fer et du manganèse. Trois voies de mise en oeuvre ont été explorées et les résultats de ces expériences sont expliquées ci-dessous.

La première voie de mise en oeuvre par ajout du zinc en fin de fusion du mélange Fe-Mn, juste avant la coulée, a échoué : le zinc s'est instantanément sublimé. Les résultats de la deuxième et de la troisième voie de mise en oeuvre sont détaillées dans les sections suivantes.

10.1 Deuxième voie de mise en oeuvre : pré-alliages Fe-Zn

10.1.1 Mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn

De premiers pré-alliages Fe-21Zn-1 et Fe-30Zn-1 ont été mis en oeuvre par métallurgie des poudres (voir section 6.5.2). A la Figure 111 sont comparées les microstructures de ces pré-alliages après un traitement thermique de 800°C, et la microstructure de ces mêmes alliages après avoir été laminés à chaud avec une température d'entrée de 800°C.

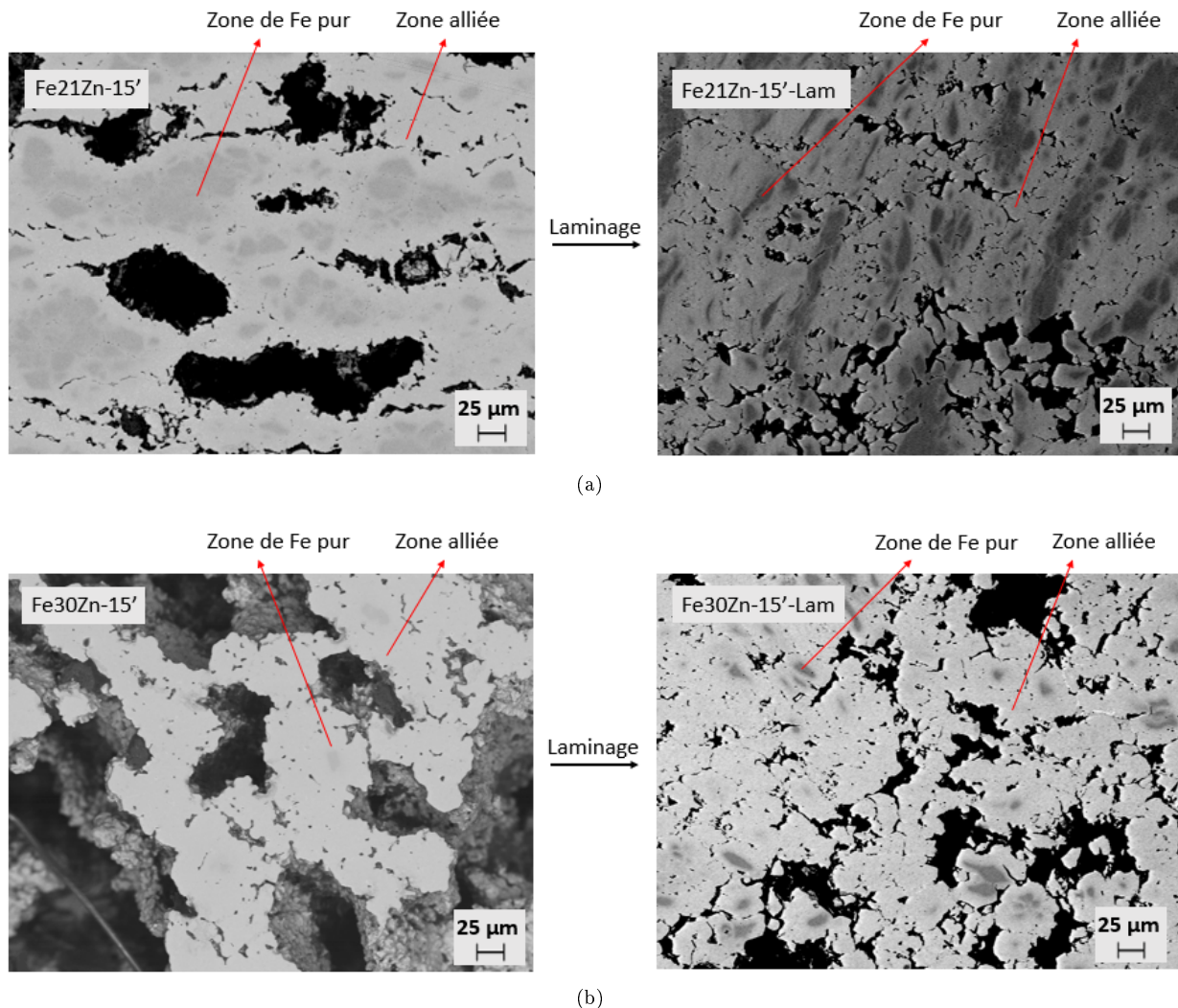


FIGURE 111 : Observation de l'interdiffusion du fer et du zinc après un traitement de 800°C pendant 15 min, et après avoir été laminé à chaud (avec une température d'entrée de 800°C). Les images ont été prises au SEM avec le détecteur AsB. Le paramètre "high current" a été activé pour les images après laminage, mais pas pour les images avant laminage, expliquant la différence de contraste entre la matrice et les zones de fer pur. (a) Fe-21Zn (b) Fe-30Zn.

La composition de ces pré-alliages n'est pas homogène et des zones de fer pur subsistent. La taille des cavités intergranulaires¹² a été réduite et les zones de fer pur ont été allongées lors du laminage à chaud.

Des zones plus riches en zinc, mais tout de même alliées au fer, ont également été remarquées. Celles-ci sont de petites tailles (moins d' $1\ \mu\text{m}$ d'épaisseur), peu abondantes, et réparties aux pourtours des anciens grains de poudre de fer. Leur présence est plus importante dans l'échantillon Fe-30Zn-1 que dans l'échantillon Fe-21Zn-1, et n'ont été aperçues dans le pré-alliage Fe-21Zn-1 qu'après son laminage, lors de l'utilisation du paramètre "high current". Ces zones¹³ sont représentées à la Figure 112.

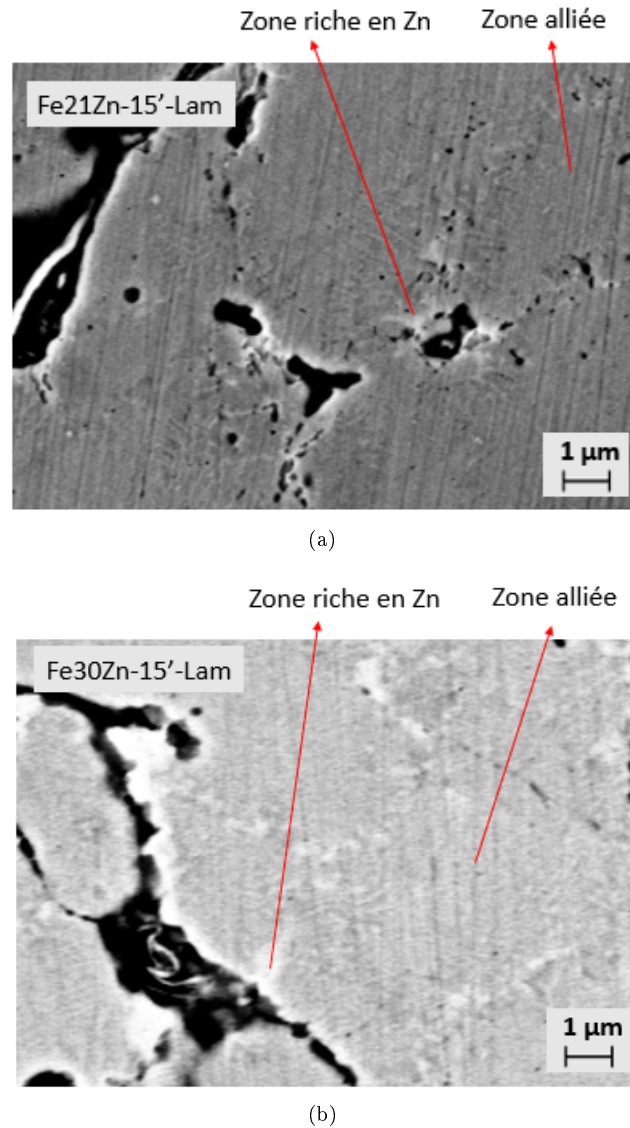


FIGURE 112 : Observation de l'interdiffusion du fer et du zinc après un traitement de 800°C pendant 15 min et un laminage à chaud (avec une température d'entrée de 800°C). Les images ont été prises au SEM avec le détecteur AsB. Les zones claires indiquées sont des zones spécialement riches en Zn (a) Fe-21Zn (b) Fe-30Zn.

¹²Le terme "grain" correspondant aux grains de poudres de Fe et Zn constituant initialement les pré-alliages.

¹³Certaines zones éclaircies des images proviennent de l'éclaircissement artificiel des bords topographiques de l'échantillon par le SEM. Les zones indiquées par les flèches rouges ne proviennent pas de cet éclaircissement artificiel : la présence de Zn a été détectée par une analyse EDX.

D'autres pré-alliages provenant des mêmes mélanges de poudres ont été réalisés, avec un traitement de diffusion à 800°C durant 1h30 : Fe-21Zn-2 et Fe-30Zn-2 (voir section 6.5.2). Leur microstructure après le traitement de diffusion peut être observée à la Figure 113. Un zoom sur une région riche en Zn (zone plus claire) a été effectué et est représenté dans le coin inférieur gauche des images. La Figure 113(b) comporte dans son coin supérieur droit une autre image au même agrandissement montrant la taille d'une zone de Fe pur.

Les zones de fer pur et les zones enrichies en Zn sont toujours présentes mais leur densité a fortement diminuée par rapport au traitement de diffusion de 15 min. L'épaisseur maximale observée des zones de Fe pur est d'environ 25-30 μm et celle des zones enrichies en Zn est d'environ 1 μm .

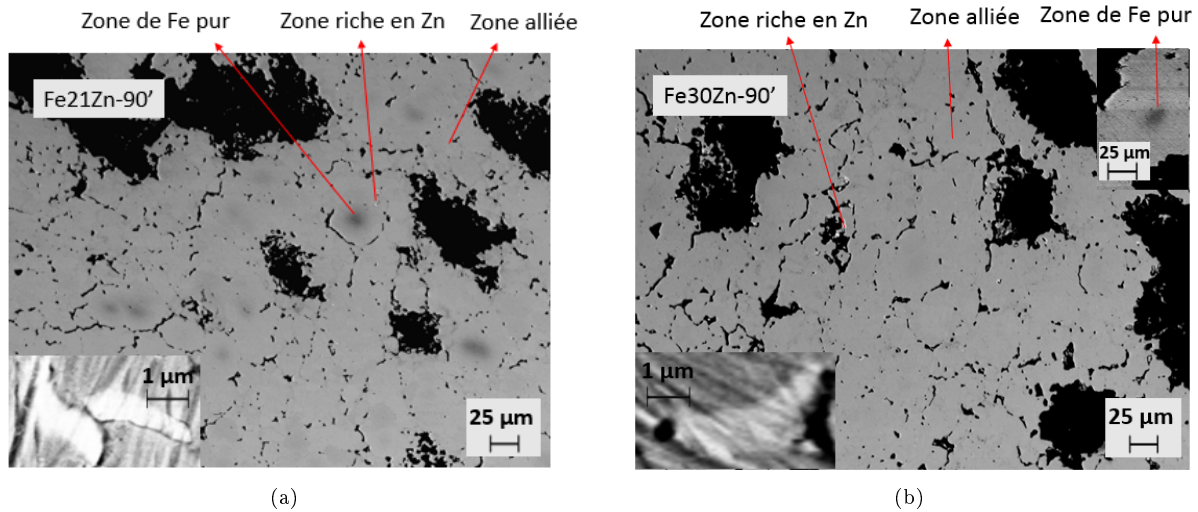


FIGURE 113 : Observation de l'interdiffusion du fer et du zinc après un traitement de 800°C pendant 1h30. Les images ont été prises au SEM avec le détecteur AsB. Un zoom est effectué sur une zone riche en Zn dans le coin inférieur gauche des images (a) Fe-21Zn-2 (b) Fe-30Zn-2.

La composition de ces différentes zones a été mesurée par analyse EDX, et la composition globale de ces pré-alliages a été mesurée par analyse ICP. Les concentrations en zinc des différentes zones pour tous les pré-alliages sont comparées à la Figure 114. La composition des zones riches en zinc est toutefois peu fiable étant donné que l'épaisseur de ces zones dépasse rarement 1 μm , qui est la limite de résolution de l'analyse EDX. La concentration en zinc macroscopique des pré-alliages, mesurée par ICP, est toujours inférieure à celle des zones alliées locales mesurées par EDX.

La meilleure homogénéisation des compositions après un traitement de diffusion de 1h30 peut également être observée par la diminution des écarts-types standards pour la seconde série de pré-alliages : Fe-21Zn-2 et Fe-30Zn-2, par rapport à la première série de pré-alliages : Fe-21Zn-1 et Fe-30Zn-1.

Les concentrations en zinc des pré-alliages à chaque étape, mesurées par analyse ICP, sont reprises à la Table 16. L'écart de composition entre le mélange de poudre et les pré-alliages est dû au peu de poudre utilisé pour l'analyse ICP du mélange de poudre (250 mg), car il n'y avait plus assez de poudre dans le mélange après la synthèse des deux séries de pré-alliages. Bien que le laminage à chaud a permis de réduire les zones de fer pur et de diminuer la porosité des pré-alliages, il a également engendré des pertes de zinc (voir Table 16) et de matière (voir section 6.5.2). Ce laminage à chaud n'a donc pas été reproduit pour la seconde série de pré-alliages Fe-Zn-2.

Echantillon	Mélange de poudres [% pds]	Après diffusion [% pds]	Après laminage à chaud [% pds]
Fe-21Zn-1	Fe-21.4Zn	Fe-21.0Zn	Fe-18.8Zn
Fe-21Zn-2	Fe-21.4Zn	Fe-21.0Zn	/
Fe-30Zn-1	Fe-34.3Zn	Fe-31.5Zn	Fe-29.5Zn
Fe-30Zn-2	Fe-34.3Zn	Fe-32.1Zn	/

TABLE 16 : Concentrations en Fe et en Zn des pré-alliages aux différentes étapes de mise en oeuvre, mesurées par analyse ICP. Remarque : Seul 250 mg de poudre restait disponible pour l'analyse de composition ICP du mélange de poudre.

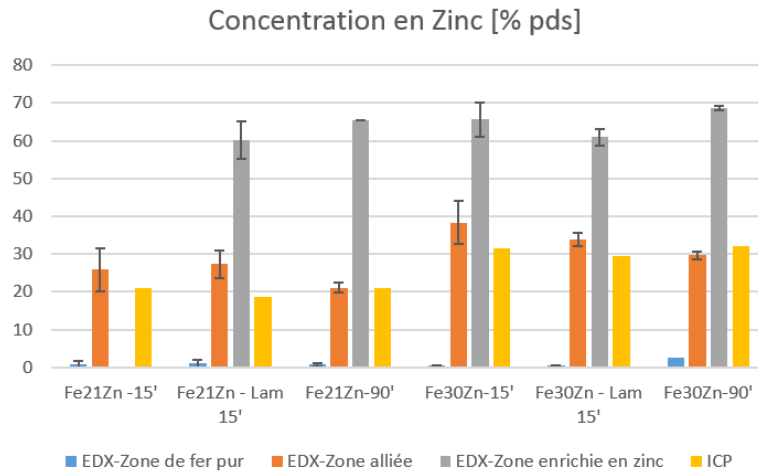


FIGURE 114 : Comparaison des concentrations en zinc dans chacune des zones des pré-alliages Fe-Zn. Celles-ci ont été moyennées sur un minimum de 10 données pour la zone alliée. Moins de données furent utilisées pour la caractérisation des zones de fer pur, qui devaient simplement être confirmées, et pour les zones riches en zinc donc la taille approche la limite de mesure de l'EDX.

10.1.2 Analyse DTA des pré-alliages

Une analyse thermodifférentielle a été effectuée sur les pré-alliages Fe-Zn-1-Lam ¹⁴, afin de connaître la température de fusion de ces pré-alliages pour leur fusion avec le manganèse. Ces alliages ont été broyés au broyeur à anneaux pour être transformés en poudre et 0.05 g de poudre furent introduits dans un petit creuset en alumine pour les analyses DTA.

Une première analyse DTA comprenant un cycle thermique de température ambiante jusqu'à 1500°C fut d'abord réalisé pour chaque composition (voir section 7.5). Une deuxième analyse fut ensuite réalisée à partir des mêmes mélanges de poudre, et celle-ci fut constituée de deux cycles thermiques successifs, de température ambiante à 1500°C. Une analyse ICP a été réalisée sur les alliages après leur analyse DTA, et ses résultats se trouvent à la Table 17. Seul 0.05 g furent utilisés pour l'analyse DTA, donc seuls les éléments forts ont pu être analysés. La poudre fondue par l'analyse DTA était recouverte d'une matière noire, qui n'a pas pu être dissoute pour l'analyse de composition. La somme des concentrations des différents éléments n'atteint donc pas 100% à la Table 17. L'analyse ICP montre qu'il n'y a plus de zinc dans le matériau après les deux cycles consécutifs d'analyse DTA.

Echantillon	Fe [% pds]	Mn [% pds]	Zn [% pds]
Fe-21Zn-1	97.20	0.10	<0.05
Fe-30Zn-1	93.60	0.09	<0.05

TABLE 17 : Concentrations en Fe, Mn et en Zn des pré-alliages Fe-Zn-1-Lam après deux cycles successifs de DTA.

Les courbes obtenues par l'analyse DTA pour chacune des compositions sont présentées aux Figures 115 (a) et (b). La courbe bleue correspond au cycle thermique effectué lors de la première analyse DTA, la courbe verte correspond au premier cycle thermique appliqué lors de la deuxième analyse DTA, et la courbe rouge correspond au deuxième cycle thermique appliqué directement après le premier cycle (courbe verte), lors de la deuxième analyse DTA. Les tendances des courbes est bien la même et ces deux courbes permettent de distinguer les pics formés par les échantillons du bruit de l'analyse.

¹⁴Fe-Zn-1-Lam sont les premiers pré-alliages de Fe-Zn ayant subi un traitement de diffusion à 800°C durant 15 min et ayant été laminés à chaud avec une température d'entrée de 800°C.

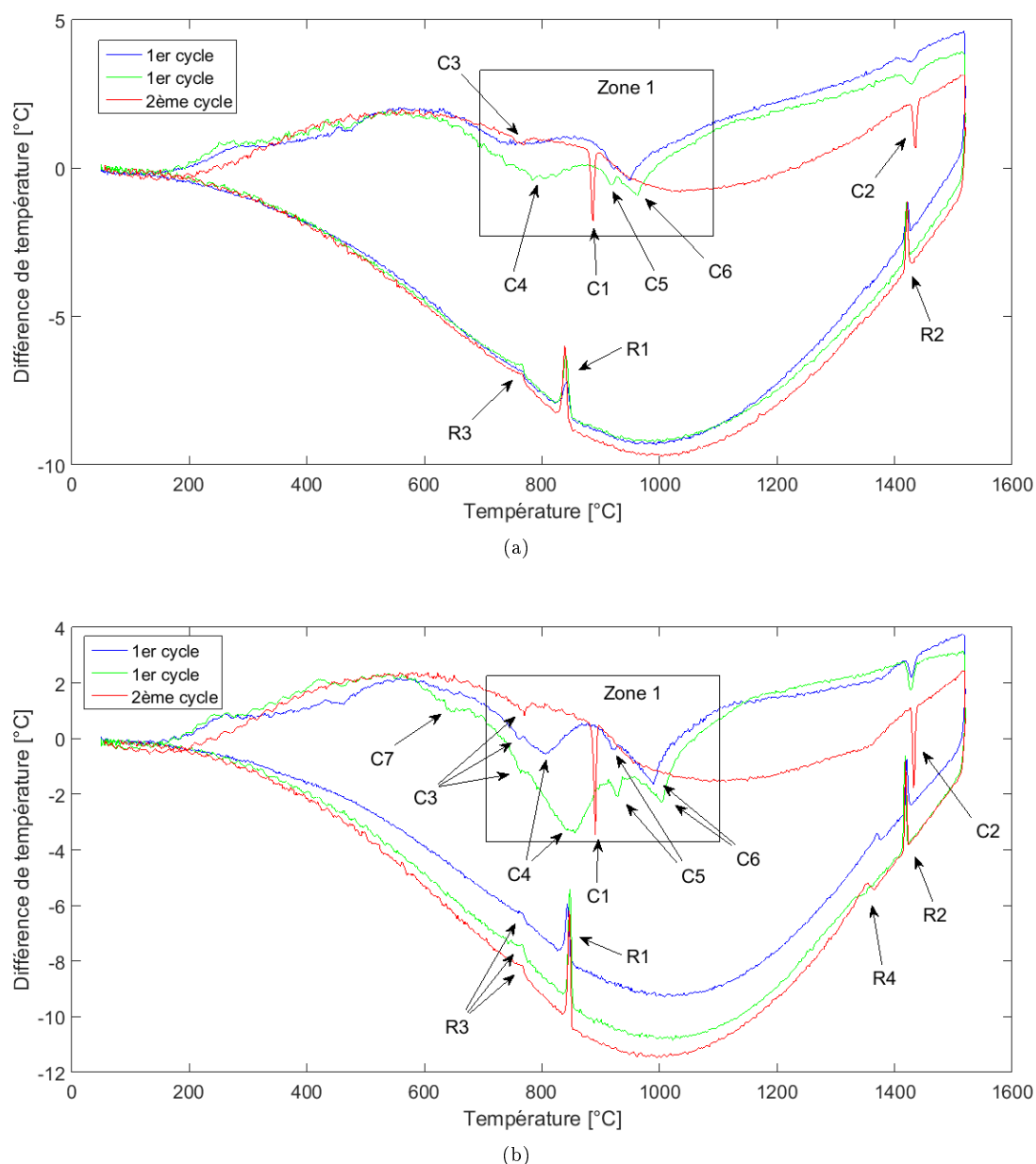


FIGURE 115 : Courbes représentant la différence de température des pré-alliages Fe-Zn-1-Lam avec un échantillon de référence lors de leur chauffe et de leur refroidissement. La courbe bleue représente la première analyse DTA (1 cycle thermique); la courbe verte et la courbe rouge représentent la deuxième analyse DTA, constituée de deux cycles thermiques consécutifs (a) Fe-21Zn-1 (b) Fe-30Zn-1

Les pics formés durant la chauffe sont endothermiques, et ceux durant le refroidissement sont exothermiques.

Les courbes rouges marquent l'apparition de pics très clairs lors de la chauffe (C1 et C2) et de deux pics correspondant durant le refroidissement (R1 et R2). Un plus petit pic est également visible durant la chauffe (C3) et durant le refroidissement (R3). Ce dernier est de faible amplitude mais répété pour chacune des courbes, et est plus marqué pour l'échantillon Fe-30Zn. Un pic R4 est observé à la Figure 115(b) pour les courbes bleues et rouge lors du refroidissement, mais celui-ci est de faible amplitude et n'est pas répété dans les autres courbes, et pourrait simplement provenir du bruit de l'analyse.

Alors que les courbes de refroidissement sont assez identiques, les courbes de chauffe du premier cycle et du deuxième cycle sont très différentes, et leur divergence est surtout marquée dans la Zone 1. Les premiers cycles forment trois pics (C4, C5 et C6) répartis sur une grande gamme de températures, avec un pic supplémentaire C7 dans Fe-30Zn et un premier pic C3 marqué dans l'échantillon Fe-30Zn mais peu visible dans l'échantillon Fe-21Zn.

Les courbes d'analyse DTA sur Fe-21Zn et Fe-30Zn, résultants du premier cycle de DTA sur les deux cycles successifs (courbe verte sur les Figures 115), sont comparées sur le même graphique à la Figure 116. Les pics de Fe-30Zn sont de plus grandes amplitudes que ceux de Fe-21Zn.

Les températures de transformation mesurées comme le sommet des pics de l'analyse thermodifférentielle sont présentées dans la Table 18.

T [°C]	C7	C3	C4	C1	C5	C6	C2	R2	R4	R1	R3
Fe-21Zn-1 ^{er} c.	/	/	756±38	/	922±3	955±11	1429±1	1420±4	/	840±1	761.5±1
Fe-30Zn-1 ^{er} c.	643	762±4	850±62	/	935±19	996±11	1429±0	1418±4	1370	844±2	764±1
Fe-21Zn-2 ^{ème} c.	/	770	/	889	/	/	1438	1420	/	837	760
Fe-30Zn-2 ^{ème} c.	/	772	/	893	/	/	1434	1416	1352	828	765

TABLE 18 : Températures de transformation des pré-alliages Fe-Zn mesurées par analyse thermodifférentielle. 1^{er} c. et 2^{ème} c. correspondent respectivement aux températures des pics des premiers cycles effectués (courbes bleues et vertes de la Figure 115), et aux températures des pics du cycle DTA effectué sur une poudre ayant déjà subi un premier cycle thermique (courbe rouge de la Figure 115). Les températures mesurées pour les premiers cycles sont moyennées, et leur écart-type est indiqué. Les températures sont triées par ordre croissant durant la chauffe, et décroissant durant le refroidissement.

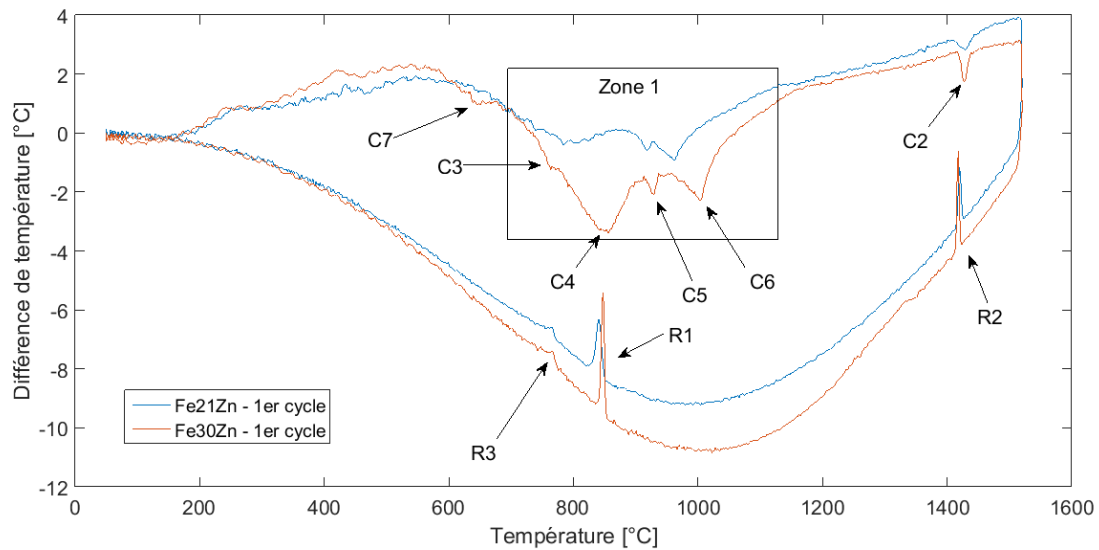


FIGURE 116 : Comparaison des courbes résultant du premier cycle d'analyse DTA, sur les deux cycles successifs (courbes vertes à la Figure 115).

10.1.3 Fusion des pré-alliages Fe-Zn avec Mn

Afin d'allier les pré-alliages Fe-Zn avec du manganèse, la fusion de la deuxième série de pré-alliages (Fe-Zn-2) avec du manganèse a été tentée de trois manières différentes.

Première fusion : La première tentative fut d'allier l'échantillon Fe-30Zn-2 avec l'alliage Fe-35Mn par fusion dans le four à induction, mais l'expérience a échoué, comme cela a été développé dans la section 6.5.2.

Deuxième fusion : La deuxième tentative fut d'allier l'échantillon Fe-21Zn-2 avec du manganèse pur, en amenant les matériaux mis en capsule sous Ar/ H_2 à 1255°C durant 20 min, dans un four à moufle.

Le manganèse pur entra à l'état liquide et coula dans la capsule en quartz, tandis que Fe-21Zn resta à l'état solide. Le manganèse diffusa dans le pré-alliage en surface.

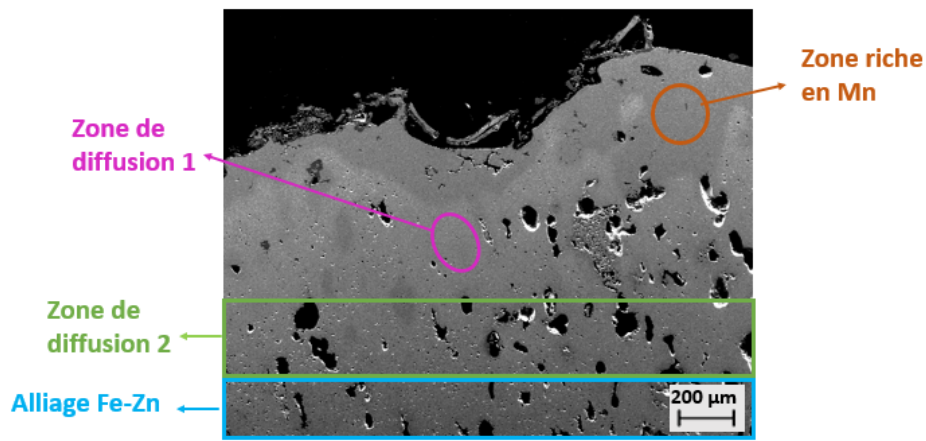
Les différentes zones de diffusion du manganèse dans le pré-alliage sont indiquées à la Figure 117. Des zones plus riches en manganèse se forment en surface et le manganèse diffuse ensuite en plus petite quantité dans l'alliage sur une distance d'environ 1 mm, de haut en bas. Cette zone de diffusion a été divisée en deux zones : les zones de diffusion 1 et 2, pour représenter globalement les compositions formées. Des zones riches en Si sont également observées dans le bas du pré-alliage (voir Figure 118).

Les compositions de ces différentes zones ont été mesurées par EDX et celles-ci peuvent être comparées à la Table 19.

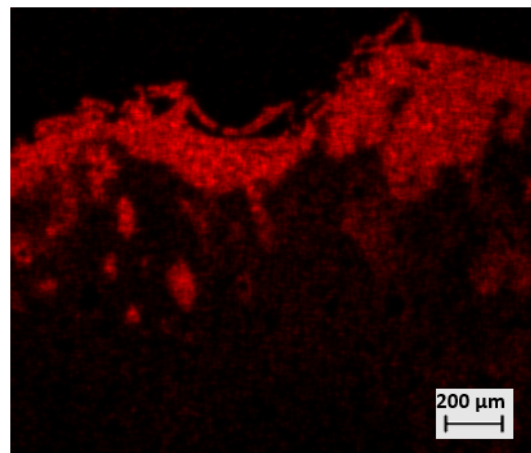
Zone	Zone riche en Mn			Zone de diffusion 1			Zone de diffusion 2			Fe-Zn		
[% pds]	Fe	Mn	Zn	Fe	Mn	Zn	Fe	Mn	Zn	Fe	Mn	Zn
Surface	37 ±4	59 ±5	4 ±4	77 ±2	12 ±3	11 ±1	82 ±1	4 ±1	14 ±2	93 ±2	0	7 ±2
Centre	/	/	/	/	/	/	/	/	/	94 ±1	0	6 ±1

TABLE 19 : Concentrations en Fe, Mn, Zn et en Si des différentes zones de diffusion du manganèse dans le pré-alliage Fe-21Zn. Surface représente les compositions des zones à la surface du pré-alliage. Remarque : les compositions EDX ont été moyennées sur un minimum de 5 mesures dans chaque zone. L'écart-type est précisé en-dessous des moyennes.

La composition en zinc dans la partie centrale de l'alliage a diminué de près de 2/3 par rapport à sa composition initiale de 21% (voir Table 16).



(a)



(b)

FIGURE 117 : Diffusion du manganèse dans le haut du pré-alliage Fe-21Zn-2 durant le traitement thermique à 1255°C durant 20 min. (a) Image SEM avec détecteur SE2. Une tension d'accélération de 15 kV et un diaphragme de 60 μm furent choisis pour améliorer l'analyse EDX couplée. La zone riche en manganèse correspond à la zone rouge sur la Figure (b). Les zones de diffusion 1 et 2 correspondent aux zones contenant du manganèse en plus basse intensité, et la zone Fe-Zn correspond à la zone central de l'échantillon où le manganèse n'a pas diffusé. (b) Carte d'intensité de la détection en Mn par l'analyse EDX.

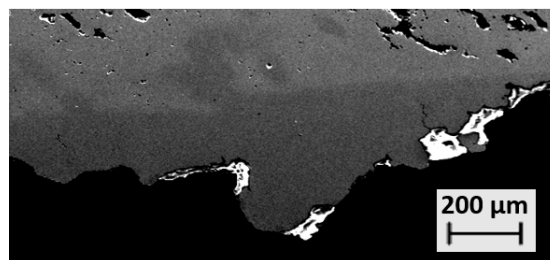


FIGURE 118 : Image SEM-AsB montrant la formation de composés contenant du Si (composés blancs) dans le bas du pré-alliage Fe-21Zn-2, durant leur traitement thermique à 1255°C durant 20 min avec du Mn posé sur le sommet du pré-alliage.

Troisième fusion : La troisième tentative fut d'allier Fe-21Zn avec du manganèse pur, en amenant les matériaux mis en capsule sous Ar/H_2 à 1400°C durant 20 min, dans un four à moufle. Les matériaux furent placés dans un petit creuset en alumine afin d'éviter leur réaction avec le silicium de la capsule.

La capsule s'étant brisée durant son traitement thermique par dilatation, les matériaux se sont oxydés. Le manganèse est entré à l'état liquide. Le pré-alliage est bombé et ses arêtes sont arrondies après le traitement thermique et la trempe à l'eau, on peut donc supposer que celui-ci est partiellement entré à l'état liquide.

La coupe réalisée dans le pré-alliage pour sa visualisation au SEM est indiquée à la Figure 119. Le sommet du pré-alliage, ayant été en contact avec le manganèse liquide, correspond au sommet des images SEM.

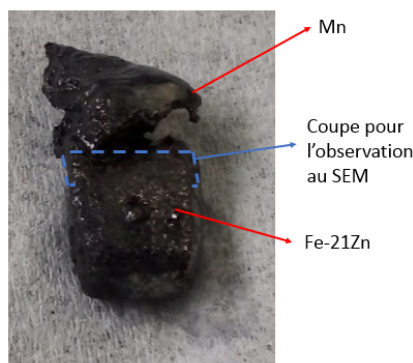


FIGURE 119 : Représentation de la coupe réalisée dans le pré-alliage pour son observation au SEM.

L'observation du pré-alliage après diffusion dans le SEM montre la présence de manganèse en deux endroits : le long de la surface du pré-alliage sous forme d'oxyde, et dans une zone de la coupe du pré-alliage montrée à la Figure 120.

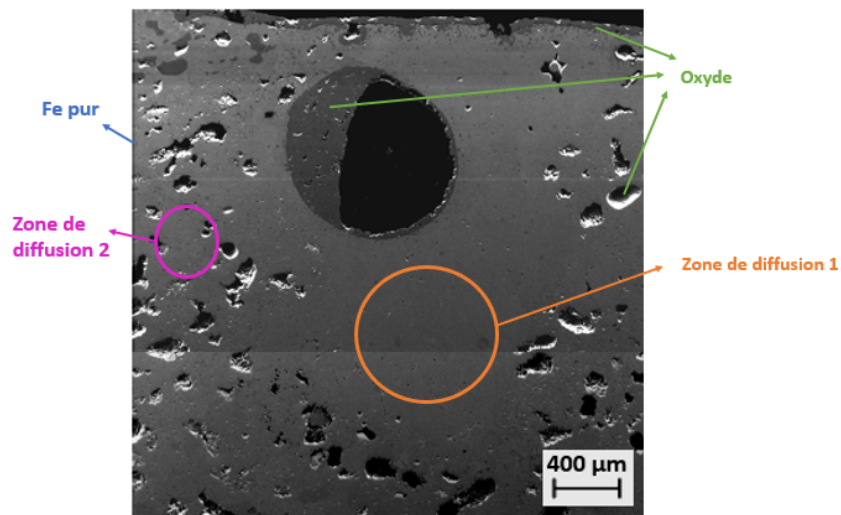
Dans cette zone, une cavité d'environ 1 mm de diamètre dans la coupe s'est formée. La zone contenant du manganèse est la seule zone non poreuse de l'échantillon. Cette zone s'étend sur plus de 2.5 mm en profondeur, comme le montre la Figure 120(a). Une couche d'oxyde s'est formée dans cette cavité et dans les autres pores de l'alliage.

Deux zones de diffusion ont été définies par rapport à l'intensité du signal EDX pour le manganèse. La zone plus riche en manganèse (à droite de la cavité) a été définie comme la zone de diffusion 1, et la zone plus pauvre en manganèse mais contenant une concentration non nulle en manganèse (à gauche de la cavité) a été définie comme la zone de diffusion 2.

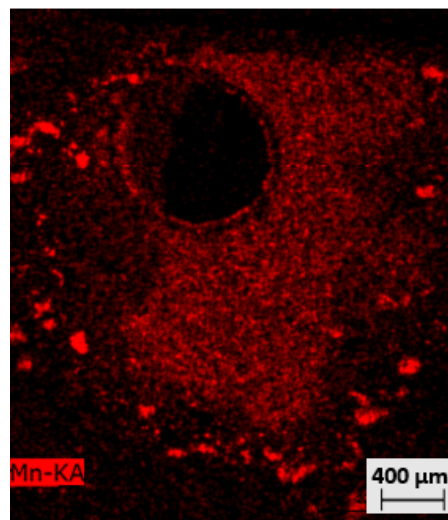
Les compositions des différentes zones sont données dans la Table 20. L'échantillon n'est plus composé que de fer, de manganèse, d'oxygène et de silicium. La composition de l'oxyde formé a été mesurée pour obtenir un ordre de grandeur, mais les composants légers tels que l'oxygène sont très mal quantifiés par l'analyse EDX et cette composition n'est pas fiable.

Diffusion 1		Diffusion 2		Fe pur		Oxyde		
Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	Fe	Mn	O
89	11	98	2	100	0	75	2	23
± 1	± 1	± 1	± 1	± 0	± 0	± 6	± 0	± 5

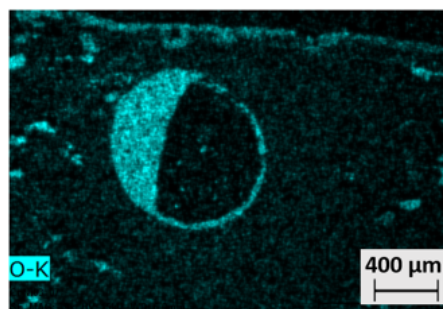
TABLE 20 : Concentrations en Fe, Mn, Zn et en Si des différentes zones de diffusion du manganèse lors du traitement de diffusion entre le pré-alliage Fe-21Zn et du Mn pur à 1400°C durant 20 min. Tout le zinc s'est évaporé durant l'expérience. Remarque : la composition de l'oxyde a été mesurée pour obtenir un ordre de grandeur, mais les composants légers tels que l'oxygène sont très mal quantifiés par l'analyse EDX et cette composition n'est pas fiable. Les compositions EDX ont été moyennées sur un minimum de 5 mesures dans chaque zone. L'écart-type est précisé en-dessous des moyennes.



(a)



(b)



(c)

FIGURE 120 : Diffusion du manganèse dans le haut du pré-alliage Fe-21Zn durant le traitement thermique à 1400°C durant 20 min. (a) Image SEM avec détecteur SE2. Une tension d'accélération de 15 kV et un diaphragme de 60 μm furent choisis pour améliorer l'analyse EDX couplée. La ligne horizontale provient de la juxtaposition de deux images (b) Carte de l'intensité relative en Mn détectée par l'analyse EDX (c) Carte de l'intensité relative en O détectée par l'analyse EDX.

10.2 Troisième voie de mise en œuvre : métallurgie des poudres

La même méthodologie que pour la mise en oeuvre des pré-alliages Fe-Zn a été appliquée pour l'alliage Fe-12Mn-18Zn (voir section 6.5.3).

Après deux jours de traitement de diffusion à 800°C, le matériau obtenu est poreux, et semble de composition homogène, comme le montre la Figure 121.

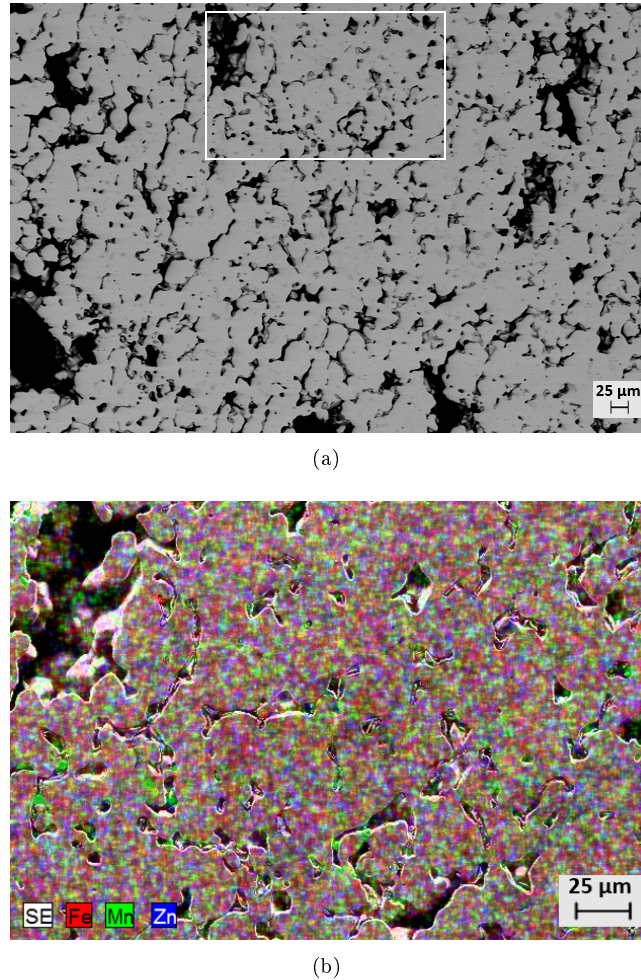


FIGURE 121 : Fe-12Mn-18Zn mis en œuvre par la troisième voie : métallurgie des poudres (a) Image SEM-AsB globale de l'échantillon. L'emplacement de la carte EDX au point (b) est montrée par un cadre blanc. (b) Carte EDX : Fe est représenté en rouge, Mn en vert et Zn en bleu.

La composition résultante a été mesurée d'un point de vue microscopique par analyse EDX, en différentes positions pour vérifier l'homogénéité de la composition, et d'un point de vue macroscopique par mesure ICP.

Ces compositions sont reprises dans la Table 21.

Fe-12Mn-18Zn	Fe [% <i>pds</i>]	Mn [% <i>pds</i>]	Zn [% <i>pds</i>]
Mélange de poudre	70.5	10.9	18.0
Analyse EDX	72±1	11±1	17±1
Analyse ICP	69.7	11.4	17.8

TABLE 21 : Concentrations en Fe, Mn et Zn de l'alliage Fe-12Mn-18Zn mis en oeuvre par métallurgie des poudres. Remarque : l'analyse de composition ICP du mélange de poudre a été réalisé sur 1 g, et l'erreur est limitée à 3% relative. Les compositions EDX ont été moyennées sur un total de 26 points, pris dans quatre régions éloignées de l'échantillon. L'écart-type est précisé.

Huitième partie

Discussion des résultats

Dans le chapitre précédent, les résultats liés au multiplet de diffusion entre Fe, Fe-28Mn et Zn ont d'abord été développés; l'analyse de trois compositions Fe-Mn développant des microstructures particulières dans le multiplet a ensuite été effectuée; et les résultats des différentes tentatives de mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn ont été exposés.

Dans ce chapitre, l'analyse des résultats sur les alliages Fe-Mn est d'abord développée; ensuite l'influence de l'ajout de Zn dans ce système est discuté; et enfin, l'aboutissement des différentes pistes de mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn est présenté.

Comme dans le reste de ce mémoire, tous les pourcentages sont donnés en pourcentage massique, sauf si précisé autrement.

11 Alliages Fe-Mn

Trois microstructures Micro 1, Micro 2 et Micro 3 de phase CC ont été stabilisées dans le multiplet de diffusion à l'interface entre Fe et Fe-28Mn (voir Figure 66 dans la section 8.2.1). Micro 1 se forme pour une composition comprise entre Fe-3Mn et Fe-5Mn, Micro 2 entre Fe-5Mn et Fe-10Mn et Micro 3 entre Fe-10Mn et Fe-13Mn. Ces limites peuvent varier d'1% environ transversalement à la diffusion de Mn dans le multiplet, et la microstructure Micro 2 peut parfois être stabilisée sur une plus grande gamme de composition, au détriment des microstructures Micro 1 et Micro 3. La gamme de composition de Micro 2 varie alors entre Fe-3Mn et Fe-13Mn (voir bas de la Figure 66 dans la section 8.2.1).

L'observation du diagramme binaire Fe-Mn (voir Figure 122) montre que la phase CC n'est pas stabilisée dans le système Fe-Mn au-delà de 2.5% Mn. Selon le diagramme binaire, une zone biphasée $\alpha + \gamma$ devrait être stabilisée entre 2.5% et 7.5% Mn, et la phase austénitique γ devrait être stabilisée au-delà de 7.5% Mn. Les microstructures Micro 1, Micro 2 et Micro 3 de phase CC semblent donc être des phases métastables, et il est probable que Micro 1 se forme pour une concentration minimum de 2.5% Mn plutôt que 3% Mn. De plus, une structure HC est formée pour une concentration en Mn supérieure à 13%, au lieu de la structure CFC de l'austénite. D'après la microstructure lamellaire formée entre plusieurs orientations cristallines (voir Figure 74 dans la section 8.2.2), cette structure HC doit correspondre à la phase martensitique ϵ , elle aussi métastable.

Trois alliages Fe-Mn de composition Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn ont été synthétisés afin d'analyser les mécanismes de formation de ces phases métastables. Par ces compositions, les microstructures visées étaient la ferrite α typique, prédite par le diagramme de phase pour une concentration inférieure à 2.5% Mn, Micro 1, observée dans le multiplet pour une concentration comprise entre 3% et 5% Mn et Micro 3, observée dans le multiplet pour une concentration comprise entre 10% et 13% Mn.

La ferrite α a été choisie comme point de comparaison. La microstructure de Micro 1 est intéressante car elle est constituée d'un long grain allongé et d'une sous-structure transversale à la diffusion de Mn; ou de plusieurs grains allongés d'orientation quasiment identique, comme cela a été confirmé par l'analyse de l'orientation de ces grains par rapport à deux figures de pôle inverses (voir Figures 70 et 71 dans la section 8.2.2.A). Micro 3 montre une microstructure extrêmement fine. L'alternance entre deux orientations cristallines a été souvent observée dans cette microstructure, correspondant à une désorientation de 55-60°. Celles-ci semblent correspondre à la formation de macles (voir Figure 70 et 72 dans la section 8.2.2.A). Micro 2 montre une microstructure plus proche de la ferrite (voir Figure 105 dans la section 9.2), et n'a pas été analysé pour diminuer la charge de travail liée à ce mémoire. Cependant, l'étude des trois microstructures aurait été préférable afin de pouvoir toutes les comparer.

	AC1-AC3 [°C]	AR1-AR3 [°C]	$T1_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma} - T2_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$
Fe-2Mn	810-855	752-715	694-845
Fe-4.5Mn	722-771	501-416	?-763
Fe-12Mn	586-667	141-?	?-612

TABLE 22 : Températures de transformation de phase des alliages Fe-Mn, mesurées par dilatométrie (voir section 9.1). Les gammes de température sont données comme la moyenne des températures mesurées $\pm$ l'écart-type mesuré. La température de transformation AR3 n'a pas été mesurée lors du refroidissement de Fe-12Mn (voir section 9.1). $T1_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$ et $T2_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$ indiquent les gammes de température dans lesquelles la structure biphasée $\alpha+\gamma$ est stable dans le diagramme binaire Fe-Mn (voir Figure 122). Le diagramme binaire Fe-Mn ne montre pas de zone correspondant à la formation d'une structure monophasée α stable pour les compositions 4.5%pds Mn et 12%pds Mn.

Les températures AC1 et AC3 des alliages Fe-4.5Mn et Fe-12Mn mesurés durant la chauffe sont proches des températures de fin de transformation austénitique $T2_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$ prédites par le diagramme binaire : leur phase CC métastable à température ambiante n'est plus stabilisée à haute température et la fin de leur transformation austénitique correspond à celle prédite par le diagramme de phase.

La première température de transformation ferritique AR1 lors du refroidissement de l'alliage Fe-2Mn est inférieure à la limite de stabilité de l'austénite prédite par le diagramme binaire $T1_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$. A nouveau, cette différence peut être due à l'inertie thermique de transformation de l'alliage lors de son refroidissement. Une vitesse de refroidissement extrêmement lente permettrait de mesurer une température de transformation AR1 plus proche de celle prédite par le diagramme binaire.

Cependant, la deuxième température de transformation AR3 est supérieure à la limite de stabilité de la phase ferritique $T2_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$ prédite par le diagramme binaire. Pourtant, le principe d'inertie thermique de transformation devrait engendrer une température de transformation AR3 inférieure à la limite de stabilité $T2_{\text{équilibre}}^{\alpha+\gamma}$. Cette différence provient sûrement de l'approximation réalisée que les températures de transformation correspondent aux pics de variation de l'allongement en fonction de la température, et non pas à la perte de linéarité de celle-ci.

Les températures de refroidissement AR1 et AR3 des alliages Fe-4.5Mn et Fe-12Mn donnent des informations sur la zone de stabilité de la phase métastable CC formée par ces alliages. La limite de stabilité de la phase métastable CC doit être supérieure aux températures de transformation mesurées, selon le principe d'inertie de transformation. La limite de stabilité pour cette phase doivent donc être aux alentours de 500°C pour l'alliage Fe-4.5Mn. La température AR3 n'a pas été mesurée pour l'alliage Fe-12Mn car cette transformation n'était pas encore atteinte à 130°C, température à laquelle la vitesse de refroidissement de -1°C/s n'a plus pu être maintenue et à laquelle le test fut arrêté. Néanmoins, la première température de transformation AR1 a été mesurée à 141°, qui est bien plus basse que la température de stabilité de la phase austénitique telle que prédite par le diagramme binaire (612°C). Cela signifie que la plupart de la phase austénitique est stabilisée à basse température. La transformation finale vers la phase CC métastable se situe au-delà de la température ambiante car aucune phase austénitique n'a été détectée dans cet échantillon à température ambiante par EBSD.

11.2 Microstructures formées

La comparaison des microstructures formées dans les alliages après dilatation, et des microstructures Micro 1, Micro 2 et Micro 3 du multiplet est réalisée aux Figures 105 et 106 de la section 9.2.

Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn avaient été mis en oeuvre afin de former respectivement une microstructure ferritique typique, une microstructure telle que Micro 1 et une microstructure telle que Micro 3. Des grains ferritiques α sont effectivement formés pour Fe-2Mn et la microstructure fine de Fe-12Mn est semblable à celle de Micro 3, cependant la microstructure de Fe-4.5Mn semble correspondre à Micro 2 plutôt qu'à Micro 1. La limite de composition de Micro 1 est donc inférieure à 4.5% Mn.

De plus, la taille des grains de l'alliage Fe-2Mn est bien moins importante dans l'alliage Fe-2Mn (environ 10 μm , voir 105(a) dans la section 9.2) que dans le multiplet (environ 100 μm , visible à la Figure 58(a) dans la section 8.2.1). Cette différence est sans doute due à la croissance des grains ferritiques durant le traitement thermique de 24h à 700°C du multiplet.

Cependant, les grains des alliages Fe-4.5Mn et Fe-12Mn (voir Figures 105(b) et (c) dans la section 9.2) présentent une taille de grain similaire à celle des microstructures associées dans le multiplet (voir Figure 106 dans la section 9.2). Les températures de transformation de la phase austénitique à la phase CC métastable de ces alliages doivent sûrement être inférieures à 700°C. Les tests de dilatométrie indiquent des températures de transformation austénitique supérieures à 700°C lors de la chauffe de Fe-4.5Mn (voir Table 22 au point précédent), cependant ces températures sont toujours supérieures à la température de transformation d'équilibre, à cause de l'inertie thermique de la transformation. Un maintien de 24 h à 700°C a pu entraîner la formation de la phase d'équilibre, c'est-à-dire un mélange de phase α et de phase γ selon le diagramme de phase Fe-Mn (voir Figure 122), et le refroidissement du multiplet a induit la recristallisation des microstructures Fe-4.5Mn et Fe-12Mn lors de leur transformation de la phase austénitique vers la phase CC métastable.

La croissance des grains de l'alliage Fe-2Mn semble plus rapide que celle des grains des alliages Fe-4.5Mn et Fe-12Mn. En effet, les tests de dilatométrie après le laminage des alliages ont entraînés une croissance des grains plus marquée pour Fe-2Mn que pour les autres alliages, comme cela a été constaté à la Figure 104 de la section 9.2. La température de transformation ferritique de Fe-2Mn lors de son refroidissement est plus élevée que celle de Fe-4.5Mn et de Fe-12Mn, et que la microstructure CC de Fe-2Mn est donc restée plus longtemps à haute température que les autres microstructures. Cependant, le refroidissement des alliages fut effectué à une vitesse de -1°C/s, résultant en une différence de temps assez courte entre les différents alliages : Fe-4.5Mn et Fe-12Mn restèrent respectivement 5 min et 12 min en plus que Fe-2Mn à haute température. Cette différence de temps semble trop courte que pour expliquer les différences de taille entre les grains des différentes microstructures.

Enfin, le recuit des alliages laminés entraîne une microstructure contenant des grains de plus grande taille que celle résultante des tests de dilatométrie (voir Figure 109 dans la section 9.2). Ce recuit n'est donc pas optimal.

La différence de taille entre les grains des alliages recuit et les grains des alliages recristallisés par les tests de dilatométrie pourrait provenir d'une différence de vitesse de refroidissement des alliages. Le refroidissement des alliages durant le test de dilatométrie a été effectué à une vitesse constante de -1°C/s, alors que les alliages ont été refroidis par une trempe à l'air après le test de recuit.

Cependant, l'épaisseur des échantillons n'est que de 1 mm, et leur vitesse de refroidissement à l'air ne doit pas être beaucoup plus faible que -1°C/s.

Une autre hypothèse pouvant expliquer leur grande taille de grain est que la transformation austénitique n'a pas été complète lors du traitement de recuit. En effet, la température exacte des échantillons n'a pas été mesurée lors de leur traitement de recuit. Les échantillons ont été enfournés dans un four à 1000° durant 6 min (voir section 6.4.2). Pourtant, les tests de dilatométrie indiquent une grande vitesse de transformation austénitique (la transformation se produit sur environ 5 s à une vitesse de chauffe de 10°C/s). De plus, les températures de transformation finale à ces vitesses de chauffe sont de 770°C pour Fe-4.5Mn et 655°C pour Fe-12Mn. L'enfournement des échantillons de 1 mm d'épaisseur durant 6 min dans un four pré-chauffé à 1000°C semble suffisant pour atteindre ces températures finales de transformation austénitique.

L'utilisation d'un thermocouple serait nécessaire pour mesurer l'évolution des températures dans l'alliage durant sa chauffe et son refroidissement. Une meilleure microstructure pourrait être obtenue par le maintien de l'alliage durant 2 min au-delà de sa température de transformation austénitique finale, afin de s'assurer que la transformation est complète, et la trempe de ces alliages à l'air ou à l'eau, si la trempe à l'eau n'engendre pas la formation d'une autre phase métastable que celle souhaitée.

La croissance des grains a également pu être influencée par le test de traction. En effet, les échantillons analysés proviennent des bords des échantillons de traction prélevés après le test. Ces échantillons ont été prélevés en-dehors de la zone d'étirement de l'alliage, au-delà des mors (voir Figure 107 dans la section 9.2), mais cette zone a peut-être également subi une modification structurale due à la déformation de l'alliage au centre de l'échantillon. Cette hypothèse est appuyée par l'observation d'une attaque plus forte des alliages lors de leur polissage chimique, pourtant similaire aux polissages chimiques effectués sur ces mêmes alliages précédemment (voir Figure 109(e) pour le Fe-12Mn et voir Figure 108 pour le Fe-4.5Mn dans la section 9.2).

11.3 Propriétés mécaniques

L'analyse des propriétés mécaniques des alliages Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn a été effectuée après un laminage à chaud à 1250°C avec un taux de réduction d'environ 65%, un laminage à froid avec un taux de réduction total d'environ 75% et un recuit durant 6 min dans un four à 1000°C (voir section 6.4).

La courbe contrainte-déformation vraie d'un échantillon de chaque composition est montrée à la Figure 110 et les propriétés mécaniques mesurées sont reprises dans la Table 15, dans la section 9.3.

L'échantillon Fe-2Mn est l'échantillon le plus ductile, mais montre une limite d'élasticité et une résistance en traction moindre que les autres alliages.

La formation de la microstructure Micro 2 dans l'alliage Fe-4.5Mn induit une plus grande rigidité ainsi qu'une plus grande limite d'élasticité et une plus grande résistance en traction, associées à une ductilité 4 fois moins importante que Fe-2Mn. L'augmentation de la résistance à la déformation plastique et la diminution de la ductilité de l'alliage peuvent s'expliquer par la diminution de la taille des grains de l'alliage.

La formation de la microstructure Micro 3 dans l'alliage Fe-12Mn induit un écrouissage plus important que l'alliage Fe-4.5Mn. L'augmentation de son écrouissage est visible par la plus grande différence entre sa limite d'élasticité et sa résistance en traction, et sa plus grande ductilité. Cet effet est accompagné d'une diminution de la rigidité de l'alliage, qui possède un module de Young 2.5 fois inférieur à celui de Fe-4.5Mn et 2 fois inférieur à celui de Fe-2Mn. Cet écrouissage important pourrait provenir d'un phénomène de maclage supplémentaire durant la déformation plastique de l'alliage, plusieurs macles étant déjà visibles dans Fe-12Mn avant sa déformation.

11.4 Conclusion de l'analyse des alliages Fe-Mn

L'analyse de l'interface Fe - Fe-28Mn du multiplet de diffusion et des alliages Fe-2Mn, Fe-4.5Mn et Fe-12Mn mis en oeuvre permet d'émettre les hypothèses suivantes :

- Une phase CC métastable est formée pour une composition en Mn comprise entre 2.5% et 13% ;
- La chauffe de ces alliages CC métastables entraîne leur transformation en austénite γ , dont la zone de stabilité prédite par le diagramme binaire Fe-Mn semble respectée ;
- La transformation de la phase austénitique à la phase CC métastable lors du refroidissement de ces alliages à $-1^\circ/\text{s}$ a lieu entre 416°C et 501°C environ pour Fe-4.5Mn et entre une température supérieure à 20°C et inférieure à 141° pour Fe-12Mn ;
- La composition Fe-4.5Mn induit la formation d'une microstructure plus fine que celle de Fe-2Mn, et forme des grains dont la dimension maximale observée est de $10\ \mu\text{m}$ environ, après un refroidissement de la zone austénitique de $-1^\circ/\text{s}$;
- La limite d'élasticité et la résistance en traction de l'alliage Fe-4.5Mn valent plus du double de celles de l'alliage Fe-2Mn, mais cette résistance accrue s'accompagne d'une diminution de sa ductilité, qui vaut près d'un quart de celle de Fe-2Mn ;
- La composition Fe-12Mn induit la formation d'une microstructure très fine et maclée, donc la dimension maximale des grains observés est de $2\ \mu\text{m}$ environ après un refroidissement de la zone austénitique de $-1^\circ/\text{s}$;
- Un écrouissage important est observé dans l'alliage Fe-12Mn, avec une résistance en traction de près du double de sa limite d'élasticité. Sa résistance en traction est près de 35% supérieure à celle de Fe-4.5Mn et sa ductilité est supérieure d'environ 40% à celle de Fe-4.5Mn. Cet écrouissage s'accompagne d'une baisse de rigidité de près de 2.5 fois celle de Fe-4.5Mn.

12 Multiplet de diffusion

Cette section discute la stabilité des différentes phases formées à 700°C dans le système Fe-Mn-Zn, d'après les observations réalisées dans le multiplet de diffusion, ainsi que les microstructures associées. Ensuite, les propriétés mécaniques mesurées par nanoindentation sont analysées.

12.1 Stabilité des phases et microstructures formées

Comme développé dans la section 11, le système Fe-Mn stabilise la structure CC pour une composition en Mn inférieure à 13%, et la structure HC ou CFC entre 13 et 28% Mn, suivant la cinétique de transformation de l'austénite en martensite 8.2.1.C.

L'ajout de zinc dans le système Fe-Mn modifie les phases stabilisées et induit la formation de quatre zones supplémentaires : deux zones supplémentaires sont formées dans la partie riche en Zn, par la diffusion de Fe et de Mn, et deux zones sont formées dans la zone riche en Fe et Mn, par la diffusion de Zn.

Les diagrammes binaires Fe-Mn, Fe-Zn et Mn-Zn de la littérature sont repris aux Figures 122, 123 et 124 pour faciliter l'analyse des phases formées. Le diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 720°C selon Bud *et al* est également représenté à la Figure 125.

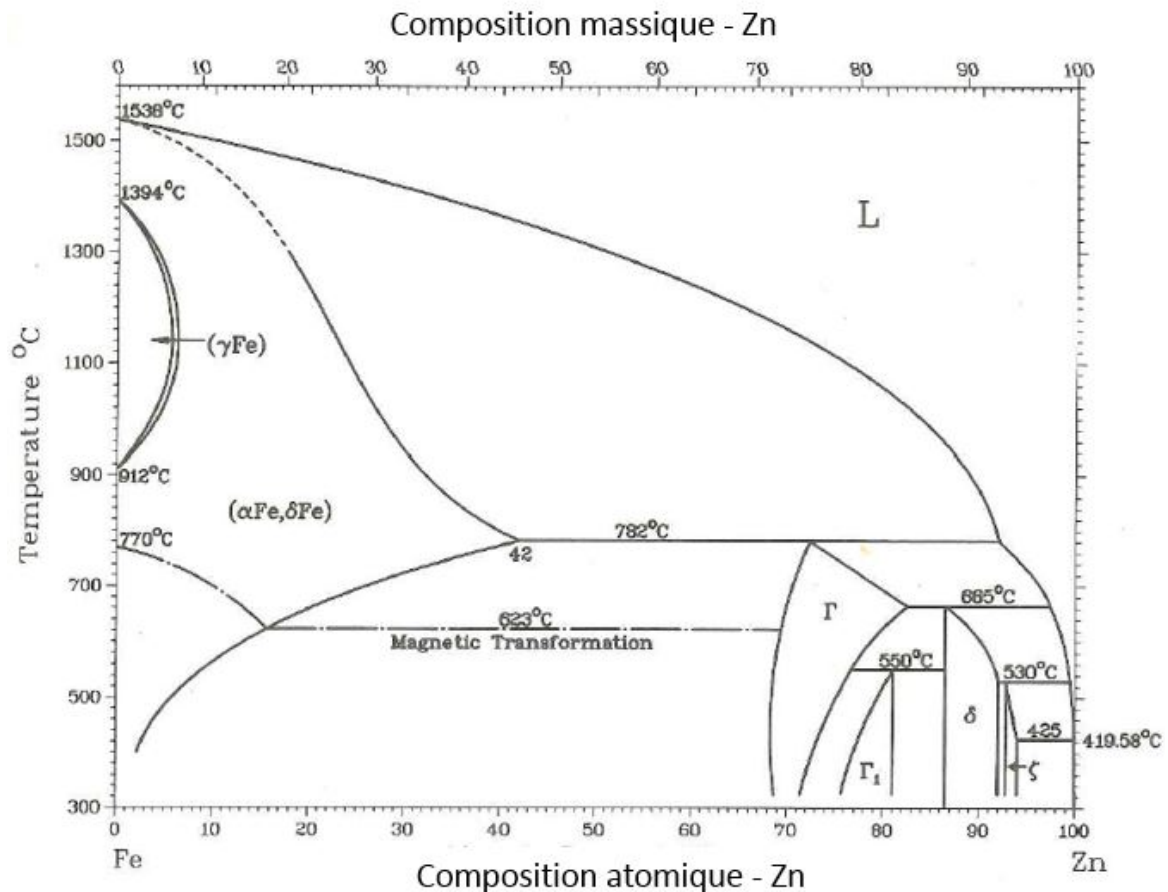


FIGURE 123 : Diagramme binaire Fe-Zn ([7] dans [17]).

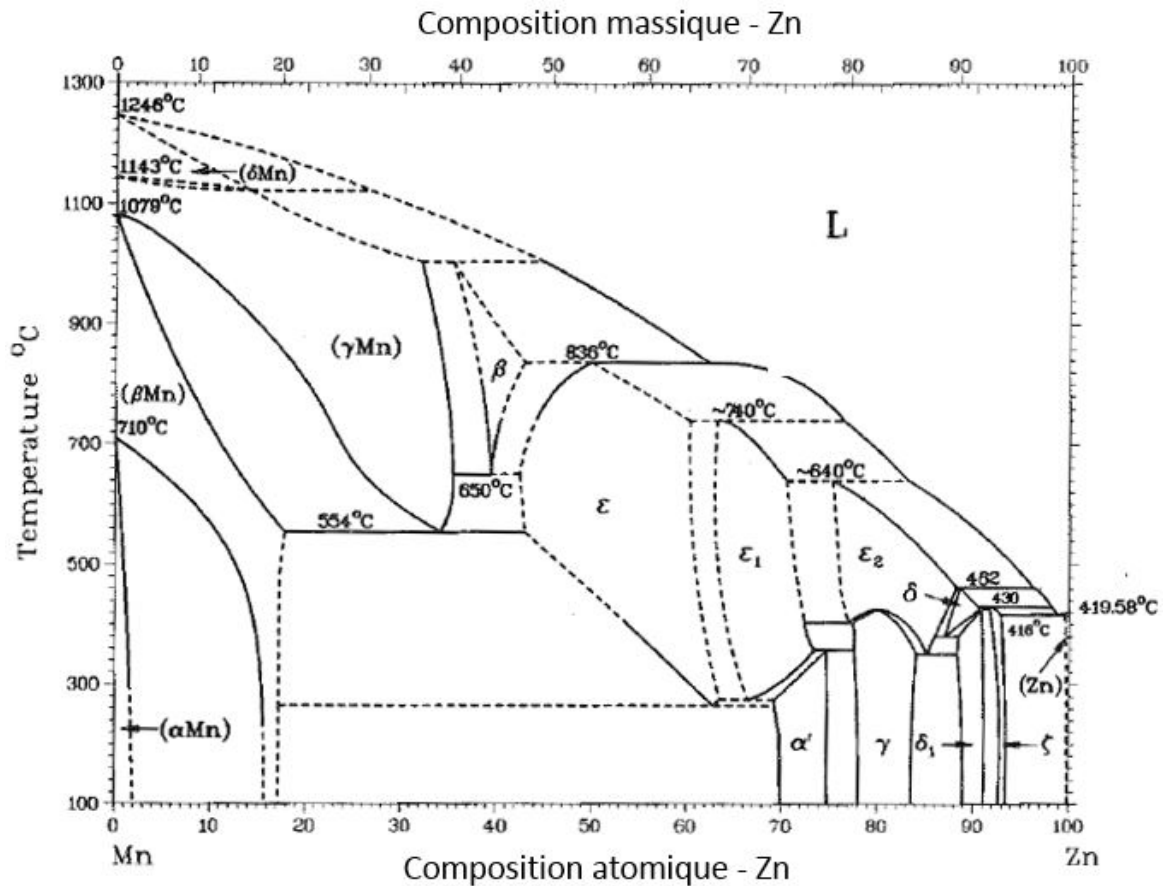


FIGURE 124 : Diagramme binaire Mn-Zn ([18] dans [17]).

12.1.1 Partie riche en Zn

La partie riche en Zn a été étudiée en moins de détails car elle est moins intéressante pour l'application d'implants biorésorbables. En effet, l'ajout de Zn a essentiellement pour but d'accélérer la corrosion de l'alliage. La formation d'une solution solide avec Zn pourrait augmenter l'écrouissage du matériau, qui serait bénéfique, mais le zinc est également connu pour son effet fragilisant sur les aciers. L'ajout de Zn en grande quantité pourrait diminuer la ductilité de l'alliage, ce qui serait catastrophique pour la réalisation de stents biorésorbables. L'introduction de Zn en grande quantité n'est donc pas souhaitée.

Cependant, quelques observations ont été réalisées sur ces zones, et sont développées ci-après.

11.1.1.A Première zone de diffusion : Fe dans Zn (Diff 1) Le fer diffuse plus profondément que le manganèse dans le zinc, et forme une phase de composition moyenne Fe-93Zn (voir section 8.2.1 : zone Diff 1). Cette composition paraît constante dans le multiplet, et pourrait donc correspondre à la formation d'un intermétallique. L'observation du diagramme binaire Fe-Zn (voir Figure 18 dans la section 3.4.2) prêterait à penser qu'il s'agit de l'intermétallique δ ($FeZn_{10}$), pouvant contenir entre 7 et 11.4% pds Fe. Cependant, cette phase n'est formée qu'en-dessous de 700°C. A 700°C, la phase Γ est stabilisée pour cette composition. La phase formée à cet endroit n'a pas été investiguée par EBSD et ne peut donc pas être déterminée. L'intermétallique se forme en grains épais, de plus de 20 μm de large, séparés par des zones de Zn pur. Lorsque la concentration en Fe augmente, ces grains coalescent en une zone continue intermétallique.

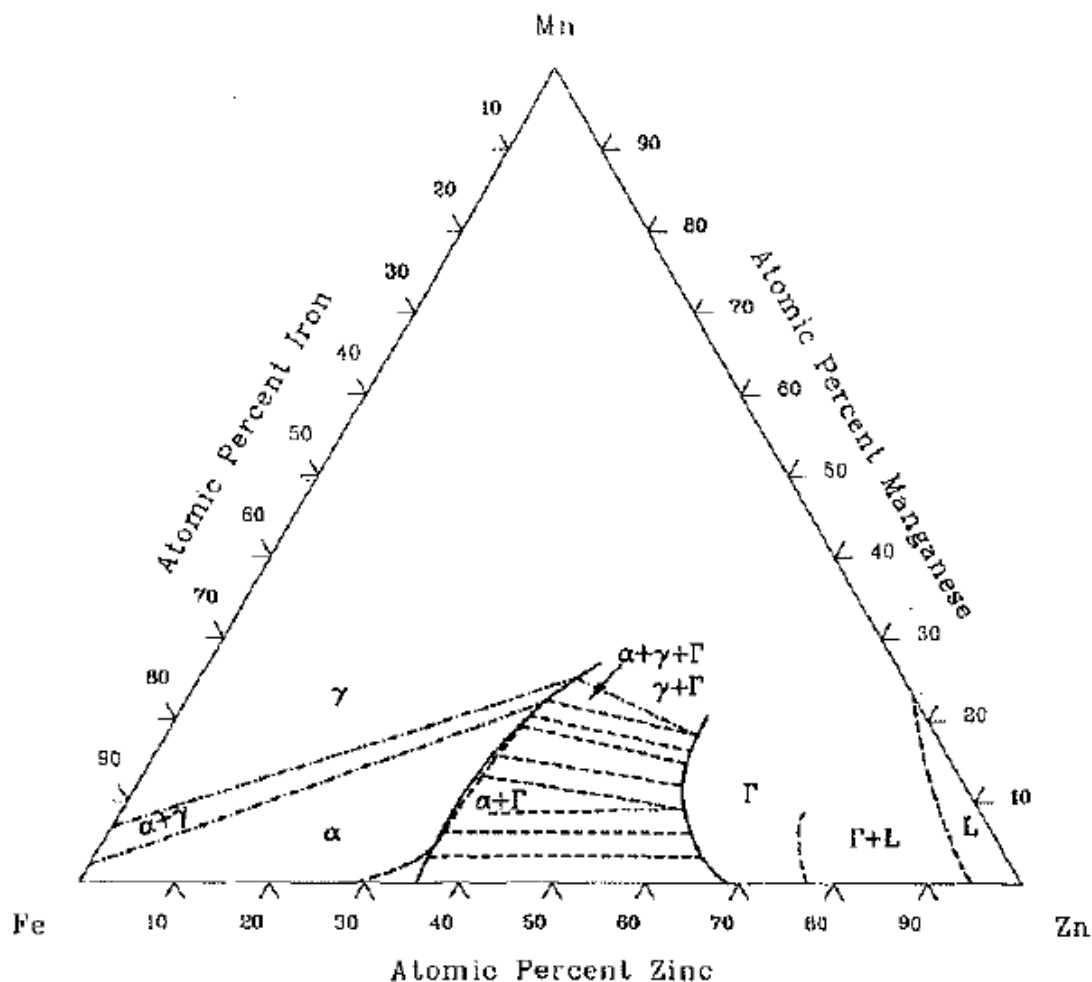


FIGURE 125 : Diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 720°C ([19, 20] dans [17]).

11.1.1.B Deuxième zone de diffusion : Fe et Mn dans Zn (Diff 2) La deuxième zone de diffusion dans la partie riche en Zn correspond à la diffusion simultanée du Fe et Mn dans Zn. La composition de cette zone varie graduellement entre Fe-78Zn et Fe-4Mn-64Zn dans la zone binaire Fe-20Zn - Zn et entre Fe-80Zn et Fe-7Mn-65Zn dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire (voir Figure 52 dans la section 8.2 pour la définition des zones binaire et ternaire, voir 8.2.1 : Zone Diff 2, pour la variation de composition dans cette zone).

La première limite de composition de cette zone (Fe-78Zn ou Fe-80Zn) correspond à la limite de diffusion du Mn dans la partie riche en Zn. Le diagramme binaire Fe-Zn, représenté à la Figure 123, montre que la phase stabilisée pour cette composition à 700°C est la phase Γ . Cependant, cette phase a pu se transformer en la phase Γ_1 , stable à température ambiante, si la trempe à l'air du multiplet n'a pas empêché la transformation de phase $\Gamma \rightarrow \Gamma_1$.

La deuxième limite de composition de cette zone correspond à une composition atomique de Fe-4.5Mn-60.2Zn pour la diffusion de l'alliage Fe-20Mn dans Zn, et à une composition de Fe-7.8Mn-61.3Zn pour la diffusion de l'alliage Fe-28Mn dans Zn. L'observation de la partie riche en Zn du diagramme ternaire Fe-Mn-Zn à 720°C réalisé par Bud *et al.*, à la Figure 125, montre que les compositions Fe-4.5Mn-60.2Zn et Fe-7.8Mn-61.3Zn correspondent à une zone biphasée entre la phase Γ et la phase α . L'hypothèse de formation d'une seconde phase dans cette zone est appuyée par l'observation de pics de concentration dans les coupes EDX dans cette zone (voir Figure 62 dans la section 8.2.1).

Le diagramme ternaire à 450°C réalisé par Reumont *et al.*, à la Figure 21(b) dans la section 3.4.3, montre cependant qu'à plus basse température, ces compositions correspondent à une zone biphasée entre la phase Γ et la phase γ . La trempe à l'air du multiplet pourrait avoir empêché la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, mais une analyse EBSD doit être effectuée pour vérifier cette hypothèse.

12.1.2 Partie riche en Fe

La partie riche en Fe et contenant du Mn donne lieu à la formation de deux zones supplémentaires par la diffusion de Zn.

L'épaisseur de ces zones de diffusion augmente lorsque la concentration en Mn de l'alliage Fe-Mn de départ augmente, au point ternaire (voir Figure 55 dans la section 8.1). Pourtant, l'épaisseur de ces zones est maximale dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn où la composition de l'alliage Fe-Mn est descendue à Fe-20Mn, par rapport à une composition de Fe-28Mn dans la zone ternaire (voir sections 8.2.1.B et 8.2.1.C). L'observation du multiplet de diffusion à la Figure 126 montre que ces épaisseurs sont maximales dans la partie gauche du multiplet, où Zn a complètement pénétré à travers l'alliage Fe-Mn. L'augmentation de l'épaisseur de ces zones pourrait donc simplement provenir d'un meilleur contact entre Zn et l'alliage Fe-Mn dans la partie gauche "binaire" du multiplet.

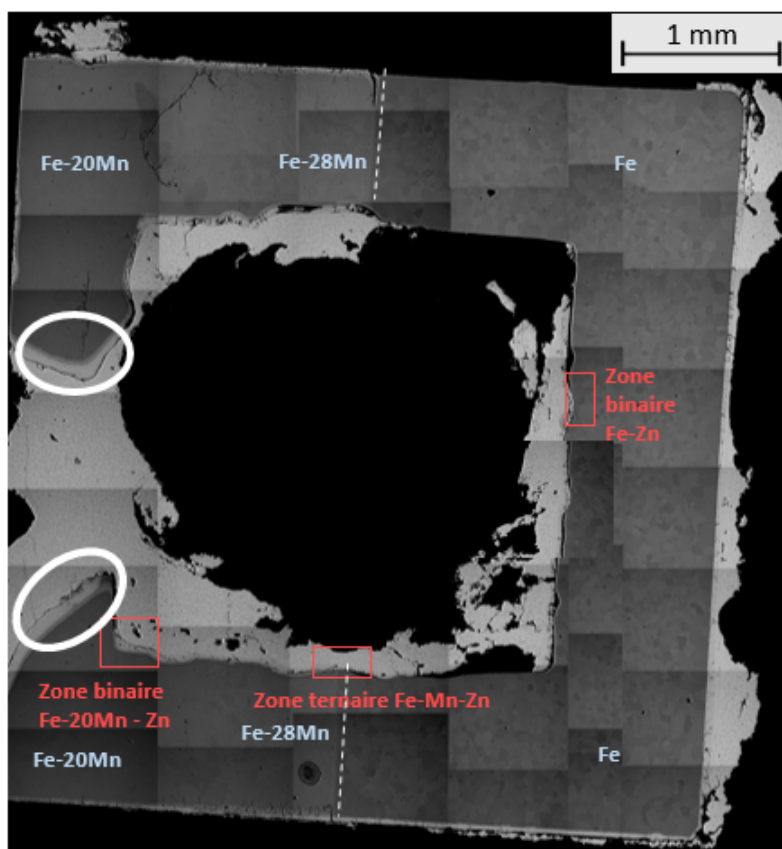


FIGURE 126 : Représentation du multiplet de diffusion. Les cercles blancs indiquent l'emplacement des épaisseurs de diffusion maximales de Zn dans Fe-Mn. Une plus grande quantité de Zn se trouve près de cette interface.

La raison de la diminution de la composition de l'alliage Fe-Mn à 20% pds Mn dans la gauche du multiplet n'est pas connue. Celle-ci a également été mesurée dans la zone binaire Fe-Mn - Zn symétrique à celle principalement analysée, dans le coin supérieur gauche du carré interne formé au centre du multiplet de diffusion à la Figure 126.

La diminution de la concentration en Mn de l'alliage Fe-Mn dans la zone binaire pourrait provenir de l'inter-diffusion plus importante des éléments dans la partie gauche du multiplet, due à un meilleur contact. Cependant, le rapport de composition en Mn par rapport au Fe dans les zones de diffusion est plus bas que celui dans l'alliage Fe-Mn, et Fe diffuse plus profondément que Mn dans Zn. Une inter-diffusion plus importante entre Fe-Mn et Zn devrait au contraire augmenter la composition en Mn dans l'alliage Fe-Mn, étant donné que plus d'atomes de Fe diffuseraient en-dehors de cette zone.

La diminution de composition en Mn dans la zone binaire pourrait simplement provenir d'une inhomogénéité de composition de départ, dans l'alliage Fe-Mn ayant servi à la fabrication du multiplet de diffusion.

11.1.2.A Première zone de diffusion (Diff 3) La première zone de diffusion de Zn est une zone composée d'une matrice de phase CC et de particules riches en Zn de taille inférieure au micron, dans chacune des zones analysées du multiplet de diffusion. Ces particules se divisent en des particules plus claires et des particules plus foncées que la matrice, lors de la prise d'image SEM-AsB (voir Figure 58(a) pour la zone binaire Fe - Zn de la zone ternaire, Figure 83 pour la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire, et Figure 80(a) pour la zone binaire Fe-20Mn - Zn, dans la section 8.2.2).

La composition de ces particules n'a pas pu être mesurée de manière exacte par analyse EDX à cause de sa taille inférieure au micron, mais l'analyse EDX a démontré que ces particules étaient plus riches en Zn (voir Figure 64 dans la section 8.2.1). Les deux types de particules (les plus claires et les plus foncées) montrent tous deux une composition en Zn plus élevée que la matrice, et aucune différence marquée de composition n'est visible entre ces deux types de particules. Cependant, la composition exacte de ces particules n'est pas connue et elles pourraient montrer des compositions légèrement différentes. La comparaison entre le contraste chimique du détecteur SEM-AsB et le contraste topographique du détecteur SEM-SE2 de ces phases à la Figure 82 de la section 8.2.2 montre que ces particules ont été préférentiellement atteintes par l'attaque chimique du polissage, à cause de leur plus grande concentration en Zn, et celles-ci forment des pores. La couleur plus foncée de certaines particules donnée par le détecteur SEM-AsB pourrait simplement provenir d'un contraste topographique, causé par des pores plus profonds. En effet, on peut observer sur la Figure 81 que les pores fortement marqués au contraste topographique résultent en des particules de couleur plus foncée au contraste chimique, entourées d'une couleur plus claire identique à celle des particules plus claires. Ces deux types de particules plus claires et plus foncées correspondent certainement à une seule et unique seconde phase, plus riche en Zn que la matrice.

La composition moyenne de cette zone (en pourcentage atomique) varie entre Fe-34Zn et Fe-22Zn dans la zone binaire Fe - Zn; entre Fe-5Mn-31.5Zn et Fe-7Mn-26Zn dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn; et entre Fe-7.5Mn-34Zn et Fe-11Mn-30.5Zn dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire (voir Table 12 dans la section 8.2.3). Les limites de composition de la zone binaire Fe-Zn correspondent au passage de la zone monophasée α à la zone biphasée $\alpha + \Gamma$. Les limites de composition des zones binaires Fe-28Mn - Zn et Fe-20Mn - Zn correspondent à une zone monophasée α dans le diagramme ternaire à 720°C de Bud *et al* (voir Figure 125), à une zone biphasée $\alpha + \Gamma$ dans le diagramme ternaire à 625°C de Bud *et al* (voir Figure 20(a) dans la section 3.4.3)) et à une zone triphasée $\alpha + \gamma + \Gamma$ dans le diagramme ternaire de Reumont *et al* (voir Figure 21(b)(b) dans la section 3.4.3).

L'analyse du multiplet a montré que cette zone est constituée d'une matrice α , et que celle-ci contenait des particules plus riches en Zn. L'analyse des diagrammes de phase montre que les particules plus riches en Zn proviennent certainement de la phase Γ stabilisée à 700°C. Le diagramme ternaire Fe-Mn-Zn de Bud *et al* (voir Figure 125) à 720°C prédisait une zone monophasée α pour les mêmes compositions. La phase α doit donc être moins stable par rapport à la phase Γ lors du refroidissement de 720°C à 700°C. Le diagramme ternaire Fe-Mn-Zn de Bud *et al* (voir Figure 20(a) dans la section 3.4.3) à 625°C montre également une diminution de la zone de stabilité de α .

La microstructure biphasée de cette zone n'est pas similaire dans toutes les zones. Elle varie entre une structure globulaire et une structure lamellaire. Lors de l'augmentation de la composition en Mn, la composition en Zn introduite dans la zone augmente (voir Table 12 dans la section 8.2.3) et l'épaisseur de la zone augmente (voir Figure 84 dans la section 8.2.2).

Dans la *zone binaire Fe - Zn*, la microstructure formée généralement (voir Figure 58(a) dans la section 8.2.2) est une structure globulaire, avec une ségrégation des particules riches en Zn près de l'interface avec la zone Diff 2 plus riche en Zn. Le reste de la zone est quasiment homogène. Une microstructure lamellaire est parfois formée, elle aussi limitée à la partie plus riche en Zn de la zone.

Au *point ternaire*, la zone de diffusion de Zn devient quasiment homogène, au-dessus de la formation des microstructures Micro 1, Micro 2 et Micro 3 entre la zone Fe et la zone Fe-28Mn (voir Figure 84 dans la section 8.2.2). Seules quelques globules et une structure lamellaire se forment en bordure de la zone, près de la zone riche en Zn, comme dans la partie binaire Fe-Zn.

Une vraie transition de microstructure semble se produire pour une concentration supérieure à 13% Mn dans l'alliage Fe-Mn de départ, et la microstructure globulaire de la partie binaire Fe-28Mn-Zn est alors formée. Cette transition correspond à la stabilisation de la phase HC dans l'alliage Fe-Mn de départ (voir Figure 57 dans la section 8.1).

Dans la *partie binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire*, une forte densité en particules riches en Zn apparaît alors dans la première zone de diffusion, et se forme de manière globulaire. Ces particules globulaires s'alignent en certains endroits (voir Figure 81 dans la section 8.2.2), et ces particules coalescent parfois pour former le

début d'une nouvelle structure (voir Figure 82 dans la section 8.2.2). Cette nouvelle structure pourrait être le début d'une structure lamellaire, telle qu'observée dans la zone binaire Fe-20Mn.

La microstructure formée dans la *zone binaire Fe-20Mn* a été décrite à la Figure 80(a) dans la section 8.2.2). Cette zone montre une composition en Zn plus faible que la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire (voir Table 12 dans la section 8.2.3) mais son épaisseur est plus importante.

Elle forme d'abord une structure lamellaire ou une structure globulaire, dans la partie plus riche en Zn de la zone. La densité en globules de la structure globulaire est cependant plus faible que dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn de la zone ternaire, car la quantité de Zn introduite dans la zone augmente avec la concentration en Mn de l'alliage de départ. Ensuite, de grands grains CC quasiment homogènes, ne contenant plus que quelques globules, se forment dans la partie la moins riche en Zn de la zone.

Les zones moins riches en Zn (entre Fe-25Zn et Fe-35Zn ou entre Fe-5Mn-35Zn et Fe-7Mn-29Zn) forment donc d'abord une microstructure globulaire avec une petite densité de seconde phase (supposément la phase Γ) ou une microstructure lamellaire, près de la zone riche en Zn de la zone (près de l'interface avec Diff 2, la zone supposée biphasée $\Gamma + \alpha$). Ces zones forment ensuite une microstructure quasiment homogène, ne contenant plus que quelques globules de seconde phase, dans la partie la moins riche en Zn de la zone, à l'interface avec la deuxième zone de diffusion (Diff 4). Les zones plus riches en Zn (entre Fe-7Mn-38Zn et Fe-10Mn-34Zn) forment une microstructure globulaire avec une densité élevée en seconde phase, supposément la phase Γ .

11.1.2.B Deuxième zone de diffusion (Diff 4) Pour une concentration en Mn supérieure à 10%, la mise en contact avec Zn forme une zone de diffusion de phase γ . Comme mentionné précédemment, l'épaisseur de cette zone croît avec la concentration en Mn, et continue de croître en s'éloignant du point ternaire (vers la gauche du multiplet à la Figure 126) alors que la concentration en Mn se stabilise.

La quantité de Zn introduite dans cette zone est légèrement supérieure lorsque la concentration en Mn augmente : la composition varie entre Fe-20Mn-20Zn et Fe-28Mn dans la zone binaire Fe-28Mn - Zn et entre Fe-12Mn-18Zn et Fe-20Mn dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn.

Ces compositions correspondent bien à une zone monophasée γ dans le diagramme ternaire de Bud *et al* (voir Figure 125).

12.1.3 Comparaison des diagrammes ternaires

11.1.3.A Diagramme prédit par Thermo-calc (base thermodynamique) Le diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn a été estimé par le programme Thermo-calc à partir de bases thermodynamiques, et est représenté à la Figure 127. La comparaison de ce diagramme avec les diagrammes binaires montrent que ce diagramme est peu fiable, car les phases prédites dans les parties binaires du diagramme de Thermo-calc ne correspondent pas aux diagrammes binaires de la littérature.

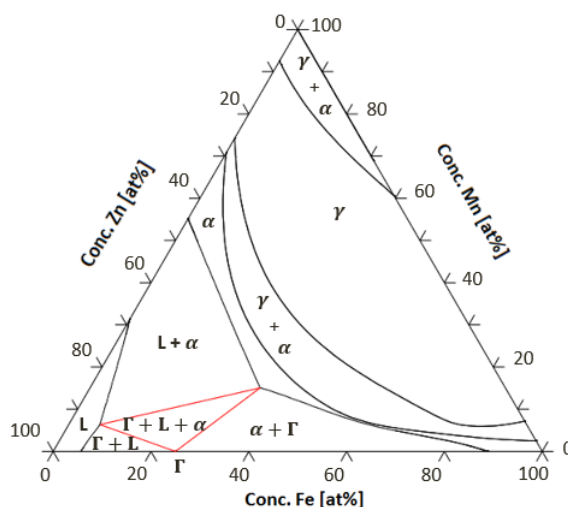


FIGURE 127 : Diagramme ternaire du système Fe-Mn-Zn à 700°C estimé par Thermocalc selon la base de donnée thermodynamique SSOL4.

L'analyse de la *partie binaire Fe-Zn* du diagramme ternaire Fe-Mn-Zn de Thermo-calc à 700°C prédit une zone monophasée α_{Fe} entre Fe pur et 11%at Zn, à la place de 25%at Zn dans le diagramme binaire Fe-Zn à 700°C (voir Figure 18 dans la section 3.4.2). La phase Γ est prédite uniquement à un point unique en 75%at Zn, plutôt que dans les gammes 71%at Zn et 79%at Zn dans le diagramme binaire, et la zone liquide est prédite au-delà de 94%at Zn plutôt qu'au-delà de 96%at Zn.

L'analyse de la *partie binaire Fe-Mn* du diagramme ternaire Fe-Mn-Zn de Thermo-calc à 700°C prédit une zone monophasée α_{Fe} entre Fe pur et 2.5%at Mn, et une zone biphasée $\alpha_{Fe}+\gamma_{Fe/Mn}$ entre 2.5%at Mn et 7.5%at Mn, comme dans le diagramme binaire Fe-Mn à 700°C (voir Figure 122). Cependant, la partie binaire Fe-Mn du diagramme de Thermo-calc prédit ensuite la fin de la zone monophasée $\gamma_{Fe/Mn}$ pour une concentration de 61%at Mn et la formation d'une zone biphasée $\alpha_{Mn}+\gamma_{Mn}$ pour les concentrations en Mn supérieures à 61%at Mn. Le diagramme binaire prédit toutefois la fin de la zone monophasée $\gamma_{Fe/Mn}$ à 62%at Mn, et la formation d'une zone monophasée β_{Mn} entre 66%at Mn et 71%at Mn. Les concentrations supérieures en Mn stabilisent la phase α_{Mn} .

L'analyse de la *partie binaire Mn-Zn* du diagramme ternaire Fe-Mn-Zn de Thermo-calc à 700°C prédit une zone biphasée $\alpha_{Mn}+\gamma_{Mn}$ pour une concentration entre Mn quasiment pur et 7.5%at Zn; une zone monophasée γ_{Mn} entre 7.5%at Zn et 26%at Zn; une zone monophasée α en continuité avec la phase α formée dans le fer pur, pour une composition comprise entre Mn-30%at Zn et Mn-45%at Zn; et la formation d'une zone monophasée liquide au-delà d'une concentration de 69%at Zn. Le diagramme binaire Mn-Zn (voir Figure 124) prédit une stabilité de phases complètement différente, et plus complexe. Une première zone biphasée $\alpha_{Mn}+\beta_{Mn}$ se forme jusqu'à une concentration de 2.5%at Zn, et non pas une zone biphasée $\alpha_{Mn}+\gamma_{Mn}$ telle que prédite par Thermo-calc. La phase β_{Mn} est stabilisée jusqu'à 15%at Zn. Ensuite, la phase γ est stabilisée entre 25%at Zn et 30%at Zn. La phase β est restabilisée entre 34%at Zn et 41%at Zn (même si le point d'interrogation sur le diagramme laisse penser que la phase δ est peut-être stabilisée à sa place). Les phases ϵ et ϵ_1 sont ensuite formées pour une concentration comprise entre 44%at Zn et 61%at Zn pour ϵ et entre 64%at Zn et 67%at Zn pour ϵ_1 . Ces dernières frontières avec ϵ_1 se trouvent en pointillés sur le diagramme et ne sont donc pas certaines. Enfin, la phase liquide est formée pour une concentration en Zn de plus de 79%at.

La zone d'intérêt de ce diagramme ternaire par rapport à ce mémoire est la zone proche de la zone binaire Fe-Zn, avec une concentration en Mn entre 0 et 28%, telle qu'encadrée à la Figure 127. Par rapport à cette zone, les deux principales différences entre le diagramme ternaire de Thermo-calc à 700°C et le diagramme ternaire de Bud *et al* à 720°C (Figure 125) sont d'une part, la zone de stabilité de la phase Γ et d'autre part, la zone de stabilité de la phase α .

La phase Γ n'est stabilisée qu'en un point unique dans le diagramme de Thermo-calc, alors qu'elle occupe en réalité une surface non négligeable, entre Fe-70%at Zn et Fe-78%at Zn dans la partie binaire Fe-Zn et s'étendant jusqu'à environ 20%at Mn dans le diagramme de Bud à 720°C à la Figure 125.

La phase α n'est stable qu'en-dessous d'une concentration de 11%at Zn dans la partie binaire Fe-Zn du diagramme de Thermo-calc, et forme rapidement une zone biphasée par l'ajout de Mn, tandis que la zone de stabilité de α s'étend jusqu'à 30%at Zn dans la partie binaire Fe-Zn du diagramme de Bud *et al* et reste stable sur une grande surface par l'ajout de Mn. Pour ce dernier point, l'observation du multiplet a effectivement démontré que la zone de stabilité de α était réduite à 700°C par rapport au diagramme de Bud *et al* à 720°C, et que l'ajout de Zn dans Fe et Fe-Mn forme rapidement une zone biphasée.

11.1.3.B Diagramme dessiné selon les observations réalisées dans le multiplet de diffusion Le diagramme ternaire représentant les données observées dans le multiplet se trouve à la Figure 128.

Les côtés binaires du diagramme ternaire dessiné à partir de l'observation du multiplet de diffusion sont d'abord comparés avec les diagrammes binaires de la littérature.

La *partie binaire Fe-Zn* montre que les limites de la première zone de diffusion de Zn dans Fe se trouvent entre 19 et 24%at Zn et entraîne la formation d'une seconde phase dans la partie riche en Zn de la zone. En effet, le diagramme binaire Fe-Zn indique que la limite de solubilité du Zn dans la ferrite α du Fe se trouve à 24%at Zn, et la formation de seconde phase Γ à la frontière riche en Zn de la zone correspond au dépassement de cette limite de solubilité.

La *partie binaire Fe-Mn* ne correspond pas au diagramme binaire Fe-Mn. En effet, une structure CC a été observée dans les alliages Fe-Mn jusqu'à 13% Mn, et une structure HC au-delà de 13% Mn. Le diagramme binaire prédit pourtant la formation d'une zone biphasée au-delà de 2.5% Mn, et la formation de la phase γ à partir de 7.5%at Mn. Ces différences proviennent de la formation de phases méta-stables de structure CC entre 2.5%Mn et 13% Mn (voir section 11), et de la formation de la phase métastable martensitique ϵ pour une

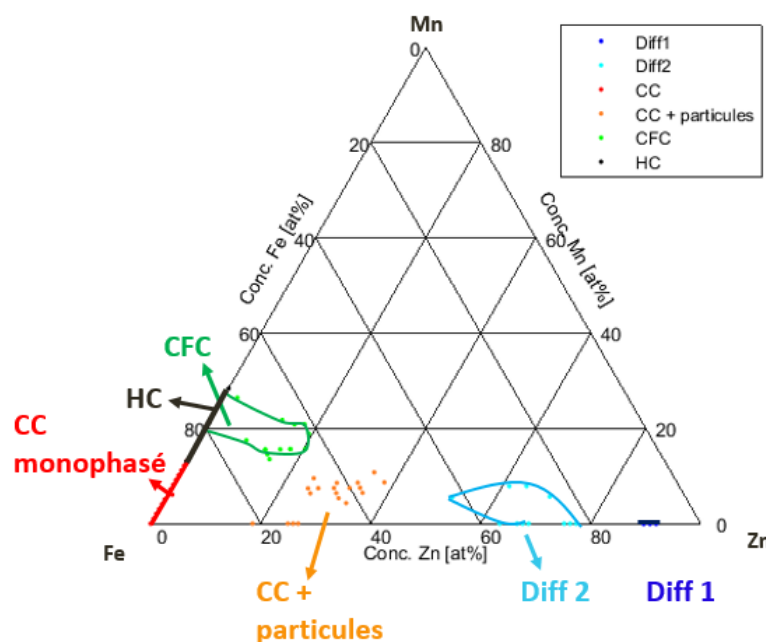


FIGURE 128 : Diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 700°C d'après les observations réalisées dans le multiplet de diffusion.

concentration supérieure à 13%Mn.

La comparaison du diagramme ternaire à 700°C dessiné d'après les limites de composition des différentes phases formées dans le multiplet, et du diagramme ternaire de Bud *et al* se trouve à la Figure 129. Les points colorés et les zones colorées proviennent de l'observation du multiplet de diffusion, alors que les traits gris et les phases indiquées en lettres grecques proviennent du diagramme de Bud *et al*, représenté à la Figure 125. Une différence de 20°C existe entre les deux diagrammes, ce qui signifie que le diagramme de Bud ne représente pas exactement les mêmes zones de stabilité. Les deux températures sont toutefois assez proches que pour pouvoir comparer ces zones de stabilité.

La zone Diff 1 correspond à la zone biphasée de Γ et de liquide du diagramme de Bud *et al*. Cela correspond à l'observation d'une zone biphasée entre un intermétallique et le zinc pur dans le multiplet.

La zone Diff 2 chevauche la zone de stabilité de Γ et la zone biphasée entre Γ et α . La présence d'une seconde phase dans la zone Diff 2 n'a pas été investiguée, et la limite de la phase Γ n'est donc pas connue. La présence d'une seconde phase α est cependant supposée par la formation de pics de concentration dans cette zone (voir Figure 62 dans la section 8.2.1).

La zone de stabilité de la phase α du diagramme de Bud *et al* ne correspond pas à nos observations, car ces compositions correspondent à une zone biphasée entre α et Γ . La diminution de la température de 720°C à 700°C entraîne donc une diminution de la zone de stabilité de la phase α .

Comme cela a été mentionné précédemment, la zone de stabilité de la phase α dans la zone binaire Fe-Mn est plus grande dans notre diagramme par la formation d'une phase α métastable. Ces zones ne font donc pas partie du diagramme d'équilibre ternaire du système Fe-Mn-Zn et doivent être retirées.

De la même façon, la formation de la phase HC provient d'une transformation martensitique de la phase CFC durant la trempe du matériau. La zone de stabilité de la phase HC doit donc être transformée en une zone de stabilité de la zone CFC pour décrire l'équilibre des phases du système à 700°C.

Finalement, le diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 700°C obtenu à partir de l'observation du multiplet de diffusion est représenté à la Figure 130.

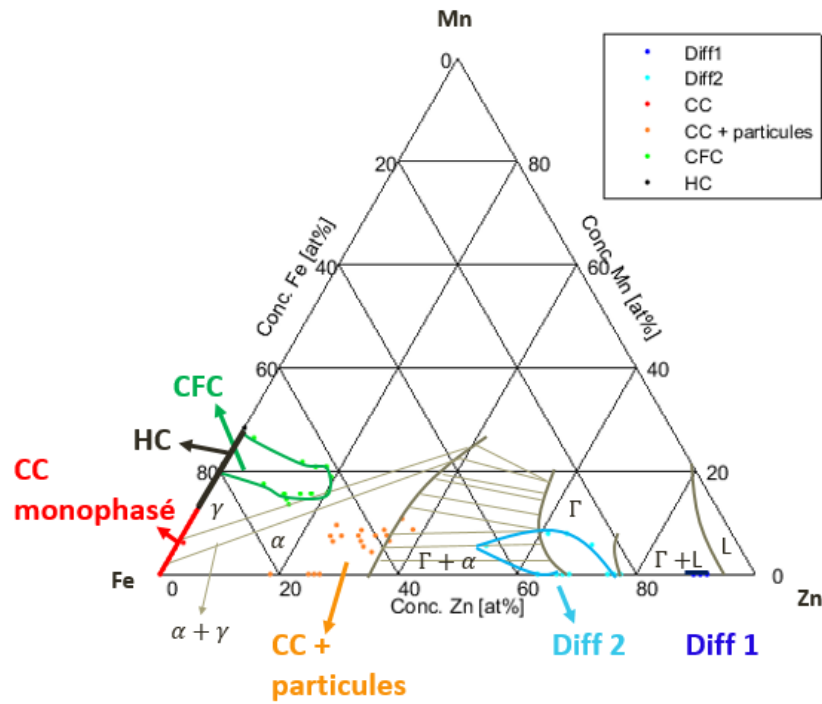


FIGURE 129 : Superposition du diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 700°C d'après les observations réalisées dans le multiplet de diffusion et du diagramme ternaire partiel à 720°C d'après Bud *et al* ([19, 20] dans [17]). Les zones et les points colorés proviennent de l'analyse du multiplet de diffusion, alors que les zones grises et les phases en lettres grecques proviennent du diagramme ternaire de Bud *et al*.

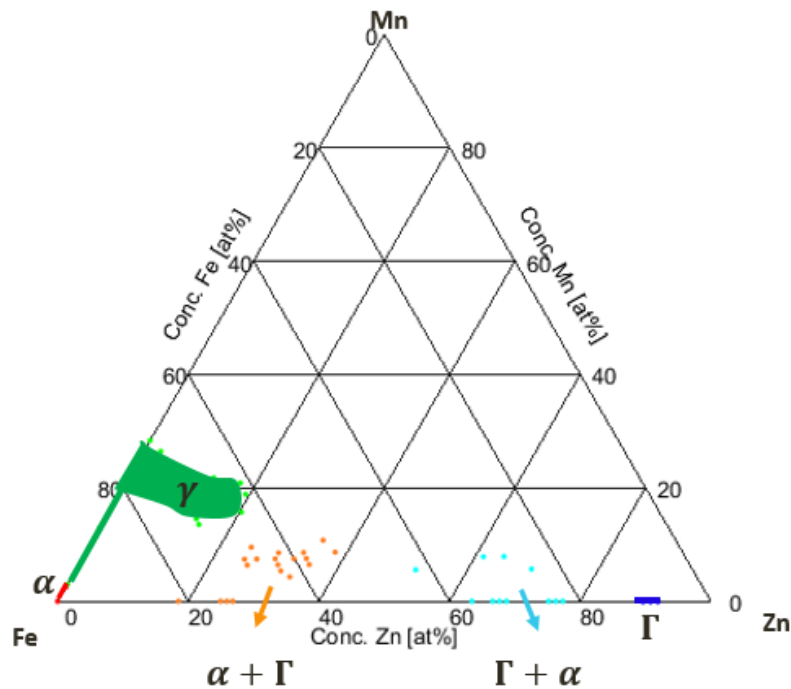


FIGURE 130 : Diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn à 700°C d'après les observations réalisées dans le multiplet de diffusion, après discussion des résultats. Les phases α , γ et Γ sont stabilisées à 700°C. Plusieurs compositions ternaires de la phase γ ont pu être délimitées. Les autres compositions ternaires résultèrent en des zones biphasées entre les phases α et Γ .

12.2 Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des différentes phases du multiplet ont été mesurées par nanoindentation. La présence de plusieurs phases différentes dans le multiplet, et l'attaque chimique de ce dernier pour retirer la couche d'écrouissage formée lors du polissage mécanique du multiplet ont entraîné la formation d'une surface rugueuse et non plane. Plusieurs erreurs telles que l'estimation de la surface d'indentation ont donc été effectuées lors de l'extraction du module de Young et de la dureté des matériaux de ces mesures. Les différentes phases ont donc été comparées par leur résistance à la pénétration plastique, définie dans la section 7.4, qui est indépendante de la mesure de pénétration d'indentation. La synthèse des résistances à la pénétration plastique des différentes phases formées dans le multiplet est reprise à la Figure 100 dans la section 8.4.

La résistance à la pénétration plastique la plus importante a été mesurée dans la zone Diff 2 riche en Zn (zone biphasée de matrice Γ et de seconde phase α), et la seconde résistance la plus importante a été mesurée dans la zone Diff 3 (zone biphasée de matrice α et de seconde phase Γ). L'introduction de Zn entraîne un durcissement structural important qui augmente la dureté, et donc la résistance à la pénétration plastique du matériau. La présence d'une seconde phase de petite taille peut également constituer un obstacle au mouvement des dislocations et participer au durcissement de l'alliage. Le rayon maximum des secondes phases Γ dans la matrice α de la zone Diff 3 est de $0.5 \mu m$. Ce durcissement est plus important que celui de la martensite (HC). Cependant, ce durcissement structural s'accompagne également d'une fragilisation du matériau. En effet, de nombreuses fissures ont été observées dans ces deux zones (voir Figure 60 dans la section 8.2.1).

Comme expliqué dans la section 3.4, l'intérêt principal de l'ajout de Zn dans le matériau est l'augmentation possible de sa vitesse de corrosion, mais cet ajout ne doit pas diminuer de façon importante la ductilité de l'alliage. Un durcissement structural trop important n'est donc pas souhaité. La résistance à la pénétration plastique dans une zone contenant du Zn est la plus faible dans la phase CFC, et dans la phase CC stabilisée dans le liseré dans la zone binaire Fe-20Mn - Zn (voir Figures 98 et 99 dans la section 8.4). La phase CFC peut contenir jusqu'à 20%pds Zn sans montrer de signes de fragilisation, elle pourrait donc constituer une piste intéressante pour la mise en oeuvre d'un matériau ductile contenant une quantité non négligeable de Zn. De plus, la phase CFC est moins résistante à la corrosion que la phase CC dans les alliages de base Fe-Mn [6], et est donc aussi plus intéressante pour l'application d'implants biorésorbables.

Les mesures de nanoindentation ne permettent d'obtenir qu'une idée générale des propriétés mécaniques des différentes phases, et ne donnent pas d'informations sur la ductilité ou la résistance en traction des matériaux. La mesure de ceux-ci demande la mise en oeuvre de matériaux de composition homogène.

12.3 Conclusions tirées de l'analyse du multiplet de diffusion

L'analyse du multiplet de diffusion, du diagramme ternaire de Bud *et al* à 720°C (voir Figure 125) et du diagramme ternaire prédit par ThermoCalc à 700°C (voir Figure 85 dans la Section 8.3) permet d'émettre les hypothèses suivantes :

- Fe diffuse plus profondément dans Zn que Mn lors de la mise en contact d'un alliage Fe-Mn avec Zn. Selon l'interprétation des diagrammes de phase et de l'analyse du multiplet, elle induit d'abord la formation de grands grains de phase Γ dans une matrice de Zn pur à 700°C par la diffusion de Fe dans Zn. Une zone biphasée de matrice Γ et d'une seconde phase α est également formée par la diffusion de Fe (et Mn) dans Zn. Aucune de ces structures cristallines n'ont été mesurées dans cette zone plus riche en Zn, les phases proposées sont donc des hypothèses.
- La diffusion de Zn dans un alliage Fe-Mn induit la formation d'une unique zone de diffusion (appelée Diff 3 dans ce rapport) pour une concentration en Mn inférieure à 10%pds, et la formation d'une zone de diffusion supplémentaire (appelée Diff 4) pour une concentration en Mn comprise entre 10%pds et 28%pds :
 - La première zone de diffusion (Diff 3) est composée d'une matrice et de particules plus riches en Zn, d'une taille inférieure à 1 μm .
 - La matrice stabilise la phase α et les particules ont été interprétées comme la formation d'une seconde phase Γ par l'analyse des diagrammes de phase de la littérature.
 - La concentration en Zn de la zone diminue en un faible gradient le long de la direction de diffusion de Zn, et la quantité de Zn introduite dans la zone augmente avec la concentration en Mn de l'alliage Fe-Mn de départ. Pour une augmentation de la concentration en Mn de 0 à 28%pds, la limite riche en Zn de la zone de diffusion varie entre Fe-35Zn et Fe-7Mn-38Zn (transversalement à la direction de diffusion de Zn), et la limite pauvre en Zn de la zone de diffusion varie entre Fe-25Zn et Fe-10Mn-34Zn.
 - La microstructure formée peut être globulaire ou lamellaire, en fonction de la concentration en Mn de l'alliage de départ.
 - Une plus grande densité de particules se forme lors de l'augmentation de la concentration en Mn dans l'alliage de départ.
 - La quantité importante de Zn introduite dans l'alliage et la formation de particules riches en Zn induisent un durcissement structural important de cette zone Diff 3. La résistance à la pénétration plastique de cette zone est plus importante que celle de la martensite ϵ formée dans les alliages Fe-Mn. Ce durcissement semble induire une fragilisation de cette zone.
 - La deuxième zone de diffusion (Diff 4) est homogène.
 - Pour une concentration en Mn de l'alliage Fe-Mn de départ comprise entre 10% et 13%, la phase stabilisée est la phase α . Pour une concentration comprise entre 13% et 28%, la phase stabilisée est la phase γ .
 - La composition de la zone varie graduellement lors de la diffusion de Zn dans Fe-28Mn. Cette composition est comprise entre Fe-12Mn-18Zn et Fe-20Mn lors de la diffusion de Zn dans Fe-20Mn, et varie entre Fe-20Mn-20Zn et Fe-28Mn lors de la diffusion de Zn dans Fe-28Mn. Ces gammes de composition pour une concentration plus basse en Mn de départ n'ont pas été clairement délimitées à cause de la faible épaisseur de cette zone et du fort gradient de composition engendré.
 - La résistance à la pénétration plastique de cette zone est presque deux fois plus faible que celle de la zone Diff 3, indiquant un durcissement structural moins important.
- Le diagramme ternaire prédit par Thermo-calc à 700°C (voir Figure 127) est peu fiable car ses côtés binaires montrent beaucoup de différences avec les diagrammes binaires de la littérature et avec le diagramme ternaire à 720°C résultant de l'étude de Bud *et al* (voir Figure 125). Par rapport à ce dernier diagramme, Thermo-calc prédit cependant une diminution de la zone de stabilité de α qui a été confirmée par l'analyse du multiplet de diffusion.
- Un diagramme ternaire partiel du système Fe-Mn-Zn a été dessiné à partir de l'analyse du multiplet de diffusion (voir Figure 130). La seule zone monophasée de composition ternaire observée est celle correspondant à la phase austénitique γ .

Les alliages austénitiques Fe-Mn-Zn semblent les plus intéressants d'un point de vue mécanique : ils présentent une résistance à la pénétration plastique plus grande que le fer et légèrement inférieure à celle de la martensite ϵ , et montrent un durcissement structural bien moins important que la phase biphasée $\alpha + \Gamma$. La mise en oeuvre de ces alliages est à présent analysée.

Les problèmes principaux rencontrés lors de l'analyse de ce multiplet de diffusion ont été d'une part la faible épaisseur du liseré CFC au point ternaire, où la plus grande gamme de compositions est balayée, et d'autre part la petite taille des particules riches en zinc dans la première zone de diffusion, interprétées comme une seconde phase Γ . Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée au cours de ce mémoire car la taille de ces particules est inférieure au micron. D'autres techniques de caractérisation telles que le TEM permettrait la caractérisation de ces particules, mais ces techniques demandent entre autres un grand temps de préparation d'échantillon.

Une autre piste serait l'augmentation de la température et du temps du traitement de diffusion du multiplet, qui pourrait induire une plus grande croissance des zones de diffusion.

13 Mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn

Les différentes techniques de mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn tentées dans ce mémoire sont discutées dans cette section. Les techniques de mise en oeuvre sont divisées entre les techniques nécessitant l'inter-diffusion des éléments à l'état liquide et celle se basant sur l'inter-diffusion des éléments à l'état solide.

13.1 Diffusion avec Fe et Mn à l'état liquide

La simple coulée des trois matériaux Fe, Mn et Zn dans un four à induction, telle que la coulée des alliages Fe-Mn, est impossible. En effet, la tension d'évaporation du Zn est très élevée (voir section 3.4), et Zn s'évapore intensivement à partir de 900° à 1 atm. Or Fe et Mn se transforment respectivement à l'état liquide à 1538°C et à 1246°C. De plus, la transformation eutectique du système Fe-Mn s'effectue à 1232°, à une température également supérieure à la température d'évaporation de Zn (voir Figure 122).

13.1.1 Première voie de mise en oeuvre

La première expérience repose sur l'hypothèse que la vitesse d'évaporation du Zn est suffisamment faible que pour allier Zn dans une phase liquide Fe-Mn et solidifier l'alliage formé avant que tout le zinc ne s'évapore. Afin de réaliser cette expérience, de petits morceaux de Zn ont été introduits dans un creuset contenant un alliage Fe-Mn à l'état liquide, dans un four à induction, et l'ensemble a été directement coulé après l'introduction du Zn. Ce mécanisme est décrit dans la section 6.5.1.

Zn s'est instantanément sublimé en entrant en contact avec l'alliage Fe-Mn liquide et la coulée n'a pas pu être effectuée. Cette voie de mise en oeuvre a donc été exclue : l'évaporation du Zn est trop rapide.

13.1.2 Deuxième voie de mise en oeuvre

La deuxième expérience se base sur l'hypothèse que le pré-alliage de Zn avec Fe permet de stabiliser Zn à l'état solide à de plus hautes températures que le Zn pur, et que cette stabilisation à l'état solide permet de ralentir la vitesse d'évaporation de Zn. Les traitements effectués pour la mise en oeuvre de ces pré-alliages sont décrits dans la section 6.5.2.

13.1.2.A Mise en oeuvre des pré-alliages

La mise en oeuvre de deux pré-alliages Fe-21Zn et Fe-30Zn fut réalisée. Un traitement d'homogénéisation de 15 min à 800°C suffit à allier tout le zinc dans le fer, mais présente une inhomogénéité de composition : des zones de Fe pur et des zones plus riches en Zn (d'environ 60%pds Zn pour Fe-21Zn et d'environ 65%pds Zn pour Fe-30Zn) ont été observées (voir Figures 111 et 114 dans la section 10.1.1). L'augmentation du temps d'homogénéisation à 1h30 permet de réduire la taille de ces zones inhomogènes (voir Figure 113 dans la section 10.1.1), sans entraîner de pertes supplémentaires de Zn.

Les pertes de Zn durant ces traitements de diffusion, mesurées par ICP, sont de moins d'1% pour Fe-21Zn et d'environ 3% pour Fe-30Zn (voir Table 16 dans la section 10.1.1). Cependant, la composition initiale du mélange de poudre par analyse ICP fut effectuée sur seulement 250 mg de poudre, et la concentration en Zn mesurée est supérieure de 4% à la concentration visée lors du mélange des poudres. Il est probable que les pertes de Zn durant les traitements de diffusion soient inférieurs à 1% pour les deux pré-alliages. Un traitement d'homogénéisation de 1h30 est donc préférable à celui de 15 min, car une meilleure homogénéisation de composition est obtenue sans perte de Zn notable supplémentaire.

Un laminage à chaud à 800°C a été effectué sur les pré-alliages résultant du traitement de diffusion de 15 min, dans le but d'allonger et de réduire les zones de composition inhomogène, et de pouvoir obtenir une composition homogène rapidement par un second traitement thermique. Ce second traitement thermique ne fut néanmoins pas appliqué car le laminage à chaud de ces pré-alliages présentait plusieurs désavantages.

D'une part, la fragilité de ces pré-alliages poreux entraîna des pertes importantes de matière durant le laminage à chaud (la masse résultante diminua de plus de moitié, voir section 6.5.2).

D'autre part, le laminage diminua l'épaisseur des zones inhomogènes, mais pas de manière conséquente : les épaisseurs des zones de Fe pur furent à peu près réduites de moitié pour Fe-21Zn, passant d'une épaisseur de 50 μ m à une épaisseur d'environ 25 μ m. Peu de zones de Fe pur étaient détectées dans les pré-alliages Fe-30Zn après le premier traitement thermique de 15 min, et leur taille ne fut pas modifiée de manière marquée par le

laminage à chaud, conservant une épaisseur d'environ $10\ \mu\text{m}$ (voir Figure 111 dans la section 10.1.1). Enfin, le laminage à chaud des pré-alliages entraîna des pertes de Zn de près de 2% (voir Table 16 dans la section 10.1.1). Le laminage à chaud des pré-alliages n'est donc pas conseillé, un plus long traitement de diffusion étant plus efficace pour la réduction des zones d'inhomogénéités, et ce dernier entraîne moins de pertes de Zn dans le pré-alliage que son laminage à chaud.

13.1.2.B Températures de transformation des pré-alliages

Des tests de DTA ont ensuite été effectués sur les pré-alliages Fe-Zn afin de déterminer leur température de fusion. En effet, la mise en oeuvre de ces pré-alliages a pour but la stabilisation de Zn à l'état solide à de plus hautes températures, afin de pouvoir ralentir sa cinétique d'évaporation et de pouvoir l'allier avec Fe et Mn. Les pré-alliages résultant du traitement de diffusion de 15 min et du laminage à chaud furent broyés et utilisés pour cette mesure. Les pré-alliages plus homogènes résultant du traitement de diffusion ont en effet été préservés pour les expériences suivantes visant la mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn.

Les courbes DTA se trouvent à la Figure 115 dans la section 10.1.2. Les courbes bleues et vertes correspondent à l'application d'un cycle thermique sur la poudre Fe-Zn, et la courbe rouge correspond à l'application d'un deuxième cycle thermique, identique au premier, sur cette même poudre. Une analyse ICP réalisée sur le matériau ayant subi deux cycles thermiques montre que celui-ci n'est plus constitué que de fer, tout le zinc s'est évaporé durant l'analyse. Des résidus noirs ont été observés après l'attaque acide appliquée pour l'analyse de composition du matériau. Cette attaque acide a été réalisée à l'eau régale ($50\% \text{ HCl} + 50\% \text{ HNO}_3$), qui dissout l'oxyde de Fe. Les composés non dissous par l'attaque acide sont les silices (généralement de couleur blanchâtre), les matières organiques et les carbures (généralement sous forme de résidus noirs). Il est probable que les résidus noirs proviennent d'impuretés ayant formés des carbures durant l'analyse DTA.

Etant donné que les deux cycles thermiques appliqués sont identiques, le zinc s'est certainement évaporé en grande majorité durant le premier cycle thermique, et la courbe du deuxième cycle thermique ne résulterait que d'un matériau pauvre en Zn. L'hypothèse posée pour l'analyse des courbes de DTA est que la courbe rouge du deuxième cycle thermique représente l'évolution en température du fer pur. Cependant, une analyse ICP devrait être effectuée sur le matériau après un premier cycle thermique afin de vérifier cette hypothèse.

Analyse des courbes DTA du Fe pur (2^{ème} cycle thermique)

La courbe associée à la transformation du matériau durant un deuxième cycle thermique (courbe rouge à la Figure 115 dans la section 10.1.2) montre quatre pics principaux (C1, C2, R1 et R2). Ces pics seraient dus à des transformations de phase dans Fe. L'analyse du diagramme binaire Fe-Mn pour une composition nulle en Mn permet d'observer les températures de transformation de phase de Fe (voir Figure 122). D'après ce diagramme, le pic **C1** doit correspondre à la transformation austénitique ($\alpha \rightarrow \gamma$) et le pic **R1** à la transformation ferritique ($\gamma \rightarrow \alpha$). Le pic **C2** correspond à la transformation ferritique ($\gamma \rightarrow \delta$) et le pic **R2** correspond à la transformation austénitique ($\delta \rightarrow \gamma$).

Les plus petits pics **C3** et **R3** à 770°C correspondent à la température de Curie : le fer passe d'un état ferromagnétique à un état paramagnétique.

Les petits pics **R4** dans l'alliage Fe-30Zn à la Figure 115(b) à environ 1352°C ne correspondent par contre à aucune transformation connue, dans le diagramme binaire Fe-Zn (voir Figure 123).

Analyse des courbes DTA des pré-alliages Fe-Zn (1^{er} cycle thermique)

La courbe associée à la transformation du matériau durant un premier cycle thermique (courbes bleues et vertes à la Figure 115 dans la section 10.1.2) montre la formation de pics supplémentaires dans la zone 1. Ces pics C4, C5, C6 et C7 ne surviennent pas dans la courbe rouge, ils sont donc typiques de l'alliage Fe-Zn.

Le pic **C7** du Fe-30Mn correspond à sa température de Curie à 623°C . Ce pic n'est pas détecté dans l'alliage Fe-21Zn, mais ce pic est de faible amplitude et a pu être caché par le bruit de l'analyse.

Le pic **C4** est large et s'étend sur environ 100° autour de la température correspondant au maximum du pic, donné à la Table 18 dans la section 10.1.2. Le maximum du pic C4 de Fe-21Zn correspond à une température d'environ 756°C et celui du Fe-30Zn correspond à une température d'environ 850°C . Un grand écart-type est constaté entre les deux tests DTA effectués pourtant sur la même poudre (courbes vertes et bleues à la Figure 115 dans la section 10.1.2). Ces températures ne correspondent en outre à aucune température de transfor-

mation dans le diagramme Fe-Zn (voir Figure 123). La composition Fe-21Zn associée à la température 756°C correspond au domaine de stabilité de la ferrite, tout comme la composition Fe-30Zn associée à la température 850°C.

Ce pic correspond peut-être à l'évaporation du zinc. L'évaporation est un mécanisme continu, dépendant des conditions opératoires telles que la pression et la température. Une hausse de la température pourrait augmenter la vitesse de diffusion de Zn à la surface du pré-alliage et accélérer son évaporation. Le maximum serait atteint lorsque presque tout le Zn se serait évaporé. Cela expliquerait la largeur du pic et l'écart-type important entre deux mesures. De plus, on sait que la majorité de Zn s'est évaporée durant la chauffe des pré-alliages par l'observation des courbes de refroidissement : les seuls pics observés lors du refroidissement sont les pics correspondant au Fe pur.

Il n'est toutefois pas certain que le pic C4 représente l'évaporation de Zn car le pic **C3**, dû à la transition magnétique de l'alliage, est observé dans les alliages Fe-30Zn à une température de 760°C environ. Cela correspond à la transition magnétique d'un alliage contenant 1-3%pds Zn. Or le pic C3 est formé avant le pic C4, ce qui signifierait que l'évaporation majeure de Zn s'est produite avant le pic C4. Le pic C3 pourrait également être dû aux zones de Fe pur présentes dans le pré-alliage, dû à une inhomogénéité de composition (voir Figure 111 dans la section 10.1.1).

Les pics **C5** et **C6** pourraient correspondre au début et à la fin de la transformation austénitique ($\alpha \rightarrow \gamma$). Les alliages Fe-21Zn et Fe-30Zn ne stabilisent normalement pas la phase austénitique, mais la concentration en Zn dans l'alliage pourrait avoir fortement diminué de par son évaporation. Si les températures du pic C5 (environ 922°C pour Fe-21Zn et 935° pour Fe-30Zn) et du pic C6 (environ 955°C pour Fe-21Zn et 996° pour Fe-30Zn) correspondent effectivement à la transformation austénitique de l'alliage, cela signifie que les pré-alliages Fe-21Zn et Fe-30Zn sont respectivement descendus à une concentration d'environ 1%pds Zn et 2-3%pds Zn. Les écarts-types non négligeables entre la courbe verte et la courbe bleue pourraient également être expliqués par ce raisonnement : l'évaporation du Zn était dépendante des conditions opératoires du test, une plus forte évaporation durant l'un des tests entraînerait une composition légèrement différente lors de la transformation austénitique, et donc une température de transformation également légèrement différente.

13.1.2.C Fusion des pré-alliages Fe-Zn avec Mn

Une première expérience de coulée des pré-alliages fut la coulée du pré-alliage Fe-30Zn avec l'alliage Fe-35Mn dans un four à induction, sous 480 mbar d'Ar. Les tests de DTA ont montré que la stabilisation solide de Zn n'empêchait pas son évaporation. Néanmoins, les tests de DTA ont été effectués à une vitesse de chauffe lente, de 10°C/min. Même si l'évaporation du Zn n'est pas empêchée par sa stabilisation sous forme solide, sa vitesse d'évaporation est peut-être ralentie par la nécessité du Zn à diffuser jusqu'à la surface du matériau pour s'évaporer.

Cette expérience a échoué et le zinc s'est évaporé sans que la coulée ait pu avoir lieu.

Une deuxième expérience de coulée a été réalisée à plus petite échelle, à une pression de 700 mbar d'Ar. Un morceau de Mn pur a été déposé sur un pré-alliage Fe-21Zn et mis sous capsule (voir Figure 39 dans la section 6.5.2). Cette capsule fut enfournée à 1255°C durant 20 min. En effet, la vitesse d'évaporation du Zn pourrait être diminuée par une augmentation de la pression environnante.

Le pré-alliage resta à l'état solide durant le traitement de diffusion, mais Mn se transforma à l'état liquide et pénétra en surface dans le pré-alliage Fe-Zn, formant des compositions ternaires (voir Figure 117 dans la section 10.1.3). Une zone riche en Mn est formée en surface, de composition moyenne Fe-62Mn-5Zn, et deux zones moins riches sont formées plus en profondeur : une zone de composition moyenne Fe-10Mn-14Zn et une zone de composition moyenne Fe-4Mn-14Zn. Une diminution de la concentration en Zn a été constatée au centre des pré-alliages mais celle-ci n'est pas nulle : le centre des pré-alliages présente une composition variant entre Fe-4Zn et Fe-12Zn. Une partie du Zn s'est bien évaporée mais une partie subsiste dans le pré-alliage et certaines zones ternaires ont été formées. La formation de zones riches en Si a également été constatée (voir Figure 118 dans la section 10.1.3), et celle-ci provient de la réaction du Mn liquide avec la capsule en quartz. Les éléments doivent être placés dans un matériau non réactif pour éviter ces impuretés.

Une troisième expérience de coulée a été tentée à plus haute température, dans l'espoir de transformer brièvement le pré-alliage Fe-Zn à l'état liquide pour obtenir une composition ternaire homogène. Cette fois, les éléments furent placés dans un creuset en alumine avant d'être mis sous capsule, pour éviter la réaction des éléments avec le quartz de la capsule (voir Figure 120 dans la section 6.5.2). Le traitement fut réalisé à 1400°C sous 700 mbar d'Ar durant 20 min. Malheureusement, la dilatation importante du quartz à cette température entraîna sa rupture lors de son contact avec les pierres réfractaires du four, et le traitement se déroula sous air. Zn s'évapora entièrement durant le traitement, et Mn diffusa en partie dans le pré-alliage (voir Figure 119 dans

la section 6.5.2). Cette zone de diffusion est exempte de pore, prouvant qu'elle se transforma à l'état liquide durant le traitement. Etant donné que la capsule s'est brisée durant le traitement, la pression due à l'Ar n'était pas maintenue durant le traitement thermique, et le traitement se déroula à la pression atmosphérique, sous 1013 mbar.

La pression atmosphérique n'est pas suffisante pour éviter l'évaporation de Zn à 1400°C. Une pression plus importante est très difficile à mettre en place pour un traitement de diffusion à haute température, car aucun four du laboratoire ne peut être mis sous une pression supérieure à la pression atmosphérique et une capsule ne peut être fermée si sa pression interne est supérieure à sa pression externe. La diffusion à l'état liquide de Fe, Mn et Zn est donc compliquée à mettre en place.

13.2 Diffusion avec Fe et Mn à l'état solide

Etant donné que la diffusion à l'état liquide des pré-alliages Fe-Zn semble compromise, la diffusion des éléments Fe, Mn et Zn a été considérée à l'état solide.

En effet, des pré-alliages Fe-Zn ont été mis en oeuvre avec succès par compression d'un mélange de poudres de fer et de zinc et par traitement de diffusion à 800°C, pour la deuxième voie de mise en oeuvre.

La même procédure fut appliquée avec un mélange de poudres de fer, de manganèse et de zinc (voir section 6.5.3). Le traitement de diffusion fut effectué à 800°C durant 2 jours. La composition obtenue semble homogène (voir Figure 121 dans la section 10.2), et quasiment aucune perte de Zn n'est mesurée (voir Table 21 dans la section 6.5.3 : la différence entre la composition de la poudre de l'alliage après diffusion se trouve dans les erreurs de 3% relatives de la mesure ICP). La composition du mélange de poudres initial mesurée par ICP est de Fe-10.9Mn-18Zn et la composition finale obtenue, également mesurée par ICP, est de Fe-11.4Mn-17.8Zn.

L'alliage obtenu ne peut cependant pas être utilisé tel quel pour la mesure de ses propriétés mécaniques car celui-ci est poreux. La réduction des pores pourrait être réalisée par plusieurs traitements thermomécaniques, tels qu'une compression du matériau par une presse à chaud.

13.3 Conclusion : Mise en oeuvre - Fe-Mn-Zn

Après plusieurs tentatives de mise en oeuvre des alliages Fe-Mn-Zn, les conclusions suivantes ont été tirées :

- L'ajout de Zn pur dans un bain de Fe et Mn en fusion entraîne sa sublimation instantanée ;
- La formation de pré-alliages Fe-Zn peut être réalisée par mélange de poudres de Fe et Zn, compression de ce mélange et traitement de diffusion à 800°C. Un traitement de 1h30 permet l'obtention d'un matériau quasiment homogène, où quelques zones de Fe pur et de composition plus riche en Zn (environ 60-65% pds Zn) subsistent ;
- L'analyse DTA des pré-alliages Fe-Zn indiquent plusieurs pics différents du fer pur entre 700°C et 1000°C. Le pic C4 en particulier (voir Figure 115 dans la section 10.1.2) ne correspond à aucune transformation de phase connue du diagramme binaire et pourrait correspondre à l'accélération de la cinétique d'évaporation de Zn. L'évaporation est en effet un phénomène continu, dont la cinétique accélère avec la température ;
- L'évaporation de Zn à partir des pré-alliages Fe-Zn a été observée durant ses traitements de diffusion à 1255°C sous 700 mbar d'Ar et à 1400°C sous 1 atm d'air. Après 20 min, le traitement de diffusion à 1255°C indique environ 66% de pertes de Zn ($\text{Fe-21Zn} \rightarrow \text{Fe-7Zn}$ environ), et le traitement de diffusion à 1400°C indique 100% de pertes de Zn ;
- Les traitements de diffusion à 800°C sous 700 mbar d'Ar des alliages Fe-Zn et Fe-Mn-Zn ne causent pratiquement pas de pertes de Zn, même après deux jours de traitement de diffusion. L'évaporation du Zn semble donc se produire au-delà de 800°C, ce qui est en désaccord avec le pic C4 des tests DTA (voir Table 18 dans la section 10.1.2). Ce pic C4 n'est donc peut être pas du uniquement à l'évaporation de Zn ;
- Le traitement de diffusion de l'alliage Fe-Mn-Zn à 800°C durant 2 jours entraîne la formation d'un alliage de composition semblant homogène (Fe-11.4Mn-17.8Zn selon une mesure ICP). Le matériau obtenu est poreux, et doit subir des traitements thermomécaniques supplémentaires afin de réduire cette porosité pour l'analyse de ses propriétés mécaniques.

Pour la suite de ce projet, la mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn est nécessaire, afin de caractériser les propriétés mécaniques, de bio-compatibilité et de corrosion des alliages. Ces informations sont essentielles à la détermination de la pertinence du système Fe-Mn-Zn pour l'application d'implants biorésorbables.

La mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn par fusion des trois éléments semble compromise par l'évaporation intensive de Zn à haute température, même après sa stabilisation sous forme solide. Néanmoins, la mise sous pression maximale (~ 1 atm) des pré-alliages Fe-Zn peut minimiser la vitesse d'évaporation de Zn : les atomes l'atmosphère engendrent une pression contre les atomes de Zn, s'opposant à leur évaporation. Le confinement de ces alliages dans un volume de départ minimal peut également être bénéfique : l'évaporation est régie par un équilibre entre la tension de vapeur de l'élément et la pression partielle en cet élément dans l'atmosphère. En diminuant le volume de confinement, la pression partielle limite est plus rapidement atteinte.

La mise en oeuvre d'alliages Fe-Mn-Zn semble toutefois être plus facilement réalisable par diffusion du Zn liquide dans Fe et Mn solides. Une composition homogène peut être atteinte avec quasiment aucune perte de Zn. L'alliage obtenu est toutefois poreux, et bien que cette porosité puisse être bénéfique à la biocompatibilité et à la corrosion de l'alliage, celle-ci doit être réduite à un minimum afin de réduire la fragilité de l'alliage.

Quelques pistes de traitements seraient la compression à chaud d'un mélange de poudres Fe, Mn, Zn à 800°C sous atmosphère protégée, ou la diffusion préalable du mélange de poudres Fe, Mn, Zn à 800°C durant une journée, suivie d'un forgeage à chaud de l'alliage, tel que réalisé par Drar *et al* (voir Section 3.4.2). Un traitement d'homogénéisation peut être réalisé par la suite si nécessaire, et la température de 800°C sous 700 mbar d'Ar est alors conseillée car elle n'engendre quasiment aucune perte de Zn.

Neuvième partie

Conclusion et perspectives

Le système Fe-Mn-Zn a été partiellement étudié dans le cadre de ce mémoire, dans le but d'investiguer la pertinence de l'utilisation d'alliages Fe-Mn-Zn pour la réalisation d'implants biorésorbables. Les alliages Fe-Mn ont été intensément étudiés dans la littérature, et certaines compositions permettent l'obtention d'excellentes propriétés de ductilité, de rigidité et d'érouissage convenant à l'application d'implants. Cependant, leur vitesse de corrosion est insuffisante et ne permet pas la biorésorbabilité de l'implant. L'hypothèse posée, à la base de ce mémoire, est que l'ajout de Zn dans ces alliages puisse augmenter la vitesse de corrosion de ces alliages tout en gardant des propriétés mécaniques de ductilité, de rigidité et d'érouissage convenables.

L'influence de l'ajout de Zn dans le système Fe-Mn sur la stabilité des phases et sur les propriétés mécaniques de celles-ci a été analysée par la mise en oeuvre d'un multiplet de diffusion entre Fe, Fe-28Mn et Zn. Les conclusions principales tirées de ces observations sont les suivantes :

- L'étude du système Fe-Mn a montré la formation d'une phase métastable CC pour une concentration en Mn comprise entre 2.5%pds et 13%pds. Ces phases sont formées lors du refroidissement de la phase austénitique à une vitesse de $-1^{\circ}/s$. Trois microstructures différentes sont formées dans cette phase métastable :
 - La première microstructure est composée de plusieurs grains allongés perpendiculairement à la direction de diffusion de Mn, dont la désorientation ne diffère pas de plus de 4° avec ses voisins. Elle se forme pour une composition supérieure à 2.5%pds et inférieure à 4.5%pds Mn;
 - La deuxième microstructure est composée de plus petits grains que les grains ferritiques typiques. Elle est stabilisée pour une composition comprise entre 4.5%pds et 10%pds Mn. L'alliage Fe-4.5Mn montre une plus grande rigidité que l'alliage ferritique Fe-2Mn, plus du double de sa limite d'élasticité et de sa résistance en traction, mais moins du quart de sa ductilité.
 - La troisième microstructure est composée d'une microstructure fine, et des macles semblent se former dans ces grains. L'alliage Fe-12Mn montre un érouissage impressionnant, avec l'atteinte d'une résistance en traction de près du double de sa limite d'élasticité, supérieure à la résistance en traction de l'alliage Fe-4.5Mn. La ductilité de l'alliage Fe-12Mn est également plus grande que celle de l'alliage Fe-4.5Mn. La rigidité de cet alliage est cependant fortement diminuée, et ne vaut que la moitié de celle de l'alliage ferritique Fe-2Mn.
- La diffusion de Zn dans un alliage Fe-Mn induit la formation d'une unique zone de diffusion (appelée Diff 3 dans ce rapport) pour une concentration en Mn inférieure à 10%pds, et la formation d'une zone de diffusion supplémentaire (appelée Diff 4) pour une concentration en Mn comprise entre 10%pds et 28%pds :
 - La première zone de diffusion (Diff 3) est composée d'une matrice et de particules plus riches en Zn, d'une taille inférieure à $1\ \mu m$.
 - La matrice stabilise la phase α et les particules ont été interprétées comme la formation d'une seconde phase Γ par l'analyse des diagrammes de phase de la littérature.
 - La concentration en Zn de la zone diminue en un faible gradient le long de la direction de diffusion de Zn, et la quantité de Zn introduite dans la zone augmente avec la concentration en Mn de l'alliage Fe-Mn de départ. Pour une augmentation de la concentration en Mn de 0 à 28%pds, la limite riche en Zn de la zone de diffusion varie entre Fe-35Zn et Fe-7Mn-38Zn (transversalement à la direction de diffusion de Zn), et la limite pauvre en Zn de la zone de diffusion varie entre Fe-25Zn et Fe-10Mn-34Zn.
 - La microstructure formée peut être globulaire ou lamellaire, en fonction de la concentration en Mn de l'alliage de départ.
 - Une plus grande densité de particules se forme lors de l'augmentation de la concentration en Mn dans l'alliage de départ.
 - La quantité importante de Zn introduite dans l'alliage et la formation de particules riches en Zn induisent un durcissement structural important de cette zone Diff 3. La résistance à la pénétration plastique de cette zone est plus importante que celle de la martensite ϵ formée dans les

alliages Fe-Mn. Ce durcissement semble induire une fragilisation de cette zone.

- La deuxième zone de diffusion (Diff 4) est homogène.
 - Pour une concentration en Mn de l’alliage Fe-Mn de départ comprise entre 10% et 13%, la phase stabilisée est la phase α . Pour une concentration comprise entre 13% et 28%, la phase stabilisée est la phase γ .
 - La composition de la zone varie graduellement lors de la diffusion de Zn dans Fe-28Mn. Cette composition est comprise entre Fe-12Mn-18Zn et Fe-20Mn lors de la diffusion de Zn dans Fe-20Mn, et varie entre Fe-20Mn-20Zn et Fe-28Mn lors de la diffusion de Zn dans Fe-28Mn. Ces gammes de composition pour une concentration plus basse en Mn de départ n’ont pas été clairement délimitées à cause de la faible épaisseur de cette zone et du fort gradient de composition engendré.
 - La résistance à la pénétration plastique de cette zone est presque deux fois plus faible que celle de la zone Diff 3, indiquant un durcissement structural moins important.

La formation de la phase γ (Diff 4) semble prometteuse pour la mise en oeuvre d’implants biorésorbables : une concentration comprise entre 0%pds et 20%pds Zn peut être introduite dans l’alliage Fe-Mn sans sembler induire de durcissement structural, et de fragilisation trop importante. Cependant, les mesures de nanoindentation effectuées sur cette phase manquent de précision car une surface complètement lisse et plane n’a pas pu être obtenue dans le multiplet. Des alliages de composition homogène doivent être mis en oeuvre afin de pouvoir analyser de manière plus complète les propriétés mécaniques d’alliages Fe-Mn-Zn austénitiques.

La mise en oeuvre d’alliages Fe-Mn-Zn est compliquée par la grande tension de vapeur de Zn, causant son évaporation intensive à la température de fusion de Fe et Mn. Plusieurs techniques de mise en oeuvre de ces alliages ont été tentées, et les conclusions suivantes en ont été tirées :

- L’ajout de Zn dans un bain de Mn et Fe entraîne sa sublimation instantanée ;
- La mise en oeuvre d’alliages Fe-Zn est possible par la compression d’une poudre de Fe-Zn et la réalisation d’un traitement de diffusion à 800°C sous capsule d’Ar, à une pression initiale de 700 mbar. L’alliage résultant est poreux et fragile ;
- La stabilisation de Zn à l’état solide dans un alliage Fe-Zn n’empêche pas l’évaporation intensive de Zn lors de sa chauffe dans un four à induction, sous une pression de 480 mbar ;
- Le maintien à 1255°C d’un alliage Fe-21Zn durant 20 min, dans une capsule sous Ar à une pression initiale de 700 mbar, entraîne environ 66% de pertes de Zn. Celui reste à l’état solide, et poreux. L’ajout de Mn pur durant ce traitement thermique permet la création de compositions ternaires Fe-Mn-Zn en surface de l’alliage Fe-Zn. Ceux-ci sont non poreux mais de compositions inhomogènes ;
- La mise en oeuvre de compositions homogènes de Fe-Mn-Zn peut être réalisée à partir du même principe de mise en oeuvre des alliages Fe-Zn, à partir d’un mélange de poudres. Un traitement d’homogénéisation de 2 jours à 800°C permet l’obtention d’une composition semblant homogène avec très peu de perte de Zn. Les alliages résultants sont néanmoins poreux.

Des alliages Fe-Mn-Zn de composition homogène et peu poreux pourraient être réalisés par la compression à chaud du mélange de poudres plutôt que sa compression à froid, suivi par un traitement d’homogénéisation. Il faut également noter que la présence d’une porosité de l’alliage pourrait être bénéfique à sa biocompatibilité et à sa résorbabilité, par une meilleure intégration des tissus vivants et une plus grande surface d’interaction avec le fluide corporel.

En conclusion, les alliages austénitiques Fe-Mn-Zn semblent prometteurs pour l’application d’implants biorésorbables, mais la mesure précise de ses propriétés mécaniques doit encore être effectuée. Pour cela, des alliages austénitiques de composition homogène doivent être mis en oeuvre. La compression à chaud d’un mélange de poudres de Fe, Mn et Zn à 800°C, suivie d’un traitement d’homogénéisation si nécessaire, est une technique de mise en oeuvre pleine de promesses.

Références

- [1] Simeks. Simeks CoCr stent delivery system. <http://www.simeksmedical.com/product/simflex/>. [Online; accessed 15-May-2016].
- [2] L. Delannay, P. Jacques, J. Kefer, and D. Lison. Communication interne pour le projet arc : Bio-resorbable twip. 2015.
- [3] Q. Feng, D. Zhang, C. Xin, X. Liu, W. Lin, W. Zhang, S. Chen, and K. Sun. Characterization and in vivo evaluation of a bio-corrodible nitrided iron stent. *J. Mater. Sci. : Mater. Med.*, 24 :713–724, 2013.
- [4] The engineering toolbox : Electrode potential and galvanic corrosion. http://www.engineeringtoolbox.com/electrode-potential-d_482.html. [Online; accessed 27-May-2016].
- [5] H. Hermawan, A. Purnama, Dominique Dube, J. Couet, and D. Mantovani. Fe–Mn alloys for metallic biodegradable stents : Degradation and cell viability studies. *Acta Biomaterialia*, 6 :1852–1860, 2010.
- [6] B. Liu, Y.F. Zheng, and L. Ruan. In vitro investigation of fe30mn6si shape memory alloy as potential biodegradable metallic material. *Materials Letters*, 65 :540–543, 2011.
- [7] O. Kubaschewski. *Iron-Binary Phase Diagrams*. Springer Verlag, 1982.
- [8] O. Bouaziz, S. Allain, C.P. Scott, P. Cugy, and D. Barbier. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 15 :141–168, 2008.
- [9] Omar Atef Radwan. Dislocations in fcc metals. <http://fr.slideshare.net/omaratefradwan/mse501-ch5-radwan>. [Online; accessed 27-May-2016].
- [10] K. Renard and P. Jacques. On the relationship between work hardening and twinning rate in TWIP steels. *Materials Science and Engineering A*, 542 :8–14, 2012.
- [11] K. Renard, H. Idrissi, D. Schryvers, and P. Jacques. Multiscale characterization of the work hardening mechanisms in Fe-Mn based TWIP steels. *Steel Research International*, 83(4), 2012.
- [12] S. Harjanto, Y. Pratesa, B. Suharno, and J. Syarif. Corrosion behavior of Fe-Mn-C alloy as degradable materials candidate fabricated via Powder Metallurgy Process. *Mater. Research*, 576 :386–389, 2012.
- [13] H. Hermawan, H. Alamdari, D. Mantovani, and Dominique Dube. Iron–manganese : new class of metallic degradable biomaterials prepared by powder metallurgy. *Powder Metallurgy*, 51(1) :38–45, 2008.
- [14] M. Schinhammer, A.C. Hänzi, J.F. Löffler, and P.J. Uggowitzer. Design strategy for biodegradable Fe-based alloys for medical applications. *Acta Biomaterialia*, 6 :1705–1713, 2010.
- [15] M. Schinhammer, P. Steiger, F. Moszner, J.F. Löffler, and P.J. Uggowitzer. Degradation performance of biodegradable Fe-Mn-C(-Pd) alloys. *Mater. Sci. and Eng. C*, 33 :1882–1893, 2013.
- [16] D.R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. 83rd ed., CRC press, 2002-2003.
- [17] S. Bhan, A. Lal, and S. Singh. The Fe-Mn-Zn System (Iron-Manganese-Zinc). *Journal of Phase Equilibria*, 12(6), 1991.
- [18] H. Okamoto and L.E. Tanner. The Mn-Zn (Manganese-Zinc) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 11(4) :377–384, 1990.
- [19] S. Budurov, K. Russev, P. Kovatechev, S. Toncheva, and Z. Kamenova. The Iron-Zinc Side of the Phase Diagram Iron-Zinc-Manganese. *Z. Metallkd*, 65 :683–685, 1974.
- [20] S. Budurov, S. Toncheva, P. Kovatechev, and K. Russev. Investigation and Plotting of Phase Diagrams of the Systems Iron-Zinc, Iron-Zinc-Copper and Iron-Zinc-Manganese. *Mater. Tekhnol.*, 9 :101–109, 1980.
- [21] G. Reumont, G. Dupont, and P. Perrot. *The Fe-Zn-Mn System at 450°C*, volume 86. München Z. Metallkd., 1980.
- [22] M. Heiden, D. Johnson, and L. Stanciu. Surface modifications through dealloying of Fe-Mn and Fe-Mn-Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces. *Acta Materialia*, 103 :115–127, 2016.
- [23] J.-C. Zhao. *Methods for Phase Diagram Determination*. Elsevier Ltd, 2007.

- [24] A. De Cuyper. Communication interne au sein du laboratoire imap : Mise en oeuvre d'un multiplet de diffusion entre fe, fe-28mn et zn. 2015.
- [25] Amptek. X-Ray Fluorescence (XRF) : Understanding characteristic X-rays. http://www.amptek.com/pdf/characteristic_xrays.pdf. [Online; accessed 14-May-2016].
- [26] Wikipédia. Nanoindentation. <https://en.wikipedia.org/wiki/Nanoindentation>. [Online; accessed 20-June-2016].
- [27] AZO Materials. Stainless Steel - grade 316 (UNS S31600). <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=863>. [Online; accessed 15-May-2016].
- [28] M. Moravej and D. Mantovani. Biodegradable metals for cardiovascular stent application : Interests and new opportunities. *Int. J. Mol. Sci.*, 12 :4250–4270, 2011.
- [29] B. O'Brien and title = Carroll, W.
- [30] R. Waksman and R. Pakala. Biodegradable and bioabsorbable stents. *Curr. Pharm. Des.*, 16(36) :4041–4051, 2010.
- [31] P. Urban. Les stents résorbables. *Forum Med. Suisse*, 8(18-19) :341–342, 2008.
- [32] B. Waeber and F. Feihl. La dysfonction endothéliale : un marqueur du risque cardiovasculaire. *Rev. Med. Suisse*, 2383, 2002.
- [33] M. Peuster, P. Wohlsein, M. Brüggmann, M. Ehlerding, K. Seidler, C. Fink, H. Brauer, A. Fischer, and G. Hausdorf. A novel approach to temporary stenting : degradable cardiovascular stents produced from corrodible metal—results 6–18 months after implantation into new zealand white rabbits. *Heart*, 86 :563–569, 2001.
- [34] M.B. Kannan and R.K.S. Raman. In vitro degradation and mechanical integrity of calcium containing magnesium alloys in modified-simulated body fluid. *Biomaterials*, 29 :2306–2314, 2008.
- [35] H. Hermawan. *biodegradable metals : state of the art*. Springerbriefs in Materials, 2012.
- [36] L. Xu, G. Yu, E. Zhang, F. Pan, and K. Yang. In vivo corrosion behavior of mg mn zn alloy for bone implant application. *J. Biomed. Mater. Res. A*, 83 :703–711, 2007.
- [37] J. Cheng, B. Liu, Y.H. Wu, and Y.F. Zheng. Comparative in vitro study on pure metals (Fe, Mn, Mg, Zn and W) as biodegradable metals. *J. Mater. Sci. Technol.*, 29(7) :619–627, 2013.
- [38] B. Heublein, R. Rohde, M. Niemeyer, V. Kaese, W. Hartung, and C. Rocken. Degradation of metallic alloys - A new principle in stent technology? *J. Am. Coll. Cardiol.*, 35 :14a–15a, 2000.
- [39] B. Heublein, R. Rohde, V. Kaese, M. Niemeyer, W. Hartung, and A. Haverich. Biocorrosion of magnesium alloys : a new principle in cardiovascular implant technology? *Heart*, 89 :651–656, 2003.
- [40] M. Peuster, C. Hesse, T. Schloo, C. Fink, P. Beerbaum, and C. von Schnakenburg. Long-term biocompatibility of a corrodible peripheral iron stent in the porcine descending aorta. *Biomaterials*, 27 :4955–4962, 2006.
- [41] N.J. Hallab, C. Vermes, C. Messina, K.A. Roebuck, T.T. Glant, and C.C. Jacobs. Biodegradable metals for cardiovascular stent application : Interests and new opportunities. *J. Biomed. Mater. Res.*, 60 :420–433, 2002.
- [42] B. Wegener, B. Sievers, S. Utzschneider, P. Müller, V. Jansson, S. Rößler, B. Nies, G. Stephani, B. Kieback, and P. Quadbeck. Microstructure, cytotoxicity and corrosion of powder-metallurgical iron alloys for biodegradable bone replacement materials. *Mat. Sci. and Eng. B*, 176 :1789–1796, 2011.
- [43] E. Zhang, H. Chen, and F. Shen. Biocorrosion properties and blood and cell compatibility of pure iron as a biodegradable biomaterial. *J. Mater. Sci. : Mater. Med.*, 21 :2151–2163, 2010.
- [44] M. Moravej, A. Purnama, M. Fiset, J. Couet, and D. Mantovani. Biodegradable metals for cardiovascular stent application : Interests and new opportunities. *Acta Biomater.*, 6(5) :1843–1851, 2010.
- [45] R. Waksman, R. Pakala, R. Baffour, R. Seabron, D. Hellings, and F.O. Tio. *J. Interv. Cardiol.*, 21 :15–20, 2008.

- [46] F. Nie, Y. Zheng, S. Wei, C. Hu, and G. Yang. In vitro corrosion, cytotoxicity and hemocompatibility of bulk nanocrystalline pure iron. *Biomed. Mater.*, 5, 2010.
- [47] P. Eckold, R. Niewa, and W. Hüge. Texture of electrodeposited tin layers and its influence on their corrosion behavior. *Microelectronics Reliability*, 54 :2578–2585, 2014.
- [48] J.E. Schaffer, E.A. Nauman, and L.A. Stanciu. Cold-drawn bioabsorbable ferrous and ferrous composite wires : an evaluation of mechanical strength and fatigue durability. *Metall. Mater. Trans. B*, 43B :984–994, 2012.
- [49] J. Cheng and Y.F. Zheng. In vitro study on newly designed biodegradable Fe-X composites (X = W, CNT) prepared by spark plasma sintering. *J. Biomed. Mater. Res. B*, 101(4) :485–497, 2013.
- [50] B. Liu and Y.F. Zheng. Effects of alloying elements (mn, co, al, w, sn, b, c and s) on biodegradability and in vitro biocompatibility of pure iron. *Acta Biomaterialia*, 7 :1407–1420, 2011.
- [51] P. Quadbeck, R. Hauser, K. Kümmel, G. Standke, G. Stephani, B. Nies, S. Rößler, and B. Wegener. Iron based cellular metals for degradable synthetic bone replacement. *Proceedings of the World Powder Metallurgy Congress and Exhibition, World PM 2010*, 4, 2010.
- [52] M. Schinhammer, C.M. Pecnik, F. Rechberger, A.C. Hänzi, J.F. Löffler, and P.J. Uggowitzer. Recrystallization behavior, microstructure evolution and mechanical properties of biodegradable Fe-Mn-C(-Pd) TWIP alloys. *Acta Materialia*, 60 :2746–2756, 2012.
- [53] Rémy L. PhD thesis, Paris Sud University, 1975.
- [54] A. Saeed-Akbari, J. Imlau, U. Prahl, and W. Bleck. Derivation and variation in composition-dependent stacking fault energy maps based on subregular solution model in high-manganese steels. *Metall. Mater. Trans. A*, 40(13) :3076–3090, 2009.
- [55] L. Bracke, L. Kestens, and J. Penning. *Scripta Mater.*, 61(2) :220–222, 2009.
- [56] J.W. Christian and S. Mahajan. *Prog. Mater. Sci.*, 39 :1–157, 1995.
- [57] I. Gutierrez-Urrutia, S. Zaeferrer, and D. Raabe. *Mater. Sci. Eng. A*, 527 :3552–3560, 2010.
- [58] I. Karaman, H. Sehitoglu, K. Gall, Y.I. Chumlyakov, and H.J. Maier. *Acta Mater.*, 48 :1345–1359, 2000.
- [59] M.A. Meyers, O. Vöhringer, and V.A. Lubarda. *Acta Mater.*, 49 :4025–4039, 2001.
- [60] Bouaziz O., Zurob H., Chehab B., Embury J.D., Allain S., and Huang M. On the relationship between the twin internal structure and the work-hardening rate of TWIP steels. *Mater. Sci. Technol.*, 27(3) :709, 2010.
- [61] H. Idrissi, K. Renard, D. Schryvers, and P.J. Jacques. On the relationship between the twin internal structure and the work-hardening rate of TWIP steels. *Scripta Materialia*, 63 :961–964, 2010.
- [62] P. Trumbo, A. A. Yates, S. Schlicker, and M. Poos. *J. Am. Diet. Assoc.*, 101 :294, 2001.
- [63] P. K. Bowen, J. Drelich, and J. Goldman. Zinc exhibits ideal physiological corrosion behavior for bioabsorbable stents. *Adv. Mater.*, 25 :2577–2582, 2013.
- [64] H. Drar and H. Fischmeister. Phase transformation kinetics in Zn-containing Fe-C alloys. *Z. Metallkde.*, 72 :821–826, 1981.
- [65] H. Drar and H. Fischmeister. Zinc as an alloying element in Cu-Mn-Steel powder forgings produced by liquid-solid alloying. *Powder Metallurgy International*, 9(3) :114–118, 1977.
- [66] K. Mita, T. Ikeda, and M. Maeda. Phase Diagram Study of Fe-Zn Intermetallics. *Journal of Phase Equilibria*, 22(2), 2001.
- [67] J. Kondratiuk, P. Kuhn, E. Labrenz, and C. Bischoff. Zinc coatings for hot sheet metal forming : Comparison of phase evolution and microstructure during heat treatment. *Surface & Coatings Technology*, 205 :4141–4153, 2014.
- [68] G. Reumont, P. Perrot, J.M. Fiorani, and J. Hertz. Thermodynamic Assessment of the Fe-Zn System. *Journal of Phase Equilibria*, 21(4) :371–378, 2000.

- [69] W. Xiong, Y. Kong, Y. Du, Z.-K. Liu, M. Selleby, and W.-H. Sun. Thermodynamic investigation of the galvanizing systems, i : Refinement of the thermodynamic description for the Fe–Zn system. *Calphad*, 33 :433–440, 2009.
- [70] L. Lu, C. Wu, J. Wang, Y. Liu, H. Tu, and X. Su. Experimental investigation and thermodynamic calculation of the Zn-Fe-Ce system. *Journal of Alloys and Compounds*, 648 :881–889, 2015.
- [71] Y. Wang and J. Zeng. Effects of manganese addition on microstructures and corrosion behavior of hot-dip zinc coatings of hot-rolled steels. *Surface & Coatings Technology*, 245 :55–65, 2014.
- [72] F.J.J. van Loo and G.D. Rieck. *Acta Metall.*, 21 :61, 1973.
- [73] A. C. Fischer-Cripps. *Nanoindentation*. Mechanical Engineering Series, 2nd ed., Springer Verlag, 2002.
- [74] D.L. Joslin and W.C. Oliver. A new method for analyzing data from continuous depth-sensing microindentation tests. *J. Mater. Res.*, 5(1) :123–126, 1990.

