



05/05/2017

PMF2017

Programme du colloque



Conférences invitées

3/05/2017: Marc LEPAROUX, EMPA, Thun, Suisse

Marc Leparoux is head of the group Nanoparticles & Nanocomposites at the Laboratory for Advanced Materials Processing at Empa. He joined Empa in 2001 where he developed the activities on thermal plasma synthesis of nanoparticles.

« Synthesis of functional nanomaterials
using a RF thermal plasma »

4/05/2017: Marc BERNACKI, CEMEF, Sophia Antipolis, France

Marc Bernacki is head of MSM research unit. Through the development of numerical methods dedicated to multiscale modeling, the team MSM tries to provide new answers and methods to explain and model the evolutions of microstructure induced by forming and heat treatment operations.

« Génération et modélisation éléments finis de poudres
à l'échelle de la microstructure »

Marc Bernacki, Daniel Pino Muñoz, E. Rigal, J. Bruchon, D. Ilin

5/05/2017: Rachman CHAIM, TECHNION, Haïfa, Israël

Rachman Chaim joined the Department of Materials Science & Engineering at Technion in 1987. His research topics are focused on transparent and fully-dense nanocrystalline ceramics, their property – microstructure relationships, Stability and phase transitions, Effects of surfaces and interfaces on ceramic properties, spark plasma sintering (SPS) and the related densification mechanisms.

« Ultrafast electric field assisted sintering of ceramic nanoparticles:
Methods and densification mechanisms »

LISTE DES PRESENTATIONS ORALES ET PAR POSTERS

Nom	Prénom	titre	Institution	Ville	Courriel
MONCHOUX	Jean-Philippe	Mécanismes de frittage flash : caractérisations microstructurales et modélisations par éléments finis à l'échelle microscopique	CEMES	Toulouse	monchoux@cemes.fr
ROUMANILLE	Pierre	Etude de la décomposition d'oxalates de bismuth et des propriétés thermiques des nanoparticules métalliques formées	IRT St Exupéry - CIRIMAT	Toulouse	roumanille@chimie.ups-tlse.fr
BOURRIOUX	Samantha	Nanoparticules ZnFe ₂ O ₄ par pyrolyse laser : application aux batteries Li-ion	CEA-IRAMIS	Gif-sur-Yvette	samantha.bourrioux@cea.fr
AZINA	Clio	Towards effective heat-sink devices: Interphase creation in Cu/C composite using an innovative solid-liquid co-existent process	ICMCB	Bordeaux	clio.azina@icmcb.cnrs.fr
TISSOT	Nicolas	A study of recyclability AISi12 powder used in Selective Laser Melting	LITEN	Grenoble	nicolas.tissot@cea.fr
KCHAOU	Yacine	Modélisation de la compaction isostatique à chaud d'un acier 316L	ICB	Dijon	Yacine.Kchaou@u-bourgogne.fr
GROSDIDIER	Thierry	Intégration d'un traitement thermique in situ au cycle de frittage SPS pour l'optimisation des propriétés mécaniques de l'alliage de magnésium AZ91	LEM3	Metz	thierry.grosdidier@univ-lorraine.fr
LORAND	Sylvain	Développement d'un molybdène dense à composition chimique et microstructure contrôlées par SPS	ICB	Bourgogne	Sylvain.Lorand@u-bourgogne.fr
STANCIU	Victor	Influence de la vitesse de broyage et du diamètre de billes sur la microstructure d'un alliage WC-10%pds de cobalt dopé avec 1%pds de Cr ₃ C ₂	Université	Mons	victorioan.stanciu@umons.ac.be
ODDONE	Valerio	Sintered MMC with high thermal conductivity and low thermal expansion	Université	Berlin	valerio.oddone@gmail.com
ROURE	Sophie	Optimisation microstructurale des composites Cu-Cr pour les applications de disjonction sous vide	Schneider Electric	Grenoble	sophie.roure@schneider-electric.com
SEVERAC	Laura	Métacomposites Fe-Al ₂ O ₃ préparés par SPS	CIRIMAT	Toulouse	severac@chimie.ups-tlse.fr
COURTOIS	Elodie	Un modèle explicite d'évolution des conductivités effectives, électrique et thermique, lors du frittage sous charge	IRDL	Lorient	elodie.courtois@univ-ubs.fr
LANFANT	Briac	Influence of microstructure and strengthening mechanisms of Al-based composites reinforced with ceramic nanoparticles	EMPA	Thun (Suisse)	Briac.Lanfant@empa.ch
CHAIGNE	Séverin	Etude de l'aptitude à la mise en forme et au frittage de poudres d'oxydes de lanthanides	SPCTS	Limoges	severin.chaigne@unilim.fr
GAILLARD	Gilles	Cas du frittage SPS d'un ferrite Ni-Zn	CEA-LITEN	Grenoble	gilles-charles.gaillard@cea.fr
MOUNKACHI	Omar	Composite (La _{0.45} Nd _{0.25})Sr _{0.3} MnO ₃ /5CuO materials for magnetic refrigeration applications	MASCIR	Rabat	o.mounkachi@mascir.com
LIASHENKO	Oleksii	Processing of hybrid structures by partial sintering of TA6V alloy powder into dense EBM-prepared lattices	SIMaP	Grenoble	liasheno@minatec.inpg.fr

MALARD	Benoit	Evaluation des contraintes résiduelles dans les alliages de TA6V « Near Net Shape » mis en forme « Spark Plasma Sintering »	CIRIMAT	Toulouse	benoit.malard@ensiacet.fr
MOTSI	Glenda	Spark Plasma Sintering of Pure Titanium powders	CIRIMAT	Toulouse	glendamotsi5@gmail.com
BOUVARD	Didier	Elaboration et caractérisation de matériaux poreux architecturés en alliage de titane	SIMaP	Grenoble	didier.bouvard@grenoble-inp.fr
CHAMARY	Shaan	Impact de l'architecture macroporeuse d'un implant en phosphate de calcium sur l'activité cellulaire : une étude <i>in vitro</i>	LMCPA	Maubeuge	shaan.chamary@univ-valenciennes.fr

POSTERS

BACO CARLES	Valérie	Synthèse de nanoparticules de ferrite spinelle pour la fabrication de composants magnétiques céramiques par procédé jet d'encre	CIRIMAT	Toulouse	baco@chimie.ups-tlse.fr
BOLSONELLA	Arnaud	Élaboration d'un acier maraging selon deux procédés de la métallurgie des poudres (frittage flash et fusion sélective laser)	ICB	Dijon	Arnaud.Bolsonella@u-bourgogne.fr
GALLET	Isabelle	Influence de l'atmosphère lors du frittage par SPS d'une poudre de cuivre broyée sur les propriétés en traction	ICB	Dijon	isabelle.gallet@u-bourgogne.fr
GROSSEAU	Philippe	Procédé innovant de densification de poudres de bauxite par vibration / compression	EMSE	St Etienne	grosseau@emse.fr
MALARD	Virgil	Étude de la microstructure d'un alliage Nb-Si dans différents états d'élaboration par métallurgie des poudres	ONERA	Chatillon	virgil.malard@onera.fr
ORLIK	Kelly	Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb du type $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BTZ-BCT).	LMCPA	Maubeuge	Kelly.Orlik@univ-valenciennes.fr
RADINGOANA	Precious	Study of the Electrical Properties of ZnO Ceramics Densified by Spark Plasma Sintering	CIRIMAT	Toulouse	radingoana@chimie.ups-tlse.fr
FERRAGE	Loïc	Mise en forme de zircone yttrée par fabrication additive directe	CIRIMAT	Toulouse	ferrage@chimie.ups-tlse.fr
REY	Jean-Michel	Le DéfautoScope Atomique, un nouvel outil de caractérisation non-destructif et polyvalent des lacunes et des porosités	POSITHOT	Sceaux	jean-michel.rey@posithot.com

PROGRAMME

1er jour : 03/05/2017		
Matin		
11:30	Enregistrement	
13:00	Repas	
Après midi		
14:20	Y. LECONTE, président de la commission PMF	Introduction aux journées du colloque
14:30	Marc LEPAROUX, EMPA	Synthesis of functional nanomaterials using a RF thermal plasma
15:10	J.-P. MONCHOUX	Mécanismes de frittage flash : caractérisations microstructurales et modélisations par éléments finis à l'échelle microscopique
15:30	P. ROUMANILLE	Etude de la décomposition d'oxalates de bismuth et des propriétés thermiques des nanoparticules métalliques formées
15:50	Poster/pause	
16:50	S. BOURRIOUX	Nanoparticules ZnFe ₂ O ₄ par pyrolyse laser : application aux batteries Li-ion
17:10	C. AZINA	Towards effective heat-sink devices: Interphase creation in Cu/C composite using an innovative solid-liquid co-existent process
20:00	Dîner	
Restaurant «La Cendrée » 11 rue des Tourneurs		

2ème jour : 04/05/2017		
Matin		
9:00	Marc BERNACKI, CEMEF	Génération et modélisation éléments finis de poudres à l'échelle de la microstructure
9:40	N. TISSOT	A study of recyclability AlSi12 powder used in Selective Laser Melting
10:00	Y. KCHAOU	Modélisation de la compaction isostatique à chaud d'un acier 316L
10:20	Poster/pause	
11:20	J.-M. REY	
11:40	T. GROSDIDIER	Intégration d'un traitement thermique in situ au cycle de frittage SPS pour l'optimisation des propriétés mécaniques de l'alliage de magnésium AZ91
12:00	S. LORAND	Développement d'un molybdène dense à composition chimique et microstructure contrôlées par SPS
12:20	V. STANCIU	Influence de la vitesse de broyage et du diamètre de billes sur la microstructure d'un alliage WC-10%pds de cobalt dopé avec 1%pds de Cr3C2
13:00	Repas	
	Après midi	
14:20	V. ODDONE	Sintered MMC with high thermal conductivity and low thermal expansion
14:40	S. ROURE	Optimisation microstructurale des composites Cu-Cr pour les applications de disjonction sous vide
15:00	L. SEVERAC	Métacomposites Fe-Al ₂ O ₃ préparés par SPS
15:20	E. COURTOIS	Un modèle explicite d'évolution des conductivités effectives, électrique et thermique, lors du frittage sous charge
15:40	Poster/pause	
16:40	B. LANFANT	Influence of microstructure and strengthening mechanisms of Al-based composites reinforced with ceramic nanoparticles
17:00	S. CHAIGNE	Etude de l'aptitude à la mise en forme et au frittage de poudres d'oxydes de lanthanides
17:20	G. GAILLARD	Cas du frittage SPS d'un ferrite Ni-Zn
17 :40	O. MOUNKACHI	Composite (La _{0.45} Nd _{0.25})Sr _{0.3} MnO ₃ /5CuO materials for magnetic refrigeration applications
19 :30	Dîner	Péniche «La Timonerie » Canal de la Brienne (en face du 88/90 allée de Barcelone)

3ème jour : 05/05/2017		
Matin		
9:00	Rachman CHAIM, TECHNION	Ultrafast electric field assisted sintering of ceramic nanoparticles: Methods and densification mechanisms
9:40	O. LIASHENKO	Processing of hybrid structures by partial sintering of TA6V alloy powder into dense EBM-prepared lattices
10:00	B. MALARD	Evaluation des contraintes résiduelles dans les alliages de TA6V « Near Net Shape » mis en forme « Spark Plasma Sintering »
10:20	Poster/pause	
11:20	G. MOTSI	Spark Plasma Sintering of Pure Titanium powders
11:40	D. BOUVARD	Elaboration et caractérisation de matériaux poreux architecturés en alliage de titane
12:00	S. CHAMARY	Impact de l'architecture macroporeuse d'un implant en phosphate de calcium sur l'activité cellulaire : une étude <i>in vitro</i>
	Y. LECONTE, président de la commission PMF	Clôture du colloque
13:00	Repas	

SESSION POSTERS

Synthèse de nanoparticules de ferrite spinelle pour la fabrication de composants magnétiques céramiques par procédé jet d'encre

Valérie **Baco-Carles**¹, Fanny Canredon¹, Laurent Huguet¹, Philippe Tailhades¹, Michel Gougeon¹, Hoa Le Trong¹, Martine Lejeune², Fabien Ndagijimana³, Chrystelle Dossou-Yovo⁴, Rémi Noguera⁴

1. Institut Carnot Chimie Balard CIRIMAT, Toulouse, baco@chimie.ups-tlse.fr

2. SPCTS, Limoges

3. IMEP-LAHC, Minatec, Grenoble

4. CERADROP, Limoges

Présentation souhaitée : Poster

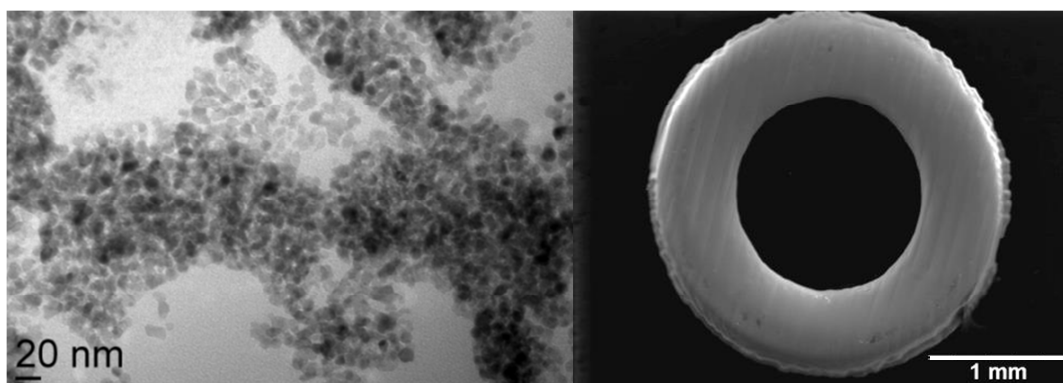
L'impression jet d'encre multimatériaux est une technologie de fabrication additive qui offre de nouvelles possibilités de réalisation de composants magnétiques céramiques tels que les selfs, les transformateurs large bande ou les transformateurs BALUN. Grâce à l'utilisation de fichiers de CFAO, ce procédé permet d'obtenir des architectures 3D complexes, pour des composants de faible dimension constitués de couches de faible épaisseur. Il garantit une très bonne reproductibilité des géométries souhaitées.

Les travaux effectués au sein de l'Institut Carnot Chimie Balard CIRIMAT ont porté sur la synthèse et l'optimisation des caractéristiques physico-chimiques d'une poudre magnétique (ferrimagnétique doux) constituée de nanoparticules de ferrite spinelle de composition $\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.48}\text{Mn}_{0.13}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$, destinée à obtenir une encre stable adaptée à l'impression jet d'encre.

L'oxyde $\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.48}\text{Mn}_{0.13}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$, de morphologie et granulométrie contrôlées, a été élaboré par décomposition thermique d'un précurseur oxalique mixte synthétisé par coprécipitation chimique en solution. Afin d'éviter des interactions magnétiques entre les particules de ferrite qui conduiraient à une suspension instable (taux de sédimentation élevé en raison de la présence de particules de trop forte taille), les paramètres de traitements thermiques ont été ajustés afin d'obtenir des nanoparticules superparamagnétiques et non ferrimagnétiques. Des agrégats submicroniques d'oxyde, de taille comprise entre 200 et 500 nm et constitués de particules élémentaires de taille comprise entre 5 et 20 nm, ont ainsi été préparés. Ces agrégats obtenus à basse température (350°C), sont fragiles et ont conduit à la libération des nanoparticules de ferrite lors d'un broyage en milieu liquide (brevet FR 14 62426).

La suspension de ferrite obtenue à l'issue du broyage, a permis de formuler une encre magnétique stable utilisée pour réaliser par impression jet d'encre, des tores millimétriques (diamètre interne $\approx 1,4$ mm et diamètre externe $\approx 2,6$ mm). Les propriétés magnétiques en fréquence (10 KHz – 1000 MHz) des tores recuits sous air à 900°C-3h et 1100°C-1h ont été déterminées et comparées à celles de céramiques obtenues par un procédé conventionnel (pressage uniaxial de la poudre de ferrite $\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.48}\text{Mn}_{0.13}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$ calcinée à 700°C ($S_w \approx 10 \text{ m}^2/\text{g}$) puis frittage des compacts crus sous air à 900°C-3h et 1100°C-1h).

Contrairement à la voie traditionnelle, la fabrication de matériaux céramiques par impression jet d'encre a rendu possible l'utilisation d'une poudre de haute surface spécifique (de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{g}$).



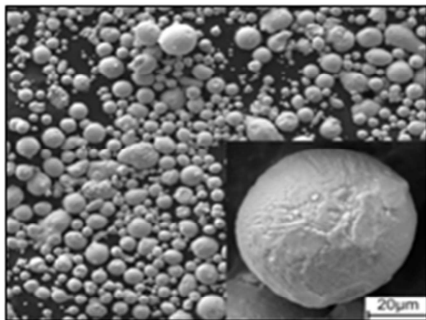
Nanoparticules de ferrite $\text{Ni}_{0.29}\text{Zn}_{0.48}\text{Mn}_{0.13}\text{Cu}_{0.14}\text{Fe}_{1.96}\text{O}_4$ et tore magnétique associé obtenu par impression jet d'encre

Élaboration d'un acier maraging selon deux procédés de la métallurgie des poudres (frittage flash et fusion sélective laser)

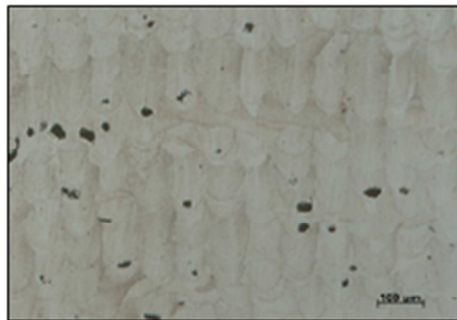
Arnaud Bolsonella^{1,2}, David Joguet², Hervé Couque¹, Frédéric Bernard²

1. Nexter Munitions, 18 rue de Guerry 18000 Bourges, 2. ICB – UMR 6303 CNRS / Université de Bourgogne Franche-Comté, Dijon, Arnaud.Bolsonella@u-bourgogne.fr

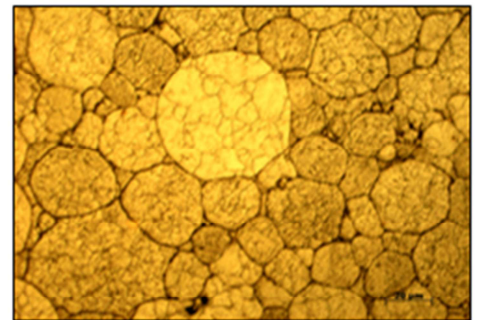
L'objectif de ce travail est d'établir, pour les techniques SPS (Spark Plasma Sintering) et SLM (Selective Laser Melting), la relation qu'il peut exister entre la microstructure et les paramètres de chaque procédé en vue de comprendre les mécanismes impliqués et, ainsi, d'en contrôler les étapes déterminantes. La même poudre élaborée par atomisation gazeuse va être utilisée pour les deux procédés d'élaboration. Les microstructures des pièces ainsi obtenues vont être comparées et discutées en lien avec les propriétés mécaniques. Lors de la réalisation de matériaux par frittage SPS, la densification de poudres se produit uniquement en phase solide en vue de produire des matériaux denses à microstructures fine et contrôlée. Au contraire, lors de l'utilisation du procédé SLM (i.e. fabrication 3D couche par couche), les poudres vont subir des fusions très localisées par le passage d'un laser de grande puissance. Les couches subissent des étapes successives de fusion-solidification ce qui rend plus difficile le contrôle de la microstructure.



Poudre d'acier atomisée



Pièce élaborée par SLM



Pièce élaborée par SPS

Notre choix s'est porté sur l'acier maraging (nuance X3NiCoMoTi18-9-5) qui connaît une utilisation industrielle en pleine expansion en raison de ses excellentes propriétés mécaniques, sa bonne aptitude à la mise en forme à l'état adouci et sa bonne soudabilité. Dans ce type d'acier, avec un très faible pourcentage de carbone, le durcissement se produit par la précipitation de composés intermétalliques de type Ni_3Mo , Ni_3Ti et Fe_2Mo dans la matrice martensitique Fe-Ni au cours d'un traitement de vieillissement (revenu). Par SPS, la température de frittage permettant d'obtenir un échantillon dense est de 1050°C. À cette température le carbone de la feuille de graphite, qui est placé entre la matrice et la poudre, diffuse en surface de l'échantillon et mène à la formation de carbures de Mo en surface des échantillons. De plus, la structure obtenue après refroidissement n'est pas 100% martensitique (austénite résiduelle). Ainsi pour pallier à cette difficulté, deux solutions ont été envisagées : (i) la protection de l'échantillon pour limiter la diffusion du carbone et (ii) l'activation mécanique via un broyage mécanique à haute énergie des poudres initiales. Ainsi, une pièce dense 100% martensitique et ne présentant pas de carbures de Mo a pu être élaborée avec une température de frittage de 900°C. Le revenu est effectué à 480°C pendant 3 heures pour former les composés intermétalliques aux joints de grain (durcissement structural).

Une machine SLM commerciale (Realizer 250) a été utilisée pour la réalisation des pièces par fabrication additive. Sur un seul plateau, 27 cubes de 8 mm de côté ont été construits. Ce plan d'expérience permet d'avoir un aspect global de l'effet des différents paramètres (la puissance du laser, le temps d'exposition, l'écart entre deux arrêts du laser sur la couche de poudre et le pas de balayage) sur la densité des pièces produites. Par SLM, la signature de la poudre n'est pas conservée contrairement aux pièces frittées par SPS. En effet, en fonction de l'énergie transmise, les couches préalablement solidifiées vont être refondues, ce qui peut expliquer l'orientation préférentielle des grains dans la direction de construction (anisotropie des propriétés). Les pièces élaborées par SLM sont 100% martensitique, un simple traitement thermique de détente à 480°C pendant une durée de 5 heures est nécessaire au cours duquel il y a formation des composés intermétalliques. De forts gradients thermiques sont générés au sein des pièces lors du procédé d'élaboration par le déplacement du laser sur les couches successives, qu'il est obligatoire de supprimer sous peine de voir l'apparition de défauts au sein des pièces.

La prochaine étape est la réalisation de pièces modèles permettant de conduire des essais mécaniques (traction, fatigue, rupture, etc.) pour les deux procédés. L'optimisation dans le choix de la poudre (granulométrie, morphologie) pour chacun des procédés va également être étudiée. L'utilisation du HIP (Hot Isostatic Pressing), procédé de consolidation des matériaux, pourra être envisagée pour améliorer la densification des pièces.

Influence de l'atmosphère lors du frittage par SPS d'une poudre de cuivre broyée sur les propriétés en traction

Isabelle GALLET⁽¹⁾, Foad NAIMI⁽²⁾, Hervé COUQUE⁽³⁾, Frédéric BERNARD⁽¹⁾

1. ICB - UMR 6303 CNRS / UBFC - 9, Avenue A. Savary BP 47870 - 21078 Dijon, isabelle.gallet@u-bourgogne.fr

(2) Welience pole frittage Flash, I3M – 64, Rue de Sully – 21000 Dijon.

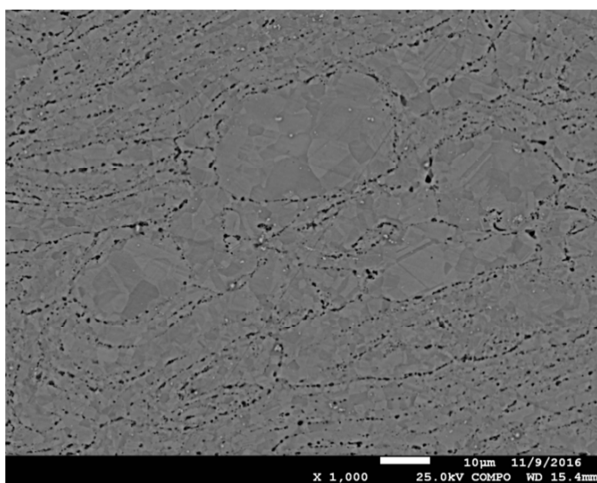
(3) Nexter Munitions, 18, Route de Guerry – 18000 Bourges.

L'objectif principal de ce travail est d'étudier l'influence de l'utilisation d'un balayage d'hydrogène lors du frittage par Spark Plasma Sintering (SPS) d'une poudre de cuivre, préalablement broyée, sur les propriétés en traction telles que la ductilité et la résistance mécanique.

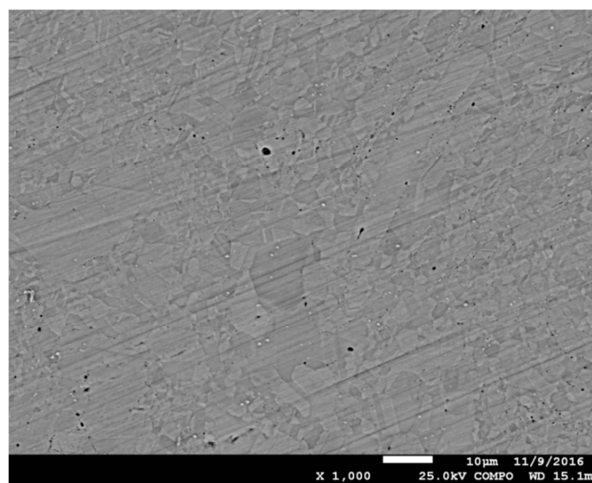
Un disque de diamètre 60 mm et d'épaisseur 10mm a été fritté afin d'extraire trois éprouvettes de traction. Les essais de traction menés sur un échantillon fritté sous vide ont mis en évidence une rupture fragile due à la présence d'une grande quantité d'oxydes aux joints de grains. Le but étant d'optimiser les caractéristiques mécaniques du matériau fritté, nous avons focalisé notre action sur la mise en place d'une étape de désoxydation des poudres. Ainsi, un protocole de stockage des poudres après broyage et avant frittage par SPS a été développé afin de limiter l'exposition des poudres avec l'atmosphère environnante. Parallèlement, il a été décidé de réaliser le frittage SPS sous hydrogène pour réduire les oxydes résiduels.

Pour définir les domaines température nécessitant la mise en place de ce balayage d'hydrogène, une analyse par thermogravimétrie (ATG) pour suivre les différentes pertes de masse en fonction de la température a été conduite. Elle a été complétée par une analyse des poudres par spectroscopie de photoélectrons (XPS) pour mettre en évidence la présence d'oxydes à la surface des grains de poudre.

Ainsi, forts de ces analyses, il a été envisagé d'ajouter une étape de désoxydation pour réduire les oxydes au cours du frittage. Cette opération a pu être réalisée « in situ » à l'intérieur de l'enceinte SPS. Ce mode opératoire a permis de réduire les oxydes générés lors d'un frittage sans palier de désoxydation, comme le montre la figure de gauche ci-dessous par comparaison à celle de droite correspondant à un frittage avec un palier de désoxydation. De plus, les résultats des essais de traction, réalisés sur ces échantillons ayant subi cette étape de réduction, montrent clairement l'intérêt de cette étape puisqu'un gain de plus de 15% en allongement a été obtenu et, ce, sans trop affecter leur résistance mécanique.



Cuivre fritté sous vide sans palier de désoxydation montrant la présence de nombreux oxydes



Cuivre fritté en ajoutant un palier de désoxydation sous hydrogène confirmant la réduction des oxydes

Procédé innovant de densification de poudres de bauxite par vibration / compression

Olivier Desplat, Eric Serris, **Phillipe Grosseau**¹

*1. Ecole des Mines de Saint-Etienne, SPIN, CNRS 5307, LGF, F-42023 Saint-Etienne, mail :
grosseau@emse.fr*

La bauxite est un minerai utilisé pour l'élaboration de l'aluminium ou en tant que matière première pour les ciments techniques. Elle est employée, sous sa forme naturelle, en blocs. Ces blocs se font de nos jours de plus en plus rares et leur manutention peut entraîner des pertes sous formes de poussières non valorisées. L'objectif de ce projet est de recycler ces fines particules minérales sous forme de compactés afin d'améliorer l'usage des ressources naturelles minérales qui se raréfient. Ces compactés sont obtenus par compression directe. La poudre de bauxite est mélangée à du ciment et de l'eau, puis subit une phase de compaction. Ces compactés doivent avoir des propriétés spécifiques en termes de masse volumique, porosité et résistance mécanique. La micro-tomographie à rayons X est utilisée pour décrire le réarrangement granulaire et l'homogénéité volumique. La distribution poreuse est quant à elle caractérisée par analyse d'image et comparée avec les résultats de porosimétrie mercure. Cette étude concernant l'évolution des paramètres texturaux des compactés amène une compréhension des phénomènes liés à la phase de compression. L'optimisation des paramètres de compression et de formulation, comme la quantité d'eau ou de ciment dans le mélange et la pression de compression, a mené à l'amélioration des propriétés des compactés. Dans un second temps, la phase de compression et les propriétés des compactés ont été améliorées en utilisant une phase préliminaire de vibrations. Cette phase a été optimisée grâce à l'étude de plusieurs paramètres spécifiques comme le type, l'amplitude et la fréquence des vibrations.

Étude de la microstructure d'un alliage Nb-Si dans différents états d'élaboration par métallurgie des poudres

Virgil MALARD¹, Stefan DRAWIN¹, Anne DENQUIN¹, Alain COURET²

1. ONERA – The French Aerospace Lab, Châtillon, virgil.malard@onera.fr, stefan.drawin@onera.fr,
anne.denquin@onera.fr

1. CEMES, Toulouse, alain.couret@cemes.fr

Les alliages intermétalliques à base de siliciure de niobium sont de bons candidats pour les applications comme aubes de turbine basse pression des moteurs d'avion, pour des températures de service entre 800°C et 1000°C. Les alliages à base de Nb-Si sont des matériaux multiphasés qui comportent une solution solide de niobium Nbss, des phases siliciures de type Nb₅Si₃-α et/ou Nb₅Si₃-β (structure quadratique) et/ou Nb₅Si₃-g (hexagonale), parfois de

type Nb₃Si, selon les traitements thermiques appliqués ou les éléments d'alliage ajoutés. Ces derniers peuvent générer d'autres phases (NbCr₂, Nb₃Al...). La structure de solidification est généralement dendritique avec une phase eutectique plus ou moins complexe. Le contrôle de la microstructure lors de la solidification et la mise en forme est primordial : la voie métallurgie des poudres est ainsi intéressante à étudier en plus de la voie fonderie.

La communication porte sur l'étude d'un alliage de type MASC (Metal And Silicide Composite [1]) de composition en pourcentage atomique 44Nb-23Ti-4Hf-3Cr-6Al-20Si. Les éléments Ti, Al, Hf et Cr ont été ajoutés pour obtenir un bon compromis sur la densité, la tenue à l'oxydation, et les propriétés mécaniques du matériau. Différents états élaborés sont présentés : (1) lingot obtenu par fusion plasma ; (2) poudre atomisée par gaz inerte (procédé EIGA) ; (3) matériau massif obtenu après frittage par SPS à 1300°C et 1500°C ; (4) matériau massif obtenu après frittage SPS suivi d'un traitement thermique à 1500°C pendant 100 h.

Une comparaison entre les microstructures dans les quatre états est présentée, notamment sur la nature et morphologies des phases, l'homogénéité chimique et la porosité. Les principales phases détectées sont la solution solide Nbss (avec la présence de Ti, Al, Cr, Hf), deux formes du siliciure Nb₅Si₃ (α ou β, selon que l'histoire thermique a ou non permis la transition β → α, et g ; dans les deux cas, Nb est principalement substitué par Ti et Hf) et l'oxyde d'hafnium HfO₂ en raison de la présence d'oxygène résiduel dans la matière première et/ou l'atmosphère de traitement. Suivant l'état du matériau, les observations montrent, pour les siliciures, des tailles et des morphologies différentes, ainsi qu'une homogénéité microstructurale (matrice Nbss et dendrites de siliciure) variable (par ex. : coalescence de siliciures de petite taille pendant le traitement thermique). On remarque par ailleurs, que les paramètres utilisés pour le frittage SPS ont une influence sur la distribution des oxydes d'hafnium. Le procédé d'élaboration par SPS pour les alliages à base de siliciures de niobium offre de bonnes perspectives quant à l'obtention d'une microstructure fine et homogène, ce qui devrait conférer de bonnes propriétés mécaniques à ce type de matériau intermétallique.

[1] B. P. Bewlay, M. R. Jackson, and H. A. Lipsitt, Metall. Mater. Trans. A 27, 3801 (1996)

Nouvelles céramiques piézoélectriques sans plomb du type $(1-x)\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BTZ-BCT).

Kelly Orlik¹, Yannick Lorgouilloux¹, Mohamed Rguiti¹, Christian Courtois¹

1. LMCPA, Pôle Universitaire de Maubeuge Boulevard Charles De Gaulle 59600 Maubeuge, Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambrésis
(Kelly.Orlik@univ-valenciennes.fr)

Présentation souhaitée : Orale / Poster

Depuis une cinquantaine d'années, les céramiques piézoélectriques à base de plomb de formule chimique $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) sont massivement utilisées en tant que transducteurs, moteur à ultrasons, etc. Ces matériaux présentent des propriétés piézoélectriques géantes au voisinage de la zone morphotropique ainsi qu'une température de Curie élevée (aux alentours de 360°C).

Pour des raisons sanitaires et environnementales, des céramiques piézoélectriques sans plomb ayant des propriétés similaires aux PZT sont étudiées. L'un des candidats potentiels est la famille des BCTZ. Il s'agit de solutions solides à base de BaTiO_3 dopé au calcium et au baryum. En 2009, Liu et Ren [1] ont travaillé sur la composition $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ et mis en évidence ses propriétés piézoélectriques colossales ($d_{33}=620$ pC/N). Depuis, de nombreux travaux ont été publiés sur l'optimisation de certains paramètres de synthèse (températures de calcination, de frittage, polarisation, etc.), le dopage et la texturation. Cependant, en dépit des propriétés piézoélectriques comparables aux PZT, les BCTZ présentent une température de Curie moindre ($\approx 80\text{-}110^\circ\text{C}$) limitant les applications potentielles de ces matériaux.

Nous nous proposons d'étudier les compositions du diagramme ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ (Cf. Figure 1) proches de BaTiO_3 afin de déterminer le meilleur compromis entre les propriétés piézoélectriques et une température de Curie élevée. Nous tenterons d'améliorer les propriétés piézoélectriques (d_{33} , k_p ...) par l'optimisation du procédé de fabrication des céramiques (synthèse de poudre par voie solide, broyage, calcination, frittage, polarisation). Beaucoup de travaux ont été publiés sur une composition donnée, sur l'effet du dopage sur cette composition de référence, etc. mais peu sur l'aspect céramique, la microstructure, l'homogénéité chimique... Une étude poussée du point de vue de la céramique sera réalisée en parallèle de ces recherches.

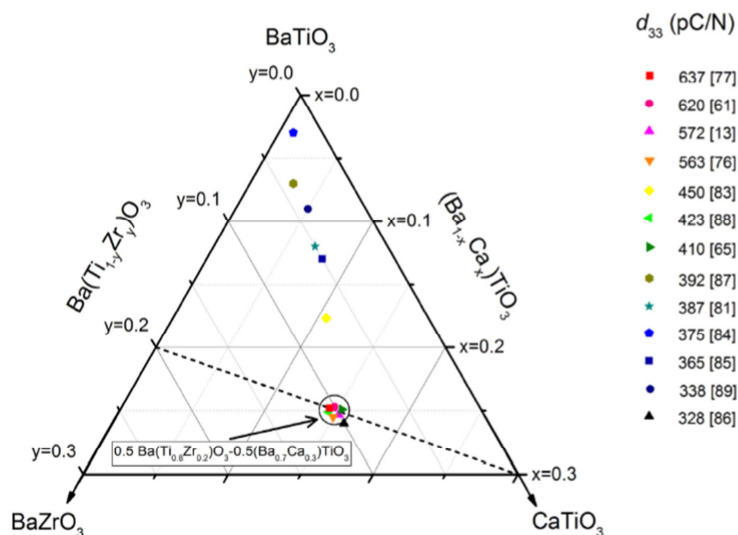


Figure 1 : Diagramme ternaire $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3\text{-CaTiO}_3$ [2]

Références

- [1] Liu, W. & Ren, X. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. *Physical Review Letters* 103, (2009).
- [2] Villafuerte-Castrejón, M. et al. Towards Lead-Free Piezoceramics: Facing a Synthesis Challenge. *Materials* 9, 21 (2016).

Recherche soutenue financièrement par le ministère de la défense – Direction Générale de l'Armement.

Colloque PMF2017, 3-5 mai 2017, Toulouse

Study of the Electrical Properties of ZnO Ceramics Densified by Spark Plasma Sintering

^{1,2}Precious M. Radingoana, ¹Sophie Guillemet-Fritsch, ²Rotimi Sadiku,
³Peter A. Olubambi, ¹Claude Estournès

1. Université de Toulouse, CIRIMAT, CNRS INPT UPS, Université Paul-Sabatier,
Toulouse, France

2. Tshwane University of Technology, Department of Chemical, Metallurgical and Materials Engineering, Pretoria,
South Africa

3. University of Johannesburg, School of Mining, Metallurgy and Chemical Engineering,
Johannesburg, South Africa

Author Email: radingoana@chimie.ups-tlse.fr

Abstract

Pure commercial Zinc Oxide (ZnO) powder has been densified using spark plasma sintering technique. Sintering temperature (400 -700°C) was varied and constant axial pressure of 250 MPa was used. Dense pellets of >99% were achieved when sintering above 600°C. Electrical properties of as-sintered and annealed pellets were studied. Preliminary results have indicated that the as-sintered pellets were conductive with resistivity of about 2.5 $\Omega\cdot\text{cm}$ and seebeck coefficient of -250 $\mu\text{V/K}$ at room temperature. This is due to the reducing conditions of SPS sintering (Oxygen vacancies created). Annealing the sample drastically changed the resistivity and seebeck coefficient to 0.3 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ and -600 $\mu\text{V/K}$, respectively. The results show that Spark plasma sintered ZnO can make a good thermoelectric material by carefully tuning the annealing process and adding dopants.

Keywords: Spark Plasma Sintering, Zinc Oxide, Thermoelectricity, Electrical properties

Mise en forme de zircone yttrée par fabrication additive directe

Loïc Ferrage^{1,2}, Pascal Lenormand¹, Ghislaine Bertrand²

¹Université de Toulouse, CIRIMAT, CNRS-INPT-UPS, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, ferrage@chimie.ups-tlse.fr

²Université de Toulouse, CIRIMAT, CNRS-INPT-UPS, INPT-ENSIACET, 4 allée Emile Monso, 31030 Toulouse

Le développement d'un nouveau procédé de mise en forme des céramiques, et notamment de la zircone yttrée (YSZ), est particulièrement intéressant étant donné leurs propriétés intrinsèques contraignantes (pour YSZ un point de fusion au-delà de 2700 °C, une faible résistance aux chocs thermiques, etc.) et les nombreux usages de ces matériaux (dans le domaine biomédical, de l'énergie, etc.).

Le frittage sélectif par laser est un procédé de fabrication additive permettant de mettre en forme un objet, couche par couche, grâce au traitement laser d'une poudre. C'est un procédé intéressant pour la mise en forme de matériaux céramiques puisqu'il permet l'utilisation d'une quantité minimale de matière première ainsi que la réalisation de géométries complexes sans l'aide d'un moule et sans usinage.

Les machines de frittage sélectif par laser commercialement disponibles à ce jour comportent généralement un laser fibré (ou laser Nd :YAG de longueur d'onde $\lambda=1.065 \mu\text{m}$) de puissance variable, bien adapté à la fabrication de pièces métalliques. Les poudres de céramiques oxydes, quant à elles, n'absorbent pas à cette longueur d'onde et ne se consolident donc pas sous l'effet du laser.

Les travaux présentés ici ont permis de montrer que l'ajout d'un promoteur d'absorption, même en très faible quantité, change radicalement les propriétés optiques d'une poudre de zircone yttrée qui devient absorbante pour la longueur d'onde d'un laser fibré. Ce travail sur la composition chimique de la poudre couplé à un travail d'optimisation des paramètres opératoires du procédé (puissance du laser, vitesse de balayage, épaisseur des couches compaction du lit de poudre, etc.) a permis de fabriquer avec succès des objets de géométrie simple en zircone yttrée. Aucun ajout d'un autre matériau jouant le rôle de liant n'a été nécessaire, aucun post-traitement thermique n'est donc requis.

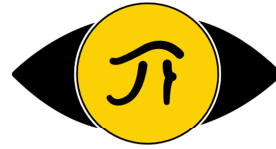
Le matériau solide obtenu présente la même composition chimique que la poudre d'YSZ de départ ainsi qu'une valeur de dureté comparable à celle du même matériau mis en forme de manière traditionnelle.

Le Défautscope Atomique, un nouvel outil de caractérisation non-destructif et polyvalent des lacunes et des porosités.



Jean-Michel Rey

POSITHÔT



POSITHÔT

La Manufacture d'Antimatière

La spectrométrie d'annihilation de positons (l'anti-particule de l'électron) ou SAP, méthode de contrôle non destructif, permet grâce à sa résolution de mesurer la densité de défauts ponctuels et d'amas de défauts dans les matériaux. Cette technologie, basée sur l'utilisation d'un générateur de positons transportable, peut quantifier la porosité des matériaux et la densité de lacunes dans les semi-conducteurs, sans affecter la structure des matériaux analysés. A partir d'une technologie non radioactive de production de positons développée au CEA-Irfu, POSITHÔT développe les applications industrielles de ces techniques d'analyse. L'utilisation du «défautscope atomique» permet de déterminer la densité des défauts allant de 0,1 nm à 30 nm [1], soit des manques d'atomes entre 1 atome et 10^6 atomes.

Deux types d'analyses sont possibles :

L'analyse en temps de vie : Le principe consiste à l'appairage d'un positron avec un électron présent dans le défaut pour former le positroniums (Ps). Le temps de vie de ce Ps augmente avec la taille des pores et permet d'évaluer leurs tailles. Des études, sur les zéolites [2] et les silices poreuses [3] ont montré la possibilité d'étudier l'homogénéité et l'organisation des films. Cette technique est intéressante pour l'étude des membranes, d'adsorbants, de catalyseurs, ou la porosité des matériaux est un facteur clé.

L'analyse en énergie : L'analyse est alors réalisée à partir du spectre Doppler de l'annihilation des positons. L'énergie du rayonnement d'annihilation varie avec le type d'électron capturé, électron de cœur ou de périphérie. Ce type d'analyse est particulièrement adapté pour les semi-conducteurs pour lesquels un traitement thermique ou l'ajout d'un dopant génère une modification de la distribution des charges liées aux défauts. Par exemple, pour le diamant, l'analyse a permis de quantifier les centres NV [4] ou encore de mettre en évidence la présence de dopant comme le bore [5].

Le défautscope atomique réalisé par le CEA-Irfu et POSITHÔT combine les deux types d'analyses, et permet d'obtenir des informations cruciales sur les matériaux qu'il peut être impossible d'obtenir par d'autres méthodes. Jean-Michel Rey présentera cette technique ainsi que les différentes mesures réalisables.

[1] D. W. Gidley et al., Annu. Rev. Mater. Es., 2006, 36, 49

[2] A. Zubiaga et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 9211

[3] L. Liskay et al., New J. of Phys., 2012, 14, 065009

[4] J. Botsoa et al., Phys. Rev. B, 2011, 84, 125209

[5] S. Dannefaer et al., Phys. Rev. B, 1996, 53, 1979

SESSION PRESENTATIONS ORALES

Mécanismes de frittage flash : caractérisations microstructurales et modélisations par éléments finis à l'échelle microscopique

Jean-Philippe Monchoux¹, Christophe Collard¹, Lise Durand¹, Zofia Trzaska¹, Alain Couret¹
1.CEMES-CNRS UPR 8011, Toulouse, monchoux@cemes.fr

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence des pulses de courant du SPS sur les mécanismes de frittage à l'échelle microscopique d'une poudre de TiAl. Nous avons particulièrement caractérisé la zone des jonctions entre particules de poudre, où le courant électrique est le plus intense par effet d'étranglement. Pour cela, une méthodologie délicate d'extraction de lames minces de microscopie électronique en transmission (MET) par faisceau d'ions focalisé (FIB) dans des matériaux poreux en cours de densification, a été développée (Fig. 1a-b), ce qui a permis de caractériser très finement les mécanismes microscopiques de plasticité mis en jeu en présence du courant. Ainsi, de très fortes densités de défauts (dislocation, mâcles, sous-joints) ont été mises en évidence. C'est, à notre connaissance, la première fois que des mécanismes de plasticité sous fort courant électrique sont aussi finement caractérisés, ce qui a permis une avancée importante dans la compréhension des mécanismes microscopiques mis en jeu dans le SPS. Par ailleurs, une modélisation par éléments finis a montré une intensification d'un facteur 100 de la densité de courant dans les jonctions. L'influence de ces très forts courants locaux, notamment en termes de production locale de chaleur par effet Joule, a été examinée. Ces modélisations ont été comparées à des observations de transformations de phases locales effectuées par MEB.

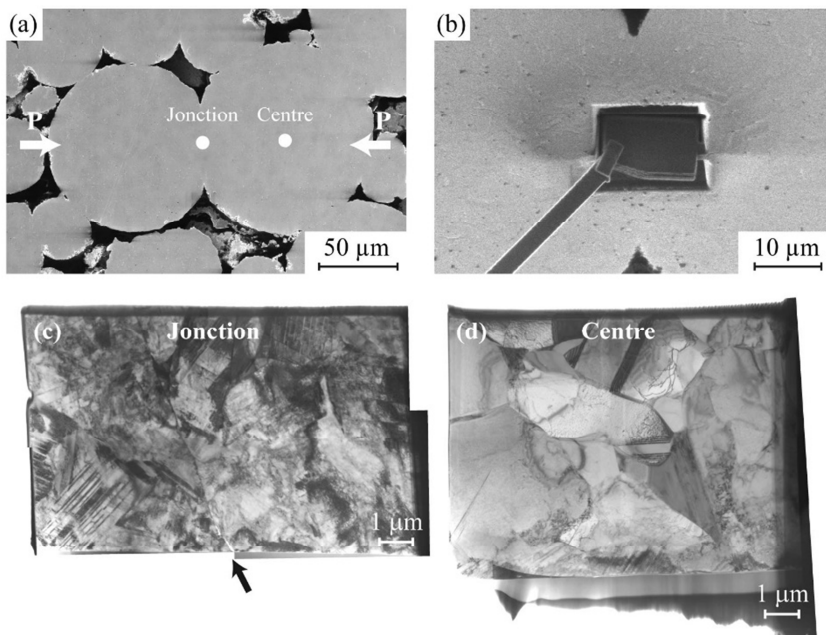


Fig. 1. (a) Jonction entre deux particules de TiAl (densification par SPS interrompue à 900°C). (b) Extraction d'une lame de MET par FIB. (c-d) Images par MET de lames FIB d'une jonction (repérée par une flèche sur la Fig. 1c) et d'un centre. Noter la forte concentration de défauts (dislocations, mâcles) dans la jonction, et leur absence au centre.

Etude de la décomposition d'oxalates de bismuth et des propriétés thermiques des nanoparticules métalliques formées

Pierre Roumanille^{1,2}, Valérie Baco-Carles², Hoa Le Trong¹, Philippe Tailhades²

¹ IRT Saint Exupéry, Toulouse

² Institut Carnot Chimie Balard Cirimat, Toulouse

roumanille@chimie.ups-tlse.fr

En raison de préoccupations environnementales et sanitaires, l'industrie électronique est contrainte par les nouvelles législations de limiter son utilisation du plomb. Les matériaux (à base d'étain, argent, cuivre, bismuth...) pour l'assemblage de composants électroniques font l'objet de nombreux développements pour être conformes aux exigences réglementaires et techniques. De précédents travaux ont montré le potentiel des oxalates de métaux comme précurseurs de matériaux métalliques d'assemblage à basse température pour l'électronique[1], [2], en s'appuyant sur le fait que les températures de fusion et de frittage de nanomatériaux diminuent avec la taille des particules[3], [4]. La décomposition thermique sous atmosphère contrôlée des oxalates de métaux mène à la création de nanoparticules métalliques dont la réactivité accrue par rapport à celle de particules de taille micronique permet d'envisager des procédés d'assemblage à basse température.

Dans le cadre du développement d'une méthode d'assemblage sans plomb de composants sur circuit imprimé, les propriétés de l'oxalate de bismuth et celles du produit métallique issu de sa décomposition ont été étudiées. Le contrôle des paramètres de précipitation chimique en solution permet d'obtenir différentes variétés d'oxalate de bismuth[5]. Le comportement en température de deux oxalates, $\text{Bi}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$, a été étudié par Analyses Thermiques (ATG/ATD) couplées à la Spectrométrie de Masse, par Diffraction des Rayons X en température et par Microscopie Electronique à Balayage. Dans des atmosphères pauvres en oxygène, la décomposition des oxalates de bismuth passe par du bismuth métallique dans un état nanométrique. La coalescence et le frittage des particules de bismuth sont dépendants du taux d'oxygène résiduel présent dans l'atmosphère du traitement thermique, qui induit une oxydation partielle du bismuth métallique en Bi_2O_3 . Un effet de taille des particules métalliques obtenues par décomposition thermique de l'oxalate $\text{Bi}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{OH}$ est observé sur leur température de fusion. Le bismuth se révèle être fondu dès le début de la décomposition (autour de 240°C) alors que le point de fusion T_f du bismuth massif est de 271°C . Les analyses thermiques montrent que la taille des nanoparticules métalliques augmente lorsqu'on les chauffe au-delà de T_f et que leur croissance est ralentie par une oxydation partielle de leur surface.

[1] K. Kiryukhina *et al.*, "Silver oxalate-based solders: New materials for high thermal conductivity microjoining," *Scr. Mater.*, vol. 68, no. 8, pp. 623–626, 2013.

[2] K. Kiryukhina *et al.*, "Silver oxalate: towards a new solder material for highly dissipative electronic assemblies," *Int. Symp. Microelectron.*, vol. 2013, no. 1, pp. 000836–000841, 2013.

[3] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile, and W. A. Jesser, "Small particle melting of pure metals," *Thin Solid Films*, vol. 144, no. 2, pp. 297–308, Nov. 1986.

[4] E. A. Olson, M. Y. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang, and L. H. Allen, "Size-dependent melting of Bi nanoparticles," *J. Appl. Phys.*, vol. 97, no. 3, p. 34304, Feb. 2005.

[5] L. Tortet, O. Monnereau, P. conflant, and G. Vacquier, "Synthesis and characterization of new hydrated bismuth (III) oxalates," *Ann. Chim. Sci. Matér.*, vol. 32, no. 1, pp. 69–80, Feb. 2007.

Nanoparticules ZnFe_2O_4 par pyrolyse laser : application aux batteries Li-ion

Samantha Bourrioux (samantha.bourrioux@cea.fr)¹; Luyuan Paul Wang²; Yann Leconte¹; Zhichuan J. Xu²; Madhavi Srinivasan²; Alain Pasturel³

¹CEA, IRAMIS, NIMBE, CNRS UMR 3685, F- 91191, GIF-SUR-YVETTE, FRANCE

²School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, SINGAPORE

³SIMAP, UMR CNRS 5266, Grenoble INP, BP 75, 38402 SAINT-MARTIN D'HERES, France

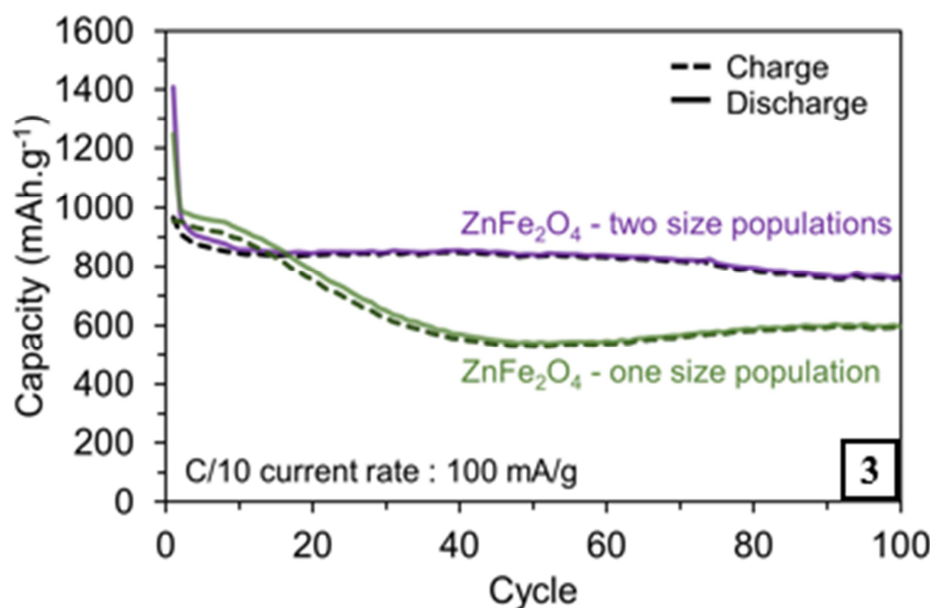
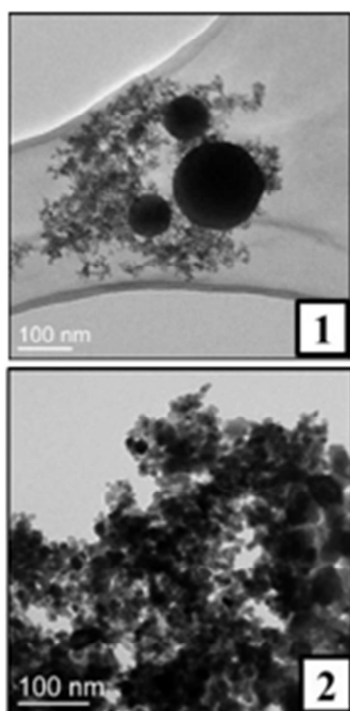
Le développement récent de l'électronique portable, des véhicules électriques et des énergies renouvelables fait de la recherche sur le stockage d'énergie un sujet majeur pour les années à venir. En effet, les batteries Li-ion actuelles pâtissent, entre autre, d'une faible autonomie liée à la faible capacité spécifique du graphite (372 mAh/g) employé à l'anode.

Les oxydes de métaux de transition de structure spinelle (AB_2O_4 – avec A et B métaux de transition) semblent être une alternative prometteuse en raison de leur capacité théorique élevée. Parmi eux, ZnFe_2O_4 est un matériau intéressant en raison de sa capacité théorique relativement élevée (1001 mAh/g). De plus, c'est un matériau peu cher, abondant et non toxique. La nanostructuration de ces composés paraît néanmoins nécessaire afin d'améliorer la stabilité mécanique des électrodes au cours des cyclages et la cinétique des ions lithium lors du processus de stockage.

Les nanoparticules de ZnFe_2O_4 présentées dans ce travail ont été obtenues par pyrolyse laser. Ce procédé de synthèse en phase gazeuse utilise un laser CO_2 permettant de décomposer thermiquement des précurseurs pour former les nanoparticules avec des temps de croissance particulièrement brefs. Dans le cas présent, deux solutions de précurseurs ont été utilisées : une solution de nitrates de fer et de zinc et une solution de chlorures de fer et de zinc en proportions stœchiométriques. L'éthylène a été choisi comme absorbant du laser CO_2 pour permettre la décomposition des précurseurs.

La diffraction des rayons X a permis d'identifier la phase obtenue comme étant ZnFe_2O_4 pour les deux poudres. Les images MET ont permis de mettre en évidence une différence de morphologie entre les deux types d'échantillons : la poudre synthétisée à partir des nitrates présente une double population de taille (fig.1) tandis que la poudre issue des chlorures présente une morphologie plus classique constituée uniquement de nanoparticules de quelques dizaines de nm (fig.2).

Des électrodes composées à 70% de ZnFe_2O_4 , 9% de noir de carbone, 9% de VGCF et 12% de carboxyméthylcellulose (CMC) ont été réalisées afin d'étudier les performances électrochimiques de l'oxyde ZnFe_2O_4 face à du lithium métallique. Des cyclages galvanostatiques ont été réalisés entre 0,01V et 3,0V à C/10 (10h par charge/10h par décharge, courant imposé : 100 mA/g). Ces mesures électrochimiques ont permis de constater que la poudre avec une double population de taille semble plus performante en cyclage (capacité autour de 800 mAh/g) que la poudre constituée uniquement de petites nanoparticules (capacité autour de 600 mAh/g) (fig.3). Des analyses post mortem des électrodes sont en cours afin d'expliquer cette différence de comportement.



Towards effective heat-sink devices: Interphase creation in Cu/C composite using an innovative solid-liquid co-existent process

Clio Azina^{1,2}, Jean-Luc Battaglia³, Alain Sommier³, Bruno Mortaigne⁴, Yongfeng Lu², Jean-François Silvain^{1,2}

¹ Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux ICMCB – CNRS, Bordeaux

clio.azina@icmcb.cnrs.fr ; jean-francois.silvain@icmcb.cnrs.fr

² Department of Electrical and Computer Engineering, University of Nebraska-Lincoln (USA)
ylu2@unl.edu

³ Laboratory I2M, UMR 5295, Université de Bordeaux, Bordeaux

a.sommier@i2m.u-bordeaux1.fr ; jl.battaglia@i2m.u-bordeaux1.fr

⁴ DGA/DS/Mission pour la Recherche et l'Innovation Scientifique, Bagneux
bruno.mortaigne@intradef.gouv.fr

High thermal conductivities and low thermal expansion coefficients (CTE) are required for heat-sink materials as they promote rapid heat dissipation and allow thermo-mechanical strains upon thermal cycling. Currently Cu or Al heat sinks are being used. However, they are not suitable due to the large CTE mismatch with the ceramic and silicon parts of components.

To overcome this issue, we propose to replace the Cu and Al heat sinks by metal matrix composites (MMCs), more particularly Cu matrix composites reinforced with carbon. The proper transfer of properties in MMCs is often compromised by the absence of effective interfaces, especially in non-reactive systems such as Cu/C. However, for a thermally efficient assembly, the interface should allow proper transfer of thermo-mechanical loads between the materials, which is only possible in the presence of chemical bonding.

The synthesis of composite materials by alloying the matrix with carbide forming elements has been investigated using a well-known process used for Al-based composites. The solid-liquid coexistent process allows the creation of a liquid phase which enhances the reactivity between the carbide forming element and the carbon reinforcement.

Ti-alloyed Cu powders were introduced in the Cu/C mixture and sintered under mechanical load. Fully dense materials were obtained. The creation of regular and homogeneous TiC interphases has been observed (**Figure 1**). Chemical analyses have shown that all Ti has reacted with carbon. Thermal properties have been enhanced with respect to the Cu/C composites with no interphase. Scanning thermal microscopy (SThM) measurements have shown the continuous transfer of heat through the interface, without resistance at the Cu/TiC and TiC/C interfaces, which indicates the presence of covalent bonds at each interface.

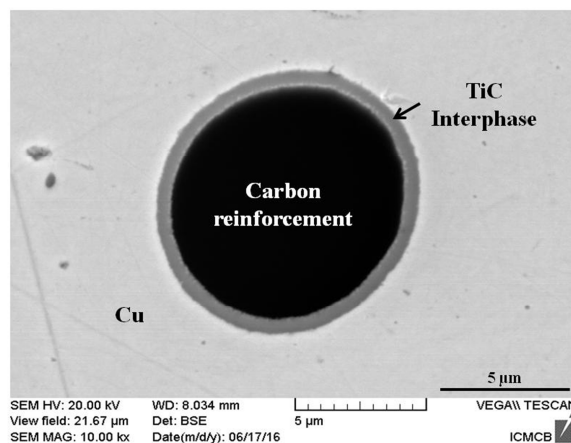


Figure 1: SEM micrograph of a carbon fiber coated with a TiC interphase within a Cu matrix

A study of recyclability AlSi12 powder used in Selective Laser Melting

TISSOT Nicolas¹, GAILLIARD Gilles¹, DELLÉA Olivier¹, BERTRAND Philippe², DESRAYAUD Christophe³, AIXALA Luc¹

1. LITEN CEA-TECH, Grenoble, nicolas.tissot@cea.fr

2. ÉNISE, Saint-Étienne

3. École des Mines de Saint-Étienne, Saint-Étienne

Additive manufacturing processes offer a novel strategy for industrials to develop new parts with optimize shape, structure and properties. Many industrial fields are interested by 3D printing such as aerospace, medical and automotive. Selective laser melting (SLM) process is based on the local melting of a metallic powder bed by an IR laser that allows the fabrication of functional three-dimensional parts. One of the main advantage of this process is the possibility to recycle and reuse in theory entirely the non-consumed powder. However, physical changes of the powder — stoichiometry, size distribution, density, optical properties, etc. — after several recycling are for the moment not well known, quantified and controlled. Therefore, industrials cannot exploit really the potential benefit of the technology, resulting a higher cost of raw material and time.

Some studies report results on powder aging in SLM and EBM (Electron Beam Melting) of several materials: TA6V, Inconel 718 or stainless and cobalt-chrome alloy. Conclusions of these studies are divided between no significant evolution and minor evolution of size distribution, shape factor, chemical composition or mechanical properties. All of the studies conclude that is necessary to carry out further investigation to validate the methodology.

The aim of this work is to evaluate and characterize the quality evolution of an aluminum powder after a decade of reuse. After each printing cycle of height cubes, three samples of powder are collected: one just before printing, one on the melting plate and the last around the plate. All the samples are characterized in terms of optic spectrometry, size distribution (by laser and optical microscopy), density (powder and cubes) and chemical analysis (O, C, N and H). The raw material used for this work is an AlSi12 alloy known for his good weldability and usually used in SLM process. The experiments are carried by using an industrial 3D Systems ProX200 equipment.

After nine cycles of reuse, main results are a low modification of the size distribution of the powder but particles are less spherical, the optical absorption of the powder is constant (70%) and the bulk density is relatively constant with a mean around 99%.

From these results, we can conclude that the powder can be reuse at least nine times without an important modification of the powder and parts.

Modélisation de la compaction isostatique à chaud d'un acier 316L

Yacine Kchaou¹, Jean-Philippe Chateau-Cornu¹, Ludivine Minier², Maria-Rosa Ardigo-Besnard¹, Frédéric Bernard¹

1. Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS – Université de Bourgogne, BP 47870, Dijon Cedex, France

2. Welience, 64 A rue Sully, CS 77124, 21071 Dijon Cedex

yacine.kchaou@u-bourgogne.fr

La compaction isostatique à chaud (CIC) est un procédé d'élaboration et de mise en forme qui consiste à consolider une poudre placée dans un conteneur en appliquant une forte pression à l'aide d'un gaz à haute température (jusqu'à 2000°C/2000 bar avec la machine QIH 15L de l'ICB). Dans le but de comprendre les différents phénomènes métallurgiques et mécaniques mis en jeu au cours de la densification, des essais expérimentaux et numériques ont été menés sur un acier 316L. La poudre utilisée a été élaborée par atomisation gazeuse et se présente sous forme de particules sphériques. Des premiers essais de compaction ont été réalisés par frittage flash afin de déterminer les paramètres de frittage. Les essais CIC ont été réalisés sur un conteneur cylindrique en 304L, sous une pression de 1200 bar et une température de 1200°C, avec un pallier de 4h. Des mesures de densité des différentes parties de la pièce compactée ont été réalisées en utilisant la méthode de la poussée d'Archimède. La microstructure du matériau fritté a été caractérisée aux microscopes optique et électronique à balayage en vue d'établir le lien avec les propriétés mécaniques finales de la pièce. En parallèle, des simulations numériques sont développées sur ABAQUS, basées sur une implémentation de la loi viscoplastique d'Abouaf utilisant la subroutine *Creep*. L'objectif de la modélisation numérique est, dans un premier temps, de pouvoir prédire la densité finale de la pièce en tout point, ainsi que les déformations et la forme finale de la pièce et, dans un deuxième temps, de pouvoir accéder aux champs de température et de contrainte susceptibles d'influer sur les microstructures obtenues. Les premiers résultats de simulation obtenus sont en adéquation avec les observations expérimentales.

Intégration d'un traitement thermique in situ au cycle de frittage SPS pour l'optimisation des propriétés mécaniques de l'alliage de magnésium AZ91

Mathieu Mondet^{1,2,3}, Elodie Barraud¹, Sébastien Lemmonier¹, Nathalie Allain^{2,3}, **Thierry Grosdidier^{2,3}**,

1. Institut franco-allemand de recherches de Saint-Louis (ISL), Saint-Louis, www.isl.eu
2. Laboratoire d'Etude des Microstructures et de Mécanique des Matériaux (LEM3), Metz, www.lem3.fr
3. LABoratory of Excellence Design of Alloy Metals for low-mAss Structure (Labex DAMAS), Metz, www.labex-damas.com

Thierry Grosdidier, thierry.grosdidier@univ-lorraine.fr

La réduction des coûts énergétiques dans le secteur des transports combinée à des considérations environnementales a suscité un élan des travaux de recherches sur l'allègement de structures. Dans ce contexte, les alliages de magnésium, combinant bonne résistance mécanique spécifique et légèreté, présentent un fort intérêt. Parmi ces alliages, l'AZ91 est actuellement l'un des plus appréciés de par son coût modéré et sa résistance mécanique améliorée via un durcissement structural par précipitation de $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$.

La métallurgie des poudres apparaît être une bonne alternative aux procédés usuels de fonderie en conduisant à des microstructures moins ségréguées et plus fines. Parmi les procédés de frittage, le Spark Plasma Sintering (SPS) se distingue des autres par sa faculté à établir des cycles thermiques courts, préservant ainsi une microstructure fine en limitant la croissance des grains et des précipités.

Une étude précédente [1] a démontré le potentiel du procédé SPS à contrôler la microstructure de l'alliage AZ91 via l'ajustement de la température de frittage, aboutissant à l'obtention de fines tailles de grains avec une teneur variable en petits précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$, en accord avec les prédictions thermodynamiques du diagramme de phase Al-Mg. Le travail ci-présent [2] vise à approfondir le contrôle microstructural de l'alliage AZ91, en intégrant au cycle SPS un traitement de précipitation in situ à la suite de l'étape de frittage. Le but est d'exploiter pleinement le durcissement structural de l'AZ91, via l'obtention d'une microstructure combinant une fine taille de grains et une teneur élevée en petits précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$. La taille de grains et la fraction de précipités $\text{Al}_{12}\text{Mg}_{17}$ ont été déterminées expérimentalement et reliées aux propriétés mécaniques évaluées au moyen d'essais de dureté et de compression. Ainsi, en comparaison d'un AZ91 produit par fonderie et vieilli T6, une augmentation de la dureté (+16%) et un accroissement de la limite d'élasticité en compression (+59%) ont été enregistrés pour des conditions de frittage optimisées avec précipitation in situ.

[1] M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, J. Guyon, N. Allain et T. Grosdidier, *Microstructure and mechanical properties of AZ91 magnesium alloy developed by Spark Plasma Sintering*, Acta Materialia, 119, 2016, pp. 55-67.

[2] M. Mondet, E. Barraud, S. Lemonnier, N. Allain et T. Grosdidier, *Optimisation of the mechanical properties of a Spark Plasma Sintered (SPS) magnesium alloy through a post-sintering in situ precipitation treatment*, Journal of Alloys and Compounds, 698, 2017 pp. 259-266.

Développement d'un molybdène dense à composition chimique et microstructure contrôlées par SPS.

Sylvain LORAND^a, Foad NAIMI^a, Frédéric DEMOISSON^a, Hervé COUQUE^b, Frédéric BERNARD^a

a. Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR6303 CNRS-Université de Bourgogne-Franche-Comté, BP 47870, 21078 Dijon Cedex, France

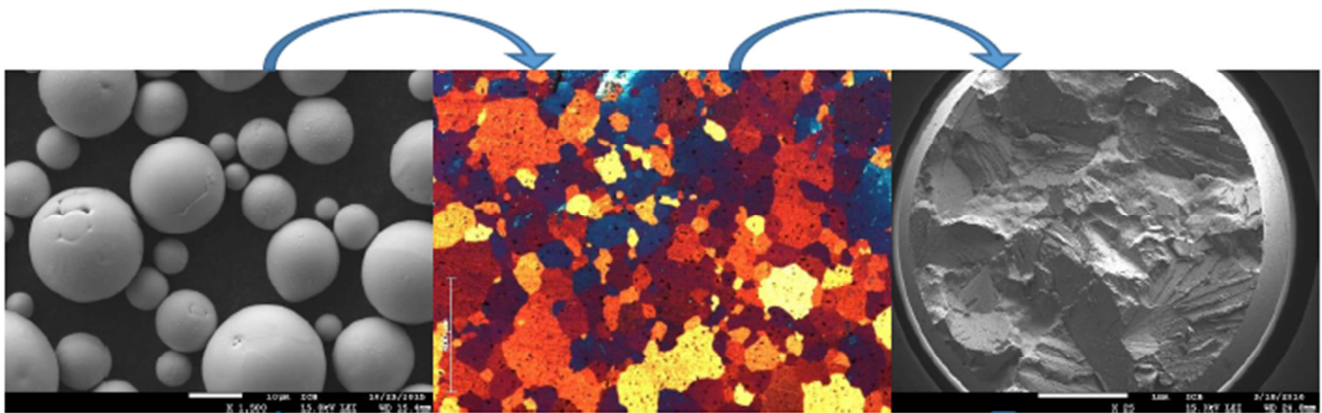
Sylvain.lorand@u-bourgogne.fr

b. Nexter Munitions, 7 route de Guerry - 18023 Bourges Cedex – France

Le molybdène, en raison de ses propriétés physiques, chimiques et mécaniques, est un matériau couramment utilisé dans l'industrie, que ce soit dans l'automobile, la microélectronique, l'aéronautique ou la défense. Sa structure cristalline cubique centrée en fait un matériau dont la température de transition ductile-fragile (DBTT) est sensible à la méthode de mise en forme, à la pureté de la pièce ainsi qu'à la microstructure. Les massifs de molybdène sont actuellement habituellement mis en oeuvre par métallurgie des poudres mais, toutefois, la préparation de matériaux denses, malgré le développement de nouvelles techniques de frittage, reste difficile à réaliser. L'objectif de ce travail est de produire des pièces industrielles en molybdène à composition chimique et à microstructure contrôlées en vue d'atteindre les propriétés mécaniques améliorées.

L'étude porte, dans un premier temps, sur l'impact de la pureté et de la microstructure des poudres de molybdène puis, sur la maîtrise de l'étape de frittage de ces poudres par frittage flash (Spark Plasma Sintering, SPS). L'influence de la diffusion du carbone et de son interaction avec l'oxygène sur la densité (i.e. l'étape de densification) et sur la microstructure (i.e. l'étape de croissance du grain) pendant le frittage a été étudiée.

La formation de carbure est habituellement attendue pour des températures de frittage supérieures à 1500°C, température conduisant à une croissance exagérée des grains (e.g. plus de 10 fois la taille de grain initiale après un frittage à 1900°C pendant 10 minutes). La ductilité du molybdène est également affectée par la ségrégation de ces carbures de molybdène aux joints de grains (i.e. rupture fragile intergranulaire). Par conséquent, pour réduire la température de frittage au-dessous de 1500 °C, différentes solutions ont été étudiées, par exemple en partant de granulométrie fine, en effectuant une activation mécanique des poudres et en contrôlant la pureté. Ces solutions ont été évaluées à l'aide d'essais de traction afin d'établir une corrélation entre la microstructure et les propriétés mécaniques.



Compréhension des différents mécanismes impliqués (de la poudre au massif) en vue d'en contrôler les étapes.

Influence de la vitesse de broyage et du diamètre de billes sur la microstructure d'un alliage WC-10%pds de cobalt dopé avec 1%pds de Cr₃C₂

Victor I. Stanciu, V. Vitry, Fabienne Delaunois
Université de Mons, Mons, Belgique, victorioan.stanciu@umons.ac.be

La plupart du temps, dans les études traitant des propriétés des alliages WC-Co, les poudres sont mélangées dans un broyeur à billes sans pour autant que l'influence de cette opération sur les propriétés des poudres soit quantifiée. Pour étudier l'effet de l'opération d'homogénéisation sur les caractéristiques de deux composants, nous avons préparé un mélange de carbure de tungstène et de 10% en poids de liant. Nous avons utilisé comme liant du cobalt dopé préalablement avec 10% en poids de carbure de chrome, ce dernier jouant le rôle d'inhibiteur de croissance des grains lors du frittage.

La poudre de carbure de tungstène utilisée présente une taille de particules jusqu'à 2 µm et une taille des cristallites de 377 nm. La poudre de cobalt a une taille moyenne (D50) d'environ 20µm et une taille de cristallites de 39 nm.

Les poudres ont été chargées dans un broyeur planétaire dans un rapport bille : poudres de 4 :1. Des billes en carbure de tungstène (WC-6Co) de 10 et 12 mm de diamètre ont été utilisées comme corps de broyage. Pour diminuer l'agglomération de la poudre, 10 ml d'éthanol ont été ajoutés. Le broyage a été effectué selon deux vitesses de rotation : 300 et 600 rpm, pour une durée de 6 heures.

Les poudres ont été investiguées par granulométrie laser pour déterminer la distribution granulométrique. La taille de cristallites a été déterminée par diffraction des rayons X, les données étant traitées avec le logiciel MAUDE.

Après broyage, la taille des cristallites de WC est descendue jusqu'à 177 nm pour la poudre broyée avec des billes de 12 mm de diamètre à une vitesse de rotation de 600 rpm.

Par la suite, pour vérifier l'homogénéité obtenue par broyage pour chaque poudre produite, des échantillons ont été fabriqués par pressage uni-axial dans un moule de 1 cm². La pression appliquée a été de 10 t/cm². Ensuite, les échantillons ont été frittés sous vide et sous atmosphère contrôlée à une température de 1400°C.

Après frittage, les échantillons ont subi la procédure métallographique classique : enrobage en résine, polissage et observation microscopique avant et après attaque avec le réactif Murakami.

Une première conclusion après les observations sans attaque métallographique est que les échantillons broyés à une vitesse de 300 rpm présentent une porosité plus importante que ceux broyés à 600 rpm.

De plus, en ce qui concerne la répartition des carbures dans la matrice de cobalt, on peut observer que pour les échantillons broyés à 600 rpm, la répartition est nettement plus homogène. Les zones de cobalt libre sont plus rares et de dimensions réduites.

L'effet de la taille des billes n'est pas très marqué, même si on observe une meilleure homogénéité pour les billes de 10 mm de diamètre, probablement due au nombre plus grand d'impacts générées.

Le présent travail montre les premiers essais de frittage réalisés sur des poudres préparées en laboratoire en vue d'optimiser le processus de frittage.

BIBLIOGRAPHIE

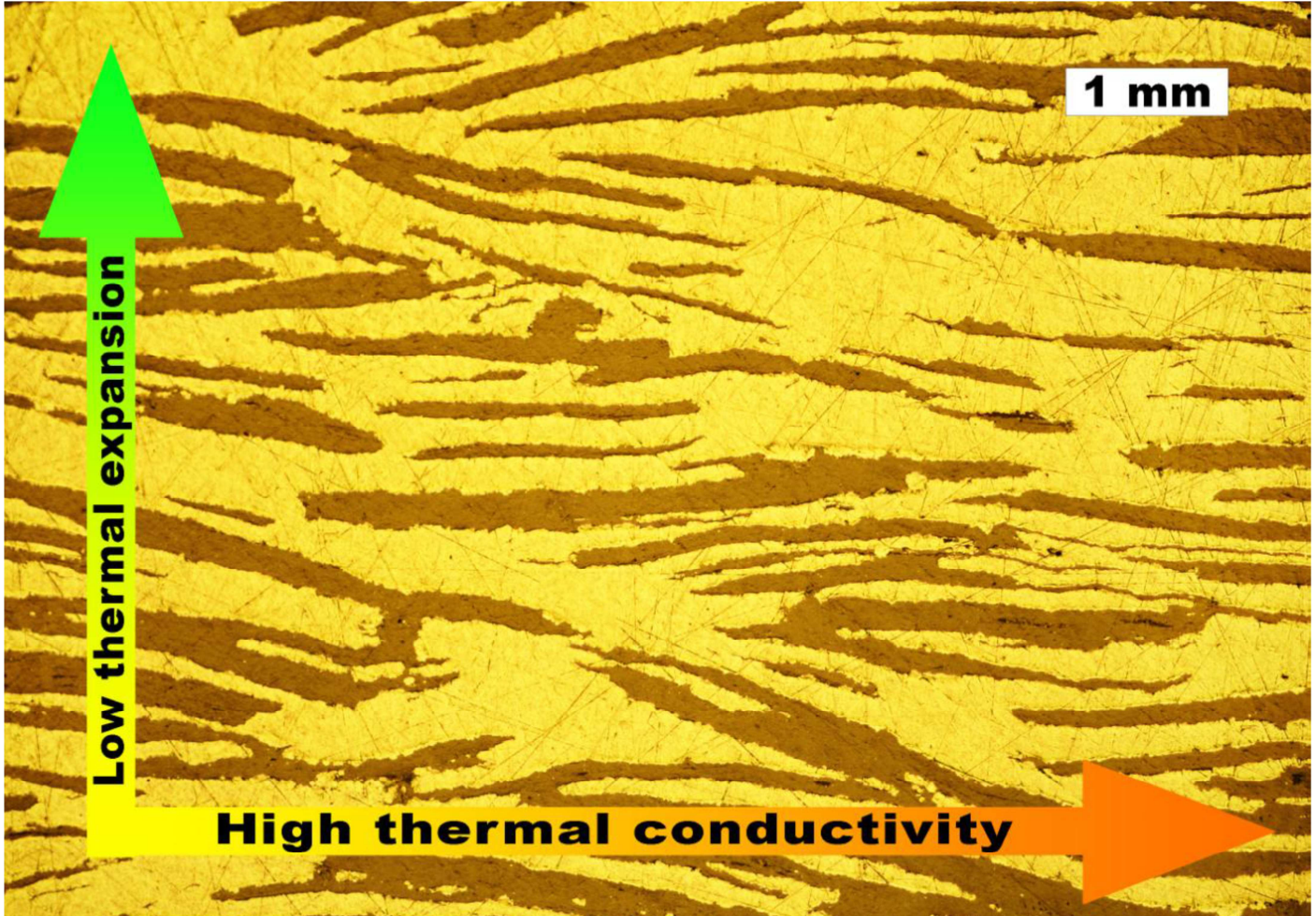
V.I. Stanciu, V. Vitry, F. Delaunois, Nanostructured mix of tungsten carbide with cobalt for wear parts, in World PM 2017 Congress Proceedings, 9-13.10.2016, Hamburg, Germany.

Sintered MMC with high thermal conductivity and low thermal expansion

Valerio Oddone¹, Stephanie Reich¹

Freie Universität Berlin, Berlin, Germany, valerio.oddone@gmail.com

High thermal conductivity and a tunable coefficient of thermal expansion are essential properties for heat management materials operating in a wide temperature range. We combine both properties in a composite with a low density metal matrix reinforced with graphitic materials (carbon fibres or graphite flakes). The thermal expansion coefficient of magnesium and aluminium alloys was tuned down to zero or negative values, while the specific thermal conductivity was over four times higher than in copper. The samples were produced by powder metallurgy and have a planar random distribution of the filler.



Optimisation microstructurale des composites Cu-Cr pour les applications de disjonction sous vide

Sophie Roure¹, Anthony Papillon¹, Mélissa Chosson¹

1.Schneider Electric Industries, Grenoble, sophie.roure@schneider-electric.com

Les pseudo-alliages Cu-Cr sont couramment utilisés en moyenne tension comme matériaux de contacts pour coupure électrique sous vide. L'élaboration de ces alliages par frittage phase solide Netshape permet en effet d'obtenir des matériaux à cout optimisé et performants pour les applications disjoncteurs, en alliant les propriétés de conduction du Cu avec les propriétés réfractaires et mécaniques du Cr. Cependant, les performances électriques de ces alliages frittés Cu-Cr dépendent fortement de plusieurs facteurs comme la teneur en impuretés, la densité finale ou la microstructure obtenue. Dans le cadre de ce procédé de mise en forme, cette étude a pour but de caractériser l'influence de différents paramètres liés aux poudres initiales sur les propriétés finales du matériau Cu-Cr fritté afin d'améliorer ses caractéristiques suivant la performance électrique recherchée. Dans un premier temps, l'influence du lot de poudre de cuivre sur la compressibilité et l'aptitude au frittage a été caractérisée et a mis en évidence l'importance de la maîtrise de la morphologie de la poudre dendritique initiale. Différentes morphologies et tailles de poudre de chrome ont ensuite été étudiées dans le but d'obtenir des microstructures plus fines et plus denses que le matériau Cu-Cr fritté standard. L'utilisation de poudres de chrome sphériques permet d'améliorer significativement la densité finale du matériau ainsi que sa dureté. Le frittage du composite est aussi facilité avec une poudre de chrome fine ($<10\mu\text{m}$) malgré une compressibilité plus faible et conduit à une microstructure plus proche des matériaux Cu-Cr obtenus par fusion. En conclusion de cette étude, les différentes microstructures sont évaluées en fonction des caractéristiques recherchées pour optimiser leur performance électrique lors de la coupure sous vide (faible résistance de contact, résistance à la soudure sous l'effet de l'arc, résistance mécanique ...).

Métacomposites Fe-Al₂O₃ préparés par SPS

Laura Severac, David Mesguich, Alicia Weibel, Philippe Demont, Claude Estournès, Christophe Laurent

Université de Toulouse, CIRIMAT, CNRS-INPT-UPS, Université Paul-Sabatier, 118 route de Narbonne,
F-31062 Toulouse cedex 9, France, severac@chimie.ups-tlse.fr

Les métacomposites métal-oxyde sont des métamatériaux dont les propriétés électromagnétiques originales, en particulier la possibilité d'avoir à la fois une permittivité électrique et une perméabilité magnétique négatives, ne dépendent pas d'une structure ordonnée mais directement de leur composition et de leur microstructure.

L'élaboration de ces matériaux, explorés depuis le début des années 2010, est actuellement essentiellement basée sur deux voies [1][2] : le broyage de poudres commerciales d'oxydes suivi d'une étape de consolidation par frittage naturel ou sous charge puis d'une étape de réduction sous H₂, et l'imprégnation de mousses céramiques par un sel métallique suivis d'un traitement thermique sous air puis sous H₂. Ces voies limitent le contrôle de la composition et microstructure des matériaux massifs obtenus et donc des propriétés électromagnétiques.

La méthode que nous proposons repose sur la synthèse par voie chimique de poudres d'oxydes mixtes suivie d'une réduction sous H₂, permettant de maîtriser la composition des poudres composites, la taille des particules de fer et l'homogénéité de leur dispersion puis sur leur consolidation par Spark Plasma Sintering (SPS), dont la rapidité permet de maîtriser la microstructure. A notre connaissance, l'élaboration de métacomposites par SPS n'a pas encore été reportée.

Nous discuterons de l'influence de la teneur en fer et des conditions de consolidation par SPS sur la microstructure et les propriétés électromagnétiques de métacomposites Fe-Al₂O₃.

- [1] Z. Shi, R. Fan, K. Yan, K. Sun, M. Zhang, C. Wang, X. Liu, and X. Zhang, "Preparation of Iron Networks Hosted in Porous Alumina with Tunable Negative Permittivity and Permeability," *Adv. Funct. Mater.*, 23, 4123–4132, 2013.
- [2] Z. Zhang, R. Fan, Z. Shi, S. Pan, K. Yan, K. Sun, J. Zhang, X. Liu, X. L. Wang, and S. X. Dou, "Tunable negative permittivity behavior and conductor–insulator transition in dual composites prepared by selective reduction reaction," *J. Mater. Chem. C*, 1, 79–85, 2013.

Un modèle explicite d'évolution des conductivités effectives, électrique et thermique, lors du frittage sous charge

Elodie Courtois, Philippe Rogeon, Henri Desplats, Patrick Carré, Vincent Keryvin, Alexandre Bonhomme

1. Univ. Bretagne Sud, FRE CNRS 3744, IRDL, F-56100 Lorient, elodie.courtois@univ-ubs.fr, philippe.rogeon@univ-ubs.fr, henri.desplats@univ-ubs.fr, patrick.carre@univ-ubs.fr, vincent.keryvin@univ-ubs.fr,
2. Schneider Electric Electropole 31 rue Pierre Mendes France, F-38050 Grenoble Cedex 9, alexandre.bonhomme@univ-ubs.fr

Schneider Electric Industries utilise des composites conducteurs comme matériau de contact dans ses dispositifs de coupure de courant. Un mélange de poudre, d'argent, d'oxydes ou de carbone utilisés comme renfort, est pré-compacté à froid. Les échantillons ainsi obtenus sont ensuite frittés et assemblés sur leur support en cuivre en une seule opération. Le frittage résistif sous charge permet de réaliser l'opération en quelques secondes. Compte tenu de l'application de ces matériaux de contact, il est indispensable de pouvoir bien contrôler la conductivité électrique du matériau à l'issue du frittage. De plus, afin d'ajuster les paramètres opératoires et d'optimiser les outillages grâce à la simulation numérique du frittage résistif sous charge, il est nécessaire de définir un modèle de frittage avec des lois de comportement décrivant l'évolution des propriétés thermique, électrique et mécanique. Les conductivités effectives électrique et thermique jouent un rôle majeur dans la génération et la répartition du champ thermique dans l'échantillon durant le frittage par effet Joule. Il est donc indispensable de modéliser l'évolution des conductivités lors du frittage résistif sous charge en tenant compte de toutes les réactions microstructurales les impactant.

Dans la majorité des modèles de la littérature [1-6], les conductivités électrique et thermique sont uniquement fonction de la densité relative pour indirectement rendre compte de l'accroissement des surfaces de contact entre particules qui a lieu lors de la densification en frittage naturel ou sous charge. Ces modèles supposent implicitement un contact parfait entre les particules. Nous avons montré que dans le cas des composites métalliques pré-compactés à température ambiante, les conductivités électrique et thermique évoluaient irréversiblement avec la température bien en dessous du seuil de densification [7]. Ceci s'explique par l'amélioration de la qualité des contacts inter-granulaires par diffusion qui transforme le milieu poreux pré-compacté à froid en un squelette cohésif. Ces résultats ont été confirmés par des essais de flexion trois points qui montrent que la contrainte à la rupture augmente avec la température maximale atteinte. Nos mesures ont aussi montré que la variation de conductivité effective dépendait de la densité relative initiale, donc de l'état de déformation du matériau. Les deux mécanismes, déformation et diffusion, à l'origine des variations de conductivités sont donc couplés.

Nous proposons ici un modèle explicite tenant compte de l'évolution des conductivités effectives avec la microstructure, par déformation et par diffusion, sous les effets de la charge et de la température. Dans le cas du frittage sous charge, on estime que l'évolution de densité relative n'est attribuable qu'à l'effet de la charge. Ce modèle décrit donc l'évolution des conductivités effectives avec la densité relative et la température. Il permet ainsi de modéliser l'évolution des conductivités pour différents chargements de la compaction à froid au frittage sous charge, au moyen de l'évolution de la densité relative et de la température. Il permet également de tenir compte de l'historique du matériau, état de déformation initiale et cycle thermique subi préalablement.

Références

- [1] J. M. Montes, F. G. Cuevas, J. Cintas, J. M. Gallardo, *J. Mater. Sci.*, 2016, vol. 51, pp 822-835.
- [2] G. Buonanno, A. Carotenuto, *Numer. Heat Transfer*, 2000, vol. 37, pp. 343–357.
- [3] C. Argento, D. Bouvard, *Int. J. Heat Mass Tran.*, 1996, vol. 39, pp. 1343–1350.
- [4] N. Atabaki, B.R. Baliga, *Heat Mass Transfer*, 2007, vol. 44, pp. 85–99.
- [5] J.C. Koh, A. Fortini, *Int. J. Heat Mass Tran.*, 1973, vol. 16, pp. 2013–2022.
- [6] M.I. Aivazov, I.A. Domashnev, Institute for New Chemical Problems, Academy of Sciences of the USSR. Translated from *Proshkovaya Metallurgiya*, 1968, vol. 8, pp. 51–4.
- [7] E. Brisson, P. Carre, H. Desplats, P. Rogeon, V. Keryvin, A. Bonhomme, *Metall. Mater. Trans. A*, 2016, vol.47, pp. 6304-6318.

Influence of microstructure and strengthening mechanisms of Al-based composites reinforced with ceramic nanoparticles

K.B. Nagumothu¹, M. Leparoux¹, **B. Lanfant¹**, K. Kallip²,

1. Empa, Swiss Federal Laboratories for Material Science and Technology, Laboratory for Advanced Materials Processing, Feuerwerkerstrasse 39, CH-3602 Thun, Switzerland, briac.lanfant@empa.ch

2. Tallinn University of Technology, Department of Materials Engineering, Ehitaajate tee 5, EE-19086 Tallinn, Estonia

Aluminium-based metal matrix composites (MMCs) reinforced with ceramic particles, owing to their excellent properties (light weight, high stiffness and strength, high thermal stability and superior wear resistance) are attractive for structural applications like for automotive, military and aerospace [1–2].

A more recent interest has been focused on the aluminium based MMCs reinforced by ceramic nanoparticles (<0.1 μm), as they show superior mechanical properties in comparison to the conventional metal matrix composites [3].

In this presentation we describe first the Induced Coupled Plasma (ICP) process as a versatile tool for the synthesis of several kinds of powders, from nanopowders to functionalized and spheroidized micro-powders.

Then, we present the production of Al-based composites reinforced with nanoparticles by using a simple powder metallurgy approach, and describe the effect of the obtained microstructures on their mechanical behaviours.

Elaboration of the MMCs consists in the dispersion of nanoparticles within the Al matrix powder using a high energy ball milling process followed by hot compaction. No additional annealing or processing step is performed.

The Al-based MMCs, produced using different kinds of nanopowders (SiC, Carbon Nanotube (CNT) or Al_2O_3) show outstanding mechanical properties.

Thus with only 1 vol% of nano-SiC, the hardness of the Al-based nanocomposite was increased more than two times when compared to its equivalent reinforced with SiC micropowder.

A drastic increase of hardness (x8) when compared to the initial unmilled Al matrix was achieved by a dual SiC/CNT mixture as reinforcement.

Finally, tensile properties like Yield Strength (YS) and Ultimate Tensile Strength (UTS) were also improved respectively from 132 MPa and 269 MPa to 274 MPa and 376 MPa by using only 0.4 vol% of nano Al_2O_3 powder in an AlMg5 matrix. The elongation behaviour, even though being reduced (from 22 to 10 %) was still significant and promising. Hardness was increased by 1.6 times to reach 144 HV.

References:

- [1] T.W.Clyne, P.J.Withers, An introduction to metal matrix composites, Cambridge; Cambridge University Press, 1993.
- [2] J.M. Torralba, C.E.DaCosta, F.Velasco, J. Mater. Process. Technol. 133(2003) 203–206.
- [3] Y.Yang, J.Lan, X.Li, Mater. Sci. Eng. A380 (2004) 378–383.

Etude de l'aptitude à la mise en forme et au frittage de poudres d'oxydes de lanthanides

Séverin Chaigne^{1,2} – Alexandre Maître¹ – Rémy Boulesteix¹ – Bénédicte Arab-Chapelet² – Thibaud Delahaye²

1. Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, UMR CNRS 7315, 12 rue Atlantis, 87068, Limoges, France, severin.chaigne@unilim.fr
2. Laboratoire de Conversion des Actinides et Radiolyse, CEA MARCOULE, 30207 Bagnols sur cèze, France, severin.chaigne@cea.fr

Ce travail s'inscrit dans le cadre des recherches menées sur le traitement-recyclage des combustibles nucléaires usés du futur. Des études ont montré que la récupération des actinides de ces combustibles, tels que l'uranium et le plutonium, grâce à un procédé de conversion oxalique peut être une voie appropriée pour l'élaboration de poudres d'oxydes d'actinides [1], [2]. Ceci dans le but de fabriquer de nouveaux combustibles nucléaires.

L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'aptitude à la mise en forme et au frittage de ces poudres céramiques. En particulier, il semble essentiel de trouver des corrélations entre la morphologie de la poudre, les caractéristiques des crus et le comportement au frittage. Ce travail préliminaire a été réalisé sur un simulant non radioactif des oxydes d'actinides [3] : l'oxyde de cérium (IV) CeO_2 puis sera transposé au dioxyde d'uranium UO_2 . Les premières expérimentations se sont focalisées sur le pressage uniaxial suivi par un frittage naturel sous air ou sous une atmosphère inerte hydrogénée.

Une poudre commerciale et une poudre synthétisée par précipitation oxalique de morphologie différente (taille de cristallites, état d'agglomération, etc) ont été utilisées. Elles ont montré des aptitudes à la mise en forme et au frittage distinctes. Premièrement, il apparaît que la densité à cru des pastilles obtenues par pressage dépend de la taille, de la morphologie et de l'état d'agglomération des particules élémentaires. Par exemple, l'agrégation des particules de CeO_2 résultant de la précipitation oxalique inhibe la capacité de compactage au cours du pressage. Deuxièmement, le phénomène de densification observé durant le frittage naturel sous air se produit entre 1000°C et 1400°C pour les deux poudres. Cette température reste faible par rapport au caractère réfractaire de la cérine et peut être attribuée à la forte réactivité des poudres de taille submicrométrique. Au-delà de cette température, le grossissement granulaire devient rapide et mène à des tailles de grains supérieures à 10 μm . Les nanoparticules agrégées obtenues par précipitation oxalique montrent un frittage différentiel. Cela est dû d'une part de la densification de la porosité intra-agglomérat à faible température ($T < 1000^\circ\text{C}$) et d'autre part de la porosité inter-agglomérat à plus haute température ($1000^\circ\text{C} < T < 1400^\circ\text{C}$). Afin d'éviter ce frittage différentiel, il serait pertinent d'améliorer les caractéristiques initiales de la poudre grâce à une étape de broyage et/ou de désagglomération. Il serait ainsi possible d'obtenir un cru avec des tailles de cristallites et de pores plus homogènes afin d'avoir une meilleure densification du matériau et une microstructure plus homogène au cours du frittage.

Références

- [1] B. Arab-Chapelet, S. Grandjean, G. Nowogrocki, et F. Abraham, « Synthesis of new mixed actinides oxalates as precursors of actinides oxide solid solutions », *J. Alloys Compd.*, vol. 444-445, n° SPEC. ISS., p. 387-390, 2007.
- [2] S. Vaudez, R. C. Belin, L. Afore, P. Sornay, et S. Grandjean, « A new fabrication route for SFR fuel using (U, Pu) O_2 powder obtained by oxalic co-conversion », *J. Nucl. Mater.*, vol. 442, n° 1-3, p. 227-234, nov. 2013.
- [3] H. S. Kim, C. Y. Joung, B. H. Lee, J. Y. Oh, Y. H. Koo, et P. Heimgartner, « Applicability of CeO_2 as a surrogate for PuO_2 in a MOX fuel development », *J. Nucl. Mater.*, vol. 378, n° 1, p. 98-104, août 2008.

Cas du frittage SPS d'un ferrite Ni-Zn

Gilles Gaillard¹, Gérard Delette, Gaëlla Frajer, Jean Leforestier, Florence Servant and Luc Aixala
¹CEA-LITEN, Département des Technologies des Nanomatériaux, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble
Cedex, France – gilles-charles.gaillard@cea.fr

L'augmentation de la fréquence de commutation (1-5 MHz) des convertisseurs de puissance nécessite la production de matériaux magnétiques à faible perte pour les inducteurs. Les ferrites Ni-Zn sont des candidats de choix grâce à leur haute résistivité. Ils sont également compatibles des procédés de métallurgie des poudres, qui ont l'avantage ici de mettre en oeuvre des précurseurs facilement disponibles. Il est connu que les performances (i.e. propriétés magnétiques, électriques et mécaniques) des ferrites sont étroitement liées à leurs microstructures et, par conséquent, au mode de frittage utilisé. La consolidation de poudres pour produire des pièces de haute densité, tout en maintenant une microstructure fine, est souvent difficile par des procédés de frittage classiques qui nécessitent une température élevée et une durée de traitement longue. La présente étude s'intéresse à la mise en oeuvre par frittage flash (ou Spark Plasma Sintering) d'une poudre de ferrite $\text{Ni}_{0,31}\text{Zn}_{0,47}\text{Co}_{0,02}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,86}\text{O}_{4-y}$ synthétisé par une méthode réactive à l'état solide (broyage de précurseurs et calcination). Au cours du procédé SPS, une pression uniaxiale combinée à un courant électrique pulsé est appliquée à la poudre. La méthode (chauffage rapide et temps de séjour court) permet de produire, à basse température, des ferrites denses et à grains fins. En faisant appel à ce procédé, des échantillons de ferrite Ni-Zn ont été fabriqués avec succès. Les poudres de ferrite ont été consolidées sur une large gamme de température et de pression (respectivement de 850 à 1050 °C et de 50 à 75 MPa – figure 1) dans le but de couvrir un large domaine de microstructures. Ces travaux ont donné lieu à l'établissement de cartes de frittage, qui viennent définir les paramètres procédé à appliquer pour atteindre une densité relative maximale tout en limitant le grossissement des grains. Les propriétés magnétiques ont été mesurées et corrélées à certaines caractéristiques microstructurales.

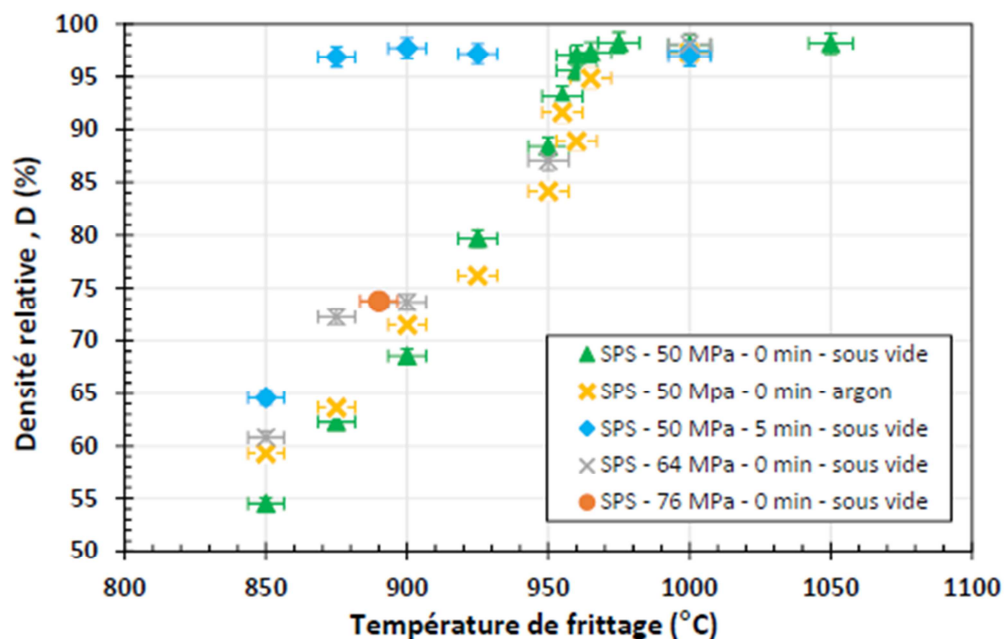


Figure 1 : densité relative obtenue en fonction des conditions de frittage SPS pour une poudre de ferrite $\text{Ni}_{0,31}\text{Zn}_{0,47}\text{Co}_{0,02}\text{Cu}_{0,20}\text{Fe}_{1,86}\text{O}_{4-y}$ (chauffage fixé à 100 °C.min⁻¹).

Composite $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/5\text{CuO}$ materials for magnetic refrigeration applications

Omar Mounkachi

1. Materials-Nanomaterials Center, MAScIR Foundation, B.P. 10100-Rabat, Morocco, o.mounkachi@mascir.com

In this work, the magnetocaloric properties of $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.25})\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LNSMO)-based composites are studied. For this purpose, the pristine LNSMO and composite LNSMO/5CuO samples have been synthesized using the solid state reaction method. The structural, microstructural, magnetic and magnetocaloric properties of LNSMO and LNSMO/5CuO samples were investigated aiming to particularly clarify the secondary phase (CuO) role in driving the magnetocaloric behavior. The main phase LNSMO crystallizes in a rhombohedral R-3C (167) configuration. The XRD patterns of composite samples show both perovskite LNSMO and monoclinic Tenorite CuO structures. The microstructural analysis unveils that the CuO phase is mainly present in the grain boundaries and segregates region. On the other hand, it was found that the magnetocaloric effect could be significantly enhanced by adding a small amount of CuO (5% weight ratio). For a magnetic field changing from 0 to 1.5 T, the corresponding isothermal entropy change was found to be 2.55 J/kg K for the LNSMO/5CuO composite while it is only about 1.1 J/kg K for the mother material LNSMO. Our finding should inspire and open new ways for the enhancement of the magnetocaloric effect in manganites-based materials.

Processing of hybrid structures by partial sintering of TA6V alloy powder into dense EBM prepared lattices

Oleksii Liashenko, D. Bouvard, R. Dendievel
Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, F-38000 Grenoble, France,
oleksii.liashenko@simap.grenoble-inp.fr

New methods are sought for fabricating filters and heat exchangers with mechanical strength and controlled permeability. One of them can be a coupling of different consolidation techniques. As an example, Martin et al. [1] combined EBM additive manufacturing with SPS [1] for the production of dense structures with hybrid microstructure. In the present work we focus on coupling additive manufacturing and conventional sintering as a two-step process for the production of hybrid dense-porous materials.

Several teams proposed the variation of beam intensity during EBM additive manufacturing process, leading to the production of partially sintered porous materials [2]. It was also shown that preserving residual powders around dense printed parts and additional sintering can be used for the production of composite structures with reasonable mechanical properties [3]. Nevertheless, such technique may have some imperfections when printed structures have complex geometries. For example, flaws are found below inclined dense printed element due to the lack of packing of the non-melted powder during printing or sticking of powder at the melt front (see Fig.1a). During the following sintering treatment, which is essential for the production of strong structures, these gaps may increase in size, leading to detrimental internal defects.

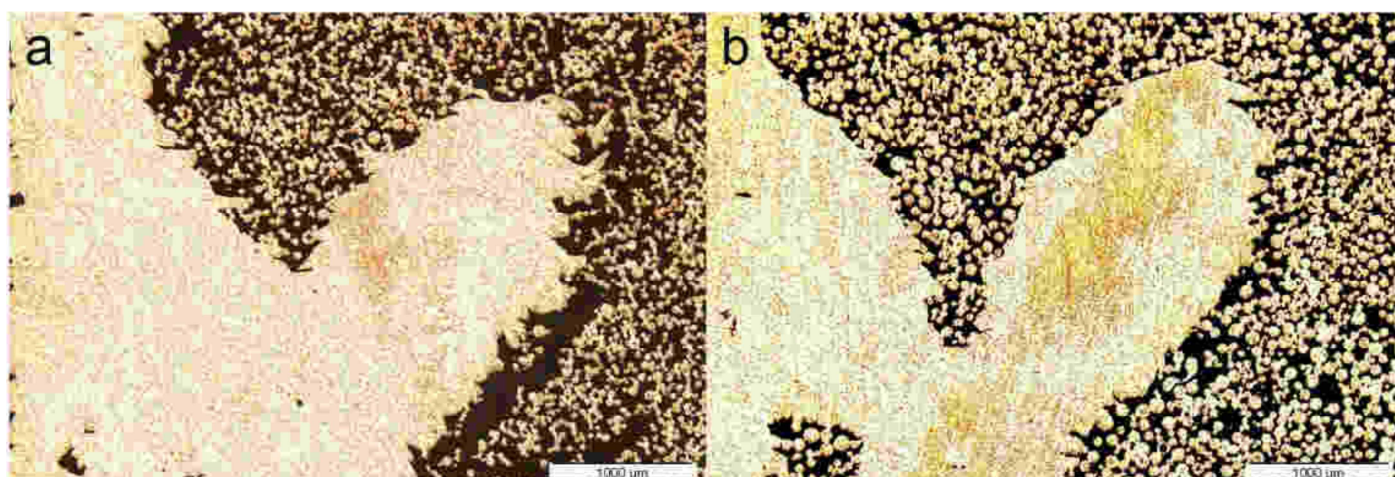


Figure 1. Microstructure after the heat treatment at 1300°C for 1 hour under a vacuum of: (a) EBM in-process filled structure and (b) hollow structure manually filled with a loose powder.

In this work we propose an alternative procedure consisting in manual filling of porous EBM-printed structures with loose powder, followed by sintering. Such approach allows us to achieve a compact packing of powder around the dense printed parts (see Fig.1b), as it will be demonstrated by various characterization techniques as optical and SEM microscopy and X-ray tomography. It is found that due to more effective particle packing in manually filled structures compared to EBM in-process filled structures, sintering results in a defect-poor structure. Moreover, we find that similar microstructures are developed inside the dense printed parts and in the partially sintered spherical powder. For a better understanding and control of the processing route, numerical simulation of the initial packing in the hybrid structure and microstructural evolution during sintering was performed with dp3D discrete element code. The proposed method is promising and well adapted for the production of the complex porous materials with tuned structural and functional properties.

References

- [1] Martin G. et al. *Scripta Materialia* 122 (2016): 5-9.
- [2] Furumoto T. et al. *Journal of Materials Processing Technology* 219 (2015): 10-16.
- [3] Ikeo N. *Journal of Alloys and Compounds* 639 (2015): 336-340.

Evaluation des contraintes résiduelles dans les alliages de TA6V « Near Net Shape » mis en forme « Spark Plasma Sintering »

Benoit Malard^a, Florian Bruno^a, Julitte Huez^a, Ugras Kus^a, Nicolas Ratel-Ramond^b, Claude Estournès^c,
Guillaume Geandier^d

^aCIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 4 Allée Emile Monso 31030 TOULOUSE,
benoit.malard@ensiacet.fr

^bCEMES, 29 rue Jeanne Marvig, 31055 TOULOUSE cedex 4

^cCIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, 118 Route de Narbonne, 31062 TOULOUSE

^dInstitut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS - Université de Lorraine Parc de Saurupt - CS 50840-54011 NANCY Cedex

Mots-clés: Spark plasma sintering, contraintes résiduelles, TA6V, diffraction

Abstract: Les procédés de mise en forme des alliages de titane issus de la métallurgie des poudres présentent un très fort potentiel, entre autre pour les applications aéronautiques et énergies. En effet, ils permettent le développement de pièces près des côtes impliquant moins de matière première tout en offrant une bonne reproductibilité de fabrication. Dans cette étude, nous nous intéressons au procédé de frittage flash (Spark Plasma Sintering – SPS) avéré depuis de nombreuses années un des procédés de frittage le plus efficace comparé au frittage par pressage à chaud [1]. Les progrès récents en termes de maîtrise du procédé permettent maintenant de générer des formes complexes. Cependant, au sein des échantillons à base d'alliage de titane (TA6V) ainsi élaborés nous avons pu constater des hétérogénéités de microstructures, probablement liées à d'importantes variations locales de température, autour du transus beta de l'alliage étudié. Il nous a paru donc opportun d'appréhender dans quelles mesures ce procédé pouvait être à l'origine de contraintes résiduelles, qui sur des pièces près des côtes étaient susceptibles d'impacter certaines propriétés mécaniques.

Les travaux présentés concernent la méthodologie d'obtention d'échantillons en TA6V fabriqués par SPS ainsi que le protocole de préparation de surface de ces échantillons pour accéder d'une part à la cartographie de contraintes résiduelles en surface et en profondeur et d'autre part à la caractérisation des microstructures associées.

Les dispositifs de préparation de surface utilisés pour l'étude sont une amincisseuse développée au CIRIMAT, et deux polisseuses provenant du commerce (polisseuse à drap tournant et polisseuse vibrante). Les déterminations de contraintes résiduelles seront influencées par ces préparations de surface.

Les instruments de diffraction utilisés pour les déterminations de contraintes sont un diffractomètre D8 équipé d'une anode cobalt à microfaisceau et d'un détecteur 2D et la ligne de lumière Diffabs au synchrotron SOLEIL à Saclay.

1. R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 63 (2009) 127–287. doi:10.1016/j.mser.2008.09.003

Spark Plasma Sintering of Pure Titanium powders

^{1,2}Glenda Motsi, ¹Sophie Guillemet-Fritsch, ²Mxolisi Shongwe,

³Peter A. Olubambi, ¹Claude Estournès

¹Université de Toulouse, CIRIMAT, CNRS INPT UPS, Université Toulouse III Paul-Sabatier, Toulouse, France

²Tshwane University of Technology, Department of Chemical, Metallurgical and Materials Engineering, Pretoria, South Africa

³University of Johannesburg, School of Mining, Metallurgy and Chemical Engineering, Johannesburg, South Africa

Titanium and its alloys are well-known throughout engineering applications for their combined properties of high specific strength, low density, biocompatibility and relatively good corrosion resistance. Due to their high cost of production by the Kroll's process, this type of materials are extensively used in high added value industries such as the aerospace and biomedical applications. As a result of their attractive properties for other engineering applications, focus has been on components production by powder metallurgy techniques, which can be relatively inexpensive. In the present work spark plasma sintering technique is employed to sinter pure titanium powders and the effect of sintering parameters on the microstructure, relative density and mechanical properties are thoroughly investigated. The sintering was performed at a constant dwell time of 3min at varying temperature and pressure in the range of 550-900°C and 25-75MPa in vacuum atmosphere respectively, producing pellets 8mm in diameter. Full densification of the pellets with high Vickers hardness values of 340HV and 262HV was obtained at pressure of 25MPa at 800°C and 900°C for Ti(1) and Ti(2) respectively. Different microstructure evolution with respect to increasing temperature was observed in the sintered material. The results were discussed in terms of correlating relative density, Vickers hardness, microstructure and interstitial elements. They indicated that good properties can be obtained at very low temperature and pressure at short period of sintering.

Keywords: Pure titanium, spark plasma sintering, microstructure, mechanical properties

Elaboration et caractérisation de matériaux poreux architecturés en alliage de titane

Jose Luis Cabezas Villa¹, Luis Olmos¹, **Didier Bouvard**², Jose Lemus Ruiz¹

1. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, IIMM, Morelia, Mexique

2. Univ. Grenoble Alpes, CNRS, SIMAP, Grenoble, France, didier.bouvard@grenoble-inp.fr

Des matériaux à porosité contrôlée sont utilisés dans de nombreux domaines (chimie, énergie, biomédical, etc.). La méthode la plus simple pour fabriquer une pièce métallique poreuse est le frittage partiel d'une poudre. Mais, si l'on veut ajuster la porosité en termes de taille, forme, fraction volumique, distribution spatiale, il est nécessaire d'utiliser un matériau porogène. Il s'agit typiquement de particules organiques ou de sel qui sont mélangées à la poudre métallique au début du procédé et éliminées juste avant le frittage, laissant dans la microstructure du matériau des pores de taille connue et variant peu pendant le frittage. Choisir les caractéristiques de la poudre porogène est fondamental parce que ces caractéristiques influencent fortement chaque étape du procédé, ainsi que la microstructure et les propriétés finales du matériau.

Cette communication présente les résultats d'un projet de recherche franco-mexicain visant à fabriquer par métallurgie des poudres des matériaux en alliage de titane Ti6Al4V avec une porosité et une composition sur mesure. De tels matériaux pourront être utilisés comme implants osseux avancés. L'alliage Ti6Al4V est particulièrement adapté à cette application grâce à ses bonnes propriétés mécaniques, sa résistance à la corrosion, son rapport raideur/poids élevé et sa biocompatibilité.

Des matériaux avec une porosité à double échelle ont été obtenus par compression et frittage de mélanges des particules Ti6Al4V de taille 0-20 μm et de particules de sel bicarbonate d'ammonium avec une fraction volumique entre 10 et 50%. L'effet des particules de sel sur les cinétiques de frittage a été étudié par dilatométrie. La porosité des différents matériaux frittés est comprise entre 5 et 75%. Un modèle analytique est proposé pour prédire cette porosité en fonction de la fraction volumique de porogènes. La microstructure des matériaux a été observée par microscopie électronique et microtomographie X en s'intéressant particulièrement à la taille et à la connectivité de pores (figure 1). Des essais de compression ont permis d'estimer leur module d'Young et leur limite élastique. En combinant le modèle précédent avec le modèle élaboré par Ashby pour les matériaux poreux, ces propriétés mécaniques sont exprimées en fonction de la fraction de porogène.

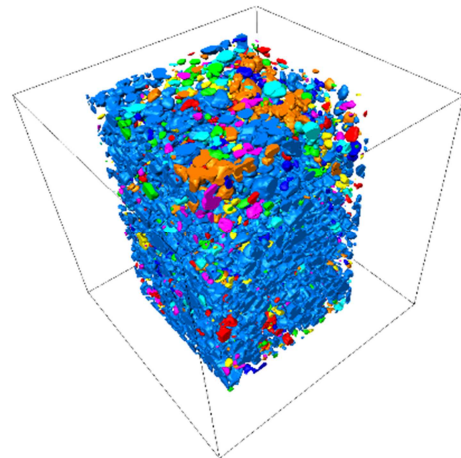
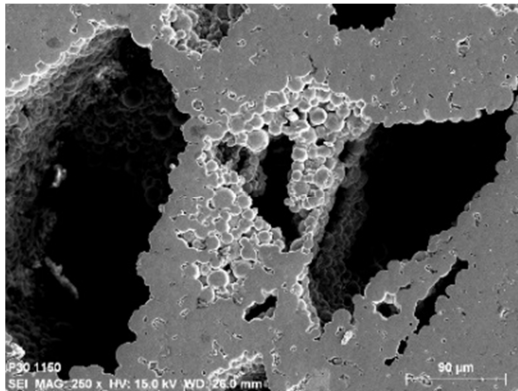


Figure 1 : Caractérisation microstructurale de matériaux en alliage de titane à double porosité par microscopie électronique à transmission (gauche) et par microtomographie X (droite)

Enfin, nous présentons une structures plus complexe, comprenant deux couches, une quasiment dense et une autre à forte porosité, qui a été élaborée et caractérisée pour montrer la faisabilité d'implants osseux « à façon ».

Impact de l'architecture macroporeuse d'un implant en phosphate de calcium sur l'activité cellulaire : une étude *in vitro*

Shaan Chamary⁽¹⁾, Edwige Meurice⁽¹⁾, Dominique Hautcoeur⁽²⁾, Jean-Christophe Hornez⁽¹⁾, Anne Leriche⁽¹⁾, Franck Bouchart⁽¹⁾, Maria-Helena Fernandez⁽³⁾, Fernando-Jorge Monteiro⁽⁴⁾

1: Laboratoire des Matériaux Céramiques et Procédés Associés, Maubeuge – France

shaan.chamary@univ-valenciennes.fr

2: Belgian Ceramic Research Center, Mons – Belgium

3: Faculdade de Medicina Dentara da Universidade do Porto, Porto - Portugal

4: Instituto de Engenharia Biomédica, Porto – Portugal

Les biocéramiques, telles que les phosphates de calcium, sont utilisées depuis plusieurs décennies dans le cadre de la reconstruction osseuse et dentaire. Les performances d'un implant dépendent de nombreux paramètres. On sait aujourd'hui que la taille, la forme et le volume poreux sont, au même titre que la présence ou pas d'interconnexions, des facteurs clés de l'invasion cellulaire et donc de l'ostéogénèse. Le développement et la maîtrise de nouvelles méthodes de mise en forme des biocéramiques, nous permettent de contrôler ces différents facteurs afin de générer des architectures poreuses innovantes ayant le potentiel d'améliorer l'adhésion, la prolifération et la différenciation cellulaire. Cette étude a donc pour but d'explorer les liens qui existent entre l'activité cellulaire et l'architecture poreuse d'un implant en tricalcium phosphate β (β -TCP) *in vitro*. Trois méthodes de mises en forme ont été choisies pour leur aptitude à générer une architecture originale: l'imprégnation d'une préforme polymérique par une suspension engendre un réseau de pores sphériques interconnectés (Fig 1. A), la stéréolithographie permet d'obtenir un réseau de pores cubiques (Fig 1. B) et enfin, la congélation orientée produit des pores canalaire de forme elliptique (Fig 1. C).

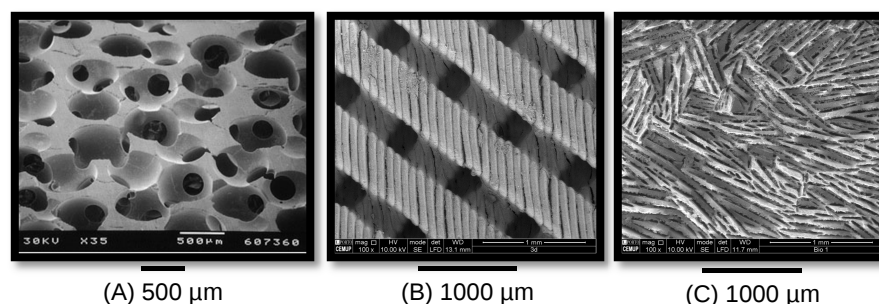


Figure 2 : Images MEB d'échantillons obtenues par imprégnation d'une préforme en polymère (A), par stéréolithographie (B) et par congélation orientée (C).

Ces échantillons ont par la suite servi de substrat à la culture de 2 types cellulaires : des ostéoblastes (MG63) et des cellules souches mésenchymateuses humaine (CSMH), précurseurs d'ostéoblastes. La colonisation cellulaire et la morphologie cellulaire ont été observées par microscopies électronique, optique et confocale alors que l'activité métabolique a été évaluée au travers des tests au MTT, à la résazurine et par le suivi de l'activité enzymatique de la phosphatase alcaline (ALP), marqueur précoce de la différenciation en ostéoblastes. Les résultats préliminaires, obtenus grâce au MG63, nous ont permis de constater une bioactivité inaltérée et de sélectionner les paramètres de fabrication par congélation orientée. Les CSMH nous ont, quant à elles, permis de constater le potentiel ostéogénique accru des échantillons obtenus par congélation orientée. Malgré une population cellulaire plus faible que les échantillons obtenus par imprégnation ou par stéréolithographie, on observe une activité protéique (ALP) significativement plus élevée au bout de 21 jours de culture. A cela s'ajoute une colonisation cellulaire importante de l'ensemble de l'échantillon, en surface et au sein de l'architecture poreuse, contrairement aux autres types d'échantillons. En effet, ces derniers font de bons supports de culture mais n'influencent que très peu le devenir cellulaire. On peut donc émettre l'hypothèse que, grâce à sa forme et son architecture, la structure poreuse générée par la congélation orientée favorise la différenciation des cellules de la lignée ostéogénique *in vitro*.