

N° d'ordre :

**Université de Saida– Dr. Moulay Tahar
Faculté Technologie**

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat 3ème Cycle

Spécialité : Instrumentation biomédicale

Filière : Génie biomédical

Par :

BAHLOUL Wissam

Thème :

**Étude des alliages de titane pour la fabrication des implants médicaux
et prothèses dentaires**



Thèse soutenue le 16/05/2024 devant le jury composé de :

N°	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	Djellouli Bouaza	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Président
02	Arbouche Omar	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Rapporteur
03	Cherifi Abdelhamid	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Co-rapporteur
04	Benallou Yassine	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Examineur
05	Bensaid Djillali	Prof.	Université de Sidi Bel Abbes Djillali Liabés	Examineur
06	Azzaz Yahia	MCA.	Université de Sidi Bel Abbes Djillali Liabés	Examineur
07	Dahani Ameer	Prof.	Université de Saida – Dr. Moulay Tahar	Invité

Remerciement

Avant tout, je tiens à remercier Allah, le Tout-Puissant, de m'avoir donné la volonté, la santé et la patience dont j'ai eu besoin tout au long de ces années.

Il est temps de conclure ce projet de thèse en exprimant ma gratitude. Bien que mes remerciements puissent être aussi vastes que ce manuscrit, je vais essayer d'être plus succinct. Tout au long de ces années de recherche, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide, leurs conseils et leur soutien. Cette liste est exhaustive, car mon expérience de thèse m'a ouvert les portes des mondes industriel et académique.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Technologies de Communications de l'Université de Saida-Dr. Moulay Tahar, sous l'encadrement du Professeur **Arbouche Omar** qui a dirigé mon travail et m'a accordé toute sa confiance. Je tiens à le remercier pour ses encouragements et multiples conseils qui m'ont donné envie de réaliser ce travail dans les meilleures conditions. Il a constamment fait preuve de disponibilité et a répondu à mes nombreuses questions. Il a toujours suivi attentivement l'évolution de mes travaux. Nos nombreuses discussions, ainsi que ses précieux conseils, ont grandement influencé le résultat final de ce projet. Ses capacités d'analyse et son ardeur m'ont montré à quel point ce domaine d'étude pouvait être fascinant. Enfin, ses multiples relectures et corrections de cette thèse se sont révélées d'une importance cruciale. Cette thèse lui est profondément redevable, et c'est pourquoi je tiens à le remercier sincèrement.

Je remercie le docteur **Cherifi Abdelhamid** d'avoir co-encadré ce travail de thèse. Il m'a beaucoup aidé et m'a donné des conseils très précieux. Je tiens à exprimer ma gratitude envers Monsieur le professeur **Djellouli Bouazza** de l'université de Saida, qui a eu l'honneur de présider le jury d'examen de ma thèse.

Je tiens également à exprimer ma gratitude envers les membres du jury le professeur **Benallou Yassine** de l'université de Saida, le professeur **Bensaid Djellali** de l'université de Sidi Bel-Abbes ainsi que le professeur **Azzaz Yahia** de l'université de Sidi Bel-Abbes pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie également le professeur **Dahani Ameer** de l'université de Saida d'avoir accepté notre invitation.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers monsieur **Christophe Adessi**, membre du laboratoire ILM (Institut Lumière Matière) à l'université Claude Bernard à Lyon, pour son accueil chaleureux au sein de son groupe de recherche et son précieux soutien dans mon travail.

Par ailleurs, je tiens à exprimer ma gratitude à tous les doctorants et chercheurs permanents du Laboratoire de Technologie et de Communication de Saïda et plus spécialement à **Almaghbash Zeyad Abdo Ahmed Rashed** qui m'a beaucoup aidé dans ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer une profonde reconnaissance, en particulier envers ma famille et mes amis, pour leur soutien inestimable tout au long de mon parcours. Leur appui tant sur le plan moral que matériel a joué un rôle essentiel durant mes années de recherche. J'espère que ce travail est une manière de témoigner ma gratitude, ma reconnaissance, et mon estime envers eux.

Dédicaces

Je vais maintenant basculer vers la sphère privée et remercier mes proches, je dédie ce modeste travail :

À ma chère mère, dont le soutien indéfectible et les encouragements ont marqué chacune de ces années de recherche. Aucun mot de dédicace ne peut véritablement exprimer le respect, l'amour éternel et la gratitude que je ressens pour les sacrifices que tu as faits pour mon bien-être. Que cette thèse puisse être un témoignage de mes vœux exaucés et des fruits de tes sacrifices. Que Dieu, le Très-Haut, te comble de santé, de bonheur et d'une longue vie.

À la mémoire de mon père qui est décédé trop tôt et n'a pas pu voir la réussite de sa fille. Je souhaite que dans son nouvel univers, il trouve du réconfort en considérant ce petit geste comme une manifestation de l'amour d'une fille qui n'a jamais cessé de prier pour le repos de son âme. Que dieu le Tout-Puissant le couvre de sa sainte miséricorde.

À mon cousin Samir qui a été à la place de mon père

À mes chers frères Salah et Yakoub

À toute la famille Bahloul et Chibane

À mes amies et très spécialement Baya, Camélia et Chafiaa.

BAHLOUL WISSAM



Résumé :

Les alliages de titane bêta métastables font l'objet d'un nombre croissant de recherches, notamment en ce qui concerne leurs caractéristiques superélastiques et à mémoire de forme. Leurs qualités uniques et le fait qu'ils ne peuvent être fabriqués qu'à partir de matériaux biocompatibles en font les substituts parfaits des matériaux actuellement utilisés dans l'industrie biomédicale (stents, agrafes, arcs orthodontiques, etc.). Traditionnellement, le titane pur et l'alliage Ti-6Al-4V ont été utilisés pour créer des implants et des prothèses. Les principaux avantages de ces alliages sont la biocompatibilité, la résistance mécanique et la résistance à la corrosion. Cependant, un certain nombre de recherches se sont concentrées sur de nouveaux alliages à faible module d'élasticité contenant exclusivement des éléments bio-inertes (Ti, Nb, Zr et Ta). L'objectif principal de cette étude est de mettre en évidence le potentiel des alliages de titane à bas module élastique pour les prothèses et les implants, entre autres utilisations médicales. Nous passons en revue les éléments mécaniques et biologiques au niveau du contact entre l'implant et l'os. Le comportement mécanique qui résulte des différentes formulations et des critères de sélection qui conduisent à de nouveaux alliages avec un faible module de Young est présenté. La technique sera conclue par des tactiques d'optimisation, des idées pour améliorer ces alliages et un exemple utilisant la flexibilité d'un implant dentaire. Néanmoins, bien que la DFT soit une technique de simulation très efficace, sa mise en œuvre numérique nécessite un certain temps de traitement. Afin de reproduire les changements dynamiques d'un matériau qui sont essentiels pour l'étude de la température. La DFT sera utilisée pour examiner les caractéristiques de l'état fondamental du titane à une température de zéro absolu. Une méthode perturbative hautement efficace a récemment été développée à cet effet : la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT). Avec un effort de calcul similaire à celui d'un système non perturbé, la matrice dynamique peut être obtenue à l'aide de cette méthode. Ces techniques ont également été appliquées avec succès à l'étude des propriétés élastiques, dynamiques et vibratoires de l'alliage de titane à différentes concentrations.

Mots clés : les alliages de titane bêta, caractéristiques superélastiques, DFT, la biocompatibilité, DFPT.

Abstract:

Metastable beta titanium alloys are the subject of an increasing amount of research, particularly with regard to their superelastic and shape-memory characteristics. Their unique qualities and the fact that they can only be manufactured from biocompatible materials make them perfect substitutes for materials currently used in the biomedical industry (stents, staples, orthodontic archwires, etc.). Traditionally, pure titanium and the Ti-6Al-4V alloy have been used to create implants and prostheses. The main advantages of these alloys are biocompatibility, mechanical strength and corrosion resistance. However, a certain amount of research has focused on new low-modulus alloys

containing exclusively bio-inert elements (Ti, Nb, Zr and Ta). The main aim of this study is to highlight the potential of low modulus of elasticity titanium alloys for prostheses and implants, among other medical uses. We review the mechanical and biological elements at implant-bone contact. The mechanical behavior resulting from the different formulations and selection criteria leading to new alloys with a low Young's modulus is presented. The technique will be concluded with optimization tactics, ideas for improving these alloys and an example using the flexibility of a dental implant. Nevertheless, although DFT is a highly effective simulation technique, its numerical implementation requires a certain amount of processing time. In order to reproduce the dynamic changes in a material that are essential for the study of temperature. DFT will be used to examine the ground state characteristics of titanium at a temperature of absolute zero. A highly efficient perturbative method has recently been developed for this purpose: density functional perturbation theory (DFPT). With a computational effort similar to that of an unperturbed system, the dynamic matrix can be obtained using this method. These techniques have also been successfully applied to the study of the elastic, dynamic and vibratory properties of titanium alloy at different concentrations.

Keywords: beta titanium alloys, superelastic properties, DFT, biocompatibility, DFPT.

ملخص:

سبائك التيتانيوم البيتا المستقرة هي موضوع بحث متزايد، خاصة فيما يتعلق بخصائصها فائقة المرونة والشكل الذاكر. مميزاتها الفريدة وحقيقة أنها يمكن تصنيعها فقط من مواد ذات توافق حيوي تجعلها بديلاً مثاليًا للمواد المستخدمة حاليًا في صناعة الطب الحيوي (الدعامات، والترابيزات، وأقواس التقويم السني، إلخ). تقليديًا، تم استخدام التيتانيوم النقي وسبيكة Ti-6Al-4V في إنشاء الزرعات والأجهزة الاستثنائية. فوائد هذه السبائك الرئيسية تتمثل في التوافق الحيوي والقوة الميكانيكية ومقاومة التآكل. ومع ذلك، ركزت الأبحاث على عدد من السبائك الجديدة ذات معامل مرونة منخفض يحتوي حصراً على عناصر حيوية (التيتانيوم، النيوبيوم، الزركونيوم، والتانتالوم). الهدف الرئيسي لهذه الدراسة هو إبراز إمكانيات سبائك التيتانيوم ذات المعامل المنخفض للاستخدام في الأجهزة الاستثنائية والزرعات، بالإضافة إلى استخدامات طبية أخرى. نقوم بمراجعة الجوانب الميكانيكية والبيولوجية على مستوى التواصل بين الزرعة والعظم. يتم تقديم السلوك الميكانيكي الناتج عن التركيبات المختلفة ومعايير الاختيار التي تؤدي إلى سبائك جديدة ذات معامل مرونة منخفض. سئختتم الفنية بتكتيكات التحسين، وأفكار لتحسين هذه السبائك، ومثال يستخدم مرونة زراعة الأسنان. ومع ذلك، على الرغم من أن النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) هي تقنية محاكاة فعالة للغاية، فإن تنفيذها الرقمي يتطلب وقتاً معيئاً للمعالجة. وذلك من أجل تكرار التغييرات الديناميكية في المواد، التي تعد أساسية لدراسة درجة الحرارة. سيتم استخدام DFT لفحص خصائص الحالة الأساسية للتيتانيوم عند درجة حرارة الصفر المطلق. تم تطوير مؤخرًا طريقة فاعلة للغاية للتشويش لهذا الغرض: نظرية تشويش وظيفية الكثافة (DFPT). بجهد حسابي مماثل لنظام غير مشوش، يمكن الحصول على المصفوفة الديناميكية باستخدام هذه الطريقة. تم تطبيق هذه التقنيات أيضاً بنجاح في دراسة الخصائص المرونة والدينامية والاهتزازية لسبيكة التيتانيوم بتراكيز مختلفة.

الكلمات المفتاحية: سبائك التيتانيوم بيتا، خصائص فائقة المرونة، DFT، التوافق الحيوي، DFPT.

Tables de matières

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

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables

1	Introduction.....	8
2	Définition d'un biomatériau.....	8
3	Les différentes classes des biomatériaux.....	9
3.1	Classification biologique	10
3.2	Classification fonctionnelle	10
3.2.1	Les métaux et les alliages métalliques.....	10
3.2.2	Les céramiques	12
3.2.3	Les polymères.....	13
3.2.4	Les biomatériaux d'origine naturelle ou composites	13
4	Les champs d'application des biomatériaux	13
5	Les matériaux et le milieu vivant.....	15
6	Les propriétés des biomatériaux.....	17
7	La structure et le comportement mécanique de l'os humain.....	18
7.1	Définition de l'os.....	18
7.2	Les fonctions de tissu osseux.....	19
7.3	Comportement mécanique de l'os	20
8	Les implants et prothèses médicales.....	20
8.1	Définition.....	20
8.2	Difficultés techniques	21
8.3	Différents types de prothèses.....	21
9	Implantologie orale	22
9.1	Définition.....	22
9.2	Implant dentaire.....	23
9.3	La morphologie implantaire	24
9.4	L'impact de l'environnement cellulaire sur les implants	25
10	Conclusion.....	27
11	Bibliographie	28

Chapitre II. Le titane et ses alliages

1	Introduction.....	33
----------	--------------------------	-----------

2	Les implants métalliques	33
3	Le Titane et les alliages de titane	33
3.1	Définition générale d'un alliage	33
3.2	Historique sur le titane.....	34
3.3	Le titane pur.....	34
3.4	Les alliages de titane.....	37
3.5	Classification des alliages de titane	40
3.5.1	Les alliages de type alpha (α)	41
3.5.2	Les alliages de type $\alpha+\beta$	42
3.5.3	Les alliages de type β	43
3.6	Les phases hors équilibre des alliages de titane.....	43
3.6.1	Les phases martensitiques α' et α''	44
3.6.2	Les phases ω :.....	45
3.6.3	La phase β'	47
4	Transformation martensitique.....	48
5	L'évolution des alliages de titane pour les applications médicales.....	49
6	Conclusion.....	54
7	Bibliographie	55

Chapitre III. Méthodologie et outils de calcul

1	Introduction.....	62
2	Approches ab-initio.....	63
2.1	Equation de Schrödinger	63
2.2	Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique).....	65
2.3	L'approximation de Hartree et Hartree-Fock	66
2.4	La théorie de Thomas-Fermi	67
2.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)	68
2.5.1	Etat fondamental.....	68
2.5.2	Le théorème de Hohenberg-Kohn	69
2.5.3	Méthode Kohn-Sham.....	70
2.5.4	Les équations de Kohn-Sham	72
2.6	Les fonctions d'échange et de corrélation	73
2.6.1	L'approximation de la densité locale (LDA).....	73
2.6.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	74
2.6.3	Ensemble de base d'onde plane et théorème de Bloch.....	75
2.6.4	Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	76
2.7	La méthode des pseudo potentiels	77

2.7.1	Approche par diffusion.....	78
2.7.2	Approche opérateur.....	79
2.8	Les modèles des pseudopotentiels.....	80
2.8.1	Le modèle local.....	80
2.8.2	Le modèle non local.....	81
2.9	Types de pseudopotentiels.....	81
2.9.1	Pseudopotentiel BLYP.....	81
2.9.2	Les pseudopotentiels de Troullier et Martins.....	82
2.9.3	Pseudopotentiel PseudoDojo.....	82
2.9.4	Pseudopotentiel Perdew-Wang (PW91).....	82
2.9.5	Choix du pseudopotentiel.....	82
2.9.6	La méthode d'ondes planes augmentées.....	83
2.10	La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée.....	83
2.11	Introduction aux propriétés élastiques.....	86
2.11.1	Expression de l'énergie et des tenseurs des constantes élastiques.....	87
2.11.2	Module d'élasticité et rigidité.....	87
2.11.3	Tenseur des constantes élastiques.....	88
3	Code de calcul QUANTUM ESPRESSO.....	89
4	Modélisation numérique d'un implant dentaire.....	90
4.1	La méthode des éléments finis.....	91
4.2	ABAQUS.....	92
4.3	Structure et tâches.....	93
5	Conclusion.....	95
6	Bibliographie.....	97

Chapitre IV. Résultats et interprétations

1	Introduction.....	103
2	Méthodologie de calcul.....	105
2.1	Etude de convergence.....	106
2.1.1	Choix du k-point dans la zone de Brillouin.....	106
2.1.2	Choix de l'énergie de coupure (E_{cut}).....	107
3	Les différents résultats de calcul ab-initio.....	108
3.1	Les propriétés structurales.....	108
3.2	Les propriétés électroniques.....	113
3.2.1	Structure de bandes d'énergie.....	113
3.2.2	Densité d'états électronique.....	115
3.3	Propriétés élastiques.....	117
3.4	Les propriétés mécaniques.....	121

3.5	Les propriétés thermodynamiques.....	129
3.5.1	Les phonons.....	129
3.5.2	Les propriétés thermiques.....	132
3.6	La bicompatibilité.....	135
4	La modélisation numérique des implants dentaires	136
4.1	Simulations numérique par ABAQUS	136
4.2	Modélisation de la géométrie	137
4.3	Assemblage du modèle.....	139
4.4	Conditions aux limites et chargement	140
4.5	Le maillage	140
4.6	Visualisation et analyse des résultats.....	141
4.6.1	Les contraintes de Von Mises.....	141
4.6.2	Le déplacement “U” et la pression “P”.....	143
5	Conclusion.....	145
5	Bibliographie	147
	Conclusion générale	152

Liste des figures

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables

Figure 1 : Exemples de quelques biomatériaux métalliques	11
Figure 2 : L'usage des dispositifs médicaux et les biomatériaux métalliques employés	12
Figure 3 : Bridge dentaire en céramique	12
Figure 4 : structure d'un os	18
Figure 5 : Diverses catégories de prothèses	22
Figure 6 : un implant dentaire a) avant la mise en place et b) implant est remplacé la racine d'une dent.....	24
Figure 7 : différence entre une dent naturelle et un implant	24
Figure 8 : les composants d'un implant dentaire	25

Chapitre II. Le titane et ses alliages

Figure 1 : Barre de titane obtenue par le procédé de Van- Arkel-de-Boer	34
Figure 2 : Structure cristallographique des mailles α (hexagonale compacte) et β (cubique centrée) du titane.....	35
Figure 3 : diagramme pseudo-binaire des alliages de titane	40
Figure 4 : Un diagramme de phase isomorphe bêta montrant divers produits de réactions métastables et champs de phase associés	44

Chapitre III. Méthodologie et outils de calcul

Figure 1 : Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	76
Figure 2 : Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel	78
Figure 3 : Interface du logiciel Abaqus.....	92
Figure 4 : Options de maillage disponibles dans Abaqus	94
Figure 5 : Schéma de modélisation de notre modèle	95

Chapitre IV. Résultats et interprétations

Figure 1 : La convergence de l'énergie totale en fonction des point k	107
Figure 2 : La convergence de l'énergie totale en relation avec l'énergie de coupure (Ecut) .	107
Figure 3 : Structure cristalline du β -Titanium.....	109
Figure 4 : l'énergie globale par rapport au volume de l'alliage β -Titanium	109
Figure 5 : l'énergie globale par rapport au volume de l'alliage β -Ti-15Nb.....	110
Figure 6 : l'énergie globale par rapport au volume de l'alliage β -Ti-15Nb-1.6Si	110

Figure 7 : Le volume (V) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA	
Figure 8 : Structure de bande calculée pour a) β -Ti, b) β -Ti-15Nb, c) β -Ti-15Nb-0.6Si et d) β -Ti-15Nb-1.6Si	114
Figure 9 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) calculée pour le β -Ti, a) TDOS et b) PDOS	116
Figure 10 : La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) calculée pour le β -Ti-15Nb	116
Figure 11 : La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) calculée pour β -Ti-15Nb-1.6Si	117
Figure 12 : Constantes élastiques (C_{ij}) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA	121
Figure 13 : Module de compressibilité (B) et de cisaillement (G) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA	123
Figure 14 : Le rapport B/G des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA	124
Figure 15 : Module de Young (E) des alliages β -Ti-15Nb-xSi par les méthodes VCA, SQS et CPA	126
Figure 16 : Le coefficient de Poisson (ν) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA	127
Figure 17 : Anisotropie élastique (AU) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA	128
Figure 18 : La température de Debye (θ_D) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA	129
Figure 19 : Résultats de la dispersion des phonons et DOS des phonons pour a) β -Ti, b) β -Ti-15Nb et c) β -Ti-15Nb-xSi	131
Figure 20 : Entropie et capacité calorifique des alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-1.6Si	134
Figure 21 : Énergie vibratoire et énergie libre vibratoire pour les alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-1.6Si	135
Figure 22 : Conception de l'implant	138
Figure 23 : Conception de la superstructure	138
Figure 24 : conception de l'os mandibulaire	139
Figure 25 : Assemblage du modèle	139
Figure 26 : Les conditions aux limites	140
Figure 27 : Le maillage de modèle : a) Implant, b) Mandibule, c) superstructure, d) assemblage	141
Figure 28 : Les contraintes de Von Mises du modèle en Titane	141
Figure 29 : Les contraintes de Von Mises du modèle en Ti-6Al-4V	141
Figure 30 : Les contraintes de Von Mises du modèle en Ti-15Nb	142
Figure 31 : Les contraintes de Von Mises du modèle en Ti-15Nb-1.6Si	142
Figure 32 : Les contraintes de Von Mises maximales des matériaux	143

Figure 33 : Déplacement et pression de modèle en Titane	143
Figure 34 : Déplacement et pression de modèle en Ti-6Al-4V	143
Figure 35 : Déplacement et pression de modèle en Ti-15Nb.....	144
Figure 36 : Déplacement et pression de modèle en Ti-15Nb-1.6Si.....	144
Figure 37 : Les valeurs maximales et minimales de la presssion poue différents matériaux	144
Figure 38 : Comparaison entre les déplacements	145

Liste des tableaux

Chapitre II. Le titane et ses alliages

Tableau 1 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur	37
Tableau 2 : Classement des éléments d’alliage selon leur capacité à retenir la phase α ou β	38
Tableau 3 : Principales phases pouvant exister dans les alliages de titane.....	48
Tableau 4 : les différentes propriétés mécaniques des alliages de la première et seconde génération	52

Chapitre IV. Résultats et interprétations

Tableau 1 : Paramètres de réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa) et volume V (Å ³) calculés avec les méthodes VCA SQS et CPA des différents alliages, comparés aux données théoriques et expérimentales.....	111
Tableau 2 : Les constantes de rigidité élastique C_{ij} et le module de cisaillement tétragonal C' des alliages β -Ti et β -Ti-15Nb-xSi.....	119
Tableau 3 : Le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de compression B (GPa), le rapport B/G , l'anisotropie universelle A_u , le coefficient de Poisson ν et la température de Debye θ_D (K°) des alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA.	125
Tableau 4 : Les paramètres élastiques des biomatériaux utilisés.....	139
Tableau 5 : Les valeurs maximales et minimales des contraintes de Von Mises, les déplacements et la pression des matériaux	145

Listes des abréviations

DFT: Density Functional Theory
SCF: Self Consistent Field
HF: Hartree-Fock
TF: Thomas-Fermi
KS: Kohn-Sham
HK: Hohenberg-Kohn
LDA: Local Density Approximation
GGA: Generalized Gradient Approximation
PBE: Perdew Burk Ernzerhof
LSD: Local-Spin-Density approximation
BZ: Brillouin Zone
OPW: Orthogonalized Plane Waves
PAW: Projected Augmented Wave
DFPT: Density Functional Perturbation Theory
QE : Quantum Espresso
VASP : Vienna Ab initio Simulation Package
GNU : General Public Licence
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
FEM: Finite Element Modelling
T/PDOS: Total/ Partial Density of States
VCA: Virtual Crystal Approximation
SQS: Special Quasi-random structures
CPA: Coherent Potential Approximation
EMTO: Exact Muffin-Tin Orbital
PW-PP: Plane- Wave Pseudo-Potential
BFGS : Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

Introduction Générale

Introduction générale

De nos jours, l'ensemble de l'industrie est confronté à des pressions croissantes et à de nombreux défis, que ce soit en termes de technologie, de finances ou d'environnement. La recherche de nouvelles approches pour résoudre les problèmes est alimentée par ces défis. Les matériaux ont toujours été essentiels à la science et au développement de nouvelles technologies. Les problèmes contemporains et l'avènement d'approches numériques et combinatoires permettant la synthèse de matériaux toujours plus performants ont contribué à l'essor récent de la recherche de nouveaux matériaux.

La science des biomatériaux demeure l'un des domaines les plus captivants, avec de nombreuses questions demeurant sans réponse jusqu'à aujourd'hui [1]. L'étude des biomatériaux va au-delà de la simple création de nouveaux matériaux susceptibles d'être appliqués dans des contextes cliniques et comprend un examen de leur comportement à long terme dans le corps humain. L'un des défis fréquemment étudiés dans la recherche sur les biomatériaux porte sur la réponse de l'organisme aux implants. Cette réaction n'est pas systématiquement favorable, car elle peut entraîner divers problèmes après l'implantation d'un matériau. Presque toutes les interventions chirurgicales font usage de biomatériaux, que ce soit pour traiter des traumatismes, gérer les problèmes cardiovasculaires, oculaires, articulaires liés au vieillissement, ou encore pour traiter des maladies dégénératives.

En ce qui concerne les biomatériaux implantés, la question de leur sécurité et de leurs actions à l'intérieur du corps humain sont très importantes. De plus, le vieillissement de la population et le rejet croissant du handicap et de la douleur par les habitants des pays développés nécessitent une amélioration constante des matériaux, aussi bien en termes de propriétés mécaniques que de compatibilité biochimique.

Les matériaux métalliques sont d'une importance capitale dans la restauration ou le remplacement de structures dentaires manquantes ou endommagées. Parmi ces matériaux les plus utilisés dans le domaine médical est le titane et ses alliages [2].

Le titane et ses alliages offrent une gamme étendue de propriétés, lesquelles sont influencées par plusieurs variables, comprenant la composition en éléments d'alliage, les procédés de production et les traitements thermomécaniques employés. En raison de leurs remarquables qualités mécaniques telles que la résistance, la ductilité et la ténacité ainsi que de leur faible densité, de leur résistance à la corrosion et de leur biocompatibilité, ces matériaux

sont privilégiés dans un large éventail de domaines d'application [3]. Cela s'applique aux secteurs de l'aérospatiale, de la chimie et de la médecine, ainsi qu'à l'aviation, où la réduction de la masse est un objectif primordial.

La première classe de biomatériaux à base de titane, couramment utilisée dans les applications médicales, comprend le titane pur de grade 2, généralement appelé CP-Ti (Commercially Pure Titanium), l'alliage Ti-6Al-4V et les alliages à mémoire de forme nickel-titane (NiTi ou Nitinol) [4]. L'alliage de référence dans ce domaine est le TA6V, ou Ti-4Al-6V [5], qui, bien qu'initialement conçu pour des applications aérospatiales et biomédicales, constitue désormais qui domine largement le marché en raison de la maîtrise de sa métallurgie, même s'il présente des performances relativement modestes en ce qui concerne la biocompatibilité.

Cependant, le module d'élasticité de Ti-6Al-4V (module de Young 110 GPa qui est sensiblement plus élevé que celui de l'os cortical (10 à 30 GPa)) [6]. De plus, l'utilisation des alliages Ti-6Al-4V dans le domaine biomédical est sujette à controverse en raison de la présence d'aluminium, de vanadium et de nickel, des éléments reconnus comme potentiellement allergènes au contact et considérés comme potentiellement nuisibles pour l'organisme [7]. Au cours des 20 dernières années, des efforts ont été entrepris pour créer de nouveaux alliages de titane composés uniquement d'éléments sûrs et compatibles avec la biologie humaine. Les alliages β -métastables de titane sont les choix les plus prometteurs dans ce domaine [8]. L'un des avantages de ces alliages est qu'ils sont composés d'éléments biocompatibles tels que Ta, Sn, Zr, Nb, etc. Ils présentent également des caractéristiques superélastiques et/ou de mémoire de forme.

En outre, leur module d'élasticité est relativement modéré, se situant entre 50 et 80 GPa, cela favorise l'ajustement mécanique des prothèses et des implants métalliques aux tissus osseux, ce qui, en fin de compte, augmente leur durabilité. Cette caractéristique les distingue nettement des alliages CP-Ti et Ti-6Al-4V, qui sont plus couramment utilisés en tant que substituts osseux et ont un module d'élasticité plus élevé, soit 110 GPa.

Dans cette thèse, nous examinerons les caractéristiques mécaniques et thermodynamiques des alliages β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-xSi. Cette étude sera menée en utilisant la méthode des premiers principes (ab initio) basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en exploitant les pseudopotentiels intégrés dans le logiciel de calcul Quantum Espresso [9] afin d'améliorer les caractéristiques élastiques et d'envisager la création de

Introduction générale

nouveaux alliages β Ti présentant un module d'élasticité réduit en concurrence avec l'alliage Ti-6Al-4V.

Enfin, nous simulons un implant dentaire tridimensionnel en utilisant des paramètres mécaniques tels que le coefficient de Poisson et le module d'Young pour chacun des biomatériaux étudiés à l'aide de la plateforme de modélisation scientifique ABAQUS. Nous effectuerons des calculs afin d'évaluer et de représenter visuellement les contraintes et les déformations que subissent les structures soumises à des charges simulées.

Notre étude sera structurée en quatre parties distinctes, avec la première partie se concentrant sur une revue de la littérature concernant les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables. Ainsi, nous avons donné des rappels sur la structure osseuse et son comportement mécanique.

Dans la deuxième section, nous analysons de manière approfondie le titane et ses divers alliages, en décrivant les différents types d'alliages de titane qui sont classés en fonction des microstructures et de la nature des matériaux (stables ou métastables). Un aperçu des découvertes récentes sur l'avancement des alliages de titane en médecine complète cette partie.

Par la suite, dans la troisième partie, nous exposerons le fondement théorique de l'outil de simulation employé, à savoir la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) couplée à la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) élaborée par X. Gonze et C. Lee [10]. Nous donnons également un bref aperçu de la technique de modélisation par éléments finis utilisée pour les implants dentaires.

Enfin, dans la section finale, nous mettons en lumière la mise en avant des résultats de nos calculs, accompagnés de leur interprétation en ce qui concerne les caractéristiques structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques. Nous établissons également une comparaison entre ces résultats et les études théoriques et expérimentales publiées précédemment. Enfin, nous présentons un résumé des principaux résultats de l'étude et recommandons des orientations pour la poursuite des recherches.

Bibliographie

- [1] B. D. Ratner et S. J. Bryant, «Biomaterials: where we have been and where we are going,» *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, vol. 6, pp. 41-75, 2004.
- [2] Wilson N. C., K. McGregor, M. A. Gibson et S. P. Russo, «The effect of dopant incorporation on the elastic properties of Ti metal,» *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 23 (1), p. 015005, 2014.
- [3] X. Liu, P. K. Chu et C. Ding, «Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, pp. 49-121, 2004.
- [4] D. Hong, W. Zeng, Z. Xin, F. S. Liu, B. Tang et Q. J. Liu, «First-principles calculations of structural, mechanical and electronic properties of TiNi-X (X= C, Si, Ge, Sn, Pb) alloys,» *International Journal of Modern Physics B*, vol. 33 (16), p. 1950167, 2019.
- [5] C. Zhao, X. Zhang et P. Cao, «Mechanical and electrochemical characterization of Ti–12Mo–5Zr alloy for biomedical application,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509 (32), pp. 8235-8238, 2011.
- [6] T. Kunii, Y. Mori, H. Tanaka, A. Kogure, M. Kamimura, N. Mori et E. Itoi, «Improved osseointegration of a TiNbSn alloy with a low Young's modulus treated with anodic oxidation,» *Scientific reports*, vol. 9 (1), p. 13985, 2019.
- [7] Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam et S. Miyazaki, «Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys,» *Acta Materialia*, vol. 58 (12), pp. 4212-4223, 2010.
- [8] H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda et S. Miyazaki, «Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys,» *Acta materialia*, vol. 54 (9), pp. 2419-2429, 2006.
- [9] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni et R. M. Wentzcovitch, «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,» *Journal of physics*, vol. 21 (39), p. 395502, 2009.
- [10] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. L. Rignanese et D. C. Allan, «First-principles computation of material properties: the ABINIT software project,» *Computational Materials Science*, vol. 25 (3), pp. 478-492, 2002.

Chapitre I

**Concepts généraux sur les
biomatériaux et les dispositifs
médicaux implantables.**

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

Table des matières

1	Introduction	8
2	Définition d'un biomatériau	8
3	Les différentes classes des biomatériaux	9
3.1	Classification biologique	10
3.2	Classification fonctionnelle	10
3.2.1	Les métaux et les alliages métalliques	10
3.2.2	Les céramiques	12
3.2.3	Les polymères	13
3.2.4	Les biomatériaux d'origine naturelle ou composites	13
4	Les champs d'application des biomatériaux	13
5	Les matériaux et le milieu vivant	15
6	Les propriétés des biomatériaux	17
7	La structure et le comportement mécanique de l'os humain	18
7.1	Définition de l'os	18
7.2	Les fonctions de tissu osseux	19
7.3	Comportement mécanique de l'os	20
8	Les implants et prothèses médicales	20
8.1	Définition	20
8.2	Difficultés techniques	21
8.3	Différents types de prothèses	21
9	Implantologie orale	22
9.1	Définition	22
9.2	Implant dentaire	23
9.3	La morphologie implantaire	24
9.4	L'impact de l'environnement cellulaire sur les implants	25
10	Conclusion	27
11	Bibliographie	28

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

1 Introduction

Les tissus et organes humains deviennent parfois incapables de remplir leurs fonctions normales en raison de défauts génétiques, du vieillissement, de maladies, de traumatismes, de dégénérescence ou d'accidents. Des drogues, ou médicaments quotidiens, sont utilisées pour traiter certains de ces troubles. Alors que certains troubles peuvent être gérés au moyen de médicaments, d'autres exigent l'utilisation d'équipements et de matériaux spécifiques. Il en résulte inévitablement la nécessité d'une réparation chirurgicale, qui touche des éléments anatomiques tels que les articulations du genou, du coude, les vertèbres, les dents, ainsi que d'autres organes vitaux comme le cœur, la peau, les reins, etc. En général, les biomatériaux sont des composés uniques (en dehors des produits pharmaceutiques) ou des combinaisons de substances qui sont principalement destinés à être utilisés à l'intérieur des humains ou des animaux dans le but de traiter, de remplacer, de réparer ou d'augmenter n'importe quel tissu.

La science des biomatériaux est un domaine fascinant qui englobe diverses disciplines telles que la physique, la chimie, la science des matériaux et la médecine. Une population vieillissante dont le niveau de vie s'améliore grâce à l'augmentation annuelle du nombre de prothèses et d'implants utilisés en chirurgie orthopédique et dentaire. Le titane et ses alliages sont utilisés dans divers domaines en raison de leurs propriétés physiques et biologiques. La sélection des matériaux doit tenir en compte des restrictions mécaniques liées à la biocompatibilité, la résistance à la corrosion et d'un module d'élasticité similaire à celui de l'os cortical humain.

2 Définition d'un biomatériau

Les matériaux, qu'ils soient d'origine synthétique ou naturelle, qui interagissent avec des systèmes biologiques, sont désignés sous le terme de biomatériaux, qui sont des matériaux naturels ou artificiels utilisés pour restaurer ou remplacer la perte ou la défaillance d'une structure biologique pour trouver sa forme et sa fonction afin d'accroître la durée et la qualité de la vie humaine [1].

Il existe de nombreuses définitions des biomatériaux, lors de la conférence de Chester en 1991, la Société Européenne des biomatériaux a formulé la définition d'un biomatériau comme suit : « un matériau non vivant destiné à être en contact avec les tissus vivants et/ ou les fluides biologiques pour traiter, évaluer, modifier les formes ou remplacer tout organe ou fonction du corps ».

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

Leur conception vise à faciliter la production de dispositifs d'assistance corporelle jouant le rôle d'organes défaillants [2]. Ils sont employés pour :

- Compenser le dysfonctionnement d'un organe (implants).
- Servir à des fins de chirurgie réparatrice (prothèses).
- Les instruments médicaux et chirurgicaux sont utilisés dans la création d'outils d'étude du corps humain.

Plusieurs qualités doivent être présentes dans un biomatériau avant qu'il puisse être placé dans le corps humain, notamment :

- Une résistance mécanique appropriée et une capacité élevée à résister aux cycles de contraintes.
- Une grande résistance à l'usure.
- Une composition chimique compatible avec la biologie, de manière à éviter tout rejet par les tissus du corps.
- Diminution de la rigidité pour empêcher la masse osseuse environnante de l'implant de se rétrécir.

3 Les différentes classes des biomatériaux

Le terme "biomatériaux" désigne une catégorie très large de produits dont les propriétés spécifiques (dégradation contrôlée, stabilité à long terme des implants), les applications (prothèses, revêtements de prothèses) et la nature des matériaux (métaux, greffons d'origine biologique, céramiques) sont très variables. L'efficacité d'un biomatériau en tant qu'outil thérapeutique dépendra de sa capacité à s'intégrer au système biologique de l'organisme (ostéointégration).

L'efficacité d'un biomatériau dans l'accomplissement de sa fonction découle principalement de:

- ✓ Le niveau de biofonctionnalité, qui évalue la capacité d'un biomatériau à remplir sa fonction essentielle, est un indicateur de son efficacité et de son intégration harmonieuse dans l'organisme. Ces facteurs dépendent principalement des propriétés physico-chimiques du biomatériau.
- ✓ Son niveau de biocompatibilité : les matériaux implantés sont supposés être compatibles, que ce soit pour une durée limitée ou pour toujours, avec le corps, sans

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

causer de problèmes cellulaires, immunologiques ou physiologiques. Donc la biocompatibilité dépend essentiellement de l'interface.

3.1 Classification biologique

Les facteurs biologiques plutôt que fonctionnels sont souvent utilisés pour classer les biomatériaux. Ces catégories s'appliquent à eux [3] :

- **Les matériaux bio-tolérés** : ils ont fondamentalement un but utile, et ils sont employés dans les domaines dentaires et orthopédiques car ils sont biocompatibles et ne provoquent pas des réactions inflammatoires : zircone, cobalt, chrome carbone vitreux, ciments polyacryliques ... etc.
- **Les matériaux bio-inertes** : ils ne provoquent pas des réactions inflammatoires lorsqu'ils sont introduits dans l'organisme, mais ils ne forment pas non plus de liens avec les tissus biologiques. Ils sont ostéo-intégrés et se distinguent par une fixation morphologique, qui crée une interface fonctionnelle. Cette catégorie inclut des matériaux tels que les métaux, les alliages à base de titane, l'aluminium pour les prothèses orthopédiques, ainsi que l'alumine utilisée comme matériau de calage.
- **Les matériaux bioactifs** : grâce à leurs interactions chimiques avec les tissus vivants, ces matériaux ont la capacité d'accélérer la restauration des tissus. Ils ont une relation étroite avec l'organisme, une interface utile et une fixation biologiquement active [4].
- **Les matériaux résorbables** : ces matériaux sont formulés dans le but de stimuler la régénération du tissu osseux. En comblant la carence osseuse et en favorisant la formation de la matrice osseuse, elles ont une fonction mécanique. L'implant est biologiquement attaché à cette matrice. Ce groupe comprend les ciments, les carbonates de calcium et les phosphates de calcium tels que le triphosphate de calcium (TCP) [5].

3.2 Classification fonctionnelle

Les laboratoires de biologie évaluent les matériaux préexistants pour qu'ils remplissent de nouvelles fonctions, et ces matériaux sont occasionnellement modifiés pour produire la majeure partie des biomatériaux utilisés actuellement. En effet, les biomatériaux peuvent être classés en quatre grandes familles [6] selon leur nature :

3.2.1 Les métaux et les alliages métalliques

Les biomatériaux métalliques ont été parmi les premiers à être employés dans la fabrication d'implants médicaux. Ils trouvent leur application en orthopédie (vis, articulations), en

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

stomatologie (plombages, prothèses, pivots) ainsi qu'en chirurgie (instruments) [7]. Ces biomatériaux sont classés comme suit :

- Les aciers inoxydables : qui sont caractérisés par leurs excellentes propriétés mécaniques à savoir leur haute résistance et leur grande robustesse. Ils sont largement utilisés en articulations osseuses, implants dentaires, ...
- Les alliages cobalt-chrome : ce sont des alliages utilisés dans les domaines orthopédiques, implantations dentaires et en chirurgie cardiovasculaire [8]. Les alliages les plus connus sont CrMo, CoCrW_{Ni} et CoCrMoNi (Co, Cr :28%, Mo : 6% et Ni :2%).
- Les alliages de nickel sont employés dans la conception de prothèses dentaires. L'alliage à mémoire de forme TiNi suscite un intérêt considérable [9]. Ils sont également privilégiés pour des implants à durée limitée ou pour des applications hors du corps [10].
- Les alliages à base de titane : sont les matériaux biomédicaux les plus couramment employés dans le domaine biomédicale grâce à leurs propriétés mécaniques. Le titane sera plus détaillé dans la partie suivante.
- Les métaux nobles : parmi ces métaux on trouve le palladium (Pd), l'or (Au), le tantale (Ta), l'argent (Ag), l'iridium (Ir) et niobium (Nb). L'or est le métal le plus utilisé en dentisterie. L'inconvénient de ces métaux leur coût élevé ce qui entraîne une utilisation de moins en moins fréquente.



Tige d'une prothèse de hanche PTH

Plaque et vis d'ostéosynthèse

Implant dentaire

Figure 1 : Exemples de quelques biomatériaux métalliques [11]

La figure 2 résume l'utilisation des matériaux métalliques dans les dispositifs médicaux.

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

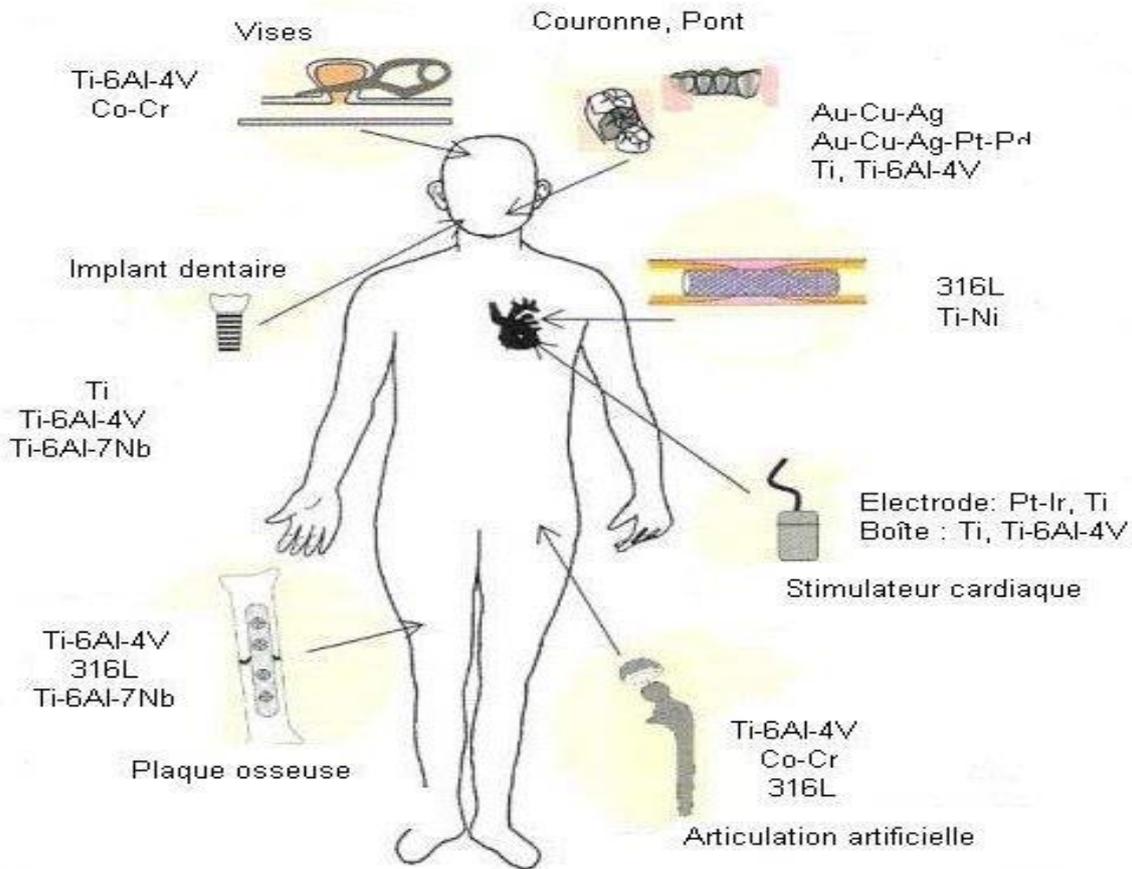


Figure 2 : L'usage des dispositifs médicaux et les biomatériaux métalliques employés [12]

3.2.2 Les céramiques

Les céramiques sont des substances non-organiques et non-métalliques caractérisées par leur point de fusion élevé, leur nature fragile, leur rigidité, ainsi que leur résistance à la chaleur et à la corrosion, qui dictent leurs applications spécifiques. Parmi les céramiques, on trouve des matériaux tels que les carbures (silicium et tungstène), les oxydes (comme l'alumine et la zircone), les nitrures, les sulfures, ainsi que des composés intermétalliques.

Dans le domaine des biomatériaux, on distingue principalement les céramiques bioinertes et les céramiques bioactives [11].



Figure 3 : Bridge dentaire en céramique [11]

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

- Les céramiques bioinertes, comme l'alumine (Al_2O_3) et la zircone (ZrO_2), sont caractérisées par leurs propriétés mécaniques attrayantes. Une caractéristique notoire est l'utilisation de gradients de porosité pour ajuster le module d'élasticité de l'implant.
- Les céramiques bioactives : se distinguent par leur composition chimique qui présente des similarités avec celle de l'os naturel, les céramiques [13] et les verres composés de phosphore et de calcium sont des matériaux bioactifs.

3.2.3 Les polymères

Les polymères sont des matériaux constitués de macromolécules, c'est-à-dire de grosses molécules créées par la répétition d'un motif fondamental. Ce motif est une petite structure périodique qui se répète le long de la chaîne, composée de monomères liés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les polymères se distinguent par leur aptitude à être modelés aisément et leur vaste éventail d'applications dans le domaine médical [14], englobant un éventail de domaines tels que la chirurgie plastique, les artères artificielles et les fils de suture biodégradables, grâce à la variété étendue de polymères disponibles. L'un des polymères les plus célèbres est le polyéthylène (PE).

Les polymères ne sont que rarement employés dans des applications soumises à des contraintes mécaniques en raison de leur module de Young extrêmement bas.

3.2.4 Les biomatériaux d'origine naturelle ou composites

Une part importante de la recherche actuelle est consacrée à l'étude des matériaux alternatifs, tels que les composites et les matériaux d'origine naturelle. Un biomatériau composite est composé d'au moins deux éléments différents, par exemple une charge céramique mélangée à une matrice polymère [15]. Les composites présentent l'avantage de posséder une structure similaire à celle de l'os, tandis que les matériaux d'origine naturelle tels que la cellulose, la nacre, le corail, le chitosan, et d'autres, bénéficient de la pleine biocompatibilité.

4 Les champs d'application des biomatériaux

La majorité des applications médicales et médico-chirurgicales des biomatériaux se situent dans les domaines de la chirurgie réparatrice et de remplacement fonctionnel. D'autres domaines médicaux utilisent également des équipements de recherche, du matériel d'intervention endoscopique ou des techniques d'intervention endoscopique qui sont en contact avec le site biologique [16]. L'utilisation des biomatériaux s'étend à un large éventail de secteurs telles que :

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

➤ **Odontologie-Stomatologie**

- Orthodontie
- Traitements prophylactiques
- Matériaux de restauration et comblement dentaire et osseuse
- Implants
- Reconstruction maxillo-faciale

➤ **Cardiovasculaire**

- Cœur artificiel
- Simulateurs cardiaques
- Cathéters endoveineux
- Assistance ventriculaire
- Valves cardiaques
- Matériel pour circulation extracorporelle

➤ **Ophthalmologie**

- Implants
- Substances visqueuses de la partie arrière de la chambre oculaire.
- Lentille
- Coussinet de récupération

➤ **Urologie/ néphrologie**

- Rein artificiel portable
- Produits utilisés pour traiter l'incontinence
- Dialyseurs

➤ **Endocrinologie-chronothérapie**

- Biocapteurs
- Pancréas artificiel
- Pompes que l'on peut porter sur soi ou qui peuvent être implantées

➤ **Chirurgie esthétique**

- Substances et dispositifs implantables pour les interventions de chirurgie esthétique

➤ **Chirurgie orthopédique**

- Cartilage
- Chirurgie du rachis
- Prothèses articulaires

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

- Orthèses
- Ligaments et tendons artificiels
- Matériaux de comblement osseux injectable
- Réparation de fractures
- **Chirurgie généralement et divers**
 - Peau artificielle
 - Produits pour radiologie interventionnelle
 - Tubes de drainage utilisés en chirurgie
 - Colles tissulaires
 - Substances de contraste

5 Les matériaux et le milieu vivant

La réponse d'un organisme à un système implanté est largement déterminée par l'environnement d'implantation et les caractéristiques des matériaux. L'implant d'un corps étranger provoquera dans l'organisme des processus chimiques et physiques (comme électriques, mécaniques et rhéologiques) qui déclencheront des réactions biologiques. Ces réponses modifient toujours l'interface du matériau avec l'environnement biologique, provoquant le dépôt d'une couche de protéines ou même de minéraux à la surface du matériau et encourageant les tissus environnants à réagir.

✓ La biocompatibilité

Le terme "biocompatibilité" est couramment employé pour décrire les exigences biologiques adéquates d'un biomatériau utilisé dans un dispositif médical. Il peut également s'agir de la capacité d'un matériau à communiquer avec l'hôte d'une manière adaptée à l'utilisation prévue. Un matériau biocompatible provoquera une inflammation importante de l'organisme receveur et ne sera pas bien toléré. C'est pourquoi il s'agit de l'un des premiers facteurs à prendre en compte lors de la sélection d'un biomatériau [17].

En 1998, une définition plus approfondie de la biocompatibilité a été élaborée par EXBRAYAT « la biocompatibilité d'un matériau est l'ensemble des interrelations entre ce matériau et le milieu environnant et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives » [2].

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

L'examen de la biocompatibilité d'un dispositif est une composante de la sécurité générale de cette évaluation. La chimie analytique, les tests *in vitro* (effectués en laboratoire) et les tests *in vivo* (effectués sur une espèce animale) sont tous utilisés pour étudier la biocompatibilité des dispositifs.

La biocompatibilité d'un matériau dépend de plusieurs facteurs, notamment :

- La nature physique et chimique des matériaux.
- Les types de tissus du patient qui seront exposés au dispositif.
- La durée de cette exposition.

L'objectif principal d'une évaluation de la biocompatibilité d'un matériau est de protéger la sécurité des patients. L'évaluation de la biocompatibilité comprend toujours un processus d'évaluation des risques. Il n'existe jamais de matériel ou d'équipement sans risque. Les avantages pour les patients et les risques sont minimisés par les concepteurs de dispositifs.

✓ **La biodégradabilité**

Un matériau est dit biodégradable s'il peut se décomposer en présence de micro-organismes vivants tels que des bactéries et des enzymes. On peut mesurer la biodégradabilité d'une substance pour évaluer son impact sur l'environnement.

Elle repose sur les propriétés du matériau, la façon dont il a été fabriqué et la façon dont la substance se dégrade physiquement, chimiquement et microbiologiquement (sel, eau, ...).

Deux types de processus de décomposition sont identifiés :

- Une dégradation biologique (déterminée par la cellule).
- Détérioration chimique (basée uniquement sur des facteurs environnementaux).

✓ **La bioactivité**

Le terme "bioactivité" décrit la propriété unique d'un matériau qui favorise l'association directe avec les tissus environnants sans la création d'une couche fibreuse intermédiaire par une séquence de réactions de surface [18].

Elle est l'inverse de la bioinertie et ne dépend que des qualités chimiques et physico-chimiques du matériau (aucune interaction ne se produit entre le matériau et les tissus vivants, et la couche fibreuse d'encapsulation est très mince, à tel point qu'elle est difficilement observable).

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

✓ La biorésorbabilité

Une substance biorésorbable est une substance qui peut être réabsorbée et remplacée par des tissus vivants. Il se détériore lentement au fil du temps jusqu'à ce qu'il disparaisse complètement.

6 Les propriétés des biomatériaux

Comme il a été dit précédemment, le but principal des biomatériaux en médecine est d'améliorer ou de remplacer des organes tissulaires ou des fonctions corporelles (les muscles, les os ou la peau). En combinant les caractéristiques des matériaux, les caractéristiques des systèmes, l'architecture des dispositifs et les exigences physiologiques. Pour produire les résultats fonctionnels nécessaires, la technique d'application du biomatériau doit intégrer les propriétés mécaniques et chimiques du système biologique. De nombreux facteurs scientifiques et sociaux sont pris en compte lors du traitement des biomatériaux. Ces éléments peuvent être regroupés en trois grandes catégories [19]:

▪ Les caractéristiques mécaniques

Les caractéristiques mécaniques sont intégrées dans la conception des biomatériaux et ont un impact important sur le résultat. Les principales forces qui affectent les matériaux sont la contrainte, le cisaillement, la déformation et une combinaison de ces éléments. Avant l'implantation, les caractéristiques des biomatériaux dont il faut le plus tenir compte sont la dureté, la résistance à la corrosion, le fluage, le module d'élasticité, la limite d'élasticité et la résistance à la traction. Ces caractéristiques sont cruciales pour les applications qui utilisent des tissus durs.

Il est essentiel de se rappeler que le module de Young mesuré peut varier selon le type d'essai effectué sur un échantillon. Cette variation du module de Young résulte principalement des propriétés mécaniques de l'échantillon, telles que l'anisotropie, mais peut également être influencée par la méthode d'essai elle-même.

▪ Les propriétés physico-chimiques :

La stérilisation dépend des caractéristiques physico-chimiques (telles que la taille, la forme, la température de traitement, la composition chimique, la biodégradation, la corrosion, etc). Les matériaux implantables doivent être garantis stériles, ce qui signifie qu'ils ne peuvent pas servir de rapport à des germes.

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

▪ Les propriétés biologiques

La réponse du vivant au contact des matériaux définit les propriétés biologiques (réponses allergiques et toxiques, bio adhésion, etc). La substance ne doit pas provoquer de toxicité soit directement, soit par les produits de sa propre destruction ou de sa libération. Afin de fournir la meilleure réponse biologique possible, les biomatériaux doivent répondre à certaines exigences.

7 La structure et le comportement mécanique de l'os humain

7.1 Définition de l'os

L'os est une structure complexe qui soutient les structures, protège les organes et stocke les cellules. On trouve deux tissus osseux principaux dans les os humains : l'os cortical et l'os spongieux ou trabéculaire (comme il est montré dans la figure 4). L'os cortical soutient l'ensemble du corps, protège les organes, sert à levier pour le mouvement, et stocke et libère des substances chimiques. En raison de sa forme poreuse, l'os spongieux est dense. La plus grande surface de l'os spongieux en fait un endroit lieu plus propice aux activités métaboliques. Environ 60 % du tissu osseux est constitué de minéraux, principalement de l'hydroxyapatite, 30 % de collagène et 10 % d'eau, ce qui constitue une information importante pour les spécialistes des matériaux [20].

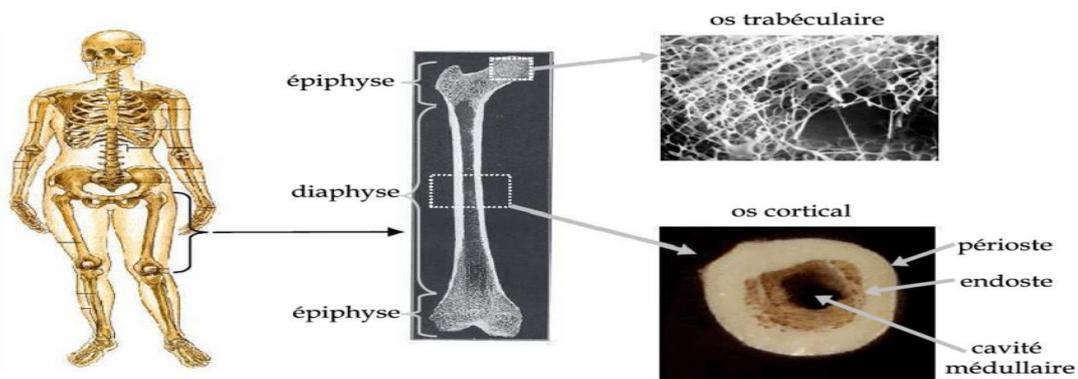


Figure 4 : structure d'un os [21]

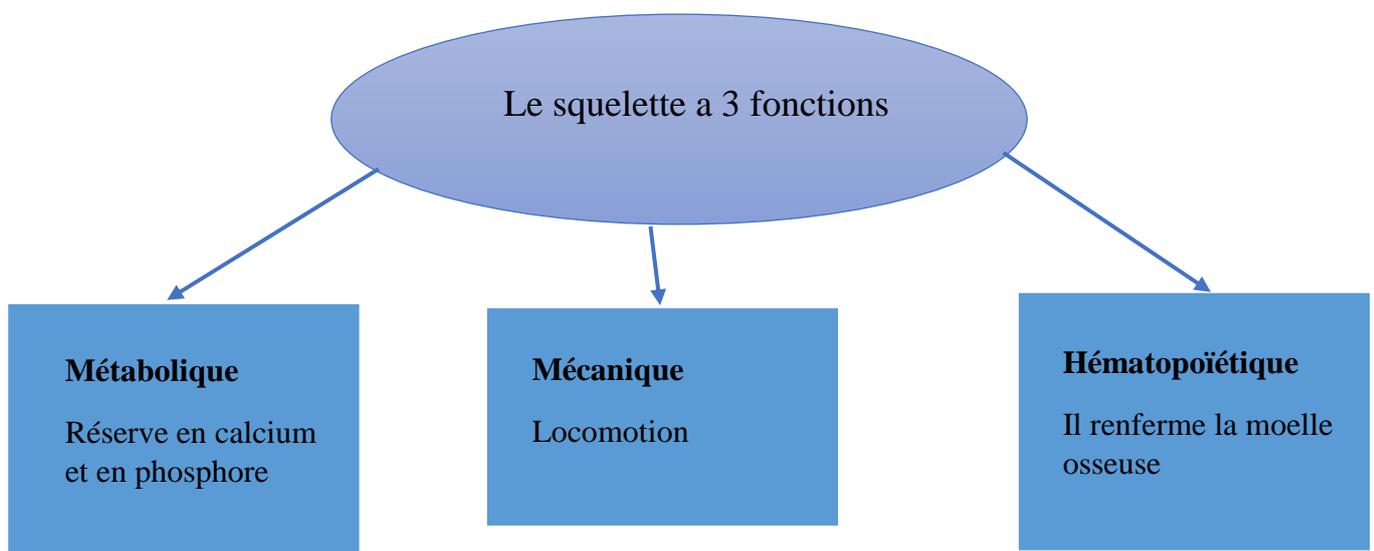
Le squelette humain compte 206 os, ils sont répartis en cinq catégories en se basant sur leur dimension et leur morphologie à savoir : les os sésamoïdes, les os plats, les os spécifiques, les os longs et les os courts [21].

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

- **Os sésamoïdes** : sont intégrés dans les tendons, les tissus conjonctifs qui unissent les muscles aux os. Les os sésamoïdes maintiennent les tendons plus loin des articulations, de sorte que l'angle des tendons est augmenté, augmentant ainsi l'effet de levier des muscles. La rotule est un exemple d'os sésamoïde.
- **Os plats** : ils sont généralement fins et courbés, composés de deux couches d'os compact parallèles qui enveloppent une couche d'os spongieux. La plupart des os du crâne sont de type plat, tout comme le sternum (l'os de la poitrine).
- **Os longs** : ce sont des os qui se distinguent par leur tige beaucoup plus longue que large, avec une tête arrondie à chaque extrémité de la tige. Les os longs sont composés principalement d'os compact, avec de petites quantités d'os spongieux et de moelle. Les os des doigts, des orteils et les os des membres sont des os longs.
- **Os courts** : sont en forme de cube qui n'ont qu'une fine couche d'os compact entourant une partie interne spongieuse. Les os des chevilles et des poignets sont des os courts.

7.2 Les fonctions de tissu osseux

À l'instar du tissu cartilagineux, le tissu osseux appartient à la catégorie des "tissus squelettiques", un type spécifique de tissu conjonctif caractérisé par sa structure solide. Ce qui distingue particulièrement la matrice osseuse est sa capacité à se calcifier, lui conférant son opacité aux rayons X et permettant ainsi l'imagerie radiographique des os [22]. Il y a trois types anatomiques d'os : les os longs (tels que le tibia et le fémur), les os courts (comme les os du carpe), et les os plats (comme le sternum et les côtes).



Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

- Fonction mécanique : comme le tissu osseux peut tolérer des charges mécaniques, il constitue l'un des tissus les plus solides de l'organisme et protège les organes en soutenant le corps.
- Fonction métabolique : le tissu osseux contrôle dans une large mesure le métabolisme phosphocalcique (avec le colon et les reins) ou c'est un tissu constamment en évolution, remodelé en permanence sous l'influence des contraintes mécaniques qui peuvent conduire à la libération ou à l'accumulation de sels minéraux.
- Fonction hématopoïétique : la moelle hématopoïétique, qui renferme les cellules souches donnant naissance aux trois types de cellules sanguines, est située à proximité des cellules osseuses dans les espaces médullaires des os. Les cellules hématopoïétiques reçoivent un soutien structurel et métabolique des cellules stromales de la moelle osseuse. Parmi celles-ci, certaines sont des cellules souches multipotentes avec la capacité de se spécialiser dans diverses lignées cellulaires, telles que les chondrocytes, les fibroblastes, les ostéoblastes, les adipocytes, etc.

7.3 Comportement mécanique de l'os

L'os est un matériau très complexe du point de vue mécanique. Ses qualités sont considérablement influencées par sa texture, sa structure et son architecture. De ce fait, il répond de manière distincte à la compression et à la traction, exhibant une structure complexe caractérisée par sa multiplicité de phases, sa porosité, sa viscoélasticité et son anisotropie [23]. Les caractéristiques de l'os constituent un compromis entre le volume du squelette et la rigidité requise pour une cinématique et une absorption des chocs efficaces. L'os possède des qualités mécaniques exceptionnelles en raison de sa structure en couches croisées. En outre il convient de souligner que chaque os est unique. Son architecture et sa structure sont idéalement adaptées à celles requises. En raison de la direction des ostéons dans l'os cortical et des trabécules dans l'os spongieux, respectivement, l'os présente une anisotropie élevée. Sa densité a un impact significatif sur ses deux caractéristiques.

8 Les implants et prothèses médicales

8.1 Définition

- Un implant : comprend tout dispositif artificiel destiné à être injecté dans une personne en tant que prothèse ou à des fins médicales, préventives ou reproductives. Un matériau biomédical tel que le silicone, l'apatite ou le titane peut être utilisé à la surface des

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

implants qui entrent en contact avec le corps, selon les besoins fonctionnels. Certains implants sont bioactifs, comme les stents qui distribuent des médicaments par voie sous-cutanée. Des dispositifs électroniques peuvent être également utilisés dans d'autres implants médicaux, comme les simulateurs cardiaques artificiels [24].

- Une prothèse : est un dispositif artificiel conçu pour remplacer des parties anatomiques du corps (un membre, un organe, une articulation ou une partie d'un membre) de la manière la plus pratique et la plus attrayante possible.

Le terme « prothèse » désigne une grande variété de dispositifs notamment les remplacements complets de membres amputés ou démembrés, les remplacements des valves cardiaques, les prothèses dentaires et acoustiques, etc [25].

L'avènement de nouveaux matériaux résistants, légers, flexibles et bien tolérés par l'organisme ouvre la voie à des possibilités de remplacement d'organes et de membres, ainsi qu'à la régulation de toutes les fonctions motrices et organiques par le cerveau. L'avancée de la technologie robotique, combinée à la miniaturisation, élargit les domaines d'application des prothèses.

8.2 Difficultés techniques

La création d'une prothèse soulève les enjeux suivants :

- Comment il fonctionnera de manière à imiter le composant de remplacement (biomécanique, ergonomie).
- La tolérance de l'organisme à la substance étrangère.
- L'esthétique.
- La détérioration chimique des matériaux du corps humain (corrosion).
- Les dommages mécaniques, en particulier le fretting (usure sous de faibles mouvements avec accumulation de débris à la surface de contact).
- Lorsque les débris d'usure sont libérés, ils peuvent induire la formation de granulomes. Ces granulomes, considérés comme des éléments étrangers, sont absorbés par les macrophages et peuvent entraîner la résorption de l'os environnant de la prothèse, diminuant ainsi son ancrage.

8.3 Différents types de prothèses

Cette illustration présente certaines prothèses actuellement utilisées en chirurgie humaine.

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

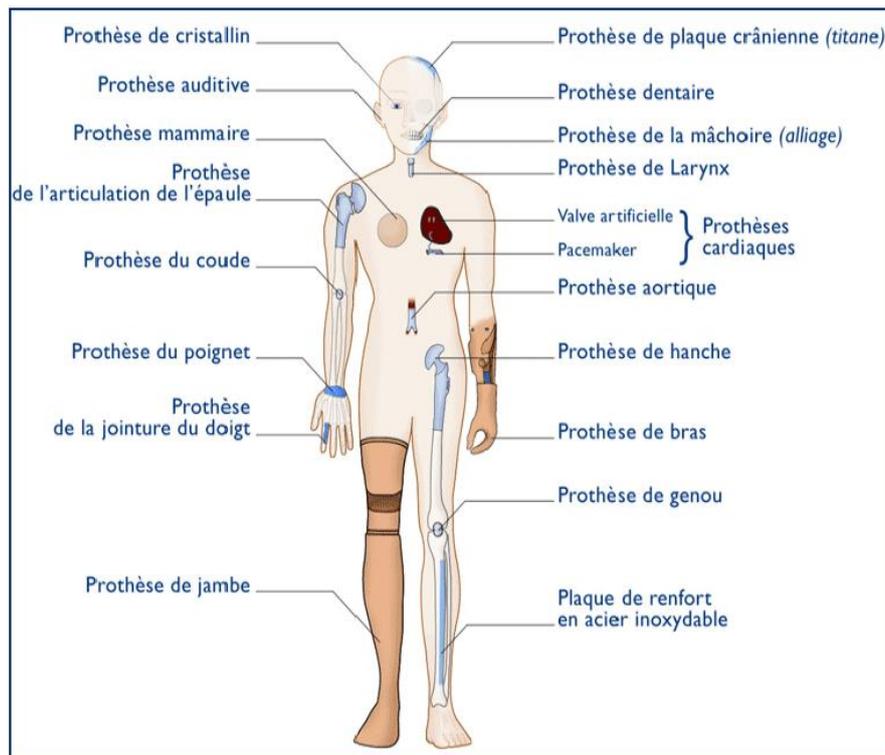


Figure 5 : Diverses catégories de prothèses [18]

9 Implantologie orale

9.1 Définition

L'implantologie est une discipline chirurgicale de la dentisterie qui revêt actuellement une importance significative dans les options de traitement en odontologie. Elle offre aux professionnels la possibilité de fournir des solutions durables et plus confortables pour différents types de cas d'édentement. Le lien direct entre un os sain et un implant est connu sous le nom d'intégration biologique des implants. Combinant les idées d'ostéointégration et de muco-intégration, elle établit les conditions préalables à une intégration efficace des implants : un implant dentaire solidement enraciné dans un volume osseux considérable, assurant un support pour des tissus mous d'épaisseur uniforme.

L'implantologie dentaire consiste en la pose d'un implant dentaire, que ce soit pour remplacer une dent manquante, offrir un support à une prothèse, ou restaurer l'ensemble de la bouche. Les patients en souffrent beaucoup, en particulier ceux qui sont totalement dentistes et qui ont beaucoup de mal à entretenir des relations sociales [26].

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

9.2 Implant dentaire

Un implant dentaire est une racine artificielle qui se développe dans l'os de la mâchoire. Son rôle est de soutenir une prothèse en remplacement d'une dent endommagée ou extraite, agissant comme un lien entre la prothèse et la mâchoire. De plus, l'implant dentaire transfère les forces de mastication au support osseux et agit comme un amortisseur. La fonction des dents est assurée par les implants dentaires, qui imitent l'action des racines dentaires en étant implantés dans l'os. Non seulement l'implant stabilise complètement la prothèse fixe ou amovible, mais restimule également les cellules osseuses, empêchant ainsi l'atrophie [27].

Par conséquent, l'objectif de la restauration dentaire est de :

- Restaurer le confort et l'apparence naturelle des dents
- Restaurer et améliorer la fonction masticatoire
- Préserver les os
- Augmenter la confiance en soi et se débarrasser de certains complexes
- Maintenir la santé des structures buccales :
 - Favoriser le maintien du parodonte
 - Eviter la surcharge et la migration des dents restantes
 - Eviter les maladies des muscles des mâchoires

Il est déconseillé de procéder à une implantation chez les patients immunodéprimés, et elle comporte des risques pour les patients à haut risque cardiovasculaire et les fumeurs.

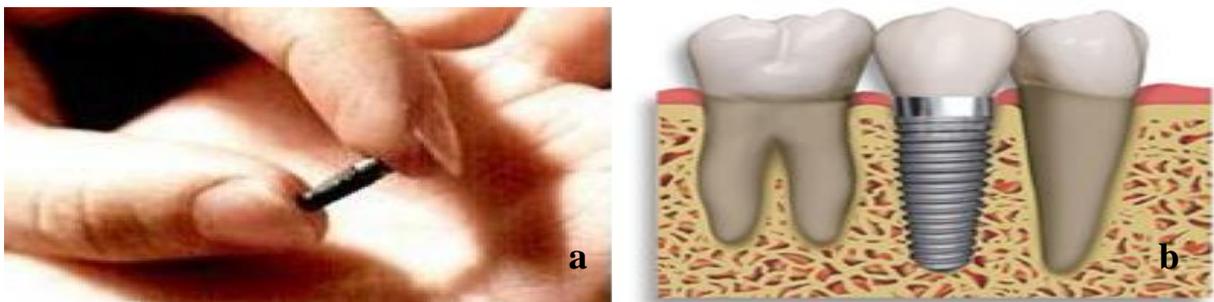


Figure 6 : un implant dentaire a) avant la mise en place et b) implant est remplacé la racine d'une dent [28]

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

La seule substance compatible avec l'os humain est le titane, qui est utilisé pour fabriquer des implants dentaires. Ils sont placés dans l'os de la mâchoire pour remplacer la racine perdue, et une nouvelle dent est ensuite fixée sur l'implant après une période de temps pendant laquelle l'implant et l'os fusionnent pour le stabiliser [11].

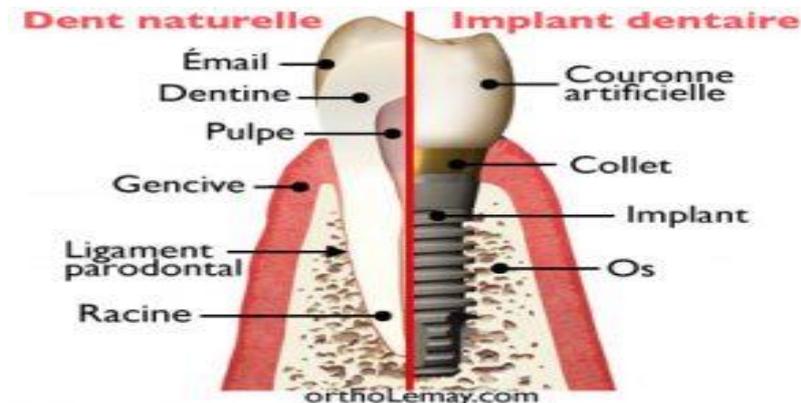


Figure 7 : différence entre une dent naturelle et un implant [11]

Les pressions de mastication qu'un implant dentaire doit pouvoir supporter de 10 à 35 kg/cm² pouvant être appliquées dans diverses directions. Il ne doit pas non plus se détériorer avec le temps ou au contact de la salive, des gencives ou d'autre substance potentiellement liée à la bouche.

Le patient peut retrouver sa fonction masticatoire et obtenir un résultat esthétique satisfaisant grâce à la réhabilitation prothétique sur implant. La reconstruction prothétique en implantologie consiste en deux étapes thérapeutiques : une intervention chirurgicale pour l'implantation d'une racine artificielle ou d'un implant, suivie de la conception et de la fixation d'une prothèse sur cet implant.

9.3 La morphologie implantaire

Un implant dentaire est une vis, habituellement en titane, utilisée pour substituer la racine d'une ou de plusieurs dents manquantes. Le moyen d'ancrage le plus courant est l'insertion par vissage dans l'os de la mâchoire ou de la mandibule.

Il constitue différentes parties : la connectique implantaire, le col, le corps et l'apex. Chaque composant présente des caractéristiques particulières et remplit des fonctions bien définies.

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.



Figure 8 : les composants d'un implant dentaire [29]

- ❖ **Le col** : la section de l'implant qui se connecte au pilier est connue sous le nom de "col". En général, ce composant est en contact avec les tissus mous et durs. La partie supérieure de l'implant, le col, peut être exposée à l'environnement de la cavité buccale. Sa surface doit être conçue de manière à ne pas encourager l'adhérence de la plaque bactérienne et doit être facile à entretenir.
- ❖ **Corps de l'implant** : cette section, qui se trouve entre le col et l'apex, constitue la majeure partie de l'implant et assure une stabilité initiale grâce à ses spires. On distingue trois formes d'implants : les implants à vis cylindriques, à vis cylindro-coniques et les implants à vis coniques.
- ❖ **Apex** : il s'agit de la partie finale de l'implant, qui peut se présenter sous différentes formes :
 - Avec des spires ou non
 - Lisse ou sécante
 - Plate ou arrondie
 - Compressive
 - Perforée

9.4 L'impact de l'environnement cellulaire sur les implants

De plus, l'introduction de ces "corps étrangers" suggère que les fluides du corps, les fluides biologiques ou les réactions immunologiques ne les affecteront pas. Les critères à respecter varient en fonction de l'objectif du matériau et de l'emplacement de l'implant[30]. Les impacts de l'environnement cellulaire sur les implants sont les suivants :

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

- Des dommages cellulaires importants peuvent être causés par des impacts à long terme, comme ceux qui se poursuivent pendant des mois ou des années et provoquent une lyse des tissus en raison d'une contrainte mécanique à l'interface, ou la détérioration des cellules due à des ions nuisibles créés par la corrosion biologique.
- Les interactions entre le biomatériau et les tissus connaissent des changements au fil du temps en raison des altérations du matériau pendant la phase d'implantation, notamment la corrosion biologique, la fatigue, les changements de phase et la migration de phase.
- Ces réactions, de nature physico-chimique, ont lieu dans les premières secondes ou minutes après le contact à l'interface biomatériau/tissu.
- Effets à distance provoqués par des particules tribologiques qui sont dispersées dans le corps par les fluides corporels et qui sont détachées par des processus chimiques ou tribologiques.

Une réaction cellulaire est également déclenchée par l'utilisation d'éléments étrangers. Les réactions non bénéfiques comprennent notamment :

- La cancérogénicité est une réaction à long terme du corps à l'implant.
- La toxicité systémique résulte de l'effet des ions nocifs émis par l'implant ou relâchés par l'abrasion. Il s'agit de changements généralisés qui sont souvent causés par le défaut de stérilité d'un implant.
- L'activation du système immunitaire causée par des allergies qui provoquent une sensibilisation. Les implants en acier fortement allié ne conviennent pas aux personnes allergiques au chrome et au nickel.
- La pyrogénéation est le processus par lequel une substance élève la température du corps. Les pyrogènes provoquent une chute de la pression sanguine et des réactions cutanées.
- Des irritations provoquées par des éléments physiques ou chimiques en contact avec les muqueuses ou la peau. De légères douleurs ou des brûlures peuvent être les symptômes.
- Les inflammations qui provoquent des douleurs, une augmentation de la température corporelle, des rougeurs, un gonflement de la région touchée ou une inflammation en tant que mécanisme de défense. Il faut néanmoins éviter les inflammations aiguës qui pourraient entraîner le développement d'une capsule de tissu inflammatoire autour de l'implant.

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

10 Conclusion

Ce premier chapitre a donné un aperçu sur les différentes classes de biomatériaux existants, en particulier les biomatériaux métalliques. Les implants médicaux doivent satisfaire à des normes fonctionnelles d'intégration sans que le corps ne les rejette, comme tout autre système ou composant placé dans le corps humain. Les matériaux doivent donc répondre à un ensemble d'exigences contrôlant leurs interactions avec les tissus vivants. Ces exigences sont au cœur de la science des biomatériaux, qui introduit un certain nombre de nouveaux termes dans le vocabulaire chirurgical et biomédical pour décrire les différentes interactions entre un être vivant et un matériau implanté.

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

11 Bibliographie

- [1] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani et A. K. Gogia, «Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review,» *Progress in materials science*, vol. 54 (3), pp. 397-425, 2009.
- [2] R. A. SALEH et A. Surabi, «Etude de l'influence du Khat et des bains de bouche sur l'état de surface des alliages de prothèses dentaires,» 2014.
- [3] A. Yokomama, F. Watari, R. Miyao, H. Matsuno, M. Uo, T. Kawasaki et T. Hirai, «Mechanical properties and biocompatibility of titanium-hydroxyapatite implant material prepared by spark plasma sintering method,» *Key Engineering Materials*, vol. 192, pp. 445-448, 2000.
- [4] W. Cao et L. L. Hench, «Bioactive materials,» *Ceramics international*, vol. 22 (6), pp. 493-507, 1996.
- [5] L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen et T. K. Greenlee, «Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials,» *Journal of biomedical materials research*, vol. 5 (6), pp. 117-141, 1971.
- [6] L. Chetibi, D. Hamana et S. Achour, «Elaboration et étude des biomatériaux nanostructurés de type Hydroxyapatite/MWCNTs/TiO₂/Ti,» 2014.
- [7] G. Santos, «The importance of metallic materials as biomaterials,» *Adv Tissue Eng Regen Med Open Access*, vol. 3 (1), pp. 300-302, 2017.
- [8] E. Chabault, «Nanofriction of UHMWPE on Gold and Cobalt-Chromium Alloys,» Rapport de PFE INSA Clemson University, 2000.
- [9] A. Michiardi, C. Aparicio, J. A. Planell et F. J. Gil, «Electrochemical behaviour of oxidized NiTi shape memory alloys for biomedical applications,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 201 (14), pp. 6484-6488, 2007.
- [10] G. Nicolas, D. Geiger, C. Oddou et C. Hamonet, *Des fils d'alliages à mémoire de formes utilisés comme actionneurs d'orthèses dynamiques programmables*, Matériaux et Structures des Sciences de l'Ingénieur et du vivant, 2000.
- [11] Y. CHELAHI CHIKR, «Analyse tridimensionnelle du comportement mécanique des implants dentaires,» 2018.
- [12] S. Hiromoto, «Corrosion of metallic biomaterials in cell culture environments,» *The Electrochemical Society Interface*, vol. 17 (2), p. 41, 2008.
- [13] P. Ducheyne et Q. Qiu, «Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function,» *Biomaterials*, vol. 20, pp. 2287-2303, 1999.

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

- [14] H. N. Rabetafika, M. Paquot et P. Dubois, «Les polymères issus du végétal: matériaux à propriétés spécifiques pour des applications ciblées en industrie plastique.,» *Biotechnologie, agronomie, société et environnement*, vol. 10 (3), pp. 185-196, 2006.
- [15] W. D. Callister Jr et D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*, John Wiley & Sons., 2020.
- [16] M. E. BELGHERRAS, «Comportement mécanique du ciment orthopédique sous chargement dynamique,» 2018.
- [17] N. Vandecandelaere, «Élaboration et caractérisation de biomatériaux osseux innovants à base d'apatites phospho-calciques dopées,» 2012.
- [18] L. L. Hench, «Bioactive glasses and glass ceramics: A perspective,» *Handbook of bioactive ceramics*, vol. 1, pp. 7-23, 1990.
- [19] J. E. Lemons et L. C. Lucas, «Properties of biomaterials,» *The Journal of arthroplasty*, vol. 1 (2), pp. 143-147, 1986.
- [20] Y. Guo, «Bêta-Bcc et alliages amorphes biocompatibles à base de titane pour les implants,» Grenoble, 2014.
- [21] M. B. Vu, «Contribution à la caractérisation des milieux (visco-) élastiques anisotropes et hétérogènes: application au tissu osseux,» Paris Est, 2011.
- [22] A. BOUKHLIF, «Etude du comportement biomécanique des bridges dentaires.,» 2020.
- [23] E. F. Morgan, G. U. Unnikrisnan et A. I. Hussein, «Bone mechanical properties in healthy and diseased states,» *Annual review of biomedical engineering*, vol. 20, pp. 119-143, 2018.
- [24] M. Doser et H. Planck, «Textiles for implants and regenerative medicine,» *Handbook of Medical Textiles*, pp. 132-152, 2011.
- [25] D. J. Marcellin-Little et D. Levine, «Devices for ambulation assistance in companion animals,» *Canine Rehabilitation and Physical Therapy*. WB Saunders, pp. 305-311, 2014.
- [26] G. Odin, «Modélisation numérique de l'os mandibulaire appliquée à l'implantologie dentaire et maxillo-faciale,» École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2008.
- [27] C. Rungsiyakull, Q. Li, W. Li, R. Appleyard et M. Swain, «Effect of fully porous-coated (FPC) technique on osseointegration of dental implants,» *Advanced Materials Research*, vol. 32, pp. 189-192, 2008.
- [28] A. Soualhi, «Etude du choix des biomatériaux dédiée à l'implantologie dentaire et développement d'un modèle numérique,» Université de Batna 2, 2012.

Chapitre I. Concepts généraux sur les biomatériaux et les dispositifs médicaux implantables.

[29] C. Laurent, «Jonction implant titane-prothèse : facteurs influençant l'intégration biologique.,» 2020.

[30] R. Schmidt, Comportement des matériaux dans les milieux biologiques: applications en médecine et biotechnologie, vol. 7, PPUR presses polytechniques., 1999.

Chapitre II

Le titane et ses alliages

Table des matières

1	Introduction	33
2	Les implants métalliques	33
3	Le Titane et les alliages de titane	33
3.1	Définition générale d'un alliage	33
3.2	Historique sur le titane	34
3.3	Le titane pur	34
3.4	Les alliages de titane	37
3.5	Classification des alliages de titane	40
3.5.1	Les alliages de type alpha (α)	41
3.5.2	Les alliages de type $\alpha+\beta$	42
3.5.3	Les alliages de type β	43
3.6	Les phases hors équilibre des alliages de titane	43
3.6.1	Les phases martensitiques α' et α''	44
3.6.2	Les phases ω	45
3.6.3	La phase β'	47
4	Transformation martensitique	48
5	L'évolution des alliages de titane pour les applications médicales	49
6	Conclusion	54
7	Bibliographie	55

1 Introduction

Après le fer, l'aluminium et le magnésium, le titane est le quatrième métal le plus répandu sur Terre. Il présente un large éventail de caractéristiques car il peut former des microstructures distinctes, qui sont déterminées par le type et la concentration des éléments d'alliage utilisés. En raison de ses qualités mécaniques remarquables telles que la résistance, la ductilité, la ténacité, la faible masse, la résistance à la corrosion et la compatibilité avec l'anatomie humaine, les alliages de titane sont souvent employés dans le domaine des implants. En conséquence, les alliages de titane présentent un énorme potentiel d'application dans ce secteur. Les alliages de titane ont connu des avancées significatives dans leurs applications au fil du temps. Des implants personnalisés sont désormais envisageables grâce à la fabrication additive, qui agit actuellement comme un nouveau catalyseur d'innovation et de progrès dans le domaine des prothèses médicales.

2 Les implants métalliques

Les biomatériaux métalliques sont largement utilisés dans une variété d'application dans le secteur médical pour le support interne et les remplacements des tissus biologiques tels que « les racines dentaires, les articulations artificielles de hanche, la fixation orthopédique, les plaques osseuses et les stents » en raison de leurs performances mécaniques et excellente fiabilité. Dans le domaine de la médecine une variété de matériaux et d'alliages ont été étudiés pour leurs différentes qualités et caractéristiques. Le cobalt-chrome (Co-Cr), les alliages à base de titane (Ti) et les aciers inoxydables sont les métaux et alliages les plus couramment employés dans les applications biomédicales [1].

Parmi les biomatériaux, les alliages de titane sont les plus biocompatibles et les plus résistants à la corrosion, ce qui les rend parfaitement adaptés à la médecine.

3 Le Titane et les alliages de titane

3.1 Définition générale d'un alliage

Un alliage est un produit métallurgique résultant d'une combinaison de deux ou plusieurs métaux effectués afin de modifier certaines de ces caractéristiques ou même de lui conférer des nouvelles propriétés qui sont applicables dans des domaines très spécifiques comme la dentisterie. Ces alliages peuvent être divisés en trois parties : alliages précieux, alliages semi-précieux et alliages non précieux [2].

3.2 Historique sur le titane

Le titane a été initialement identifié par William GREGOR en Angleterre en 1790. Toutefois, de manière indépendante, en 1795, l'Allemand Martin Heinrich KLAPROTH lui a donné son nom actuel, "Titane", en référence à la mythologie grecque et aux "Titans".

Plus d'un siècle après la découverte du titane, l'Américain Mathew Albert Hunter a réussi en 1910 à produire du titane pur à 99%. Une approche équitable de la production de titane a été rendue possible par la découverte en 1939 d'une technique de réduction par carbo-chloration de l'oxyde de titane par le professeur Wilhelm Justin KROLL du Luxembourg. Le titane connaît aujourd'hui une croissance importante en raison de ses capacités mécaniques supérieures et de sa résistance à la corrosion. En raison de son adaptabilité, il est essentiel dans de nombreuses industries, notamment l'aérospatiale, l'automobile et le biomédical [3].

3.3 Le titane pur

Le titane est un métal de transition léger de la colonne IVB du tableau périodique avec un numéro atomique de 22. Il présente un aspect blanc métallique et il est présent dans divers minerais, bien que ses sources principales soient le rutilé et l'ilménite. Le titane a une densité de 4510 kg/m³.



Figure 1 : Barre de titane obtenue par le procédé de Van- Arkel-de-Boer [4]

Une sous-couche saturée (s) est progressivement remplie de titane alors qu'une sous-couche électronique (d) se trouve en dessous, comme le font tous les autres métaux de transition en accord avec le principe de remplissage de Klechkowski (Ti : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2$). Avec un faible module d'élasticité ($E = 110$ GPa), les dispositifs médicaux incorporent fréquemment du titane en raison de sa grande biocompatibilité. Il existe deux

variétés allotropiques distinctes du titane : la phase β (stabilité à haute température) et la phase α (stabilité à basse température) [5]. Leurs structures sont montrées dans cette figure :

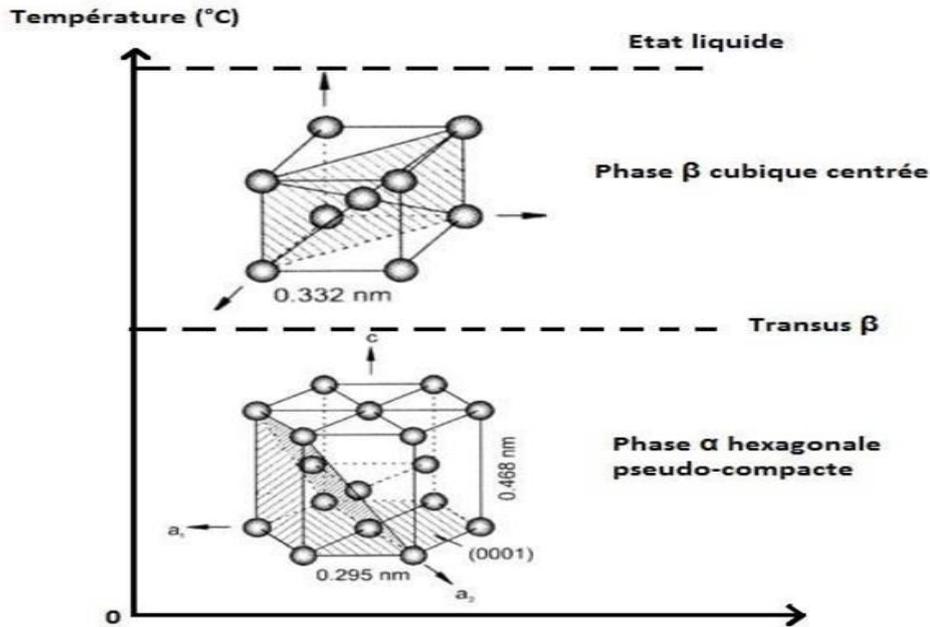


Figure 2 : Structure cristallographique des mailles α (hexagonale compacte) et β (cubique centrée) du titane [6]

Le titane vendu comme étant pur est en réalité un alliage ne contenant pas plus de 1% d'atomes supplémentaires. Dans sa forme la plus pure, il a un point de fusion de 1668 °C, vers 882°C, il subit une transformation martensitique α/β allotropique, appelée β -transus (T_β).

- ❖ **La phase α :** à température ambiante, la phase stable du titane est appelée phase alpha (en dessous de la transus β T_β). Elle présente une structure hexagonale compacte (hcp) qui est classée dans le groupe d'espace n° 194 P63/mmc. Sa hauteur (c) et son côté (a) dans le plan de base définissent ses caractéristiques. À température ambiante, ses valeurs particulières sont :

$$a_\alpha = 0.295 \text{ nm} ; \quad c_\alpha = 0.468. \quad \text{Avec } c/a = 1.587$$

La densité des plans cristallographiques primaires est modifiée par le rapport c/a , qui s'avère être moins de la valeur prédite pour une structure hexagonale compacte idéale, à savoir ($\sqrt{8/3}=1.633$).

Chapitre II. Le titane et ses alliages

En outre, la figure 2 illustre les trois types distincts de plans épais présents au cours de cette période : les plans prismatiques $\{10\bar{1}0\}$, les plans pyramidaux $\{10\bar{1}1\}$ et le plan basal $\{0001\}$. Pour cette raison, la ductilité du titane en phase α est supérieure à celle de la plupart des autres métaux à structure hexagonale. Par ailleurs, l'anisotropie présente dans la structure hexagonale de la phase α a une incidence significative sur les caractéristiques élastiques du titane et de ses alliages. Le module de cisaillement G des monocristaux est compris entre 46 GPa et 34 GPa, tandis que le module d'élasticité est compris entre 100 GPa et 145 GPa lorsque la force est perpendiculaire à l'axe c .

- ❖ **La phase β** : à des températures élevées, la phase β du titane reste stable et elle est identifiée par sa structure cubique centrée (bcc), qui fait partie du groupe d'espace $n^\circ 229$. Sa constante de maille est :

$$a_\beta = 0.332 \text{ nm}$$

Il est impossible de calculer le module d'élasticité du titane pur car la phase β est instable à la température ambiante. Dans les alliages de titane, il est fréquent que le module d'élasticité de la phase β soit plus faible que celui de la phase α [6].

Le tableau suivant présente certaines propriétés physico-chimiques du titane pur :

<u>Propriétés</u>	<u>Valeurs correspondantes</u>
Masse atomique	47,867+/- 0.001 u.a.m
Masse volumique	4.51 g.cm ⁻³
Etats d'oxydation	2, 3, 4
Température de fusion	1668 °C
Transus β (T_β), la température de transformation allotropique	882 °C
Module d'élasticité	110 GPa
Coefficient de Poisson	0,33
Limite d'élasticité à une déformation plastique de 0,2 %	260 MPa
Résistance à la traction maximale	350 MPa
Déformation à la rupture	40 %
Conductivité thermique à 20 °C	16,7 J/m.s.°C
Résistivité électrique	47,8.10 ⁻⁸ Ω .m

Coefficient de dilatation	8,5.10 ⁻⁶ m/°C
Magnétisme	Non

Tableau 1 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur [7]

- ❖ **Transformation allotropique** : au voisinage de 882 °C, le titane pur connaît une transition martensitique allotropique $\beta \leftrightarrow \alpha$ dite « transus β » (T_β). Les atomes sont précisément déplacés sur de courtes distances pendant la transition de la phase β à la phase α , et il y a également un petit réarrangement atomique qui respecte certaines connexions d'orientation. D'abord sur le zirconium, puis dans une seconde phase sur le titane, Burgers a trouvé la relation d'orientation cristallographique entre les phases α et β [8].

3.4 Les alliages de titane

Les métaux constitués de titane et d'autres composants chimiques sont souvent désignés sous l'appellation "alliages de titane". Ils se caractérisent par leur légèreté, leur grande résistance à la corrosion et aux températures extrêmes. Étant un métal de transition doté d'une couche électronique incomplète, le titane peut former des alliages avec divers éléments. Par conséquent, le fait de permettre au titane de se mélanger avec des éléments interstitiels et substitutifs peut modifier la température à laquelle les deux phases α et β sont à l'équilibre. Les éléments alliés et les processus thermomécaniques associés confèrent aux alliages de titane des qualités exceptionnelles qui sont corrélées aux proportions relatives des phases.

Un tableau schématique dans lequel les principaux éléments d'alliage sont classifiés est fourni dans le tableau 2. Suivant la tendance de l'élément à stabiliser l'une ou l'autre des deux formes allotropiques, il peut être soit alphagène, soit bétagène soit neutre [9].

Eléments		Impact des constituants d'alliage	Insertion	Substitution
α -gènes			O, C, N, B	Al
β -gènes	Isomorphe			Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïde		H	Mn, Fe, Cr, Ni, Si, Cu, W, Co, Ag, Au
Neutres				Zn, Sn H, Ga

Tableau 2 : Tri des éléments d'alliage en fonction de leur capacité à s'accrocher à la phase α ou β [10]

Par conséquent, il est envisageable de produire des alliages de titane de différentes compositions. Dans le digramme de phase correspondant, l'ajout d'éléments α et β -stabilisateurs au titane crée un champ où les phases et peuvent coexister [9].

- **Les éléments α -gènes :** qui renforcent la stabilité de la phase α et contribuent à augmenter la température de transition β . De ces éléments d'alliage, l'oxygène (O),

l'azote (N), le bore (B) et le carbone (C) ont des rayons atomiques plus petits, ce qui les positionne dans les sites interstitiels de la structure cristalline, à l'exception de l'aluminium (Al), qui, par remplacement, est le seul à produire une solution solide. En prenant l'aluminium comme point de référence, on obtient la formule suivante pour évaluer la tendance à former la phase α , qui propose un équivalent en éléments favorisant la phase α [11] :

$$Al_{eq} (\% \text{ mass}) = [Al] + [Sn]/3 + [Zr]/6 + 10 [O+N]$$

- **Les éléments β -gènes :** la plage de stabilité de la phase β peut être augmentée en abaissant la température β -transus. Tous ces éléments d'alliage, sauf l'hydrogène, sont interchangeables et peuvent être classés en deux catégories distinctes :
 - Les éléments bêtagéniques isomorphes sont complètement miscibles et ont une structure cubique centrée sur la phase β du titane. Bien que la mise en solution de ces éléments au cours du processus de production soit difficile en raison de leur point de fusion élevé, ils présentent l'avantage de ne pas se lier par intermétallisation avec le titane.
 - Les éléments bêtagènes eutectoïde : ils présentent typiquement une structure distincte du titane et ont une miscibilité partielle avec la phase β du titane. Cependant, des composés intermétalliques peuvent se développer en raison de leur solubilité limitée.

La capacité des ajouts à produire la phase bêta est vérifiée en calculant le molybdène équivalent à l'aide du calcul suivant [11] :

$$Mo_{eq} (\% \text{ mass}) = [Mo] + [Ta]/5 + [Nb]/3,6 + [W]/2,5 + [V]/1,25 + 1,25[Cr] + 1,25[Ni] + 1,7[Mn] + 1,7[Co] + 2,5[Fe]$$

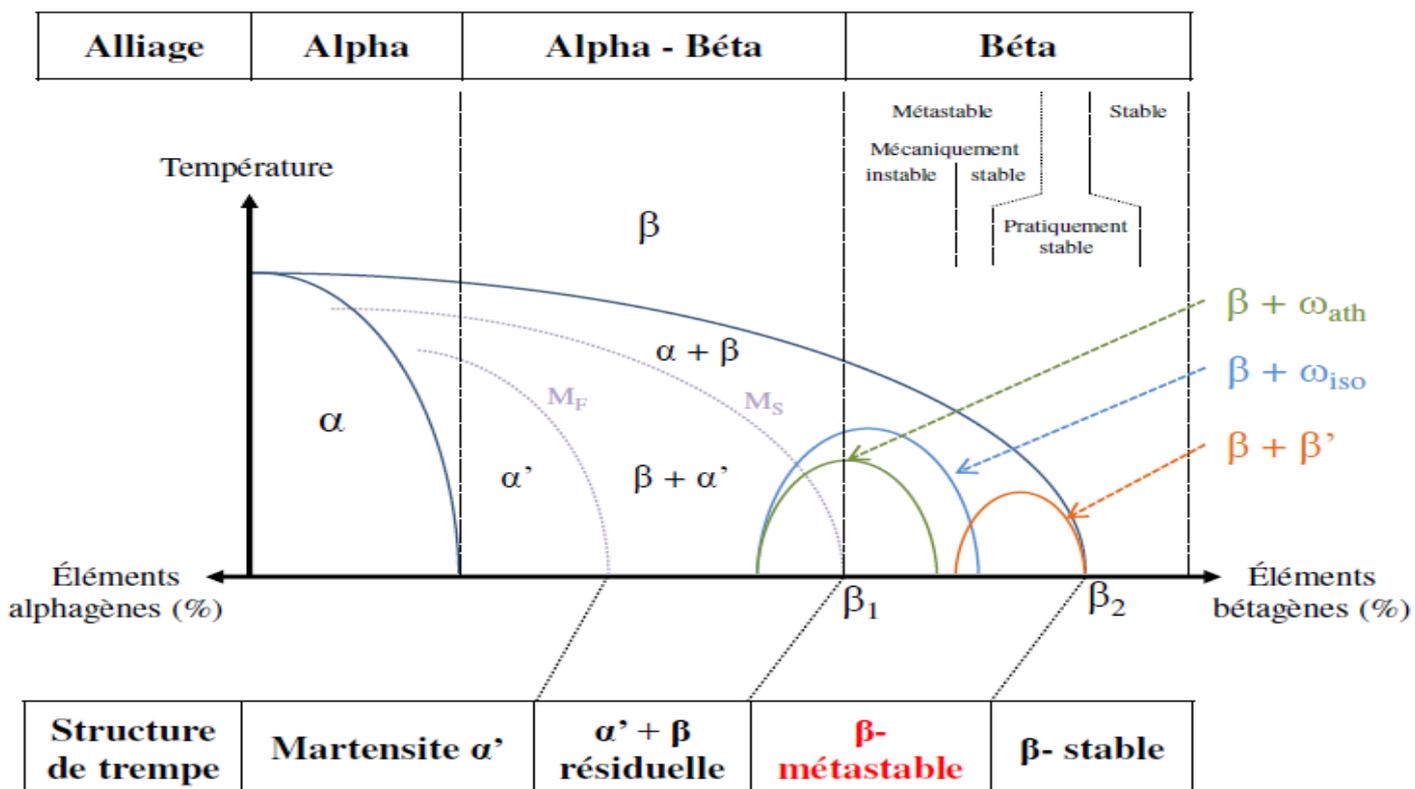
- **Les éléments neutres :** ces éléments ont un impact négligeable sur la température de transus β et, par conséquent, sur la préservation de la phase β à des températures élevées. Cependant, il est crucial de garder que ces substances, notamment en affectant la température, peuvent considérablement affecter la préservation de la phase β -métastable à basse température, ainsi que le comportement de déformation du matériau.

Chapitre II. Le titane et ses alliages

Les composants alphas et bêtas influencent la cinétique de transformation en plus de l'équilibre thermodynamique, permettant le développement d'états métastables avec une progression plus ou moins lente.

3.5 Classification des alliages de titane

Les traitements thermiques ainsi que le type et la quantité d'éléments d'alliage utilisés peuvent affecter les microstructures des alliages de titane. Celles-ci affectent la forme et les caractéristiques mécaniques des alliages. Trois grandes classifications sont utilisées pour les alliages de titane : « alpha » si seule la phase α est présente, « alpha-bêta » si les deux phases α et β existent et « bêta stable » qui est maintenue après un refroidissement lent, tandis que l'on parle de "bêta métastable" si un processus de trempe est requis pour prévenir le début de la transformation. La catégorisation des alliages de titane basée sur la composition chimique (α , $\alpha + \beta$ et β) est utile, bien qu'elle ne soit pas toujours exacte. Par exemple, des petites quantités de la phase β sont généralement présentes dans la majorité des alliages [5].



Avec :

M_S : température initiale de la transition martensitique

M_F : température de transition martensitique complète

β_1 : quantité minimale requise pour réduire la température M_s au-dessous de la température finale de refroidissement, qui est généralement la température ambiante

β_2 : concentration minimale nécessaire pour maintenir une phase β de 100% quelle que soit la méthode de refroidissement, que ce soit la trempe à l'eau ou le refroidissement à l'air.

3.5.1 Les alliages de type alpha (α) : ce sont des alliages principalement constitués d'éléments d'alliage neutres qui favorisent la stabilisation de la phase α . En raison de sa composition chimique, la phase β ne peut rester métastable à température ambiante. Ces alliages ont une forte résistance à l'oxydation à haute température, une grande ténacité et une résistance mécanique modérée. Ces alliages ne sont pas propices au durcissement structural, car leur comportement est influencé par les traitements thermiques, et leur façonnage est complexe. L'incorporation de petites quantités d'éléments bétagènes aux éléments alphagènes modifie la structure des alliages α , conduisant ainsi à la formation des alliages parfois appelés "pseudo-alpha". Leur composition permet une quantité modeste de phase β dans ce cas, qui peut être conservée sous forme métastable à température ambiante. En contrôlant la température de recuit et la vitesse de refroidissement, il est possible d'obtenir des microstructures multiples. On peut distinguer deux types de microstructures [13] :

- Des grains α équiaxes peuvent être obtenus lorsque l'alliage est principalement alphagène après un traitement thermique dans la plage de température donnée.
- Une structure dite « β -transformée » composée de plaquettes, est produite si l'alliage comprend moins d'éléments alphagènes.

3.5.2 Les alliages de type $\alpha+\beta$: ces alliages constituent la majeure partie des alliages de titane disponibles aujourd'hui. Ces alliages contiennent des quantités suffisantes d'éléments alphas et bêtas pour produire le domaine biphasé important ($\alpha+\beta$). De nombreuses microstructures différentes peuvent être produites à température ambiante [14]. La composition, l'environnement de refroidissement, les traitements thermiques et la microstructure ont tous un impact important sur la microstructure des alliages $\alpha+\beta$. En fonction de la quantité et de la vitesse des composants du bêta, la phase β trempée à partir de la région β peut se briser en martensite α' (hexagonale) ou en phase α . Les processus de dissolution dans la plage α/β aboutissent à une matrice β modifiée comprenant des grains primaires qui forment des structures bimodales.

Après le processus de germination et de développement, la phase β se désintègre en raison d'un refroidissement lent. Afin de produire une structure en lattes, la phase α commence à se développer aux bords des grains β et se déplace ensuite dans les grains.

La phase β se dissout en partie lors d'un refroidissement rapide pour produire des martensites α' , qui sont identifiées par une morphologie particulière en forme de plaquette ou d'aiguille et une structure hexagonale. Dans les alliages ayant une plus grande concentration d'éléments bêtas, la phase β se transforme en martensite α'' avec une structure orthorhombique.

Par rapport aux alliages majoritairement en phase α , cette famille d'alliage offre un juste équilibre entre une plus grande sensibilité au traitement thermique et les qualités mécaniques. L'ajout de β -éléments abaisse la température de transus, qui sert à façonner aisément la microstructure à haute température (en utilisant des précipités plus fins, une population plus importante, etc.), ce qui améliore les caractéristiques mécaniques. Ses caractéristiques comprennent la résistance à l'oxydation à haute température, une excellente ductilité et l'usinabilité [13].

3.5.3 Les alliages de type β : sont obtenus lorsque le titane est combiné à des grandes quantités d'éléments β -stabilisateurs, la température à laquelle le titane subit sa transformation allotropique (transition α/β) est abaissée. Les températures d'achèvement de la martensite (M_f) et de démarrage (M_s) sont toutes deux inférieures à la température ambiante. Par conséquent, la formation de la phase α' se produit considérablement plus tard, préservant ainsi une structure entièrement en phase β à température ambiante [15]. Parmi ces alliages, on peut identifier les alliages β -stables et β -métastables :

- ❖ Les alliages β -stables, en revanche, présentent un niveau élevé en éléments β (au-delà de β_2), apportant ainsi une stabilité thermodynamique significative à la phase β , même lorsque la concentration en éléments d'addition dépasse 27 % $M_{O_{eq}}$. Indépendamment des conditions de refroidissement, la microstructure demeure en phase β à température ambiante. Ces alliages ne subissent pas de décomposition thermique lorsqu'ils sont soumis à la chaleur, et il n'y a pas de durcissement structural associé. Pour cette raison, ces alliages ne sont pas très intéressants d'un point de vue métallurgique.
- ❖ Les alliages β -métastables : ces alliages renferment moins d'éléments favorisant la phase bêta, mais ils sont capables de maintenir une microstructure métastable entièrement en phase β à température ambiante grâce à un traitement thermique au-dessus de la transus β . Avec des traitements thermiques et /ou mécaniques particuliers, la métastabilité de cette phase permet la création d'une variété de microstructures. Néanmoins, certains traitements thermiques ou mécaniques peuvent entraîner la formation de phases métastables dans ces alliages, à savoir la phase ω et la phase martensitique α'' . Il y a deux catégories d'alliages dans cette classification : les alliages avec une stabilité mécanique et les alliages présentant une instabilité mécanique. Certains alliages β -métastables présentent des caractéristiques superélastiques car ils peuvent changer de phase lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique externe [16].

En plus de leur résistance mécanique élevée, ces alliages montrent une grande capacité à être déformés à froid, ce qui simplifie leur façonnage.

3.6 Les phases hors équilibre des alliages de titane

Il est crucial d'analyser les phases non équilibrées susceptibles de se développer dans les alliages de titane β -métastables. En fonction de la composition chimique de l'alliage, des

phases de non-équilibre peuvent apparaître à la suite de transitions induites par la contrainte, d'un traitement à basse température ou d'un refroidissement rapide.

Par conséquent, les alliages de titane α ou $\alpha+\beta$ subissent une transformation martensitique lorsqu'ils sont trempés depuis la plage β , donnant lieu aux structures α' ou α'' . Dans les alliages β -métastables, la rupture de la phase β entraîne la création des phases ω et β' .

La résistance mécanique, la superélasticité, la ductilité, le module d'élasticité, l'effet de mémoire de forme et d'autres caractéristiques des alliages β -métastables sont tous influencés par l'existence de ces phases instables [17].

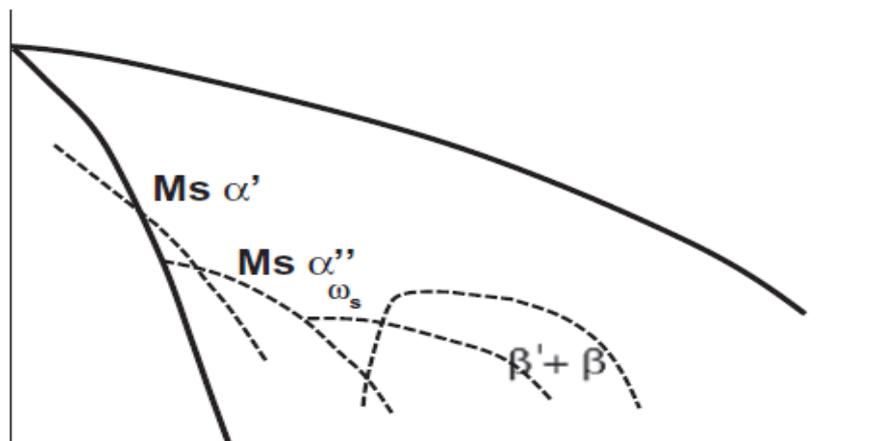


Figure 4 : Un diagramme de phase isomorphe bêta montrant divers produits de réactions métastables et champs de phase associés [17]

3.6.1 Les phases martensitiques α' et α''

Les alliages α et $\alpha+\beta$ subissent un changement martensitique lorsqu'ils sont trempés à partir de domaine β . Les structures obtenues par la transition martensitique sont α' et α'' [18].

Sa composition chimique est déterminée par la phase β , à partir de laquelle la phase martensitique α' est générée. À l'équilibre, cependant, sa structure hexagonale compacte (hcp) imite celle de la phase α . La phase α' se développe entre les intervalles de température M_s et M_f dans les alliages α et $\alpha+\beta$, lorsque la proportion d'éléments β -gènes est inférieure à $5 Mo_{\text{éq}}$. Ce changement, de la phase β (cubique centrée) à la phase α' (hexagonale compacte), résulte d'un processus de transformation qui se produit à des taux de refroidissement extrêmement élevés.

Les alliages β très stables ont des températures M_s inférieures à la température ambiante, ce qui empêche la formation de la phase α .

La phase martensitique α' présente les relations d'orientation suivantes par rapport à la phase β :

$$\text{Plan : } \{110\}_{\beta} // \{0001\}_{\alpha'}$$

$$\text{Direction : } \langle 111 \rangle_{\beta} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha'}$$

La phase martensitique α'' présente une structure orthorhombique ($C_m C_m$), qui est une structure intermédiaire entre les phases α et β . Le lien d'orientation entre la phase martensitique α'' et la phase β peut être compris à partir d'une approche cristallographique :

$$\text{Plan : } \{011\}_{\beta} // \{001\}_{\alpha''}$$

$$\text{Direction : } \langle 11\bar{1} \rangle_{\beta} // \langle 1\bar{1}0 \rangle_{\alpha''}$$

3.6.2 Les phases ω :

Il a été démontré que la phase ω est composée d'alliages d'éléments de la colonne IVB du tableau périodique et d'alliages de titane β -métastables, tels que le zirconium et le hafnium. En outre, plusieurs alliages à structure cubique centrée ont également démontré la présence de cette phase hors équilibre. Depuis la première identification de la phase ω dans l'alliage Ti-8Cr en 1954 par Frost et al [20], de nombreuses études [19] ont été consacrées à son examen. Ces investigations ont permis de comprendre pourquoi l'alliage devient fragile après une période de vieillissement.

Trois processus différents peuvent conduire à la création de la phase ω dans les alliages β -métastables : soit la trempe de la phase β (également connue sous le nom d'oméga athermique, ω_{ath}), soit l'oméga isotherme, ω_{iso} , pendant une période isotherme à basse température, soit enfin, dans le cas de l'oméga induit en réponse à une force mécanique externe (ω_s).

- ❖ **La phase oméga athermique ω_{ath} :** lors d'une trempe dans le domaine β certains alliages β -métastables créent des précipités à l'échelle nanométrique qui sont dispersés dans la matrice β [21]. Tout processus de diffusion est exclu par la rapidité du refroidissement. La structure optimale de cette phase affiche une symétrie hexagonale (groupe spatial N°191 $P6/mmm$) et comprend trois atomes dans chaque maille, avec la position $(0, 0, 0)$, $(1/3, 2/3, 1/2)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$. On peut recourir à la relation

suiuante afin de déterminer les dimensions de maille de la phase ω en se basant sur les dimensions de maille de la phase β [22].

$$a_{\omega} = \sqrt{2}a_{\beta}, c_{\omega} = \frac{\sqrt{3}}{2}a_{\beta} \quad \text{Et} \quad c/a = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}} \approx 0.612$$

La réaction $\beta \rightarrow \omega_{\text{ath}}$ a été caractérisée par De Fontain [21] comme une transition de nature displacive et sans diffusion. Par conséquent, la phase mère β à partir de laquelle la phase athermique ω est générée partage la même composition de base.

Cette phase et la phase β ont des corrélations d'orientation du type :

$$\text{Plans: } \{11\bar{2}0\} \omega_{\text{ath}} // \{1\bar{1}0\} \beta$$

$$\text{Directions: } \langle 0001 \rangle \omega_{\text{ath}} // \langle 111 \rangle \beta$$

Par conséquent, la phase ω et la phase β sont généralement cohérentes, et les contraintes interfaciales induites par cette cohérence affectent les propriétés mécaniques du matériau.

- ❖ **La phase oméga isotherme ω_{iso}** : la phase ω_{ath} et la phase ω_{iso} ont toutes les deux des structures cristallines hexagonales. L'alliage β -métastable est soumis à un vieillissement isotherme sur une plage étendue de températures, généralement comprise entre 200°C et 500°C, afin de favoriser la formation de la phase oméga (ω_{iso}) [23]. La taille des précipités de la phase ω isotherme dans l'alliage β -métastable évolue significativement avec la température et la durée de vieillissement. Elle peut atteindre jusqu'à 0.2 μm , une dimension généralement plus importante que celle des précipités de la phase ω athermique. Cela améliore la définition des taches correspondantes sur les images de diffraction. Les précipités de ω_{iso} peuvent être découverts à l'aide de la diffraction des rayons X car leur fraction est plus importante. La matrice β représente la phase oméga isotherme, et les contraintes engendrées par cette matrice influencent sur les propriétés mécaniques du matériau. Il est généralement admis que la phase ω isotherme induit une réduction significative de la ductilité et une augmentation de la dureté [19].
- ❖ **La phase oméga induite sous contrainte ω_{s}** : en travaillant avec des alliages β -métastables mécaniquement instables, la phase ω_{s} peut apparaître après une déformation rapide, un impact ou une trempe, bien que cela soit rarement observé. Chaque plaque des précipités de ω_{s} est une variante unique, ayant une forme plate et

allongée avec une épaisseur de quelques nanomètres, et chaque plaque possède sa propre orientation. La phase ω_s et la matrice β présentent les liens d'orientation suivants, comme le montre l'analyse par diffraction [24]:

$$[01\bar{1}1]_{\omega} // [113]_{\beta}, (10\bar{1}0)_{\omega} // (12\bar{1})_{\beta}, \text{ et } (0\bar{1}11)_{\beta} // (1\bar{1}0)_{\beta}$$

3.6.3 La phase β'

La phase β' peut apparaître à la suite d'une trempe isotherme sur des alliages de titane qui sont abondants en éléments bêta-formateurs. En outre, elle peut survenir en présence d'autres éléments formant des alphas, notamment l'oxygène, l'étain ou l'aluminium, qui peuvent avoir un impact négatif sur la phase ω_{iso} [25]. Un maintien isotherme entraîne la transformation de ces alliages en phase $\beta+\beta'$ par un processus spinodal. Bien que les compositions chimiques et les caractéristiques du réseau de ces deux phases soient différentes, elles ont la même structure cristallographique. La phase β' , caractérisée par une moindre quantité d'éléments d'addition, présente une évolution similaire à la phase ω et agit également comme un précurseur de la germination de la phase α lorsqu'elle est soumise à un revenu dans le domaine $\alpha+\beta$.

Les propriétés des différentes phases présentes dans les alliages de titane sont énumérées dans le tableau 3.

Phases	Structures cristallographiques	Caractéristiques
A	Hexagonale compacte	Phase qui reste stable après la rupture de la matrice β . Cette phase est différente dans sa composition chimique, contrairement à la phase β . Phase selon les règles de Burger.
α_{GB}		Formation de la phase α aux interfaces entre les grains β lors de la première étape de refroidissement.
α_{WGB}		Chutes du type Widmanstätten α -phase de l' α_{GB}
α_P		Équilibre dans la phase α primaire intra granulaire. Une phase produite par un traitement en solution de la gamme $\alpha + \beta$.
α_S		La phase β se modifie au cours de la trempe pour produire la phase secondaire intra granulaire α .
2α	Hexagonale	Phase manquant la connexion de Burgers avec la phase β , mais avec les mêmes paramètres de maillage que la phase α .
α_2 (Ti ₃ Al)		Structure ordonnée en forme d'hexagone de la phase β . Lorsqu'elle est maintenue pendant une période prolongée, une

		phase durcissante et extrêmement fragile, dont la température varie entre 450°C et 700°C, apparaît.
α'		La composition chimique de la martensite et de la phase β dont elle est issue est identique. Deux méthodes sont disponibles pour sa formation : (1) le refroidissement rapide (pour les alliages avec moins de 5% de Moeq) et (2) le changement de phase β en réponse à une contrainte externe.
α''	Orthorhombique	La phase martensitique se manifeste dans les alliages de titane riches en éléments favorisant la phase β . Sous l'influence d'une tension externe, certains alliages peuvent présenter cette propriété. Sous l'influence d'une tension externe, certains alliages peuvent présenter cette propriété.
Ω	Hexagonale simple	En présence d'une quantité suffisante d'éléments stabilisant la phase β , on observe les sous-produits de la transition de la phase β .
ω_{ath}		Lors de la trempe rapide d'alliages suffisamment riches en éléments du gène β , ce dernier subit une transformation.
ω_{iso}		Lors d'un revenu effectué à une température située entre environ 200°C et 400°C, la phase β subit un changement de structure.
ω_s		La phase martensitique se forme en réponse à des contraintes externes dans les alliages de titane β -métastables, le maclage du type $\{332\} \langle 113 \rangle$ est souvent lié à la formation.
B	Cubique centrée	Phase stable à haute température
β'		Cette phase précède la phase α dans les alliages riches en β -gènes en raison de la rupture spinodale de la phase β .

Tableau 3 : Les principales étapes des alliages de titane [26]

4 Transformation martensitique

La transition martensitique, un changement de phase dans un matériau solide, est engendrée par le mouvement collectif et coordonné des atomes sur des échelles de distance considérablement plus petites que les dimensions du réseau cristallin. C'est une transformation de nature displacive. Par extension, ce nom a été utilisé de manière générale pour d'autres

alliages dont les transformations présentent certaines propriétés qui sont indicatives de la transition martensitique des aciers [5].

Cette transition non dépendante du temps est médiée par le déplacement de l'interface entre les systèmes cristallins distincts des phases β et α' . Le réseau cristallographique subit une distorsion homogène en raison de la transformation martensitique, entraînant principalement des déformations de phase. Cette distorsion génère une fluctuation modeste du volume et un cisaillement considérable, le long d'un plan et d'une direction précisément définis, appelés "plan invariant", qui définissent l'interface entre les deux phases.

5 L'évolution des alliages de titane pour les applications médicales

Les aciers inoxydables, les alliages de cobalt-chrome, et finalement les alliages de nickel-chrome ont marqué les débuts des matériaux employés en médecine. De nombreuses études universitaires ont confirmé l'incompatibilité chimique de certains éléments de ces matériaux avec la libération d'ions métalliques dans le corps. Les principales exigences pour la première génération de biomatériaux était une forte résistance à la corrosion, une facilité de mise en forme et une ténacité mécanique. Aucun autre critère n'a été inclus dans l'enquête, tels que le type d'ions déversés dans le corps ou le degré de compatibilité des qualités mécaniques avec l'environnement physiologique (biofonctionnalité) [27].

Nous avons opté pour le titane en raison de sa remarquable biocompatibilité, de sa résistance exceptionnelle à la corrosion et en raison de sa capacité à être façonné aisément.

Les alliages de titane sont regroupés en différents types par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) en fonction de leurs caractéristiques mécaniques et chimiques [3] :

Grade 1- Titane pur avec peu d'oxygène,

Grade 2- Titane pur, oxygène ordinaire,

Grade 2H- Titane pur (grade ayant une résistance minimale à la traction de 58 ksi),

Grade 3- Titane pur, oxygène moyen,

Grade 4- Titane pur, haute teneur en oxygène,

Grade 5- Alliage de titane (6 % d'aluminium, 4 % de vanadium),

Grade 6- Alliage de titane (6 % d'aluminium, 7 % de Nb),

Grade 7- Titane pur plus 0,12 à 25 % de palladium, oxygène standard,

Chapitre II. Le titane et ses alliages

Grade 7H- Titane pur avec 0,12 à 25 % de palladium (grade 7 avec une résistance minimale de 58 ksi),

Grade 9- Alliage de titane (3 % d'aluminium, 2,5 % de vanadium),

Grade 11- Titane pur plus 0,12 à 25 % de palladium, faible teneur en oxygène,

Grade 12- Alliage de titane (0,3 % de molybdène, 0,8 % de nickel),

Grade 13- Alliage de titane (0,5 % de nickel, 0,05 % de ruthénium),

Grade 14- Alliage de titane (0,5 % de nickel, 0,05 % de ruthénium),

Grade 15- Alliage de titane (0,5 % de nickel, 0,05 % de ruthénium),

Grade 16- Titane non allié plus 0,04 à 0,08 % de palladium, oxygène standard,

Grade 16H- Titane pur avec 0,04 à 0,08 % de palladium, oxygène standard (grade 16 avec une résistance minimale de 58 ksi),

Grade 17- Titane pur avec plus 0,04 à 0,08 % de palladium, faible teneur en oxygène,

Grade 18- Alliage de titane (3 % d'aluminium, 2,5 % de vanadium) plus 0,04 à 0,08 % de palladium,

Grade 19- Alliage de titane (3 % d'aluminium, 8 % de vanadium, 6 % de chrome, 4 % de zirconium, 4 % de molybdène),

Grade 20- Alliage de titane (3 % d'aluminium, 8 % de vanadium, 6 % de chrome, 4 % de zirconium, 4 %) plus 0,04 à 0,08 palladium,

Grade 21- Alliage de titane (15% de molybdène, 3% d'aluminium, 2,7 de niobium, 0,25% de silicium),

Grade 23- Alliage de titane (6 % d'aluminium, 4 % de vanadium avec très peu d'éléments interstitiels, ELI),

Grade 24- Alliage de titane (6 % d'aluminium, 4 % de vanadium) plus 0,04 à 0,08 % de palladium,

Grade 25- Alliage de titane (6 % d'aluminium, 4 % de vanadium) plus 0,3 à 0,8 % de nickel et 0,04 à 0,08 % de palladium,

Grade 26- Titane non allié plus 0,08 à 0,14% de ruthénium,

Chapitre II. Le titane et ses alliages

Grade 26H- Titane non allié plus 0,08 à 0,14 % de ruthénium (grade 26 avec une résistance minimale de 58 ksi),

Grade 27- Titane non allié plus 0,08 à 0,14% de ruthénium,

Grade 28- Alliage de titane (3 % d'aluminium, 2,5 % de vanadium) plus 0,08 à 0,14 % de ruthénium,

Grade 29- Alliage de titane (6 % d'aluminium, 4 % de vanadium avec des éléments interstitiels très faibles, ELI) plus 0,08 à 0,14 % de ruthénium,

Grade 32- Alliage de titane (5% d'aluminium, 1% d'étain, 1% de vanadium, 1% de zirconium, 0,8% de molybdène),

Grade 33- Alliage de titane (0,4 % de nickel, 0,015 % de palladium, 0,025 % de ruthénium, 0,15 % de chrome),

Grade 34- Alliage de titane (0,4 % de nickel, 0,01 % de palladium, 0,025 % de ruthénium, 0,15 % de chrome),

Grade 35- Alliage de titane (4,5 % d'aluminium, 2 % de molybdène, 1,6 % de vanadium, 0,5 de fer, 0,3 % de silicium),

Grade 36- Alliage de titane (45% de niobium),

Grade 37- Alliage de titane (1.5% d'aluminium),

Grade 38- Alliage de titane (4% d'aluminium, 2.5% de vanadium, 1.5% de fer).

Les grades de 1 à 4 sont classés comme du titane de pureté commerciale.

Chapitre II. Le titane et ses alliages

Matériaux	Standard	Module (GPa)	Force de traction (MPa)	Type d'alliage
Biomatériaux de la première génération (1950-1990)				
Titane pure (Cp grade 1-4)	ASTM 1341	100	240-550	α
Ti-6Al-4V ELI forgé	ASTM F136	110	860-865	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-4V ELI grade standard	ASTM F1472	112	895-930	$\alpha+\beta$
Ti-6Al-7Nb forgé	ASTM F1295	110	900-1050	$\alpha+\beta$
Ti-5Al-2.5Fe	-	110	1020	$\alpha+\beta$
Biomatériaux de la deuxième génération (1990 à ce jour)				
Ti-13Nb-13Zr forgé	ASTM F1713	79-84	973-1037	Métastable β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF)	ASTM F1813	74-85	1060-1100	β
Ti-35Nb-7Zr-5Ta (TNZT)		55	596	β
Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr	-	65	911	β
Ti-35Nb-5Ta-7Zr-0.40 (TNZTO)		66	1010	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al		82		β
Ti-Mo	ASTM F2066			β

Tableau 4 : les diverses caractéristiques mécaniques des alliages de première et de deuxième générations [28]

C'est ainsi qu'a été créée la première génération d'alliages à base de titane, comme l'alliage Ti-6Al-4V et l'alliage de titane pur (T40), qui sont largement utilisés dans l'industrie médicale.

Les propriétés des alliages de titane primaires sont présentées dans le tableau 4. Ils sont divisés en deux groupes : la première génération, qui comprend les alliages de type ($\alpha+\beta$) créés entre 1950 et 1990, et la deuxième génération, qui comprend les alliages de type β après 1990.

L'alliage de titane de grade 5, communément appelé Ti-6Al-4V ou Ti6-4 (alliage de Titane, Aluminium et Vanadium), est un alliage biphasé avec une cristalline ($\alpha+\beta$) et contient les éléments suivants : O<0.20 ; Fe<0.40 ; H<0.015 ; C<0.10 et N<0.05. Le vanadium facilite l'usinage et d'autres processus industriels, tandis que l'aluminium, un élément alphasène, renforce l'alliage [29]. Cet alliage résiste bien à la corrosion, a un faible module d'élasticité et une faible densité. Cependant, le corps est exposé à un danger dû à la toxicité du Vanadium [30]. Problèmes de santé chroniques, notamment la neuropathie, la maladie d'Alzheimer et

l'ostéomalacie, ont été associés aux ions d'aluminium et de vanadium émis par l'alliage Ti64. Plus tard, des alliages composés de Ti-6Al-7Nb [31] et de Ti-5Al-2,5Fe [32] ont été créés. Ces deux alliages sont de type ($\alpha+\beta$), où le Fe et le Nb ont pris la place de l'élément V dans le Ti-6Al-4V. Ils sont plus résistants mécaniquement et ont des caractéristiques élastiques similaires à ces derniers (110 GPa).

Le titane et les alliages à base de nickel sont fréquemment utilisés dans le secteur médical en raison de leur extraordinaire mémoire de forme et de leur superélasticité, ainsi que de leur remarquable résistance à la corrosion. Ils permettent notamment de fabriquer des endoprothèses cardiaques, des arcs orthodontiques et des agrafes à mémoire de forme [33].

Cependant, la libération d'ions de nickel dans le corps humain présente un risque de toxicité et un potentiel de cancer, leur forte concentration en nickel (Ni) soulève des questions quant à leur biocompatibilité à long terme [34] [35].

Étant donné que la compréhension des phénomènes liés à la biocompatibilité mécanique était limitée pour cette première génération de matériaux, il n'était pas considéré comme essentiel d'ajuster les propriétés mécaniques pour correspondre à celles de l'os humain. Ainsi, une deuxième génération d'alliages de titane a été conçue dans le but de diminuer le module d'élasticité. Des alliages de titane de type β ont été produits et ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur module d'élasticité naturellement faible (70-85 GPa), qui les rend plus appropriés que les alliages de type ($\alpha+\beta$). On trouve dans cette génération plusieurs alliages : le « TMZF » Ti-12Mo-6Zr-2Fe [36], Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-15Mo-3Nb-3O [37] ainsi que les alliages Ti-15Zr-4Nb-2Ta-0.2Pd et Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd [38]. Cependant, à cause de la faible biocompatibilité de Sn et du Pd et de la forte concentration en Mo, il peut y avoir des conséquences négatives qui ont déjà été observées chez les animaux [39]. Malgré le fait que les valeurs du module d'élasticité de ces alliages soient considérablement plus basses que celles de la génération précédente, elles demeurent relativement élevées, généralement deux à trois fois supérieures au module d'élasticité de l'os. Pour ces alliages commercialisés (TMZF), le module d'élasticité le plus bas est observé pour Ti-12Mo-6Zr-2Fe avec 74 GPa (tableau 4).

Depuis lors, l'accent a été mis sur les alliages de titane β -métastables, en commençant par des composants entièrement biocompatibles comme le Nb, Zr, Ta. Ce type d'alliage intéressant car il peut bénéficier de ses propriétés métallographiques avantageuses, en particulier l'instabilité de la phase et l'apparition d'une transformation martensitique. Pour cette raison, ils offrent une variété de qualités qui peuvent être modifiées par des traitements

mécaniques ou thermiques, permettant d'atteindre l'équilibre optimal entre les caractéristiques mécaniques et élastiques, répondant ainsi aux besoins spécifiques. Le développement d'un alliage ternaire Ti-13Nb-13Zr de type β -métastable en 1991, qui présente un module élastique de 85 GPa (tableau 4) avec des propriétés mécaniques intéressantes [40]. Contrairement aux alliages comprenant Al, V et Cr, qui libèrent des ions métalliques dissous dans le corps, Zr et Nb aident ces alliages à créer spontanément un revêtement passif hautement protecteur à l'endroit où ils sont contenus [30].

En 1998, un alliage quaternaire nommé 'TNTZ' a été développé par un groupe japonais, Il a été créé en étudiant une variété de compositions d'alliages et à la composition Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr % masse [41].

Avec un équilibre entre une résistance mécanique élevée et un module élastique faible, ces alliages ont produit des qualités souhaitables pour les applications biomédicales. La résistance mécanique se situe entre 600 et 800 MPa et le module de d'élasticité faible est de 60 GPa. D'autres alliages β ont été développés et étudiés en profondeur pour des applications dans les domaines biologiques, on trouve les alliages binaires Ti-Nb [42], les alliages ternaires Ti-Nb-(Zr/Ta) [43], Ti-Nb-4Zr-7.9Sn [44], Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn [45].

6 Conclusion

Lors de l'élaboration de normes pour de nouveaux implants, il est impératif de prendre en considération divers facteurs structuraux et biochimiques, un concept regroupé sous le terme de "biocompatibilité". C'est pourquoi le titane et ses alliages sont devenus les matériaux privilégiés en biomédecine implantable. Toutefois, certaines propriétés constituent encore des obstacles à sa complète utilisation tels que son module d'élasticité, plus élevé que celui de l'os et sa faible résistance aux frottements.

Au sein de ce chapitre, nous avons exposé les alliages de titane, en mettant en avant l'impact des éléments d'addition sur leur microstructure et leurs propriétés mécaniques. Ces alliages présentent une variété de microstructures, incluant la phase α , $\alpha+\beta$, ainsi que la phase β stable ou métastable, selon les éléments incorporés et les procédés thermomécaniques employés. Comme précédemment exposé, la présence exclusive d'éléments biocompatibles dans les alliages de titane β -métastables les positionne comme des alternatives de premier choix aux alliages couramment employés dans le domaine biomédical.

7 Bibliographie

- [1] M. Niinomi, «Biologically and mechanically biocompatible titanium alloys,» *Materials transactions*, vol. 49, n° 110, pp. 2170-2178, 2008.
- [2] R. A. SALEH et A. Subari, «Etude de l'influence de Khat et des bains de bouches sur l'état de surface des alliages de prothèses dentaires,» 2014.
- [3] A. Moussa, «L'état de surface du titane et de ses alliages en implantologie. Comparaison des implants dentaires de marques différentes,» 2012.
- [4] A. BOUKHLIF, « Etude du comportement biomécanique des bridges dentaires.,» (2020)..
- [5] C. Fizanne, «Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme,» (2014). .
- [6] E. Bertrand, « Elaboration et caractérisation d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme,» (2011).
- [7] J. Dupuis, « Investigation d'alliages à base de titane de types bêta-métastables pour applications marines: cas particulier d'un winch innovant,» (2014).
- [8] W. G. Burgers, «On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica*,» vol. 1, n° 17-12, pp. 561-586., (1934)..
- [9] W. Ahmed, A. Elhissi et M. Jackson, «Precision machining of medical devices,» *The design and manufacture of medical devices*, pp. 59-113, 2012.
- [10] Y. Danard, «Développement d'alliage de titane transformables par déformation: étude des relations microstructure/propriétés mécaniques,» Paris Sciences et Lettres (ComUE), 2019.
- [11] S. Banerjee et P. Mukhopadhyay, *Phase transformations: examples from titanium and zirconium alloys*, 2010.
- [12] S. Meddah, «Etude électrochimique comparative d'un alliage (TiNi) élaboré, avec un implant dentaire en milieu simulé,» Université Badji Mokhtar de Annaba, 2018.
- [13] Y. M. Ahmed, K. S. M. Sahari, M. Ishak et B. A. Khidhir, «Titanium and its alloy,» *International journal of science and research*, vol. 3 (10), pp. 1351-1361, 2014.
- [14] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani et A. K. Gogia, «Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants-A review,» *Progress in materials science*, vol. 54 (3), pp. 397-425, 2009.
- [15] P. J. Bania, «Beta titanium alloys and their role in the titanium industry,» *JOM*, vol. 46, pp. 16-19, 1994.

- [16] T. W. Duerig, J. Albrecht, D. Richter et P. Fischer, «Formation and reversion of stress induced martensite in Ti-10V-2Fe-3Al.,» *Acta Metallurgica*, vol. 30 (12), pp. 2161-2172, 1982.
- [17] D. Banerjee et J. C. Williams, «Perspectives on Titanium Science and Technology,» *Acta Materialia*, vol. 61 (3), pp. 844-879, 2013.
- [18] R. Davis , H. M. Flower et D. R. F. West, «The decomposition of Ti-Mo alloy martensites by nucleation and growth and spinodal mechanisms,» *Acta metallurgica*, vol. 27 (6), pp. 1041-1052, 1979.
- [19] H. Y. Kim, Y. Ikehara, J. I. Kim, H. Hosoda et S. Miyazaki, «Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys,» *Acta materialia*, vol. 54 (9), pp. 2419-2429, 2006.
- [20] P. D. Frost, W. M. Parris, L. L. Hirsch, J. R. Doing et C. M. Schwartz, «Isothermal transformation of Ti-Cr alloys,» *Transactions of the American Society for Metals*, vol. 46, pp. 231-256, 1954.
- [21] D. De Fontain, N. E. Paton et J. C. Williams, «The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions,» *Acta Metallurgica*, vol. 19(11), pp. 1153-1162, 1971.
- [22] J. M. Silcock, «An X-ray examination of the ω phase in TiV, TiMo and TiCr alloys,» *Acta Metallurgica* , vol. 6(7), pp. 481-493, 1958.
- [23] I. Thibon, « Etude physico-metallurgique d'une nouvelle famille d'alliages de titane, basee sur le binaire titane-tantale, pour protheses implantees dans le corps humain,» Institut national des sciences appliquees de Rennes , 1998.
- [24] D. H. Ping, C. Y. Cui, F. X. Yin et Y. Yamabe-Mitarai, «TEM investigations on martensite in a Ti–Nb-based shape memory alloy,» *Scripta Materialia*, vol. 54(7), pp. 1305-1310, 2006.
- [25] J. C. Williams, B. S. Hickman et D. H. Leslie, «The effect of ternary additions on the decomposition of metastable beta-phase titanium alloys,» *Metallurgical Transactions*, vol. 2, pp. 477-484., 1971.
- [26] D. Pionnier, «Eude de la transformation de phases $\beta \leftrightarrow \alpha'$ induite sous contrainte dans l'alliage de titane β -CeZ,» Université Paul Verlaine-Metz, 1997.
- [27] M. Niinomi, «Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications,» *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* , vol. 1(1), pp. 30-42, 2008.
- [28] W. Elmay, «Développement de nouveaux alliages biocompatibles instables mécaniquement à bas module d'Young,» Ecole nationale supérieure d'arts et métiers-ENSAM, 2013.

- [29] R. R. Boyer, «An overview on the use of titanium in the aerospace industry,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 213 , pp. 103-114, 1996.
- [30] S. Rao, T. Ushida, Y. Okazaki et S. Asao, «Effect of Ti, Al, and V ions on the relative growth rate of fibroblasts (L929) and osteoblasts (MC3T3-E1) cells,» *Bio-medical materials and engineering*, vol. 6 (2), pp. 79-86, 1996.
- [31] M. F. Semlitsch, H. Weber, R. M. Streicher et R. Schön, «Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy,» *Biomaterials*, vol. 13 (11), pp. 781-788, 1992.
- [32] M. Niinomi, A. Saga et K. I. Fukunaga, «Long crack growth behavior of implant material Ti-5Al-2.5 Fe in air and simulated body environment related to microstructure,» *International journal of fatigue*, vol. 22 (10), pp. 887-897, 2000.
- [33] L. Petrini et F. Migliavacca, «Biomedical applications of shape memory alloys,» *Journal of Metallurgy*, vol. 2011, 2011.
- [34] S. A. Esenwein, D. Bogdanski, T. Habijan, L. Pohl, M. Epple, M. Muhr et M. Köller, «Influence of nickel ion release on leukocyte activation: a study with coated and non-coated NiTi shape memory alloys,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 481, pp. 612-615, 2008.
- [35] H. Kerosuo, A. Kullaa, E. Kerosuo, L. Kanerva et A. Hensten-Pettersen, «Nickel allergy in adolescents in relation to orthodontic treatment and piercing of ears,» *American journal of orthodontics and dentofacial orthopedics*, vol. 109(2), pp. 148-154, 1996.
- [36] K. Wang, «The Characterization of Ti-12Mo-6Zr-2Fe A New Biocompatible Titanium Alloy Developed for Surgical Implant,» *Beta Titanium Alloys in the 1990's*, pp. 49-60, 1993.
- [37] S. G. Steineman, P. A. Mäusli, S. Szmukler-Moncler, M. Semlitsch, O. Pohler, H. E. Hintermann et S. M. Perren, «Beta-titanium alloy for surgical implants,» *Beta Titanium in the*, pp. 2689-2696, 1990.
- [38] Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito et T. Tateishi, «Effect of alloying elements on mechanical properties of titanium alloys for medical implants,» *Materials Transactions, JIM*, vol. 34(12), pp. 1217-1222, 1993.
- [39] M. Long et H. J. Rack, «Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective,» *Biomaterials*, vol. 19 (18), pp. 1621-1639, 1998.
- [40] A. K. Mishra, «Ti-13Nb-13Zr: A New Low Modulus, High Strength, Corrosion Resistance Near-Beta Alloy for Orthopedic Implants,» *Beta Titanium Alloys in the 1990's*, pp. 61-72, 1993.
- [41] D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato et T. Yashiro, «Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 243 , pp. 244-249, 1998.

- [42] H. Y. Kim, S. Hashimoto, J. I. Kim, H. Hosoda et S. Miyazaki, «Mechanical properties and shape memory behavior of Ti-Nb alloys,» *materials Transactions*, vol. 45 (7), pp. 2443-2448, 2004.
- [43] J. I. Kim, H. Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda et S. Miyazaki, «Shape memory characteristics of Ti-22Nb-(2-8) Zr (at.%) biomedical alloys,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 403 , pp. 334-339, 2005.
- [44] Y. L. Hao, R. Yang, M. Niinomi, D. Kuroda, Y. L. Zhou, K. Fukunaga et A. Suzuki, «Young's modulus and mechanical properties of Ti-29Nb-13Ta-4.6 Zr in relation to α "martensite,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 33, pp. 3137-3144, 2002.
- [45] D. Kent, G. Wang, Z. Yu et M. S. Dargusch, «Pseudoelastic behaviour of a β Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn alloy,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 527 (9), pp. 2246-2252, 2010.

Chapitre III

Méthodologie et outils de calcul

Table des matières

1	Introduction.....	62
2	Approches ab-initio.....	63
2.1	Equation de Schrödinger	63
2.2	Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique)	65
2.3	L'approximation de Hartree et Hartree-Fock.....	66
2.4	La théorie de Thomas-Fermi	67
2.5	La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).....	68
2.5.1	Etat fondamental.....	68
2.5.2	Le théorème de Hohenberg-Kohn	70
2.5.3	Méthode Kohn-Sham	71
2.5.4	Les équations de Kohn-Sham.....	72
2.6	Les fonctions d'échange et de corrélation	73
2.6.1	L'approximation de la densité locale (LDA).....	73
2.6.2	L'approximation du gradient généralisé (GGA).....	74
2.6.3	Ensemble de base d'onde plane et théorème de Bloch.....	75
2.6.4	Echantillonnage de la zone de Brillouin.....	76
2.7	La méthode des pseudo potentiels	77
2.7.1	Approche par diffusion	78
2.7.2	Approche opérateur	79
2.8	Les modèles des pseudopotentiels	80
2.8.1	Le modèle local	80
2.8.2	Le modèle non local.....	81
2.9	Types de pseudopotentiels.....	81
2.9.1	Pseudopotentiel BLYP	81
2.9.2	Les pseudopotentiels de Troullier et Martins	81
2.9.3	Pseudopotentiel PseudoDojo	82
2.9.4	Pseudopotentiel Perdew-Wang (PW91)	82
2.9.5	Choix du pseudopotentiel	82
2.9.6	La méthode d'ondes planes augmentées	83
2.10	La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée	83
2.11	Introduction aux propriétés élastiques	86
2.11.1	Expression de l'énergie et des tenseurs des constantes élastiques	87
2.11.2	Module d'élasticité et rigidité.....	87

2.11.3	Tenseur des constantes élastiques	88
3	Code de calcul QUANTUM ESPRESSO	89
4	Modélisation numérique d'un implant dentaire	90
4.1	La méthode des éléments finis	91
4.2	ABAQUS.....	92
4.3	Structure et taches	93
5	Conclusion	95
6	Bibliographie	97

1 Introduction

Le développement rapide des ordinateurs et le développement consécutif du calcul numérique ont considérablement modifié la vie des physiciens. Toute question physique peut désormais être exprimée sous forme d'équations mathématiques destinées à fournir des réponses aux besoins et aux demandes.

De nos jours, la simulation revêt une importante capitale. La simulation à grande échelle est l'un des critères les plus difficiles à respecter pour le progrès technique dans un large éventail d'industries. Elle est à la base de toutes les techniques de conception de projets d'exécution de stratégies utilisées aujourd'hui.

L'étude des matériaux couvre un large éventail de sujets, notamment les composites, les matériaux vivants, les métaux et les alliages. Pour chacun d'entre eux, l'objectif est de comprendre les structures microscopiques même atomique de la matière afin d'en comprendre les qualités macroscopiques.

Le but de la simulation numérique est de reproduire numériquement le comportement d'un système qui a été préalablement caractérisé par un ensemble de modèle. Elle est basée sur des données particulières et des techniques mathématiques numériques. Un système de particules en interaction est évalué physiquement par simulation numérique à l'échelle atomique. La dynamique moléculaire (DM), la simulation de Monte Carlo et les techniques ab-initio sont les trois approches de base. Ces approches présentent l'avantage de produire des résultats précis dans le cadre d'une description donnée du système. En outre, la mécanique quantique constitue la base de nombreuses hypothèses dans le domaine de la science des matériaux. Les approches ab-initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) permettent une modélisation précise et quantitative des matériaux et des systèmes à grande échelle, ce qui facilite la comparaison des données du monde réel.

Ce chapitre se concentre sur les bases théoriques nécessaires à une compréhension approfondie de la méthode de la fonctionnelle de la densité. Une vue d'ensemble des différentes approximations de la physique du solide qui sont utilisées pour résoudre les systèmes avec N entités en interaction est fournie.

2 Approches ab-initio

En utilisant les noyaux et les électrons comme particules fondamentales, les approches de premiers principes les événements dans le domaine subatomique. C'est pourquoi les équations différentielles partielles qui sont extrêmement difficiles à résoudre dans le cadre de la physique quantique sont le seul moyen de comprendre le système. Pour cette raison, les calculs de premiers principes ne prennent en compte que les numéros atomiques du composant simulé et aucune autre variable externe. Dans les années 1930, la modélisation d'un simple atome d'hydrogène pouvait être effectuée en utilisant des techniques de la mécanique quantique. Cependant, les progrès de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont rendu possible une modélisation plus sophistiquée [1], le nombre d'atomes a été augmenté à plusieurs milliers. Le problème des nombreux corps est traité par la DFT comme un problème à un seul électron. Tous les phénomènes quantiques à plusieurs corps, tels que la corrélation électronique et le principe d'exclusion de Pauli est incorporé dans un problème monoélectronique en combinaison avec un potentiel d'échange et de corrélation.

Les solides sont des assemblages d'électrons légers, chargés négativement, et de noyaux massifs, chargés positivement. Comprendre l'organisation primaire de la matière au sein de structures générées par des atomes ordonnés, la source de leurs qualités, est le défi central de la science des matériaux. Pour résoudre un problème impliquant plusieurs corps, la résolution de l'équation de Schrödinger vise à obtenir une approximation la plus fidèle possible de la réalité du système physique.

2.1 Equation de Schrödinger

L'équation du système avec N_a atomes et de N_e électrons doit être résolue afin d'atteindre l'objectif commun de toutes les approches ab initio. Plusieurs estimations sont nécessaires pour résoudre ce problème à N corps. La fonction d'onde Ψ d'un système composé d'une collection de particules contient toutes les connaissances que nous pouvons obtenir sur le système.

L'équation de Schrödinger [2] occupe une position centrale dans le domaine de la mécanique quantique, elle s'écrit pour les états stationnaires comme suit :

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{3.1}$$

Où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien qui inclut toutes les composantes énergétiques du système et qui est créé en remplaçant les termes physiques dans la définition traditionnelle de l'énergie

Chapitre III. Méthodologie et outils de calcul

totale. Il est produit en substituant les opérateurs de la mécanique quantique aux quantités physiques dans l'énoncé traditionnelle de l'énergie totale.

Ψ : Toutes les informations du système sont encapsulées dans la fonction propre du système, également connue sous le nom de fonction d'onde. C'est une fonction qui prend en compte à la fois les noyaux et les électrons.

E : L'énergie globale du système, déterminée par la fonction d'onde (Ψ) et l'opérateur hamiltonien (\hat{H}).

L'hamiltonien exact du cristal est déterminé par la présence de forces d'interaction électrostatiques, qui peuvent être répulsives ou attractives en fonction de la charge de la particule (ions, électrons ou noyaux).

Tous les termes d'énergie cinétique et potentielle sont inclus dans l'hamiltonien d'un système isolé composé de n électrons et de N noyaux, qui s'exprime comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} \quad (3.2)$$

Où chaque terme est défini comme suit :

- Energie cinétique des électrons

$$\mathbf{T}_e = \sum_i \mathbf{T}_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \quad (3.3)$$

Avec m est la masse de l'électron.

- Energie cinétique des noyaux

$$\mathbf{T}_N = \sum_{\alpha} \mathbf{T}_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(-\frac{\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M_{\alpha}} \right) \quad (3.4)$$

Avec \hbar : Représente la constante de Planck, M_{α} est la masse du noyau

- L'énergie d'attraction entre électron-noyaux

$$\hat{V}_{e-N} = -\sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \hat{U}_{i\alpha} \quad (3.5)$$

- L'énergie de répulsion électron-électron

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i, i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (3.6)$$

- L'énergie résultant de la répulsion entre les noyaux

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{U}_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (3.7)$$

Ainsi, l'équation de Schrödinger peut être formulée de la manière suivante :

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N})\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots) \quad (3.8)$$

La résolution de l'équation de Schrödinger est généralement inatteignable, sauf pour des cas particuliers, tels que les systèmes mono-électroniques simples (H_2 , H_2^+), en raison de termes tels que la répulsion bi-électronique, les coordonnées électroniques et les coordonnées nucléaires. Pour relever ce défi, diverses méthodes d'approximation ont été développées pour aborder ce problème [3].

2.2 Approximation de Born-Oppenheimer (approximation adiabatique)

La première estimation qui fonctionne pour les noyaux sensiblement plus lourds que les électrons a été développée conjointement par Born et Oppenheimer [4] en 1927. Cela nous permet d'évaluer l'énergie cinétique des électrons au-dessus de celle des noyaux.

Comme les électrons sont soumis à des forces similaires à celles qui agissent sur les noyaux, l'approximation de Born-Oppenheimer suppose que les électrons se déplacent autour des noyaux à des vitesses beaucoup plus rapides que ces derniers. Or, par rapport aux noyaux, leur masse est au moins 2 000 fois inférieure. C'est pourquoi, les noyaux subissent des déplacements minimes par rapport aux électrons, qui, quant à eux, effectuent de nombreuses rotations autour des noyaux. Selon l'approximation de Born et Oppenheimer concernant les électrons, les noyaux effectuent des oscillations si lentes qu'ils peuvent être considérés comme statiques et maintenus à leurs positions moyennes. L'énergie potentielle des noyaux devient alors constante ($V_{NN} = \text{cte}$), alors que leur énergie cinétique est égale à 0 ($T_N = 0$). Le terme \hat{V}_{e-N} s'écrit alors \hat{V}_{ext} car il s'agit d'un potentiel externe dû aux noyaux stationnaires auxquels sont soumis les électrons.

La fonction d'onde de l'électron, Ψ_e , peut être établie et l'hamiltonien de l'électron est un hamiltonien nouvellement formé qui ressemble à ceci :

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext} \quad (3.9)$$

L'équation de Schrödinger électronique peut donc être écrite comme suit :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.10)$$

Avec ψ_e et E_e s'agit de l'état propre et de l'énergie propre du système composé de N_e électrons.

Même avec cette simplicité radicale, il n'y a pas de réponse parfaite à cette question. Cependant, en considérant que l'énergie associée suit un principe variationnel, il est envisageable d'approcher l'état fondamental du système. En effet, l'état qui minimise l'énergie E_e est, par définition, l'état fondamental du système. Pour résoudre ce problème, d'autres approximations doivent être faites.

2.3 L'approximation de Hartree et Hartree-Fock

L'approximation de Born-Oppenheimer est renforcée par l'approximation de Hartree [5]. Selon l'hypothèse de l'électron libre, chaque électron d'un système polyélectronique possède une fonction d'onde unique et se déplace dans un champ créé par tous les autres électrons. Elle est associée à la globalisation des interactions individuelles entre les électrons. Par conséquent, la fonction d'onde de l'électron peut être représentée comme la somme des fonctions d'onde liées à chaque électron :

$$\psi[\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_i\}] = \psi_1(\vec{r}_1) \cdot \psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_{N_e}(\vec{r}_{N_e}) \quad (3.11)$$

Une manière d'exprimer l'hamiltonien total H_e est de le décomposer en la somme des hamiltoniens monoélectroniques H_i . Cette approche conduit au résultat suivant :

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i = H_1 + H_2 + H_3 + \dots + H_N \quad (3.12)$$

Le SCF (Self Consistent Field) dit aussi auto cohérent est l'algorithme général suivi pour résoudre ces équations.

Les implications de cette approximation incluent la non-conformité au principe de Pauli, l'incapacité à prendre en considération les effets dus à l'échange et à la corrélation, ainsi qu'une surestimation de la répulsion coulombienne totale.

Hartree et Fock (HF) [6] ont suggéré de représenter la fonction d'onde multiélectronique sous forme d'un déterminant de Slater [7] pour résoudre ce problème.

$$\psi_e = \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdot & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdot & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdot & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix} \quad (3.13)$$

Où $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ représente la constante de normalisation.

Et chaque fonction d'onde ψ_i est composée de deux parties : une fonction de spin (up ou down) et une fonction d'orbitale spatial, elle est appelée spin orbital.

Conformément au fait que les électrons sont des fermions, cette méthode maintient le principe de Pauli. En utilisant le principe variationnel, on peut calculer le déterminant de Slater.

L'énergie de Hartree-Fock est donnée en appliquant l'opérateur Hamiltonien à la fonction d'onde :

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\
 &= \sum_i^N \int \left(\frac{1}{2} |\nabla \Psi_i(\mathbf{r})|^2 - \frac{Z}{r} |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \right) d^3\mathbf{r} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \iint |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} |\Psi_j(\mathbf{r}')|^2 d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j}^N \delta_{s_i s_j} \iint \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_j^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \Psi_j(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}') d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}'
 \end{aligned} \tag{3.14}$$

L'énergie cinétique des électrons est couverte par le premier terme, l'interaction ion-électron par le deuxième et l'interaction électronique par le troisième. La composante finale découle de la propriété d'antisymétrie de la fonction d'onde HF et disparaît lorsque $s_i \neq s_j$.

Les implications de l'approche Hartree-Fock sont :

- Introduction de l'effet d'échange,
- Elle ne prend pas en considération l'influence des corrélations,
- Elle respecte le principe de Pauli,
- Il n'y a pas d'auto-interaction.

La théorie de Hartree est améliorée par l'approximation de Hartree-Fock. Désormais, les fonctions d'onde antisymétriques à un électron sont employées pour construire la fonction d'onde multiélectronique. Avec les techniques HF, les corrélations entre les électrons sont ignorées, les larges bandes interdites, les bandes passantes étroites et les hautes énergies se produisent. Pour les oxydes et les cristaux de composés organiques, qui ont une quantité limitée d'électrons localisés, l'approximation HF est très utile.

2.4 La théorie de Thomas-Fermi

Thomas et Fermi ont développé indépendamment la méthode Thomas-Fermi (TF), qui emprunte des concepts à la physique quantique, comme la densité électronique mais elle utilise des fonctions semi-classiques plutôt que des opérateurs quantiques. Essentiellement, la technique Thomas-Fermi élimine le concept de fonction d'onde et introduit la théorie de la

fonctionnelle de la densité. En faisant de l'énergie totale du système $E_{TF}[n(\mathbf{r})]$ une densité fonctionnelle et en introduisant la densité électronique $n(\mathbf{r})$ comme variable de base.

L'énergie a trois termes [8] :

$$E_{TF}[n(\mathbf{r})] = C_F \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3\mathbf{r} + \int n(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' \quad (3.15)$$

Dans un gaz d'électrons homogène de densité n , la première composante (représentée par la constante C_F) est l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas. Le deuxième terme est l'énergie électrostatique entre le noyau et les électrons, où v_{ext} est le potentiel de Coulomb statique des noyaux :

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_j|} \quad (3.16)$$

Le troisième terme représente l'énergie de Hartree, qui est la répulsion classique de Coulomb entre les électrons.

La densité électronique et le potentiel électrostatique de l'atome peuvent être progressivement décrits à l'aide de l'approche TF, qui fonctionne mieux lorsqu'il y a des électrons, alors que le modèle possède de graves lacunes. En outre, les atomes ne s'associent pas pour former des molécules ou des solides selon la théorie TF. Les propriétés électriques médiocres des atomes de TF rendent impossible la reproduction des fluctuations périodiques qui peuvent être observées en modifiant le numéro atomique. L'estimation de l'énergie cinétique de ce modèle contient la majorité des erreurs. Un autre problème est le traitement trop simplifié des interactions électron-électron, qui se fait de manière classique, en ignorant le phénomène quantique de l'interaction d'échange.

2.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.5.1 Etat fondamental

Pour trouver l'énergie la plus basse, plusieurs techniques de calcul ab-initio sont appliquées. Contrairement aux méthodes de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui expriment l'énergie en fonction de la densité électronique observée ρ , définie dans l'espace tridimensionnel \mathbb{R}^3 , les méthodes Hartree-Fock et post-Hartree-Fock décrivent l'énergie en fonction de la fonction d'onde électronique, définie dans un espace à $3N_e$ dimensions.

Afin de caractériser l'état fondamental d'un système composé d'un nombre fixe d'électrons interagissant via la force de Coulomb avec des noyaux ponctuels, la DFT est une méthode de

l'informatique quantique. La DFT se base sur le concept essentiel de reformuler le problème quantique à N électrons en interaction en termes de sa densité électronique plutôt qu'en utilisant la fonction d'onde de chaque électron.

La densité électronique est utilisée comme substitut de la fonction d'onde et peut être trouvée par :

$$\rho(\mathbf{r}) = n \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \dots \mathbf{x}_n)|^2 d\mathbf{w}_1 d\mathbf{x}_2 d\mathbf{x}_3 \dots d\mathbf{x}_n \quad (3.17)$$

Grâce à cette propriété, qui est liée à une observable physique empiriquement mesurable, on peut localiser un électron à l'emplacement \mathbf{r} parmi les autres électrons à n'importe quelle position et à n'importe quel spin. Cela implique une simplification considérable : la densité électronique, contrairement à la fonction d'onde, ne fluctue que de trois facteurs (les coordonnées spatiales).

L'explication de la théorie de la fonctionnelle de la densité fait l'objet d'un certain nombre d'ouvrages [9, 10]. À la suite de Thomas et Fermi, Hohenberg, Kohn et Sham ont proposé une hypothèse plus approfondie que nous allons présenter ici.

La représentation des propriétés électroniques d'un système est déterminée par la fonction d'onde à N particules $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, où \vec{r}_i correspond à la position de chaque électron i . Cette fonction d'onde constitue une réponse à l'équation de Schrödinger telle qu'elle est exprimée dans l'équation suivante (3.18), dans laquelle l'Hamiltonien (H) est la somme de trois termes :

$$H = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i^N \nabla_i^2}_T + \underbrace{\sum_i^N V(\mathbf{r}_i)}_{V_{\text{ext}}(\mathbf{r})} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{V_{ee}} = T + V_{\text{ext}} + V_{ee} \quad (3.18)$$

L'énergie cinétique du système est indiquée par T dans cette équation, le potentiel d'interaction des électrons est représenté par V_{ee} , et le potentiel externe qui représente l'interaction entre les électrons et les noyaux est représenté par $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.

$$V(\mathbf{r}_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{i\alpha}} \quad (3.19)$$

La connexion entre les électrons V_{ee} rend l'équation de Schrödinger plus difficile à résoudre. La DFT permet alors d'obtenir la réponse exacte à ce problème. Nous examinerons plus en détail les principes clés de cette théorie dans la partie qui suit.

2.5.2 Le théorème de Hohenberg-Kohn

Hohenberg-Kohn [11] a adopté et étudié la théorie de la fonctionnelle de la densité introduite par Thomas-Fermi. Cette méthode convient parfaitement à l'étude des systèmes à particules multiples qui se développent dans un environnement potentiel externe et qui interagissent les uns avec les autres. Hohenberg Pierre et Kohn Walter ont établi deux théorèmes essentiels : le premier énonce l'existence d'une correspondance bijective entre la densité électronique et le potentiel externe engendré par les noyaux. Le second repose sur l'application du principe de variation pour déduire simultanément la densité électronique et l'énergie totale, ce qui peut être récapitulé comme suit :

Théorème 1 :

La DFT vise à devenir une théorie précise pour les systèmes multiélectroniques interagissant dans un potentiel externe (V_{ext}) selon la méthode de Hohenberg et Kohn. Ils ont initialement postulé que l'énergie totale du système à son état fondamental est une fonction distincte de la densité électronique. L'énergie totale du système peut être trouvée en utilisant :

$$E[\mathbf{n}(\vec{r})] = \langle \psi | H | \psi \rangle = F[\mathbf{n}(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r}) \cdot \mathbf{n}(\vec{r}) \cdot d\vec{r} \quad (3.20)$$

$$\text{Avec } F[\mathbf{n}(\vec{r})] = T_e[\mathbf{n}(\vec{r})] + V_{ee}[\mathbf{n}(\vec{r})] \quad (3.21)$$

Où F est une fonctionnelle universelle de densité électronique qui ne dépend que de la densité et s'applique à tous les systèmes électroniques. C'est pour cette raison qu'elle est qualifiée d'universelle.

Théorème 2 :

Dans leur deuxième théorème, Hohenberg et Kohn ont prouvé que la densité électronique de l'état fondamental du système est celle qui minimise l'énergie totale du système en appliquant le principe de variation. En d'autres termes, si des valeurs de densité spécifiques correspondent au nombre correct d'électrons N_e et que l'énergie totale estimée à partir de ces valeurs de densité ne peut être inférieure à l'énergie de l'état fondamental un concept inextricablement lié à la densité, la densité de l'état fondamental peut être obtenue avec précision à l'aide de la méthode variationnelle.

2.5.3 Méthode Kohn-Sham

Comme il est difficile de déduire les caractéristiques générales du système directement à partir de la densité, les théorèmes de Kohn-Sham (KS) ne peuvent à eux seuls fournir une solution au dilemme des N-corps.

La publication de Kohn et Sham en 1965 [12] a servi de complément aux développements ultérieurs de la DFT. Kohn et Sham affirment que la densité électronique de l'état fondamental du système réel est la même que celle d'un autre système hypothétique de particules sans interactions [13].

Il en résulte la résolution d'un ensemble d'équations indépendantes relatives aux particules, telles que les équations de Hartree ou de Hartree-Fock.

Le système KS offre l'énergie et la densité de l'état fondamental du problème original et plus simple à résoudre. Il est possible d'écrire l'Hamiltonien de l'approximation de Born Oppenheimer d'électron comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{e-e} \quad (3.22)$$

Avec V_{ext} : représente le potentiel externe et V_{ee} l'interaction coulombienne électron-électron.

Et l'énergie fonctionnelle est donnée par cette équation :

$$E[\mathbf{n}] = T[\mathbf{n}] + V_{ext}[\mathbf{n}] + V_{e-e}[\mathbf{n}] \quad (3.23)$$

$$\text{Avec : } V_{ext}[\mathbf{n}] = \int v_{ext}(\mathbf{r})\mathbf{n}(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} \quad (3.23)$$

Le potentiel externe des noyaux $V_{xc}(\mathbf{r})$, où les termes $T[\mathbf{n}]$ et $V_{ext}[\mathbf{n}]$ sont inconnus. $T[\mathbf{n}]$ peut être divisé en deux parties : $T_s[\mathbf{n}]$ qui est la partie sans interaction, $T_c[\mathbf{n}]$ qui est partie de corrélation restante.

Cette énergie cinétique est exprimée comme suit :

$$T_s[\mathbf{n}] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.24)$$

Par conséquent, n est construit par les orbitales ϕ_i :

$$\mathbf{n}(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.25)$$

Le potentiel électron-électron (V_{ext}) peut être séparé en énergie de Hartree comme suit : $V_H[\mathbf{n}] =$

$$\frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{n}(\mathbf{r}_1)\mathbf{n}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}_2|} d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2 \quad (3.26)$$

Les erreurs résultant de l'utilisation de l'énergie cinétique de non-interaction et l'absence de prise en compte des énergies de corrélation ont conduit Kohn et Sham à proposer la fonction d'échange et de corrélation E_{xc} .

$$E_{xc} = (T[n] - T_s[n]) + V_{e-e}[n] - V_H[n] \quad (3.27)$$

E_{xc} est relativement faible car une grande partie de l'énergie réelle est incluse dans T_s et V_H .

2.5.4 Les équations de Kohn-Sham

Après introduction de la fonction d'échange et de corrélation E_{xc} , la fonctionnelle d'énergie de l'équation (3.23) reste comme :

$$E[n] = T_s[n] + V_{ext}[n] + V_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.28)$$

La condition est remplie à l'énergie minimale :

$$\mathbf{0} = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial V_{ext}[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial V_H[n]}{\partial n(r)} + \frac{\partial E_{xc}[n]}{\partial n(r)} \quad (3.29)$$

Le potentiel de Hartree par rapport à $n(r)$ est présenté comme suit :

$$v_H[n] = \int d^3r' \frac{n(r')}{|r-r'|} \quad (3.30)$$

Le potentiel d'échange et de corrélation est introduit par :

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial n} \quad (3.31)$$

L'équation (3.29) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\mathbf{0} = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (3.32)$$

Le système Kohn-Sham, $v_H(r)$ et $v_{xc}(r)$ sont nuls dans un système sans interaction :

$$\mathbf{0} = \frac{\partial E[n]}{\partial n(r)} = \frac{\partial T_s[n]}{\partial n(r)} + v_s(r) \quad (3.33)$$

La densité dérivée de l'équation (3.31) est non interactive dans ce système avec n_s , et les électrons se déplacent dans un potentiel v_s .

Le système KS est connecté au vrai système de l'équation (3.30) de la manière que si v_s est pris en compte comme :

$$v_s(r) = v_{ext}(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \quad (3.34)$$

Vu que les orbitales ϕ_i qui n'interagissent pas, les densités du vrai système sont égales à celles du KS :

$$n(\mathbf{r}) = n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (3.35)$$

L'équation de Schrödinger du système Kohn-Sham :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (3.36)$$

Les équations (3.34, 3.35, 3.36) sont les équations de Kohn-Sham, qui sont employés pour déterminer l'énergie de l'état fondamental $E[n]$ et la densité de l'état fondamental $n(\mathbf{r})$ du système en interaction en utilisant un système fictif de Kohn-Sham. La précision de E_{xc} n'est pas connue. Le système KS est cependant plus simple à utiliser que le système interactif.

2.6 Les fonctions d'échange et de corrélation

En utilisant les équations de Kohn et Sham, la DFT est une théorie tout à fait correcte puisque la densité électronique qui minimise l'énergie totale est la même que celle du système d'interaction de N électrons.

Néanmoins, la DFT reste limitée car le potentiel d'échange et de corrélation demeure inconnu. Pour estimer cette énergie d'échange et de corrélation tout en résolvant les équations de Kohn-Sham, plusieurs approximations sont nécessaires. Les plus importantes d'entre elles sont répertoriées dans la section suivante.

2.6.1 L'approximation de la densité locale (LDA)

L'approximation de la densité locale (**Local Density Approximation**) [14]. Kohn et Sham ont introduit cette approximation pour la première fois en 1965. Il s'agit de l'une des approximations pionnières visant à résoudre le défi de la fonction d'échange et de corrélation. La théorie des gaz électriques uniformes sert de base à ce système. Afin d'obtenir un réseau global neutre, les électrons de ce système se déplacent dans une distribution de charge de fond positive, de sorte que l'ensemble du réseau est dépourvu de charge.

L'énergie d'échange et de corrélation peut être exprimée de la manière suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.37)$$

Où ϵ_{XC} indique l'énergie d'échange-corrélation pour une particule dans un plasma électronique uniforme de densité ρ . La probabilité qu'un électron se trouve à cet endroit, $\rho(\vec{r})$, détermine le poids de cette énergie par particule.

La quantité $\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r}))$ l'énergie de corrélation $\epsilon_C(\rho(\vec{r}))$, qui est dérivée par de nombreuses paramétrisations proposées, et l'énergie d'échange $\epsilon_X(\rho(\vec{r}))$, qui peut être estimée en utilisant les fonctions d'échange et de corrélation développées par Dirac [15].

$$\epsilon_{XC}(\rho(\vec{r})) = \epsilon_X(\rho(\vec{r})) + \epsilon_C(\rho(\vec{r})) \quad (3.38)$$

La méthode de Hartree-Fock peut être utilisée analytiquement pour dériver la composante d'échange. La mise à l'échelle de cette méthode donne les résultats suivants :

$$\epsilon_x = -\frac{3}{4}e^2(3\pi^2)^{1/3}[n(\mathbf{r})]^{1/3} \quad (3.39)$$

Dans l'approximation LDA, les potentiels d'échange et de corrélation sont fournis par :

$$V_{XC}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (3.40)$$

La densité locale d'électrons est le seul facteur qui influence l'énergie d'échange et de corrélation pour cette approximation, et sa cohérence affecte la qualité des résultats.

Pour l'énergie d'échange, la précision LDA est d'environ 10%, tandis que l'énergie de corrélation a une précision nettement inférieure.

Un certain nombre d'études ont démontré que la LDA fournit des énergies d'ionisation atomique, des énergies de dissociation moléculaire et des énergies de cohésion avec une précision de l'ordre de 10 à 20 %. Cependant, dans certaines situations une telle précision apparaît comme une restriction sévère. Son incapacité à représenter avec précision les systèmes étroitement connectés est l'un des principaux inconvénients de la méthode LDA. Le résultat a été le développement des ajustements de gradient LDA.

2.6.2 L'approximation du gradient généralisé (GGA)

En raison des limitations de la LDA, d'autres approximations doivent être incorporées afin de développer une expression plus précise de l'échange-corrélation, et ainsi résoudre certains des problèmes inhérents à la LDA. C'est là que l'approximation du gradient généralisé entre en jeu (**Generalized Gradient Approximation GGA**) [16].

En faisant dépendre les contributions de chaque volume à la fois de la densité locale et des densités des volumes voisins, il est possible de créer une estimation plus précise. En d'autres termes, pour considérer l'inégalité de la répartition réelle de la charge électronique, des informations sur le gradient de densité de charge sont incorporées aux données de densité (\mathbf{r}) à un point donné \mathbf{r} . Pour avoir des résultats améliorés, la technique GGA consiste à faire dépendre

l'énergie du système non seulement du gradient de la densité électronique locale, mais aussi de celui-ci.

Le gaz d'électrons n'étant pas uniforme, l'énergie d'échange-corrélation $E_{XC}^{GGA}[\rho(r)]$ en tient compte et se présente avec le format suivant :

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (3.41)$$

Où $\varepsilon_{XC}^{GGA}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$ désigne l'énergie d'échange-corrélation qui dépend de la densité électronique $\rho(r)$ et de son gradient $\nabla\rho(r)$.

Une représentation plus précise du système est attendue en utilisant les informations supplémentaires trouvées dans le gradient local. La fonction GGA a été paramétrée de différentes manières [17] et testée sur une gamme de matériaux. Des paramètres de réseau d'équilibre plus élevés et des améliorations notables des propriétés des atomes légers, des molécules et de l'état fondamental du solide sont les résultats de la GGA par rapport à la LDA.

Il existe plusieurs fonctionnelles GGA qui sont utilisées dans les programmes DFT, la plus connue et la plus utilisée est la fonction PBE [18] qui a été créée par Perdew, Burk et Ernzerhof en 1996, dans laquelle tous les paramètres améliorant l'approximation LSD (approximation de la densité locale de spin) sont des constantes de base.

2.6.3 Ensemble de base d'onde plane et théorème de Bloch

Une manière de caractériser la fonction d'onde électronique d'un matériau périodique consiste à la décomposer en une série d'ondes planes. Le théorème de Bloch [19], qui indique que l'on peut exprimer la fonction d'onde d'un système périodique comme suit:

$$\Psi(\mathbf{r}) = U(\mathbf{r}) \exp [i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.42)$$

Où $U(\mathbf{r})$ est créé par un ensemble distinct d'ondes planes, dont chacune a un vecteur d'onde qui est le vecteur du réseau réciproque. Il en résulte une amplitude modulante répétitive :

$$U(\mathbf{r}) = \sum C_{i,g} \exp [i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}] \quad (3.43)$$

Où \mathbf{G} est le vecteur du réseau réciproque. Alor à partir des équations (3.42) et (3.43) :

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} C_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp [i(\vec{\mathbf{k}} + \vec{\mathbf{G}}) \cdot \vec{\mathbf{r}}] \quad (3.44)$$

L'énergie cinétique dans cette situation est diagonale, et les différents potentiels sont expliqués en termes de transformée de Fourier. En général, un nombre infini d'ondes planes est nécessaire pour décrire les orbitales comme un ensemble d'entre elles. Néanmoins, en ne considérant que

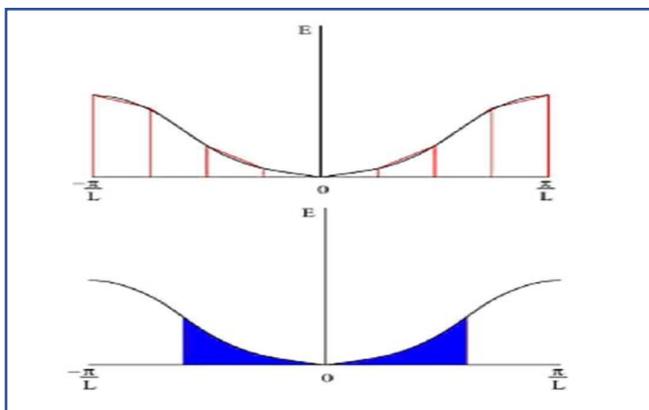
les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à celle déterminée par une coupure à l'énergie cinétique E_{corte} , cet ensemble fondamental peut être réduit. De cette manière, l'ensemble de base est réduit car il ne comprend que les ondes planes dont l'énergie cinétique est inférieure à celle établie par E_{cut} .

$$\frac{1}{2}|\mathbf{K} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{\text{cut}} \quad (3.45)$$

La précision des calculs repose également sur un échantillon de la zone de Brillouin puisque l'implémentation des fonctions de Bloch est liée à l'intégration à travers l'espace \mathbf{k} périodique. Des fonctions d'onde électroniques pour un nombre illimité de \mathbf{k} points devraient être déterminées. Par conséquent, plusieurs méthodes d'échantillonnage ont été conçues, dont la plus connue est celle de « Monkhorst-Pack » [20]. Naturellement, lorsque la densité de \mathbf{k} -point augmente, l'énergie totale se condense et l'erreur d'échantillonnage diminue ensuite jusqu'à devenir presque nulle, comme dans le cas de l'énergie de coupure pour la croissance de l'ensemble de base des ondes planes. Pour cette raison, il est essentiel de réaliser des tests de convergence uniques sur l'échantillonnage de \mathbf{k} -point et l'énergie de coupure E_{cut} pour chaque composé.

2.6.4 Echantillonnage de la zone de Brillouin

L'intégrale de la zone de Brillouin (BZ) peut être utilisée pour exprimer un certain nombre de termes dans l'énergie totale que nous calculons. Sur un ordinateur, une somme pondérée est utilisée pour approximer l'intégrale. La grille de \mathbf{k} -point utilisée pour cette sommation doit être dense et convergente afin de représenter avec précision les fluctuations de l'intégrale. L'approche de Monkhorst et Pack [20] est la méthode la plus répandue pour choisir la grille à \mathbf{k} -point parmi celles qui ont été proposées [21]. En pratique, il est nécessaire d'analyser la convergence du paramètre physique par rapport aux \mathbf{k} -points.



$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{V} \int_{ZB} E(\vec{K}) \cdot d\vec{K}$$

$$E_{\text{tot}} = \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}} E(\vec{K})$$

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \int_{ZB} n_{\vec{K}}(\vec{r}) \cdot d\vec{K}$$

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{K}} n_{\vec{K}}(\vec{r})$$

Figure 1 : Echantillonnage de la zone de Brillouin [22]

2.7 La méthode des pseudo potentiels

Fermi a développé l'idée des pseudopotentiels en 1934 pour étudier les états atomiques des couches minces [23]. Hellman a ensuite suggéré que les niveaux d'énergie des métaux alcalins pouvaient être déterminés à l'aide de cette technique. Mais ce n'est qu'en 1950 qu'elle a été largement utilisée, grâce à Phillips et Kleinman, qui ont développé l'approche des ondes planes orthogonalisées (O.P.W) en 1959. Ce qui rend cette méthode avantageuse, c'est qu'elle se limite aux électrons de valence. Ce travail se concentre sur les électrons de valence, tandis que les électrons de cœur sont considérés comme "invariants".

Dans la méthode des pseudopotentiels, les électrons de valence qui constituent la composition chimique d'un système sont pris en compte. Ainsi, les électrons du noyau sont remplacés, et le fort potentiel ionique dans cette zone est remplacé par un pseudopotentiel plus doux qui fonctionne sur un groupe de valence ou pseudo-orbitales. Cela empêche les fonctions de valence de présenter des nœuds ou des oscillations rapides, qui entraîne une réduction significative de la quantité d'ondes planes requises pour la représentation des orbitales de Kohn-Sham. La technique du pseudopotentiel reconnaît que la majorité des propriétés chimiques d'un système sont influencées par ses électrons de valence. En conséquence, les électrons du noyau sont modifiés et le potentiel ionique élevé dans cette zone est remplacé par un pseudopotentiel plus faible qui influence un ensemble d'électrons de valence ou de pseudo-orbitales. Le fait que les fonctions de valence présentent des nœuds ou des oscillations rapides dans la zone centrale réduit considérablement le nombre d'ondes planes nécessaires pour représenter les orbitales de Kohn-Sham.

Les fonctions d'onde atomiques sont des états propres de l'Hamiltonien atomique et doivent donc toutes être orthogonales les unes par rapport aux autres. Les niveaux de valence dans cette zone du noyau doivent fluctuer rapidement afin de préserver l'orthogonalité avec les électrons du noyau. Les électrons de valence de la zone centrale subissent une énergie cinétique élevée du fait de cette oscillation rapide, qui annule plus ou moins l'énergie potentielle élevée résultant du potentiel de Coulomb élevé. Par conséquent, les interactions entre les électrons de valence et les électrons de cœur sont beaucoup moins limitées.

Pour saisir les variations rapides des fonctions d'onde des électrons de valence près du noyau, le potentiel de Coulomb élevé et les électrons du noyau doivent donc être remplacés par un pseudopotentiel effectif beaucoup plus faible, et ceux-ci sont remplacés par des fonctions de pseudo-onde qui présentent une fluctuation plus douce dans la région du noyau [24]. Dans ce qui suit nous allons décrire les deux justifications de cette approximation.

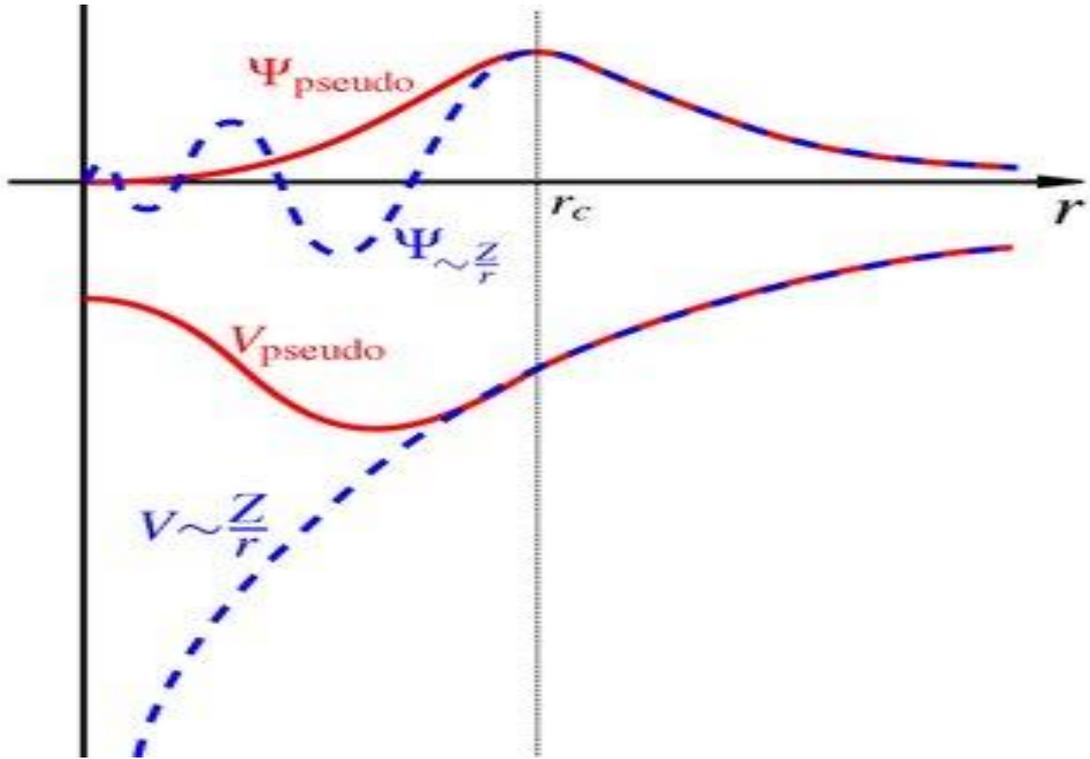


Figure 2 : Représentation de la pseudo-fonction d'onde et le pseudopotentiel [25]

2.7.1 Approche par diffusion

Nous allons examiner une onde plane avec un vecteur d'onde k se propageant en partant d'un potentiel possédant une symétrie sphérique centré sur l'origine et se propageant vers l'extérieur jusqu'à un certain rayon r_c . En utilisant l'identité, l'onde plane entrante peut être divisée en ondes sphériques.

$$\exp(\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \mathbf{i}^{\ell} j_{\ell}(kr) Y_{\ell m}^*(\hat{\mathbf{k}}) Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.46)$$

Avec $\hat{\mathbf{k}}$ correspond au vecteur unitaire orienté dans la direction k . Le potentiel diffuse alors élastiquement ces ondes sphériques ou partielles, provoquant un déphasage corrélé à la dérivée logarithmique de la solution radiale précise pour ℓ et l'énergie $E = \frac{1}{2} k^2$ dans le noyau, évaluée à la surface de la région du noyau :

$$L_{\ell}(E) = \left[\frac{d}{dr} \log [R_{\ell}(r, E)] \right]_{r=r_0} = \frac{R'_{\ell}(r_c, E)}{R_{\ell}(r_c, E)} = k \frac{j'_{\ell}(kr_c) - \tan(\delta_{\ell}) n'_{\ell}(kr_c)}{j_{\ell}(kr_c) - \tan(\delta_{\ell}) n_{\ell}(kr_c)} \quad (3.47)$$

j_{ℓ} et n_{ℓ} sont respectivement les fonctions sphériques de Bessel et de von Neumann, et la fonction d'onde radiale $R_{\ell}(r, E)$ est liée à la solution de l'équation de Schrödinger avec état du

moment angulaire déterminé par les nombres quantiques ℓ et m , et l'énergie E , dans la région centrale, $\psi_{\ell m}(r, E)$ est donné par :

$$\psi_{\ell m}(\mathbf{r}, E) = R_{\ell}(r, E)Y_{\ell m}(\hat{\mathbf{r}}) \quad (3.48)$$

L'onde dispersée peut être alors créée en recombinaison des ondes sphériques déphasées. Une façon de décrire une diminution η_{ℓ} du déphasage est la suivante :

$$\delta_{\ell} = n_{\ell}\pi + \eta_{\ell} \quad (3.49)$$

Qui a le même effet et corrige η_{ℓ} qui situe dans l'intervalle $0 \leq \eta_{\ell} \leq \pi$. Le nombre η_{ℓ} est égal au nombre d'états du noyau avec le moment angulaire car il compte le nombre de nœuds radiaux dans $R_{\ell}(r, E)$. La fonction pseudo-onde radiale n'a pas de nœuds, donc le potentiel n'a pas d'états de noyau, et le pseudopotentiel est défini comme le potentiel dont les changements de phase complets sont les déphasages réduits. L'effet de diffusion de ce potentiel est le même que le potentiel d'origine. Voir [26] pour une explication plus approfondie de cette théorie.

2.7.2 Approche opérateur

Nous prenons un atome avec un Hamiltonien \hat{H} , des états centraux $\{|\chi_n\rangle\}$, et des valeurs propres d'énergie centrale $\{E_n\}$ et nous concentrons sur un état de valence $|\psi\rangle$ avec une valeur propre d'énergie E en utilisant la technique d'onde plane orthogonalisée [27]. A partir de ces états, nous essayons de construire un pseudo-état plus lisse $|\varphi\rangle$ défini par :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle + \sum_n^{\text{core}} a_n |\chi_n\rangle \quad (3.50)$$

Comme tous les états du noyau sont naturellement orthogonaux entre eux, l'état de valence doit être orthogonal à chacun d'entre eux :

$$\langle \chi_m | \psi \rangle = 0 = \langle \chi_m | \varphi \rangle + a_m \quad (3.51)$$

Ce qui permet de fixer les coefficients d'expansion $\{a_n\}$ comme suit :

$$|\psi\rangle = |\varphi\rangle - \sum_n^{\text{core}} |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle \quad (3.52)$$

L'équation de Schrödinger $\hat{H}|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ avec cette expression en remplacement donne :

$$\hat{H}|\varphi\rangle - \sum_n^{\text{core}} E_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle = E|\varphi\rangle - E \sum_n |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle \quad (3.53)$$

Qui est réorganisable en :

$$\hat{H}|\varphi\rangle + \sum_n^{\text{core}} (E - E_n) |\chi_n\rangle \langle \chi_n | \varphi \rangle = E|\varphi\rangle \quad (3.54)$$

Ainsi, une équation de Schrödinger incluant un potentiel non local supplémentaire et un potentiel dépendant de l'énergie est respectée par le pseudo-état lisse \hat{V}_{nl} .

$$\begin{aligned} [\hat{H} + \hat{V}_n]|\varphi\rangle &= E|\varphi\rangle \\ \hat{V}_{nl} &= \sum_n^{\text{core}} (E - E_n)|\chi_n\rangle\langle\chi_n| \end{aligned} \quad (3.55)$$

L'énergie de l'état de valence initial est reportée dans la description de l'état lisse par la fonction de pseudo-onde. La croissance du potentiel de l'action localisée de V_{nl} dans le noyau annule une partie du potentiel de Coulomb élevé, ce qui se traduit par un pseudopotentiel plus faible. Les énergies des états propres changent une fois que l'atome interagit avec les autres. Néanmoins, supposant que E dans V_{nl} est la valeur propre de la valence atomique est une approximation plausible si les états du noyau sont suffisamment éloignés des états de valence en termes d'énergie. En réalité, en créant un pseudopotentiel conservateur de norme, nous pouvons faire en sorte que le comportement du pseudopotentiel suive celui du véritable potentiel du premier ordre dans E .

2.8 Les modèles des pseudopotentiels

Pour un élément particulier, il n'existe pas de technique universelle pour générer un pseudopotentiel. Il existe un nombre illimité d'options.

2.8.1 Le modèle local

Un potentiel local dépendant de la distance r est le modèle le plus basique. Il existe plusieurs variantes de ce type. Dans le premier modèle, le potentiel est coulombien et tend à rester constant dans la région du noyau à des distances éloignées. En mathématique, il est représenté par :

$$V(r) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & r > r_c \\ +\frac{Ze}{r_c} & r \leq r_c \end{cases} \quad (3.56)$$

Avec :

Z : est le nombre d'électrons de valence.

r_c : le rayon du cœur atomique.

Une variante couramment employée du potentiel, qui présente des similitudes, est le modèle du "cœur vide" introduit par Ashcroft [28]. Le potentiel dans ce cas a la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & \mathbf{r} > r_c \\ \mathbf{0} & \mathbf{r} \leq r_c \end{cases} \quad (3.57)$$

Abarenkov et al [29] ont ajouté plus de flexibilité en incluant un potentiel A qui était initialement réputé invariant dans la région du noyau. Leur potentiel prend la forme de :

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} -\frac{Ze}{r} & \mathbf{r} > r_c \\ A & \mathbf{r} \leq r_c \end{cases} \quad (3.58)$$

2.8.2 Le modèle non local

Si l'on considère la région du noyau, le pseudopotentiel pour ce modèle non local est effectivement non local et dépend à la fois de r et de l'énergie E [30]. L'ajustement apporté aux potentiels locaux précédents en raison de leur non-localité est exprimé par la formule suivante :

$$V_{NL}(\mathbf{r}, E) = \sum_I A_I(E) f_I(\mathbf{r}) P_I \quad (3.59)$$

Où :

$A_I(E)$: c'est une fonction qui dépend de l'énergie des états du cœur.

P_I : est l'opérateur qui projette sur la $I^{\text{ème}}$ composante des moments angulaires.

$f_I(\mathbf{r})$: l'expression décrivant l'influence de l'État central peut prendre plusieurs formes, dont la forme gaussienne.

2.9 Types de pseudopotentiels

Il existe plusieurs types des pseudopotentiels, les plus représentatifs de ce spectre varié sont les suivants :

2.9.1 Pseudopotentiel BLYP

Les paramètres de cet échange fonctionnel ont été modifiés sur la base de données moléculaires expérimentales. Une fonction développée par Lee, Yang et Parr (LYP) [31], qui produit des résultats supérieurs à la fonction E_{xc} , a été incluse dans cette proposition. La fonctionnelle n'est pas basé sur LDA mais a été dérivée de la corrélation électronique du Jellium modèle.

2.9.2 Les pseudopotentiels de Troullier et Martins

Une description du pseudopotentiel qui préserve la norme a été présentée par Troullier et Martins. On suppose que les coefficients du polynôme du sixième ordre dans ce

pseudopotentiel sont déterminés en assurant la continuité de la fonction d'onde pseudo et de ses deux premières dérivées dans le rayon, tout en conservant la charge à l'intérieur du rayon de coupure. Tous les éléments avec Z inférieur à 72 sont créés en utilisant des pseudopotentiels relativistes avec l'approximation LDA et GGA. Lors de l'utilisation d'ondes planes simples, ces pseudopotentiels lisses utilisent moins de puissance de traitement que d'autres pseudopotentiels comparables. Dans les situations où l'expansion des ondes planes converge lentement, les pseudopotentiels de Troullier Martins sont très efficaces, et leurs résultats dans de nombreuses applications testées sont si efficaces et précis par rapport à la technique tout-électron [32].

2.9.3 Pseudopotentiel PseudoDojo

Le processus de création du tableau final a permis d'acquérir de nouvelles informations concernant l'impact du partitionnement de la valence du noyau et des corrections non linéaires du noyau sur la stabilité, la convergence et la transférabilité des pseudopotentiels conservant les normes.

C'est pourquoi PseudoDojo propose une collection de pseudopotentiels d'usage général et d'outils pour des tests et des développements supplémentaires, en se concentrant sur des calculs extrêmement précis et leur utilisation dans la création de paquets ab-initio [33].

2.9.4 Pseudopotentiel Perdew-Wang (PW91)

La fonction de Perdew-Wang de 1991 (PW91) [34] est une adaptation analytique à cette approximation du gradient généralisée GGA numérique qui vise à satisfaire un certain nombre d'autres exigences précises. PW91 conserve les meilleurs aspects du LSD tout en incluant des effets d'inhomogénéité. Cependant, elle a quelques problèmes tels que : (1) la dérivation est longue et elle dépend d'une masse de détails, (2) la fonction analytique qui est modifiée pour les résultats numériques de la coupe dans l'espace réel est difficile et opaque, (3) les paramètres ne sont pas joints de manière transparente.

2.9.5 Choix du pseudopotentiel

La « douceur » et la « transférabilité » sont les deux critères les plus fréquemment utilisés pour déterminer si un pseudopotentiel est exceptionnellement excellent. Lorsque seules quelques ondes planes sont nécessaires, un pseudopotentiel est dit doux. Parce qu'elle nécessite un très petit nombre d'ondes planes, une classe spécifique de pseudopotentiels est même qualifiée d'ultradouce. Le fait de rendre un pseudopotentiel doux, en général, indique qu'il a été spécifiquement conçu pour un certain élément dans un contexte donné. Le potentiel qui peut

être appliqué à l'élément correspondant dans n'importe quel contexte (molécule, groupe, solide, surface, métal, isolant, ...) est ce que nous désirons réellement. Un tel pseudopotentiel est appelé transférable. Le secret pour trouver des potentiels à la fois ultradoux et transférable consiste à s'entraîner et créer des bons pseudopotentiels.

2.9.6 La méthode d'ondes planes augmentées

L'approche PAW (Projected Augmented Wave) développée par Blöchl [35] est une technique supplémentaire pour créer des pseudopotentiels ultra-lisses. Cette méthode génère des pseudopotentiels doux en utilisant une grille radiale pour reproduire avec précision la fonction d'onde entourant chaque atome. Ces pseudopotentiels offrent de meilleures performances, notamment dans le cas de systèmes magnétiques. Cette efficacité est attribuable à l'exactitude, à l'exhaustivité et aux faibles rayons de coupure de la fonction d'onde de valence reconstruite par les pseudopotentiels PAW. Ainsi, la fonction d'onde est reformulée de la manière suivante :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i + \sum_i |\phi_i\rangle c_i \quad (3.60)$$

Où $\sum_i |\phi_i^{ps}\rangle c_i$ est, à l'intérieur de la région $\Omega_{\vec{R}}$ sphères entourant des sites atomiques désignés par \vec{R} , l'expansion de $|\psi^{ps}\rangle$ sur la base d'ondes pseudo partielles, et $\sum_i |\phi_i\rangle c_i$ est, sur une base d'ondes partielles, l'expansion de $|\psi\rangle$. Les fonctions pseudo-ondes et les fonctions de projection localisées dans la région $\Omega_{\vec{R}}$ donnent les coefficients c_i .

$$c_i = \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (3.61)$$

La pseudo-fonction $|\psi^{ps}\rangle$ peut être utilisée pour décrire la fonction d'onde exacte $|\psi\rangle$ comme suit :

$$|\psi\rangle = |\psi^{ps}\rangle - \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^{ps}\rangle) \langle p_i | \phi_i^{ps} \rangle \quad (3.62)$$

2.10 La théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée

La DFT présente une approche précieuse pour aborder le problème des systèmes à multiples particules, en réduisant notre inconnu à une petite portion de l'énergie totale (l'énergie d'échange-corrélation). Par conséquent, nous pouvons déterminer l'énergie totale et la densité électronique du système à l'aide de ces deux paramètres clés. De cette manière, la DFT nous permet d'explorer diverses grandeurs observables. La réaction d'un système (dans notre exemple, un cristal) à une perturbation extérieure (déplacement atomique, champ électrique, etc) est représentée par l'ensemble des caractéristiques physiques du système, dont les attributs

sont essentiellement la variation de l'énergie totale du système perturbé (par exemple, champ électrique, déformation, ...). Ces valeurs sont directement liées aux dérivées de l'énergie totale par rapport à une ou plusieurs perturbations. Lorsque l'énergie est obtenue pour de légères variations du champ externe appliqué (perturbation), la dérivée peut être calculée en utilisant des différences (techniques directes) ou en évaluant numériquement la courbe de l'énergie en fonction de la perturbation [36, 37]. Les inconvénients de ces approches sont notamment la longueur de calcul et parfois la nécessité d'utiliser des super-maillages, ce qui rend le processus plus difficile. Afin de surmonter ce défi, la DFPT (Density Functional Perturbation Theory) a été avancée. En élargissant le formalisme de Kohn-Sham, la DFPT combine la théorie des perturbations pour permettre le calcul ab-initio des dérivées de l'énergie totale en fonction des changements de paramètres physiques. Dans les sections suivantes, nous recréons le formalisme DFPT fondamental tel qu'il est présenté dans la référence [38] et expliquons comme l'élément de matrice électronique $\mathbf{H}_{mn}(\mathbf{k}; \mathbf{q}_s)$ est dérivé à l'aide de ce modèle.

L'objectif principal de cette section est de calculer le changement d'énergie en fonction des perturbations atomiques. Comme précédemment indiqué dans la section 2.2, nous entamons le processus par l'application de l'approximation de Born-Oppenheimer. Cette simplification permet de distinguer les degrés de liberté des électrons de ceux des noyaux du système, créant ainsi une distinction entre un Hamiltonien électronique et un Hamiltonien nucléaire. L'emplacement des noyaux a une influence paramétrique sur la solution de l'Hamiltonien électronique.

Dans cette approximation, les valeurs ε et fonctions propres Φ de l'équation de Schrödinger peuvent être utilisées pour estimer les caractéristiques dynamiques du réseau d'un système. Le potentiel extérieur qui influe sur les électrons est considéré comme une fonction différentiable d'un ensemble de paramètres $\lambda = \lambda_i$, où $\lambda_i = R_K$ dans le cas de la dynamique de réseau. En utilisant le théorème de Hellman-Feynman [39], les dérivées premières et secondes de l'énergie de l'état fondamentale peuvent être exprimées de la façon suivante [38] :

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = \int \mathbf{n}_\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} d\mathbf{r} \quad (3.63)$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \int \mathbf{n}_\lambda(\mathbf{r}) \frac{\partial^2 V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} d\mathbf{r} + \int \frac{\partial \mathbf{n}_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i} \frac{\partial V_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_j} d\mathbf{r} \quad (3.64)$$

Chapitre III. Méthodologie et outils de calcul

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de calculer la densité électronique de l'état fondamental, notée $n_\lambda(\mathbf{r})$, en utilisant la DFT, ainsi que d'étudier sa réaction linéaire à une déformation des positions nucléaires $\frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i}$.

On a supposé pour ces équations que le potentiel exercé sur les électrons est une fonction différentiable par rapport au paramètre $\lambda_i = R_K$. On appelle le terme $\frac{\partial n_\lambda(\mathbf{r})}{\partial \lambda_i}$ la fonction de réponse de la densité électronique.

L'étape suivante consiste donc à ajuster la fonction d'onde et le potentiel effectif. On aura donc :

$$\Delta \mathbf{n}(\mathbf{r}) = 4\text{Re} \sum_{n=1}^N \psi_n^*(\mathbf{r}) \Delta \psi_n(\mathbf{r}) \quad (3.65)$$

La variation des orbitales de Kohn-Sham $\Delta \psi_n(\mathbf{r})$ est découverte à l'aide de la théorie des perturbations. Par conséquent, après avoir perturbé l'Hamiltonien comme suggéré dans la référence [40]. Et l'équation de Schrödinger est exprimée sous la forme suivante :

$$H^0 |\psi_n^1\rangle + H^1 |\psi_n^0\rangle = \varepsilon^0 |\psi_n^1\rangle + \varepsilon^1 |\psi_n^0\rangle \quad (3.66)$$

La correction de premier ordre des fonctions d'onde peut être obtenue en résolvant l'équation de Stern-heimer [41] en regroupant les variables de l'équation (3.63) :

$$\begin{aligned} (H^0 - \varepsilon_n^0) |\psi_n^1\rangle &= -(H^1 - \varepsilon_n^1) |\psi_n^0\rangle \\ (H_{SCF} - \varepsilon_n) |\Delta \psi_n\rangle &= -(\Delta V_{SCF} - \Delta \varepsilon_n) |\psi_n\rangle \end{aligned} \quad (3.67)$$

Avec

$$H^0 = H_{SCF} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_H(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) + v_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2m} + V_{SCF}(\mathbf{r}) \quad (3.68)$$

Où H_{SCF} : est l'hamiltonien auto-cohérent non perturbé

ε^0 : est l'énergie pour l'un des états de Kohn-Sham.

Comme la variation de l'hamiltonien H^1 dépend d'un changement ψ_n^1 , elle est auto consistante.

La variation du potentiel $\Delta V_{SCF}(\mathbf{r})$ est implicite dans la variation de H^1 .

$$\Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) = \Delta V(\mathbf{r}) + e^2 \int \frac{\Delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \left. \frac{\partial v_{xc}(n)}{\partial n} \right|_{n=n(\mathbf{r})} \Delta n(\mathbf{r}) \quad (3.69)$$

Où cette équation est la correction du premier ordre du potentiel auto cohérent. Selon l'équation (3.63), la perturbation du premier ordre $\psi_n^1 = \Delta \psi_i$ peut-être écrite comme une somme à travers

le spectre des états occupés et non occupés de la théorie des perturbations de l'hamiltonien non perturbé et nous obtenons ainsi :

$$\Delta\psi_n(\mathbf{r}) = \sum_{m \neq n} \psi_m(\mathbf{r}) \frac{\langle \Psi_m | \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) | \Psi_n \rangle}{|\varepsilon_n - \varepsilon_m|} \quad (3.70)$$

Etant donné que l'opérateur linéaire a une valeur propre pour laquelle il s'annule, le côté gauche de l'équation (3.63) est unique. La réaction du système à une perturbation externe ne dépend cependant que de la partie de la perturbation qui relie les nombreux états occupés aux états vacants, comme nous l'avons remarqué. Mais en plaçant le côté droit de l'équation (3.61) avec $-P_c \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) |\psi_n\rangle$, où $-P_c$ est le projecteur sur la variété d'états vides et en ajoutant au côté gauche l'opérateur linéaire $H_{SCF} - \varepsilon_n^0$, un opérateur qui est le multiple du projecteur sur la variété des états occupés, $-P_v$, nous amène à n'avoir aucune singularité :

$$(H_{SCF} - \alpha P_v - \varepsilon_n) |\Delta\psi_n\rangle = -\alpha P_c \Delta V_{SCF}(\mathbf{r}) |\psi_n\rangle \quad (3.71)$$

Il est à noter que les équations perturbées et les équations de Kohn-Sham sont analogues. En réalité, comme pour la DFT, nous utilisons un cycle auto-consistant pour résoudre un ensemble d'équations linéaires. Par conséquent, en DFPT, nous devons linéariser le potentiel de Hartree, le potentiel d'échange et le potentiel de corrélation et si nous avons également des orbitales, en l'occurrence des orbitales quadratiques, nous devons également les linéariser. Étant donné que la théorie des perturbations du premier ordre nécessite la connaissance de tous les états excités afin de corriger les orbitales occupées, nous devons appuyer sur elle pour répondre à ce problème.

2.11 Introduction aux propriétés élastiques

La théorie de l'élasticité s'intéresse au comportement des matériaux qui peuvent reprendre leurs dimensions et leurs formes initiales une fois que les forces à l'origine de leur déformation ont été éliminées. Lorsqu'un matériau est proche de sa position d'équilibre atomique, son énergie à l'état solide peut être exprimée comme une fonction quadratique de ses caractéristiques. Lorsqu'un cristal est exposé à une contrainte, il subit des déformations qui altèrent ses propriétés. Ces déformations sont homogènes dans le cristal. La loi de Hooke, qui indique une relation linéaire entre la contrainte appliquée et la déformation qui en résulte, peut être établie en raison de l'augmentation quadratique de l'énergie autour du point d'équilibre. Cette relation est définie par les constantes élastiques.

Il existe deux types de déformation : la déformation élastique, qui peut être inversée, et la déformation plastique, qui ne peut pas l'être. Contrairement à l'élasticité linéaire, qui provoque

de faibles déformations en fonction de la charge, dans ce domaine, l'allongement est proportionnel à la force lors de l'étirement.

Aujourd'hui, on peut utiliser des calculs ab-initio pour déterminer l'élasticité. Les méthodes se sont révélées très efficaces pour produire non seulement des modules élastiques qui correspondent bien aux observations expérimentales [42].

La stabilité mécanique d'un solide aux déformations peut également être déterminée à l'aide de constantes élastiques. En effet, la positivité de la forme quadratique de l'énergie est nécessaire pour assurer que le point d'équilibre soit stable, ce qui entraîne des contraintes sur les constantes élastiques.

2.11.1 Expression de l'énergie et des tenseurs des constantes élastiques

La déformation ε peut être définie comme suit :

Si x_1, x_2, x_3 représentent les coordonnées avant la déformation le long d'axes arbitraires, et $X_1 = x_1 + u_1, X_2 = x_2 + u_2, X_3 = x_3 + u_3$ représentent les coordonnées après la déformation, où E est l'énergie et v_0 est le volume d'équilibre en l'absence de contrainte sur le système.

Donc on peut définir le tenseur de déformation comme suit :

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3.72)$$

Les résultats suivants sont obtenus en approximant l'énergie à l'aide d'un développement quadratique en fonction des variables ε_{ij} :

$$\frac{E}{v_0} = \frac{E_0}{v_0} + \sum_{ij} C_{ij} \varepsilon_{ij} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} C_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} \quad (3.73)$$

Avec $C_{ij} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_{\varepsilon=0}$ et $C_{ijkl} = \frac{1}{v_0} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right)_{\varepsilon=0}$ qui est le tenseur des constantes élastiques

En outre, nous pouvons exprimer l'équivalence des dérivées croisées à l'aide du théorème de Schwartz :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} = \frac{\partial^2 E}{\partial \varepsilon_{kl} \partial \varepsilon_{ij}} \quad (3.74)$$

$$C_{ijkl} = C_{klij}$$

2.11.2 Module d'élasticité et rigidité

La force exercée sur l'unité de surface d'un solide est appelée contrainte. Selon la règle de Hooke, lorsque la déformation est suffisamment minime, la contrainte est directement en

Chapitre III. Méthodologie et outils de calcul

corrélation linéaire avec la proportion linéaire [43]. Pour l'exprimer, on peut utiliser un tenseur d'ordre 4 qui relie les tenseurs de contrainte et de déformation de la manière suivante :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} e_{kl} \quad (3.75)$$

C_{ijkl} : sont les constantes élastiques en (Pa) et σ_{ij} et e_{kl} : sont les composantes des tenseurs du contrainte et de déformation.

Les constantes élastiques sont essentielles pour évaluer la résistance mécanique d'un cristal aux déformations. Il est essentiel de créer un tenseur de module d'élasticité de C_{ijkl} d'ordre 4, qui a 81 composantes, afin de caractériser notre système déformé [44]. Pour faciliter l'écriture des tenseurs, nous utilisons la notation de voigt.

ij ou kl	11	22	33	23	13	12
	1	2	3	4	5	6

On obtient la forme tensorielle suivante :

$$\underbrace{\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix}}_{\text{Oona int es}} = \underbrace{\begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix}}_{\text{Modules d'élasticité}} \times \underbrace{\begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ e_3 \\ e_4 \\ e_5 \\ e_6 \end{bmatrix}}_{\text{Déformation n}} \quad (3.76)$$

L'étude des constantes élastiques peut fournir des informations utiles sur les caractéristiques mécaniques des matériaux, telles que la stabilité des phases et les interactions entre atomes [45]. Le cadre de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisé dans la plupart des calculs d'élasticité ab initio antérieurs pour dériver plus précisément les constantes élastiques [46].

2.11.3 Tenseur des constantes élastiques

Les cristaux de symétrie hexagonale présentent une simplification du tenseur des constantes élastiques en adoptant la forme suivante :

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) \end{pmatrix} \quad (3.77)$$

Avec $C_{66} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$

Et la matrice des constantes pour les cristaux cubiques est donnée sous la forme suivante :

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (3.78)$$

Ces formulations sont implémentées dans des progiciels de simulation de premier principe spécifiques tels que QUANTUM ESPRESSO et Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).

3 Code de calcul QUANTUM ESPRESSO

La méthodologie utilisée dans le contexte de calculs de structure électronique et la modélisation des matériaux, connue sous le nom de suite intégrée de programmes informatiques Quantum Espresso (QE) [47], est basée sur les ondes planes, les pseudopotentiels (ondes préservant la norme, ondes ultra-douces et ondes augmentées par projecteur) et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'acronyme ESPRESSO signifie opEn-Source Package for Research in Electronic Structure, Simulation, and Optimization.

Conformément aux règles de la licence publique générale GNU, les chercheurs du monde entier peuvent y accéder gratuitement. Quantum Espresso s'appuie sur des codes de structure électronique récemment réorganisés, créés et évalués par certains des premiers créateurs des algorithmes modernes de structure électronique, et qui ont été utilisés au cours des 20 dernières années par certains des meilleurs laboratoires de modélisation des matériaux au monde.

Dans l'esprit d'un projet à source ouverte, Quantum Espresso se développe en une distribution de codes indépendants et interopérables. Les chercheurs travaillant sur les calculs de structure électronique sont invités à contribuer à leurs propres codes ou à incorporer de nouvelles idées dans les codes existants du projet.

Les deux principales visées de ce projet sont de promouvoir l'innovation méthodologique dans le domaine des simulations de structures électroniques et de mettre à la disposition d'une communauté large et diversifiée d'utilisateurs finaux des logiciels hautement efficaces, fiables et conviviaux. Le programme d'études tiendra compte des dernières avancées dans ce domaine. Outre Quantum Espresso, il existe plusieurs programmes libres [48] qui traitent des calculs de structure électronique et d'autres approches de simulation des matériaux basées sur ces calculs.

Contrairement à plusieurs de ces initiatives, Quantum Espresso ne cherche pas à fournir un code unique et monolithique capable d'exécuter une variété de fonctions en spécifiant diverses données d'entrée à un seul exécutable.

Quantum Espresso offre diverses simulations fondamentales, notamment :

- Une optimisation structurale des systèmes macroscopiques et microscopiques ;
- Quantum Espresso permet d'effectuer le calcul des orbitales de Kohn-Sham pour des systèmes périodiques isolés, ainsi que de déterminer leurs énergies fondamentales ;
- Dynamique moléculaire ab-initio ;
- Le logiciel Quantum Espresso offre la possibilité d'explorer l'état fondamental des systèmes magnétiques, y compris ceux impliquant le magnétisme non colinéaire et le couplage spin-orbite ;
- La théorie des perturbations fonctionnelles (DFPT) dans Quantum Espresso permet de calculer les dérivées secondes et troisièmes de l'énergie pour une gamme de longueurs d'onde, ce qui ouvre la voie au calcul des courbes de dispersion des phonons, des interactions électron-phonon, phonons-phonons, ainsi que des spectres infrarouges ;
- Calcul de la résonance magnétique nucléaire (RMN).

4 Modélisation numérique d'un implant dentaire

Afin d'économiser le temps et les efforts, il est nécessaire d'analyser ces qualités par le biais d'un autre processus de modélisation avant de passer à l'expérimentation et à la production, une fois que le matériau a été identifié et que ses différentes propriétés tels que le module de Young et le coefficient de poisson qui ont été prédites par la méthode des premiers principes (pseudopotentiel incorporé dans le code Quantum espresso). En outre, des modèles de matériaux et des outils de simulation sont nécessaires pour éviter le cycle d'essais et d'erreurs dans la création de matériaux, de composants et de processus de fabrication, pour prendre en compte des scénarios de chargement complexes et pour prédire avec précision le comportement des matériaux et des composants déjà développés et de ceux qui restent à développer.

Les méthodes numériques permettent d'analyser le mouvement des solides déformables devient complexe lorsque leurs formes géométriques sont compliquées et lorsqu'ils sont soumis à des charges dynamiques. Dans le modèle numérique, une configuration implantaire osseuse est géométriquement représentée, tandis que les principes mécaniques régissant son comportement en tant que solide déformable sous l'effet d'un ensemble de forces sont établis. Le problème doit être divisé en un certain nombre de questions plus petites qui peuvent être

résolues à l'aide d'un logiciel d'éléments finis, car le problème est compliqué et une solution analytique n'est pas réalisable.

Pour cette raison, la modélisation par éléments finis est un outil particulièrement utile pour ce type d'analyse, à condition que des modèles numériques précis soient calibrés, soit par des scans multiples (mesure directe), soit à l'aide de données tirées de la littérature, tout en gardant à l'esprit que chaque expérience est différente. C'est pourquoi des analyses numériques ont été réalisées [49].

Il est essentiel de bien comprendre les circonstances telles que l'anatomie, les conditions de chargement, les propriétés des matériaux et d'autres facteurs afin de construire des modèles numériques qui reproduisent le plus fidèlement possible les événements réels.

4.1 La méthode des éléments finis

Depuis une quinzaine d'années, la méthode des éléments finis (F.E.M.), qui existe depuis près de trente ans, est utilisée pour prévoir les propriétés mécaniques des biomatériaux en fonction de leur structure.

La FEM est une solution numérique tolérante aux erreurs qui permet de résoudre des problèmes difficiles. Elle a été mise au point par des ingénieurs vers le milieu des années 1950. Elle est généralement utilisée lorsque la résolution d'une équation mathématique s'avère trop difficile. Pour comprendre la FEM, imaginez que vous décomposez un problème important en un certain nombre de problèmes plus petits. Il est alors plus simple d'envisager la situation dans son ensemble. La FEM est utilisée par les ingénieurs pour créer des conceptions flexibles mais de qualité inférieure à des fins spécifiques.

Ainsi, l'équation de base pour l'analyse par éléments finis est la suivante :

$$\frac{\partial F}{\partial p} = 0 \quad (3.79)$$

Où p est le potentiel inconnu du point de grille qui doit être identifié et F est l'énergie fonctionnelle (en mécanique, le potentiel est défini comme un déplacement). Ceci est basé sur l'idée du travail virtuel, selon laquelle tout déplacement causé par une particule en équilibre avec un système de forces résulte en un travail virtuel nul. Il y aura une fonction d'énergie différente pour chaque élément fini.

Pour analyser le comportement mécanique du tissu osseux sous les charges induites par l'implant, la modélisation par éléments finis peut être utilisée pour combiner essentiellement les

résultats des tests de caractérisation osseuse *in vitro* avec les résultats de l'analyse d'images 2D (histomorphométrie) ou 3D (tomographie, micro tomographie ou imagerie par résonance magnétique). Lorsque des corps solides déformables sont exposés à des charges provenant de diverses sources, cette approche peut être utilisée pour estimer les solutions des équations d'équilibre. Les grandeurs mécaniques (déplacements, déformations, contraintes, etc.) associées à l'équilibre de l'état solide et dérivées de la physique sont mesurées à des endroits spécifiques du solide à représenter.

ABAQUS, ANSYS, COSMOS, COMSOL et d'autres logiciels sont les principaux utilisés pour l'analyse par éléments finis des biomatériaux. De nombreux auteurs ont utilisé ces logiciels d'éléments finis polyvalents pour la modélisation biomécanique. Ils sont conçus pour traiter un large éventail d'applications en mécanique des solides.

4.2 ABAQUS

Dassault Systèmes commercialise ABAQUS, un logiciel de simulation technique fiable basé sur la méthode des éléments finis, dans le cadre de ses solutions logicielles de gestion du cycle de vie des produits (PLM) SIMULIA. ABAQUS a été créé en 1978. Particulièrement performant pour les problèmes linéaires et non linéaires, ABAQUS est bien connu et prévalent dans les domaines de l'automobile et de l'aérospatiale.

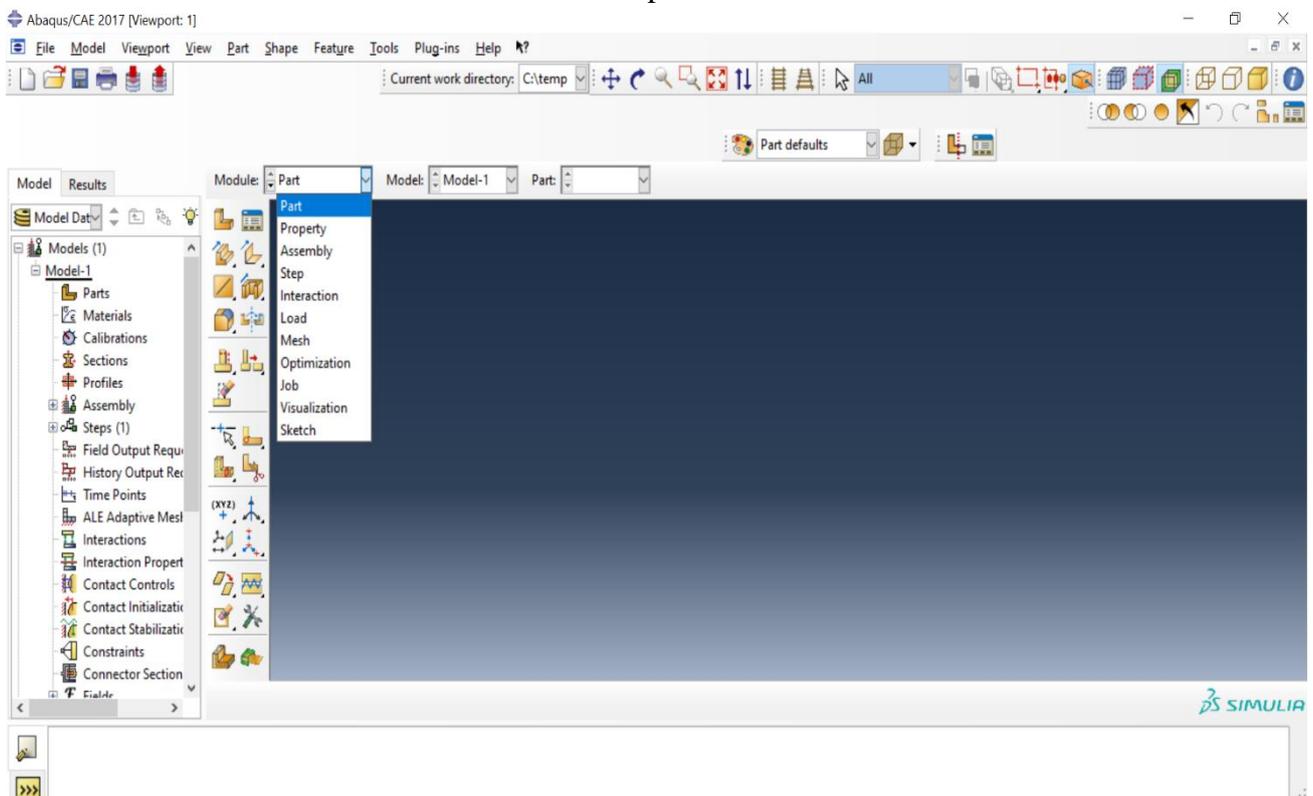


Figure 3 : Interface du logiciel Abaqus

Abaqus se caractérise par :

- Une vaste collection d'éléments dans ABAQUS permet de simuler presque n'importe quelle géométrie.
- Vous devriez être en mesure d'utiliser plusieurs modèles de matériaux avec ABAQUS pour imiter le comportement de la majorité des matériaux d'ingénierie courants, y compris les métaux, le caoutchouc, les polymères, les composites, etc.
- ABAQUS offre une gamme complète de possibilités de simulation linéaire et non linéaire. En reliant la géométrie décrivant chaque composant aux modèles de matériaux pertinents et en identifiant les interactions entre les composants, les problèmes multi-composants sont représentés.
- ABAQUS, qui a été créé en tant que programme de simulation polyvalent, peut être utilisé pour analyser des problèmes structurels (stress/déplacements). Il peut simuler plusieurs problèmes tels que : transfert de chaleur, diffusion de masse, gestion thermique des composants électriques et analyse piézoélectrique.

4.3 Structure et tâches

Les modules constituent les entités fonctionnelles qui forment Abaqus. Chaque module intègre des outils spécifiquement conçus pour une étape particulière du processus de modélisation.

- ❖ **Module « Part »** : avec ce module, vous pouvez créer n'importe quel objet géométrique nécessaire pour résoudre un problème particulier, soit en l'esquissant directement dans Abaqus, soit en l'important à partir d'un autre programme de dessin.
- ❖ **Module « Property »** : comme son nom l'indique, le module de propriétés permet de spécifier toutes les propriétés d'un objet ou d'un sous-objet géométrique.
- ❖ **Module « Assembly »** : ce module compile, dans une collection de coordonnées globales, tous les objets géométriques que vous avez créés. Un assemblage unique peut être trouvé dans un modèle Abaqus.
- ❖ **Module « Step »** : ce module sert à spécifier toutes les requêtes et actions de post-traitement ; en d'autres termes, il permet de spécifier quand une force est appliquée et pendant combien de temps (durée). L'étape peut également être utilisée pour établir des conditions limites ou des pressions qui prennent effet à des périodes spécifiques.
- ❖ **Module « Interaction »** : ce module décrit toutes les interactions thermiques, mécaniques et autres entre les différentes zones et composants du modèle. Veuillez

noter qu'Abaqus n'analyse que les interactions qui sont explicitement définies ; il ne tient pas compte automatiquement de la proximité géométrique.

- ❖ **Module « Load »** : vous pouvez définir toutes les charges mécaniques et thermiques, ainsi que les conditions limites, à l'aide du module de charge. N'oubliez pas que les conditions aux limites et les charges dépendent des étapes. Par exemple, au step 1, une force est appliquée, mais au step 2, elle n'est pas active.
- ❖ **Module « Mesh »** : tous les outils nécessaires pour générer un maillage d'éléments finis sur un assemblage sont inclus dans ce module. De nombreux types de maillage sont pris en charge par Abaqus, notamment :

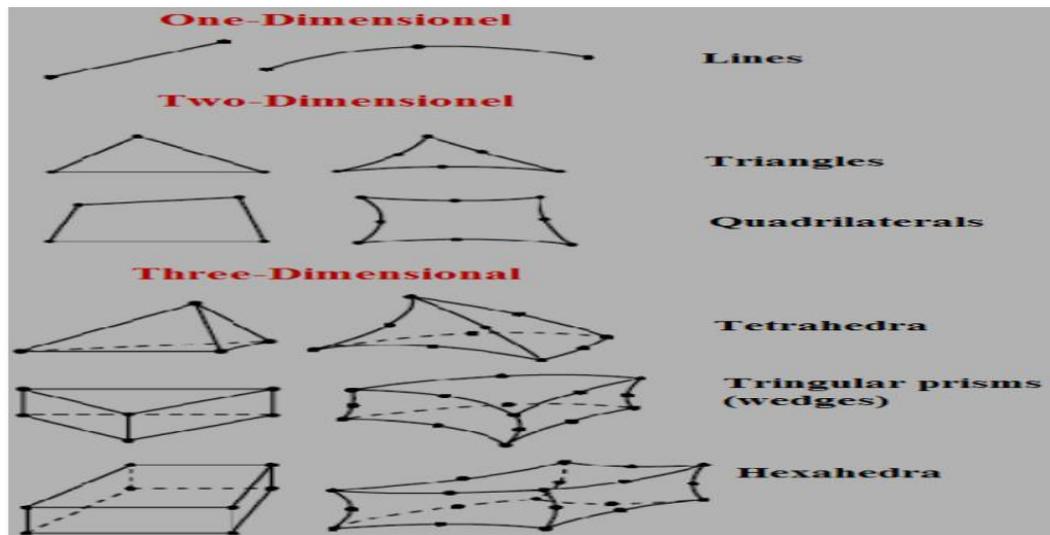


Figure 4 : Options de maillage disponibles dans Abaqus [50]

L'outil Abaqus colore les zones en fonction d'un code associé aux méthodes qu'il emploiera pour créer les instances de maillage lorsque l'utilisateur entrera dans le module Mesh :

- **Vert** : on peut appliquer une méthode de maillage structurée à cette zone ;
- **Jaune** : le maillage de cette zone peut être réalisé à l'aide de méthodes de balayage ;
- **Orange** : cette région doit être divisée ou maillée à l'aide d'éléments tétraédriques et de méthodes de maillage libre, car elle ne peut pas être maillée à l'aide du type d'élément par défaut (hexaédrique).
- ❖ **Module « Job »** : après l'achèvement de toutes les étapes de définition du modèle, le module Job est invoqué pour analyser le modèle. Abaqus effectue ensuite les calculs requis pour obtenir les résultats.
- ❖ **Module « Visualization »** : dans ce module, vous avez la possibilité d'observer le modèle ainsi que ses résultats, comprenant les courbes de déformation et les courbes de contrainte-déformation.

- ❖ **Module « SKETCH »** : ce module permet de générer des formes bidimensionnelles indépendantes. Il peut être utilisé, par exemple, pour les extrusions.

Ci-dessous un bref schéma de la méthode de simulation pour notre modèle :

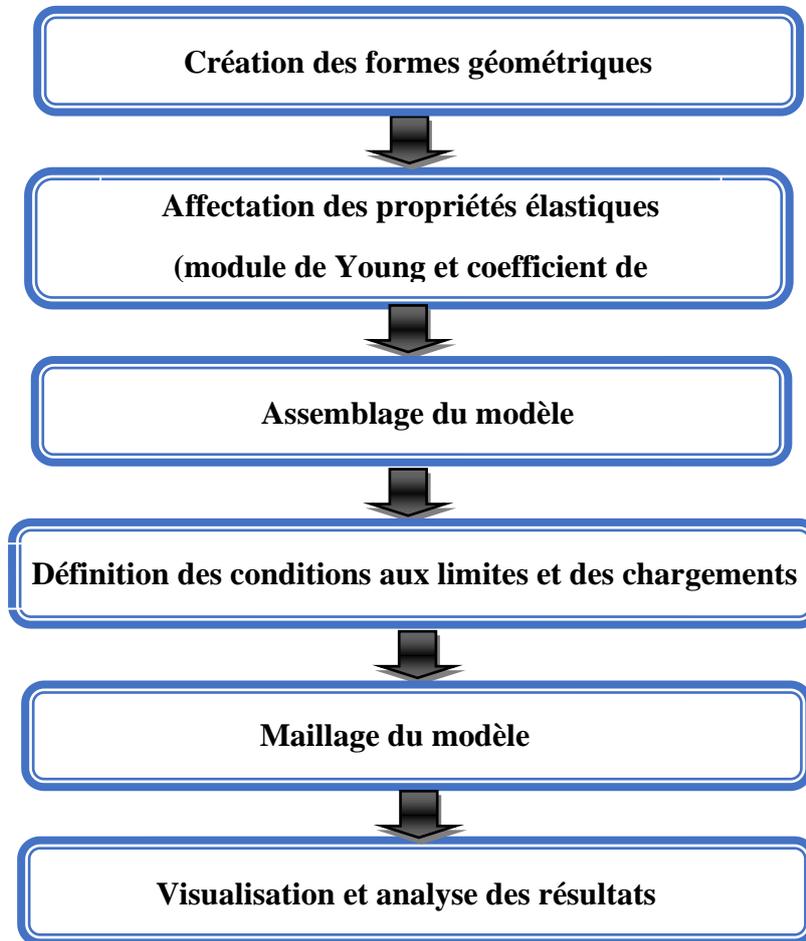


Figure 5 : Schéma de modélisation de notre modèle

5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons exploré l'équation de Schrödinger et constaté que résoudre le problème des cristaux avec N corps en interaction devient complexe lorsque l'équation est formulée de manière générale, c'est-à-dire dans sa condition de départ et sans aucune perturbation. Les approximations telles que les approximations de Born-Oppenheimer et de Hartree-Fock ne fournissent pas de solution adéquate à ce problème.

L'introduction des théories telles que la DFT a permis de dépasser cette difficulté. Afin d'obtenir une densité électronique tout aussi précise en utilisant cette théorie, il est nécessaire de comprendre la forme précise de l'énergie d'échange et de corrélation. En outre, plus l'énergie d'échange et de corrélation est précise, plus les distributions le seront également.

Chapitre III. Méthodologie et outils de calcul

Une brève explication d'une technique sophistiquée de recherche de la théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité a également été fournie. Dans le contexte des calculs de premiers principes, la DFPT peut effectivement calculer la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport au déplacement atomique. Elle permet de prédire les constantes élastiques et les relations de dispersion des phonons de toute structure cristalline.

Ce chapitre se termine par une présentation succincte de Quantum Espresso et d'ABAQUS. Le premier logiciel, basé sur les formalismes DFT et DFPT et sur le pseudopotentiel à ondes planes, avec une variété de potentiels d'échange et de corrélation (LDA, GGA, etc.), et produit des résultats logiques et convaincants concernant une variété de propriétés, y compris structurelles, électroniques, élastiques, etc. Et le deuxième basé sur la méthode des éléments finis.

6 Bibliographie

- [1] P. Hohenberg et W. J. P. R. Kohn, «Density functional theory (DFT),» *Phys. Rev*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [2] E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, vol. 79, pp. 361-376, 1926.
- [3] G. Belgoumri, «Etude théorique des propriétés électroniques et optiques des alliages semiconducteurs binaires et/ou ternaires,» Université Batna, 2019.
- [4] M. Born et J. R. Oppenheimer, *Annalen Der Physik*, vol. 87, p. 457, 1927.
- [5] D. R. Hartree, «The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods,» *In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, vol. 24 (1), pp. 89-110, 1928.
- [6] V. Fock, «Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium,» *Zeitschrift für Physik*, vol. 62, pp. 795-805, 1930.
- [7] J. C. Slater, «The theory of complex spectra,» *Physical Review*, vol. 34 (10), p. 1293, 1929.
- [8] E. Fermi, «Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente,» *Zeitschrift für Physik*, vol. 48, pp. 73-79, 1928.
- [9] J. Challaway et N. H. March, «Density functional methods: theory and applications,» *Solid State Physics*, vol. 398, pp. 135-221, 1984.
- [10] R. M. Dreizler et . E. K. U. Gross, *Density Functional Theory* Springer Verlag, Berlin New York, 1990.
- [11] P. Hohenberg et W. Kohn, «Inhomogeneous electron gas,» *Physical review*, vol. 136, p. B864, 1964.
- [12] W. Kohn et L. J. Sham, «Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects,» *Phys. Rev*, vol. 140, p. 1133, 1965.
- [13] W. Kohn et L. Sham, «Quantum density oscillations in an inhomogeneous electron gas,» *Physical Review*, vol. 137 (6A), p. A1697, 1965.
- [14] D. H. Gebremedhin et C. A. Weatherfod, «Chapter Twelve - Application of the Space-Pseudo-Time Method to Density Functional Theory,» *In Advances in Quantum Chemistry*, vol. 73, pp. 231-247, 2016.
- [15] P. A. M. Dirac, «Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society,» vol. 26, pp. 376-385, 1930.

- [16] P. Ziesche, S. Kurth et J. P. Perdew, «Density functionals from LDA to GGA,» *Computational Materials Science*, vol. 11 (2), pp. 122-127, 1998.
- [17] S. Grimme, «Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,» *Journal of computational chemistry*, vol. 27 (15), pp. 1787-1799, 2006.
- [18] J. P. Perdew, K. Burk et M. Ernzerhof, «Generalized Gradient Approximation Made Simple,» *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, vol. 77 (18), p. 3865, 1996.
- [19] C. H. Wilcox, «Theory of Bloch waves,» *J. Anal. Math*, vol. 33 (1), pp. 146-167, 1978.
- [20] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, «Special points for Brillouin-zone integrations,» *Physical review B*, vol. 13 (12), p. 5188, 1976.
- [21] D. J. Chadi et M. L. Cohen, «Special Points in the Brillouin Zone,» *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 8 (12), p. 5747, 1973.
- [22] B. LAGOON, «Calcul ab-initio des propriétés physiques de quelques nouveaux matériaux potentiels pour l'optique non linéaire quadratique,» 2015.
- [23] W. A. Harrison et S. Ciraci, «Bond-orbital model. II.,» *Physical Review B*, vol. 10 (4), p. 1516, 1974.
- [24] V. Heine, « The pseudopotential concept,» *Solid state physics*, vol. 24, pp. 1-36, 1970.
- [25] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias et J. D. Joannopoulos, «Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients,» *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, vol. 64 (4), p. 1045, 1992.
- [26] J. Zhu, T. D. Dela Rubia, L. H. Yang, C. Mailhot et G. Gilmer, «Ab initio pseudopotential calculations of B diffusion and pairing in Si,» *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 54 (7), p. 4741, 1996.
- [27] S. Goedecker et K. Maschke, «Operator approach in the linearized augmented-plane-wave method: Efficient electronic-structure calculations including forces,» *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 45 (4), p. 1597, 1992.
- [28] N. W. Ashcroft, «Electron-ion pseudopotentials in metals,» *Physics Letters*, vol. 23 (1), pp. 48-50, 1966.
- [29] I. V. Abarenkov et V. Heine, « The model potential for positive ions,» *Philosophical Magazine*, vol. 12 (117), pp. 529-537, 1965.
- [30] P. D. Haynes, «Linear-scaling methods in ab initio quantum-mechanical calculations,» University of Cambridge, 1998.
- [31] P. M. Gill, B. G. Johnson, G. A. Pople et M. J. Frisch, «The performance of the Becke—Lee—Yang—Parr (B—LYP) density functional theory with various basis sets,» *Chemical Physics Letters*, vol. 197, pp. 499-505, 1992.

- [32] N. Troullier et J. L. Martins, «Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations,» *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 43 (3), p. 1993, 1991.
- [33] M. J. Van Setten, M. Giantomassi, E. Bousquet, M. J. Verstraete, D. R. Hamann, X. Gonze et G. M. Rignanese, «The PseudoDojo: Training and grading a 85 element optimized norm-conserving pseudopotential table,» *Computer Physics Communications*, vol. 226, pp. 39-54, 2018.
- [34] A. D. Becke, «Density-functional thermochemistry. II. The effect of the Perdew–Wang generalized-gradient correlation correction,» *The journal of chemical physics*, vol. 97 (12), pp. 9173-9177, 1992.
- [35] P. E. Blöchl, «Projector augmented-wave method,» *Physical review B*, vol. 50 (24), p. 17953, 1994.
- [36] M. T. Yin et M. L. Cohen, «Theory of static structural properties, crystal stability, and phase transformations: Application to Si and Ge,» *Physical Review B*, vol. 26 (10), p. 5668, 1982.
- [37] A. Fleszar et R. Resta, «Dielectric matrices in semiconductors: A direct approach,» *Physical Review B*, vol. 31 (8), p. 5305, 1985.
- [38] X. Gonze et C. Lee, «Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory,» *Physical Review B*, vol. 55 (16), p. 10355, 1997.
- [39] R. E. Stanton, «Hellmann-Feynman theorem and correlation energies,» *The Journal of Chemical Physics*, vol. 36 (5), pp. 1298-1300, 1962.
- [40] R. G. Littlejohn, «Hamiltonian perturbation theory in noncanonical coordinates,» *Journal of Mathematical Physics*, vol. 23 (5), pp. 742-747, 1982.
- [41] G. D. Mahan, «Modified Sternheimer equation for polarizability,» *Physical Review A*, vol. 22 (5), p. 1780, 1980.
- [42] C. S. Zha, H. K. Mao et R. J. Hemley, «Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa,» *Proceeding of the National Academy of Sciences*, vol. 97 (25), pp. 13494-13499, 2000.
- [43] C. Kittel, *Introduction à la Physique de l. Etat Solide*, Dunod Université, France, 1972.
- [44] D. Green, *An introduction to the mechanical properties of ceramics*, Cambridge University press, 1998.
- [45] M. Born et K. Huang, *Dynamical theory of crystal lattices* Oxford University Press, London, New York, 1954.

- [46] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso et P. Giannozzi, «Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,» *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, vol. 73 (2), p. 515, 2001.
- [47] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra , R. Car, C. Cvazzoni et R. M. Wentzcovitch, «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,» *Journal of physics*, vol. 21 (39), p. 395502, 2009.
- [48] X. Gonze, J. M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G. L. Rignanese et D. C. Allan, «First-principles computation of material properties: the ABINIT software project,» *Computational Materials Science*, vol. 25 (3), pp. 478-492, 2002.
- [49] R. Ruimerman, R. Huiskes, G. H. van Lenthe et . J. D. Janssen, «A computer-simulation model relating bone-cell metabolism to mechanical adaptation of trabecular architecture,» *Computer Methods in Biomechanics and Biomedical Engineering*, vol. 4 (5), pp. 433-448, 2001.
- [50] A. MERDJI et B. SERIER, «Étude du comportement mécanique des implants dentaires (Doctoral dissertation).,» 2015.

Chapitre IV

Résultats et interprétations

Table des matières

1	Introduction	103
2	Méthodologie de calcul	105
2.1	Tests de convergence	106
2.1.1	Choix du k-point dans la zone de Brillouin	106
2.1.2	Choix de l'énergie de coupure (E_{cut})	107
3	Les différents résultats de calcul ab-initio	108
3.1	Les propriétés structurales	108
3.2	Les propriétés électroniques	113
3.2.1	Structure de bandes d'énergie	113
3.2.2	Densité d'états électronique	115
3.3	Propriétés élastiques	117
3.4	Les propriétés mécaniques	121
3.5	Les propriétés thermodynamiques	129
3.5.1	Les phonons	129
3.5.2	Les propriétés thermiques	132
3.6	La biocompatibilité	135
4	La modélisation numérique d'un implant dentaire	136
4.1	Simulations numérique par ABAQUS	136
4.2	Modélisation de la géométrie	137
4.3	Assemblage du modèle	139
4.4	Conditions aux limites et chargement	139
4.5	Le maillage	140
4.6	Visualisation et analyse des résultats	141
4.6.1	Les contraintes de Von Mises	141
4.6.2	Le déplacement "U" et la pression "P"	143
5	Conclusion	145
6	Bibliographie	147

1 Introduction

Les diverses microstructures qui peuvent être obtenues en modifiant le type et la concentration des composants d'alliage confèrent une variété de propriétés au titane et à ses alliages. Leurs qualités mécaniques exceptionnelles (résistance, ductilité, ténacité, etc.) combinées à leur faible densité, leur forte résistance à la corrosion et leur biocompatibilité en font un matériau de choix dans une multitude de domaines, y compris les applications biomédicales, aéronautiques et aériennes. Selon le tableau périodique de Mendeleïev, le groupe IV et la période 4 des métaux de transition comprennent le titane [1, 2, 3, 4]. Dans les applications biomédicales, les biomatériaux métalliques les plus récents et les plus souhaitables sont le titane pur et ses alliages. Les genoux artificiels, les hanches, les plaques osseuses, les prothèses de valves cardiaques et les cœurs font également partie des implants utilisés en médecine pour remplacer les tissus durs défaillants. Les dispositifs dentaires tels que les couronnes, les bridges et les composants d'implants dentaires sont également fabriqués à partir de ces matériaux [5, 6]. Le principal alliage de titane utilisé en médecine depuis longtemps est l'alliage Ti-6Al-4V de phase ($\alpha+\beta$), qui est plus biocompatible et plus résistante à la corrosion. Le module d'Young de cet alliage (116 GPa) est considérablement inférieur à celui de l'acier inoxydable (205 GPa) et de l'alliage Co-Cr-Mo (230 GPa), qui sont tous utilisés dans des applications médicales. Le module de Young du Ti-6Al-4V est supérieur à celui de l'os cortical humain (10-30 GPa) [7, 8]. Cependant, d'une part, l'incompatibilité élastique causée par la différence entre le module d'Young de l'os humain et celui de l'os artificiel peut endommager les os sains voisins [9]. D'autre part, des inquiétudes concernant la cytotoxicité du vanadium et de l'aluminium ont été soulevées dans les années 80 [10]. Le vanadium peut causer des problèmes de santé à long terme, notamment l'aluminium et la neuropathie périphérique. Il a été démontré qu'il entrave la formation des os et qu'il peut causer la maladie d'Alzheimer [11]. La recherche récente s'est concentrée sur la création d'alliages de titane innovants composés entièrement de substances non toxiques et biocompatibles. Aujourd'hui, il est établi que les alliages de titane β -métastables sont les plus favorables en raison de leur faible module d'élasticité, ce qui renforce la biocompatibilité des prothèses et implants, ainsi que leur longévité [12].

Plusieurs éléments sont inclus dans les alliages de titane en tant que composants d'alliage ou en tant que contaminants. Ces substances influencent considérablement le comportement des alliages de titane. Les éléments Mo, Nb, Ta, Zr et Sn ont été choisis comme composants d'alliage du titane. Ces matériaux sont dépourvus de toxicité et

d'allergènes, tout en présentant un module d'élasticité réduit et une remarquable résistance à la corrosion. Plusieurs études théoriques et expérimentales se sont penchées sur l'influence des éléments d'alliage sur la stabilité des alliages de titane [13, 14]. L'étude de l'impact du Ta sur les propriétés de l'alliage de titane montre que la concentration de Ta affecte le module de Young de l'alliage Ta-Ti. Le module d'élasticité est plus faible lorsque la concentration en Ta est comprise entre 30 et 70 %, 69 GPa et 70 GPa, respectivement [15]. Tang et al [16] ont étudié les alliages Ti-Nb-Ta et Ti-Nb-Ta-Zr et ont constaté que la diminution de la teneur en Nb+Ta réduit le pourcentage de volume de la martensite. En outre, l'inclusion de Zr aide à stabiliser la phase β ; les chercheurs ont constaté que dans les alliages Ti-Nb-Ta-Zr, la phase ω était entièrement supprimée lorsque le rapport Nb/Ta était de 12 et la concentration de Zr de 5 %. Pour l'élément d'alliage X, d'autres exemples de biomatériaux ternaires Ti-Nb-X que nous avons rencontrés sont énumérés ci-dessous avec Zr, In, Sn, Mo et Cr [17, 18, 19, 20, 21].

Le silicium (Si) a été choisi comme troisième élément de l'alliage Ti-Nb-X dans cette étude car il possède une grande biocompatibilité et peut stabiliser la phase β de l'alliage de titane. Ainsi, nous avons la capacité de contrôler la stabilité de la phase pour optimiser les propriétés mécaniques [22]. Récemment, l'attention de la recherche s'est portée sur la création de nouveaux alliages de titane biocompatibles, composés exclusivement d'éléments non toxiques. Plus précisément, les alliages de titane β -métastables font l'objet d'une grande attention pour leur utilisation en biomédecine. Par conséquent, l'objectif principal de notre étude est d'étudier les alliages à base de titane afin d'améliorer leurs caractéristiques mécaniques et d'obtenir un module d'élasticité comparable à celui de l'os cortical humain.

Dans ce chapitre, nous avons réalisé des calculs de premiers principes sur un nouvel alliage de type β -Ti-15Nb-xSi composé d'éléments non toxiques (avec $x=0.6, 0.8, 1, 1.2, 1.4, 1.6$ % en poids) et estimé leurs propriétés mécaniques afin d'examiner systématiquement les modules d'Young des alliages à base de titane. Le module d'Young est déterminé à l'aide des constantes élastiques et de la technique de Voigt, Reuss et Hill.

La première partie de ce chapitre aborde principalement l'exploration des propriétés structurales de l'alliage β Ti-15Nb-xSi, en utilisant des simulations DFT pour déterminer le volume d'équilibre et les constantes du réseau. Le mécanisme électronique est ensuite approximé à l'aide de la structure de bande et de la densité d'état (DOS et PDOS). Pour étudier la stabilité mécanique de ces alliages, les constantes élastiques sont également évaluées. Les propriétés thermodynamiques des alliages β Ti-15Nb-xSi sont finalement évaluées à l'aide des phonons, de l'entropie, de la capacité thermique et de l'énergie vibratoire. Nous discutons

d'une ligne directrice pour développer des matériaux à faible module et mécaniquement stables à des fins biomédicales sur la base des résultats calculés.

Dans la deuxième partie, à l'aide de logiciel ABAQUS (basé sur des équations physiques, électroniques et mécaniques des matériaux), nous appliquons nos résultats obtenus concernant les propriétés mécaniques du composé βTi , $\beta\text{Ti-15Nb}$ et $\beta\text{Ti-15Nb-xSi}$ afin de les modéliser.

2 Méthodologie de calcul

Les simulations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [23], qui sont basées sur le pseudopotentiel à ondes planes, ont été effectuées par le code de calcul Quantum Espresso [24] pour examiner le rôle du Si à des concentrations x allant de 0.6 % à 1.6% avec un pas de 0.2 % de substitution. Nous avons utilisé pour les fonctionnelles d'échange et de corrélation l'approximation du gradient généralisé (GGA) en utilisant le schéma de Perdew-Burke-Ernzerhof [25].

Avant de commencer les calculs des différentes propriétés physiques, nous avons effectué des tests de convergences sur deux paramètres importants. Le premier correspond à l'énergie de coupure (E_{cut}) qui joue un rôle très important pour obtenir une bonne convergence énergétique globale. En raison de son effet sur la taille de la base d'ondes planes utilisée dans le calcul, cette valeur doit être choisie avec soin. La quantité de points k inclus dans l'intégration via la zone de Brillouin fait l'objet du deuxième test. Après ces deux expériences, nous avons utilisé la méthode habituelle du point k de Monkhorst et Pack [26] avec une énergie de coupure de 700 eV, la maille de point k choisie est de $16 \times 16 \times 16$ avec laquelle l'énergie relative a convergé mieux que 10^{-6} . Ces valeurs choisies donnent une meilleure convergence de l'énergie totale.

Nous avons effectué le dopage en utilisant l'approximation du cristal virtuel (VCA) [27], en remplaçant une partie du titane (Ti) par une concentration de 15 % de niobium (Nb) et une concentration de x de silicium (Si). L'approche (VCA) permet d'analyser les cristaux de type mixte tout en conservant le matériau de départ en termes de calcul. Elle est moins compliquée et moins coûteuse que l'approche supercellulaire utilisée dans les structures cristallines. Après avoir vérifié la structure cristalline du titane pur en phase β , nous avons créé l'alliage Ti-15Nb, puis nous avons développé divers alliages Ti-15Nb-xSi en introduisant progressivement de petites quantités de Si à des concentrations allant de 0.6% à 1.6 avec un

pas de 0.2%. Nous avons donc pu corroborer nos résultats et les comparer à ceux d'autres études théoriques et expérimentales sur l'alliage β -Ti qui avaient été publiées précédemment.

Pour les calculs de structures quasi-irandomiques spéciales (SQS) [28], nous avons adopté l'approche pseudopotentielle à ondes planes de premier principe, telle qu'elle est mise en œuvre dans le programme Quantum Espresso. La tolérance énergétique pour la relaxation électronique a été fixée à 10^{-6} Ry l'itération auto consistante a été achevée. L'énergie de coupure de l'onde plane a été fixée à 400 eV. Une supercellule SQS avec 54 atomes et des dimensions de $3 \times 3 \times 3$ fois a été choisie. Le nombre d'atomes de Nb dans la supercellule varie de 0 à 54, séparés par 8. L'approche Monkhorst-Pack avec une densité de $6 \times 6 \times 6$ a été utilisée pour échantillonner les points k dans la région de Brillouin. Le seuil de convergence énergétique pour le cycle autoconsistant à pas d'électrons est de 1.0×10^{-5} eV. La force interatomique doit être inférieure à 0.01 eV/\AA pour satisfaire aux critères de convergence de l'étape ionique.

En outre, ce travail utilise les calculs de l'approximation du potentiel cohérent (CPA), la méthode de premier principe adoptée est la méthode Exact Muffin-Tin Orbital (EMTO) [29] basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité. Dans l'ensemble de base EMTO, nous avons inclus les orbitales s, p, d et f. Les orbitales Ti- $3p^6 4s^2 3d^2$, Nb- $4d^4 5s^1$ et Si- $3s^2 3p^2$ ont été traitées comme des états de valence. Le calcul utilise également des approximations relativistes scalaires et à noyau mou. Les fonctions de base sont sélectionnées pour être 4 orbitales de s, p, d et f. L'échantillonnage des k-points de la région de Brillouin a une distribution uniforme et une densité de $12 \times 12 \times 12$ k-points.

Le module de compressibilité et le volume d'équilibre des alliages de différentes compositions sont ensuite calculés par l'équation d'état de Murnaghan [30], qui est d'abord utilisée pour ajuster l'énergie volumique des alliages.

2.1 Tests de convergence

2.1.1 Choix du k-point dans la zone de Brillouin

Des tests de convergence ont été menés pour déterminer la quantité optimale de points k (nkpt) requise pour nos calculs. Nous avons calculé l'évolution de l'énergie totale du système en fonction du nombre de nkpt pour ces tests. Afin d'obtenir la valeur optimale de nkpt, nous fixons d'abord l'énergie de coupure $E_{\text{cut}} = 500$ eV. Ensuite, nous traçons la variation de cette énergie en fonction des points k et ajustons le nombre de nkpt dans chaque direction de maille de la première zone de Brillouin pour obtenir l'énergie totale pour chaque point (figure 1).

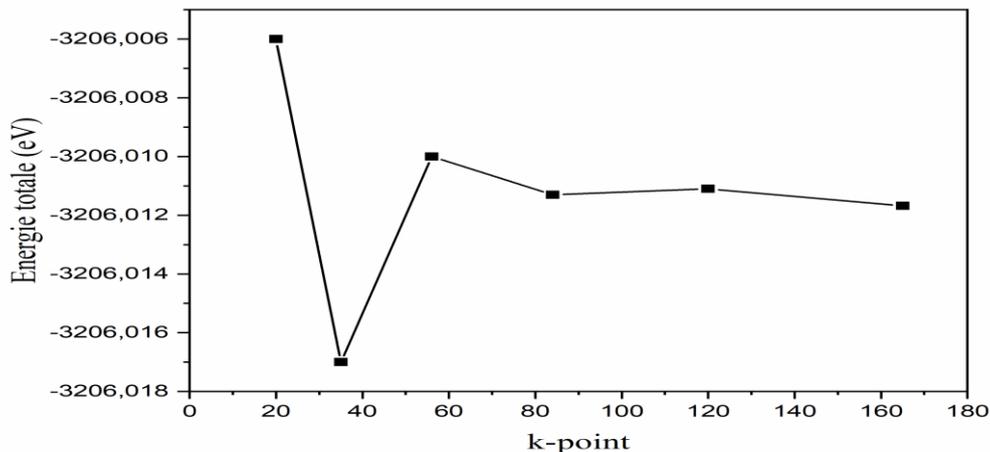


Figure 1 : La convergence de l'énergie totale en fonction des point k

Ce graphique indique que l'énergie globale fluctue de manière significative pour des valeurs de nkpt faibles, mais légèrement supérieures à 80 points. Donc l'énergie se converge mieux à 120 points qui correspond à $16 \times 16 \times 16$ qui est la valeur optimisée.

2.1.2 Choix de l'énergie de coupure (E_{cut})

Après avoir fixé le nkpt à 120 points ($16 \times 16 \times 16$), la valeur de l'énergie de coupure (E_{cut}) optimisée est obtenue en variant E_{cut} de 300 eV à 900 eV et on calcule l'énergie totale pour chacune de ces valeurs (figure 2). Ainsi, une valeur de $E_{\text{cut}} = 700$ eV est suffisante pour la convergence.

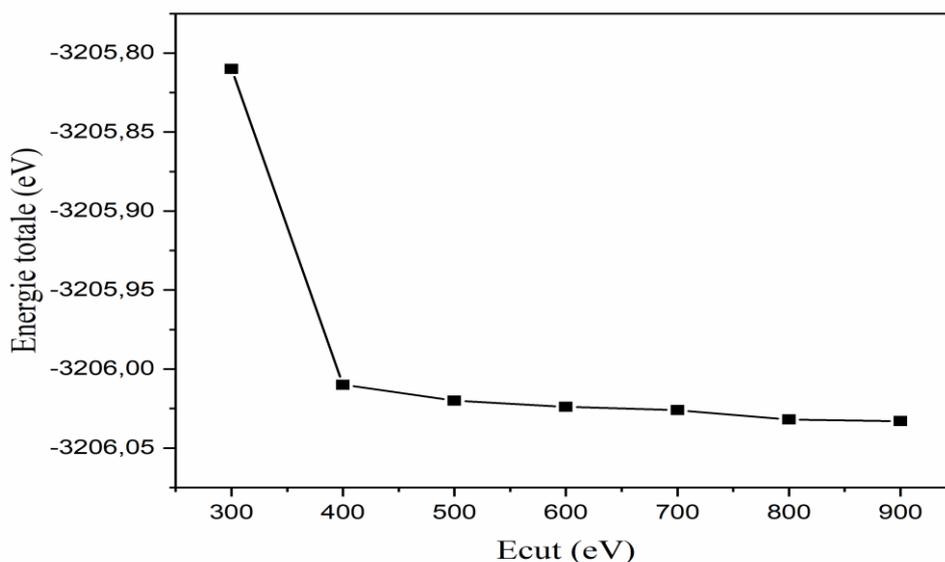


Figure 2 : La convergence de l'énergie totale en relation avec l'énergie de coupure (E_{cut})

3 Les différents résultats de calcul ab-initio

3.1 Les propriétés structurales

En physique des matériaux, la première étape cruciale dans la création de calculs est le calcul des propriétés structurales, car il fournit des détails sur la constitution microscopique des matériaux, ce qui influence grandement la prédiction d'autres caractéristiques. Les calculs scalaires relativistes basés sur le pseudopotentiel à ondes planes (PW-PP) sont utilisés pour déterminer les paramètres des états de base de nos matériaux, l'énergie d'échange et de corrélation étant traitée par l'approximation du gradient étendu (GGA). C'est l'envie d'enrichir la base de données actuelle qui a motivé cette démarche, car elle permettra à l'avenir de comparer les différents matériaux. Nous avons réalisé un calcul auto-cohérent de l'énergie totale en explorant différentes valeurs du paramètre de réseau, se rapprochant ainsi du paramètre expérimental. Ce processus nous a permis de déterminer les paramètres de réseau d'équilibre (a, b, et c, avec un système cubique), le module de compressibilité B, ainsi que sa dérivée B'. L'équation d'état de Murnaghan [30] est utilisée pour ajuster l'énergie totale en fonction du volume afin de dériver les paramètres d'équilibre, qui est donnée par :

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B_0}{B'} (V - V_0) \quad (4.1)$$

$$\text{Avec } V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B_0} \right)^{\frac{-1}{B'}}$$

Les paramètres E_0 , B' , V_0 et B_0 sont définis par :

E_0 : l'énergie totale de l'état fondamental d'une certaine structure cristalline.

B' : la valeur de la dérivée du module de compressibilité par rapport à la pression.

V_0 : le volume à l'équilibre statique.

B_0 : le module de compressibilité qui mesure la rigidité du cristal, qui est donné à l'équilibre par la relation suivante :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (4.2)$$

L'alliage β -Ti a une structure cubique centrée (bcc) sur le corps avec un groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ comme le montre la figure 3. Deux atomes sont présents dans la cellule unitaire β -Ti à (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5) avec un paramètre de maille de $a = b = c = 3.23 \text{ \AA}$.

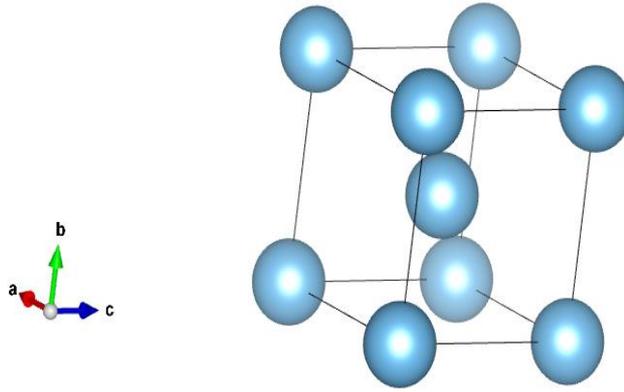


Figure 3 : Structure cristalline du β -Titanium

En outre, la méthode Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [31] a été utilisée pour identifier les constantes de réseau optimales (a, b et c) et optimiser notre structure.

Les figures (4, 5 et 6) montrent les graphiques représentant l'énergie totale en fonction du volume pour chaque matériau examiné.

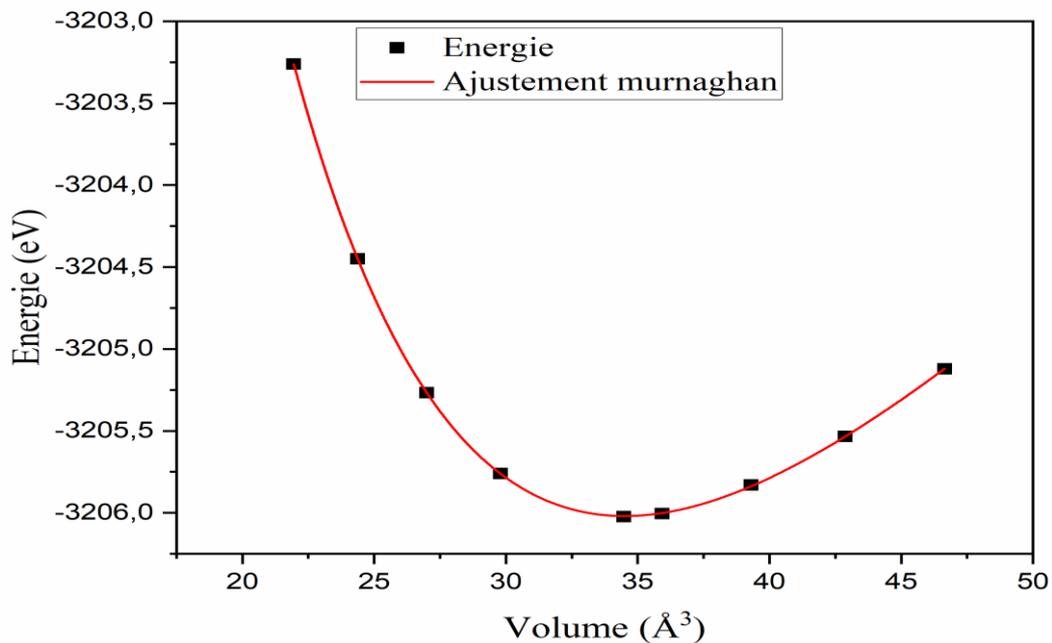


Figure 4 : l'énergie globale par rapport au volume de l'alliage β -Titanium

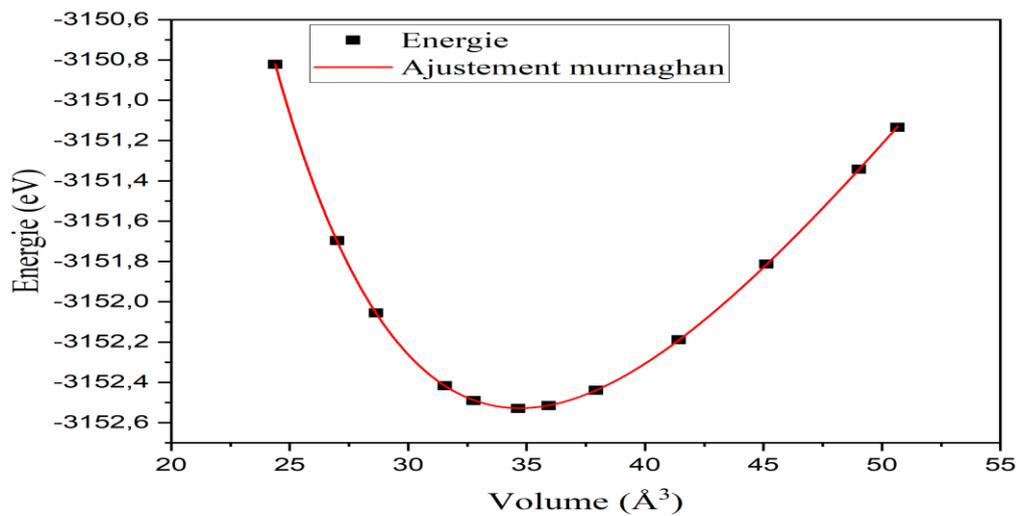


Figure 5 : l'énergie globale par rapport au volume de l'alliage β -Ti-15Nb

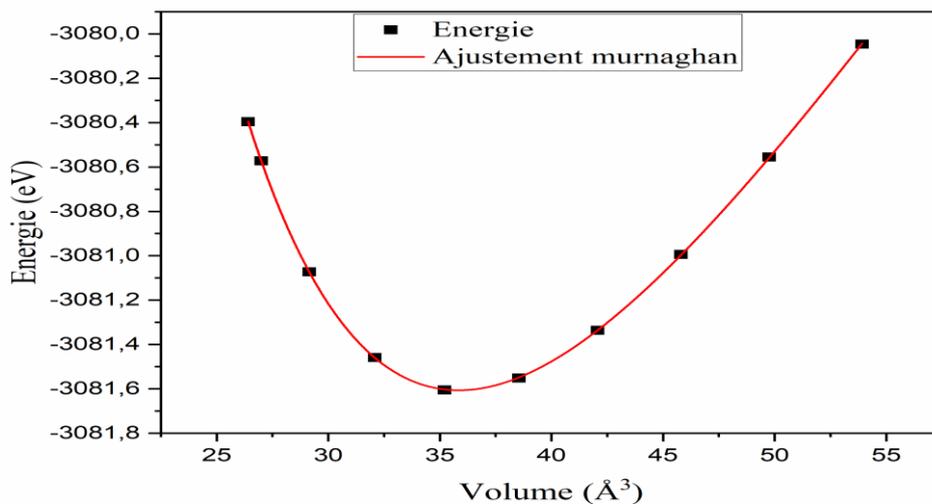


Figure 6 : l'énergie globale par rapport au volume de l'alliage β -Ti-15Nb-1.6Si

Le tableau 1 présente les paramètres de réseau, le module de compressibilité B et le volume V de l'alliage β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb- x Si qui sont obtenus par la GGA proposés avec différentes méthodes à savoir : VCA, SQS et CPA. Ce tableau intègre également des données expérimentales et des résultats théoriques [3, 9, 14, 32, 33] produits par d'autres approches, ce qui améliore nos résultats en nous permettant de les comparer avec ceux trouvés dans la littérature.

Chapitre IV. Résultats et interprétations

Matériaux	a (Å)	B (GPa)	V (Å ³)
βTi			
VCA	3.255	108.93	34.5
SQS	3.251	109	34.35
CPA	3.258	105.96	34.58
	3.28 [3]		
	3.264 [9]		
	3.252 [14]		
	3.261 [32]	103 [32]	
	3.252 [33] (exp)	108 [34]	
βTi-15Nb			
VCA	3.26	114.67	34.64
SQS	3.258	117.36	34.58
CPA	3.262	114.07	34.70
βTi-25Nb [9]	3.27 [9]		
βTi-15Nb [32]	3.265 [32]		
βTi-15Nb-0.6Si			
VCA	3.267	112.68	34.88
SQS	3.261	115.16	34.67
CPA	3.268	113.40	34.86
βTi-15Nb-0.8Si			
VCA	3.269	112.42	34.95
SQS	3.263	115.30	34.74
CPA	3.27	113.20	34.96
βTi-15Nb-1Si			
VCA	3.271	112.22	35.03
SQS	3.265	115.07	34.80
CPA	3.272	113.09	35.04
βTi-15Nb-1.2Si			
VCA	3.274	112.83	35.10
SQS	3.268	115.05	34.90
CPA	3.275	113.07	35.12
βTi-15Nb-1.4Si			
VCA	3.276	111.98	35.18
SQS	3.271	114.86	34.99
CPA	3.277	113	35.19
βTi-15Nb-1.6Si			
VCA	3.278	111.37	35.26
SQS	3.273	114.27	35.06
CPA	3.279	112.92	35.27

Tableau 1 : Paramètres de réseau a (Å), module de compressibilité B (GPa) et volume V (Å³) calculés avec les méthodes VCA SQS et CPA des différents alliages, comparés aux données théoriques et expérimentales disponibles.

Tout d'abord, en relaxant les cellules unitaires et les positions atomiques, nous avons déterminé les paramètres de maille de β-Ti dans la phase cubique. Nos résultats pour le paramètre de réseau cellulaire **a** du β-Titanium sont de 3.255 Å, 3.251 Å et 3.258 Å avec les

Chapitre IV. Résultats et interprétations

méthodes VCA, SQS et CPA respectivement. Nos valeurs optimisées concordent bien avec les résultats théoriques [3], [9], [14] et [32] lorsque nous les comparons à ceux trouvés dans la littérature. Par contre, lorsqu'on les compare aux données expérimentales [33], on observe la tendance bien connue de l'approximation GGA, qui surestime les constantes de réseau par rapport à ce que l'on découvre expérimentalement. Dans notre cas la surestimation est de l'ordre de 0.3 %. Tout bien considéré, nous pouvons affirmer que l'approximation que nous avons employée a donné des résultats qui étaient tout à fait cohérents avec les observations réelles et les conclusions théoriques tirées de recherches antérieures avec d'autres méthodologies DFT. A propos du module de compressibilité, nous avons trouvé que βTi a une valeur de 108.65 GPa, ce qui est en bonne cohérence avec les méthodes SQS et CPA ainsi qu'avec les estimations théoriques précédentes de 108 GPa et 103 GPa [32], [34] respectivement. La valeur du volume optimal pour βTi est de 34.5 \AA^3 par VCA, 34.35 \AA^3 par SQS et 34.58 \AA^3 par CPA. Il est à noter que nos résultats concordent favorablement avec d'autres travaux théoriques et expérimentaux.

Ensuite, pour optimiser les structures des alliages Ti-15Nb et Ti-15Nb-xSi, nous avons utilisé les mêmes approches de calcul. Le tableau 1 montre que le paramètre de réseau de ces alliages est très proche de celui du β -Titanium, suggérant que l'arrangement cubique bcc est toujours conservée après le dopage. Nous avons trouvé pour les paramètres du réseau du Ti-15Nb des valeurs 3.26 \AA , 3.258 \AA et 3.262 \AA avec les méthodes VCA, SQS et CPA respectivement qui sont en bien accord avec études théoriques précédentes [9], [32]. Nous avons également calculé le module de compressibilité et le volume des alliages Ti-15Nb et Ti-15Nb-xSi. Ainsi, nous avons représenté le volume de l'alliage Ti-15Nb-xSi obtenus avec les différentes méthodes VCA, SQS et CPA en fonction de la variation de concentrations de Si dans la figure 7.

Le volume augmente avec la teneur en Si, comme le montre ce graphique. En outre, la valeur VCA est en bon accord avec les valeurs SQS et CPA. Nos calculs sont prédictifs pour les composés dopés au Ti-15Nb et au Ti-15Nb-xSi ; à notre connaissance, les diverses propriétés n'ont jamais été calculées auparavant.

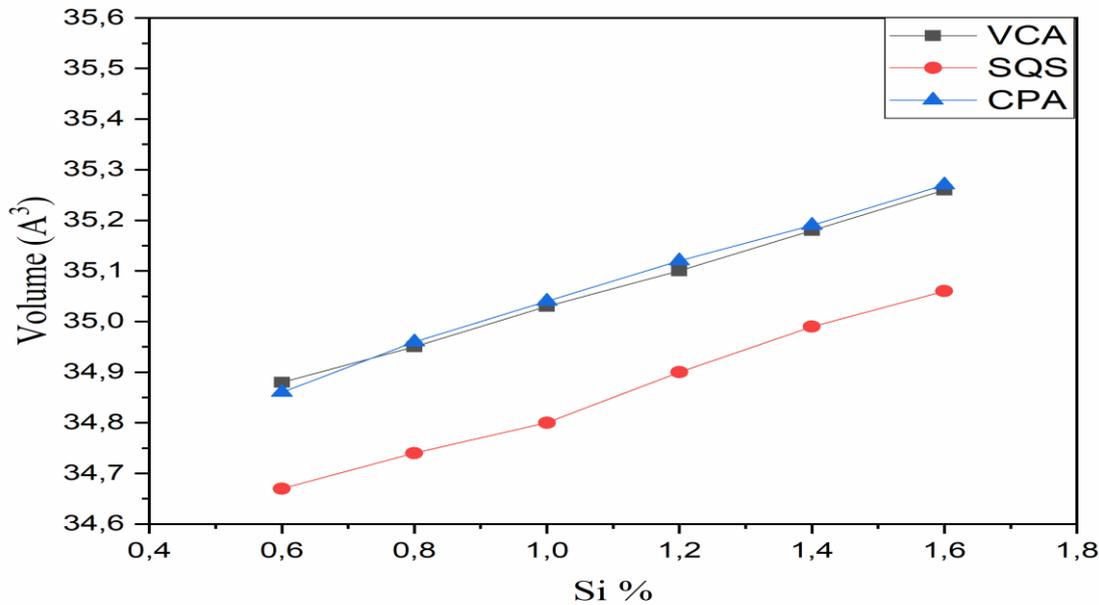


Figure 7 : Le volume (V) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA

Par conséquent, nous pouvons dire que nos évaluations concordent avec celles trouvées dans la littérature. Après avoir mesuré les paramètres structuraux, diverses propriétés physiques ont été calculées.

3.2 Les propriétés électroniques

Au cours de cette phase, la structure électronique des pièces a également été évaluée afin d'identifier le processus fondamental à l'origine de la stabilité structurale. Son importance réside dans le fait qu'elle facilite l'exploration et la compréhension de l'énergie de liaison, de l'énergie de bande interdite et de la répartition des charges [35].

3.2.1 Structure de bandes d'énergie

La théorie des bandes est une représentation de la physique de l'état solide qui décrit la plage d'énergies dans laquelle les électrons peuvent se trouver à l'intérieur d'un matériau solide. En règle générale, les valeurs d'énergie que ces électrons peuvent absorber sont restreintes à une gamme séparée par des "bandes" d'énergie interdites. Cette théorie permet de déterminer les propriétés électroniques et d'interpréter plusieurs phénomènes physiques, qui se déroulent dans les cristaux. Il est possible de différencier les isolants, les semi-conducteurs, les semi-métaux et les conducteurs en fonction de la manière dont ces bandes sont dispersées. Par conséquent, la valeur de l'intervalle et la distribution des électrons dans ces bandes ont un impact significatif sur les caractéristiques de l'électronique. L'espace réciproque fournit

l'explication la plus utile des bandes d'énergie. En général, cette explication est simplifiée par la prise en compte des directions de plus grande symétrie de la première zone de Brillouin.

Nous avons examiné la structure de bande électronique de nos matériaux le long des directions de haute symétrie dans la première zone de Brillouin. La Figure 8 présente les structures électroniques des alliages β -Titane, Ti-15Nb et Ti-15Nb-xSi, calculées par la méthode PP-PW et de l'approximation GGA-PBE. Le niveau de Fermi avec une valeur de 0 eV est représenté par la ligne en pointillés.

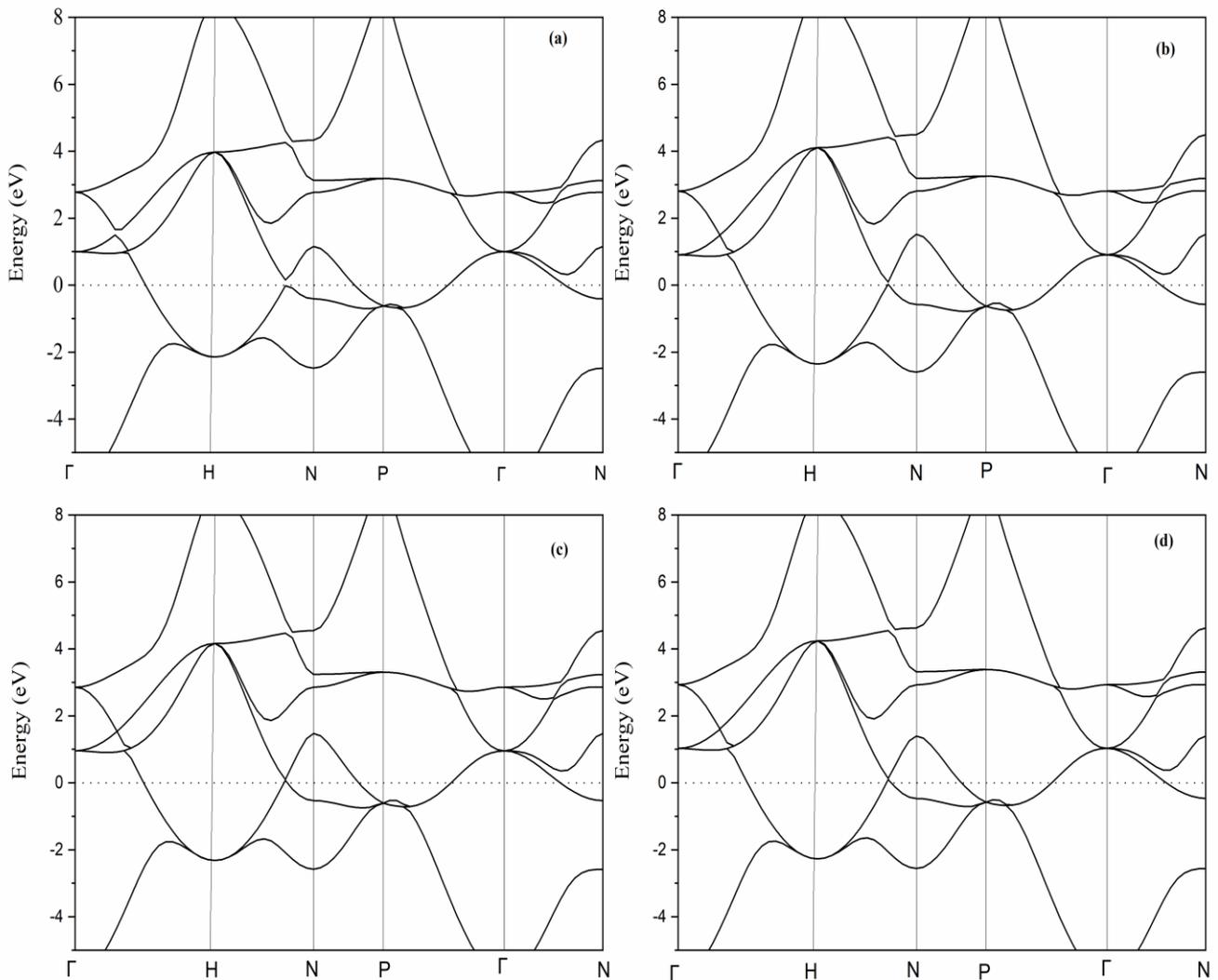


Figure 8 : Structure de bande calculée pour a) β -Ti, b) β -Ti-15Nb, c) β -Ti-15Nb-0.6Si et d) β -Ti-15Nb-1.6Si

Comme le montre cette figure, tous les alliages étudiés de β -Ti, β -Ti-15Nb, β -Ti-15Nb-0.6 Si, et β -Ti-15Nb-1.6 Si ont leur maximum de bande de valence (VBM) au point de

symétrie P et leur minimum de bande de conduction (CBM) au point de symétrie H. La dispersion des bandes de conduction est plus prononcée que celle des bandes de valence, principalement en raison de la plus grande densité d'électrons libres dans les bandes de conduction. Ceci indique que tous les alliages étudiés ont une caractéristique typique des conducteurs.

3.2.2 Densité d'états électronique

Calculez les spectres des densités d'états totales et partielles pour mieux connaître la structure de la bande, ainsi que pour identifier le type d'hybridation et les états qui se lient.

Le nombre d'états électroniques par unité d'énergie est connu par la densité d'états électroniques DOS (DOS : Densité d'états) en physique des solides. Les niveaux d'énergie d'un électron sont décrits par les fonctions continues E_n, k (ou $E_n(k)$) avec une périodicité réciproque du réseau, que nous utilisons pour définir la distribution des états du système en fonction de l'énergie dans un système périodique. La structure de bande du matériau étudié est définie par ces fonctions $E_n(k)$. Le nombre k est un espace variable continu (espace réciproque), qui est contraint à la première zone de Brillouin, tandis que l'entier n est un indice discret connu sous le nom d'indice de bande. Le nombre total d'états d'un solide est étroitement lié à sa structure de bande solide. Elle est donnée par la forme suivante :

$$n(E) = \sum_n \int_{BZ} \frac{d^3k}{4\pi^3} \delta(E - \varepsilon_n(k)) \quad (4.3)$$

Cette mesure revêt une grande importance en physique expérimentale car elle peut être directement évaluée, que la fonction d'onde ne présente pas, particulièrement lorsque l'on traite de structures de grande envergure, dont la mesure ou le calcul s'avère complexe.

Dans notre étude, La densité d'état totale (TDOS) et la densité d'état partielle (PDOS) des alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-1,6Si ont été étudiées et représentées respectivement dans les figures 9, 10 et 11 par la méthode GGA. En général, la densité d'état totale (TDOS) de tous les alliages présente une valeur finie au niveau fermi, Ce qui confirme que ces matériaux sont métalliques.

Les pics de liaison β -Ti primaires, comme le montre la figure 9, se trouvent principalement dans la plage d'énergie de -10 à 10 eV, en raison des quantités d'électrons de valence s, p et d.

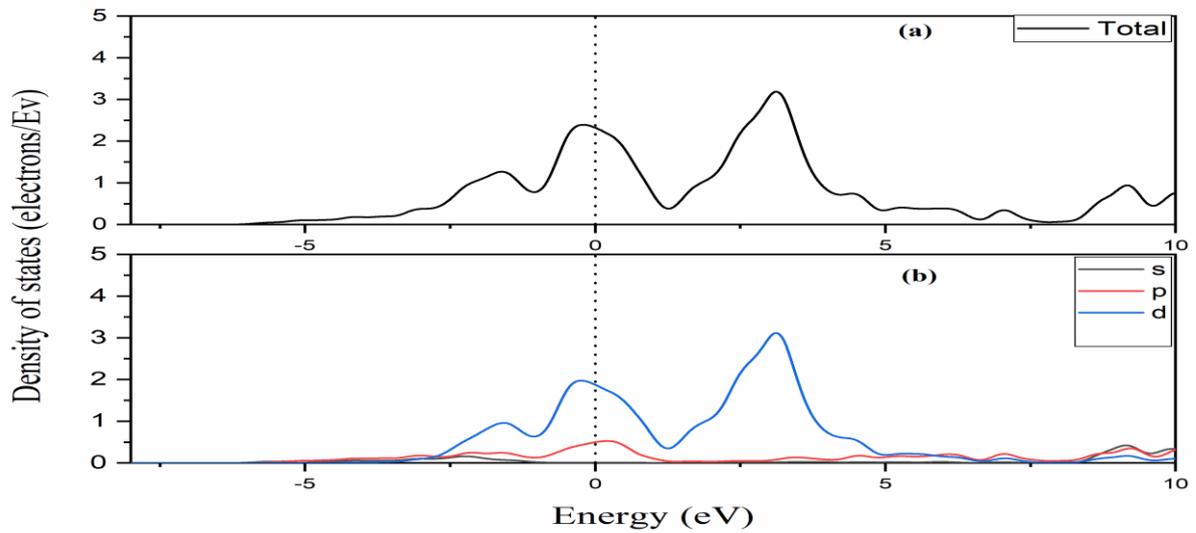


Figure 9 : Densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) calculée pour le β -Ti, a) TDOS et b) PDOS

Les orbitales de cet alliage sont hybrides avec l'état d-Ti pour PDOS. Par conséquent, la densité totale de l'état β -Ti est formée principalement d'états d-Ti.

La figure 10 montre les densités totales et partielles de l'état de l'alliage β -Ti-15Nb dans la gamme d'énergie de (-10 à 10 eV). L'hybridation entre les états s-Ti et s-Nb est observée dans la région PDOS (-5 à -1 eV). L'hybridation des états p-Ti et p-Nb entre (-1 et 1 eV) est également détectable.

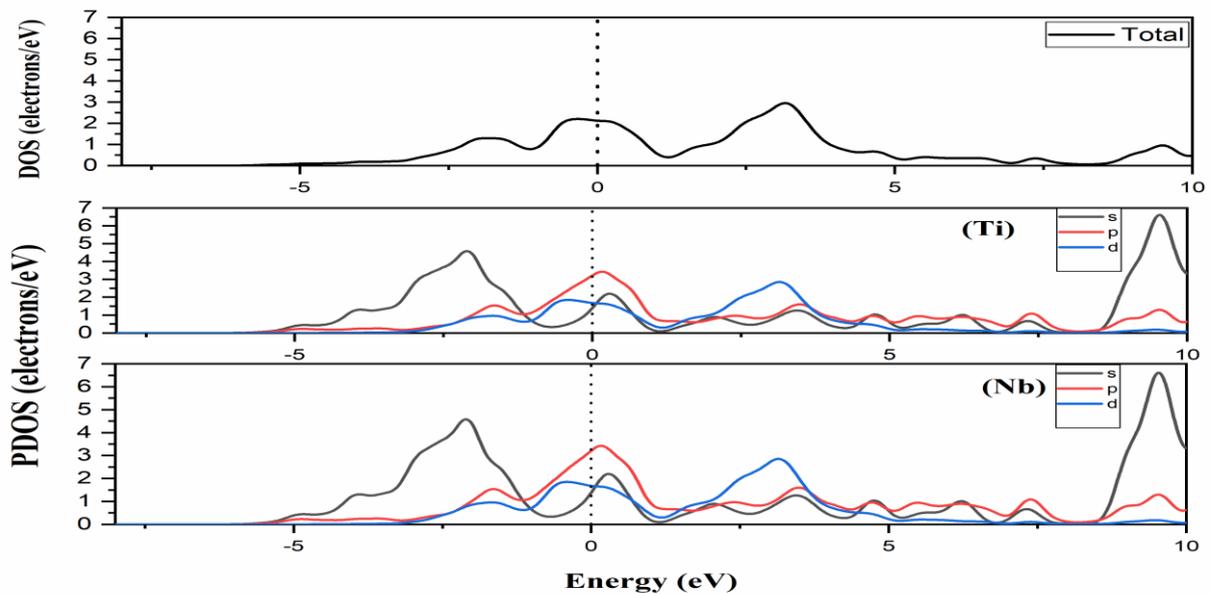


Figure 10 : La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) calculée pour le β -Ti-15Nb

Chapitre IV. Résultats et interprétations

Les états s-Ti et s-Nb se trouvent dans la région entre (1 à 9 eV) avec une petite contribution des états d.

Les densités d'état totales et partielles de l'alliage β -Ti-15Nb-1,6Si sont présentées dans la figure 11. Les principaux pics de liaison pour cet alliage sont principalement dus aux nombres d'électrons de valence des orbitales s-Ti, s-Nb et s-Si dans la région (-5 à -1 eV), ainsi qu'aux orbitales p-Ti, p-Nb et p-Si dans la zone (-1 à 10), avec une contribution mineure des états d et des états s.

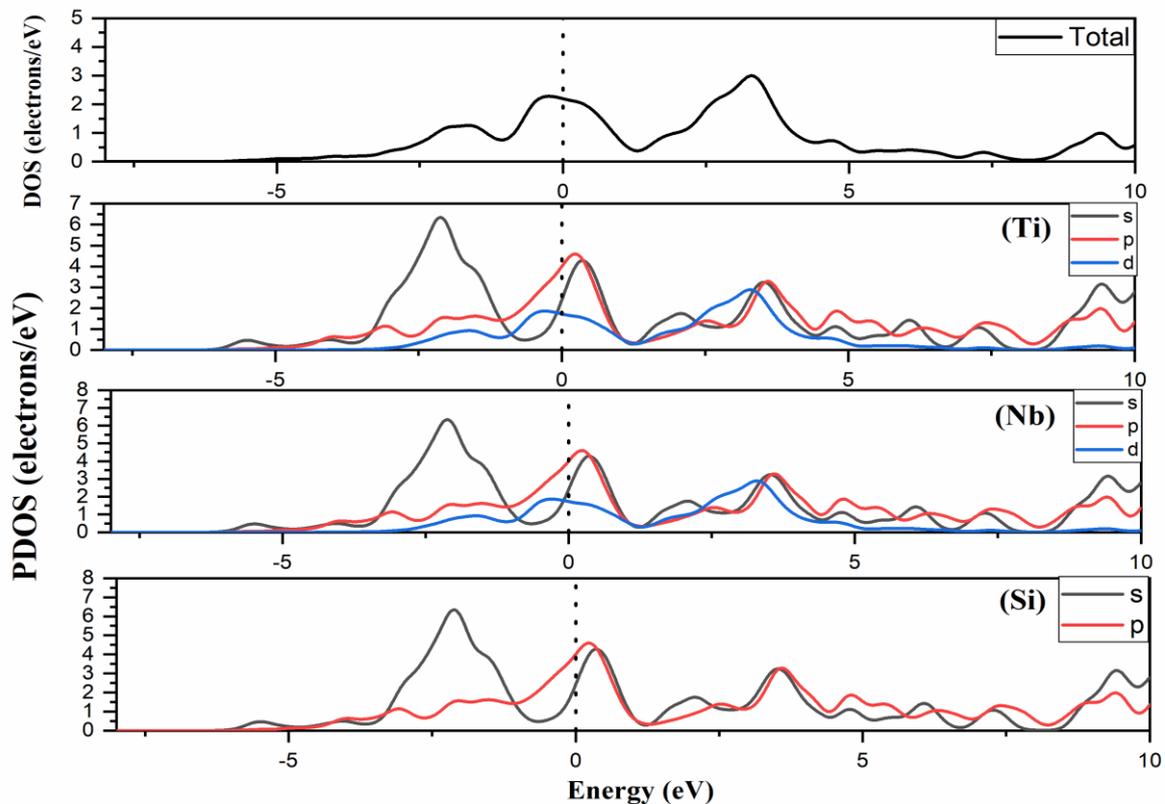


Figure 11 : La densité d'état totale (TDOS) et partielle (PDOS) calculée pour β -Ti-15Nb-1.6Si

Sur la base de ces analyses, nous arrivons à la conclusion que les éléments Nb et Si augmentent la stabilité atomique et électronique du titane lorsqu'ils sont ajoutés à l'alliage β -Titanium.

3.3 Propriétés élastiques

Il est largement reconnu que les caractéristiques élastiques sont cruciales pour comprendre comment un matériau solide réagit en termes d'énergie lorsqu'il subit de légères

Chapitre IV. Résultats et interprétations

déformations dues à des contraintes mécaniques externes. Ces caractéristiques sont extrêmement importantes car elles mettent en lumière la nature des liaisons présentes dans la structure cristalline, l'anisotropie du matériau et les interactions entre les plans atomiques [36].

Les contraintes sont généralement représentées à l'aide de tenseurs, qui précisent à la fois la direction des forces et le plan sur lequel elles agissent. Quant aux modules d'élasticité, ils établissent une relation linéaire entre le tenseur des contraintes et celui des déformations lorsque la loi de Hooke est applicable.

Dans le contexte d'un système cubique, en raison de sa grande symétrie, il y a seulement trois constantes élastiques indépendantes, qui sont désignées sous les noms de C_{11} , C_{12} et C_{44} . Bien que les constantes élastiques soient souvent déterminées à partir des calculs d'énergie totale expliquent les propriétés élastiques d'un seul cristal, la méthode Voigt-Reuss-Hill [37] constitue une approche valable pour trouver les constantes élastiques des matériaux polycristallins. Pour étudier l'intégrité mécanique des alliages β -Titanium, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-xSi avec ($x=0,6, 0,8, 1, 1,2, 1,4, 1,6$) à l'état fondamental, nous avons considéré l'approche Voigt-Reuss-Hill pour obtenir les valeurs élastiques correctes.

Le tableau 2 présente les trois constantes élastiques (C_{11} , C_{12} et C_{44}) et le module de cisaillement tétragonal C' des matériaux étudiés avec les méthodes VCA, SQS et CPA, ainsi que les études théoriques précédentes [9, 14, 32, 34, 38] et les données expérimentales [39, 40]. Ce tableau montre que les valeurs élastiques calculées pour le β -Ti et le β -Ti-15Nb par la méthode VCA correspondent à celles de la SQS et CPA ainsi qu'avec les résultats précédents. Des recherches théoriques ont été menées sur les conditions de stabilité cristalline.

La stabilité mécanique des cristaux a été le sujet de recherches théoriques approfondies. Les travaux de Born et Huang ont conduit à une étude systématique de la stabilité du réseau, ayant pour résultat l'établissement d'un critère de stabilité formulé en fonction des constantes d'élasticité C_{ij} .

Chapitre IV. Résultats et interprétations

<i>Materials</i>	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	C' (GPa)
βTi				
Ce travail				
VCA	96.1	115.3	50.83	-9.6
SQS	97.2	116.1	51	-9.45
CPA	107.1	105.4	66	0.85
	87.8 [9]	112.2 [9]	39.8 [9]	
	93.2 [14]	114 [14]	40.5 [14]	-10.4 [14]
	93.5 [32]	115.1 [32]	41.4 [32]	
	93 [34]	115 [34]	41 [34]	
	95 [38]	111 [38]	53 [38]	
	134 [39] (Exp)	110 [39] (Exp)	36 [39] (Exp)	
	97.7 [40] (Exp)	82.7 [40] (Exp)	37.5 [40] (Exp)	7.5 [40] (Exp)
βTi-15Nb				
Ce travail				
VCA	152.81	95.6	51.57	28.6
SQS	156.3	97.9	54.13	29.2
CPA	135.21	103.5	62.93	15.85
	150 [41]	100 [41]	42 [41]	
βTi-15Nb-0.6Si				
VCA	141.47	98.28	45.46	21.36
SQS	146.7	99.4	49.52	23.65
CPA	131.82	104.2	60.3	13.81
βTi-15Nb-0.8Si				
VCA	136.57	100.35	43.6	18.11
SQS	138.05	103.83	45.81	17.11
CPA	129	105.31	58.03	12.32
βTi-15Nb-1Si				
VCA	131.36	102.66	41.89	14.35
SQS	133.15	106.03	43.18	13.56
CPA	127.05	106.12	56.78	10.46
βTi-15Nb-1.2Si				
VCA	127.07	105.71	40.19	10.68
SQS	129	108.07	41.89	10.46
CPA	125.2	107.01	54.84	9.09
βTi-15Nb-1.4Si				
VCA	120.37	107.79	39.33	6.29
SQS	124.36	110.11	40.75	7.12
CPA	122	108.5	52.47	6.75
βTi-15Nb-1.6Si				
VCA	114.34	109.89	38.34	2.22
SQS	118.2	112.3	38.05	2.94
CPA	118.04	110.12	49.1	4.21

Tableau 2 : Les constantes de rigidité élastique C_{ij} et le module de cisaillement tétragonal C' des alliages β -Ti et β -Ti-15Nb-xSi.

Chapitre IV. Résultats et interprétations

En conséquence, pour un cristal cubique [42], il s'écrit comme suit :

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} &> 0 \\ C_{11} &> 0 \\ C_{44} &> 0 \\ C_{11} + 2C_{12} &> 0 \\ C_{11} &> B > C_{12} \end{aligned} \tag{4.4}$$

Il est évident que nos composés remplissent la condition requise pour les critères de stabilité mécanique de cette structure cubique.

Le module de cisaillement tétragonal du cristal C' [43] est également déterminé par :

$$C' = (C_{11} - C_{12})/2 \tag{4.5}$$

Une valeur plus faible de ce paramètre démontre la stabilité, tandis qu'une valeur plus élevée de ce paramètre démontre l'instabilité de la structure cubique. Les constantes élastiques du β -Ti pur ainsi que les données théoriques et expérimentales précédentes sont présentées dans le tableau 2.

Les valeurs estimées de C_{11} et C_{44} , qui sont de 96.1 et 50.83 par la méthode VCA, sont assez cohérentes avec les résultats de la SQS et de la CPA ainsi qu'avec les valeurs expérimentales de référence [40], bien que les valeurs calculées pour C_{12} , qui sont de 115.3, 116.1 et 105.4 GPa par les trois méthodes, ne correspondent pas à la valeur expérimentale de 82.7. En raison de cette variation significative de C_{12} , les valeurs théoriques et expérimentales de C' pour le module de cisaillement tétragonal sont différentes. Le module de cisaillement tétragonal théorique à 0K° est de -9.6 GPa, ce qui correspond bien à la valeur théorique de -10.4 [14], alors que la valeur expérimentale à 1273 K° est de 7.5 GPa [40].

Selon les résultats de la modélisation DFT, les résultats expérimentaux montrent que le titane est instable à 0 K° mais stable à 1273 K°.

Nous devons également mentionner que les constantes élastiques C_{11} et C_{44} à l'exception de C_{12} de l'alliage β -Ti-15Nb montrent une augmentation après l'ajout de 15% de Nb. Nos valeurs élastiques obtenues à partir de cet alliage, à savoir C_{11} , C_{12} et C_{44} , sont respectivement de 152.81, 95.6 et 51.57, ce qui correspond bien aux valeurs obtenues par SQS, CPA et aux valeurs théoriques de la référence [41].

Dans l'alliage Ti-15Nb-xSi avec des concentrations de Si variables (de 0.6 à 1.6) d'un pas de 0.2, les constantes élastiques C_{11} et C_{44} diminuent tandis que C_{12} augmente (voir figure

12). Par conséquent, l'ajout de Si diminue les constantes élastiques dans des conditions de stabilité avec un ordre de $C_{11} > C_{12} > C_{44}$.

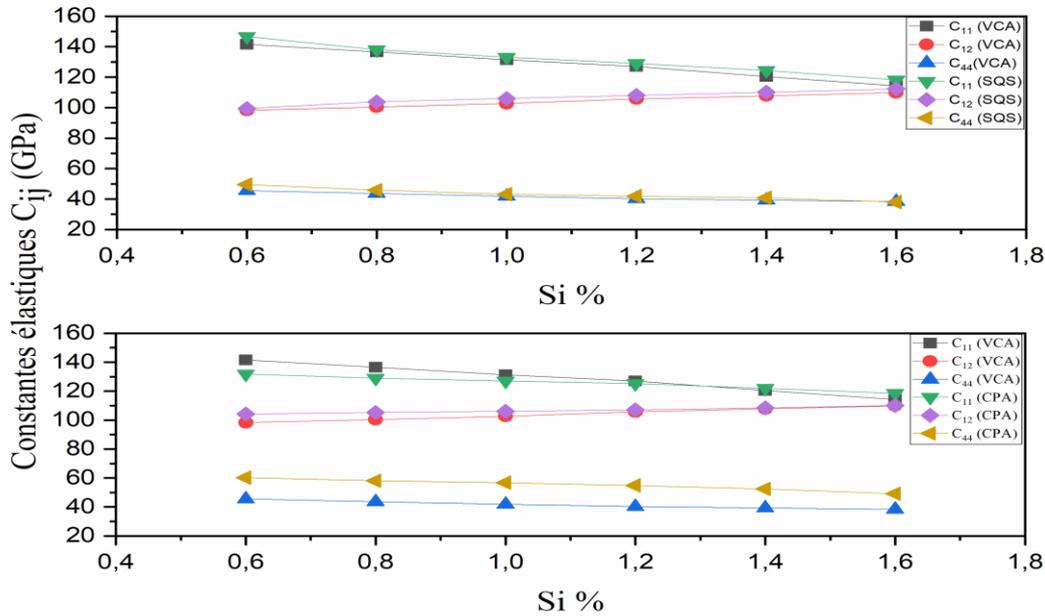


Figure 12 : Constantes élastiques (C_{ij}) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA

3.4 Les propriétés mécaniques

Notre capacité à calculer des propriétés mécaniques supplémentaires, y compris le module d'élasticité (E), le module de compressibilité (B), le module de cisaillement (G), l'anisotropie (A_u), le coefficient de Poisson (ν) et la température de Debye (θ_D), qui sont tous inclus dans le tableau 3, a été rendue possible par notre compréhension des constantes élastiques.

Dans cette partie, nous avons utilisé l'équation de l'énergie (E) en fonction du volume (V) de Murnaghan [30] pour déterminer le module de compressibilité B . D'un point de vue mécanique des matériaux, le module de compressibilité (B) est une constante élastique essentielle liée à la force d'adhérence qui est utilisée comme paramètre principal pour le calcul de la dureté d'un matériau. Les résultats polycristallins ont été prédits en utilisant les constantes élastiques par :

$$B = \frac{(C_{11} + 2C_{12})}{3} \quad (4.6)$$

Chapitre IV. Résultats et interprétations

Habituellement, le module de compressibilité est désigné par B dans les équations et son unité est le Pascal (Pa). Bien qu'il s'applique à la compression uniforme de toute substance, il est couramment employé pour décrire le comportement des fluides. Il peut être utilisé pour prédire la compression, calculer la densité et indiquer indirectement les types de liaisons chimiques dans une substance. Le module apparent est considéré comme un descripteur des propriétés élastiques, car un matériau comprimé retrouve son volume initial lorsque la pression est relâchée.

Le module de cisaillement G, qui définit la réaction de résistance d'un matériau exposé à une force extérieure, ou la mesure de la résistivité du matériau après application d'une force de cisaillement, a été déterminé à l'aide de la méthode Voigt-Reuss-Hill [37]. Pour déterminer ce module, on utilise la moyenne de Voigt :

$$G_V = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (4.7)$$

Alors que la moyenne de Reuss est donnée par :

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (4.8)$$

Ainsi, pour mesurer la valeur du module de cisaillement G, on prend la somme des deux modules de Voigt (G_V) et de Reuss (G_R) selon la relation suivante :

$$G = \frac{(G_V+G_R)}{2} \quad (4.9)$$

Le module de cisaillement, également appelé module de rigidité et noté G, est mesuré en pascals (Pa) selon le système international d'unités, bien que les valeurs soient couramment exprimées en gigapascals (GPa).

La valeur calculée du module de compressibilité B pour les alliages β Ti et β Ti-15Nb avec la méthode VCA est 108.93 et 114.67 GPa respectivement, ce qui est comparable avec les résultats des approches SQS et CPA. À température nulle, ces valeurs calculées sont cohérentes avec les valeurs (108.65 et 114.32 GPa) dérivées en utilisant l'équation d'état de Murnaghan (tableau 3). En outre, les résultats de nos calculs du module de cisaillement pour les alliages β Ti et β Ti-15Nb sont cohérents avec les recherches théoriques antérieures [32, 41]. Les modules élastiques de compressibilité (B) et de cisaillement (G) des alliages Ti-15Nb-xSi pour une gamme de Si étudiée sont montrés dans la figure 13 comme deux modules

Chapitre IV. Résultats et interprétations

élastiques distincts avec les méthodes VCA, SQS et CPA. Ce graphique montre que les modules B et G diminuent à mesure que la concentration en Si augmente.

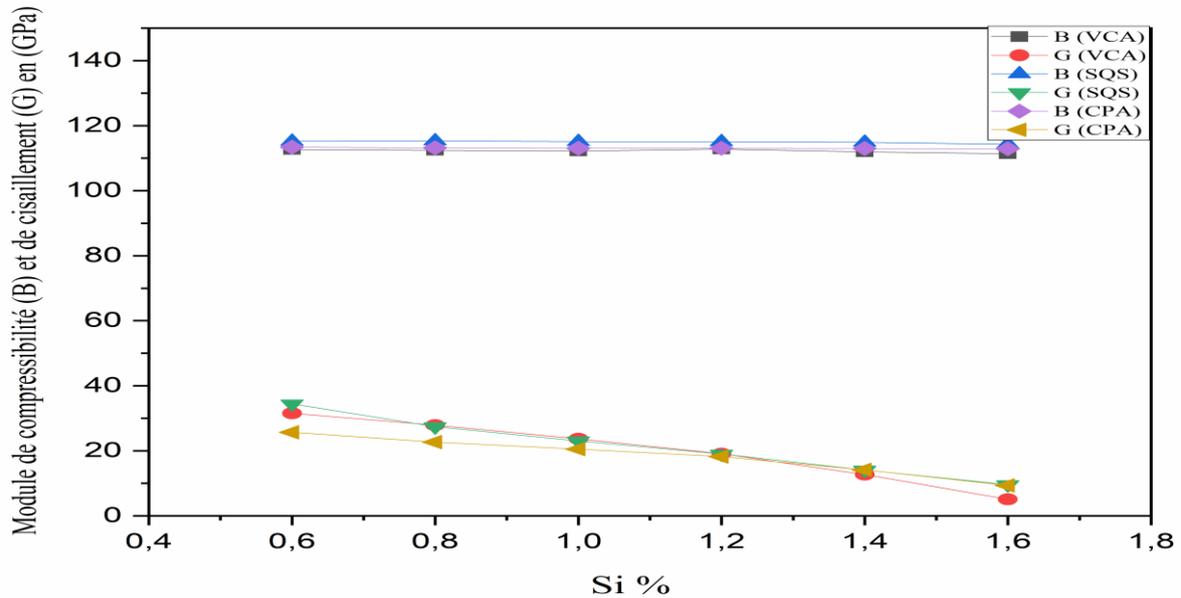


Figure 13 : Module de compressibilité (B) et de cisaillement (G) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA

Pugh [44] a découvert un lien clair et simple entre les caractéristiques plastiques des matériaux et leurs constantes élastiques dans le contexte de la ductilité et de la fragilité. Lorsque le rapport B/G ne dépasse pas 1.75, la substance est ductile ; lorsqu'il est inférieur à cette valeur, le matériau devient fragile. Le rapport B/G des alliages Ti-15Nb-xSi est présenté dans la figure 14. Tous les rapports de B/G calculés sont supérieurs à 1.75, ce qui montre que les alliages Ti-15Nb-xSi ont une ductilité apparente à diverses concentrations de Si, conformément aux résultats. Comme le montre la figure 14, la ductilité de ces alliages augmente avec la teneur en Si, ce qui répond à l'une des caractéristiques les plus importantes des biomatériaux.

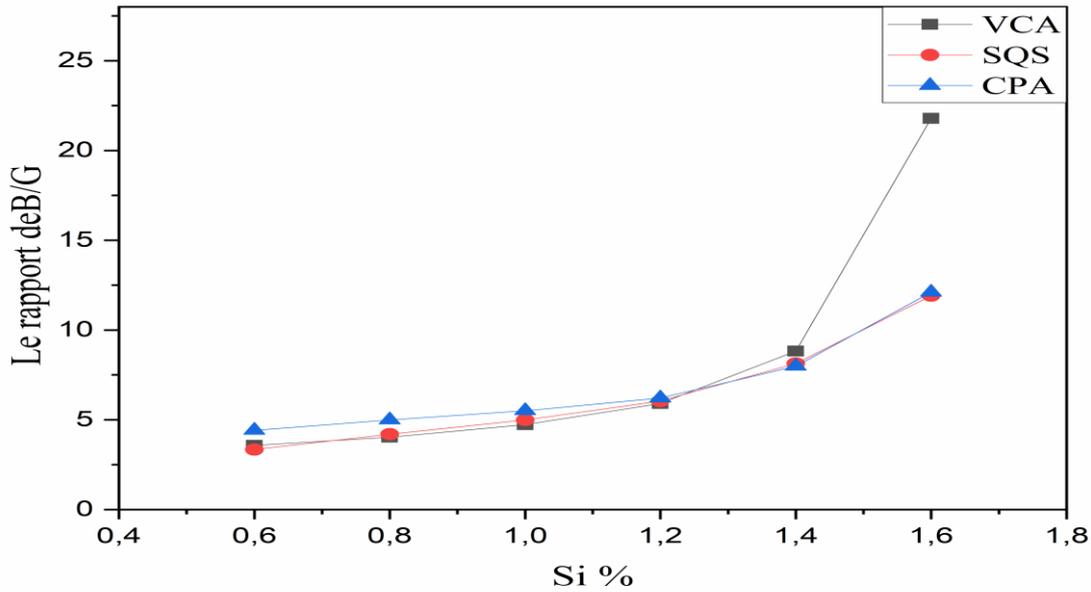


Figure 14 : Le rapport B/G des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA

La rigidité du solide cristallin est calculée à l'aide du module de Young, également connu sous le nom de rapport contrainte-déformation [45]. Le "module d'élasticité" décrit la rigidité relative d'un matériau, c'est-à-dire qu'un matériau rigide aura un module d'élasticité élevé, tandis qu'un matériau flexible aura un module d'élasticité faible :

$$E = \frac{9BG}{3B+G} \quad (4.10)$$

Nous avons calculé le module d'Young de l'alliage Ti-15Nb avec les méthodes VCA, SQS et CPA et l'avons comparé aux études précédentes.

Chapitre IV. Résultats et interprétations

<i>Materiaux</i>	E(GPa)	G(GPa)	B(GPa)	B/G	Au	ν	θ_D (K°)
βTi							
Ce travail							
VCA	73.9	26	108.93	4.18	-9.008	0.67	/
SQS	74.82	27	109	4.03	-9	0.58	
CPA	59.12	21.01	105.96	5.04	-5	0.40	
	75.3 [32]	27.31 [32]	103.2 [32] 108 [34]				
βTi-15Nb							
Ce travail							
VCA	105.18	39.03	114.67	2.93	0.42	0.34	358.24
SQS	108.6	40.35	117.36	2.90	0.40	0.33	360.01
CPA	80	29	114.07	3.93	0.43	0.36	356
	100 [41]	32 [41]	121 [41]			0.36 [41]	
βTi-15Nb-0.6Si							
VCA	86.5	31.52	112.68	3.57	0.69	0.37	326.95
SQS	93.9	34.44	115.16	3.34	0.71	0.359	330.8
CPA	71.65	25.69	113.40	4.41	0.72	0.39	324.5
βTi-15Nb-0.8Si							
VCA	77.29	27.89	112.42	4.03	0.98	0.38	311.62
SQS	76.19	27.41	115.3	4.20	1.1	0.37	320.53
CPA	63.75	22.67	113.2	4.99	1.2	0.40	310.9
βTi-15Nb-1Si							
VCA	66.41	23.7	112.22	4.73	1.51	0.40	293.51
SQS	64.82	23.052	115.07	4.99	1.72	0.39	299.1
CPA	58	20.49	113.09	5.51	1.73	0.41	291.2
βTi-15Nb-1.2Si							
VCA	54.22	19.09	112.83	5.91	2.43	0.41	272.51
SQS	54.10	19.03	115.04	6.045	2.55	0.40	285.4
CPA	52.01	18.20	113.07	6.21	2.59	0.42	269.03
βTi-15Nb-1.4Si							
VCA	36.65	12.67	111.98	8.83	5.29	0.44	242.23
SQS	40.66	14.11	114.86	8.14	5.42	0.42	260.47
CPA	40.4	14.14	113	7.99	5.47	0.43	239.43
βTi-15Nb-1.6Si							
VCA	15.11	5.11	111.37	21.79	18.36	0.47	194.82
SQS	27.95	9.58	114.27	11.92	18.9	0.40	208.56
CPA	27	9.32	112.92	12.11	19	0.45	190.56

Tableau 3 : Le module de Young E (GPa), le module de cisaillement G (GPa), le module de compression B (GPa), le rapport B/G, l'anisotropie universelle Au, le coefficient de Poisson ν et la température de Debye θ_D (K°) des alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA.

Comme l'indique le tableau 3, nos valeurs de ce module sont de 105.18 GPa, 108.6 GPa et 80 GPa avec les méthodes VCA, SQS et CPA respectivement, ce qui est tout à fait cohérent avec l'estimation prévue de 100 GPa [41]. Étant donné qu'un faible module d'élasticité est l'une des qualités les plus cruciales d'un bon biomatériau, nous avons montré le module de Young de

Chapitre IV. Résultats et interprétations

l'alliage Ti-15Nb-xSi en fonction de la concentration en Si avec les méthodes VCA, SQS et CPA dans la figure 15. Le module de Young maximal des alliages Ti-15Nb-xSi utilisant la méthode VCA est de 86.5 avec des ajouts de 0.6 % de Si et de 15.11 avec des injections de 1.6 % de Si (voir figure 15).

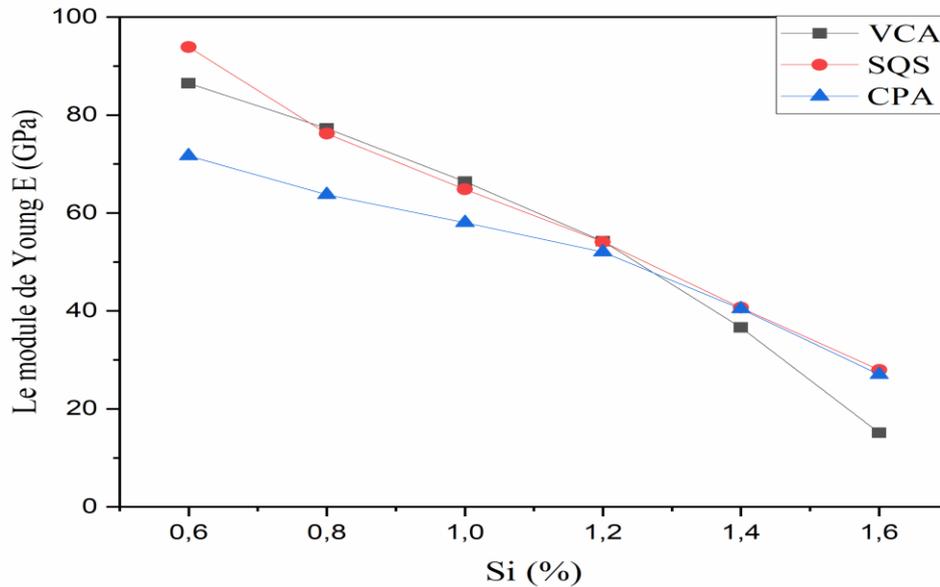


Figure 15 : Module de Young (E) des alliages β -Ti-15Nb-xSi par les méthodes VCA, SQS et CPA

Sur la base de ces constatations, nous pouvons tirer que l'ajout de petites concentrations de Si aux alliages Ti-15Nb donne une caractéristique importante d'un biomatériau avec un faible module élastique (15.11 GPa), comparable à la gamme des modules de Young de l'os cortical humain (10-30 GPa). Autrement dit, les alliages Ti-15Nb-xSi ont le potentiel de devenir de nouveaux biomatériaux dans le domaine médical, en particulier pour les implants médicaux et les prothèses dentaires.

Le coefficient de Poisson (ν), autre caractéristique mécanique, est le rapport entre la déformation longitudinale (e_l) de la direction de chargement élastique et la déformation transversale (e_t) du matériau. Elle fournit également des indications utiles sur les forces de liaison dans les solides. Les limites inférieures et supérieures des forces centrales agissant sur les solides sont indiquées par les valeurs du coefficient de Poisson pour $\nu = 0.25$ et 0.5 , respectivement. L'ampleur exacte de la déformation latérale est reflétée par le coefficient de Poisson, qui peut être calculé comme suit [45]:

$$\nu = \frac{(3B-2G)}{[2(3B+G)]} \quad (4.11)$$

Chapitre IV. Résultats et interprétations

Dans notre recherche, la valeur obtenue du coefficient de Poisson pour l'alliage Ti-15Nb est de 0.34, ce qui correspond bien à la valeur théorique de 0.36 [41]. La figure 16 montre l'évolution du coefficient de Poisson en fonction de la concentration en Si avec les méthodes VCA, SQS et CPA. Nos résultats vont de 0.37 à 0.47 avec la méthode VCA, et ces coefficients augmentent avec la concentration en Si, ce qui prouve que ce sont les forces centrales qui génèrent les forces de liaison dans ces alliages.

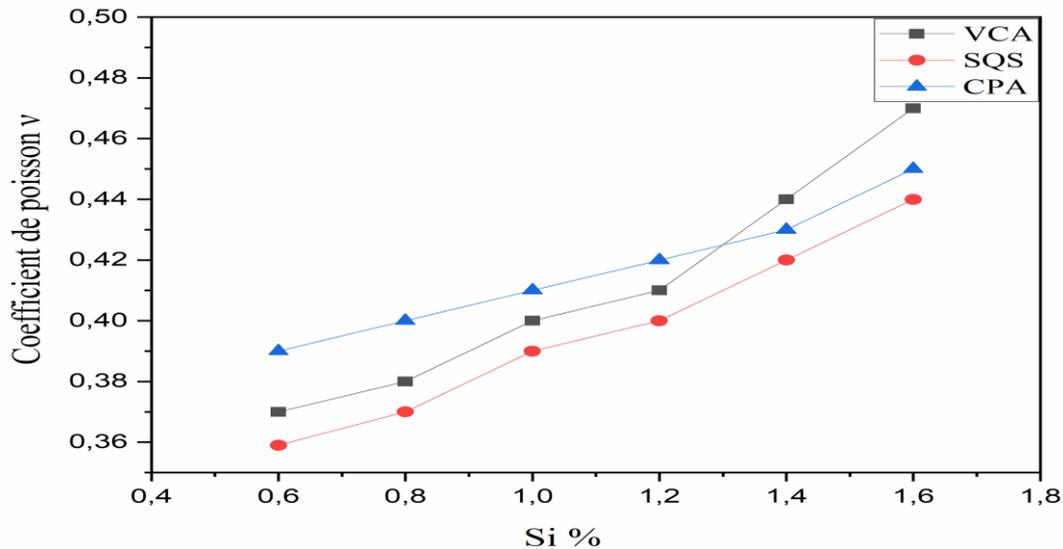


Figure 16 : Le coefficient de Poisson (ν) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA

L'anisotropie élastique A_U des cristaux est un paramètre crucial dans la recherche sur les matériaux. A partir des constantes élastiques, nous avons déterminé le facteur d'anisotropie car il existe une forte corrélation entre ce facteur et le potentiel des matériaux à développer des microfissures [46]. Nous avons testé nos résultats en utilisant l'un des indicateurs les plus pertinents, à savoir l'anisotropie élastique universelle, même si plusieurs indices de détermination de l'anisotropie élastique des matériaux ont été fournis (A_U). L'anisotropie élastique est présente pour les valeurs de l' A_U s'il y a une variation par rapport à zéro.

Le changement d'anisotropie élastique des alliages Ti-15Nb-xSi en fonction de la concentration en Si est illustré à la figure 17. L'anisotropie élastique des alliages Ti-15Nb-xSi avec VCA commence à 0.69 et augmente avec la concentration en Si jusqu'à une valeur particulièrement élevée de 18.36, comme dans ce graphique. Par conséquent, même avec de

faibles ajouts de Si, les alliages Ti-15Nb-xSi sont anisotropes, et l'augmentation de la concentration en Si accroît considérablement l'anisotropie élastique de l'alliage Ti-15Nb-xSi.

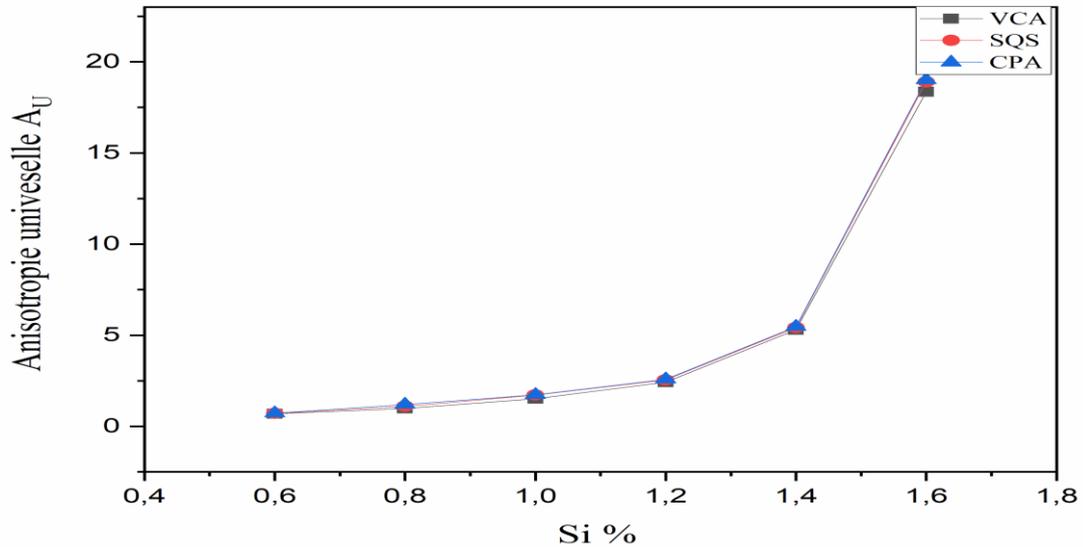


Figure 17 : Anisotropie élastique (AU) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA

La température de Debye (θ_D) combine les qualités élastiques et les paramètres thermodynamiques, notamment les phonons, la dilatation thermique, la conductivité thermique, la chaleur spécifique et l'enthalpie du réseau. Il s'agit de la température du mode de vibration normal maximal d'un cristal. Il est possible de déterminer la température de Debye (θ_D), qui a une relation fondamentalement significative avec un certain nombre de caractéristiques physiques d'un solide, notamment son point de fusion, sa chaleur spécifique et ses constantes élastiques [47]. En utilisant l'approche de la vitesse moyenne du son, on peut calculer cette température à partir des B et G obtenus.

$$\theta_D = \frac{h}{k} \left[\frac{3n}{4\pi} \left(\frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{1/3} v_m \quad (4.12)$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, ρ est la densité, M est le poids moléculaire, et n est le nombre d'atomes dans la cellule unitaire, ainsi que h et k qui sont les constantes de Planck et de Boltzmann, sont tous présents. Les résultats obtenus sur la température élastique de Debye sont présentés en fonction de la teneur en Si dans la figure 18 avec les méthodes VCA, SQS et CPA.

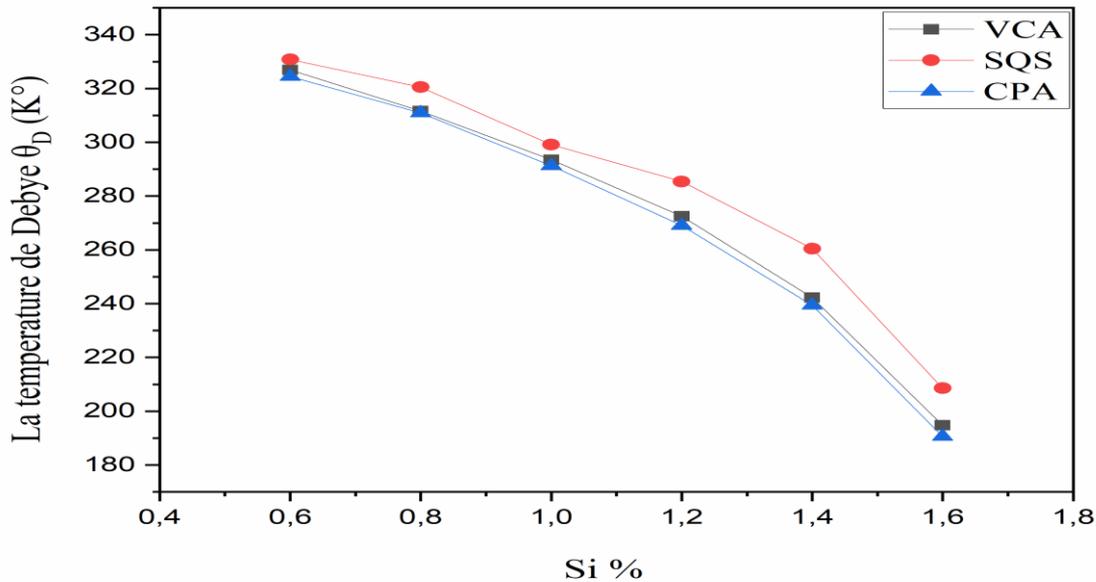


Figure 18 : La température de Debye (θ_D) des alliages β -Ti-15Nb-xSi avec les méthodes VCA, SQS et CPA

Ce graphique montre comment la température de Debye diminue lorsque la concentration en Si augmente. Comme il n'existe pas de calculs antérieurs pour les différents paramètres, nos résultats pour le module de compressibilité B , le module de cisaillement G , le module de Young, le coefficient de Poisson ν , l'anisotropie A_U et la température de Debye θ_D pour les alliages Ti-15Nb-xSi sont tous prédictifs.

3.5 Les propriétés thermodynamiques

La détermination des caractéristiques thermodynamiques permet d'anticiper le comportement des matériaux nouveaux et existants (phases et microstructures, stabilité chimique et thermique, stabilité et comportement mécaniques, etc.). D'autre part, elle fournit des informations cruciales pour améliorer les procédures de fabrication de ces mêmes matériaux et évaluer leur comportement potentiel à l'avenir.

3.5.1 Les phonons

L'énergie ou l'aspect ondulatoire de l'énergie peut être utilisé pour caractériser la vibration atomique. Lorsque la matière est chauffée, les atomes commencent à vibrer avec une amplitude et une fréquence particulières et acquièrent de l'énergie. Ces vibrations engendrent une onde élastique communément appelée phonon. Ce dernier a un impact majeur sur les propriétés thermiques et les comportements dynamiques, deux domaines d'étude cruciaux

Chapitre IV. Résultats et interprétations

dans la science des matériaux. Il est essentiel d'effectuer des calculs phononiques en se fondant sur les principes fondamentaux. Pour calculer les phonons aux niveaux harmoniques et quasi-harmonique, nous avons utilisé le progiciel PHONOPY [48] en adoptant une supercellule $3 \times 3 \times 3$ avec une amplitude de déplacement atomique de 0.02 Bohr. La théorie des perturbations de la fonctionnelle de la densité (DFPT) [49] est utilisée avec une méthode de réponse linéaire pour estimer les propriétés des phonons. La matrice dynamique, également appelé l'approximation harmonique, détermine l'équation du mouvement d'un tel vecteur d'onde q dans l'espace réciproque [50] :

$$D_{ij}(\mu\nu, q) = \frac{1}{\sqrt{m_\mu m_\nu}} N_0^{-1} \sum_{MN} \Phi_{ij}(M_\mu, N_\nu) e^{iq \cdot [R(N_\nu) - R(M_\mu)]} \quad (4.13)$$

Où :

m : est la masse,

N_0 : le nombre d'atomes,

R : le vecteur position,

(M, N) : indice des points du réseau,

(μ, ν) : l'indice de l'atome dans la cellule unitaire,

$\Phi_{ij}(M, N)$: les matrices de constantes de force peuvent être déduites à partir de l'analyse des déplacements finis :

$$\Phi_{ij}(M_\mu, N_\nu) = \frac{\partial^2 V}{\partial U_i(M_\mu) \partial U_j(N_\nu)} \simeq - \frac{F_i(M_\mu)}{U_j(N_\nu)} \quad (4.14)$$

Où $U_j(N_\nu)$ déplacement de l'atome N_ν et $F_i(M_\mu)$ force sur l'atome M_μ .

La figure 19 (a, b et c) montre le spectre de phonons calculé des composés β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-xSi en phase cubique le long des directions principales de haute symétrie de la première zone de Brillouin, ainsi que leur densité d'états à l'équilibre.

Le spectre des phonons de nos composés comporte six (6) modes normaux de vibration, dont trois (3) branches acoustiques et trois (3) branches optiques, à condition que leurs cellules primitives contiennent deux atomes. Le phonon acoustique a une basse fréquence et se déplace dans la cellule unitaire presque en phase. Il existe deux modes acoustiques transversaux (TA) et un mode acoustique longitudinal (LA) avec une vitesse de phase du phonon considérable.

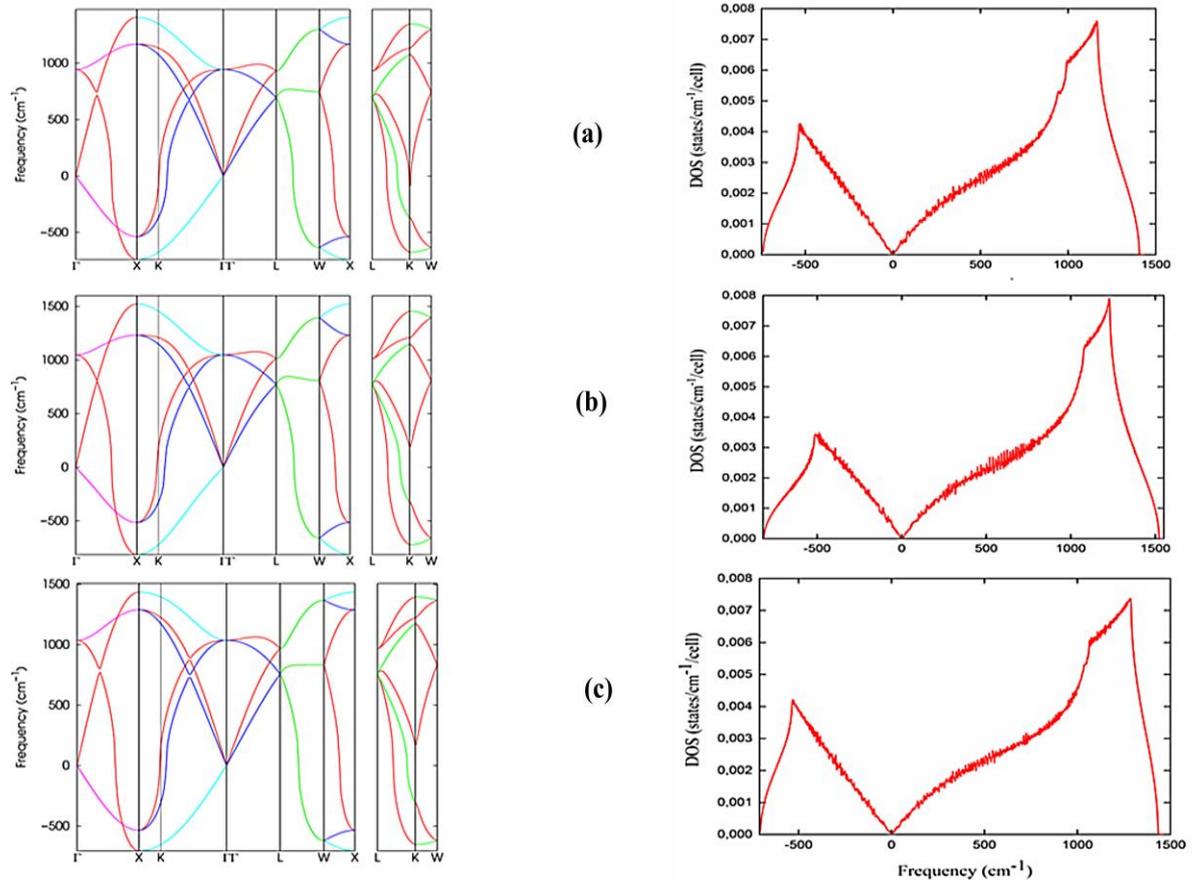


Figure 19 : Résultats de la dispersion des phonons et DOS des phonons pour a) β -Ti, b) β -Ti-15Nb et c) β -Ti-15Nb-xSi.

Par conséquent, il est crucial d'avoir une vitesse de groupe de phonons élevée et un long temps de relaxation des phonons, car les phonons acoustiques ont une influence significative sur la propriété de conductivité thermique. Le phonon optique semble avoir une fréquence plus élevée que le phonon acoustique, et les directions de vibration d'un atome sont opposées à celles de l'atome voisin.

En conséquence, il possède une vitesse de bande de phonons inférieure et un spectre d'énergie plus étendu par rapport aux modes de phonons acoustiques. Il interagit principalement avec les photons. Le moment dipolaire est engendré par les vibrations qui se produisent en dehors du plan. Les phonons optiques sont responsables des caractéristiques actives en infrarouge (IR) et en Raman de la structure. D'après la figure 19 (a, b et c), nous pouvons voir que pour les trois courbes il y a des modes imaginaires (fréquences négatives) au point Γ , ce qui indique des modes instables et pour le β -Ti pur qui a une forme similaire à ceux trouvés dans les travaux précédents [38, 39]. Ce mode de vibration instable au point Γ gouverne la nature

de la transition de phase. Nous pouvons également observer que les valeurs des fréquences optiques au point Γ sont d'environ 900 cm^{-1} pour le $\beta\text{-Ti}$, 1100 cm^{-1} pour le $\beta\text{-Ti-15Nb}$ et 1090 cm^{-1} pour le $\beta\text{-Ti-15Nb-xSi}$. Ainsi, aucune duplication n'est observée à ce point entre le mode optique longitudinal (LO) et le mode optique transversal (TO) pour nos composés. Les valeurs maximales de fréquence pour tous les matériaux se situent au point X avec une valeur d'environ 1400 cm^{-1} pour le $\beta\text{-Ti}$, 1500 cm^{-1} pour le $\beta\text{-Ti-15Nb}$ et 1400 cm^{-1} pour le $\beta\text{-Ti-15Nb-xSi}$.

En termes de densité d'état (DOS), toutes les courbes obtenues peuvent être divisées en deux zones distinctes : basse fréquence (inférieure à 0 cm^{-1}) et haute fréquence (supérieure à 0 cm^{-1}). La première zone provient des modes de phonons acoustiques et qui a une fréquence maximale de -500 cm^{-1} , tandis que la seconde région est causée par les modes de phonons optiques et qui a une fréquence maximale de 1250 cm^{-1} . Les calculs des phonons nous ont permis de constater que nos résultats concordent avec d'autres résultats théoriques et expérimentaux précédemment obtenus [38, 39].

3.5.2 Les propriétés thermiques

Les propriétés thermodynamiques d'un matériau sont directement liées aux phonons en raison des vibrations du réseau. L'étude de ces caractéristiques nous aide à comprendre leur comportement unique lorsqu'ils sont exposés à des changements de température. L'évolution de la capacité calorifique, de l'énergie vibratoire, de l'énergie libre vibratoire et de l'entropie du $\beta\text{-Ti}$, du $\beta\text{-Ti-15Nb}$ et du $\beta\text{-Ti-15Nb-xSi}$ est présentée et étudiée en fonction de la température. L'expression suivante peut être utilisée pour estimer la température en fonction de l'énergie :

$$E(T) = E_{tot} + E_{zp} + \int \frac{\hbar\omega}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} F(\omega) d\omega \quad (4.14)$$

La capacité calorifique (C_v) est la quantité d'énergie nécessaire pour augmenter la température d'une unité de masse d'une substance d'un degré. Elle fournit une perspective importante sur ses caractéristiques vibratoires. Sa formule est la suivante:

$$C_v(t) = k \int \frac{\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1\right]^2} F(\omega) d\omega \quad (4.15)$$

L'expression suivante peut être utilisée pour calculer l'énergie libre vibratoire de Helmholtz:

$$\Delta F_{vib} = 3nNk_B T \int_0^{\omega_{max}} \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} g(\omega) d\omega \quad (4.16)$$

Chapitre IV. Résultats et interprétations

L'entropie (S) est le résultat de la relation suivante et peut être utilisée pour évaluer le niveau de désordre microscopique d'un système:

$$S = 3nNk_B \int_0^{\omega_{max}} \left[\frac{\hbar\omega}{2k_B T} \coth - \ln \left\{ 2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2k_B T} \right\} \right] g(\omega) d\omega \quad (4.17)$$

N: est le nombre total de cellules unitaires,

N: est le nombre d'atomes par cellule unitaire,

ω_{max} : est la fréquence la plus élevée des phonons,

k_B : est la constante de Boltzmann,

ω : est la fréquence des phonons

g : est la densité des états phononiques.

Le terme "capacité thermique" désigne l'énergie requise pour augmenter la température d'un échantillon de 1 K dans le système d'unités SI (kelvin) [51].

La capacité thermique d'un matériau est influencée par la masse, la nature des liaisons et la composition de chaque composant, ainsi que par leurs proportions relatives dans l'échantillon. La capacité thermique est un aspect extrêmement important du contenu. Pour un solide, la C_V est la dérivée de l'énergie interne U par rapport à la température à volume constant. Elle est exprimée par l'unité (J/K/Nmol) dans le système international d'unités SI.

La figure 20 montre la progression de la capacité thermique (C_V) et de l'entropie (S) en fonction de la température. Il ressort de ce graphe que la C_V augmente à mesure que la température augmente pour tous les composés. Deux comportements distincts sont discernés dans le C_V en relation avec la température : à température basse, le C_V augmente de manière significative avec l'augmentation de la température. En revanche, lorsque les températures sont élevées, le C_V augmente régulièrement et s'approche de la limite de Dulong-Petit [52].

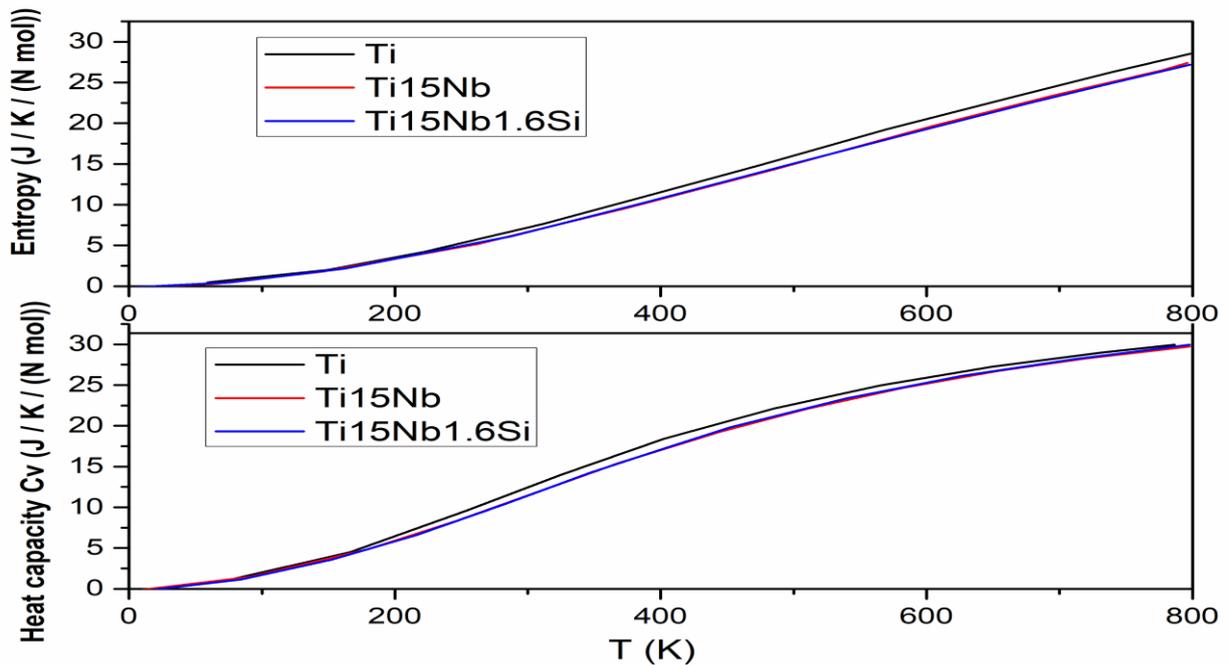


Figure 20 : Entropie et capacité calorifique des alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-1.6Si

En raison de l'indépendance du C_v par rapport à la température et à la masse atomique M à haute température, ainsi que de son comportement constant à ces températures dans tous les matériaux, ces résultats suggèrent que les modes de phonon sont activés par l'énergie thermique à des températures élevées. En termes d'entropie, la figure 20 nous montre que S augmente avec la température pour les trois composants.

De plus, la figure 21 met en évidence la corrélation entre l'énergie vibratoire et l'énergie libre vibratoire et la température. On constate que lorsque la température augmente, l'énergie vibratoire augmente de façon constante. L'énergie libre vibratoire, en revanche, diminue lorsque la température augmente.

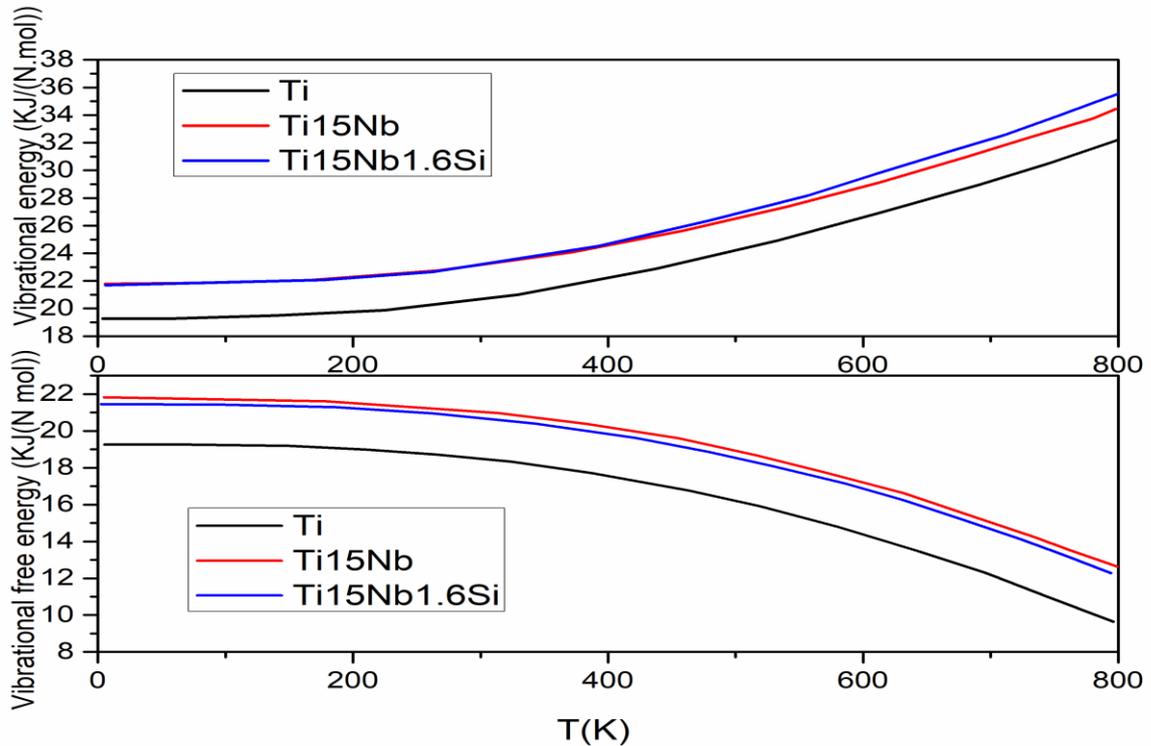


Figure 21 : Énergie vibratoire et énergie libre vibratoire pour les alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-1.6Si

3.6 La biocompatibilité

Les études les plus récentes portent sur la création de nouveaux alliages à base de titane, compatibles avec le corps, et ne comprenant que des éléments non toxiques. En particulier, les alliages de titane β -métastables suscitent un vif intérêt dans le domaine des applications biomédicales. Les qualités d'un biomatériau doivent être adaptées à sa fonction. Selon qu'il s'agit d'un vaisseau ou d'une articulation artificielle, les propriétés requises sont différentes.

Toutes les caractéristiques structurelles d'un matériau sont adaptées aux systèmes biologiques pour assurer la biocompatibilité structurelle. Les propriétés mécaniques et la forme d'un élément de construction, par exemple, de la structure du matériau aux systèmes biologiques.

Le choix d'un matériau pour une application donnée est directement influencé par ses qualités mécaniques. La dureté, la résistance à la traction et le module d'Young sont quelques-unes des caractéristiques cruciales. En outre, le module d'élasticité étant l'une des principales propriétés

des alliages de titane β en tant que substituts osseux humains, les chercheurs ont réalisé un grand nombre d'études de calcul théorique sur le module d'élasticité des alliages de titane au cours des 20 dernières années.

En s'appuyant sur plusieurs sources expérimentales et théoriques, nous avons examiné la concentration de Nb qui valide la stabilité de la molécule étudiée dans la phase β . Il est bien connu que de nombreuses phases, telles que α' , β , α'' et ω , peuvent coexister dans les alliages Ti-Nb en fonction de la teneur en Nb [53]. Le Nb est un élément stabilisateur β ; ainsi, la phase β devient prédominante dans le système polycristallin à des compositions de Nb supérieures à 15 % [8] [54].

4 La modélisation numérique d'un implant dentaire

Le marché mondial des implants dentaires offre une multitude de modèles différents d'implants. Bien que ces modèles soient distincts, ils présentent une grande similitude en ce qui concerne leur forme, les matériaux employés, ainsi que leurs revêtements de surface. Cependant, il a été démontré que de légères variations ou des ajustements en apparence mineurs des caractéristiques d'un implant peuvent avoir un impact notable sur son comportement clinique, que ce soit à court ou à long terme [55]. L'évaluation d'un implant en ce qui concerne son contrôle de qualité et ses performances nécessite en fin de compte une étude clinique prospective. Cependant, il convient de noter que cette approche demeure complexe, exigeante et chronophage. En pratique, elle est principalement mise en œuvre pour les nouveaux implants ou lorsque des modifications significatives sont apportées à un implant déjà existant.

Lorsqu'on travaille sur la conception d'un nouvel implant, notamment en créant une nouvelle géométrie ou en modifiant une géométrie existante, il peut être bénéfique de disposer d'un outil de test préclinique pour anticiper le comportement et les performances de la prothèse, avant de s'engager dans une étude clinique, qui reste toutefois indispensable. La modélisation numérique offre cette possibilité.

4.1 Simulations numérique par ABAQUS

Dans cette partie nous avons utilisé le logiciel de calcul numérique pour une modélisation 3D d'un implant dentaire. La modélisation par éléments finis se révèle ainsi être une ressource particulièrement attrayante pour de telles analyses, à condition que des modèles numériques précis et ajustés soient élaborés, que ce soit en utilisant des mesures directes (ce qui nécessite de multiples examens scanner pour un patient) ou en utilisant des informations

provenant de sources documentaires. Afin de créer des modèles numériques qui reproduisent avec la plus grande précision possible les phénomènes réels, il est essentiel de disposer d'une compréhension approfondie de paramètres tels que l'anatomie, les conditions de charge, les propriétés des matériaux, et ainsi de suite.

Cette section se concentre sur l'analyse du comportement mécanique d'une restauration dentaire exposée à des charges dynamiques. L'objectif de cette étude est d'effectuer une analyse tridimensionnelle numérique de la répartition des contraintes équivalentes dans l'os en fonction d'un implant dentaire, compte tenu des éléments suivants: la superstructure, les implants et l'os mandibulaire. L'objectif principal de ce travail est donc d'analyser et d'optimiser l'intensité des contraintes équivalentes induites dans la portion d'os située entre les implants.

4.2 Modélisation de la géométrie

On commence par la modélisation de l'implant et son pilier avec un rayon de 2 mm, la hauteur de la tête du pilier est 3.5 mm et la hauteur totale de l'implant est 15.5 mm. La figure 22 illustre les diverses phases du processus de conception de l'implant.

L'étape suivante est de créer la superstructure qui servira de fissure dentaire. La conception de cette superstructure est démontrée dans la figure 23.

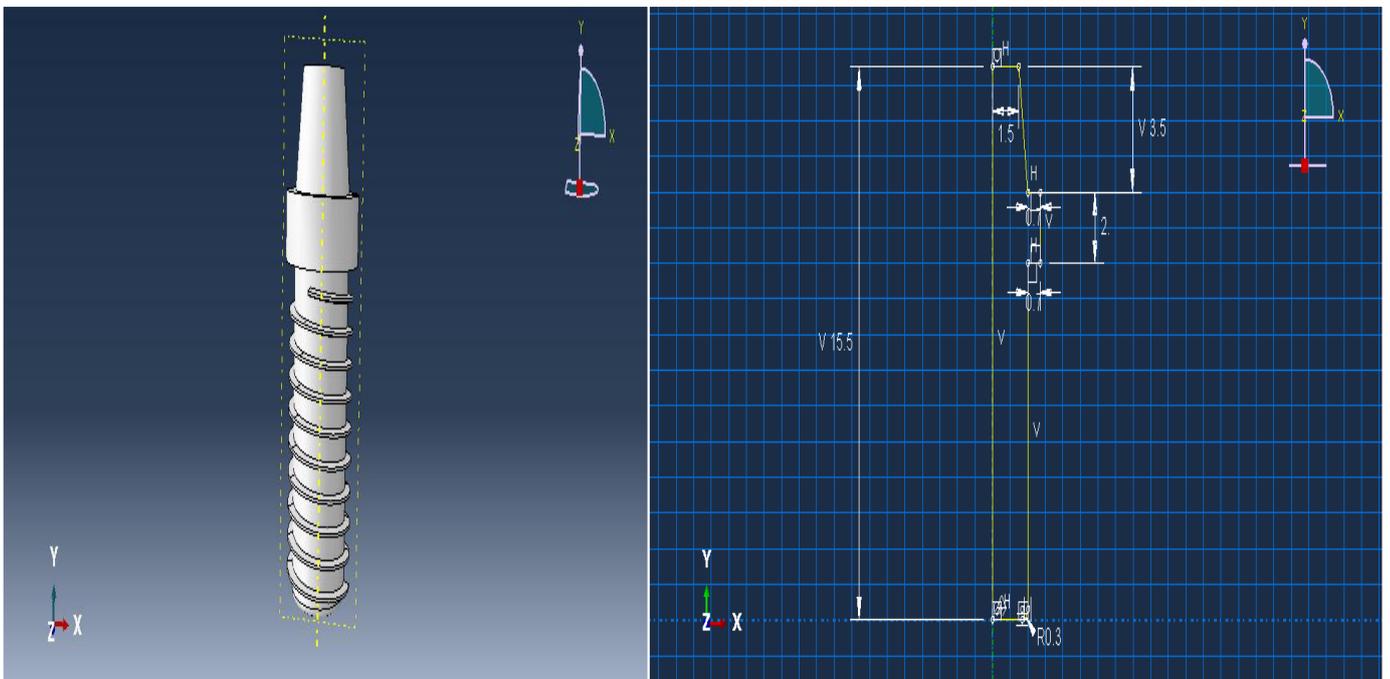


Figure 22 : Conception de l'implant

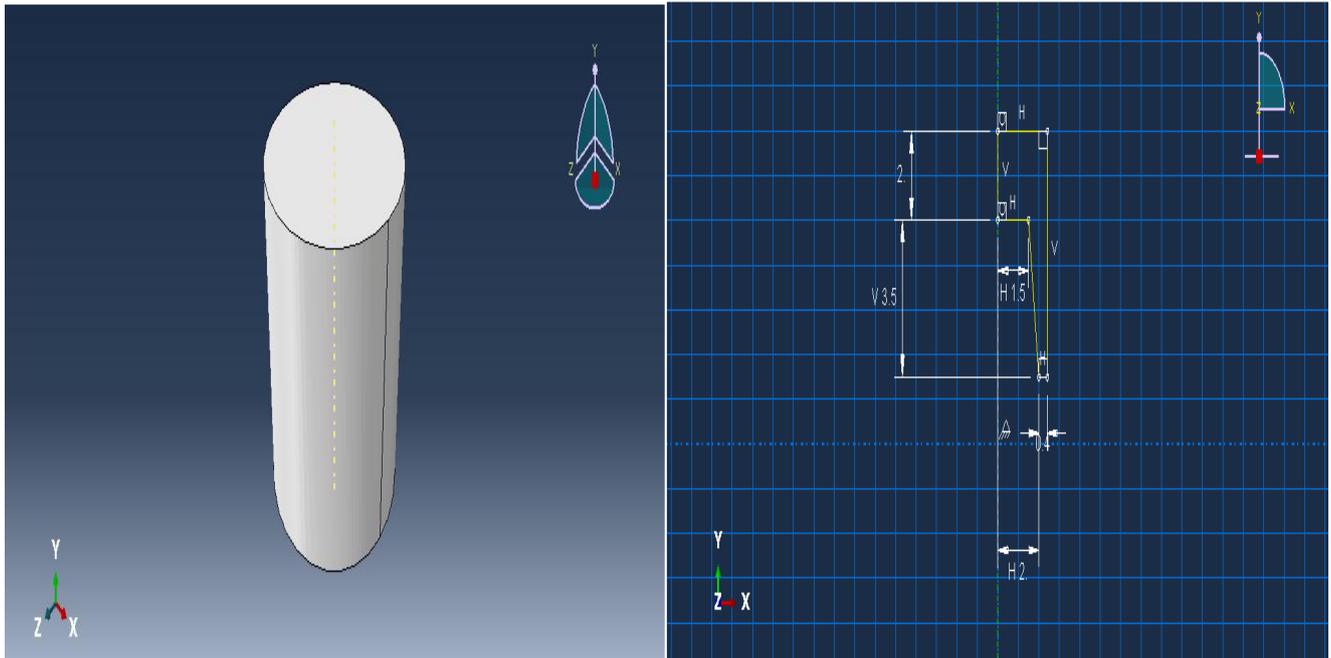


Figure 23 : Conception de la superstructure

L'étape dernière est de créer l'os de la mandibule qui est l'os de la mâchoire dans lequel l'implant va finir. On va définir d'abord les 12 points dans le plan xy. Sa conception est présentée sur la figure 24.

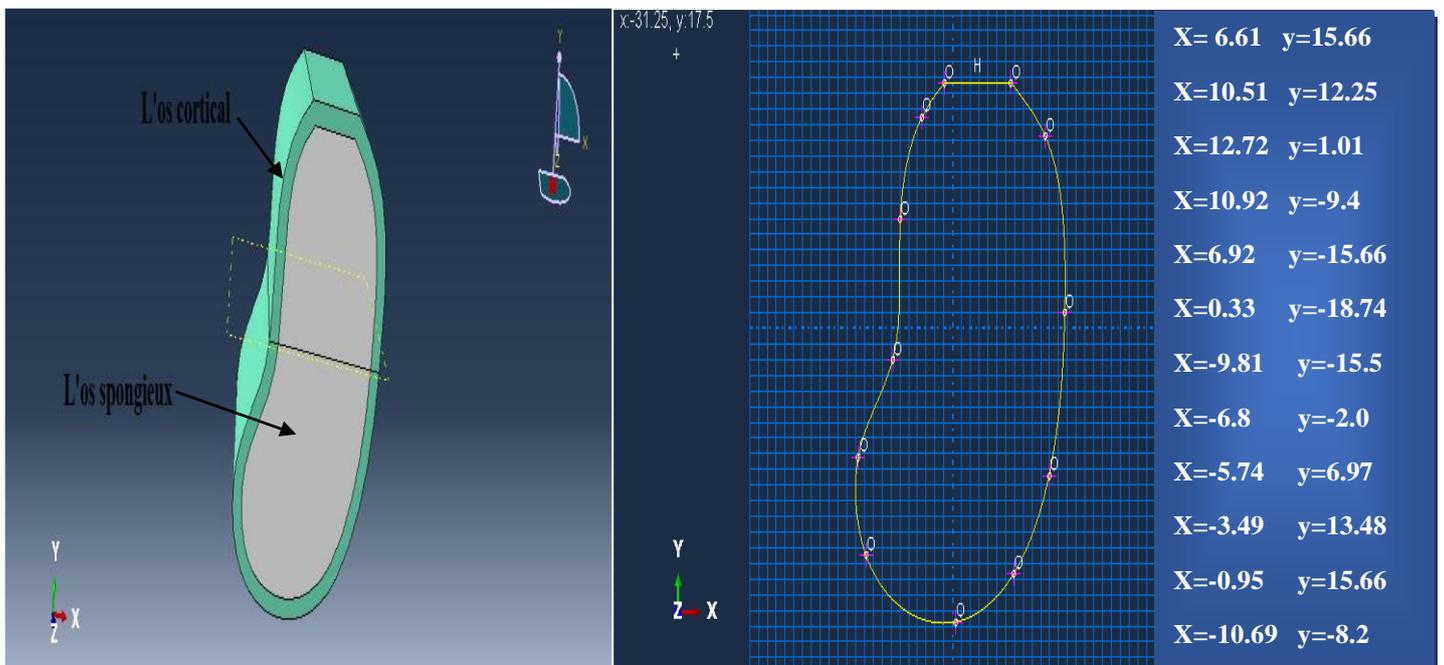


Figure 24 : conception de l'os mandibulaire

Chapitre IV. Résultats et interprétations

On a considéré que les divers matériaux étaient parfaitement élastiques, en utilisant les valeurs des modules d'Young et des coefficients de Poisson répertoriés dans le tableau 4.

Biomatériaux	Module de Young (GPa)	Coefficient de poisson
Os cortical	13	0.3
Os spongieux	1.37	0.3
Superstructure (en céramique)	68.9	0.28
Ti	102	0.35
Ti-6Al-4V	116	0.28
Ti-15Nb	105.18	0.34
Ti-15Nb-1.6Si	15.11	0.47

Tableau 4 : Les paramètres élastiques des biomatériaux utilisés [56, 57]

4.3 Assemblage du modèle

Nous avons assemblé les trois modèles de sorte que le pilier de l'implant repose sur la surface plane de la mandibule comme il est montré dans la figure 25.

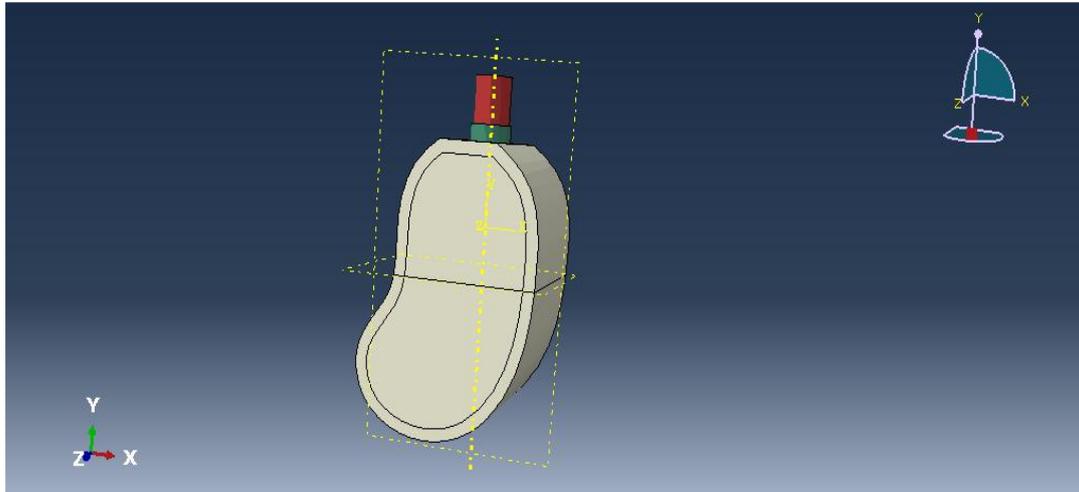


Figure 25 : Assemblage du modèle

4.4 Conditions aux limites et chargement

Des conditions aux limites ont été mises en place pour empêcher tout déplacement en translation dans le modèle. La partie inférieure de l'os est correctement fixée (encastrée) et par conséquent nous devons appliquer une force de 200 Newtons au point de référence.

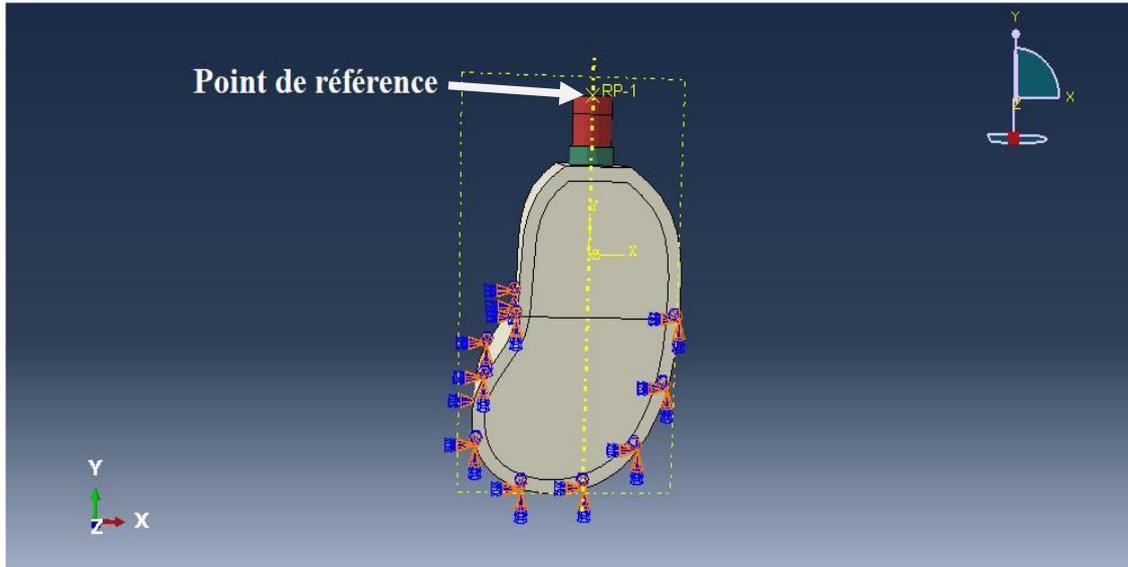


Figure 26 : Les conditions aux limites

4.5 Le maillage

Pour le maillage, nous avons utiliser des éléments tétraèdres à pointe linéaire et 4 nœuds pour toutes les pièces, car ils sont les éléments les mieux pour mailler une géométrie complexe.

La forme de nos structures géométriques est simplifiée comme le montre la figure 27.

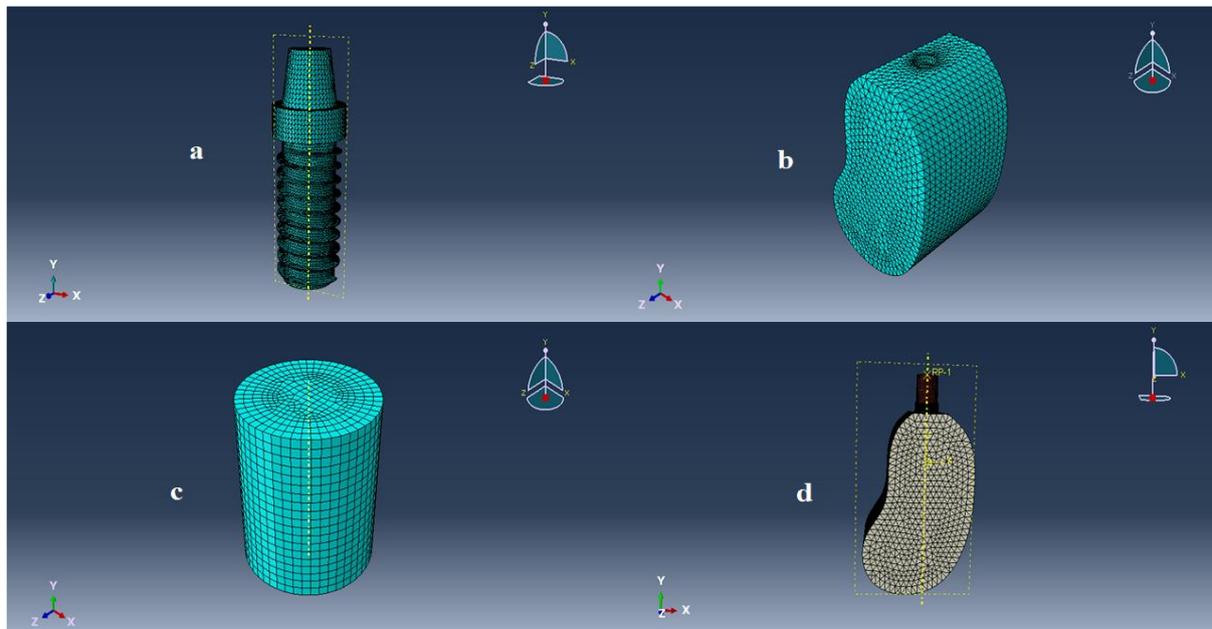


Figure 27 : Le maillage de modèle : a) Implant, b) Mandibule, c) superstructure, d) assemblage

4.6 Visualisation et analyse des résultats

4.6.1 Les contraintes de Von Mises

-Pour l'implant en Titane

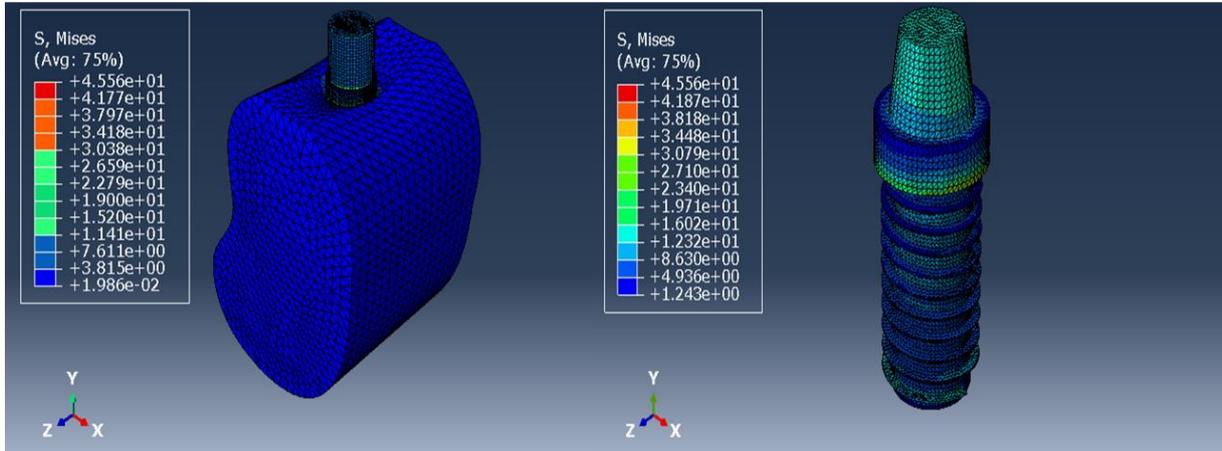


Figure 28 : Les contraintes de Von Mises du modèle en Titane

-Pour l'implant en Ti-6Al-4V

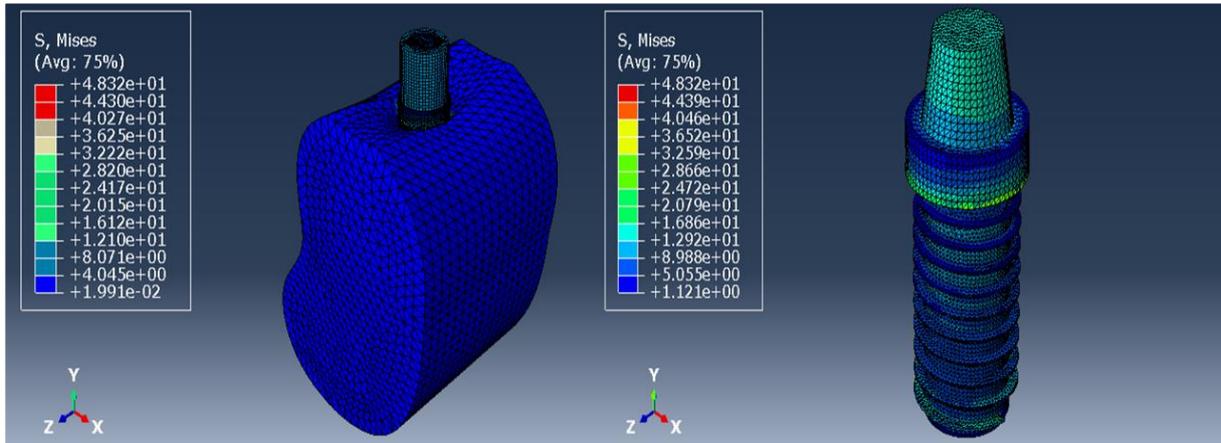


Figure 29 : Les contraintes de Von Mises du modèle en Ti-6Al-4V

-Pour l'implant en Ti-15Nb

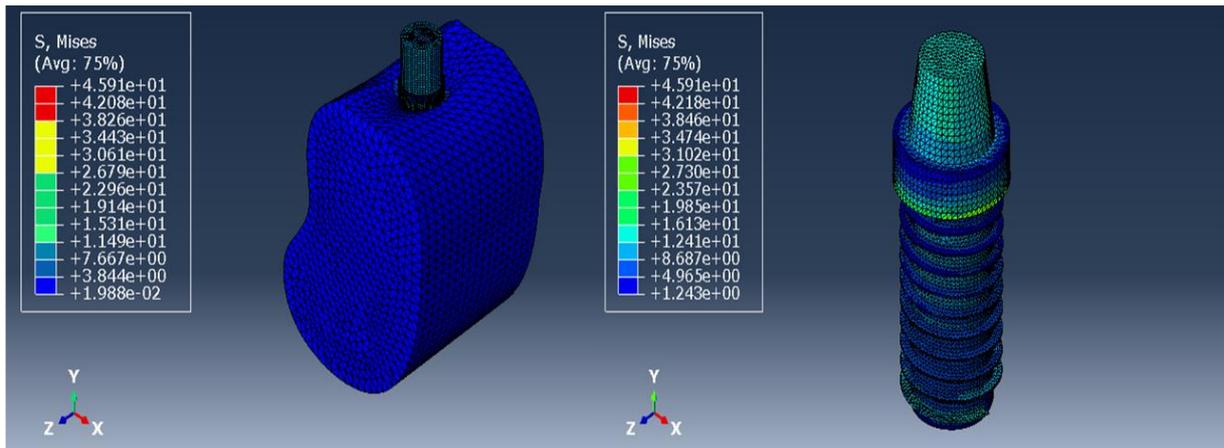


Figure 30 : Les contraintes de Von Mises du modèle en Ti-15Nb

-Pour l'implant en Ti-15Nb-1.6Si

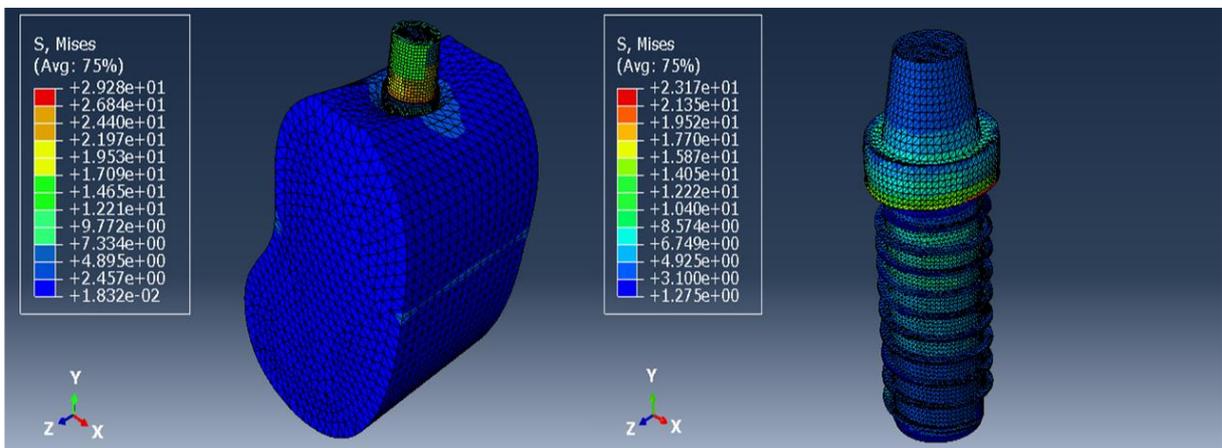


Figure 31 : Les contraintes de Von Mises du modèle en Ti-15Nb-1.6Si

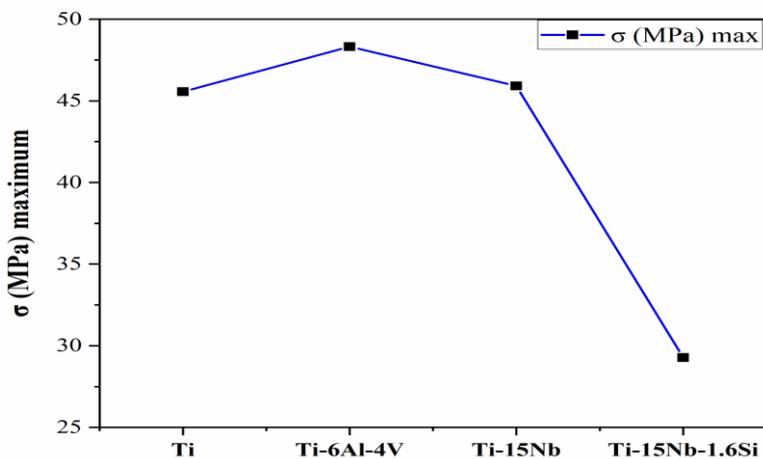


Figure 32 : Les contraintes de Von Mises maximales des matériaux

4.6.2 Le déplacement “U” et la pression “P”

-Pour l'implant en Titane

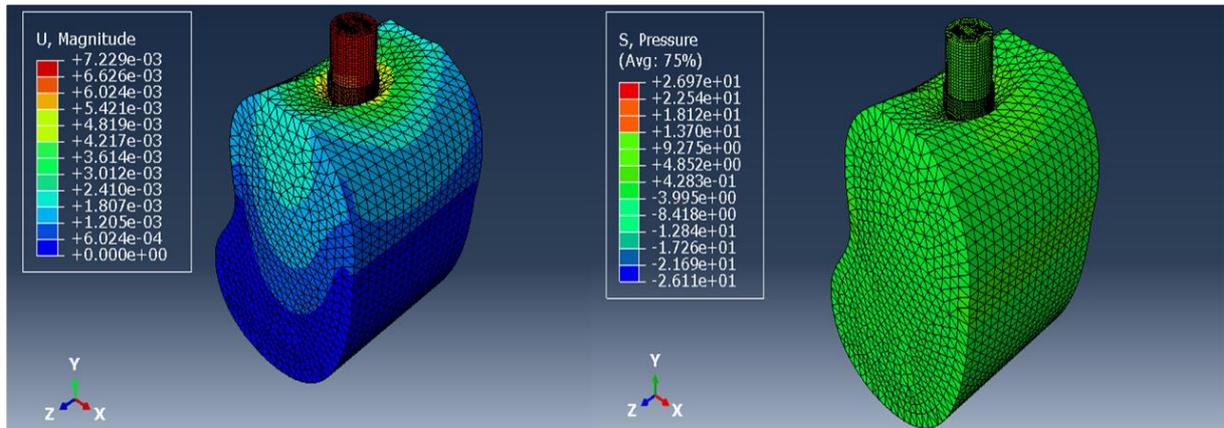


Figure 33 : Déplacement et pression de modèle en Titane

-Pour l'implant en Ti-6Al-4V

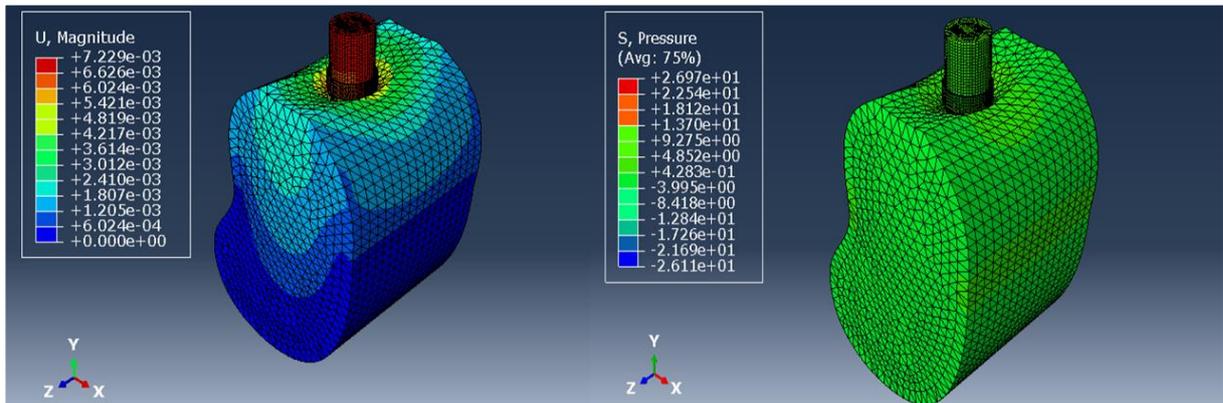


Figure 34 : Déplacement et pression de modèle en Ti-6Al-4V

-Pour l'implant en Ti-15Nb

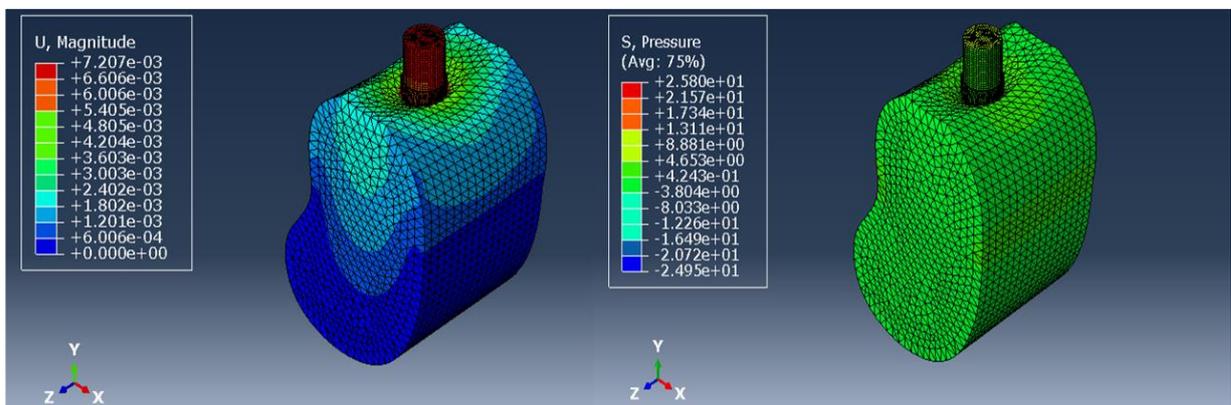


Figure 35 : Déplacement et pression de modèle en Ti-15Nb

-Pour l'implant en Ti-15Nb-1.6Si

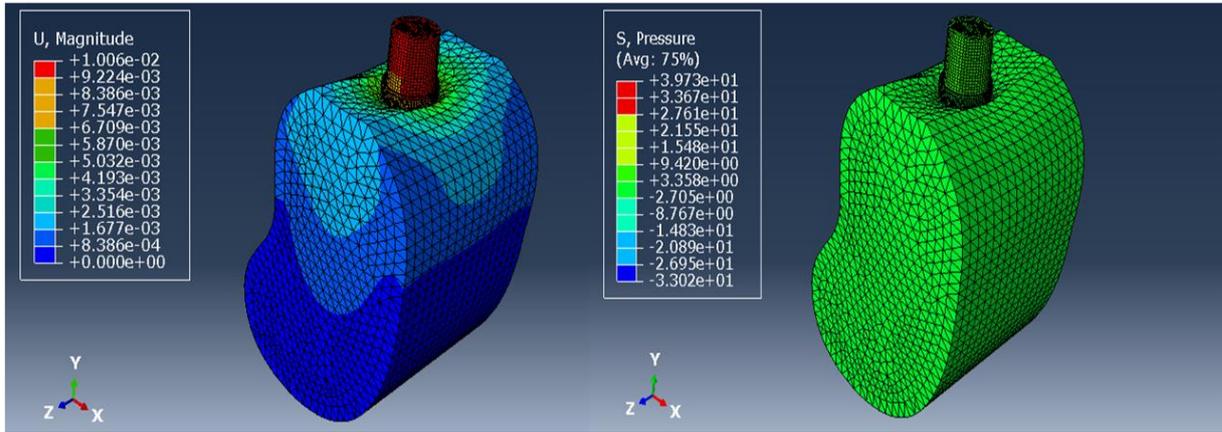


Figure 36 : Déplacement et pression de modèle en Ti-15Nb-1.6Si

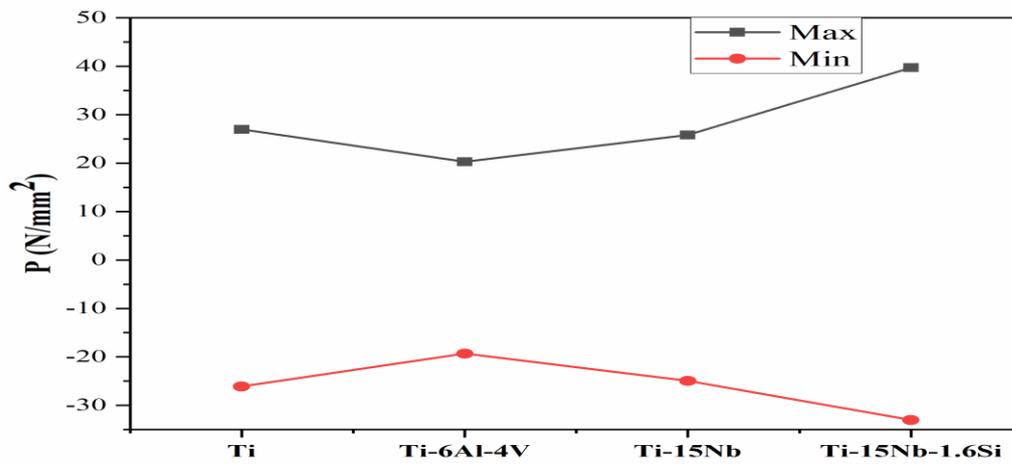


Figure 37 : Les valeurs maximales et minimales de la pression pour différents matériaux

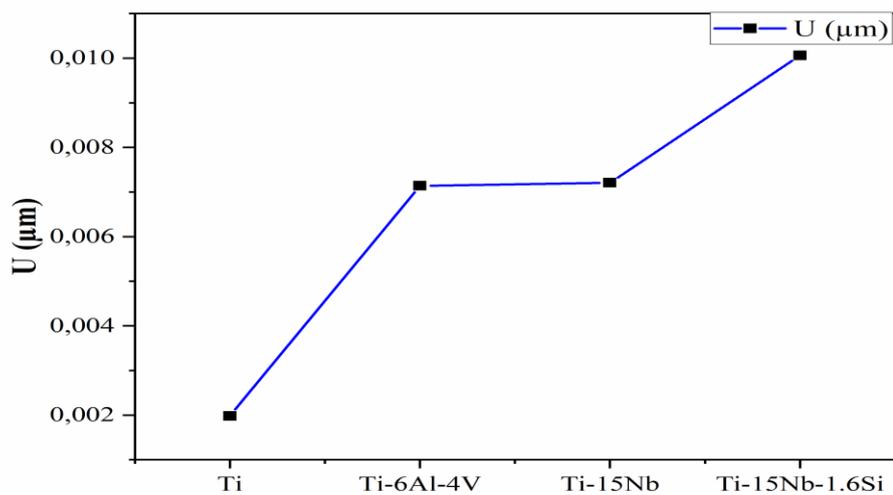


Figure 38 : Comparaison entre les déplacements

Chapitre IV. Résultats et interprétations

Le tableau 5 présente les pressions, les déplacements nodaux et les valeurs maximales et minimales des contraintes de Von Mises correspondantes pour chaque matériau dans le modèle construit.

Les matériaux		Ti	Ti-6Al-4V	Ti-15Nb	Ti-15Nb-1.6Si
σ (MPa)	Max	45.56	48.32	45.91	29.28
	Min	1.986×10^{-2}	1.99×10^{-2}	1.988×10^{-2}	1.832×10^{-2}
U (μm)		7.229×10^{-3}	7.14×10^{-3}	7.207×10^{-3}	1.006×10^{-2}
P (N/mm^2)	Max	26.97	20.27	25.80	39.73
	Min	-26.11	-19.33	-24.95	-33.02

Tableau 5 : Les valeurs maximales et minimales des contraintes de Von Mises, les déplacements et la pression des matériaux

Les résultats de ce tableau montre que :

- La contrainte maximale enregistrée pour le titane (45,56 MPa) reste bien en dessous de sa limite élastique (485 MPa) et qui est très loin de sa résistance à la rupture (550 MPa).
- La contrainte maximale observée pour le Ti-6Al-4V s'élève à 48,32 MPa, restant inférieure de la limite élastique du Ti6Al4V (896 MPa) et nettement en dessous de sa résistance à la rupture (1000 MPa).
- Dans le cas de Ti-15Nb la contrainte maximale obtenue est 45.91, qui est très proche de celle en Ti et inférieure à celle de Ti-6Al-4V
- Il est à noter que la contrainte maximale observée pour le Ti-15Nb-1.6Si est inférieure à celle des implants en titane et Ti-6Al-4V, s'établissant à une valeur de 29,28 MPa.

5 Conclusion

Pour résoudre le défi posé par notre étude, nous avons choisi une approche méthodologique composée de deux segments distincts. Dans la première partie, afin d'améliorer notre compréhension fondamentale de l'effet des éléments de traces métalliques sur le β -titane, nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques et mécaniques des alliages ternaires Ti-15Nb-xSi en utilisant la DFT. En général, les résultats obtenus pour tous les alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-xSi concordent bien avec les recherches antérieures. L'ajout de faibles concentrations de l'élément Si (0.6 à 1.6) aux alliages Ti-15Nb

Chapitre IV. Résultats et interprétations

réduit les constantes élastiques de l'alliage et plus précisément le module de Young. Nous avons trouvé ce module pour l'alliage Ti-15Nb-1.6Si $E=15.11$ GPa qui est proche de celui de l'os cortical humain (10-30 GPa). Par conséquent, nous pouvons conclure que les alliages Ti-15Nb-xSi ont de bonnes propriétés mécaniques et un faible module d'élasticité de ce point de vue. Nous croyons que les conclusions de cette investigation revêtiront une grande importance pour les domaines biomédicaux, en particulier pour les prothèses dentaires. Ce qui concerne la deuxième partie, afin de vérifier les résultats issues de la DFT et DFPT on a développé un modèle en 3D d'un implant dentaire à l'aide de la méthode des éléments finis implémenté dans le logiciel ABAQUS. On a déterminé les valeurs maximales et minimales de Von Mises ainsi que les pressions et les déplacements.

6 Bibliographie

- [1] Y. Chong, M. Poschmann, R. Zhang, S. Zhao, M. S. Hooshmand, E. Rothchild et A. M. Minor, «Mechanistic basis of oxygen sensitivity in titanium,» *Science advances*, vol. 6 (43), p. eabc4060, 2020.
- [2] C. E. Hu, Z. Y. Zeng, L. Zhang, X. R. Chen, L. C. Cai et S. Alfè, «Theoretical investigation of the high pressure structure, lattice dynamics, phase transition, and thermal equation of state of titanium metal,» *Journal of Applied Physics*, vol. 107 (9), 2010.
- [3] X. Liu, P. K. Chu et C. Ding, «Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications,» *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 47, pp. 49-121, 2004.
- [4] N. C. Wilson, K. McGregor, M. A. Gibson et S. P. Russo, «The effect of dopant incorporation on the elastic properties of Ti metal,» *Science and Engineering*, vol. 23 (1), p. 015005, 2014.
- [5] C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev et M. A. Meyers, «Biomedical applications of titanium and its alloys,» *Jom*, vol. 60, pp. 46-49, 2008.
- [6] Y. Guo, K. Georgarakis, Y. Yokoyama et A. R. Yavari, «On the mechanical properties of TiNb based alloys,» *Journal of alloys and compounds*, vol. 571, pp. 25-30, 2013.
- [7] K. Miura, N. Yamada, S. Hanada, T. K. Jung et E. Itoi, «The bone tissue compatibility of a new Ti–Nb–Sn alloy with a low Young's modulus,» *Acta biomaterialia*, vol. 7 (5), pp. 2320-2326, 2011.
- [8] M. Niinomi, «Mechanical properties of biomedical titanium alloys,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 243, pp. 231-236, 1998.
- [9] H. Ikkehata, N. Nagasako, T. Furuta, A. Fukumoto, K. Miwa et T. Saito, «First-principles calculations for development of low elastic modulus Ti alloys,» *Physical Review B*, vol. 70 (17), p. 174113, 2004.
- [10] M. Long et H. J. Rack, «Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective,» *Biomaterials*, vol. 19 (18), pp. 1621-1639, 1998.
- [11] H. M. Silva, S. G. Schneider et C. M. Neto, «Study of nontoxic aluminum and vanadium-free titanium alloys for biomedical applications,» *Materials Science and Engineering: C*, vol. 24 (5), pp. 679-682, 2004.
- [12] S. J. Li, R. Yang, S. Li, Y. L. Hao, Y. Y. Cui, M. Niinomi et Z. X. Guo, «Wear characteristics of Ti–Nb–Ta–Zr and Ti–6Al–4V alloys for biomedical applications,» *Wear*, vol. 257, pp. 869-876, 2004.
- [13] C. Zhao, X. Zhang et P. Cao, «Mechanical and electrochemical characterization of Ti–12Mo–5Zr alloy for biomedical application,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509

- (32), pp. 8235-8238, 2011.
- [14] J. Song, L. Wang, L. Zhang, K. Wu, W. Wu et Z. Gao, «Structures and Properties of β -Titanium Alloys Doped with Trace Transition Metals: A Density Functional Theory Study,» *Russian Journal of Physical Chemistry A*, vol. 94, pp. 2055-2063, 2020.
- [15] Y. L. Zhou, M. Niinomi et T. Akahori, «Effects of Ta content on Young's modulus and tensile properties of binary Ti–Ta alloys for biomedical applications,» *Materials Science and Engineering: A*, vol. 371, pp. 283-290, 2004.
- [16] X. Tang, T. Ahmed et H. J. Rack, «Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys,» *Journal of Materials Science*, vol. 35, pp. 1805-1811, 2000.
- [17] Q. Meng, S. Guo, Q. Liu, L. Hu et X. Zhao, «A β -type TiNbZr alloy with low modulus and high strength for biomedical applications,» *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 24 (2), pp. 157-162, 2014.
- [18] M. Calin, A. Helth, J. J. G. Moreno, M. Bönisch, V. Brackmann, L. Giebeler et J. Eckert, «Elastic softening of β -type Ti–Nb alloys by indium (In) additions,» *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, vol. 39, pp. 162-174, 2014.
- [19] P. Li, X. Ma, D. Wang et H. Zhang, «Microstructural and mechanical properties of β -type Ti–Nb–Sn biomedical alloys with low elastic modulus,» *Metals*, vol. 9 (6), p. 712, 2019.
- [20] Y. Al-Zain, H. Y. Kim, H. Hosoda, T. H. Nam et S. Miyazaki, «Shape memory properties of Ti–Nb–Mo biomedical alloys,» *Acta Materialia*, vol. 58 (12), pp. 4212-4223, 2010.
- [21] Q. Li, G. Ma, J. Li, M. Niinomi, M. Nakai, Y. Koizumi et D. Pan, «Development of low-Young's modulus Ti–Nb-based alloys with Cr addition,» *Journal of Materials Science*, vol. 54 (11), pp. 8675-8683, 2019.
- [22] H. S. Kim, W. Y. Kim et S. H. Lim, «Microstructure and elastic modulus of Ti–Nb–Si ternary alloys for biomedical applications,» *Scripta materialia*, vol. 54 (5), pp. 887-891, 2006.
- [23] N. Argaman et G. Makov, «Density functional theory,» *An introduction. American Journal of Physics*, vol. 68 (1), pp. 69-79, 2000.
- [24] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni et R. M. Wentzcovitch, «QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,» *Journal of physics: Condensed matter*, 21(39), vol. 21 (39), p. 395502, 2009.
- [25] J. P. Perdew, K. Burk et M. Ernzerhof, «Generalized gradient approximation made simple,» *Physical review letters*, vol. 77 (18), p. 3865, 1996.
- [26] H. J. Monkhorst et J. D. Pack, «Special points for Brillouin-zone integrations,» *Physical*

- review B*, vol. 13 (12), p. 5188, 1976.
- [27] B. Winkler, C. Pickard et V. Milman, «Applicability of a quantum mechanical virtual crystal approximation to study Al/Si-disorder,» *Chemical Physics Letters*, vol. 362, pp. 266-270, 2002.
- [28] A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira et J. E. Bernad, «Special quasirandom structures,» *Physical review letters*, vol. 65 (3), p. 353, 1990.
- [29] L. Vitos, *Computational quantum mechanics for materials engineers: the EMTO method and applications*, Springer Science & Business Media, 2007.
- [30] F. D. Murnaghan, «The compressibility of media under extreme pressures,» *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 30 (9), pp. 244-247, 1944.
- [31] Y. X. Yuan, «A modified BFGS algorithm for unconstrained optimization,» *IMA Journal of Numerical Analysis*, vol. 11 (3), pp. 325-332, 1991.
- [32] S. Z. Zhang, H. Cui, M. M. Li, L. Vitos, R. Yang et Q. M. Hu, «First-principles study of phase stability and elastic properties of binary Ti-xTM (TM= V, Cr, Nb, Mo) and ternary Ti-15TM-yAl alloys,» *Materials & design*, vol. 110, pp. 80-89, 2016.
- [33] B. W. Levinger, «Lattice parameter of beta titanium at room temperature,» *JOM*, vol. 5 (2), pp. 195-195, 1953.
- [34] C. Marker, S. L. Shang, J. C. Zhao et Z. K. Liu, «Effects of alloying elements on the elastic properties of bcc Ti-X alloys from first-principles calculations,» *Computational Materials Science*, vol. 142, pp. 215-226, 2018.
- [35] J. J. Gilman, *Electronic basis of the strength of materials*, Cambridge University Press, 2003.
- [36] P. S. Nnamchi, «First principles studies on structural, elastic and electronic properties of new TiMoNbZr alloys for biomedical applications,» *Materials & Design*, vol. 108, pp. 60-67, 2016.
- [37] D. H. Chung et W. R. Buessem, «The Voigt-Reuss-Hill Approximation and Elastic Moduli of Polycrystalline MgO, CaF₂, β -ZnS, ZnSe, and CdTe,» *Journal of Applied Physics*, vol. 38 (6), pp. 2535-2540, 1967.
- [38] R. G. Hennig, T. J. Lenosky, D. R. Trinkle, S. P. Rudin et J. W. Wilkins, «Classical potential describes martensitic phase transformations between the α , β , and ω titanium phases,» *Physical Review B*, vol. 78 (5), p. 054121, 2008.
- [39] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H. R. Schober et G. Vogl, «Phonon dispersion of the bcc phase of group-IV metals. I. bcc titanium,» *Physical Review B*, vol. 43(13), p. 10933, 1991.
- [40] H. Ledbetter, H. Ogi, S. Kai, S. Kim et M. Hirao, «Elastic constants of body-centered-cubic titanium monocrystals,» *Journal of applied physics*, vol. 95 (9), pp. 4642-4644,

2004.

- [41] J. J. Gutiérrez Moreno, D. G. Papageorgiou, G. A. Evangelakis et C. E. Lekka, «An ab initio study of the structural and mechanical alterations of Ti-Nb alloys,» *Journal of Applied Physics*, vol. 124 (24), 2018.
- [42] S. L. Shang, A. Saengdeejing, Z. G. Mei, D. E. Kim, H. Zhang, S. Ganeshan et Z. K. Liu, «First-principles calculations of pure elements: Equations of state and elastic stiffness constants,» *Computational Materials Science*, vol. 48 (4), pp. 813-826, 2010.
- [43] W. Zhou, R. Sahara et K. Tsuchiya, «First-principles study of the phase stability and elastic properties of Ti-X alloys (X= Mo, Nb, Al, Sn, Zr, Fe, Co, and O),» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 727, pp. 579-595, 2017.
- [44] S. F. Pugh, «London, Edinburgh Dublin Philos,» *Maj. J. Sci*, vol. 45, p. 823, 1954.
- [45] D. Hong, W. Zeng, Z. Xin, F. S. Liu, B. Tang et Q. J. Liu, «First-principles calculations of structural, mechanical and electronic properties of TiNi-X (X= C, Si, Ge, Sn, Pb) alloys,» *International Journal of Modern Physics B*, vol. 33 (16), p. 1950167, 2019.
- [46] S. I. Ranganathan et M. Ostoja-Starzewski, «Universal elastic anisotropy index,» *Physical review letters*, vol. 101 (5), p. 055504, 2008.
- [47] H. Wang, Y. Zhan et M. Pang, «The structure, elastic, electronic properties and Debye temperature of M₂AlC (M= Nb and Ta) under pressure from first-principles,» *Computational materials science*, vol. 54, pp. 16-22, 2012.
- [48] A. Togo et I. Tanaka, *Scr. Mater.*, vol. 108, p. 5, 2015.
- [49] S. Baroni, S. De Gironcoli, A. Dal Corso et P. Giannozzi, «Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory,» *Reviews of modern Physics*, vol. 73 (2), p. 515, 2001.
- [50] J. M. Ziman, *Electrons and phonons*, Oxford University. Press, 1962.
- [51] Z. A. A. R. Almaghbash, O. Arbouche, A. Cherifi, W. Bahloul et B. Djellouli, «Theoretical Predictions on the Effective Piezoelectric Coefficients of Wurtzite LaN Compound from DFT and DFPT Calculations,» *Journal of Electronic Materials*, vol. 51 (6), pp. 3162-3172, 2022.
- [52] E. I. Andritsos, E. Zarkadoula, A. E. Phillips, M. T. Dove, C. J. Walker, V. V. Brazhkin et K. Trachenko, «The heat capacity of matter beyond the Dulong–Petit value,» *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25 (23), p. 235401, 2013.
- [53] D. L. Moffat et D. C. Larbalestier, «The competition between martensite and omega in quenched Ti-Nb alloys,» *Metallurgical Transactions A*, vol. 19, pp. 1677-1686, 1988.
- [54] T. Ozaki, H. Matsumoto, S. Watanabe et S. Hanada, «Beta Ti alloys with low Young's modulus,» *Materials transactions*, vol. 45 (8), pp. 2776-2779, 2004.

- [55] A. MERDJI et B. SERIER, «Étude du comportement mécanique des implants dentaires,» 2015.
- [56] R. Hunter, F. Alister, J. Möller et J. P. Alister, «Develop mono-block tooth implants using automate design and FEM analysis,» *Archives of Materials Science and Engineering*, vol. 28 (5), pp. 261-268, 2007.
- [57] O. Kayabaşı, E. Yüzbasıoğlu et F. Erzincanlı, «Static, dynamic and fatigue behaviors of dental implant using finite element method,» *Advances in engineering software*, vol. 37 (10), pp. 649-658, 2006.

*Conclusion Générale et
perspectives*

Conclusion Générale

Ces trente dernières années, la recherche sur les biomatériaux a connu une évolution remarquable, en devenant l'un des domaines de recherche les plus dynamiques, englobant une collaboration étroite entre plusieurs disciplines scientifiques telles que l'ingénierie, la biologie, la chimie, la pharmacologie et la médecine.

Les alliages de titane béta métastable suscitent un intérêt croissant, principalement en raison de leurs caractéristiques superélastiques et de leur capacité à conserver une mémoire de forme. Ces propriétés distinctives, combinées à la possibilité de les fabriquer exclusivement à partir d'éléments biocompatibles, en font des choix de premier plan pour substituer les matériaux actuellement employés dans le domaine biomédical, tels que les stents, les agrafes et les arcs orthodontiques. Les matériaux traditionnellement employés dans la conception d'implants et de prothèses incluent le titane pur et l'alliage Ti-6Al-4V. Ils ont été sélectionnés en raison de leurs caractéristiques de résistance mécanique, de résistance à la corrosion et de biocompatibilité. Cependant, de nouveaux alliages composés uniquement d'éléments bio-inertes tels que le titane, le niobium, le zirconium et le tantale, et caractérisés par un module d'élasticité réduit, ont été développés et font l'objet d'études approfondies. L'objectif fondamental de cette recherche consiste à mettre en évidence l'intérêt des alliages de titane à faible module d'élasticité pour les applications médicales, notamment les implants et les prothèses.

Les matériaux choisis pour cette étude sont le β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-xSi. L'alliage β -Ti a une structure cubique centrée (bcc) qui appartient au groupe d'espace $Im\bar{3}m$. La cellule unitaire du β -Ti contient deux atomes positionnés à (0, 0, 0) et (0.5, 0.5, 0.5) avec un paramètre de maille de $a = b = c = 3.23 \text{ \AA}$. Le but est de comparer leur module élastique (module de Young) avec l'alliage de référence Ti-6Al-4V et avec l'os cortical humain.

Nous avons réalisé une analyse approfondie en utilisant des calculs de premier principe basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ainsi que la théorie de la perturbation de la fonctionnelle de la densité (DFPT) afin d'examiner les propriétés structurales, électroniques, mécaniques et thermodynamiques des alliages β -Ti, β -Ti-15Nb et β -Ti-15Nb-xSi. La distribution aléatoire des atomes de Nb dans l'alliage a été décrite en utilisant à la fois l'approximation du cristal virtuel (VCA), la structure quasirandinaire spéciale (SQS) et les techniques d'approximation du potentiel cohérent (CPA), en combinaison avec les méthodes de pseudopotentiel à ondes planes et d'orbitale exacte de muffin-tin (EMTO) de premier principe.

Conclusion générale

Nous intégrons cette découverte dans les approximations de densité de gradient généralisée (GGA) de Quantum Espresso en utilisant la technique du pseudo-potentiel.

Pour commencer, nous avons initié le processus en calculant les propriétés structurales (optimisation de la maille, module de compressibilité (B) et le volume) des divers composés considérés. Les résultats que nous avons obtenus pour la géométrie optimisée, notamment les valeurs des paramètres de réseau et les positions atomiques, concordent très favorablement avec les données expérimentales et théoriques relevées dans la littérature. En outre, nous avons estimé la structure des bandes et la densité d'état pour les calculs électroniques (DOS). Nos résultats démontrent que tous les composés sont métalliques, stables et répondent aux exigences de stabilité.

Ensuite, nous avons calculé les propriétés élastiques et mécaniques. Nous avons déterminé les constantes élastiques C_{ij} ainsi que le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson et le coefficient d'anisotropie. Le module d'Young du Ti-15Nb-0,6Si et du Ti-15Nb-1,6Si est respectivement de 86.5 GPa et de 15.11 GPa par l'approximation VCA, qui est proche du module d'Young de l'os cortical humain (10-30GPa). Tous les paramètres calculés des alliages diminuent avec l'augmentation de la concentration en Si, à l'exception du coefficient de Poisson, de l'anisotropie et du rapport B/G. En outre, tous les matériaux étudiés ont montré une nature ductile, et les valeurs du module d'Young sont nécessaires pour d'autres applications.

Parallèlement, nous avons calculer propriétés thermodynamiques et les phonons. Les excitations de la partie vibratoire de l'approximation Debye quasi-harmonique ont été appliquées à l'énergie libre à 0 K calculée par des calculs ab initio. L'influence de températures allant jusqu'à 800 K sur la stabilité de la phase a été étudiée. Ces résultats peuvent être utilisés pour aider les concepteurs à créer des alliages alternatifs à faible module pour les applications biomédicales.

Finalement, Nous avons fait usage d'une plateforme de simulation d'ingénierie de haute qualité, qui est "ABAQUS", qui repose sur la méthode des éléments finis (FEM). Étant donné les bénéfices et la crédibilité inhérents aux analyses biomécaniques, nous avons examiné les multiples objectifs en élaborant un modèle numérique d'implant dentaire. Une attention particulière a été accordée à l'aspect du maillage, à la modélisation, au comportement des divers matériaux, à la gestion des contacts et, en fin de compte, aux conditions limites.

Conclusion générale

En résumé, cette étude ouvre la voie à de futures perspectives, étant donné que certains aspects demeurent encore inexplorés. Par conséquent, nous envisageons de poursuivre notre recherche sur ces matériaux en calculant d'autres propriétés tels que la biocompatibilité, la biofonctionnalité et la biodégradabilité. Pour une autre perspective c'est l'apprentissage automatique pour la physique à N-corps en utilisant des méthodes de l'intelligence artificielle et du machine Learning pour la prédiction de nouveaux matériaux implants réels biocompatible.