PSL UNIVERSITÉ PARIS

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à École Nationale Supérieure de Chimie de Paris

Conception et développement d'une nouvelle famille d'alliages de titane à haute résistance mécanique et biocompatibilité optimisée pour l'implantologie dentaire.

Soutenue par

Régis POULAIN

Le 17 novembre 2020

École doctorale n°388

Chimie Physique et Chimie analytique de Paris Centre

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Emmanuel CLOUET Expert Senior, CEA Paris-Saclay	*Président du jury*
Florence PETTINARI-STURMEL Professeur des Universités, Université Paul Sabatier Toulouse III	*Rapportrice*
Baptiste GAULT Group leader, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH	*Rapporteur*
Raphaëlle GUILLOU Ingénieur de recherche, CEA Paris-Saclay	*Examinatrice*
Jean-Philippe COUZINIÉ Maître de conférences, IUT Créteil-Vitry UPEC	*Examinateur*
Frédéric PRIMA Professeur des Universités, IRCP-Chimie ParisTech	*Directeur de thèse*
Stéphanie DELANNOY Ingénieur de recherche, Biotech Dental/IRCP-Chimie ParisTech	*Co-encadrante de thèse*

Chimie Paris ParisTech | PSL

Remerciements

Comme toutes les bonnes choses ont une fin, il est temps que je conclue ce manuscrit par un grand merci à toutes les personnes qui m'ont aidé, accompagné et soutenu intellectuellement, moralement, techniquement (et parfois les 3 !).

J'aimerais tout d'abord remercier tous les membres du jury : Florence Pettinari-Sturmel et Baptiste Gault pour avoir rapporté ma thèse, Raphaëlle Guillou et Jean-Philippe Couzinié pour avoir examiner ce travail et enfin Emmanuel Clouet pour avoir été examinateur et président du jury. Merci pour votre bienveillance et la profondeur de la discussion que nous avons eue.

J'aimerais ensuite adresser un grand merci à mon directeur de thèse, Frédéric Prima qui m'a entraîné dans cette aventure dingue d'élaborer des alliages biomédicaux de A à Z en trois ans et demi ! Je dois dire que j'ai adoré partager avec toi cette vision particulière de la recherche et que tu m'as transmis cette passion qui t'habite. Merci pour ta confiance et ton enthousiasme à chaque nouvelle idée (même les plus folles).

Un grand merci également à mon encadrante, Stéphanie Delannoy, qui a toujours été là pour m'aider, discuter, me pousser plus loin, et qui, malgré la difficulté de la tâche, a réussi à m'apprendre quelque chose dont j'étais dénué il y a trois ans : la rigueur. Encore merci à vous deux pour m'avoir soutenu et fait grandir.

Je souhaite également remercier mon encadrante industrielle, Catherine Priou, ainsi que le directeur scientifique de Biotech Dental, Pascal Breysse, pour leur implication et leur confiance sans réserve du début à la fin de cette étude. Le processus d'industrialisation en cours de ces travaux n'aurait jamais pu se faire sans vous et donne une saveur toute particulière à ces années de recherche. Je profite de ce paragraphe pour remercier un autre acteur industriel : Yvon Millet pour son expertise sur le titane, les discussions que nous avons eues ainsi que les nombreux alliages fournis et élaborés par Paul Garrett.

Ce travail a également nécessité de nombreuses collaborations, notamment par l'intermédiaire de l'ANR « TiTol » dont les collaborateurs m'ont tous apporté leur aide et leur savoir-faire : un très grand merci à Emmanuel Clouet pour son aide

précieuse sur le papier et pour les nombreuses conversations enrichissantes sur le sujet, à Jean-Philippe Couzinié, Ivan Guillot et Julie Bourgon pour l'apprentissage du MET et toutes les discussions qui en ont découlé, à Jean-Luc Béchade pour les échanges sur la diffraction ainsi qu'à Raphaëlle Guillou et Dominique Thiaudière pour leur accueil au synchrotron Soleil et leur aide pour le traitement des données. Merci beaucoup à toute cette équipe pour votre bonne humeur et pour m'avoir apporté vos connaissances.

Un grand merci également à Baptiste Gault de m'avoir accueilli chaleureusement au MPIE à Düsseldorf pendant 6 semaines qui m'ont totalement ouvert l'esprit, notamment grâce aux conversations que nous avons eues. Merci à Yanhong Chang, Stoichko Antonov, Christian Broß, Katja Angenendt, Monika Nellessen, Andreas Sturm et Uwe Tezins pour votre aide au FIB, à l'APT et au MEB. J'aimerais également remercier Frédéric de Geuser pour ses manips express en SAXS qui nous ont bien aidées également ainsi que Marie-Noëlle Rager et Baptiste Rigaud qui on bien voulu me suivre lorsque j'ai proposé de faire de la RMN du solide sur ces alliages.

L'environnement de travail et particulièrement les relations humaines m'ont beaucoup apportées durant ces trois ans, je dois donc beaucoup à tous les membres de l'équipe de Métallurgie Structurale : Philippe qui m'a partagé son amour de la microscopie et de l'enseignement, Fan pour son aide constante et sa gentillesse, Laurence pour son attention et sa bienveillance sans borne, Denis et Marianne pour les échanges sur la cristallographie et les quasi-cristaux, Richard pour sa bonne humeur permanente et ses problèmes de pommes. Merci beaucoup à Sylvie pour ton aide précieuse sur tous les aspects administratifs et pour ta tolérance vis-à-vis des délais.

J'ai également partagé mes bureaux avec des thésards incroyables : Chloé, mon binôme de thèse, Romain, avec qui j'ai pu toucher des sommets, Odeline dite « popoche », Benoit l'homme de fer, Bingnan et Alexander. Un énorme bisou à Maxime et Yolaine, vous avez illuminé toutes les années qu'on a passé ensemble, c'est avec vous que j'ai fait les meilleures bêtises « koeur koeur » ! Pour finir, Lola, qui m'a aidée en Allemagne comme en France, avec qui j'ai discuté sciences, politique, écologie, féminisme... J'ai hâte de papoter de nouveau quand on retravaillera ensemble.

J'aimerais enfin remercier mes parents et mon frère qui m'ont soutenu dans les montagnes russes émotionnelles que j'ai pu traverser, ma famille, qui était présente le jour de ma soutenance, ma belle-famille qui m'a également beaucoup supporté et mes amis qui ont été là tout le long. Je terminerai par Ludy, qui a été mon rayon de lumière quotidien et indéfectible pendant trois ans : merci pour tout.

Table des matières

I Enjeux de l'implantologie dentaire **1**
I.1 Interactions entre impant et milieu biologique 2
I.1.1 Structure d'un dispositif implantaire 2
I.1.2 Réussite implantaire et biocompatibilité 4
I.1.3 Mise en charge des implants, tenue mécanique et ostéointégration 6
I.1.4 Dégradation à long terme d'un implant 8
I.2 Alliages utilisés dans l'industrie dentaire 10
I.2.1 Matériaux actuellement les plus utilisés sur le marché 10
I.2.2 Limites des dispositifs actuels 12

II Quelques éléments de bibliographie **17**
II.1 Généralités sur le titane et ses alliages 18
II.1.1 Le titane pur 18
II.1.2 Les alliages de titane 20
II.2 Les mécanismes de déformation du titane pur 24
II.2.1 Rappels et définitions 24
II.2.2 Systèmes de glissement dans Ti pur polycristallin 26
II.2.3 Études expérimentales des systèmes de glissement du titane pur 29
II.3 Influence de l'oxygène sur le titane pur 30
II.3.1 Sites d'insertion dans le titane α 31
II.3.2 Limite(s) de solubilité de l'oxygène dans le titane α 33
II.3.3 Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques 34
II.3.4 Interactions de l'oxygène avec les dislocations et modifications des mécanismes de déformation 37

III Microstructure des alliages TiZrO **41**
III.1 Stratégie de conception 42
III.2 Élaboration et états de référence 46
III.2.1 Nuances étudiées 46
III.2.2 Procédés d'élaboration et gamme d'élaboration thermo-mécanique 49
III.2.3 État de référence utilisé pour l'ensemble de notre étude . . . 50

III.3 Caractéristiques microstructurales de l'état de référence 52
III.3.1 Caractéristiques communes aux alliages TiZrO 52
III.3.2 Influence du taux de déformation sur la taille de grain . . . 55
III.3.3 Influence des éléments d'alliage sur la microstructure 56
III.3.4 Une microstructure stable avec la teneur en oxygène ? 61
III.4 Mise en ordre dans les alliages TiZrO 64
III.4.1 Détermination de l'origine des épaulements en DRX 64
III.4.2 Étude de nano-précipités ordonnés en microscopie électronique à transmission 70
III.4.3 Étude de la nature chimique des amas et de ses fluctuations 77
III.4.4 Un mot sur la difficulté de détection des COO 85

IV Propriétés mécaniques des alliages TiZrO 91
IV.1 Comportement en traction de la famille d'alliages 92
IV.1.1 Évolution des propriétés mécaniques avec la teneur en oxygène 92
IV.1.2 Une première évaluation du rôle particulier du zirconium dans les alliages TiZrO 97
IV.2 Étude du réseau de dislocations 103
IV.2.1 Comparaison des réseaux de dislocations du Ti-4.5Zr-0.35O et du Ti-4.5Zr-0.6O en traction *in situ* 103
IV.2.2 Étude post-mortem des réseaux de dislocations des alliages Ti-4.5Zr-xO 110
IV.3 Sélection d'un alliage pour l'implantologie dentaire 114

V Optimisation microstructurale et perspectives 119
V.1 Conditions de formation et domaine de stabilité des clusters 120
V.1.1 Étude de la stabilité thermique des COO 120
V.1.2 Étude des conditions de formation des composés interstitiels 125
V.2 Optimisation thermo-mécanique de l'alliage industrialisé 128
V.2.1 Présentation de la restauration et des gammes de traitement thermo-mécaniques 128
V.2.2 Détermination de la gamme de traitement thermo-mécanique 129
V.2.3 Optimisation des propriétés mécaniques du Ti-4.5Zr-0.6O par traitements thermo-mécaniques 131
V.3 Les COO dans le binaire Ti-O 133

VI Conclusions et perspectives 137

A Préparations d'échantillons 143

B Méthodes d'analyse 147

C Observations microscopiques 153

D Traitements et suivis thermiques **157**
D.1 Four à bain de sels 157
D.2 Chauffage *in situ* au synchrotron 157

Introduction générale

De nos jours, l'industrie biomédicale fait face à une crise de confiance. En 2018, les « Implant Files » ont montré que l'impact sur la santé de nombreux dispositifs implantaires avait été négligé et que leur développement avait été encadré par des réglementations insuffisantes [1], le tout menant à une catastrophe sanitaire. Même si le domaine de l'implantologie dentaire n'a été que très peu mis en cause dans le scandale, les conséquences en termes de durcissement des réglementations et des contrôles risquent de ne pas l'épargner.

En particulier, la biocompatibilité de certains matériaux biomédicaux (comme le chrome-cobalt ou le Ti-6Al-4V, ou TA6V) est questionnée. Des doutes grandissants émergent quant à la toxicité de certains de leurs éléments d'alliage et produits de dégradation.

Le domaine de l'implantologie dentaire, plus particulièrement, repose actuellement sur l'utilisation de deux alliages de titane : le titane commercialement pur de grade 4 (TiG4) qui est parfaitement biocompatible, mais ne présente pas les propriétés requises pour composer les nouvelles générations d'implants (les mini-implants dentaires, par exemple) ; et le TA6V, qui possède des propriétés mécaniques bien supérieures au TiG4 mais dont les éléments d'alliage présentent des risques de toxicité à long terme.

C'est dans ce contexte que l'entreprise Biotech Dental, avec laquelle un laboratoire commun public/privé a été monté, a entrepris de financer le développement d'un nouveau matériau conçu spécialement pour l'implantologie dentaire et, ce faisant, est devenue partenaire de cette étude. Cette démarche a été réalisée de manière proactive, sans attendre que les organismes de contrôle ne fassent évoluer les législations régissant les compositions des matériaux implantables.

L'objectif de cette thèse est de concevoir un nouvel alliage à destination de l'implantologie dentaire qui présente à la fois le niveau de biocompatibilité du TiG4 et des propriétés mécaniques similaires ou supérieures à celle du TA6V.

Par ailleurs, un transfert technologique à l'échelle industrielle est envisagé dans des délais assez courts dans l'optique d'une mise sur le marché de nouveaux implants ostéo-intégrés, à court terme. Cela implique que le développement de l'alliage doit intégrer les contraintes liées à l'industrialisation de la solution trouvée (facilité de fabrication, coûts, utilisation de procédés thermo-méca adéquats. . .) afin de gagner

du temps dans la montée en maturité du projet, et d'accélérer l'industrialisation à terme.

Le développement de solutions vis-à-vis des contraintes imposées par le cahier des charges constitue un défi scientifique qui nécessite un travail de conception théorique.

La base de cette stratégie de conception repose sur la sélection des éléments d'alliage. Ce choix, finalement très limité par le critère de biocompatibilité, nous a conduit à adopter le système binaire Ti-Zr comme base de travail. Présentant un haut niveau de biocompatibilité et une excellente résistance à la corrosion, ses éléments présentent également l'avantage d'être miscibles en toute proportion. Cet aspect est particulièrement intéressant dans le cadre d'un développement rapide du matériau étant donné que les propriétés mécaniques de ces derniers ne reposent, dans notre cas, que sur des effets de solution solide, et sont donc beaucoup moins sensibles aux séquences de mise en forme et aux traitements thermiques.

Par ailleurs, le titane est choisi comme élément majoritaire de l'alliage afin d'accélérer les étapes de validation, par principe de similarité avec un alliage connu. De ce fait, la teneur en zirconium est comprise entre 0 et 10% massique.

Cependant, cette base de travail n'est pas suffisante puisqu'un tel matériau ne peut, en aucun cas, présenter des niveaux de propriétés mécaniques équivalentes à celles du TA6V.

La deuxième partie de cette stratégie de conception repose sur un pari risqué : l'utilisation d'oxygène comme élément d'alliage à part entière, c'est-à-dire ajouté par voie solide et de manière contrôlée, pour former des alliages ternaires TiZrO. Ce choix est risqué puisque l'oxygène est connu pour posséder un caractère très fragilisant dans les alliages de titane, raison pour laquelle beaucoup de précautions sont employées dans les procédés d'élaboration pour limiter la contamination. Sur ce point, l'idée, pour notre famille d'alliage, est d'introduire une « compensation » de la distorsion élastique due à l'oxygène par une augmentation du volume de la maille imputable au zirconium.

Par ailleurs, la raison majeure à l'ajout d'oxygène dans nos alliages réside dans son très fort pouvoir durcissant, permet une augmentation importante des propriétés mécaniques du système Ti-Zr.

Sur la base de ces idées, une matrice expérimentale du système ternaire TiZrO a été conçue dans l'optique double d'étudier l'influence de chaque élément d'alliage sur la microstructure et les propriétés mécaniques, et de multiplier les chances d'obtenir une composition d'alliage présentant un compromis résistance/ductilité optimisé en fonction des différentes combinaison Zr/O.

Dans l'optique de limiter le risque lié à la stratégie de conception présentée, des études préliminaires ont été menées afin d'évaluer le caractère fragilisant de

l'oxygène dans nos alliages. Les résultats de ces études ont mené au dépôt d'un brevet protégeant le domaine de composition de la famille d'alliages TiZrO.

Les alliages TiZrO développés pour cette étude ne présentent donc pas seulement un intérêt pour l'industrie dentaire mais ils questionnent également des « vérités » ancrées depuis 50 ans sur le rôle de l'oxygène dans la métallurgie du titane.

Ce manuscrit présente l'ensemble de la démarche scientifique adoptée et est articulé de la façon suivante :

Le premier chapitre expose le contexte dans lequel l'étude est menée, montre les besoins d'innovation de l'industrie implantaire et fait ressortir les différentes contraintes sur lesquelles le cahier des charges repose.

Le deuxième chapitre rassemble les éléments de métallurgie du titane nécessaires à la compréhension du reste du manuscrit.

Le troisième chapitre présente la stratégie de conception des alliages TiZrO à l'issue de laquelle de nombreuses nuances ont été élaborées. Une étude microstructurale est menée avec le souci de déconvoluer la contribution de chaque élément d'alliage à cette microstructure.

Le quatrième chapitre étudie les caractéristiques mécaniques des alliages TiZrO en prenant soin de mettre en évidence l'apport de chaque élément d'alliage. L'étude du réseau de dislocations de ces alliages permet de faire le lien entre le comportement macroscopique et les phénomènes microscopiques observés.

Le cinquième chapitre a pour vocation de présenter des perspectives d'optimisation structurale de ces matériaux. Une réflexion sur le rôle de l'oxygène dans nos alliages et dans le titane en général est menée.

Le sixième chapitre revient sur les principaux résultats obtenus et propose des perspectives de travaux ultérieurs.

Les annexes rassemblent le détail des paramètres expérimentaux et des méthodes d'analyse employés.

Les références bibliographiques ainsi que les listes des figures et tableaux sont disponibles à la fin du document.

Chapitre I

L'implantologie dentaire : enjeux actuels et marges d'innovations

L'implantologie dentaire repose actuellement sur un nombre restreint de matériaux. Bien que fonctionnels, ces derniers n'ont pas été conçus spécifiquement pour cette application et sont de plus en plus fréquemment critiqués, notamment du fait de leur potentielle nocivité à long terme. Des démarches d'innovation sont, par conséquent, nécessaires pour concevoir des nouveaux matériaux dédiés à ce champ applicatif et adaptés aux enjeux actuels de ce domaine.
L'objectif de ce chapitre est donc :

- De comprendre dans un premier temps la nature des interactions entre le milieu physiologique environnant et l'implant dentaire – qu'elles soient chimiques, mécaniques ou biologiques – afin de faciliter la définition d'un cahier des charges pertinent ;
- De confronter les réponses apportées par les dispositifs actuels avec ce cahier des charges afin de mettre clairement en évidence les marges d'innovation possibles.

I.1 L'interaction entre l'implant et le milieu biologique à la source de multiples contraintes

À l'usage, les implants dentaires sont soumis à de multiples contraintes, de différentes natures, du fait de leur localisation et de leur fonction. L'analyse fine de ces contraintes est une première étape nécessaire qui permet de mieux cerner l'ensemble des propriétés que doit présenter un matériau implantaire « idéal » pour y faire face. Nous nous proposons donc ici de résumer les différents aspects liés à l'interaction os/implant, dans le cas clinique d'un implant dentaire ostéointégré.

I.1.1 Structure d'un dispositif implantaire

Un implant est un système permettant de substituer tout ou partie d'un système physiologique sans perte fonctionnelle associée. Dans le domaine de l'implantologie dentaire, l'implant constitue l'une des solutions cliniques possibles à l'édentation partielle ou totale d'un patient et permet de rétablir les différentes fonctions de la dent : mastication, élocution et esthétique.

Du fait, en particulier, du vieillissement de la population mondiale, la demande d'implants dentaires ne cesse d'augmenter dans le monde. En 2018, ce marché représentait plus de 3,7 milliards de dollars et les prévisions de croissance mondiale du secteur sur la période 2018-2024 étaient estimées à 5% par an [2, 3].

Un dispositif implantaire est habituellement composé de 3 pièces, comme illustré sur la figure I.1 :

- L'implant, en forme de vis, situé dans l'os mandibulaire ou maxillaire qui remplace la racine de la dent et forme un ancrage mécanique (il est dit « ostéointégré ») ;
- La couronne prothétique, qui assure la fonction esthétique et reçoit la charge occlusale, c'est-à-dire la pression imposée par les muscles de la mâchoire sur la dent. Cette pression est d'autant plus importante chez les patients implantés que le ligament alvéolo-dentaire, qui permet d'absorber les chocs (l'énergie mécanique), est sectionné lors de la chirurgie implantaire (le ligament est désigné par le terme « Fibres de collagènes » en figure I.1) ;
- Le pilier, qui permet la jonction entre les deux parties décrites ci-dessus et transmet la charge à l'implant. La couronne y est vissée ou scellée, selon les systèmes.

Bien que chaque pièce fasse l'objet de recherches dans le but d'améliorer leur degré de performance vis-à-vis de leur fonctionnalité, la partie implantée reste l'élément le plus crucial du dispositif.

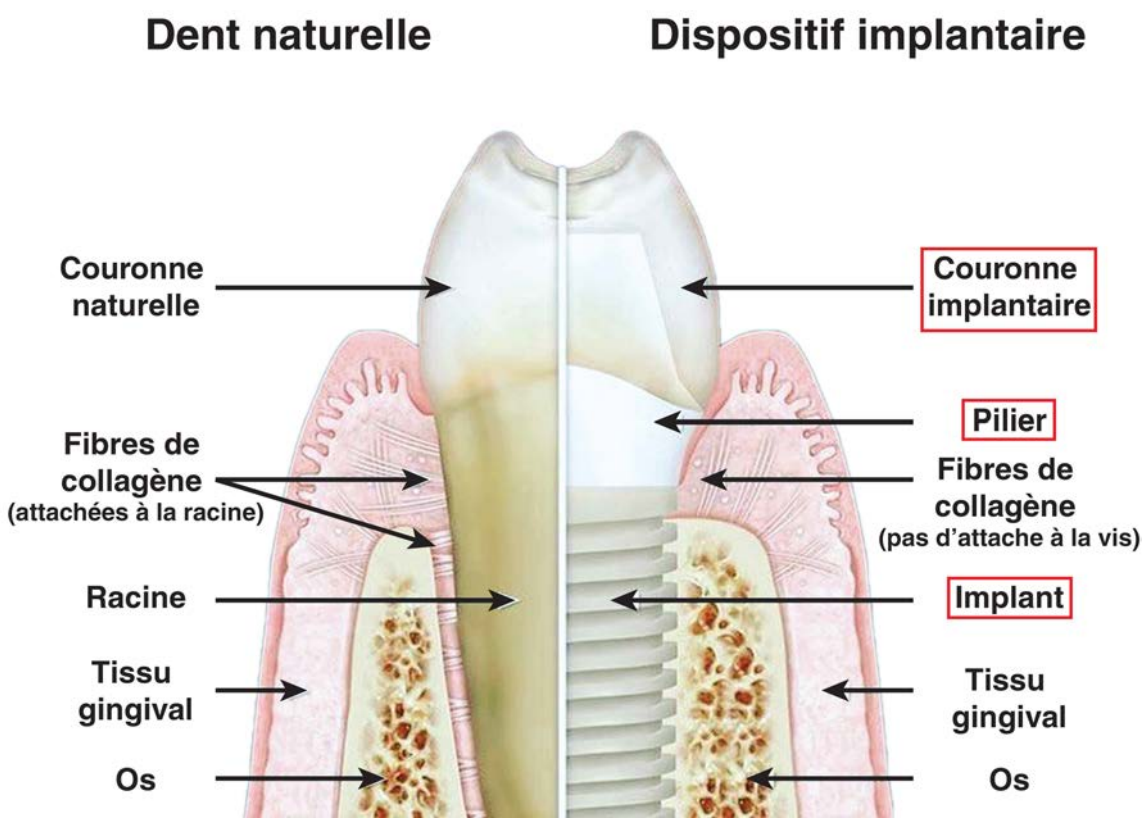


FIGURE I.1 – Comparaison de l'implantation d'une dent naturelle à celle d'un dispositif implantaire (composants encadrés en rouge). Image inspirée de [4].

Puisque l'implant est directement inséré (vissé) dans le tissu osseux, le matériau constituant cet implant est donc directement en contact avec des tissus vivants et des fluides biologiques. À ce titre, il doit remplir les critères déterminés lors de la conférence de Chester de 1991 pour définir le concept de « biomatériau » [5].

En conséquence, l'implant doit répondre à deux exigences fondamentales : la biocompatibilité, c'est-à-dire la capacité à fonctionner en harmonie avec les tissus sans provoquer de changements métaboliques délétères, et la biofonctionnalité définissant l'adéquation entre un biomatériau et sa fonction clinique.

À partir de cette description du système implantaire complet, il demeure important d'établir le cahier des charges associé à l'utilisation d'un matériau implantaire adapté, dans la mesure où celui-ci doit remplir un certain nombre de critères précis pour assurer la réussite clinique liée à la pose d'un implant ostéointégré, à court, moyen et long terme (c'est à dire sur toute la durée de vie de l'implant).

I.1.2 Réussite implantaire et biocompatibilité

Au niveau clinique, le protocole de pose d'un dispositif implantaire se déroule généralement en trois étapes successives (voir figure I.2) :

- L'implantation chirurgicale qui nécessite d'inciser la gencive, de forer l'os alvéolaire puis d'y insérer l'implant ;
- Un délai de 3 à 6 mois durant lequel la cicatrisation opère. Cette période facilite la formation d'interactions entre l'os et la vis (ostéointégration) ;
- La mise en charge qui s'effectue en assemblant le pilier et la prothèse définitivement.

Ces étapes sont nécessaires à une bonne ostéointégration de l'implant, c'est-à-dire à une bonne connexion anatomique et fonctionnelle directe entre l'os remanié (à la suite du remodelage osseux) et la surface de l'implant mis en charge (selon Branemark [6]).

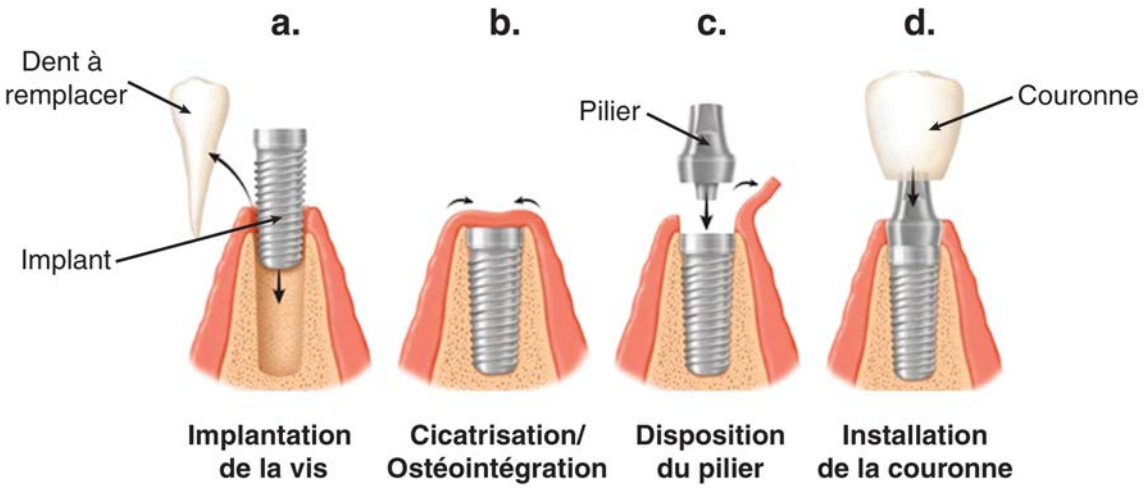


FIGURE I.2 – Illustration des différentes étapes d'installation d'un dispositif implantaire : la dent à remplacer est d'abord extraite (si nécessaire) et l'implant est inséré à la place de la racine (a). Un délai de 3 à 6 mois est ensuite nécessaire pour l'ostéointégration de la vis (b). La gencive cicatrisée est ensuite incisée pour mettre en place le pilier (c) puis la couronne (d). Inspiré de [7].

Au niveau biologique, on observe à la suite immédiate de la pose de la vis, l'apparition d'une réaction inflammatoire aiguë due à l'interaction entre le matériau implantaire, le flux sanguin et les tissus parodontaux (tissus de soutien de la dent dont le ligament alvéolo-dentaire). Durant cette phase, une adsorption protéique importante, appelée effet Vromann [8], se produit et sert de base à la formation d'une matrice extracellulaire qui sera le support de l'adhésion cellulaire [9, 10, 11]. Il s'en suit une phase d'inflammation chronique, typique d'une réaction à l'introduction

d'un corps étranger. Puis, dans les trois semaines suivant l'implantation, un tissu cicatriciel se forme, accompagné d'une néovascularisation des tissus parodontaux.

Dans certaines situations plus défavorables, l'implant peut subir un phénomène d'encapsulation, c'est-à-dire être progressivement enveloppé dans une capsule de protéines fibreuses (des fibronectines) qui peut mettre en péril l'ostéointégration de l'implant. La mise en charge trop rapide de la vis est un premier motif d'apparition de ces fibroses. En effet, les micromouvements qui en découlent ont tendance à stimuler la fibrogénèse, ce qui justifie le délai de 3 à 6 mois avant la mise en charge du dispositif (étape qui correspond à la mise en place de la couronne) [12, 13, 14, 15].

La deuxième cause pouvant mener à l'encapsulation fibreuse de l'implant tient à sa composition [16]. Selon les interactions qu'ils créent avec l'environnement biologique, les biomatériaux sont classés en trois catégories [17] :

- Les matériaux bio-tolérés qui ne provoquent pas d'inflammation grave mais qui sont rapidement encapsulés dans une enveloppe de fibronectine qui limite toute interaction avec le milieu biologique. C'est le cas du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ou de l'acier inoxydable [18] ;

- Les matériaux bio-inertes, qui ne sont pas ou peu encapsulés et sont en contact avec le tissu osseux. C'est le cas des céramiques - comme la zircone - ou encore de certains métaux tels que le zirconium ou le titane (ainsi que leurs alliages) dont les oxydes très passivants spontanément formés à leur surface sont très bien intégrés par l'organisme [19, 20] ;

- Les matériaux bioactifs qui assistent chimiquement la reconstruction osseuse et qui sont progressivement remplacés par un tissu osseux (s'ils sont en plus biodégradables). C'est le cas de l'hydroxylapatite (HAP), du phosphate tricalcique (TCP) [21], ou encore des bio-verres.

Bien qu'extrêmement intéressante, cette dernière catégorie ne rassemble que des matériaux qui présentent pour la plupart une certaine fragilité qui les rend peu résistants à l'endommagement ou aux sollicitations en fatigue. Ils sont également généralement complexes à mettre en forme par usinage (d'un pas de vis, par exemple). L'ensemble de ces éléments les rend, bien sûr, inéligibles pour la fabrication d'implants subissant un grand nombre de sollicitations mécaniques au cours de leur durée de vie en service. Cela explique, en soi, que tous les implants commerciaux soient aujourd'hui exclusivement composés de métaux ou d'alliages métalliques. Les céramiques et bio-verres sont, par contre, amplement utilisés en tant que matériaux de comblement osseux.

I.1.3 Mise en charge des implants, tenue mécanique et ostéointégration

I.1.3.1 Résistance aux contraintes mécaniques occlusales

Après mise en charge de l'implant, sa longévité à moyen terme dépend principalement des propriétés mécaniques du matériau qui le compose. Ces dernières doivent être d'autant plus adaptées que les dents sont soumises à des sollicitations multiples :

- Un nombre de cycles de mastication allant de 400 à 900 fois par repas soit entre 500 000 et 1 million par an [22], ce qui implique un nombre de cycles de sollicitations considérable (fatigue) ;
- Une contrainte occlusale pouvant atteindre 45 MPa (soit 20 N/mm^2) [23].

Du fait de la perte du ligament parodontal et des cellules mécano-réceptrices qu'il contenait, il peut résulter une réduction de la capacité de détection des forces maxillaires pouvant entraîner une surcharge occlusale, et une concentration de contrainte au niveau de la crête alvéolaire osseuse et l'extrémité de l'implant (apex) [24, 25].

Pour répondre à ces contraintes, un implant doit donc posséder une résistance mécanique importante pour éviter les risques de fracture ainsi qu'une limite d'élasticité et une résistance à la fatigue importantes pour résister aux nombreux cycles charge/décharge dus à la mastication. De plus, un minimum de 8% de ductilité est recommandé par l'Association Américaine Dentaire (ADA en anglais) pour faciliter la mise en forme de la partie implantée et améliorer sa résistance à l'endommagement ou aux défauts structuraux de surface (inhérents par exemple aux étapes d'usinage) [26].

I.1.3.2 Contraste mécanique et "stress-shielding"

La physiologie osseuse repose sur un perpétuel équilibre entre la création d'un néo-tissu osseux par des cellules nommées « ostéoblastes » et la destruction des anciens tissus par des « ostéoclastes » [27]. Ce mécanisme dépend, entre autres, de la sollicitation mécanique ressentie par des « ostéocytes » - des cellules mécanoréceptrices - et est décrit par la loi de Wolff selon le principe illustré en figure I.3.

Dans le cas de la pose d'un implant, le remodelage osseux du tissu péri-implantaire est fortement dépendant d'un paramètre reposant sur la compatibilité mécanique entre l'implant et l'os [28]. De nombreuses études (principalement pour les applications orthopédiques) montrent que le contraste mécanique, particulièrement en termes de module d'élasticité, entre l'implant et son milieu environnant doit être le plus faible possible pour une meilleure répartition des contraintes fonctionnelles et de façon à limiter un déséquilibre du remodelage osseux. Dans les cas cliniques où la répartition des contraintes masticatoires entre l'os et l'implant est mal contrôlée, des régimes de sous-sollicitations et sur-sollicitations locales du tissu osseux

peuvent advenir et conduire progressivement à une résorption osseuse et/ou une nécrose. Dans ces cas particuliers, il est alors possible d'observer une perte de l'ostéointégration. La muqueuse de recouvrement devient alors vulnérable, créant ainsi une invagination de la jonction gingivo-implantaire et la création de poches propices à la colonisation microbienne. Ceci peut entraîner une inflammation gingivale puis osseuse (péri-implantite) et mener à l'échec implantaire.

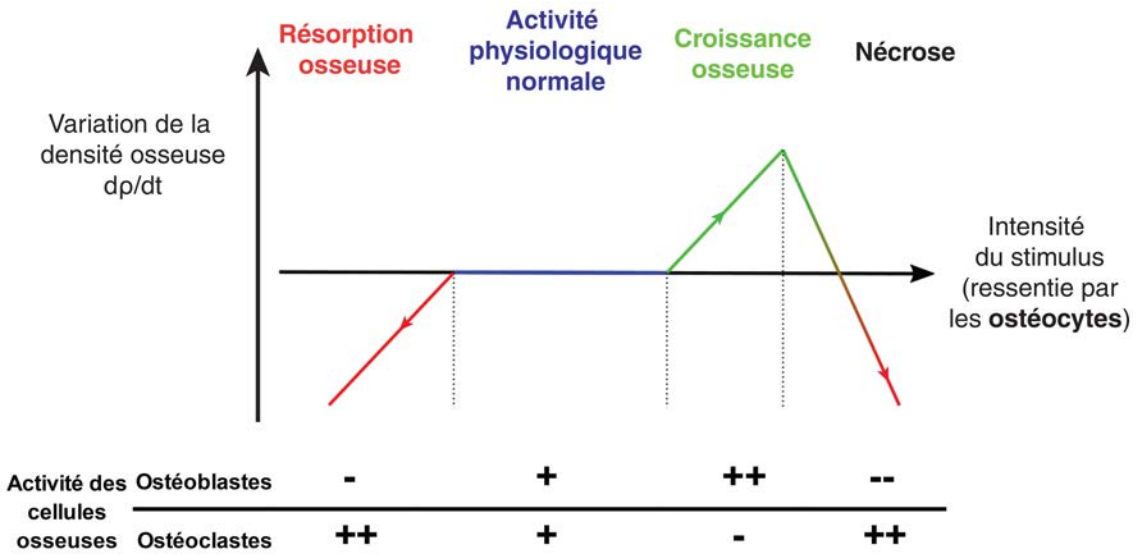


FIGURE I.3 – Illustration de la loi de Wolff : influence de la charge mécanique sur le remodelage osseux et sur l'activité des cellules osseuses. La densité osseuse reste stable dans le cas d'un stimulus modéré. Inspiré de [29].

Pour éviter ce phénomène, maintenant bien connu, nommé « stress-shielding » [30, 31], l'os et le matériau qui compose l'implant doivent posséder des modules d'élasticité les plus proches possibles pour optimiser le transfert des charges. L'os ayant un module d'environ 7-25 GPa selon sa localisation [32], ce principe permet de comprendre pourquoi les implants dentaires, qui étaient initialement en acier inoxydable 316L ou en alliage chrome-cobalt (présentant des modules élevés de 210 GPa et 240 GPa respectivement) ont été remplacés par des alliages de titane (dont les modules varient entre 100 et 115 GPa) [21]. Cela explique également que, s'agissant des alliages spécifiquement dédiés aux dispositifs médicaux, un grand nombre de travaux récents ont porté leur attention sur le développement de nouveaux alliages à « bas module » (entre 50 et 60GPa) permettant un remodelage adaptatif accéléré de l'os péri-implantaire.

I.1.4 Dégradation à long terme d'un implant : biocompatibilité des produits de corrosion ?

À long terme, une dégradation des implants peut survenir en raison du phénomène de corrosion. D'un point de vue général, la corrosion est un processus de dégradation progressif d'un matériau métallique par réaction électro-chimique entre ce matériau et l'environnement dans lequel il se trouve. De fait, le milieu buccal est particulièrement sensible à ce type de réaction en raison [33] :

- De la composition de la salive, riche en électrolytes (sodium, potassium, calcium, etc.) ;
- Des nombreuses fluctuations environnementales (température, pH) qui y prennent place.

Depuis les débuts de l'implantologie dentaire, d'énormes progrès ont été réalisés vis à-vis de la résistance à la corrosion des matériaux implantables. C'est une raison additionnelle à l'utilisation presque exclusive des alliages de titane pour la réalisation des implants. Les alliages de titane présentent en effet une couche d'oxyde très stable et passivante, naturellement formée, et qui constitue une barrière cinétique très efficace contre la corrosion. Cependant, aucun matériau n'étant complètement inerte [34], de nombreuses réactions peuvent tout de même prendre place aux interfaces entre l'implant et le milieu physiologique, dans un environnement biologique tel que la cavité buccale [35].

Une autre des problématiques cruciales repose sur le fait que les systèmes implantaires peuvent être, en plus, soumis à une corrosion d'origine galvanique (entre matériaux différents) qui peut conduire, dans des proportions non négligeables, à l'échec de l'implantation [36].

L'électro-galvanisme buccal apparaît lorsqu'il existe une différence de potentiel électrique entre des restaurations métalliques (implant, pilier, amalgame, restaurations prothétiques, crochets...) de natures différentes. Avec les alliages, la corrosion est toujours accompagnée d'une libération d'ions dans le milieu physiologique et de la création d'un courant qui peut s'établir entre la restauration ayant le potentiel d'électrode le plus faible (anode) et celle ayant le potentiel d'électrode le plus élevé (cathode). Cela provoque alors l'oxydation du métal avec un transfert d'électrons. En analysant la composition des différents alliages présents dans la cavité buccale, nous pouvons, en principe, prédire l'occurrence, à plus ou moins long terme, de ce risque de corrosion. Il est à noter que la présence d'éléments métalliques non nobles est de nature à accroitre ce risque de corrosion [37, 38, 39].

En absence des conditions spécifiques pouvant conduire à un couplage de nature galvanique, une autre forme de dégradation de l'implant peut survenir sur le long terme : l'altération progressive de la couche d'oxyde dans le milieu buccal par la

formation d'un biofilm bactérien. Il est à noter que les micro-organismes ne « s'attaquent » généralement pas directement aux alliages mais modifient de façon importante, par leur métabolisme, la physico-chimie à l'interface matériau-environnement (pH, concentration en oxygène, libération de complexants...), créant ainsi des conditions pouvant amorcer ou accélérer la dégradation de la couche d'oxyde. Ainsi, bien que cette dernière se reforme spontanément, au fur et à mesure des cycles de transpassivation/repassivation, l'oxyde est de plus en plus sensible à ces attaques et le risque d'une rupture permanente de la passivation apparaît. Dans cette éventualité, la rupture de la couche d'oxyde est accompagnée de la libération d'ions métalliques potentiellement toxiques dans le milieu et la corrosion qui s'en suit conduit généralement à l'échec implantaire [40].

Enfin, une mauvaise hygiène bucco-dentaire est un facteur aggravant puisqu'elle favorise la prolifération de plaque bactérienne qui, par acidification locale du milieu buccal, peut faciliter la transpassivation de la couche d'oxyde de l'implant. La tribocorrosion, bien qu'entrant en jeu au moment de la pose de l'implant [41], ne sera qu'évoquée ici puisqu'elle n'intervient plus dans le cas où l'ostéointégration est complète et de bonne qualité (absence notable de micro-mouvements).

Certaines des conditions évoquées précédemment sont rares et il est peu plausible qu'elles puissent provoquer une corrosion rapide et brutale du matériau implantaire.

Ce qui est plus probable, en revanche, est qu'avec le temps, la couche d'oxyde protectrice soit érodée et de moins en moins bien reconstituée par combinaison de ces facteurs.

Bien que ces réactions de corrosion ne semblent directement responsables que d'une faible proportion des échecs implantaires (qui sont par ailleurs souvent multifactoriels), les produits de dégradation qu'elles libèrent sont autrement plus problématiques. Il est en effet très difficile d'évaluer précisément leur toxicité dans la mesure où celle-ci dépend de nombreux paramètres tels que leur concentration, le temps d'exposition, la forme chimique (ionique ou chélatée) dans laquelle ils se trouvent ou encore leur nature chimique.

Plusieurs études rapportent ainsi l'observation de ces produits de dégradation dans l'environnement direct du site implantaire sous forme ionique [42], de particules [43, 44] ou phagocytés par des macrophages [45]. Ces études mettent avant tout en évidence qu'il existe bien une toxicité potentielle des produits de dégradation, sans que celle-ci puisse être correctement quantifiée pour le moment. Cela revient donc à reposer la question fondamentale de la composition des alliages utilisés, puisqu'elle conditionne complètement la nature des produits de dégradation, sur le long terme. C'est un problème plus général qui agite actuellement fortement la communauté des dispositifs médicaux et les organismes de régulation tels que la Food and Drug Administration (FDA) américaine.

De nombreux éléments chimiques sont ainsi actuellement l'objet d'une surveillance particulière vis à vis de leur toxicité intrinsèque sur le long terme. Nous

retrouvons parmi ces éléments : le chrome, le cobalt ou encore le nickel (pour applications orthopédiques et cardiovasculaires, plus spécifiquement). Nous pouvons également citer l'aluminium ou le vanadium qui rentrent directement dans la composition de l'alliage TA6V qui reste pourtant aujourd'hui, et jusqu'à ce que les organismes de régulation contraignent fortement cette utilisation, le matériau le plus largement utilisé en implantologie dentaire.

I.2 Solutions actuelles et limites de ces alliages dans le cadre de l'implantologie dentaire

Les différents aspects du cahier des charges que nous venons de résumer expliquent les raisons pour lesquelles les alliages de titane se sont progressivement imposés en tant que matériaux implantaires : cette famille d'alliages présente, vis à vis de l'application, une combinaison de propriétés optimisée, tant du point de vue mécanique (résistance spécifique élevée, module d'élasticité réduit) que du point de vue physico-chimique (très bonne capacité d'ostéointégration, résistance à la corrosion, stabilité chimique). Pour autant, les alliages effectivement utilisés cliniquement ne concernent que deux matériaux différents : le titane commercialement pur (CP) et l'alliage Ti-6Al-4V, plus couramment nommé TA6V. Ces alliages présentent des degrés de performance satisfaisants vis à vis de l'application clinique mais possèdent également un certain nombre de limites qu'il convient d'identifier plus en détail.

I.2.1 Matériaux actuellement les plus utilisés sur le marché

Le titane commercialement pur et le TA6V sont aujourd'hui les plus largement répandus pour la formation d'implants dentaires [46]. Le premier, parce qu'il présente les propriétés requises pour les applications biomédicales et ne montre aucun problème de biocompatibilité intrinsèque. Le deuxième, parce que ses caractéristiques mécaniques, notamment sa résistance à la fatigue, sont plus intéressantes que celles du titane pur. Par ailleurs, le TA6V étant, de très loin, l'alliage de titane le plus utilisé au monde (80% du tonnage annuel) [47], il s'est avéré plus simple historiquement de procéder à un transfert technologique simple, de l'aéronautique vers le domaine biomédical, que de développer de nouveaux alliages dédiés aux applications biomédicales qui réclament généralement des temps de développement longs et coûteux.

Il existe cependant différents grades de titane commercialement purs en fonction de leurs teneurs en éléments interstitiels [48]. De la même manière, il existe deux grades de Ti-6Al-4V différents : le TA6V et le TA6V-ELI (pour Extra-Low Interstitial) (voir table I.1). Dans les deux cas, l'ajout ou la réduction de la quantité d'éléments interstitiels sert de variable d'ajustement pour adapter les propriétés des alliages selon les standards désirés : pour les implants dentaires, une résistance

mécanique d'au moins 500 MPa et une ductilité d'au moins 15% sont exigées par les autorités de mise sur le marché.

	Composition max. en interstitiels (%mass)					**Propriétés mécaniques min. requises**		
	C	O	N	H	Fe	Limite d'élasticité (MPa)	Résistance mécanique (MPa)	Déformation (%)
Ti-CP G1	0.08	0.18	0.03	0.015	0.2	138	240	24
Ti-CP G2	0.08	0.25	0.03	0.015	0.3	275	345	20
Ti-CP G3	0.08	0.35	0.05	0.015	0.3	380	450	18
Ti-CP G4	**0.08**	**0.4**	**0.05**	**0.015**	**0.5**	**483**	**550**	**15**
TA6V	0.08	0.2	0.05	0.015	0.4	880	950	14
TA6V-ELI	**0.08**	**0.13**	**0.03**	**0.0125**	**0.25**	**790**	**860**	**15**

TABLE I.1 – Résumé de la composition et des propriétés mécaniques des différents grades de titane commercialement pur et de TA6V. D'après [48, 49, 50]

La table I.1 rappelle les compositions et les propriétés mécaniques des différents alliages évoqués. Dans le cas du titane commercialement pur, on peut remarquer que l'augmentation de la teneur en interstitiels (et notamment en oxygène) permet d'améliorer considérablement la résistance mécanique et la limite d'élasticité moyennant une diminution de la ductilité à un niveau acceptable (15%).

A contrario, le TA6V possède quant à lui une très bonne résistance mécanique par nature mais une ductilité plutôt faible. Le grade ELI permet donc d'augmenter cette ductilité au prix d'une légère diminution de la résistance mécanique. Par ailleurs, la réduction de la teneur en interstitiels du TA6V induit une augmentation de la ténacité du matériau de 30% (elle passe de 75 à 100 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$), ce qui simplifie considérablement l'étape d'usinage des implants.

Ces résultats expliquent une partie des raisons pour lesquelles le CP-Ti Grade 4 et le TA6V-ELI sont les matériaux les plus utilisés cliniquement en implantologie dentaire. Leur taux de succès cumulatif sur 15 ans est d'approximativement 98,8% pour chacun d'entre eux [51].

Ce n'est que depuis peu que de nouveaux types d'implants ont pu voir le jour industriellement (bien que la recherche sur de possibles nouveaux matériaux implantaires soit particulièrement active dans les laboratoires du monde entier). Par exemple, récemment, une nouvelle gamme d'implants, nommée Roxolid®, a été introduite par la société suisse Straumann[52]. Cette société a proposé de nouveaux dispositifs constitués d'un alliage TiZr1317 (appelé ainsi en raison de sa teneur en zirconium comprise entre 13 et 17%) conçu spécifiquement pour l'implantologie dentaire. Malgré une limite d'élasticité très inférieure à celle du TA6V-ELI (690 MPa), il présente une résistance mécanique équivalente et n'est constitué exclusivement que d'éléments d'alliage considérés comme biocompatibles et inertes vis à vis du milieu

physiologique [53]. C'est une démarche qui a fait date dans la communauté dans la mesure où le TiZr1317 est l'un des premiers matériaux implantaires à constituer une alternative au TA6V considérée comme viable et entièrement biocompatible.

De nombreux autres alliages ont, bien sûr, été développés à l'échelle des laboratoires de recherche pour des applications implantaires mais peu d'entre eux semblent avoir atteint l'étape de mise sur le marché. Par ailleurs, les entreprises du secteur sont souvent peu enclines à investir dans l'introduction de nouveaux alliages étant donné le coût et le temps que le processus de validation représente. De ce fait, les principales innovations dans ce secteur sont motivées par : l'évolution de la législation pour des raisons de sûreté sanitaire, le développement de produits répondant à de nouveaux besoins et la conception de matériaux suffisamment innovants pour justifier un investissement à long terme.

I.2.2 Limites des dispositifs actuels

Malgré leur taux de succès cumulatif, le TA6V et le TiG4 se heurtent aujourd'hui à de nouveaux obstacles : l'évolution des dispositifs implantaires vers la miniaturisation, d'une part, et de nouvelles exigences sur les aspects de toxicité liés à l'ajout d'éléments d'alliage faisant l'objet d'une surveillance accrue des autorités, d'autre part. Ces évolutions combinées rendent l'utilisation du TA6V et du TiG4 questionnable pour les années qui viennent, que ce soit pour des questions de résistance mécanique (essentielle à la démarche de miniaturisation) ou pour des questions de composition chimique.

I.2.2.1 La démocratisation des mini-implants dentaires

Une des pratiques qui se développe aujourd'hui très rapidement en implantologie dentaire est l'utilisation de mini implants dentaires (MID). L'approche est très séduisante dans la mesure où l'opération chirurgicale nécessaire à leur implantation est peu invasive, ce qui réduit considérablement le temps de cicatrisation du tissu osseux [54]. Ce type d'implant permet également de généraliser la pose de dispositifs implantaires à des situations où, d'ordinaire, celle-ci est compliquée. L'implantation est ainsi étendue à des régions buccales jusqu'alors inaccessibles à cause du volume des dispositifs. Les MID sont également utilisés pour les patients chez lesquels l'os alvéolaire est trop résorbé pour la pose d'un implant classique [55].

L'inconvénient de ces mini vis est que - leur volume étant réduit - la surface sur laquelle la charge occlusale est répartie se retrouve limitée, ce qui induit des contraintes mécaniques beaucoup plus conséquentes pour le matériau constituant l'implant. De ce fait, l'alliage choisi pour ces appareils doit présenter une résistance mécanique et une limite d'élasticité importantes, ce qui, de fait, exclut le choix du Ti CP grade 4 pour toute cette partie du marché. Cette évolution du cahier des charges est donc naturellement en faveur de l'utilisation du TA6V, plus résistant

mécaniquement. Cependant, la biocompatibilité de ce dernier est sujette à un questionnement intense de la communauté en raison de la présence cumulée d'aluminium et de vanadium dans cet alliage.

I.2.2.2 Les doutes croissants concernant le TA6V

Comme déjà rapporté dans la section I.1.4, sur le long terme, aucun matériau n'est réellement inerte en milieu biologique. Dans le cas du TA6V, plusieurs études rapportent la libération d'ions métalliques par des implants [56, 57] avec, dans certains cas, une accumulation au niveau d'organes distants [58]. Or, des soupçons croissants visent ces produits de corrosion, notamment vis-à-vis de leur potentielle toxicité intrinsèque.

De nos jours, le caractère cytotoxique du vanadium ne fait plus de doute : en 2003, il a été classé au premier rang par Riley *et al.* dans leur échelle des métaux les plus toxiques sur des cellules pulmonaires [59] (voir figure I.4), tandis que sa nocivité a également été démontrée sur des fibroblastes et ostéoblastes [60]. Récemment, Costa *et al.* [61] ont montré que les taux de vanadate relevés chez des patients porteurs d'implants défectueux étaient supérieurs aux seuils de concentrations jugées cytotoxiques pour les fibroblastes. Les auteurs attirent également l'attention sur la dangerosité que ces ions peuvent représenter dans les cas où ils se retrouvent libérés dans le système sanguin.

La toxicité de l'aluminium est plus difficile à établir du fait des multiples interactions dans lesquelles il peut être impliqué dans un environnement biologique sous sa forme ionisée Al^{3+} [62]. Les nombreuses liaisons qui peuvent s'établir, notamment avec les groupes fonctionnels oxygénés - très présents dans les molécules biologiques -, rendent la compréhension de l'effet de l'aluminium in vivo extrêmement compliquée. De surcroît, l'organisme humain ne présente pas de réaction spécifique à l'exposition à l'aluminium, ce qui en fait un élément « silencieux » [63].

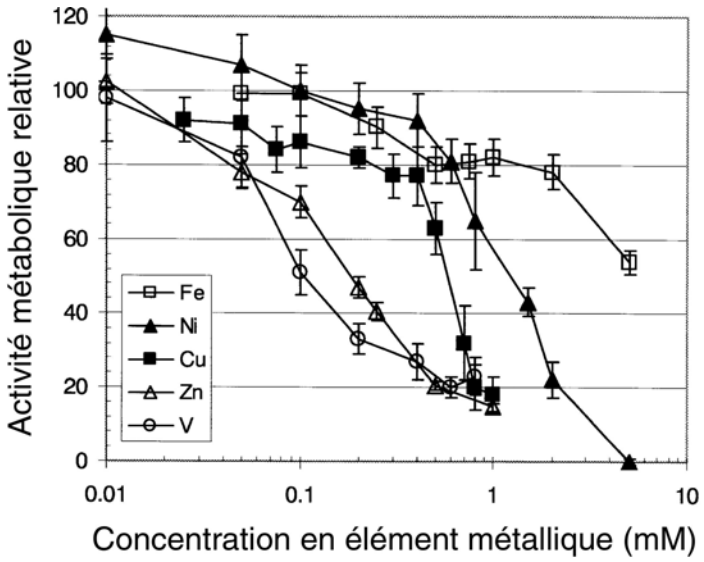


FIGURE I.4 – Influence de l'exposition à divers métaux durant 24h sur l'activité métabolique de cellules épithéliales pulmonaires de rat. D'après [59].

Les doutes croissants sur la toxicité de l'aluminium concernent principalement son implication dans les maladies liées au cerveau et particulièrement la maladie d'Alzheimer : maladie neurodégénérative multifactorielle touchant majoritairement les personnes âgées et qui se caractérise principalement par une perte neuronale localisée puis globale.

Le premier indice ayant suggéré que l'aluminium jouait un rôle dans l'apparition de la maladie a été l'observation d'une concentration beaucoup plus élevée de cet élément dans les tissus cérébraux de donneurs diagnostiqués, comparativement aux teneurs mesurées dans les tissus de donneurs sains [64] (voir figure I.5). La même observation a été faite avec les scléroses multiples et les troubles du spectre autistique. Ces résultats indiquent donc une tendance de l'aluminium à s'amasser dans le cerveau de patients malades ou à provoquer ces maladies en s'accumulant localement.

D'autre part, la mesure de l'élimination de l'aluminium par l'organisme a permis de mettre en évidence une réduction brutale de la métabolisation de l'aluminium à partir de 60 ans conduisant à son accumulation lente dans tous les tissus [65].

Cependant, les différentes tentatives pour déterminer un seuil de toxicité de l'aluminium se sont révélées compliquées : le milieu biologique et particulièrement les cellules neuronales - sièges de nombreux échanges ioniques - sont riches en potentiels ligands [66]. Or l'aluminium se révèle toxique uniquement si sa liaison avec un ligand entraîne une perte de fonction vitale pour la cellule. Par conséquent, la nocivité dépend de l'équilibre compétitif entre les ligands « vitaux » et les ligands « bénins » ; équilibre influencé par de nombreux facteurs.

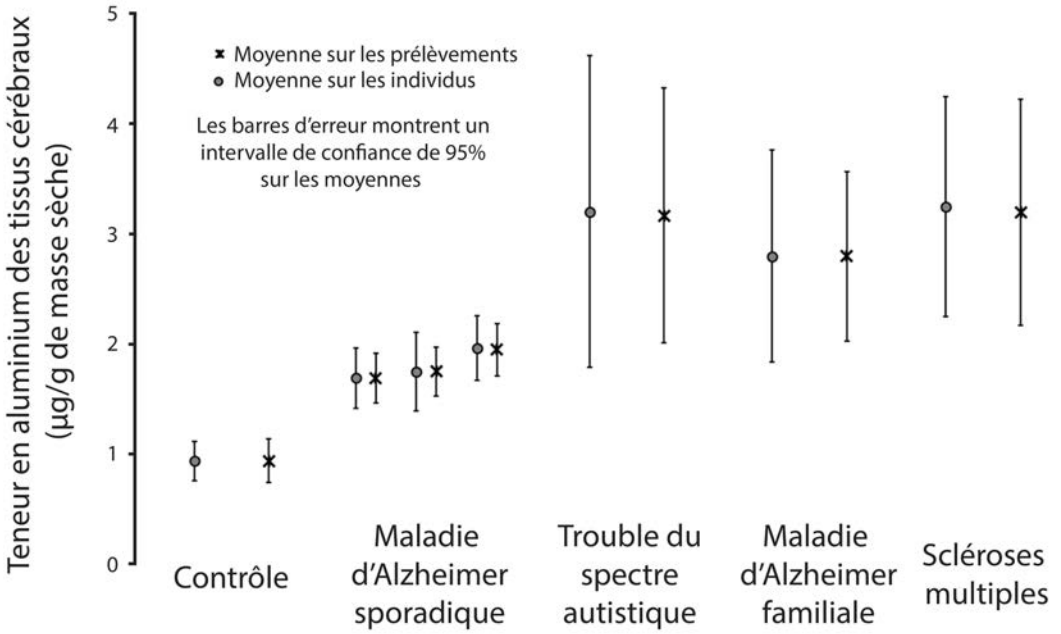


FIGURE I.5 – Illustration statistique de la prévalence des maladies neuronales en fonction la teneur en aluminium dans le cerveau de donneurs. Plusieurs prélèvements ayant été réalisés sur chaque donneur, les moyennes sur les prélèvements et par individus sont précisées. D'après [64].

Ces résultats relativement spectaculaires et inquiétants poussent progressivement les fabricants d'implants à craindre une évolution de la législation dans les années qui viennent et les motivent à rechercher, par anticipation, de nouvelles solutions matériaux alternatives au TA6V.

Au final, la recherche d'alliages alternatifs au TA6V recouvre des enjeux stratégiques et commerciaux majeurs pour les entreprises du secteur biomédical, spécialement dans le cas (probable) où la législation deviendrait graduellement contraignante pour les autorisations de mise sur le marché. Ces enjeux représentent également un défi scientifique pour les chercheurs en sciences des matériaux. En effet, ces nouvelles contraintes rendent également beaucoup plus complexes les démarches de conception d'alliages alternatifs. De fait, la communauté se retrouve aujourd'hui assez vite confrontée à une limitation de plus en plus stricte dans le choix des éléments d'alliages « éligibles » à la conception d'alliages pleinement biocompatibles et mécaniquement très performants.

Points clés à retenir

Au cours de ce chapitre, les enjeux globaux et actuels de l'implantologie dentaire ont été abordés et résumés. De nombreuses contraintes intrinsèques à la fonction et à la localisation des implants dentaires ont été mises en évidence. En outre, une discussion sur les matériaux implantaires actuellement sur le marché a permis de mettre en lumière les points suivants :

- De plus en plus d'interrogations liées à la toxicité intrinsèque des éléments d'alliage pèsent actuellement sur différents composants parmi lesquels on peut clairement compter l'aluminium et le vanadium, deux éléments d'alliage présents en quantité non négligeable dans le TA6V, qui est aujourd'hui un des matériaux les plus utilisés en implantologie dentaire ;
- Le deuxième alliage le plus répandu dans les applications implantaires, le TiG4, ne remplit pas, de fait, les critères de résistance mécanique requis pour les nouveaux types d'implant (MID). Cela conduit les acteurs industriels à se replier un peu plus encore sur l'utilisation du TA6V. Ce qui va à l'encontre des évolutions de législation actuelles émises par des organismes certificateurs ;
- Les deux points précédents obligent des acteurs du domaine à une très forte logique d'anticipation au regard des évolutions futures de législation. Les fabricants d'implants sont, par conséquent, aujourd'hui contraints à l'innovation pour développer des solutions performantes vis à vis de l'ensemble du cahier des charges. Cela constitue également un défi scientifique qui repose sur un vrai travail de conception. C'est sur ce paradigme initial que nous avons travaillé au cours de ce projet de thèse. Nous avons ici cherché à développer de nouveaux alliages en adaptant notre façon de faire de la métallurgie et en essayant de remettre à plat certains concepts de base, pourtant acceptés par le plus grand nombre. Nous avons accepté, pour cela, un certain degré de risques, lié au peu de recul de la communauté sur les matériaux que nous avons finalement développés pour répondre aux différents aspects d'un cahier des charges très complexe.

Chapitre II

Quelques éléments de bibliographie

Le titane est un matériau de choix pour de nombreuses applications. Bien qu'onéreux, sa faible densité et sa résistance spécifique élevée (sa résistance mécanique rapportée à sa masse volumique) sont adaptées pour des applications dans le domaine aéronautique.
Sa résistance à la corrosion et sa biocompatibilité sont, par ailleurs, très intéressantes pour les applications biomédicales, qui sont le cœur de cette étude.
Ce chapitre permet de se familiariser avec les notions de bibliographie qui sont nécessaires à la compréhension du manuscrit. Il n'a pas vocation à être exhaustif.
Dans un premier temps, les éléments généraux de la métallurgie du titane seront abordés, avant de nous concentrer sur les mécanismes de déformation du métal pur. Une attention particulière sera enfin accordée à l'influence de l'oxygène sur le titane et aux changements qu'il induit dans ce dernier, tant du point de vue thermodynamique, que du point de vue microstructural ou mécanique.

II.1 Généralités sur le titane et ses alliages

Le titane et ses alliages sont relativement nouveaux dans les applications commerciales courantes (années 60) : cependant, leur marché applicatif progresse encore par rapport aux autres familles de matériaux, comme les bases Fe, Ni, et Al. Avec une excellente résistance à la corrosion et un rapport résistance sur masse supérieur aux aciers, le titane possède une combinaison de propriétés très attractive pour des domaines d'applications tels que l'aéonautique. L'excellente résistance à la corrosion des alliages de titane, associée à une très bonne biocompatibilité intrinsèque en font, aujourd'hui encore, de très bons candidats à une utilisation étendue dans le domaine des dispositifs médicaux. Ce sont, enfin, des alliages qui laissent, en raison de la relative faible maturité de leur métallurgie, une large place aux démarches d'innovation. Aujourd'hui, de nouvelles approches d'aide à la conception des alliages ainsi que le développement de stratégies innovantes pour améliorer le compromis résistance/ductilité, permettent d'espérer la maturation accélérée de nouveaux alliages à hautes performances offrant un grand potentiel en tant que matériaux de structures, et ouvrant de nouvelles perspectives vis à vis de cahiers des charges industriels de plus en plus exigeants. Leur métallurgie demeure cependant complexe, ainsi nous nous sommes limités dans ce chapitre à ne donner que les éléments essentiels à la bonne lecture du manuscrit.

II.1.1 Le titane pur

Le titane est un métal de transition de structure électronique [Ar] $3d^2\ 4s^2$. À pression ambiante, il possède deux formes allotropiques (figure II.1) [67] :

- la phase α, de structure hexagonale pseudo-compacte (groupe d'espace $P6_3/mmc$) et stable en dessous de 882 °C (température appelée « Transus β » ou T_β. Ses paramètres de maille à température ambiante sont :

  $$| \text{a} = 2.95 \text{ Å} , \text{c} = 4.68 \text{ Å} , \text{c/a} = 1.58 |$$

  Le fait que le rapport c/a soit inférieur au rapport de compacité idéale (de 1.633) implique un changement de nature des plans les plus denses du plan basal, dans le cas idéal, au plan prismatique (les différentes familles de plans sont illustrées en figure II.1). Ce changement induit des modifications du glissement des dislocations qui seront détaillées en section II.2.
- la phase β de structure cubique centrée, stable au-delà de 882 °C et jusqu'à la température de fusion (T_f) de 1670 °C. Son paramètre de maille à 25 °C est de :

  $$| \text{a} = 3.32 \text{ Å} |$$

Le mécanisme de la transition de la phase α vers la phase β proposé par Burgers pour le zirconium [68] et adapté par Newkirk pour le titane [69] est similaire à

celui d'une transformation displacive : un déplacement coordonné d'atomes sur des distances inférieures à une distance interatomique permet le réarrangement cristallographique de la maille hexagonale compacte (HC) vers la maille cubique centrée (CC).

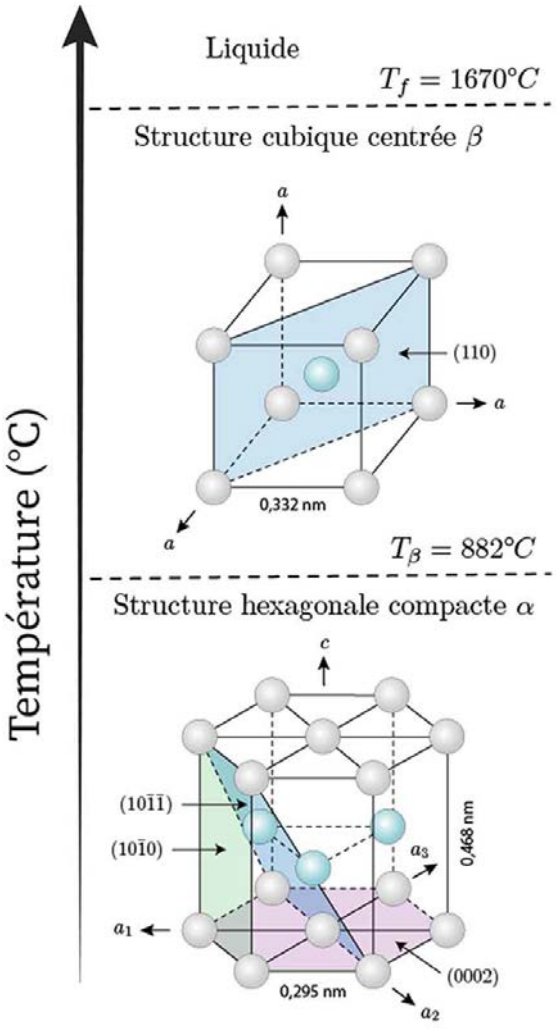


FIGURE II.1 – Formes allotropiques du titane à pression atmosphérique en fonction de la température. D'après [70].

Dans le cas des alliages de titane, les éléments d'addition modifient la stabilité des phases α et β et peuvent faciliter la formation de phases métastables. Les propriétés mécaniques des alliages résultants dépendent grandement de ces changements microstructuraux.

II.1.2 Les alliages de titane

II.1.2.1 Classification des éléments d'alliage

Selon l'influence des éléments d'alliage sur la stabilité relative des deux formes allotropiques du titane, il est possible de les classer de la manière suivante (figure II.2) :

— Les éléments α-gènes : ils augmentent la stabilité de la phase α et par conséquent la température T_β. Il est à noter que l'aluminium est le seul élément α-gène à former une solution solide de substitution alors que le carbone, l'azote, le bore et l'oxygène s'intègrent en insertion.

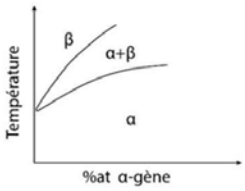
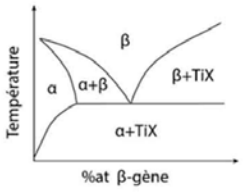
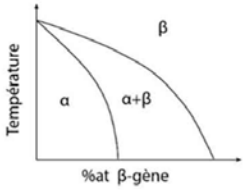
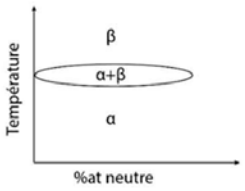
Eléments		Diagramme d'équilibre	Solutions solides d'insertion	Solutions solides de substitution
Alphagènes			O, N, B, C	Al
Bétagènes	Eutectoïdes		H	Cr, Fe, Mn, Co, W, Ni, Cu, Au, Ag, Si
	Isomorphes		/	Mo, V, Nb, Ta
Neutres			/	Sn, Zr

FIGURE II.2 – Influence respective des éléments d'alliage sur la stabilité des formes allotropiques du titane. D'après [67].

— Les éléments β-gènes : ils étendent le domaine de stabilité de la phase β et donc abaissent la température T_β. À l'exception de l'hydrogène, tous s'insèrent en substitution dans la maille cubique. En revanche, selon la morphologie des diagrammes d'équilibre formés, on distingue deux sous-groupes d'éléments β-gènes :

  * Les éléments eutectoïdes qui peuvent stabiliser considérablement la phase β. À forte concentration, ils ont tendance à former des composés intermétalliques.
  * Les éléments isomorphes qui peuvent stabiliser la phase β jusqu'à 25 °C sans former de composés intermétalliques. En revanche leur point de fusion élevé rend généralement difficile leur mise en solution sans ségrégation lorsqu'ils sont ajoutés en forte quantité.

— Les éléments neutres : leur effet sur la température T_β est très limité. Ils ont, par contre, une influence sur la stabilité « basse température » de la phase β, c'est à dire la température M_s (Martensite Start).

L'ajout contrôlé d'éléments d'addition peut ainsi permettre une maîtrise fine de la microstructure de l'alliage résultant et donc de ses propriétés.

II.1.2.2 Les différents types d'alliages de titane

La stabilité des phases du titane pouvant ainsi être modulée, une classification des alliages a été mise en place en fonction de leur microstructure de trempe. On dissocie ainsi :

Les alliages β

Leur composition riche en éléments β-gènes permet de retenir 100% de phase β après une mise en solution à haute température suivie d'une trempe rapide [71]. Cette famille est dissociable en deux sous-groupes :

- Les alliages β-stables qui sont les plus fortement chargés en éléments β-gènes, de sorte que la phase β est stable thermodynamiquement quelles que soient les conditions de refroidissement et quels que soient les traitements thermiques ultérieurs. Ils ne peuvent tirer parti d'aucun mécanisme de durcissement structural, ils restent par conséquent peu intéressants industriellement parlant. [71].
- Les alliages β-métastables présentent, en revanche, de nombreuses possibilités de durcissement structural du fait des multiples phases hors-équilibre qui peuvent apparaitre au cours des traitements thermomécaniques [71]. Parmi les phases secondaires, on peut distinguer celles induites par traitements mécaniques (comme la martensite α'' illustrée en figure II.3) et celles qui se forment par traitement thermique (comme la phase α et les phases ω_{ath} et ω_{iso}). Parmi

les alliages β-métastables industriels les plus commercialisés, on compte le β-21S (Ti-15Mo-2,7Nb–3Al–0,2Si), le Ti-5553 (Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr-0.5Fe) et le Ti-1023 (Ti-10V-2Fe-3Al) [70].

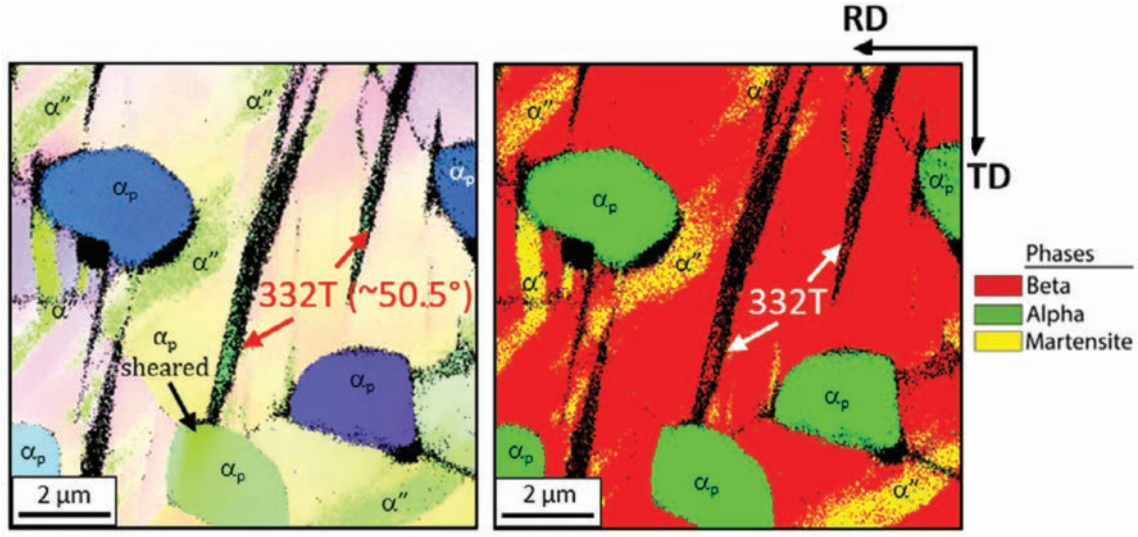


FIGURE II.3 – Exemple de microstructure observable par EBSD dans les alliages β-métastables après 5% de déformation : lors de la déformation, des macles {332}<113> (332T) et de la martensite α" apparaissent dans la matrice β alors que les précipités α_p (primaire) sont formés par traitement thermiques [72].

Les alliages $\alpha + \beta$

Ils ne contiennent pas suffisamment d'éléments β-gènes pour retenir la phase β en totalité à température ambiante. Selon la microstructure de trempe obtenue, ils sont divisés en trois sous-classes : les alliages proche-α, α+β et proche-β. Lorsque moins de 2% en masse d'éléments β-gènes sont ajoutés (alliages proche-α), seule une portion inférieure à 10% en masse de phase β est maintenue après refroidissement depuis le domaine β. Cette microstructure confère au matériau une ductilité importante tout en conservant l'excellent comportement en fluage de ces derniers, ce qui en fait des matériaux tout désignés pour les applications à haute température (par exemple, Ti-6242 [70]). Les alliages α+β, présentant une proportion plus grande de phase β, ont l'avantage de pouvoir former une grande variété de microstructures en adaptant les traitements thermiques. Les figure II.4 a, b, et c illustrent leur diversité en fonction de la gamme de température et de la vitesse de refroidissement tandis que la figure II.4d représente les propriétés mécaniques principales associées à ces différents types de microstructures.

Les alliages α+β représentent les alliages de titane les plus vendus sur le marché du fait de leur combinaison de propriétés très attractives. Parmi eux, le TA6V (Ti-6Al-4V), utilisé aussi bien dans l'industrie aéronautique (dans les aubes de turbine

et les tuyères de compresseur [73]) que pour les applications biomédicales sous forme ELI (Extra-Low-Interstitial) [74], est le plus commercialisé au monde.

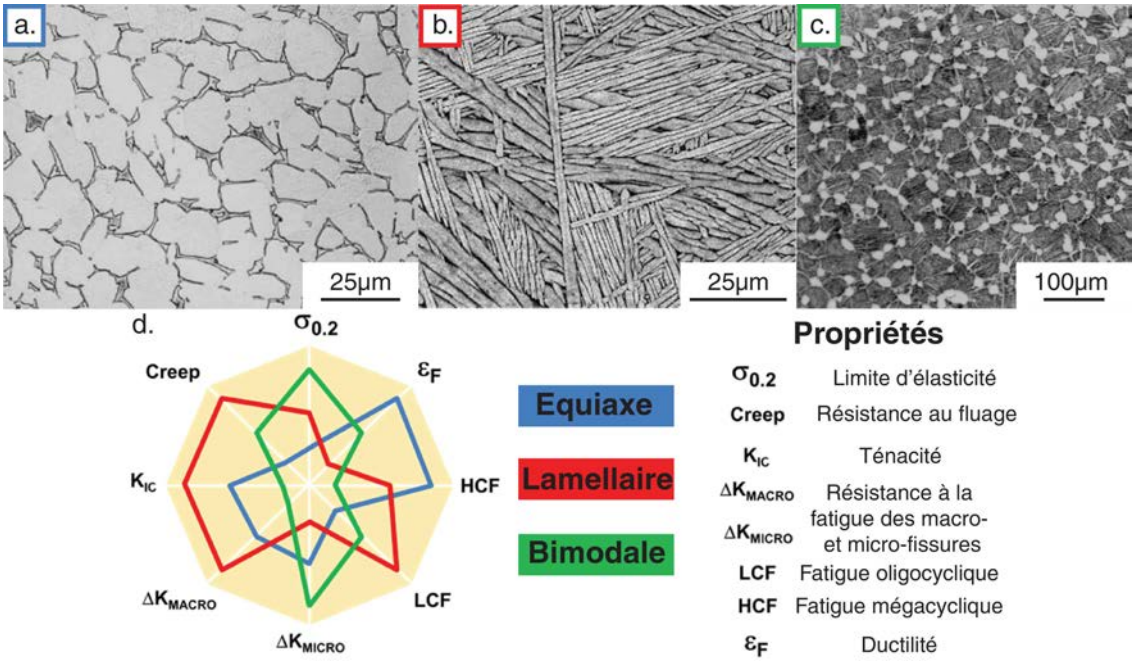


FIGURE II.4 – Exemples de microstructures observables dans les alliages α+β : α équiaxe obtenue par recuit sous le transus β (a), α lamellaire formée par refroidissement lent depuis le domaine β (b) et microstructure bimodale produite par trempe depuis le domaine β (c). Propriétés mécaniques détaillées de ces différentes microstructures (d) [70, 75].

Les alliages α

Ils comprennent les nuances de titane commercialement pures (CP-Ti) et les alliages constitués uniquement d'éléments α-gènes et neutres, ce qui ne permet pas de retenir la phase β à température ambiante. Leur microstructure est adaptable par traitement thermique et dépend principalement de la gamme de température appliquée et de la vitesse de refroidissement. Ainsi, la microstructure résultant d'un traitement dans le domaine α est constituée de grains équiaxes (Figure II.5a), quelle que soit la vitesse de refroidissement. A contrario, un traitement depuis le domaine β suivi d'une trempe entraîne la formation d'une structure α' (Figure II.5b). Outre leur résistance à l'oxydation attribuée à la présence d'aluminium [76] et leur bonne tenue au fluage du fait de leur faible sensibilité à la température, ce sont surtout leur excellente résistance à la corrosion [70], leur résistance mécanique modérée [48] et leur biocompatibilité [77] qui en font des matériaux de choix pour les applications biomédicales.

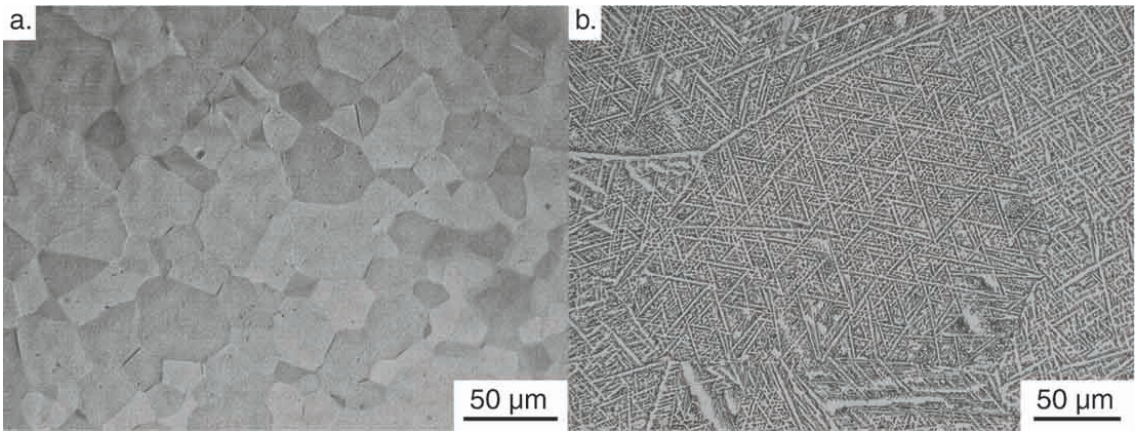


FIGURE II.5 – Exemples de microstructures observables dans les alliages α : α équiaxe obtenu par recuit sous le transus β (a) et structure martensitique produite par trempe au-dessus du transus β (b).

Dans la suite de ce chapitre, seules les propriétés des alliages α seront abordées puisqu'elle constitue le cœur du travail présenté. En effet, nos travaux reposent notamment sur l'utilisation de l'oxygène, qui possède un fort pouvoir alphagène en tant qu'élément d'alliage. Sur cette base, il est évidemment important de mettre en évidence l'influence potentielle d'un ajout d'oxygène sur les mécanismes de déformation du titane, d'autant qu'en termes de mécanismes à proprement parler, le rôle de l'oxygène recouvre en fait un grand nombre de questions encore mal comprises. Dans cette optique, nous présenterons d'abord ces aspects particuliers dans le cas du titane pur, pour aborder ensuite plus spécifiquement les aspects liés à leur évolution avec l'ajout d'oxygène.

II.2 Les mécanismes de déformation du titane pur

Les mécanismes de déformation correspondent aux phénomènes mis en jeu par un matériau afin d'accommoder une contrainte extérieure. Ces mécanismes peuvent être multiples et jouent un rôle déterminant sur les propriétés macroscopiques d'un alliage. Dans l'optique d'optimiser ces dernières, il est donc crucial de comprendre, dans un premier temps, quels sont les modes de déformation principaux dans le titane pur.

II.2.1 Rappels et définitions

Dans un cristal de titane pur sous sollicitation mécanique, les deux principaux mécanismes entrant en jeu pour accommoder la contrainte sont le maclage et le glissement cristallographique (ou glissement des dislocations).

Une macle correspond à un cisaillement du réseau cristallin qui intervient en réponse à une contrainte extérieure et engendre un déplacement coordonné d'une partie du cristal pour reformer la structure initiale dans une orientation présentant une symétrie miroir par rapport au cristal originel (mécanisme schématisé en figure II.6).

Dans le titane pur, deux types de systèmes de macles ont été observés : les macles de compression et les macles de traction. Elles représentent un mode de déformation important puisqu'elles constituent l'un des rares mécanismes d'accommodation selon l'axe $\vec{c}$ [78].

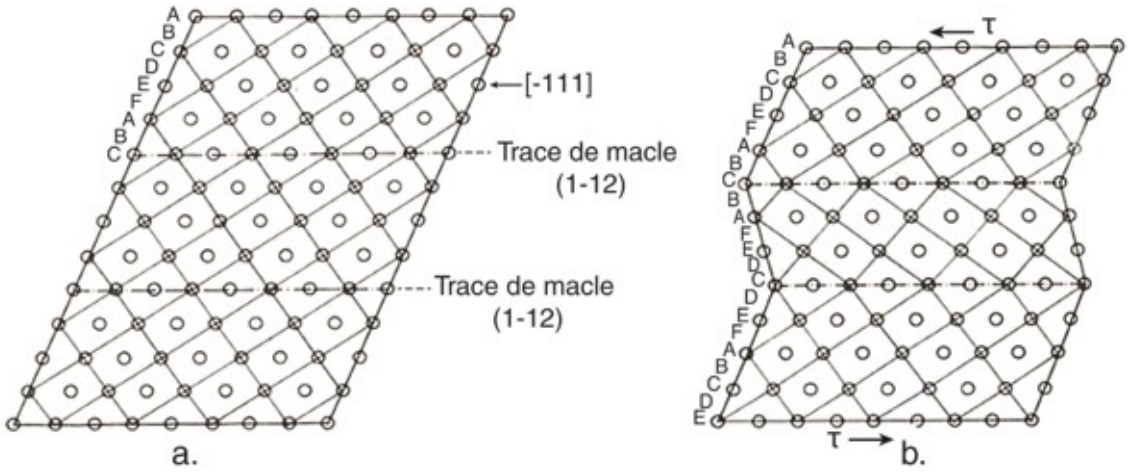


FIGURE II.6 – Illustration de la formation d'une macle dans un cristal de structure cubique base centrée. (a) Structure non maclée. (b) Déplacement coopératif des atomes dans la direction $[\bar{1}11]$ sous l'effet d'un cisaillement τ résultant en une macle. D'après [79].

Les dislocations, quant à elles, sont des défauts linéaires définis par un vecteur $\vec{b}$ nommé vecteur de Burgers. Ce dernier représente un vecteur de propagation de la déformation dans le réseau cristallin.

Selon la nomenclature, on appelle « coin » une dislocation dont la ligne de dislocation est perpendiculaire à $\vec{b}$ et on qualifie de « vis » une dislocation dont la ligne de dislocation est parallèle à $\vec{b}$. Le plan de glissement est défini comme le plan contenant à la fois $\vec{b}$ et la ligne de dislocation.

Dans un cristal réel, il est rare que les dislocations soient purement vis ou coin. Elles sont généralement mixtes, comme illustré en figure II.7.

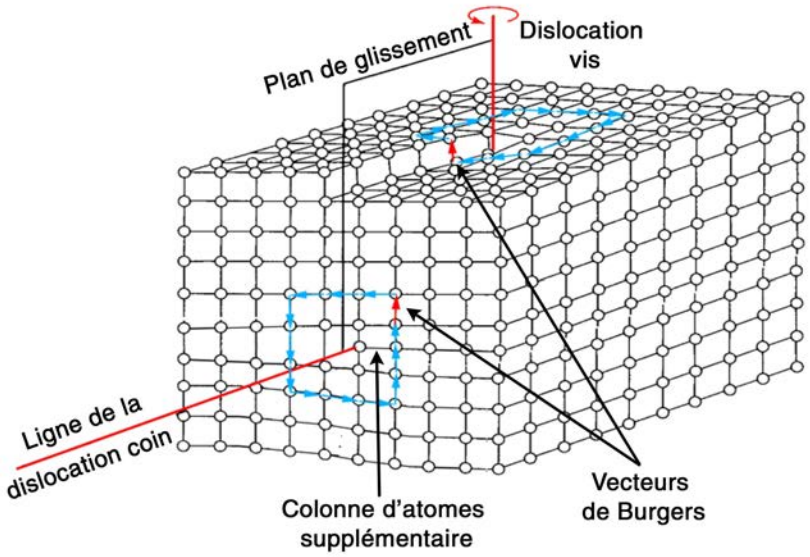


FIGURE II.7 – Illustration d'une dislocation mixte, de son plan de glissement et de son vecteur de Burgers dans un réseau cristallin [80].

Le maclage étant fortement inhibé par la présence d'oxygène [81, 82, 83], nous nous focaliserons par la suite sur le glissement des dislocations et ses caractéristiques dans le titane α.

II.2.2 Systèmes de glissement dans Ti pur polycristallin

Lors d'une sollicitation mécanique dans un matériau cristallin, les dislocations créées glissent dans des plans et selon des directions préférentiels pour accommoder la contrainte. La description des systèmes de glissement activés et de l'ordre dans lequel ils le sont, définit les modes de déformation du matériau. L'analyse de l'évolution de ces modes de déformation permet de relier les changements observés à l'échelle des dislocations à ceux remarqués à l'échelle macroscopique.

Les sections suivantes se proposent d'aborder plus particulièrement la nature des paramètres qui peuvent jouer sur l'ordre d'activation des systèmes de glissement dans le cas général en premier lieu, puis dans le cas du titane pur.

II.2.2.1 Ordre d'activation des systèmes de glissement et loi de Schmid

L'ordre d'activation des systèmes de glissement dépend de la direction de la sollicitation mécanique imposée au matériau. Ainsi, pour chaque système de glissement, il est possible de définir un angle θ correspondant à l'angle entre l'axe de traction et le plan de glissement et un angle χ correspondant à l'angle entre l'axe de traction et la normale au plan de glissement. La contrainte (ou cission résolue) qui

s'applique sur un plan de glissement (hkl) dans une direction <uvw> est illustrée en figure II.8 et décrite par la loi de Schmid [84] :

$$\tau = (F/S_0)\ cos\theta\ cos\chi$$

Le facteur de Schmid $s = cos\theta\ cos\chi$ (ou facteur d'orientation) est compris dans l'intervalle [0, 0.5]. Pour une sollicitation parallèle ou perpendiculaire au plan de glissement, s devient nul tandis qu'il est maximal pour $\theta = \chi = 45°$.

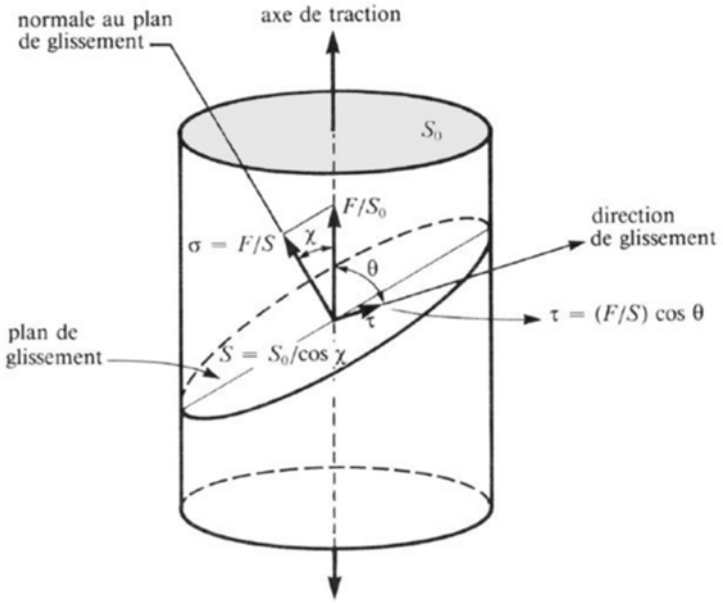


FIGURE II.8 – Illustration de la loi de Schmid.

Lorsque la cission résolue τ d'un plan dépasse une contrainte seuil (appelée cission résolue critique τ_{CRSS}), le système de glissement correspondant est activé. En connaissant les cissions critiques de déclenchement de chaque système, il est ainsi possible de prédire l'ordre dans lequel ils se déclenchent pour un cristal donné, si l'on connaît son orientation par rapport à la contrainte appliquée. Plus globalement, en connaissant la texture d'un matériau (l'orientation majoritaire de ses grains), les systèmes de glissement qui seront préférentiellement activés sont théoriquement prévisibles.

II.2.2.2 Quels modes de déformations théoriques pour le titane pur ?

En 1940, le physicien Rudolf Peierls propose une hypothèse [85] que Franck Nabarro formalisera en 1947 [86] : la structure discrète du réseau cristallin entraîne la présence de forces de friction s'opposant au glissement des dislocations. Leur modèle prévoit que la contrainte τ nécessaire au mouvement d'une dislocation dans

une famille de plans diminue exponentiellement avec l'augmentation de la distance inter-réticulaire d entre ces plans :

$$\tau = \frac{2G}{1-\nu} e^{\frac{-2\pi d}{(1-\nu)b}}$$

Avec G le module de cisaillement, ν le coefficient de Poisson et b le vecteur de Burgers.

La conséquence de cet énoncé est que les systèmes de glissement dans lesquels le mouvement des dislocations est le plus facile sont ceux dont la direction de glissement est la plus dense et dont les plans sont les plus espacés (critère de Peierls-Nabarro).

Dans le cas des cristaux hexagonaux il existe quatre plans de glissement principaux : basal (0001), prismatique $(10\bar{1}0)$, pyramidal π_1 $(10\bar{1}1)$ et pyramidal π_2 $(11\bar{2}2)$, et deux directions de glissement : $<11\bar{2}0>$ et $<11\bar{2}3>$. Il en découle les systèmes de glissement résumés en figure II.9.

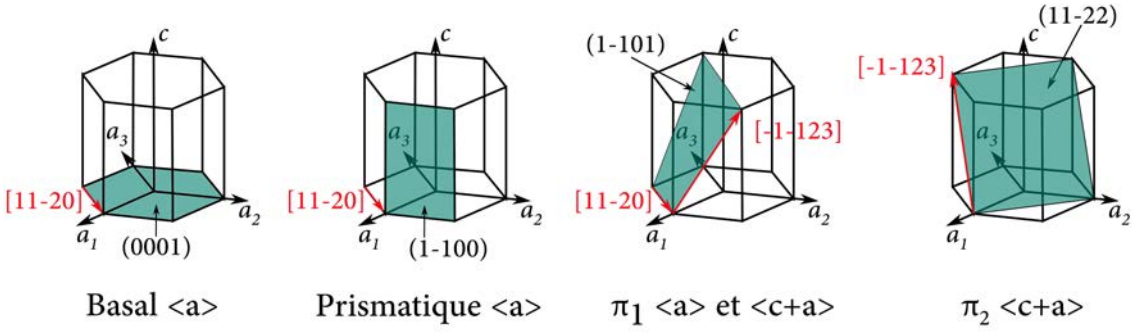


FIGURE II.9 – Schéma des principaux systèmes de glissement pouvant être activés dans le cas d'une structure hexagonale. D'après [70].

Parmi ces systèmes, ceux qui sont susceptibles de remplir le critère de Peierls-Nabarro correspondent au système basal et au système prismatique. La prévalence d'un de ces deux types de glissement sur l'autre dépend donc du rapport entre leur distance inter-réticulaire :

$$d_{0002} = \frac{c}{2} \quad d_{10\bar{1}0} = a\frac{\sqrt{3}}{2} \quad \text{d'où} \quad \frac{d_{0002}}{d_{10\bar{1}0}} = \frac{c}{a\sqrt{3}}$$

Il est à noter que ce rapport dépend de la valeur de $\frac{c}{a}$ qui, dans le cas du titane pur est égal à 1.587. Cette valeur étant inférieure à $\sqrt{3}$ [87], les plans prismatiques constituent les plans les plus denses dans lesquels le glissement des dislocations sera le plus facile.

Par ailleurs, le critère de Von Mises [88] stipule que la déformation plastique d'un polycristal s'effectue sans orientation préférentielle si au moins 5 systèmes indépendants sont activés. Or les systèmes de glissement où la contrainte de Peierls est la

plus faible (ceux dont la direction de glissement est la plus dense : <a>) ne peuvent produire que 4 systèmes indépendants. Par conséquent, une déformation plastique homogène du titane α exige l'activation d'au moins un des modes de déformation suivants : le glissement <c+a> [89] ou le maclage [90]. Ce mode de déformation complémentaire est important puisque c'est lui qui contrôle la déformation selon l'axe $\vec{c}$.

II.2.3 Études expérimentales des systèmes de glissement du titane pur

Conformément à la théorie, il a été reporté expérimentalement que les dislocations <a> accommodaient une grande partie de la déformation plastique dans le titane pur, ce qui a été attribué à une faible contrainte de Peierls selon cette direction [91, 92].

Selon Churchman et Jaffee [93, 94], les contraintes critiques de déclenchement des systèmes de glissement concernés du titane pur suivent la hiérarchie suivante :

$$\tau_{\mathrm{CRSS}}(P < a >) < \tau_{\mathrm{CRSS}}(\pi_1 < a >) < \tau_{\mathrm{CRSS}}(B < a >)$$

Il est remarquable que la faible énergie d'activation du glissement prismatique confirme les considérations développées en partie II.2.2 sur l'influence de la compacité de la maille hexagonale. Le glissement <c+a>, en revanche, n'a été que peu observé dans le titane pur à température ambiante [91, 87].

L'observation en microscopie électronique de dislocations dans le titane pur montre des dislocations courbées, uniformément distribuées et une proportion équivalente de portions vis et coin [95]. Cependant, un mouvement saccadé des dislocations vis nommé « Locking-Unlocking » a été mis en évidence [96, 92, 97, 98]. Ceci correspond à une alternance de longues périodes pendant lesquelles les dislocations sont immobiles et d'instants plus brefs où elles parcourent une longue distance. Clouet *et al.* ont montré que, dans le titane pur, l'état fondamental d'une dislocation vis correspond à une configuration sessile où elle est étalée dans un plan pyramidal π_1 [96]. De l'énergie doit être apportée pour transférer la dislocation dans une configuration métastable glissile de plus haute énergie qui se trouve être dans un plan prismatique (processus illustré en figure II.10).

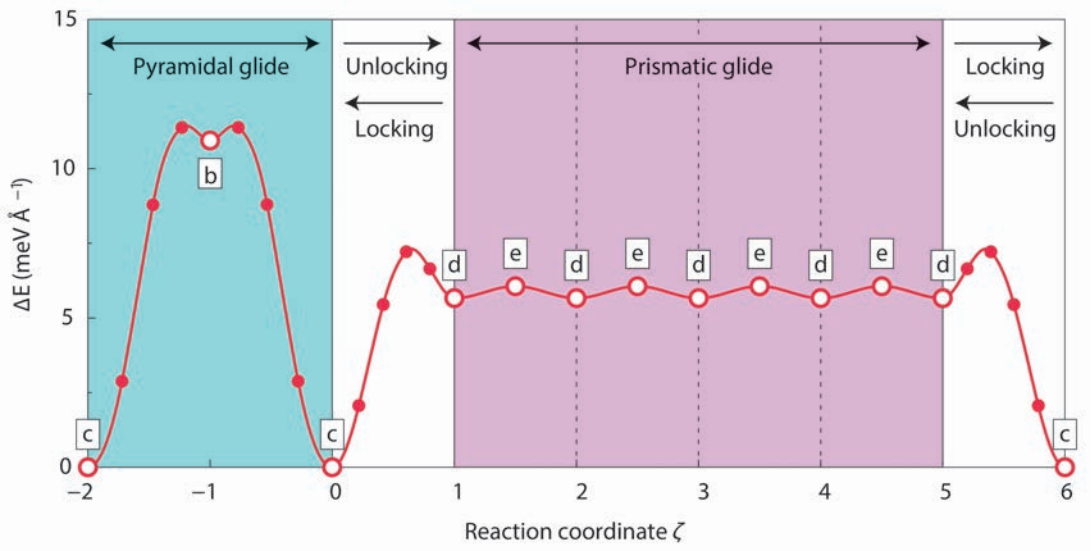


FIGURE II.10 – Illustration des états d'énergies que peuvent adopter les dislocations lors du phénomène de « Locking-Unlocking ». D'après [96].

Les caractéristiques du glissement des dislocations dans le titane peuvent se résumer de la façon suivante :

- La déformation plastique est essentiellement accommodée par des dislocations de type <a>.
- Les plans de glissements privilégiés pour leur glissement correspondent aux plans prismatiques et aux plans pyramidaux de première espèce.
- Le mouvement des dislocations est partagé entre une configuration métastable glissile et un état fondamental sessile.

Ces caractéristiques serviront de référence pour la suite de l'étude, notamment pour mettre en lumière les modifications du réseau de dislocations induites par l'ajout d'éléments d'alliage, et plus particulièrement l'oxygène. L'analyse de ces changements permettra de comprendre les évolutions macroscopiques des propriétés mécaniques qui auront été observées.

II.3 Influence de l'oxygène sur le titane pur

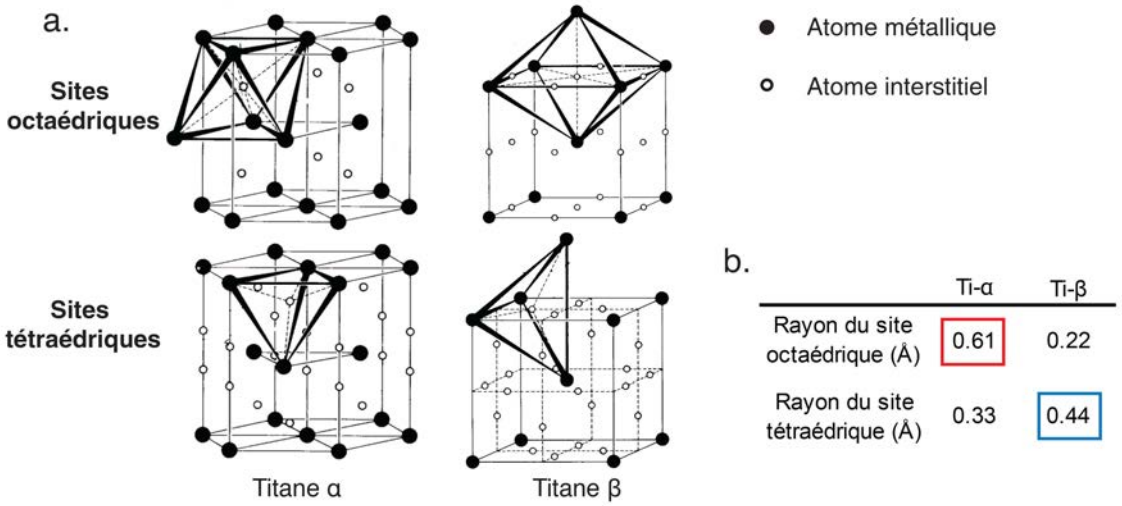
L'un des éléments d'alliage que nous avons choisi pour la conception de notre nouvelle famille d'alliages est l'oxygène. Cet élément est généralement considéré comme un « poison » pour le titane. Dans le meilleur des cas, il est utilisé comme variable d'ajustement, en faible quantité, pour adapter les propriétés mécaniques d'un alliage à un cahier des charges. Dans la majorité des cas, il est considéré comme un élément contaminant à éviter.

De ce fait, nous avons assez peu de recul sur l'effet de l'interstitiel au-delà de 0.5%O mass. Cette section récapitule néanmoins les modifications engendrées par l'ajout d'oxygène sur le titane qui ont été mises en évidence dans la littérature.

II.3.1 Sites d'insertion dans le titane α

Les éléments interstitiels s'insèrent au sein de la maille cristalline dans des sites d'insertion. L'affinité d'un élément donné pour un site particulier dépend principalement de la différence entre le volume du site et le rayon atomique de l'atome : plus cette différence est petite, plus la distorsion élastique du réseau qui résulte de l'insertion de l'atome est minimisée.

Dans le cas du titane α, il existe deux types de sites interstitiels principaux : les sites octaédriques (au nombre de 2) et les sites tétraédriques (au nombre de 4). Le titane β, quant à lui, possède 6 sites octaédriques et 12 sites tétraédriques. La taille de ces sites et les rayons atomiques des éléments interstitiels sont présentés en figure II.11b et c respectivement.



b.

	Ti-α	Ti-β
Rayon du site octaédrique (Å)	0.61	0.22
Rayon du site tétraédrique (Å)	0.33	0.44

c.

	O	N	C	H
Rayon atomique neutre (Å)	0.6	0.71	0.77	0.46
Solubilité maximum dans α (at%)	30	19	2	8

FIGURE II.11 – Illustration des sites interstitiels dans le titane α et β (a). Taille de ces sites (b) et des principaux éléments interstitiels dans le titane (c). Le code couleur des tableaux (b) et (c) indique dans quel site s'insère préférentiellement chaque élément. D'après [87, 99, 100, 101].

On observe que l'oxygène, l'azote et le carbone occupent préférentiellement le site octaédrique de la phase α, dont le rayon est celui qui se rapproche le plus du leur. De la même manière, l'hydrogène s'insère préférentiellement dans le site tétraédrique de la phase β dont la taille est la plus proche de son rayon. Selon Conrad, cela pourrait expliquer les caractères respectivement α-gènes et β-gène de ces éléments [87].

Par ailleurs, la distorsion élastique provoquée par l'insertion de ces atomes dans la maille cristalline entraîne une modification linéaire des paramètres de maille de la matrice tant que l'élément reste en solution (évolution décrite par la loi de Végard [102])

Dans le cas de l'oxygène, son insertion dans la maille hexagonale provoque une distorsion tétragonale [103] et induit une augmentation du volume de la maille. Cette dernière est cependant anisotrope puisque le paramètre c augmente plus vite que a [103, 104, 105, 106], comme illustré en figure II.12, et conduit à une augmentation du paramètre c/a.

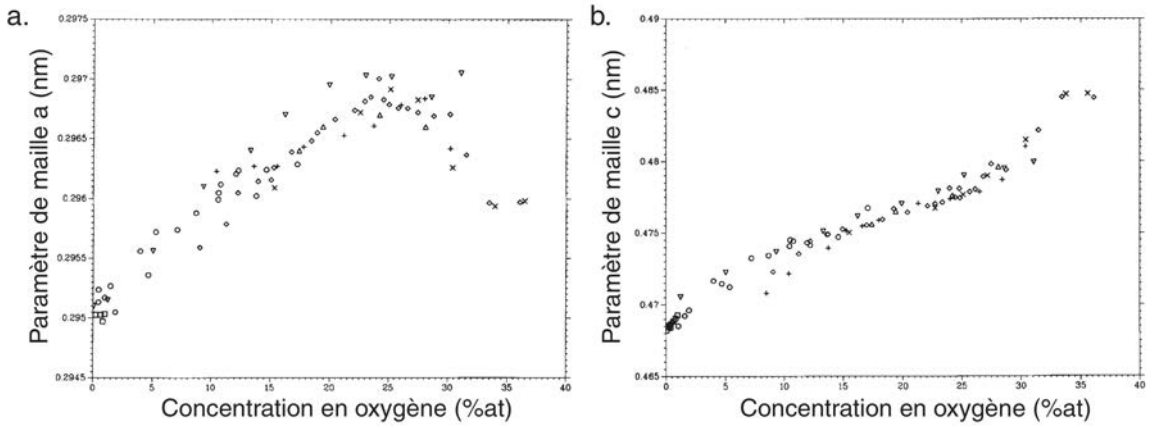


FIGURE II.12 – Évolution des paramètres de maille a (a) et c (b) du titane α en fonction de sa teneur en oxygène. Ces résultats sont issus de la compilation de nombreux travaux [107].

Pour des teneurs en oxygène plus élevées, la rupture dans l'évolution de ces paramètres vers 25 - 30%O at. permet de mettre en évidence une transition dans l'ordonnancement de l'oxygène au sein de la phase α. Ce point a longtemps été considéré comme la signature de la limite de solubilité de l'oxygène dans le titane. Cependant, comme le montre la section suivante, la linéarité de la variation des paramètres de maille n'est pas nécessairement le reflet de l'homogénéité chimique.

II.3.2 Limite(s) de solubilité de l'oxygène dans le titane α

Le titane et le zirconium présentent un comportement différent des autres métaux de transition vis-à-vis de l'oxygène : ce sont les seuls dans lesquels ce dernier est soluble sur une aussi grande plage de concentration. Il a en effet été établi depuis longtemps que la limite de solubilité de l'oxygène dans le titane HCP est de l'ordre de 30 %at [108].

Cependant, plusieurs études montrent l'existence de composés riches en oxygène pour des teneurs inférieures à 30 %at : Holmberg met en évidence les structures Ti_2O et Ti_3O [109] tandis que plus tard, Yamaguchi observe les signatures d'un sous-oxyde de type Ti_6O [110] (signatures présentées en figure II.13).

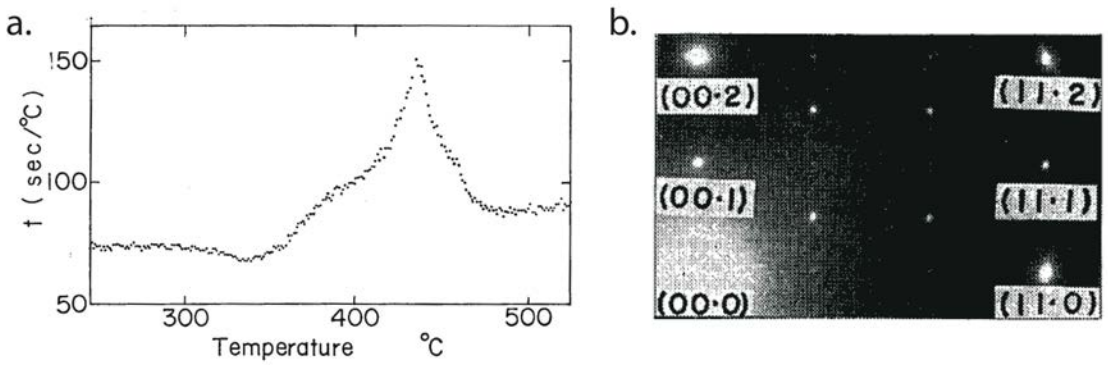


FIGURE II.13 – Signature thermique par absorption de chaleur (a) montrant un pic d'absorption vers 440 °C attribué à la transition ordre-désordre liée à la phase Ti_6O. Le cliché de diffraction des électrons (b) associé à ce composé révèle des taches de surstructure dans l'axe de zone $[1\bar{1}00]$. D'après [110].

En 1970, Durbertret confirme dans sa thèse l'observation d'indices soutenant l'existence de composés de type Ti_6O et témoigne d'un deuxième signal correspondant à la formation de $Ti_{12}O$ [111]. Weissmann indique même que l'apparition d'ordre dû à l'oxygène pourrait débuter à des seuils de composition beaucoup plus bas en oxygène (dès 5%at) en oxygène selon des directions cristallographiques bien définies [103]. Selon lui, l'apparition d'une structure ordonnée débute par le remplissage de sites octaédriques opposés, une couche atomique sur deux induisant des contraintes fortement asymétriques.

Bien qu'il ne tienne pas compte de ces derniers résultats, le diagramme binaire Ti-O actuellement admis est celui présenté en figure II.14 [107].

Les incertitudes qui demeurent vis-à-vis de l'existence de ces composés tiennent leur origine des points suivants :

- Les techniques de caractérisation sont, dans l'ensemble, peu sensibles à l'oxygène, ce qui en complique la détection.

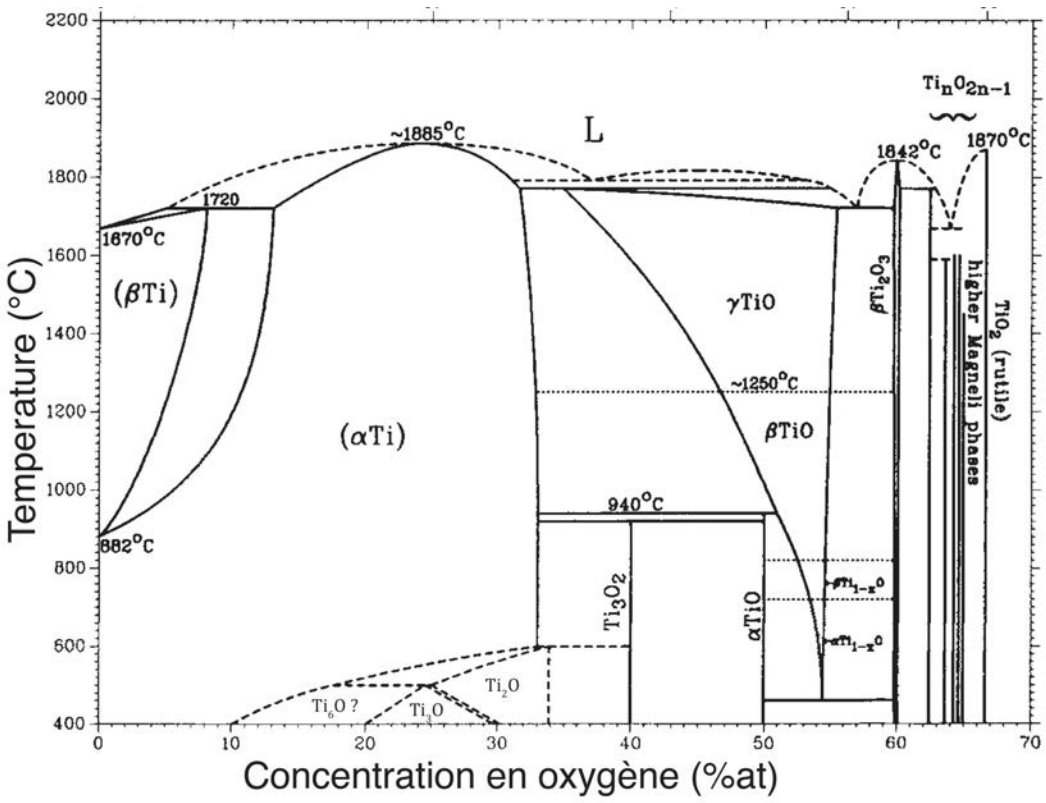


FIGURE II.14 – Diagramme binaire Titane-Oxygène communément admis. La structure Ti_6O n'étant pas dans le diagramme original, nous l'avons ajoutée, suivie d'un point d'interrogation pour souligner l'incertitude liée à son existence. D'après [107].

- Les composés riches en oxygène présentent tous une structure hexagonale ou proche hexagonale ce qui les rend difficile à discerner de la matrice.
- Les sous-oxydes étudiés ne représentent pas, à proprement parler, une rupture de la solubilité de l'oxygène dans le titane puisque l'interstitiel s'insère de manière ordonné et progressive dans les sites octaédriques de la maille α.

En conséquence des points précédents, les caractéristiques et propriétés du titane α évoluent pour la plupart linéairement avec l'ajout d'oxygène alors que la détection d'une nouvelle phase se fait généralement par rupture de l'évolution d'un signal.

Il reste jusqu'à présent communément admis que l'oxygène est aléatoirement distribué dans la matrice de titane α au moins jusqu'à une teneur de 5 %at en oxygène (ou 1.7 %mass.).

II.3.3 Influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques

Comme pour les recherches sur la solubilité de l'oxygène, de nombreuses études ont été conduites depuis les années 50 sur l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques du titane pur ou commercialement pur.

Les premières études [112, 113, 114] ont porté sur l'ajout par voie solide ou gazeuse d'oxygène dans du titane de pureté supérieure à 99.8%. Les résultats, exposés en figure II.15, montrent deux tendances nettes : une augmentation quasi linéaire de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité avec l'ajout d'oxygène et, malgré une grande diversité des valeurs absolues, une diminution drastique de la ductilité.

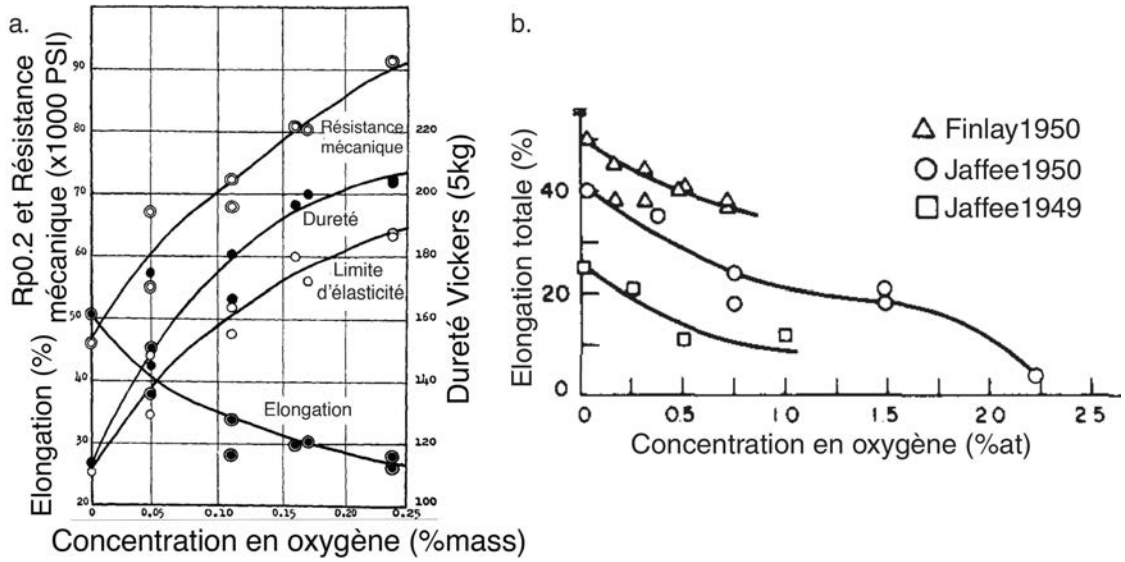


FIGURE II.15 – Première étude sur l'évolution de l'élongation à rupture, de la résistance mécanique et de la limite d'élasticité du titane pur en fonction de sa teneur en oxygène (a). Illustration de la variabilité de la ductilité du binaire Ti-O (b). D'après [114] (à gauche) et [87] (à droite).

L'origine de cette dégradation très rapide de la ductilité est encore aujourd'hui difficile à expliquer : elle est progressive et n'est donc logiquement pas la conséquence d'une formation de précipités fragilisant dans le titane qui apparaîtraient à partir d'une certaine teneur « seuil » en oxygène. Ce phénomène a, par la suite, suscité l'intérêt de nombreux travaux dont les données ont été compilées par Yan *et al.* dans leur revue sur l'effet de l'oxygène sur le titane et ses alliages [115]. Bien que les résultats montrent, dans l'ensemble, une tendance claire de la ductilité à diminuer avec l'ajout d'oxygène, les valeurs semblent très disparates entre les études, ce qui ne permet pas de conclure sur l'origine de la fragilisation.

Un indice semble cependant émerger dans la revue récente de Luo *et al.* [116] sur l'effet de l'oxygène sur les propriétés du titane en métallurgie des poudres : les valeurs de ductilité sont, certes, très hétérogènes entre les études mais les auteurs mettent en avant l'influence des traitements thermomécaniques sur celles-ci

(figure II.16a). Ils indiquent ainsi que l'utilisation de procédés tels que l'extrusion ou le forgeage permettent de conserver de la ductilité en augmentant la teneur en oxygène. Ils montrent également que les matériaux ayant seulement subi des cycles de traitements thermiques connaissent une chute brutale de leur élongation à rupture. Pour autant, aucune hypothèse n'est émise par ces auteurs pour expliquer cette observation.

Contrairement à ce qui est observé pour la ductilité, l'évolution du durcissement par l'oxygène dans les travaux analysés par Luo *et al.* est similaire pour toutes les études, que des traitements thermo-mécaniques aient été effectués ou pas (figure II.16b et c).

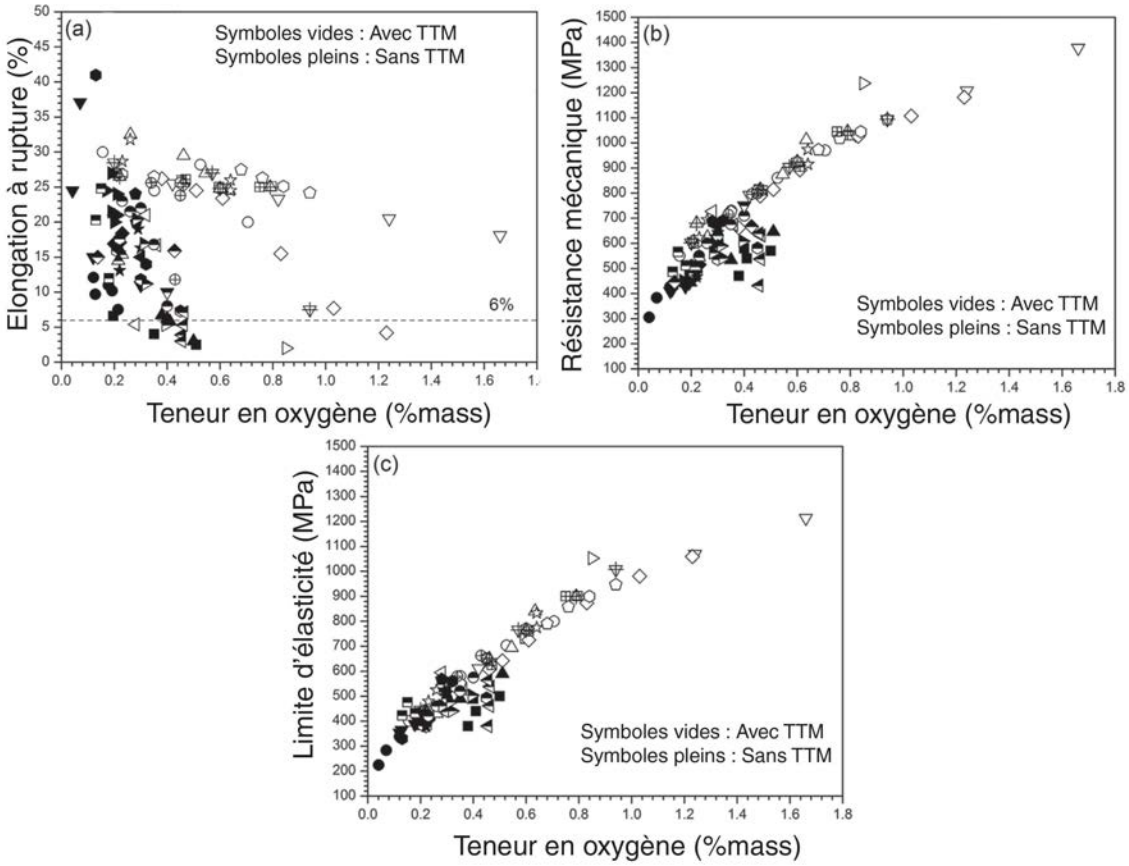


FIGURE II.16 – Évolution de l'élongation à rupture (a), de la résistance mécanique (b) et de la limite d'élasticité (c) du titane pur en fonction de sa teneur en oxygène. Les données sont partagées selon l'utilisation ou non de traitements thermo-mécaniques (TTM) pendant les procédés de fabrication. Tous les alliages ont été conçus à partir de poudres. D'après [116].

L'effet durcissant de l'oxygène, même en faible proportion, a par ailleurs été montré à maintes reprises [117, 118, 119, 120] mais soulève cependant une question :

est-il possible que la distorsion de la maille induite par l'effet de solution solide soit, à elle-seule, responsable d'une telle augmentation ou est-ce la conséquence d'un autre phénomène ?

Le calcul de la distorsion, réalisé par plusieurs groupes [121, 122, 123, 124], montre unanimement que l'interaction d'une dislocation vis avec le champ de distorsion d'un atome interstitiel isolé ne suffit pas à expliquer le durcissement observé expérimentalement.

D'après Tyson [125], la linéarité de l'augmentation de la limite d'élasticité témoigne plutôt d'une interaction particulière entre les atomes interstitiels et les dislocations.

Les effets de l'oxygène sur les propriétés mécaniques du titane mis en évidence dans la littérature peuvent donc se résumer ainsi :

- L'ajout d'oxygène dans du titane pur s'accompagne d'une augmentation drastique de la limite d'élasticité et de la résistance mécanique du matériau ainsi que d'une baisse sévère de sa ductilité.
- L'origine de cette chute de la ductilité est aujourd'hui inconnue. Certaines pistes tendent à montrer une influence de la présence de traitements thermomécaniques sur ce paramètre.
- Le durcissement par l'oxygène ne peut pas être expliqué uniquement par la distorsion de la maille induite par l'interstitiel. Il trouve potentiellement sa source dans l'interaction entre les atomes d'oxygène et les dislocations.

Il est à noter que l'effet de l'oxygène sur la ductilité du titane pur (et sur la ductilité de nombreux autres alliages de titane) est à la source de sa réputation « d'élément fragilisant ». Ces résultats ont conduit les acteurs industriels à adopter des procédés d'élaboration et de traitements thermiques sous vide ou sous atmosphère contrôlée afin d'éviter toute contamination. Le coût de ces dispositions est, au moins partiellement, à l'origine du prix élevé des alliages de titane en comparaison d'autres alliages métalliques.

II.3.4 Interactions de l'oxygène avec les dislocations et modifications des mécanismes de déformation

Avec l'ajout d'oxygène, de nombreuses modifications des mécanismes de déformation ont été mises en évidence : outre l'inhibition du maclage relevée dans différentes études [81, 82, 83], une augmentation de la densité de dislocations [87, 91] a également été observée.

Par ailleurs, plusieurs travaux montrent un changement de morphologie des dislocations [123, 97, 70, 91] : enchevêtrées dans le titane pur, elles s'alignent selon l'orientation de leur portion vis avec l'ajout d'interstitiel (figure II.17). Selon Chaari

et al., cette singularité témoigne d'une augmentation de la friction de réseau qui s'oppose au mouvement des dislocations vis et qui contrôle la plasticité [126].

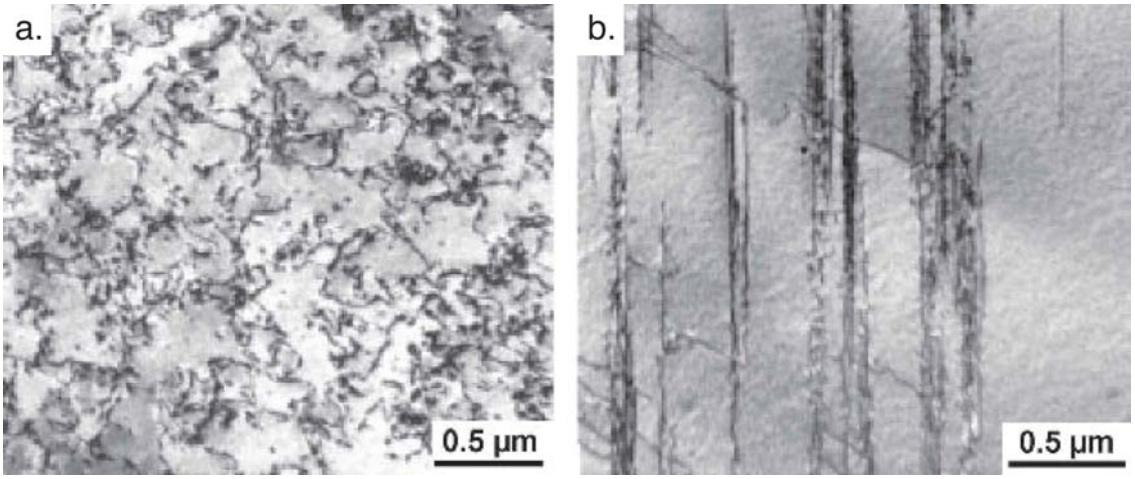


FIGURE II.17 – Illustration du changement de morphologie des dislocations dans le Ti-CP avec l'augmentation de la teneur en oxygène de 0.15 %mass (a) à 0.5 %mass (b). D'après [95, 70].

Au niveau du mouvement des dislocations, le phénomène de « Locking-Unlocking » n'est plus observé en présence d'oxygène [91] : le mouvement glissile des dislocations dans les plans prismatiques est limité par la présence de points d'épinglage dus à l'oxygène. Cette observation est cohérente avec celles de Farenc et Kubin qui montrent que le glissement des dislocations dans les plans prismatiques est plus difficile à forte teneur en interstitiel [97, 127].

Outre les points d'épinglage, un scénario possible pour expliquer ce phénomène est l'occurence de glissement dévié lorsqu'une dislocation rencontre un atome d'oxygène. Or, la présence de nombreux glissements déviés à forte teneur en oxygène entraîne la création de « jogs » qui pourraient être à l'origine de la friction de réseau évoquée au paragraphe précédent [126].

Enfin, l'origine de l'augmentation de la résistance mécanique avec l'ajout d'oxygène a été décelée par Naka durant sa thèse [128] puis expliquée par Yu *et al.* grâce à une interaction entre les atomes d'oxygène en solution et le cœur des dislocations vis [124] : lorsqu'une dislocation parvient au voisinage d'un site octaédrique occupé par un atome d'oxygène, la diminution du volume du site interstitiel provoque l'éjection de l'atome dans un site proche du plan de base. Réciproquement, l'oxygène force la dislocation à effectuer un glissement dévié dans le plan prismatique le plus proche où elle est piégée dans sa configuration sessile, le tout conduisant à un épinglage important nécessitant un apport d'énergie mécanique conséquent pour s'en libérer.

Points clés à retenir

- La métallurgie du titane, bien qu'en apparence simple, repose sur de nombreuses phases dont la stabilité peut être modifiée par l'ajout d'éléments d'alliage.
- En plus de la composition, des traitements thermo-mécaniques adaptés peuvent permettre d'optimiser la microstructure du matériau, et donc ses propriétés mécaniques en regard du cahier des charges désiré.
- Les alliages de titane α+β sont les plus commercialisés tandis que les alliages α sont ceux pour lesquels les axes de recherche sont les plus restreints, du fait d'une trop faible diversité de phases disponibles et donc de propriétés accessibles.

L'ajout d'oxygène dans le titane pur occasionne les transformations suivantes :

- Modification des modes de déformation : certains disparaissent au profit d'autres (macles→dislocations <c+a>), tandis que les autres changent dans leur probabilité d'apparition (glissement prismatique plus difficile, davantage de glissement dévié, disparition du « Locking-Unlocking »).
- Au niveau macroscopique, une augmentation de la résistance mécanique est observée, résultat d'une interaction fortement répulsive entre les atomes interstitiels et le cœur des dislocations.

Certains phénomènes restent partiellement compris comme :

- La limite de solubilité de l'oxygène dans le titane.
- La chute de la ductilité à fortes concentrations d'oxygène.

Ce dernier point est primordial puisqu'il a conduit les acteurs industriels à adapter leurs procédés de fabrication et de traitements thermiques pour éviter toute contamination. Ces précautions ont de lourdes conséquences sur le prix des alliages de titane *in fine* et la résolution de ce problème constituerait une avancée majeure dans le domaine.

Chapitre III

Caractéristiques microstructurales de la famille d'alliages Ti-Zr-O

Le chapitre I a permis de mettre en évidence les nombreuses contraintes auxquelles le développement de nouveaux matériaux implantaires doit faire face. En se basant sur les nouveaux cahiers des charges, une stratégie de conception a été mise au point et a conduit au développement d'une nouvelle génération d'alliages ternaires TiZrO. Le caractère innovant de ce choix de composition repose principalement sur l'utilisation d'une grande quantité d'oxygène, élément qui est ici considéré comme un élément d'alliage à part entière, puisqu'il est rajouté au cours de l'élaboration dans des concentrations qui sont contrôlées.

Ce chapitre décrit la matrice expérimentale qui a été utilisée pour le développement d'une série d'alliages présentant des compositions croisées vis à vis des deux éléments d'alliage (O et Zr). Les séquences de traitements thermomécaniques sont également décrites de manière à définir les états de référence dont les caractéristiques microstructurales sont étudiées ici et qui seront comparés du point de vue de leurs propriétés mécaniques au cours des chapitres suivants. Ce chapitre présente, enfin, les premières caractérisations structurales mettant clairement en évidence, et de manière étonnante, une mise en ordre de l'oxygène dans les alliages développés. L'influence de chacun des éléments d'alliage sur les aspects microstructuraux est finalement mise en évidence et analysée.

III.1 Stratégie de conception d'une nouvelle famille d'alliages pour l'implantologie dentaire

Dans le contexte évoqué au chapitre I, Biotech Dental a engagé ce travail de thèse dans l'objectif de trouver une alternative « matériau » prometteuse à l'utilisation du TA6V-ELI pour ses implants. Le projet repose donc sur la recherche de propriétés mécaniques au moins équivalente à celle du TA6V sur les points suivants :

- Caractéristiques mécaniques primaires (résistance mécanique, limite d'élasticité, ductilité)
- Résistance à la fatigue
- Résistance à la corrosion

Cependant, le critère majeur de conception qui sous-tend le développement de ce nouvel alliage repose sur la recherche d'une biocompatibilité accrue. Les éléments d'alliages qui le composent doivent donc être choisis parmi les éléments qui restent « éligibles » par rapport à leur toxicité intrinsèque en milieu biologique.

Nous avons pu établir un cahier des charge simplifié des spécifications désirées en termes de propriétés mécaniques et physico-chimiques : les critères principaux sont récapitulés en figure III.1

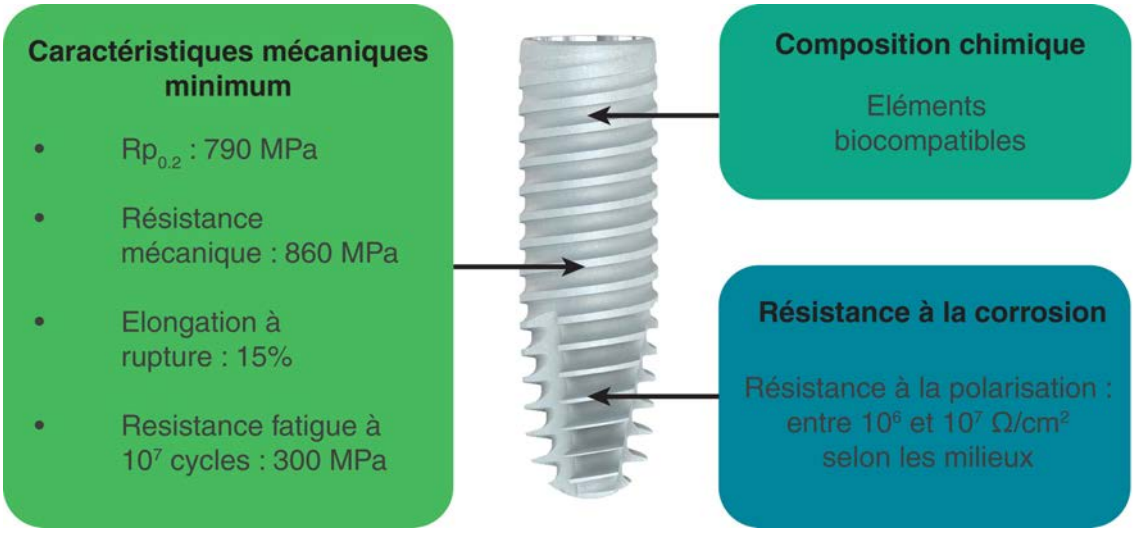


FIGURE III.1 – Critères à respecter pour le développement du nouveau matériau implantaire en termes de propriétés mécaniques, de composition et de résistance à la corrosion. Données d'après [50, 129, 130, 131, 132].

Le principal défi de ce projet réside dans la sélection des éléments d'alliages : le critère de biocompatibilité, qui est ici critique, restreint de manière drastique les choix possibles. De nombreuses études ont, en effet, contribué à montrer que

peu d'éléments métalliques remplissent, finalement, les critères de base associés à la biocompatibilité, comme l'illustre la figure III.2 qui présente le niveau de biocompatibilité des métaux en fonction de leur résistance à la corrosion [133, 134].

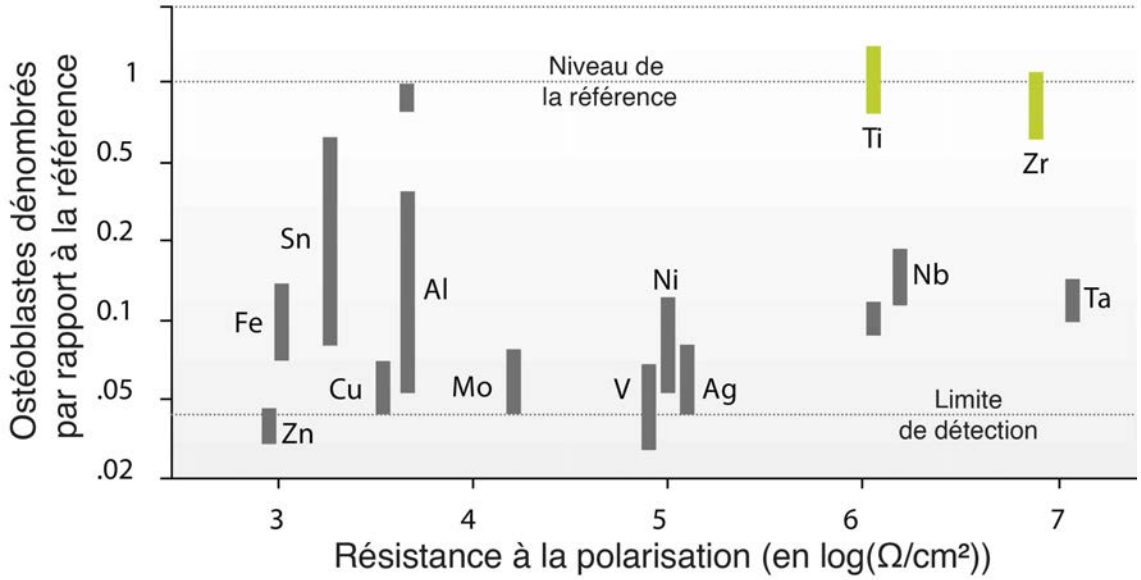


FIGURE III.2 – Illustration de la cytotoxicité des métaux les plus courants sur les ostéoblastes en fonction de leur résistance à la polarisation. D'après [135, 134]

Nous pouvons noter que parmi les matériaux présentés sur le graphiques III.2, seuls le titane et le zirconium disposent à la fois d'une excellente résistance à la corrosion et d'une biocompatibilité supérieure (caractérisée ici par le métabolisme des cellules ostéoblastes qui « construisent » le tissu osseux). L'autre point notable est qu'un grand nombre d'éléments présentent une forme de cytotoxicité « directe » qui jouent sur la viabilité cellulaire. De fait, les critères de biocompatibilité apparaissent très pénalisants dans le choix des éléments d'alliage de par le peu d'options qu'ils laissent concernant la conception. Néanmoins l'approche reposant sur une base d'alliage binaire Ti-Zr nous a paru intéressante sur différents points :

- Ces alliages présentent généralement une couche d'oxyde plus stable et donc une résistance à la corrosion supérieure aux deux éléments pris séparément [136]
- Ti et Zr proviennent de la même colonne IVb de la classification périodique et présentent l'avantage de pouvoir se mélanger en toute proportion pour former une solution solide de substitution hexagonale compacte α (voir figure III.3a), plus résistante à la corrosion que la phase β [137, 138].
- Il est possible d'obtenir un durcissement structural du titane par un effet de solution solide dû au zirconium, en raison de la différence de rayon atomique entre les deux espèces.

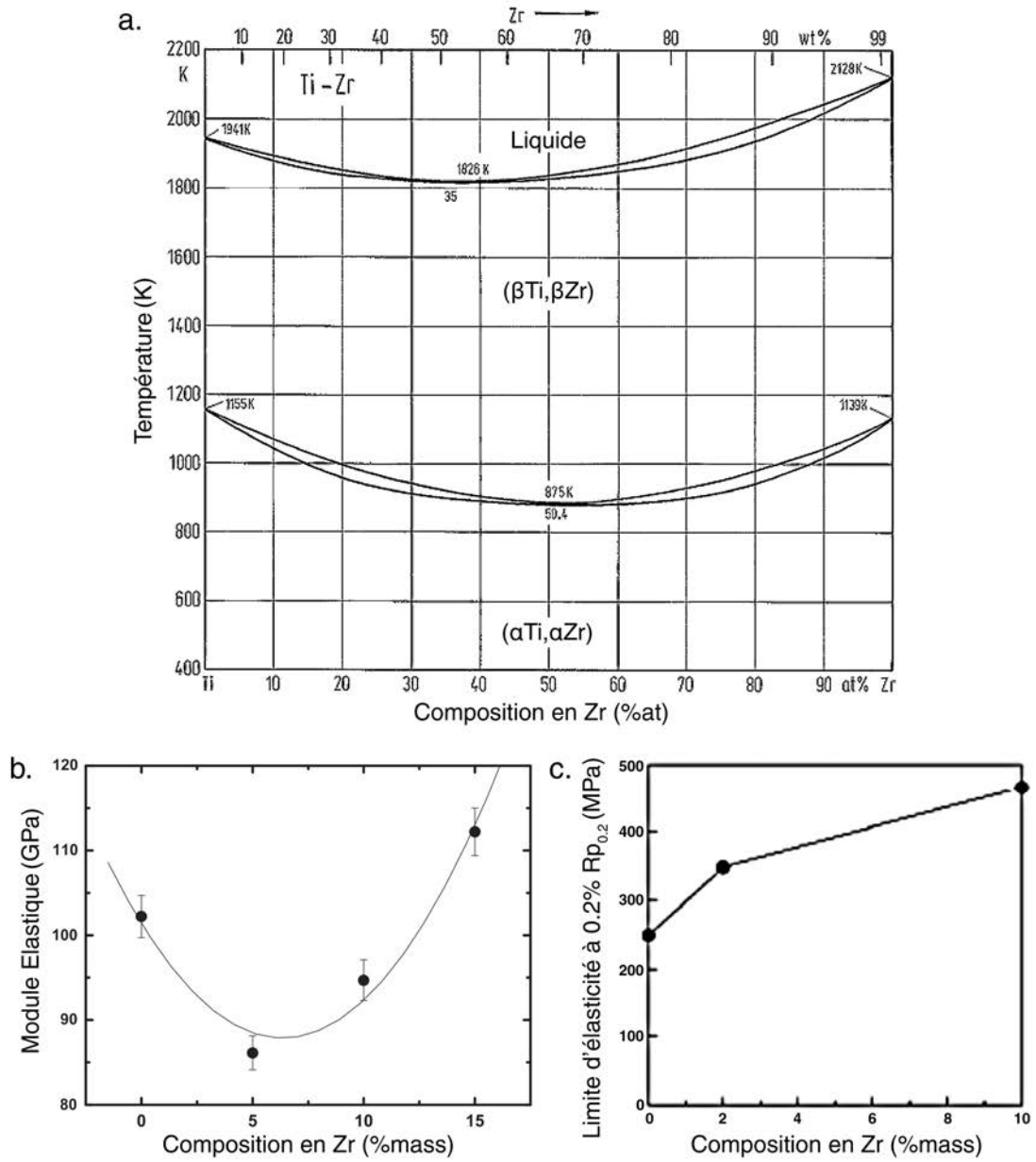


FIGURE III.3 – Diagramme de phase su mélange Ti-Zr (a) et influence de la teneur en zirconium sur le module d'élasticité (b) et la limite d'élasticité du titane (c). D'après [137, 139, 140]

Un premier choix a été de conserver le titane comme élément majoritaire, étant donné son excellente ductilité, sa résistance à la fatigue, son coût et son faible module d'élasticité (comparé à celui des aciers inoxydables ou des alliages Chrome-Cobalt).

Ces différents aspects, mis ensemble, nous ont permis d'envisager une matrice mixte Ti-Zr pour nos alliages en limitant la teneur en zirconium entre 0 et 10%

massiques afin de conserver une composition aussi proche que possible du titane pur de façon à grandement accélérer les étapes de validation (par principe de similarité avec un alliage connu bénéficiant déjà d'une autorisation de mise sur le marché). Par ailleurs, d'après Correa *et al.*, le fait d'ajouter une quantité en zirconium inférieure à 10% massiques permet de maintenir le module d'élasticité le plus bas possible, ce qui est favorable vis à vis de la problématique du « stress-shielding » [139] (voir figure III.3b).

Bien que cette base Ti-Zr soit intéressante en termes de biocompatibilité, la limite d'élasticité d'un tel alliage binaire ne peut, en aucun cas et quelle que soit la composition, dépasser 500 MPa (voir figure III.3c) [140], ce qui est largement insuffisant par rapport au niveau de résistance mécanique cible du TA6V.

Nous avons fait reposer le reste de notre approche de conception sur un pari relativement risqué. Nous souhaitions conserver une composition chimique cible aussi proche que possible du titane pur de manière à conserver ses propriétés reconnues de biocompatibilité. Nous avons donc pris le parti d'utiliser l'oxygène comme élément durcissant interstitiel supplémentaire mais en le considérant comme un élément d'alliage à part entière. Sur cette base, l'idée était d'ajouter cet oxygène en voie solide au cours des étapes d'élaboration (par fusion) et dans des proportions connues et contrôlées.

Les trois idées sous-jacentes de base étaient :

- D'obtenir un durcissement important et rapide de la matrice Ti-Zr par ajout d'oxygène ;
- D'augmenter la tolérance du titane à l'ajout d'oxygène par un effet « compensateur » potentiel de l'élément zirconium, en particulier un effet stérique lié à l'augmentation du volume de la maille hexagonale [137] ;
- D'utiliser une matrice expérimentale basée sur le système ternaire Ti-Zr-O afin d'obtenir ainsi un compromis résistance/ductilité optimisé en fonction des différents ratios Zr/O.

Selon Predel [137], l'ajout de zirconium à du titane induit une augmentation concomitante des paramètres de maille a et c. Cela a pour conséquence un accroissement du volume de la maille de titane $V = \frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$ qui pourrait jouer en faveur d'une diminution des distorsions engendrées par l'oxygène et permettre une augmentation de la tolérance du titane à l'incorporation d'oxygène (vis à vis de la fragilisation).

De manière à travailler sur des systèmes modèles bien contrôlés du point de vue des compositions chimiques, la teneur des impuretés (C, N, H et Fe) a, par ailleurs, été volontairement maintenue à des valeurs les plus basses possibles.

L'oxygène présente plusieurs avantages importants par rapport à notre cible. Le premier d'entre eux est de ne pas modifier le degré de biocompatibilité du titane.

Il présente en outre un effet durcissant vis à vis du titane qui se trouve être inégalé parmi les éléments d'alliages possibles et pour des quantités d'ajout faibles (au-dessous de 1% massique). Il forme également une solution solide à la fois avec le Ti et le Zr jusqu'à une teneur d'au moins 5% atomiques, ce qui signifie que les alliages TiZrO ainsi conçus sont en théorie dans un état microstructural monophasé α à l' équilibre thermodynamique.

L'idée de conserver nos alliages dans un état monophasé, durci uniquement par des effets de solution solide nous a paru intéressante. Cela nous permettait de conduire un travail plus spécifique sur les effets de l'oxygène en solution solide dans la phase α, et ceci de manière relativement indépendante des séquences de traitements thermiques. Nous avons eu également dès le début le souci de pouvoir transposer facilement les traitements réalisés sur nos alliages en laboratoire vers la production d'implants dentaires par Biotech Dental (forgeage, traitements thermiques de recristallisation et de restauration). Dans cette optique, un matériau monophasé se trouve être plus robuste et beaucoup moins sensible aux séquences de mise en forme, aux traitements thermiques et aux vitesses de refroidissement, qu'un alliage multiphasé dont les propriétés dépendent de séquences de précipitation potentiellement complexes.

Un des premiers objectifs de l'étude était donc de déterminer dans quelle proportion il était possible d'ajouter, de manière contrôlée, de l'oxygène dans une matrice Ti-xZr avec x compris entre 0 et 10% massiques. Un autre enjeu était de déterminer si l'oxygène conservait le même caractère fragilisant dans le système Ti-Zr que dans le Ti pur.

Des essais préliminaires sur des alliages TiZrO avec plusieurs concentrations en oxygène ont donc été menés pour répondre à ces premières questions et évaluer le risque lié à cette stratégie de conception.

III.2 Élaboration des alliages étudiés et états de référence

Sur la base de la stratégie de conception détaillée dans la section précédente, une série d'alliages permettant de répondre aux questions évoquées a été élaborée. Dans l'optique de comparer ces différents matériaux entre eux, un état de référence commun a été établi.

Dans la suite de ce travail et sauf mention contraire, les concentrations seront exprimées en pourcentage massique.

III.2.1 Nuances étudiées

Afin d'évaluer la sensibilité à l'oxygène du système Ti-Zr, une valeur médiane en zirconium de 4.5% a été choisie et trois lingots de composition Ti-4.5Zr-xO avec x

= 0.15 , 0.25 et 0.35%O ont été élaborés par fusion à l'arc et testés mécaniquement après laminage et recristallisation à 750 °C. Le tableau III.1 permet de comparer la ductilité observée sur ces trois matériaux à celle d'alliages de titane commercialement purs correspondant aux grade 1, 3 et 4 du Ti CP (graduellement chargés en oxygène).

Cette comparaison nous apporte une première série d'observations reproductibles, importantes et surprenantes. Nous pouvons en effet observer qu'à teneur en oxygène équivalente, la ductilité des alliages TiZrO est très largement supérieure (entre deux et quatre fois !) à celle des nuances Ti CP. Plus encourageant encore, nous observons également que l'allongement à rupture des alliages Ti-4,5Zr-xO ne semble que très peu varier avec la concentration en interstitiel, ce qui semble effectivement témoigner d'une sensibilité bien inférieure du binaire Ti-Zr à la présence d'oxygène par rapport au titane pur.

L'autre information remarquable qui a pu être notée lors de ces essais concerne le maintien de l'effet durcissant lié à l'oxygène. En effet, l'augmentation de la limite d'élasticité associée à la présence de l'interstitiel dans ces alliages Ti-4.5Zr-xO est tout à fait comparable à celle constatée dans les nuances Ti CP, et donc conséquente. Ceci sera spécifiquement repris et analysé dans le chapitre suivant.

	Allongement à rupture TiZrO	Allongement à rupture Ti CP	
Ti-4.5Zr-0.15O	34	18	Ti CP grade 1
Ti-4.5Zr-0.25O	31.5	10	Ti CP grade 3
Ti-4.5Zr-0.35O	29	7	Ti CP grade 4

TABLE III.1 – Comparaison des valeurs d'allongement à rupture à teneur en oxygène équivalente entre les alliages Ti-4.5Zr-xO et des alliages de titane commercialement purs. Les données de ductilité des Ti CP sont issues de [120].

Ces résultats préliminaires montrent que le risque de fragilisation associé à l'ajout d'oxygène dans ces alliages semble plus raisonnable que ce que laissaient envisager les données de la littérature. Ces résultats soulèvent néanmoins de nouvelles questions ouvertes :

- Quel est le rôle du zirconium dans la baisse de « sensibilité » du titane vis-à-vis de l'oxygène ? Cela dépend-il de sa teneur ? De sa « simple » présence ?
- Ces essais semblent montrer que l'alliage Ti-4.5Zr pourrait même éventuellement contenir une plus grande quantité d'oxygène sans chute drastique de ductilité associée. Y a-t-il dans ce cas une teneur limite au-delà de laquelle l'élément l'interstitiel devient « fragilisant » ?

Dans la suite logique de cette étude préliminaire, nous avons construit une matrice expérimentale de nuances potentiellement intéressantes. Le tableau III.2 liste l'ensemble des alliages qui ont été étudiés au cours de ce travail.

	Teneur analysée (%mass.)					Teneur (%at)		Température du 1er laminage (°C) ($T_{\beta\ \text{estim}}$ - 100)	Conditions de laminage en laboratoire
	O	N	C	H	Fe	O	Zr		
Ti-0.4O	0.392	0.007	<0.005	<0.006	<0.004	1.16	0.00	850	75% LAC à 600 °C + 40% LAF
Ti-0.6O	0.643	0.006	NA	NA	NA	1.90	0.00	900	75% LAC à 700 °C + 40% LAF
Ti-1Zr-0.6O	0.626	0.003	NA	NA	NA	1.89	0.52	900	75% LAC à 600 °C + 40% LAF
Ti-2Zr-0.6O	0.615	0.005	NA	NA	NA	1.86	1.05	900	75% LAC à 600 °C + 40% LAF
Ti-4.5Zr-0.15O	0.147	0.004	NA	NA	NA	0.45	2.41	790	85% LAF
Ti-4.5Zr-0.25O	0.242	0.003	NA	NA	NA	0.74	2.40	805	85% LAF
Ti-4.5Zr-0.35O	0.322	0.002	NA	NA	NA	0.98	2.40	820	85% LAF
Ti-4.5Zr-0.2O	0.199	0.009	<0.005	<0.006	<0.004	0.61	2.40	800	85% LAF
Ti-4.5Zr-0.4O	0.374	0.010	<0.005	<0.006	<0.004	1.13	2.39	850	85% LAF
Ti-4.5Zr-0.6O	0.561	0.003	NA	NA	NA	1.70	2.39	850	75% LAC à 600 °C + 40% LAF
Ti-4.5Zr-0.6O-Lingot-2 t	0.608 ± 0.012	<0.005	0.004	NA	0.015	1.84	2.38		
Ti-4.5Zr-0.8O	0.835	0.003	<0.005	<0.006	<0.004	2.51	2.37	900	75% LAC à 700 °C + 40% LAF
Ti-9Zr-0.2O	0.199	0.008	NA	NA	NA	0.62	4.91	800	85% LAF
Ti-9Zr-0.4O	0.389	0.008	<0.005	<0.006	<0.004	1.21	4.89	800	75% LAC à 600 °C + 40% LAF

TABLE III.2 – Listes des nuances étudiées dans le cadre de cette étude. Les concentrations chimiques en O, N, C, H et Fe sont précisées lorsqu'elles ont été mesurées (NA = Non Analysé). Les méthodes utilisées pour les analyses chimiques sont précisées en annexe B. Pour chaque alliage, les conditions de forgeage et laminage réalisés par Timet UK sont précisées ainsi que les conditions de laminage en laboratoire (LAC : Laminage à Chaud et LAF : Laminage à Froid)

Les compositions des alliages ont été choisies majoritairement avec l'objectif de déconvoluer la contribution de chacun des éléments d'alliage aux aspects étudiés, tout en couvrant une gamme de composition suffisamment large permettant d'isoler le rapport Zr/O optimum pour l'obtention d'une combinaison prometteuse entre résistance et ductilité.

Nous n'avons pas eu matériellement le temps d'analyser en détails tous ces alliages. Ainsi, le nom des alliages qui ont fait l'objet d'une étude plus en profondeur est surligné en gras. Pour chaque nuance, les conditions d'élaboration, sur lesquelles nous reviendrons dans les sections suivantes, sont précisées. Il est à noter que d'autres alliages ont été élaborés en lingots de 200g pour cette étude mais n'ont pas été étudiés, faute de temps.

III.2.2 Procédés d'élaboration et gamme d'élaboration thermo-mécanique

Tous les alliages Ti-xZr-yO présentés dans la section précédente ont été élaborés par Timet UK sous forme de boutons de 200 g. Ces derniers ont été fabriqués par fusion d'éponges de titane et de zirconium de pureté supérieure à 99.9% au four à arc. Une réflexion a été menée sur la méthode d'addition de l'oxygène dans le but de contrôler le plus précisément possible sa teneur. Une addition par voie solide, c'est-à-dire par l'intermédiaire d'un ajout contrôlé de poudre de TiO_2 dans le bain de fusion, a été conduite pour atteindre la composition nominale visée en assurant une bonne homogénéité chimique dans tout le lingot. La fusion au four à arc a également été répétée plusieurs fois afin d'assurer l'homogénéité des boutons.

Pour chaque nuance, la température du transus β a été estimée à l'aide de la formule suivante, qui a été développée empiriquement et permet d'évaluer l'impact de chaque élément d'alliage et impureté sur la température de transition de phase [141] :

$$T_{\beta\ \mathrm{estim}}\ (K) = 1159 + 147.7 \times \%O\ mass. + 294.3 \times \%N\ mass. - 4.1 \times \%Zr\ mass.$$

L'estimation de la température de transus β a été réalisée dans le but d'adapter la température de l'étape de mise en forme par laminage réalisée sur tous les lingots.

Après un premier forgeage rapide dans le domaine beta (non représenté sur la figure III.4), les boutons ont ainsi subi un laminage à chaud à la température $T = T_{\beta\ \mathrm{estim}}$ - 100 (récapitulée pour chaque alliage dans le tableau III.2). Cette étape a été suivie d'un traitement thermique à 650 °C pendant 30 min pour obtenir un état parfaitement recristallisé.. L'ensemble des traitements thermo-mécaniques nécessaires à la fabrication des barreaux est résumé en figure III.4.

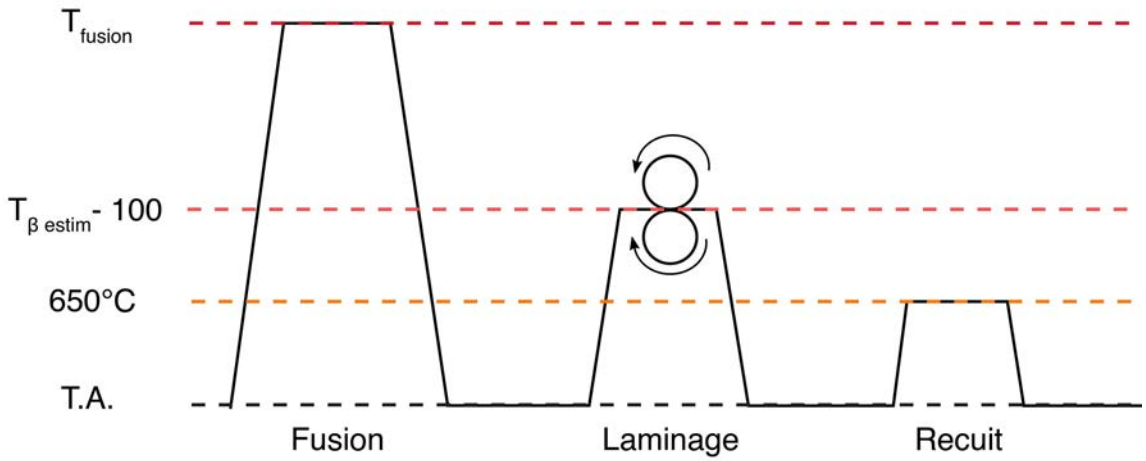


FIGURE III.4 – Illustration des différentes étapes de traitements constituant la gamme d'élaboration des alliages TiZrO.

Suite à cette séquence de traitements thermo-mécaniques, la composition chimique à cœur de chaque barreau en oxygène, azote, carbone, hydrogène et fer a été déterminée avec précision selon les méthodes précisées en annexe B et est détaillée dans le tableau III.2. La figure III.5 montre la photo d'un barreau forgé et laminé par Timet et tel que réceptionné au laboratoire. La couche d'oxyde en surface est due aux étapes mise en forme sous air.



FIGURE III.5 – Photo et dimensions d'une barre de TiZrO.

Avant toute utilisation, cette couche d'oxyde est polie sur une épaisseur suffisante pour s'affranchir de toute contamination liée aux étapes d'élaboration et de mise en forme.

III.2.3 État de référence utilisé pour l'ensemble de notre étude

Étant donné que tous les alliages n'ont pas subi le même traitement lors du procédé d'élaboration effectué par Timet (certains ont été forgés dans le domaine β pour une mise en forme plus facile), une autre série de traitements thermo-mécaniques est réalisée en laboratoire dans le but d'obtenir un état de référence connu et similaire pour toutes les nuances.

Les barres sont tout d'abord mises en solution à 900 °C pendant 10 min sous air dans un four à moufle puis trempées à l'eau. Des échantillons de 2 cm de long sont ensuite découpés, puis une étape de laminage est réalisée. Selon les matériaux, une des deux voies thermo-mécaniques suivantes est adoptée :

1. Laminage à température ambiante (ou « à froid », noté LAF) jusqu'à une réduction d'épaisseur de 85%.
2. Laminage à chaud (LAC) jusqu'à 75% de réduction d'épaisseur suivi d'une deuxième réduction d'épaisseur de 40% à froid. Lors du laminage à chaud, le matériau est alternativement réchauffé au four à moufle à 600 °C pendant 3 min puis laminé. La couche d'oxyde formée lors des chauffages est ensuite polie avant le LAF.

La voie 1 est testée par défaut sur toutes les nuances de l'étude. Pour les nuances qui se déforment le moins et pour lesquelles des fissures apparaissent durant la mise en forme, la voie 2 (plus « tolérante ») est adoptée.

Pour les nuances dans lesquelles des fissures apparaissent durant la voie 2, la température de laminage est augmentée à 700 °C.

Pour chaque alliage, le procédé de laminage adopté est précisé dans le tableau III.2. Cette étape permet d'écrouir les matériaux et de les mettre en forme. Les plaques obtenues ont toutes une épaisseur finale de 0.6 mm

Les échantillons laminés sont ensuite recristallisés par un traitement thermique de 10 min à 750 °C dans un four à bain de sels (le protocole et les sels utilisés sont détaillés en annexe D.1). Ce type de traitement offre un chauffage homogène et immédiat de l'échantillon tout en étant suffisamment court pour ne pas occasionner une croissance excessive des grains.

La figure III.6 récapitule l'ensemble des traitements réalisés pour aboutir à l'état de référence de l'étude : un état recristallisé.

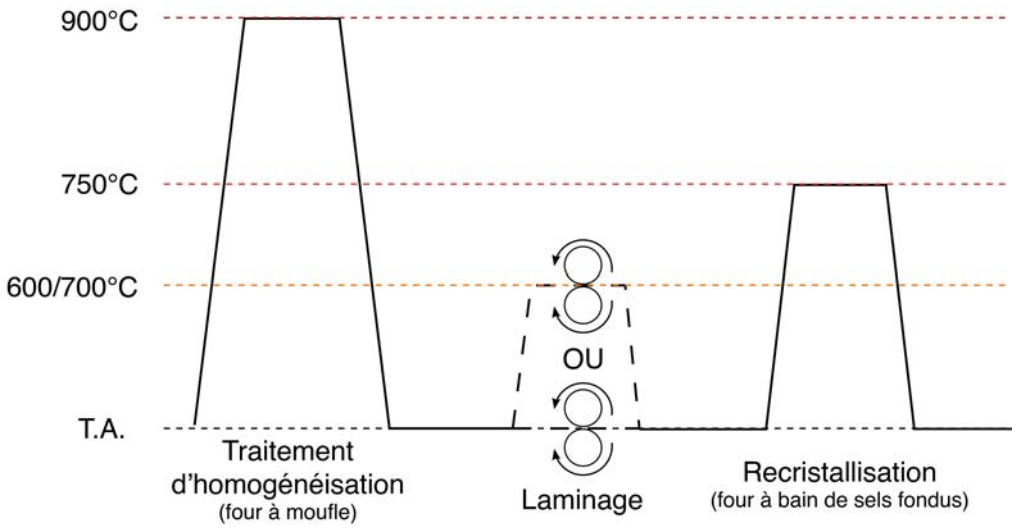


FIGURE III.6 – Illustration des différentes étapes permettant d'aboutir à l'état de référence de l'étude.

Cet état de référence a été choisi afin d'uniformiser les états de caractérisation des matériaux et de faciliter la comparaison de leurs microstructures et de leurs propriétés mécaniques. A noter qu'étant donné le domaine de composition étudié pour ces alliages TiZrO, ils devraient tous présenter en théorie une microstructure monophasée en phase α dans cet état de référence.

III.3 Caractéristiques microstructurales de l'état de référence

Avant d'aborder l'étude des aspects mécaniques de la famille d'alliages, une caractérisation microstructurale complète est menée sur les matériaux présentés précédemment. Cette caractérisation a pour but de mettre en évidence les aspects communs associés aux alliages TiZrO dans leur état microstructural de référence mais également l'influence éventuelle des différents éléments d'alliage sur leur microstructure à l'échelle mésoscopique.

III.3.1 Caractéristiques communes aux alliages TiZrO

L'ensemble des observations que nous avons réalisées en microscopie optique et par cartographie EBSD a montré que les alliages TiZrO présentaient des microstructures très semblables à l'échelle mésoscopique. Dans cette section, un alliage modèle, le Ti-4.5Zr-0.4O, est choisi pour illustrer les points communs que partagent cette série d'alliages, s'agissant de leur microstructure. Cette nuance a été sélectionnée pour la place « centrale » qu'occupe sa composition chimique (en termes de concentration, à la fois en zirconium et en oxygène), dans la matrice expérimentale. Sa

microstructure est en outre très représentative de celles observées sur les autres alliages de la famille.

L'aspect microstructural macroscopique du Ti-4.5Zr-0.4O est, dans un premier temps, étudié par microscopie optique (voir annexe C). Les micrographies exposées en figure III.7 semblent montrer une structure homogène, entièrement recristallisée et composée de grains équiaxes.

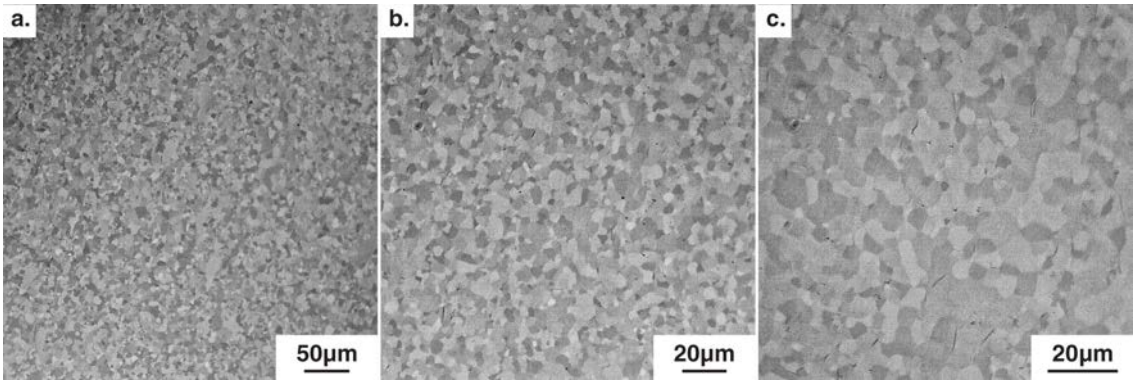


FIGURE III.7 – Observation de la microstructure de l'alliage modèle Ti-4.5Zr-0.4O au microscope optique sous lumière polarisée et à plusieurs grandissements : ×500 (a), ×1000 (b) et ×2000 (c).

Dans le but d'approfondir cette analyse, des cartographies EBSD sont réalisées (voir protocole en annexe C). La cartographie EBSD de l'alliage, présentée en figure III.8a, permet d'estimer le diamètre moyen de ces grains à 6.7 ± 5 µm, par mesure du diamètre circulaire moyen des grains détectés pour un angle de désorientation supérieur à 10 °.

L'étude globale de la structure cristallographique de l'alliage est effectuée par diffraction des rayons X (DRX) et est confirmée par la cartographie EBSD. Le diffractogramme de l'alliage Ti-4.5Zr-0.4O représenté en figure III.9 montre la signature caractéristique d'une phase hexagonale compacte α. Le fait qu'aucun pic supplémentaire ne soit visible permet de valider l'hypothèse que les alliages TiZrO sont à 100% composés de phase α, du moins à l'échelle de l'analyse.

Une observation plus approfondie de la cartographie EBSD révèle qu'une majorité de grains semblent adopter une orientation préférentielle. Cette orientation majoritairement « rouge » selon la direction normale correspond à une structure dont la direction <0001>, donc l'axe $\vec{c}$ de la maille hexagonale, est alignée selon la direction normale au laminage (voir figure III.8b). Cette texture est typique des alliages de titane commercialement purs ayant subi un traitement de laminage suivi d'un traitement de recristallisation [70, 142].

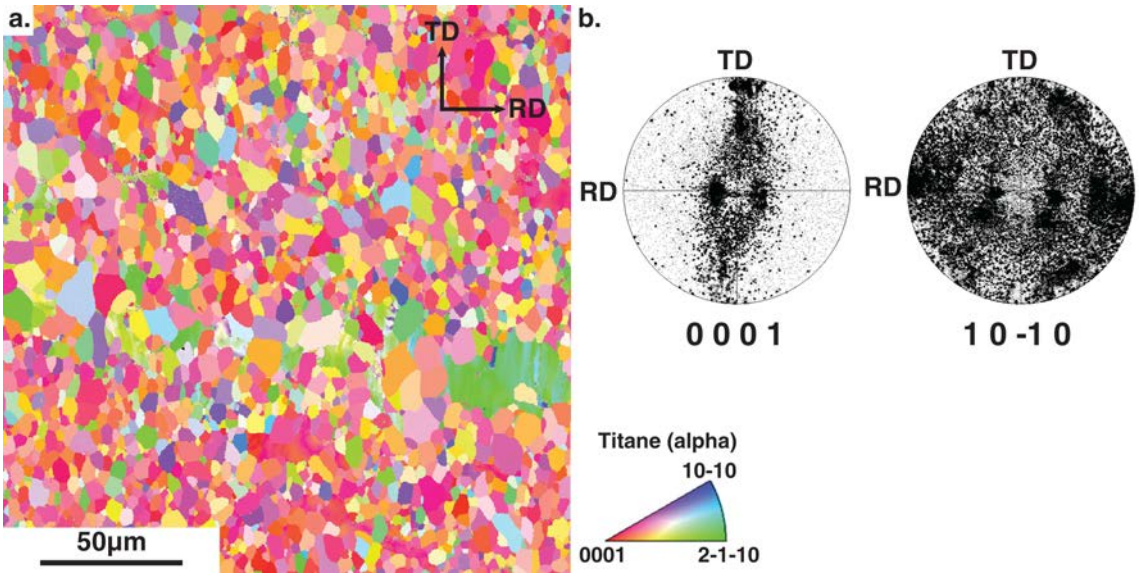


FIGURE III.8 – Cartographie EBSD de la figure de pole inverse de l'alliage modèle Ti-4.5Zr-0.4O selon la direction normale (a) et les figures de pôle associées selon 0001 et $10\bar{1}0$ (b). TD : Direction Transverse, RD : Direction de laminage.

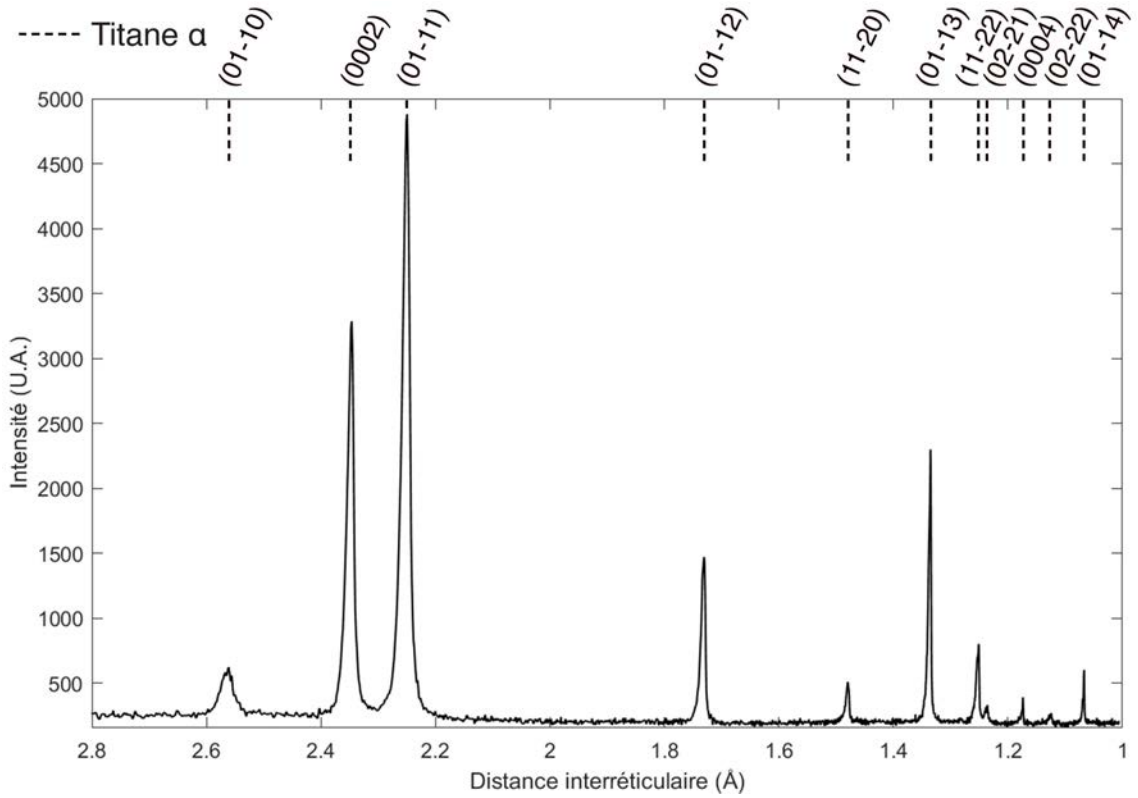


FIGURE III.9 – Diffractogramme de l'alliage modèle Ti-4.5Zr-0.4O en diffraction des rayons X et indexation des pics correspondant à la phase α. Aucun pic supplémentaire n'a été observé.

Les aspects microstructuraux communs des alliages TiZrO mis en évidence par la caractérisation du Ti-4.5Zr-0.4O dans son état microstructural de référence peuvent donc se résumer ainsi :

- Ce sont en apparence des matériaux monophasés α ;
- Ils sont composés de grains équiaxes de taille inférieure à 10 µm ;
- Ils possèdent une texture de type <0001> $\perp$ RD (Direction de Laminage).

Cette « microstructure modèle » sert de référence pour les sections suivantes afin de mettre en évidence les variations microstructurales observées en fonction de différents paramètres.

Cependant, dans le but de pouvoir comparer les microstructures de nos alliages entre elles, il nous a semblé important de vérifier avant tout que celles-ci n'étaient pas notablement influencées par les procédés de mise en forme présentés en section III.2.3.

III.3.2 Influence du taux de déformation sur la taille de grain

Afin de s'assurer que le taux de déformation introduit par laminage avant la recristallisation n'a pas d'influence sur la microstructure des alliages TiZrO, une des nuances, le Ti-1Zr-0.6O, a été mise en forme selon les deux protocoles détaillés en section III.2.3 avant de subir un traitement de recristallisation commun à 750 °C. Les deux microstructures résultantes ont ensuite été caractérisées de la même manière que précédemment. L'alliage Ti-1Zr-0.6O a été choisi pour des raisons de quantité de matière et parce qu'il pouvait subir les deux voies de mise en forme sans se fissurer.

Deux échantillons de cette nuance ont donc été laminés selon les deux protocoles suivants :

- 75% de réduction d'épaisseur par laminage à chaud (à 600 °C) suivi de 40% de réduction d'épaisseur par laminage à froid.
- 85% de réduction d'épaisseur par laminage à froid.

Puis les plaques laminées ont été recristallisées pendant 10 min dans un four à bain de sels à 750 °C.

Les cartographies EBSD réalisées sur ces deux états sont présentées en figure III.10a et b. L'histogramme comparant leurs tailles de grains respectives est présenté en figure III.10c.

Le faible écart constaté entre les deux valeurs mesurées (11,8 et 12, 2 µm) ne représente pas une différence significative. Par ailleurs, aucune autre caractéristique microstructurale (texture, structure cristallographique...) ne semble être impactée par la modification des traitements thermo-mécaniques.

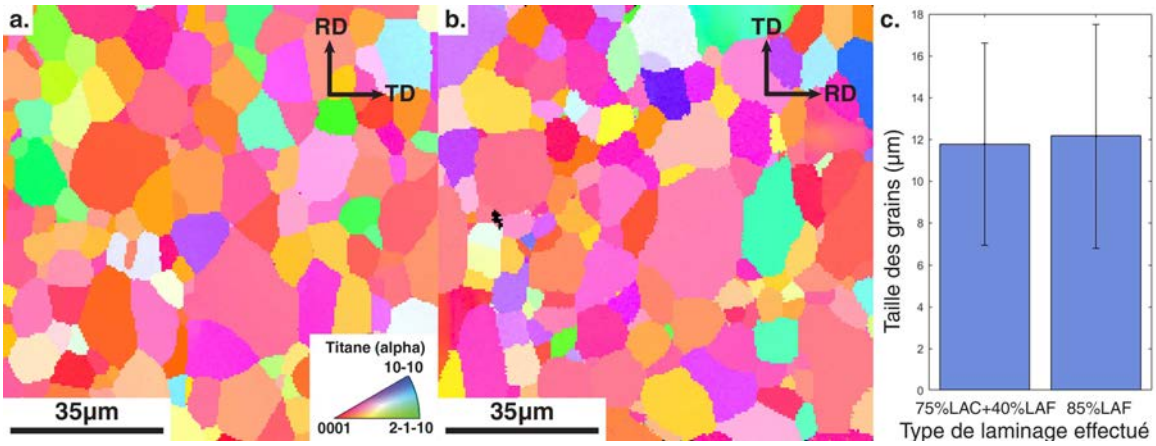


FIGURE III.10 – Comparaison de cartographies EBSD de la figure de pole inverse selon la direction normale du Ti-1Zr-0.6O dans deux états de référence issus d'un laminage à chaud (LAC) suivi d'un laminage à froid (LAF) (a) ou issu seulement d'un laminage à froid plus important (b). L'histogramme (c) récapitule la taille des grains des deux états.TD : Direction Transverse, RD : Direction de laminage.

Nous en avons donc conclu que ces deux états sont équivalents à tout point de vue au niveau microstructural et que les procédés de mise en forme n'avaient pas d'influence significative sur les caractéristiques de l'état de référence étudié.

En revanche, une différence de taille de grains peut être observée entre le Ti-4.5Zr-0.4O (6.7 ± 5 µm), analysé en section précédente, et le Ti-1Zr-0.6O (12.2 ± 5 µm). Cela suggère qu'au moins un des deux éléments d'alliage a une influence sur ce paramètre.

III.3.3 Influence des éléments d'alliage sur la microstructure

Dans la perspective de mieux comprendre l'influence respective de chaque élément d'alliage sur la microstructure des alliages TiZrO à l'échelle mésoscopique, les caractérisations microstructurales sont conduites : à taux d'oxygène constant (soit Zr variable) puis à teneur en zirconium constante (soit O variable).

III.3.3.1 Le zirconium : un élément affineur de grains.

L'influence du zirconium sur la microstructure des alliages TiZrO est d'abord évaluée, à l'échelle mésoscopique, par comparaison des cartographies EBSD sur les différents alliages de la famille. La figure III.11 regroupe les cartographies EBSD du Ti-0.4O, du Ti-4.5Zr-0.4O et du Ti-9Zr-0.4O dans l'état de référence associé à cette étude. Les tailles de grains extraites de ces images sont récapitulées dans l'histogramme III.11d.

Une diminution importante du diamètre moyen des grains, de 33.6 ± 10 µm à 6.8 ± 5 µm, est observée entre le Ti-0.4O et le Ti-4.5Zr-0.4O. Une augmentation de la teneur en zirconium, de 4.5% à 9%, n'induit en revanche qu'une faible diminution supplémentaire de la taille des grains, de 6.8 ± 5 µm à 4.9 ± 2 µm, peu significative au regard de l'écart-type standard des mesures. La morphologie équiaxe des grains et la texture des matériaux ne paraissent en revanche pas impactées par la concentration en zirconium.

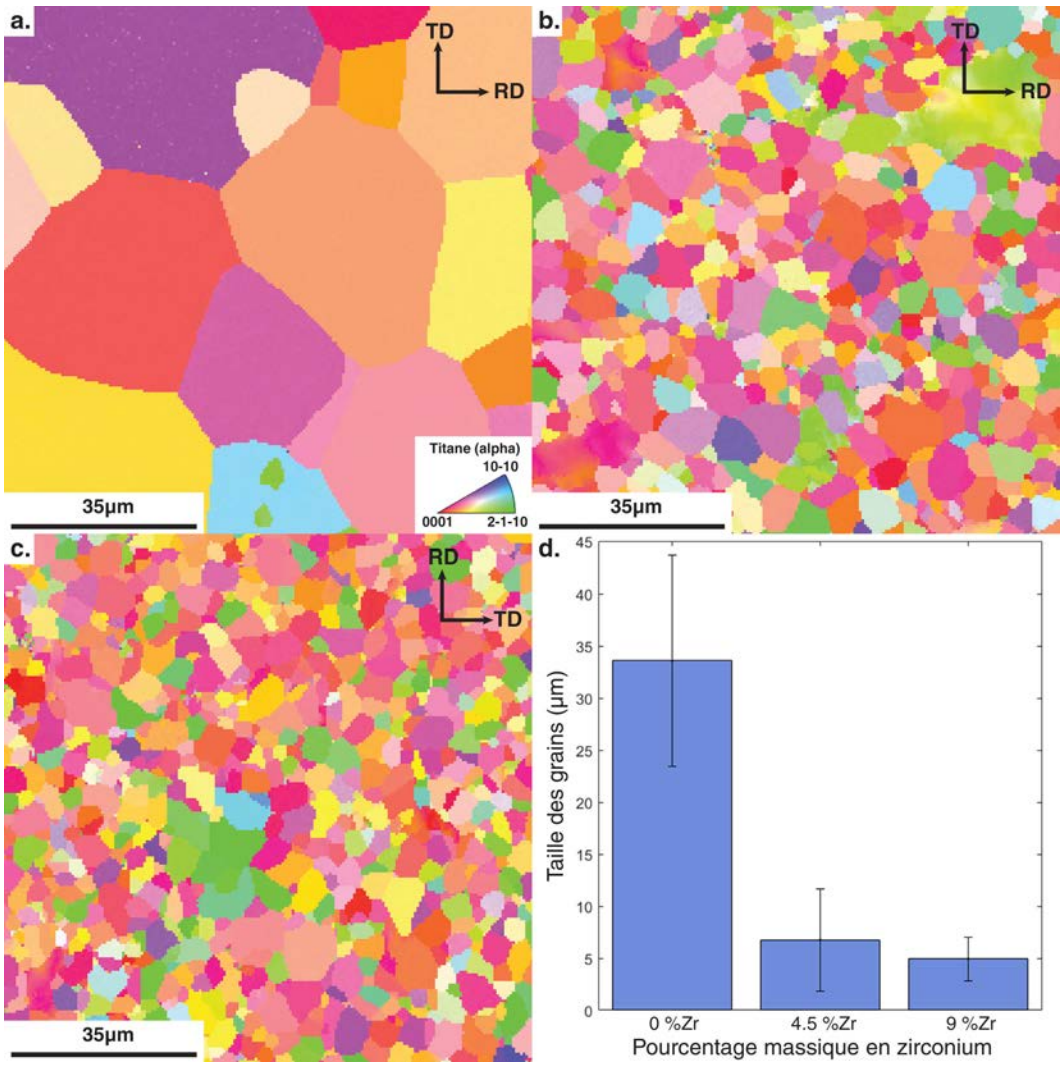


FIGURE III.11 – Cartographies EBSD de la figure de pole inverse des alliages Ti-xZr-0.4O avec $x = 0$ % Zr (a), 4.5 % Zr (b) et 9 % Zr (c) selon la direction normale. L'histogramme (d) permet de constater l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en zirconium.TD : Direction Transverse, RD : Direction de laminage.

Le traitement de recristallisation de 10 min à 750 °C étant appliqué de manière strictement similaire sur toutes les différentes nuances, ces résultats semblent té-

moigner d'une inhibition de la croissance des grains par l'ajout de zirconium.

Afin de confirmer cette tendance, une deuxième série d'observations est conduite sur les alliages suivants : Ti-0.6O, Ti-1Zr-0.6O, Ti-2Zr-0.6O et le Ti-4.5Zr-0.6O, qui présentent donc toujours une teneur en zirconium variable et une teneur fixe en oxygène, désormais de 0.6%.

La figure III.12 rassemble les cartographies EBSD pour ces 4 différents alliages dans leur état de référence. Les observations montrent qu'à l'échelle mésoscopique, les différents échantillons présentent une texture moyenne similaire et qu'aucune précipitation additionnelle n'est visible. Nous pouvons par contre constater, en cohérence avec les résultats précédents, que la taille moyenne des grains décroit, d'abord nettement puis plus lentement avec l'augmentation de la teneur en zirconium dans les alliages. La figure III.12e permet également de montrer le caractère asymptotique de cette évolution et de mettre en évidence que dès l'ajout de 1 % de zirconium, le diamètre moyen des grains présente une diminution très marquée d'environ 58%.

Il est à noter que ce phénomène a déjà été précédemment observé lors de travaux analysant l'effet du zirconium dans les alliages de titane α [143, 140]. Selon Matayashi *et al.* cette singularité proviendrait d'une différence de vitesse de diffusion entre les joints de grains d'une part et les atomes de zirconium en solution solide d'autre part.

Ainsi, lors d'une séquence de recristallisation, l'hypothèse est que les interfaces diffuseraient plus vite que les éléments en substitution, conduisant à une ségrégation locale du zirconium au niveau des joints de grains, ce qui contribuerait à inhiber la migration de ces derniers (effet connu sous le nom de « Solute drag effect » [144]).

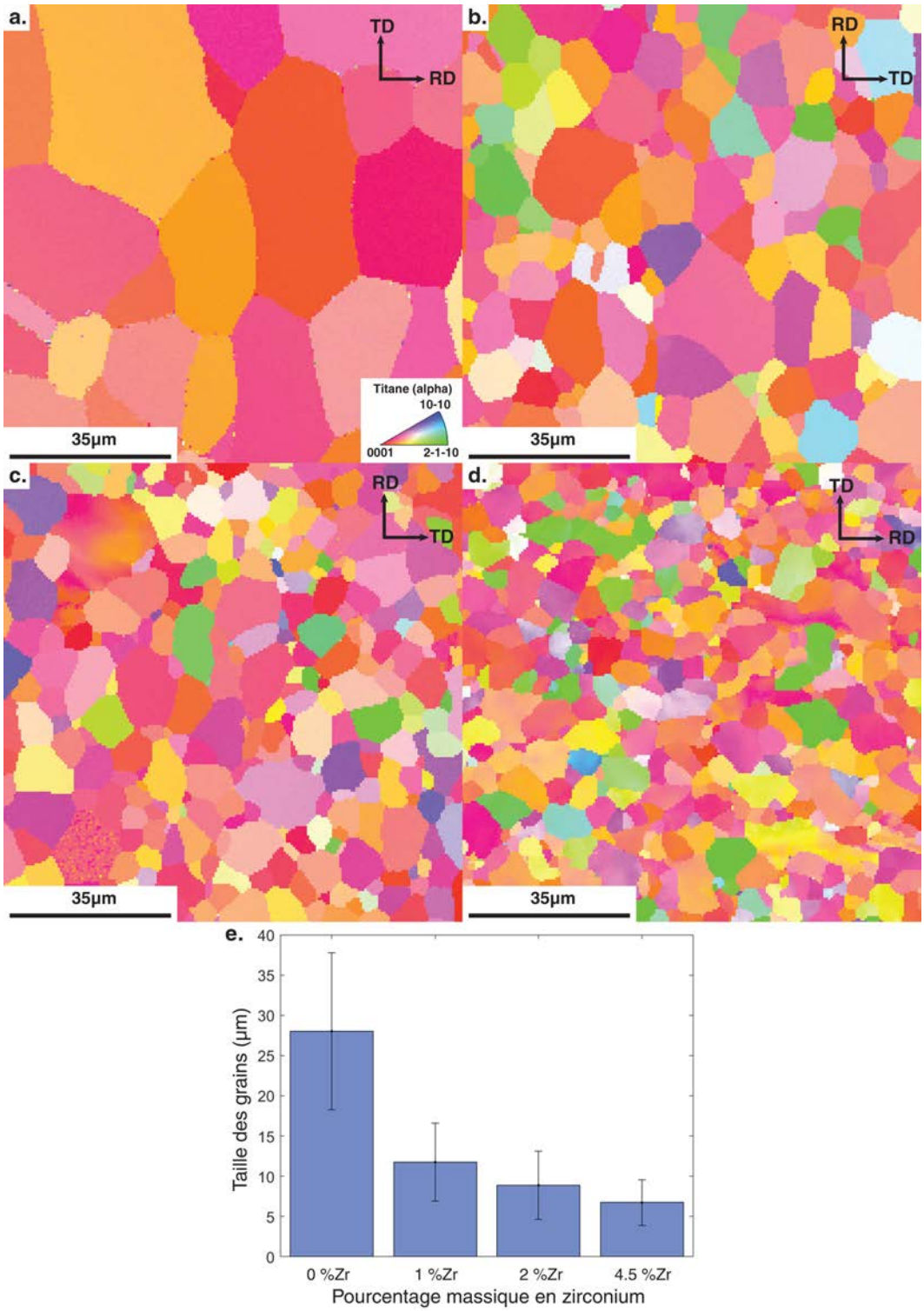


FIGURE III.12 – Cartographies EBSD de la figure de pole inverse des alliages Ti-xZr-0.6O avec x = 0 % Zr (a), 1 % Zr (b), 2 % Zr (c) et 4.5 % Zr (d) selon la direction normale. L'histogramme (d) permet de constater l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en zirconium.TD : Direction Transverse, RD : Direction de laminage.

La figure III.13 illustre l'accumulation du zirconium au niveau des joints de grains et l'inhibition de leur croissance. Il est à noter que ce dernier point pourrait se révéler potentiellement intéressant pour des applications à haute température.

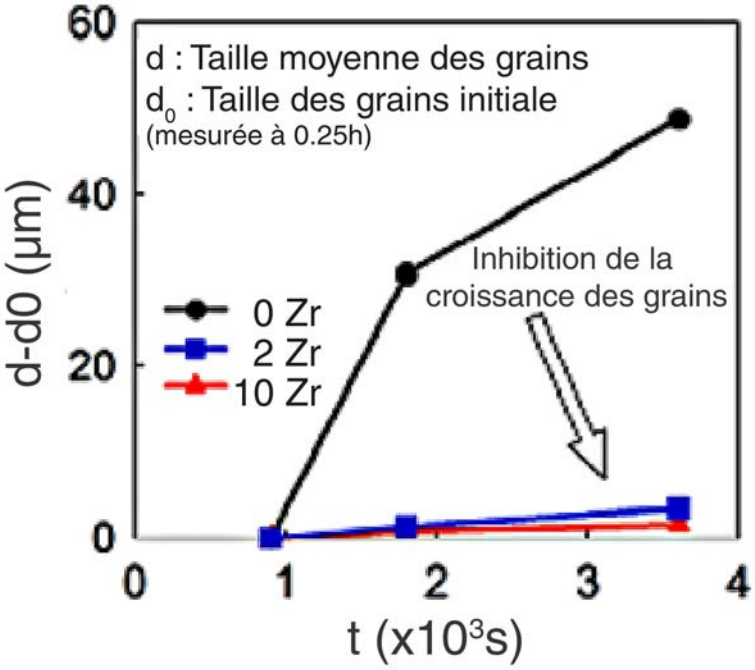


FIGURE III.13 – Évolution de la croissance des grains d'alliages Ti-xZr avec x = 0, 2 et 10 % lors de traitements thermiques de différentes durées à 750 °C. Figure issue de [140].

L'effet d'affinement des joints de grains par le zirconium que semble démontrer une partie de notre travail apparaît très intéressant puisque, selon la loi de Hall & Petch, une diminution de la taille des grains d'un matériau induit, dans le cas général, une augmentation de sa limite d'élasticité [145, 146].

L'ajout de zirconium dans les alliages TiZrO s'avère donc doublement positif dans la mesure où l'effet Hall & Petch qu'il induit apporte un durcissement supplémentaire à celui attendu par effet de solution solide.

Par ailleurs, on peut remarquer que la taille des grains ne semble pas évoluer, à taux de zirconium constant, entre les deux séries de microstructures caractérisées dans cette section (Ti-xZr-0.4O et Ti-xZr-0.6O). Cette observation parait indiquer que l'oxygène n'a pas d'effet notable sur la taille de grain. Cependant, une étude sur une plus large gamme de composition est nécessaire pour tirer une conclusion raisonnable sur cette question particulière.

III.3.4 Une microstructure stable avec la teneur en oxygène ?

Pour conforter les résultats précédents et de la même manière qu'avec le zirconium, l'influence de l'oxygène sur la microstructure est étudiée par comparaison des cartographies EBSD pour les alliages Ti-4.5Zr-0.15O, Ti-4.5Zr-0.4O, Ti-4.5Zr-0.6O et Ti-4.5Zr-0.8O présentant différents taux d'oxygène. Les cartographies obtenues sur ces matériaux sont rassemblées en figure III.14.

De la même façon que pour le zirconium, aucune évolution de la texture ou de la structure cristallographique globale n'est constatée avec l'augmentation de la teneur en oxygène. Une légère augmentation de la taille des grains avec l'accroissement de la teneur en oxygène peut être déduite de l'histogramme en figure III.14f, cependant, cette évolution n'est pas suffisamment significative étant donné l'erreur associée à la mesure de ces grandeurs.

L'oxygène ne semble donc pas avoir d'influence notable sur la microstructure des alliages TiZrO, ni concernant la texture, ni concernant la taille moyenne des grains. Cela est cohérent avec les travaux de Conrad [87], qui semble montrer que l'interstitiel ne joue effectivement pas de rôle particulier sur la taille moyenne des grains dans le titane α. Son étude met en revanche en évidence une accentuation de la texture $<0001> \perp$ RD, qui est difficile à évaluer étant donné que cette texture est, dans notre cas, déjà très favorisée par les traitements de mise en forme.

Pour confirmer ces premières observations, l'évolution des diffractogrammes par rayons X associés à ces mêmes matériaux est analysée (voir figure III.15) en fonction du taux d'oxygène. Au premier abord, il semble que tous les diffractogrammes présentent la signature globale d'une structure hexagonale compacte, sans pic de diffraction supplémentaire et ce, quelle que soit la teneur en oxygène de l'échantillon étudié.

Ces diffractogrammes recouvrent pourtant une information qui va s'avérer fondamentale dans la suite de notre travail. En effet, une observation attentive des différents pics de la phase α révèle un détail important reposant sur un élargissement systématique de tous les pics du côté des angles de diffraction les plus faibles. L'autre information essentielle que nous pouvons extraire de ces diffractogrammes est que cette asymétrie paraît, en outre, s'accentuer avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans les alliages, ce qui semble lier la présence de ces épaulements à celle de l'oxygène.

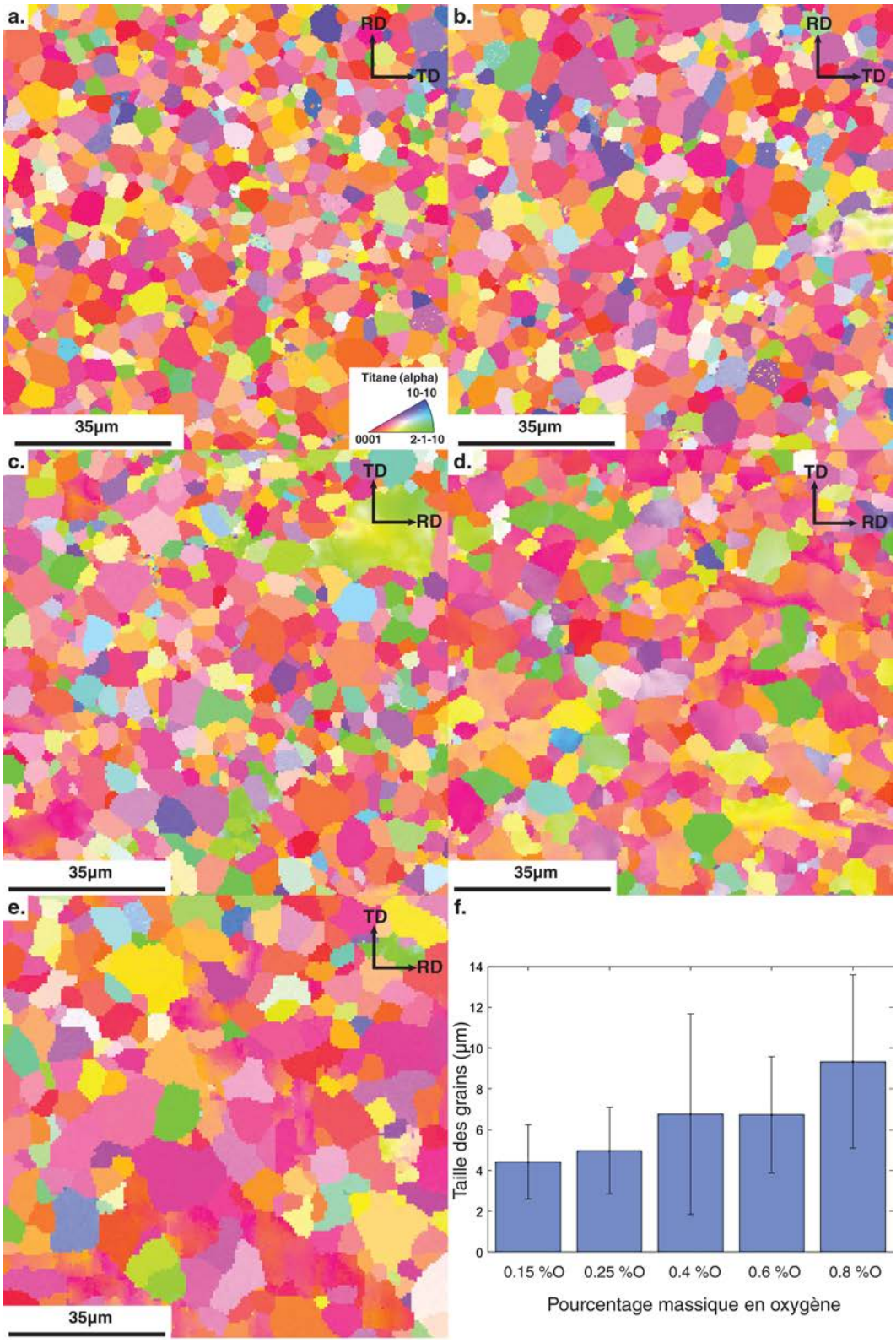


FIGURE III.14 – Cartographies EBSD de la figure de pole inverse des alliages Ti-4.5Zr-xO avec $x = 0.15$ % O (a), 0.25 % O (b), 0.4 % O (c), 0.6 % O (d) et 0.8 % O (e) selon la direction normale. L'histogramme (f) permet de constater l'évolution de la taille des grains en fonction de la teneur en oxygène.TD : Direction Transverse, RD : Direction de laminage.

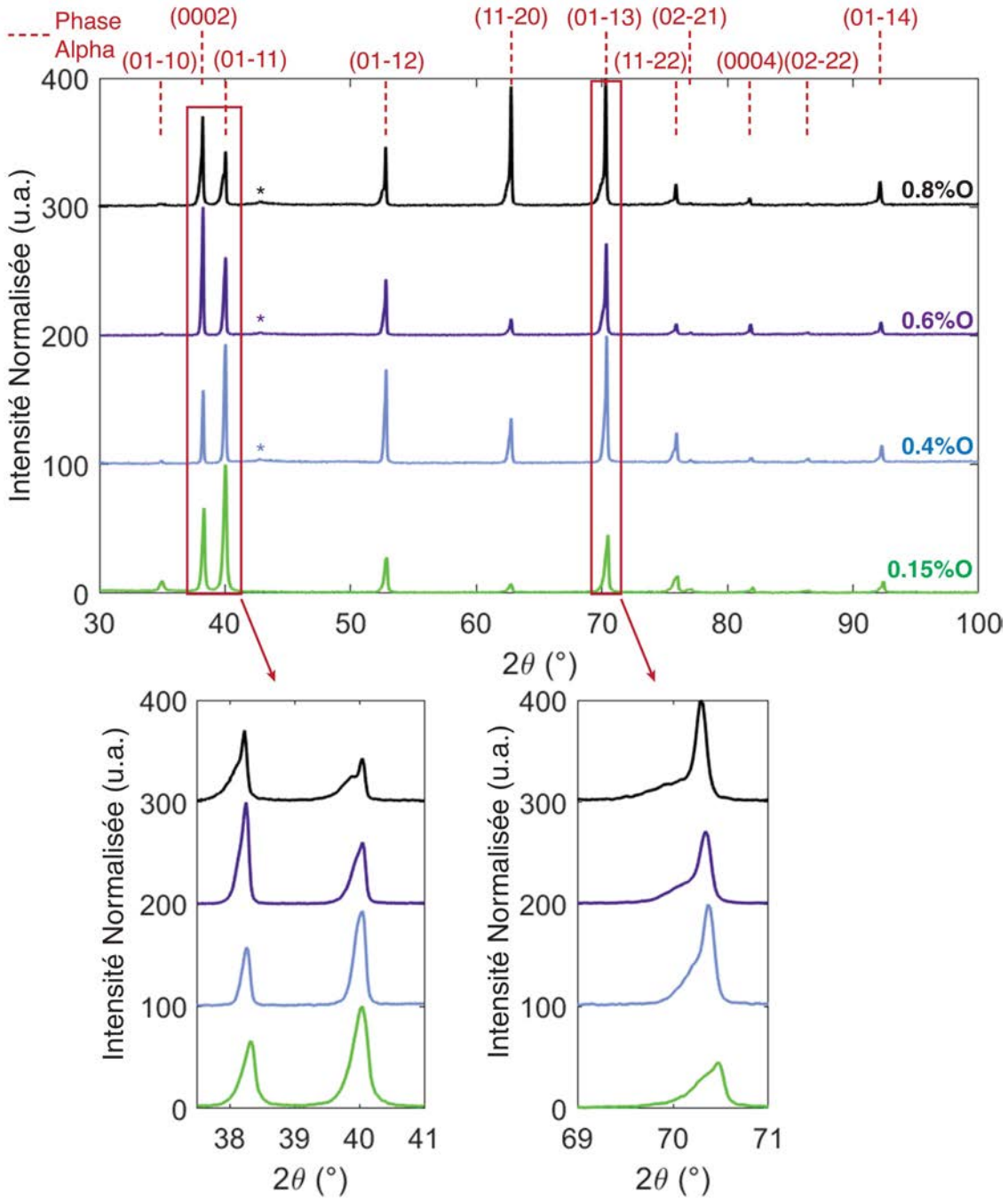


FIGURE III.15 – Diffractogrammes RX des alliages Ti-4.5Zr-xO avec x = 0.15 % O, 0.4 % O, 0.6 % O et 0.8 % O. Les pics correspondant aux familles de plans de la phase α sont indexés. Deux agrandissements sur des plages angulaires restreintes sont réalisés afin de mettre en évidence la présence d'épaulements systématiquement accolés aux pics α. Les pics à 42 ° marqués d'une étoile sur les diffractogrammes des alliages les plus riches correspondent à une contribution parasite du porte-échantillon.

À première vue, cette observation semble étonnante au regard de la limite de solubilité théorique de l'oxygène dans le titane. L'étude bibliographique présentée en section II.3.2 montre en effet que des structures riches en oxygène n'ont été détectées dans le binaire Ti-O qu'à partir de 5%O at. (soit 1.72% massique).

Une hypothèse qui expliquerait ce phénomène serait que la présence de zirconium joue un rôle sur la stabilité de l'oxygène en solution solide dans le titane et que cette stabilité serait accentuée par l'ajout d'interstitiel. Cependant, les éléments disponibles dans la littérature sont rares voire inexistants sur ce type d'observations et ne permettent absolument pas de trancher sur ce point. Des investigations supplémentaires sont donc menées afin de comprendre de quelle caractéristique microstructurale particulière relèvent ces asymétries.

III.4 Mise en évidence d'une possible mise en ordre dans les alliages TiZrO

La détermination de l'origine des asymétries mises en évidence dans la section précédente a fait l'objet de nombreuses investigations durant cette étude. Au fur et à mesure des caractérisations, ces signatures ont révélé la présence d'une structure cachée, invisible par les outils d'analyse à l'échelle mésoscopique (EBSD), et qui soulève la question fondamentale de la répartition de l'oxygène dans les alliages recristallisés et de l'influence du zirconium sur cette répartition.

III.4.1 Détermination de l'origine des épaulements en DRX

III.4.1.1 Quelques hypothèses sur l'origine de l'asymétrie en DRX

Afin de limiter les champs d'investigation quant à l'origine des asymétries observées en DRX, une liste des éléments microstructuraux pouvant induire un tel phénomène est dressée [147] :

- L'hétérogénéité chimique des alliages, qui peut conduire à des fluctuations locales de paramètres de maille, du fait des changements locaux de composition de la solution solide ;
- Des défauts dans la structure cristalline (dislocations, macles et surtout fautes d'empilement) dont les distorsions qu'ils induisent modifient localement le réseau cristallin [148] ;
- La présence de contraintes internes résiduelles dues aux traitements de mise en forme ;
- Des précipités ou domaines ordonnés de même structure cristallographique que la matrice et dont les paramètres de maille peuvent être proches mais différents de ceux de la matrice.

Parmi ces hypothèses, celle correspondant à la présence d'hétérogénéités chimiques locales nous a d'abord semblée être la plus probable, du fait de la forte concentration en oxygène introduite au cours de l'élaboration. En effet, un épaulement systématique de chaque pic de la matrice est généralement caractéristique de variabilités locales de la composition chimique d'un matériau. De plus, lors de l'étape d'élaboration des alliages par fusion à l'arc, il est courant que des structures dendritiques se forment, du fait d'un refroidissement hétérogène de la matière.

Dans notre cas, les différents traitements thermo-mécaniques successifs subis par nos matériaux devraient finalement conduire à une composition uniforme. Une étude est néanmoins menée en microscopie électronique afin de confirmer l'homogénéité chimique de nos alliages.

La figure III.16 présente les cartographies chimiques réalisées par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDX pour « Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ») et des images de microscopie électronique prises par détection des électrons rétrodiffusés (méthode de détection donnant des informations relatives à la nature chimique de l'échantillon) pour les alliages Ti-9Zr-0.4O et Ti-4.5Zr-0.8O. Ces matériaux sont choisis car, dans le cas où l'un des éléments d'alliage a ségrégé, la détection des fluctuations chimiques est plus simple si sa teneur est élevée. Les détails expérimentaux de ces mesures sont précisés en annexe C.

Les images III.16a et e prises au détecteur RBSD ne mettent en évidence aucune fluctuation chimique à l'échelle mésoscopique. Les seuls contrastes significatifs proviennent de l'orientation cristallographique variable des grains observés.

De la même manière, les cartographies EDX témoignent d'une microstructure globalement homogène chimiquement. En apparence à cette échelle, il n'y a pas de fluctuations chimiques importantes de nature à engendrer les épaulements observés en DRX.

Il est par ailleurs très peu plausible que les alliages TiZrO présentent une densité de dislocations et de contraintes internes suffisamment élevée pour provoquer les asymétries systématiques observées en DRX étant donné que l'ensemble des analyses a été conduit pour des états microstructuraux bien recristallisés, comme nous l'avons montré précédemment. Enfin, aucune macle n'a été observée sur aucun des alliages de notre étude comme montré sur les cartographies EBSD présentées en sections III.3.3.1 et III.3.4).

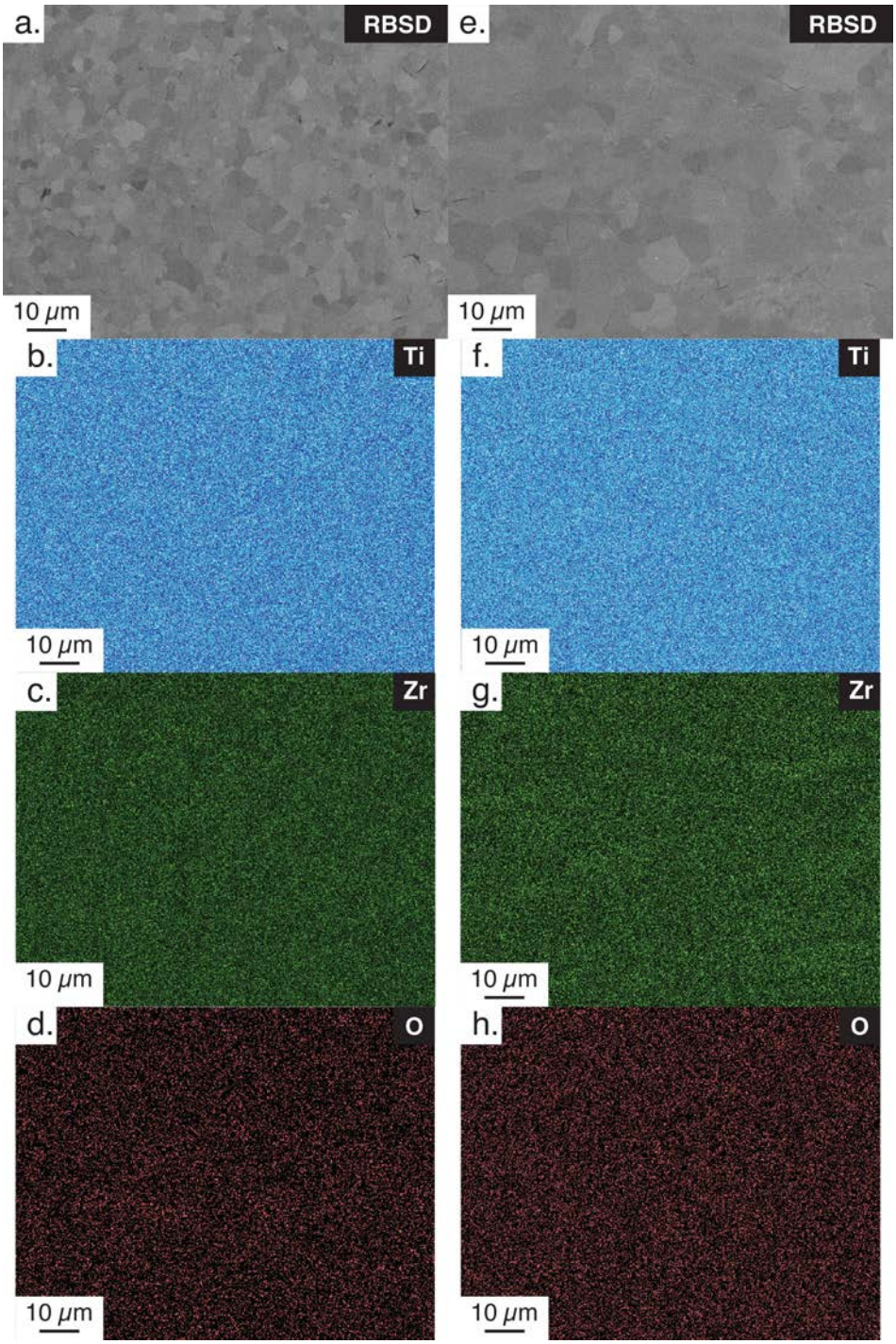


FIGURE III.16 – Images MEB prises au détecteur RBSD du Ti-9Zr-0.4O (a) et du Ti-4.5Zr-0.8O(e). L'homogénéité spatiale du titane, du zirconium et de l'oxygène sont contrôlées par cartographies EDX sur Ti-9Zr-0.4O (b, c et d respectivement) et sur le Ti-4.5Zr-0.8O (f, g et h respectivement).

Les asymétries relevées sur les diffractogrammes RX ne semblent donc pas pouvoir être expliquées par la présence de défauts ou d'hétérogénéité chimique majeure. Les microstructures des alliages étant totalement homogènes à l'échelle mésoscopique, l'existence de précipités ou de domaines ordonnés ne semble plausible qu'à la condition que leur taille soit suffisamment petite pour ne pas avoir été observés en microscopie optique et cartographie EBSD. Leur composition chimique doit également être suffisamment proche de celle de la matrice pour ne pas être mis en évidence par spectroscopie EDX. Des méthodes d'analyse à plus petite échelle doivent par conséquent être utilisées afin de chercher d'autres indices témoignant de l'existence éventuelle de ces objets.

III.4.1.2 Recherche d'une nouvelle signature cristallographique au synchrotron

Une campagne d'analyses au synchrotron a donc été menée afin d'accéder à des informations structurales liées à la présence de ces épaulements. L'objectif de la campagne d'expériences était d'essayer de déceler des pics supplémentaires dont l'intensité aurait pu être trop faible pour être détectée par une source de laboratoire. La série d'analyses a été effectuée sur la ligne de lumière Diffabs à Soleil. Elle présente l'avantage d'utiliser un faisceau de relativement basse énergie (pour notre étude 12.475 keV), ce qui permet une meilleure séparation des pics. Le détail des paramètres utilisés est décrit en annexe B.

Pour exemple, la figure III.17 présente le diffractogramme du Ti-4.5Zr-0.8O à l'état recristallisé.

Plusieurs observations peuvent être faites :

- La présence de nombreux pics parasites est constatée. Ils sont répertoriés en annexe B et leur origine a été systématiquement analysée ;
- Outre ces pics parasites, aucun pic supplémentaire pouvant correspondre à une structure cristallographique additionnelle n'est observé ;
- Les morphologies des pics caractéristiques de la matrice sont différentes de celles des diffractogrammes de laboratoire : certains sont dédoublés et leur asymétrie est très peu ou non visible.

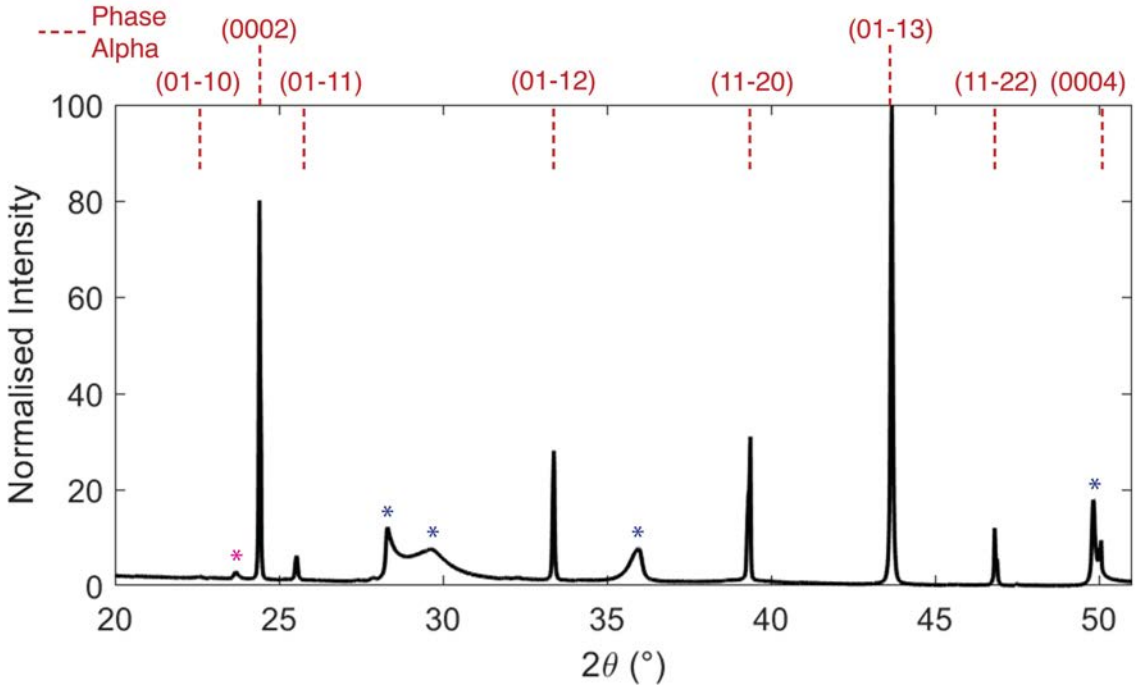


FIGURE III.17 – Diffractogramme SDRX du Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état de référence enregistré au synchrotron Soleil. Les origines des différents pics parasites sont détaillées en annexe B.

Afin de comprendre ce dernier point, les diagrammes 2D à partir desquels ont été intégrés les diffractogrammes (voir annexe B), sont analysés plus en détail.

La figure III.18a présente le diagramme 2D du Ti-4.5Zr-0.8O à l'état de référence sur la plage angulaire 38-45 °. On constate que pour chaque pic, deux phénomènes contribuent à l'intensité : des tâches brillantes réparties de façon discrète selon l'axe ψ (angle d'inclinaison de l'échantillon) et une portion d'anneau de diffraction (ou anneau de Debye), diffuse et peu lumineuse. Pour plus de clarté, les deux contributions à l'intensité du diffractogramme sont schématisées en figure III.18b.

Les tâches brillantes correspondent à la signature des grains de matrice α dont la taille est trop importante (9 à 10 µm) par rapport à la dimension du faisceau (300 × 300 µm contre 0.3 × 11 mm pour le faisceau en laboratoire) pour former un anneau de diffraction continu.

L'anneau de Debye, quant à lui, est cohérent avec la présence de très nombreux cristallites de petite taille (comparée à la dimension du faisceau, donc probablement sub-micrométrique) répartis uniformément dans le volume analysé. La contribution de chaque nano-cristal étant très faible, l'intensité globale de l'anneau de diffraction est peu intense, ce qui explique qu'il soit partiellement voire totalement masqué par la contribution des grains.

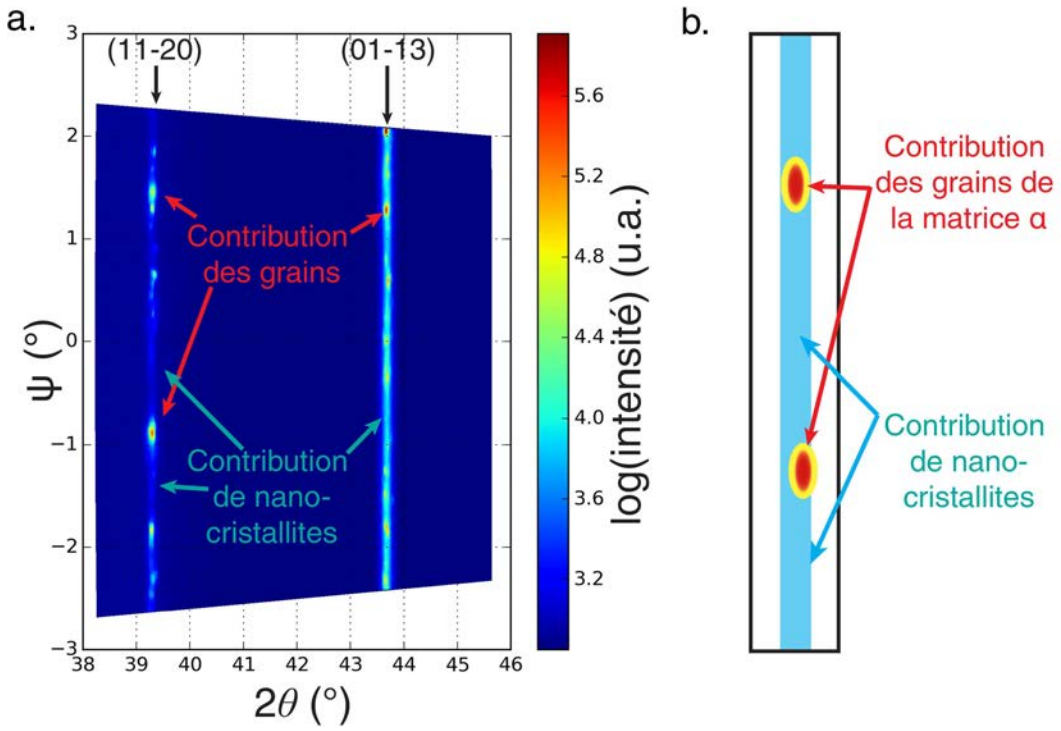


FIGURE III.18 – Diffractogramme 2D du Ti-4.5Zr-0.8O sur la plage angulaire 38-45 ° mettant en évidence la double contribution à l'intensité des pics de diffraction (a). Schéma illustrant l'influence des deux contributions à l'intensité du diffractogramme (b).

Afin de s'affranchir de cet écrantage, il est possible de réaliser une intégration partielle du diffractogramme 2D. Les figures III.19b et c permettent de comparer les diffractogrammes résultant d'une intégration totale et fenêtrée respectivement. Il apparaît que l'équilibrage des contributions réalisé par l'intégration partielle permet de retrouver l'apparence des diffractogrammes observés en laboratoire, où l'asymétrie est davantage visible.

À partir du diffractogramme obtenu par intégration fenêtrée, une estimation de la taille des cristallites contribuant à l'intensité de l'anneau de Debye peut être effectuée en utilisant l'équation de Scherrer [149] :

$$d = K \times \frac{\lambda}{H \times \cos\theta}$$

où K correspond au facteur de forme des cristallites (= 0.89 pour des précipités sphériques), λ représente la longueur d'onde (0.994 Å), H se réfère à la largeur à mi-hauteur du pic considéré (estimée ici à 0.33 ° soit $5.76.10^{-3}$ radians) et θ est l'angle de diffraction (= 21.85 ° pour la famille de plan (01-13)).

À partir de ces valeurs, la taille caractéristique des éléments microstructuraux dont l'anneau de Debye est la signature en diffraction peut être estimée à environ 15 nm.

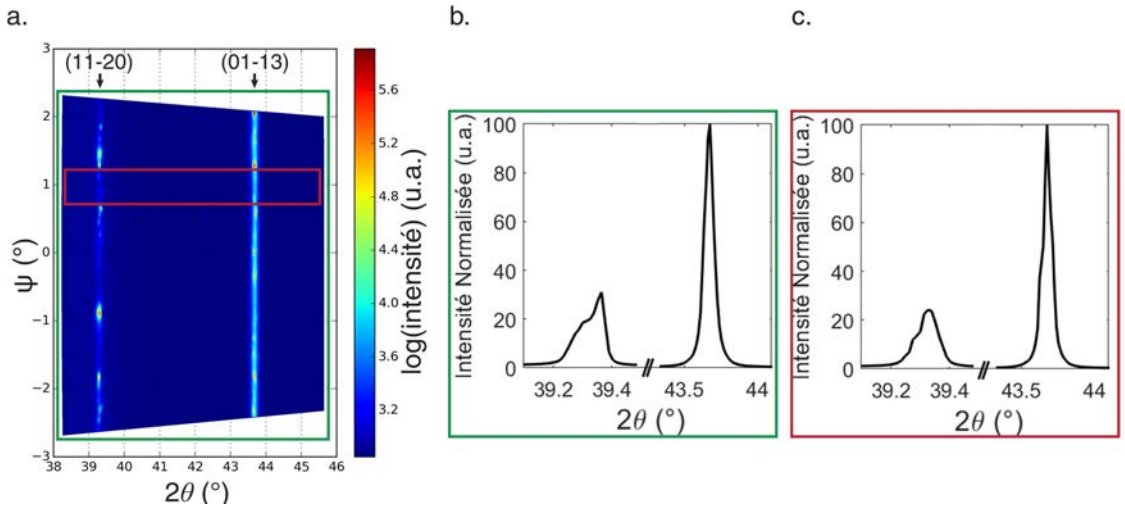


FIGURE III.19 – Comparaison des résultats d'une intégration complète (b) et fenêtrée (c) du diffractogramme 2D du Ti-4.5Zr-0.8O (a). Une atténuation de la contribution de certains grains très intense est constatée.

Ces résultats semblent corroborer l'hypothèse selon laquelle les asymétries observées en DRX à la section III.3.4 correspondent à la signature d'une structure cachée.

D'autre part, si la taille estimée pour ces cristallites s'avère exacte, cela pourrait expliquer pourquoi aucun signal n'a été décelé lors des analyses EBSD : des objets de cet ordre de grandeur sont beaucoup trop petits pour être détectés avec ce type de méthode.

Par ailleurs, il est à noter qu'une signature similaire a été observée pour tous les alliages étudiés au synchrotron (parmi lesquels le Ti-9Zr-0.4O, le Ti-4.5ZR-0.8O, le Ti-4.5Zr-0.4O), ce qui semble indiquer que les éléments microstructuraux nanométriques mis en évidence sont caractéristiques de la famille d'alliages TiZrO.

Afin de compléter ce premier faisceau d'informations, une série d'observations en Microscopie Électronique en Transmission (MET) est menée afin d'accéder à des informations morphologiques sur l'éventuelle présence de cette nano-phase.

III.4.2 Étude de nano-précipités ordonnés en microscopie électronique à transmission

Des observations sont conduites au MET sur les alliages TiZrO afin de confirmer ou d'infirmer la présence d'objets nanométriques dont la structure cristalline

pourrait correspondre à la signature détectée par DRX. Cette analyse a également pour but de déterminer si les objets à l'origine de cette signature sont des clusters désordonnés issus de variations locales de la composition chimique et des paramètres de maille ou s'il s'agit de structures ordonnées. Étant donné qu'aucun pic supplémentaire n'a été observé sur les diffractogrammes au synchrotron, l'hypothèse des clusters désordonnés est plus plausible à ce stade de l'étude.

III.4.2.1 Mise en évidence de précipités nanométriques au MET

Afin de maximiser les chances de trouver les cristallites recherchés, les investigations sont menées dans un premier temps dans le matériau présentant les asymétries les plus intenses en DRX (voir figure III.15), c'est-à-dire le Ti-4.5Zr-0.8O.

La figure III.20 présente les images prises dans cet alliage selon l'axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}3]$.

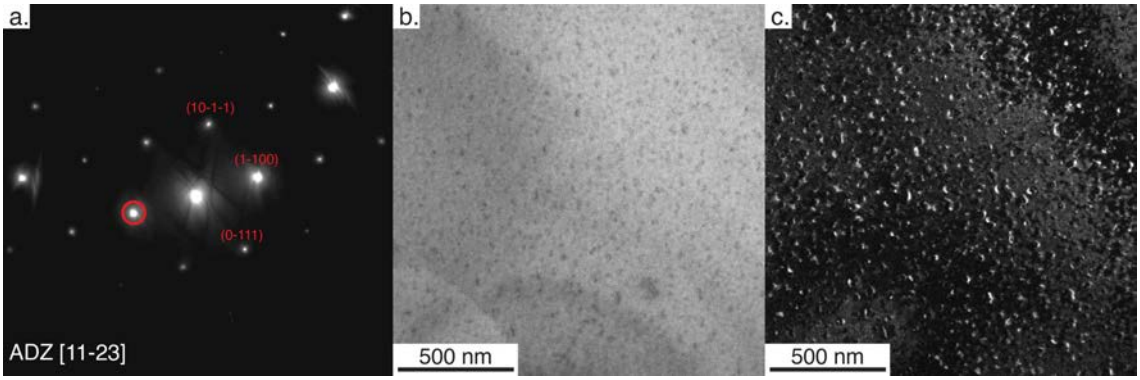


FIGURE III.20 – Images MET prises sur le Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état de référence. Le cliché de diffraction (a) est pris à proximité de l'axe de zone $[11\bar{2}3]$. La tâche entourée en rouge a été utilisée pour l'image en faisceau faible (c). Le champ clair (b) et le faisceau faible mettent en évidence de nombreux objets dont la signature en diffraction semble superposée à celle de la matrice.

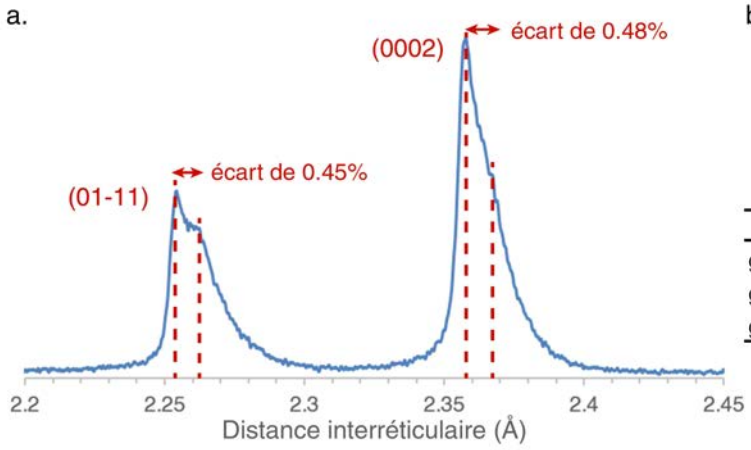
Alors qu'aucune tâche supplémentaire n'est visible sur le cliché de diffraction (a), les images en champs clair (b) et en faisceau faible (c) (condition où l'on s'éloigne des conditions de diffraction afin de mettre en valeur simultanément deux objets qui diffractent en même temps [150, 151]) révèlent la présence de nombreux objets nanométriques. Bien que le contraste des images en faisceau faible ne soit pas adapté à ce type d'analyse, le diamètre moyen de ces objets est estimé par analyse d'image sur ImageJ entre 10 et 20 nm (en suivant le protocole détaillé en annexe C). C'est un ordre de grandeur qui semble cohérent avec les estimations faites à partir de la formule de Scherrer sur les données issues des diffractogrammes au synchrotron.

Cette observation laisse par ailleurs supposer que, selon cette orientation, la signature de la matrice est superposée à celle de ces cristallites.

Pour conforter cette affirmation, des calculs sont effectués pour déterminer si les intervalles observés en diffraction des rayons X entre les pics de la matrice et ceux des nano-cristallites pourraient aboutir à un écart suffisant pour distinguer les deux tâches en diffraction des électrons.

La figure III.21 révèle que les distances en DRX sont suffisamment faibles pour que les deux familles de tâches en diffraction des électrons soient quasi-superposées et non discernables (et ce, d'autant plus si l'on considère que la phase nanométrique présente une intensité plus faible en diffraction).

a.



b.

	Intervalle théorique entre les tâches de la matrice et celles des clusters	
	plans (0002)	plans (01-11)
g1	0.02 nm^{-1}	0.002 nm^{-1}
g2	0.08 nm^{-1}	0.08 nm^{-1}
g3	0.18 nm^{-1}	0.18 nm^{-1}

FIGURE III.21 – Calcul de l'écart de distance interréticulaire entre les pics de la matrice et ceux des épaulements sur le diffractogramme du Ti-4.5Zr-0.8O à l'état de référence (a). Les distances en diffraction des électrons que représenteraient de tels écarts sont récapitulées dans le tableau (b) pour différentes familles de plan et différents vecteurs g.

Ces premières observations au MET sont donc totalement cohérentes avec l'analyse effectuée à partir des DRX : on note la présence de nano-objets présentant un diamètre d'environ 15 nm et dont la structure cristalline est très proche de celle la maille α.

Une information plus importante encore est venue d'autres séries d'observations en diffraction, selon différents axes de zones. Ces dernières ont permis de mettre clairement en évidence des séries de tâches de sur-structure en plus de celles de la matrice α.

La figure III.22 présente, en exemple, deux clichés de diffraction différents selon ces orientations particulières ainsi que les champs noirs associés à l'une des tâches de surstructure. De nombreux amas, de morphologie intermédiaire entre sphérique et cuboïdale, sont observés. Leur diamètre moyen est estimé par analyse d'image sur ImageJ à 13.5 nm selon le protocole détaillé en annexe C. Ils sont uniformément répartis dans la matrice et similaires à ceux remarqués en figure III.20. Il est à noter

que les champs sombres obtenus à partir des autres tâches de surstructure éclairent les mêmes objets.

L'apport de ces expériences est ici indéniable car elles mettent en évidence de façon cohérente qu'il existe bien une phase supplémentaire dans la structure de nos alliages. Elles permettent de montrer que cette phase correspond en fait à une dispersion extrêmement fine de nano-domaines d'une taille moyenne comprise entre 10 et 15 nm et surtout que ces nano-domaines sont ordonnés puisqu'ils engendrent en diffraction une série de tâches supplémentaires de faible intensité.

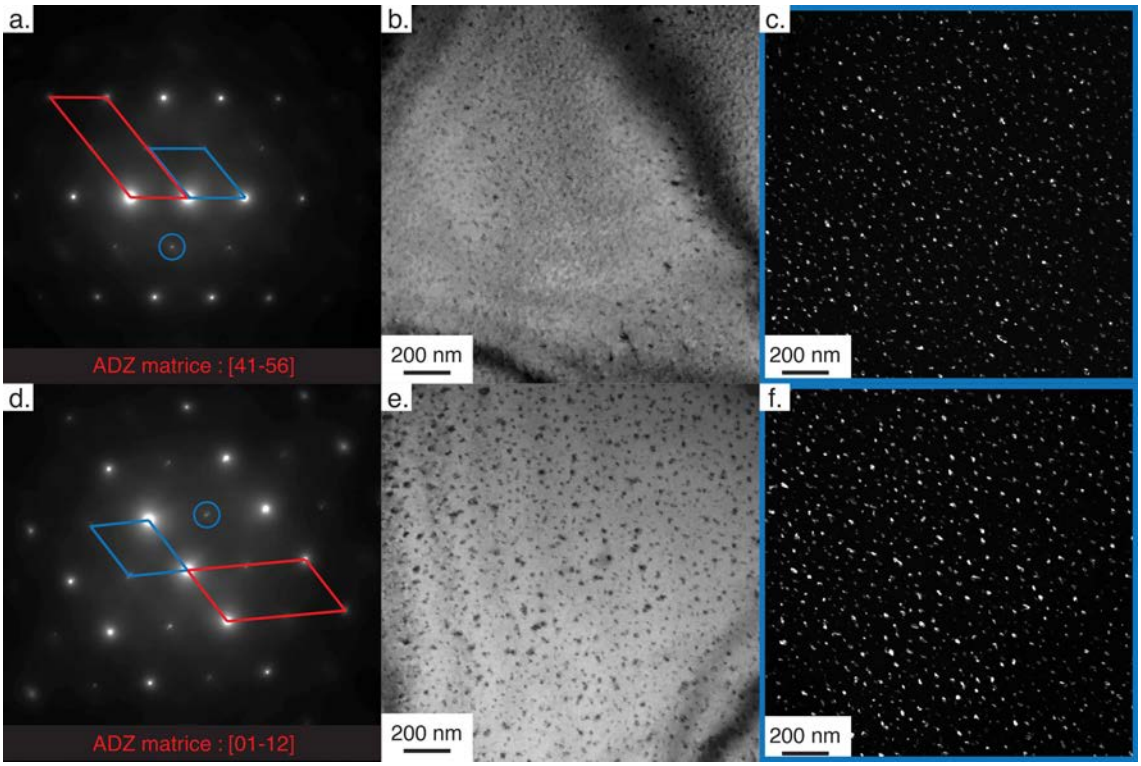


FIGURE III.22 – Clichés de diffraction selon les orientations $[41\bar{5}6]$ (a) et $[01\bar{1}2]$ (d) de la matrice pris dans le Ti-4.5Zr-0.8O à l'état de référence et présentant des tâches de surstructure (maille bleue). Pour chaque axe de zone, une image en champ clair (b et e respectivement) et en champ sombre (c et f respectivement) de la tâche entourée en bleu sont exposés.

Une analyse rapide des clichés de diffraction montre que ce type de signature ne correspond en fait à aucune phase couramment observée dans le titane. Des analyses complémentaires sont donc conduites afin de caractériser plus formellement cette nouvelle structure. Dans cette optique, la structure exacte de ces objets et leurs relations d'orientation avec la matrice doivent être identifiées avec précision.

III.4.2.2 Détermination de la structure cristallographique des clusters

Les résultats présentés dans les sections précédentes ont permis de mettre en évidence que la structure cristalline des précipités présentait les caractéristiques suivantes :

- Elle est de type hexagonale ou proche-hexagonale ;
- Ses paramètres sont très proches de ceux de la matrice ;
- Elle contient probablement de l'oxygène.

Or ces points sont très similaires à ceux permettant de décrire la famille des sous-oxydes Ti_xO, mis en évidence dans des matrices de titane enrichis en oxygène et présentés en section II.3.2 : Ti_6O, Ti_3O, Ti_2O et TiO. À première vue, il semble étonnant que nos précipités correspondent à ce type de phases puisque celles-ci ont été détectées à des concentrations beaucoup plus élevées en oxygène que les teneurs introduites présentement dans nos alliages.

Leur structure est néanmoins comparée à celle observée en microscopie en transmission.

Une liste des distances interréticulaires associées à chaque tâche du réseau de surstructure des images III.20a, III.22a et III.22d est dressée. Elle est ensuite comparée à liste des distances interréticulaires associées aux tâches de la matrice des mêmes images afin de mettre en évidence les distances qui ne sont pas communes aux deux structures.

De cette comparaison ressortent deux distances interréticulaires qui ne correspondent à aucune famille de plans de la phase α et qui sont donc spécifiques à la phase cristalline à élucider : 2.00 Å et 2.48 Å.

Les structures des sous-oxydes Ti-xO sont ensuite analysées, une par une pour déterminer si ces distances interréticulaires peuvent être associées à certaines de leurs familles de plans d'une part, et si leur structure pourrait correspondre à tous les éléments mis en évidence lors de la caractérisation de cette nouvelle phase, d'autre part.

Le composé Ti_6O (évoqué en section II.3.2) tel qu'observé et décrit par Yamaguchi en 1966 [110] permet finalement de remplir tous ces critères. Appartenant au groupe d'espace 159 "P31c", il présente des paramètres de maille reliés à ceux de la phase α par les relations suivantes :

$$a_{Ti6O} = a_{matrice} \times \sqrt{3} = 5.14 \text{ Å} \; ; \; c_{Ti6O} = c_{matrice} \times 2 = 9.48 \text{ Å}$$

Cette caractéristique implique que sa signature en diffraction est très similaire à la matrice selon de nombreuses directions.

Dans la suite de ce manuscit, les nano-cristallites de structure cristalline de type « Ti_6O » seront désignés par le terme « Complexes Ordonnés d'Oxygène » (ou COO)

qui est un terme plus générique correspondant à l'hypothèse où les composés dits de type « Ti6O » auraient incorporé une certaine quantité de zirconium au cours du processus de mise en ordre.

Afin de confirmer la présence de cette structure, une série de clichés de diffraction pris dans l'alliage Ti-4.5Zr-0.8O est proposée en figure III.23. Des COO ont été observés en condition de faisceau faible pour chaque tâche de la matrice dans les axes de zone ne présentant pas de tâches de sur-structure, ce qui suggère une superposition du réseau principal et secondaire selon ces orientations. Pour chaque axe de zone, les tâches correspondant aux deux formes cristallographiques sont indexées et une relation d'épitaxie entre les deux phases en est déduite. Toutes ces relations mènent à la relation suivante :

$$[0001]_{\mathrm{Ti}\alpha} \,//\, [0001]_{\mathrm{Ti6O}} \;\&\; (1\bar{1}00)_{\mathrm{Ti}\alpha} \,//\, (1\bar{2}10)_{\mathrm{Ti6O}}$$

Elles concordent également avec la description théorique que Banerjee et Mukhopadhyay ont faite de la relation entre les deux structures [152] :

$$[0002]_{\mathrm{Ti}\alpha} \,//\, [0001]_{\mathrm{Ti6O}} \;\&\; [10\bar{1}0]_{\mathrm{Ti}\alpha} \,//\, [2\bar{1}\bar{1}0]_{\mathrm{Ti6O}}$$

L'image centrale de la figure III.23 illustre la sur-structure théorique issue de la mise en ordre des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques de la matrice de titane. Les atomes de zirconium, qui se situent sur le même réseau que les atomes de titane, en substitution, ne sont pas représentés sur ce schéma.

La structure de type Ti_6O qui en résulte fait partie de la famille des composés interstitiels, ou composés de Hägg [153, 154]. Ces derniers sont formés lorsqu'un élément interstitiel non-métallique est introduit dans une matrice de métal de transition en concentration suffisante pour remplir des sites interstitiels de façon ordonnée.

Les structures cristallines engendrées sont particulières puisqu'elles existent sur de larges plages stoechiométriques et présentent des compositions variables selon la composition de l'alliage dans lequel elles se trouvent [155]. Ce type de phase présente généralement des propriétés et des caractéristiques très proches de la matrice, ce qui les rend difficile à analyser. De plus, leur stabilité est très sensible à la présence d'autres impuretés [155].

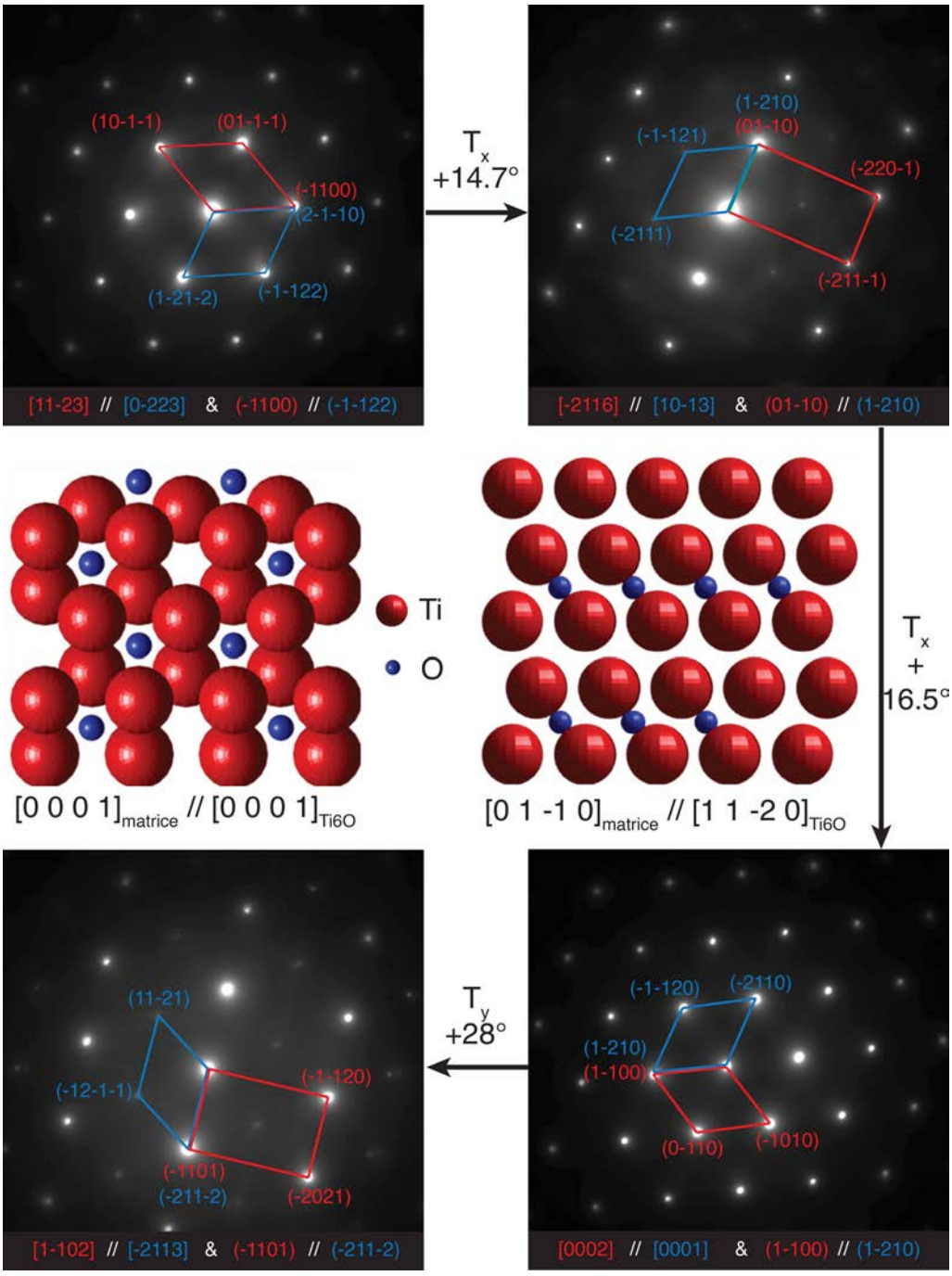


FIGURE III.23 – Série de clichés de diffraction selon les orientations $[11\bar{2}3]$, $[\bar{2}116]$, $[0002]$ et $[1\bar{1}02]$ de la matrice pris dans le Ti-4.5Zr-0.8O à l'état de référence. Le déplacement en tilt X et Y nécessaire pour passer d'un axe de zone à un autre est indiqué. Pour chaque cliché, les tâches sont indexées avec les structures Ti_α et Ti_6O et une relation d'épitaxie en est déduite. Au centre de la figure, une simulation atomique représente l'arrangement théorique des deux structures selon la relation d'épitaxie trouvée. Les atomes de Zr n'y sont pas représentés.

Des analyses par différentes méthodes de diffraction ont ainsi pu permettre de déterminer la structure cristalline des COO détectés en section III.4.1.2. La nature chimique exacte de ces objets n'est, pour autant, pas complètement définie : si ces derniers se révèlent être des composés interstitiels, leur composition chimique est susceptible de varier avec la composition nominale des alliages. La question d'une potentielle incorporation d'atomes de zirconium dans ces amas se pose également.

III.4.3 Étude de la nature chimique des amas et de ses fluctuations

III.4.3.1 Le zirconium : spectateur ou stabilisateur ?

Une première question à soulever à propos des COO concerne le rôle que joue le zirconium dans leur formation et/ou leur stabilisation. En effet, bien que la structure « Ti_6O » ait été mise en évidence dans des alliages Ti-O très concentrés en oxygène [110, 156], il n'est pas impossible que le zirconium, élément présentant une structure électronique proche de celle du titane, puisse entrer dans sa composition.

Avec l'idée de rassembler certains indices permettant de répondre à cette question, une étude de la composition chimique des composés interstitiels est menée en deux temps :

1. Un suivi de l'évolution de la densité des COO à partir d'observations au MET, sur des échantillons présentant une teneur variable en zirconium.
2. Une analyse plus approfondie de la répartition chimique des éléments par l'intermédiaire de la signature des COO en diffraction des rayons X.

Évolution de la densité des complexes ordonnés en microscopie électronique

Un ensemble d'images en champ sombre prises selon une direction présentant des tâches de surstructure en diffraction est réuni pour les nuances Ti-xZr-0.4O (avec $x = 0$, 4,5 et 9%) en figure III.24.

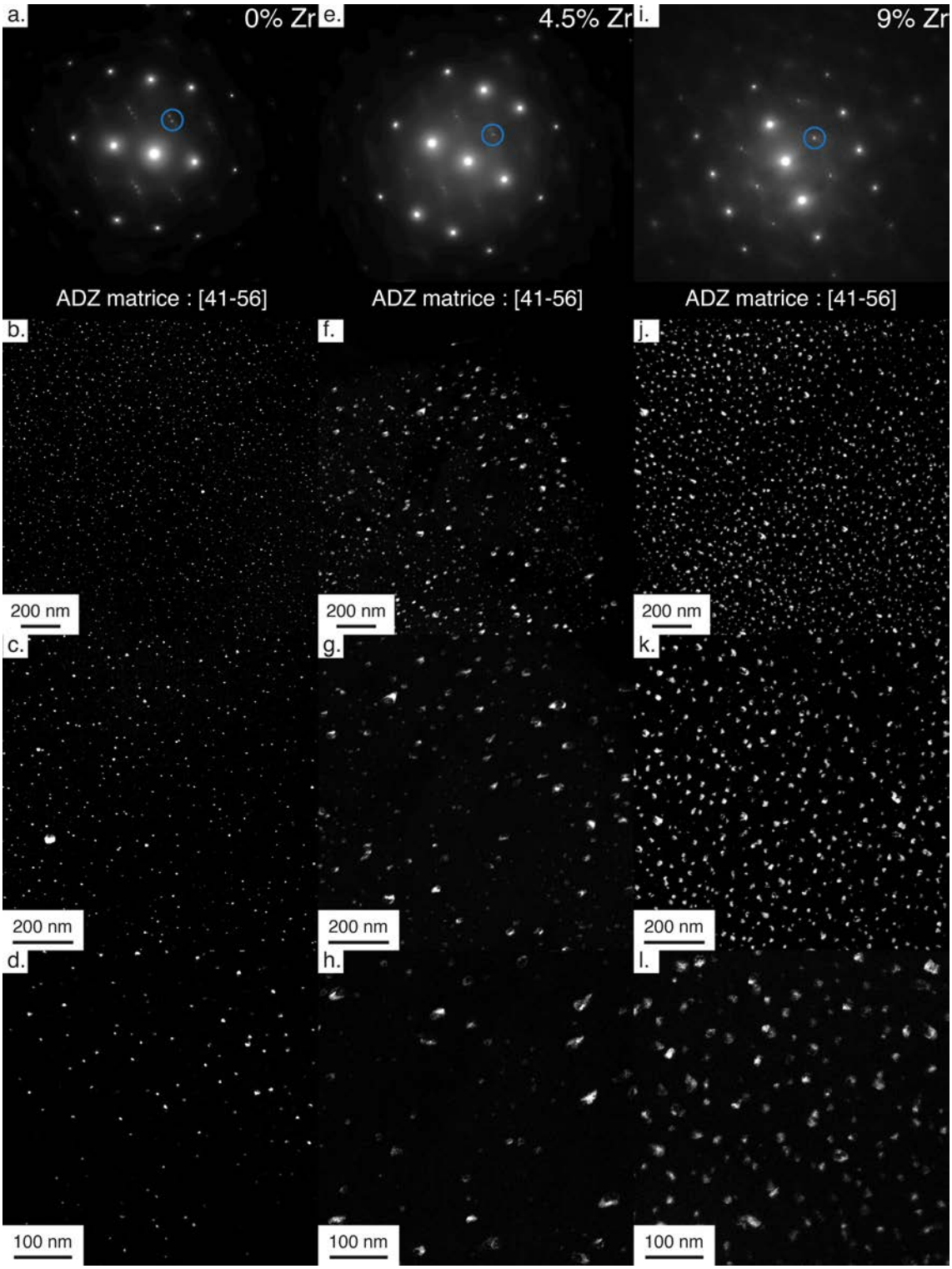


FIGURE III.24 – Clichés de diffraction et images en champ sombre à différents grandissements pris dans le Ti-0.4O (a et b, c, d respectivement), dans le Ti-4.5Zr-0.4O (e et f, g, h respectivement) et le Ti-9Zr-0.4O (i et j, k, l respectivement). Les tâches de diffraction utilisées pour les champs noirs sont marquées d'un cercle bleu. L'épaisseur de l'échantillon sans zirconium étant plus faible que les autres, la densité de COO est visuellement légèrement sous-estimée.

Les images MET ne représentant qu'une projection en 2 dimensions de structures en 3 dimensions, il est nécessaire d'estimer l'épaisseur de chaque échantillon pour pouvoir comparer rigoureusement les densités volumiques d'amas observés.

Pour chaque alliage étudié en figure III.24, l'épaisseur de l'échantillon et le diamètre moyen des composés interstitiels sont récapitulés dans le tableau III.3. Les méthodes utilisées pour la détermination de ces paramètres sont détaillées en annexe C.

	Épaisseur de l'échantillon (nm)	Diamètre moyen des COO (nm)
Ti-0.40	90	6.2
Ti-4.5Zr-0.4O	130	11.7
Ti-9Zr-0.4O	130	12.0

TABLE III.3 – Épaisseur des lames MET et diamètre moyen des COO observés dans les échantillons de Ti-xZr-0.4O analysés en figure III.24. Les méthodes utilisées pour mesurer ces paramètres sont précisées en annexe C.

Un premier constat tiré des images de la figure III.24 est l'existence de COO dans l'alliage Ti-0.4O. Ce résultat est étonnant puisque de nombreux articles de la littérature portent sur le binaire Ti-O dans cette gamme de composition sans pour autant faire mention de ces objets. Cette singularité sera discutée plus en détail en section V.3.

D'autre part, une différence de taille des précipités très notable est observé entre la nuance dépourvue de zirconium et les alliages en contenant : le diamètre moyen des COO est doublé en présence de zirconium, passant de 6 à 12 µm environ. Cette évolution traduit une diminution du ratio $\frac{Surface}{Volume}$ des COO, paramètre dépendant fortement de l'énergie d'interface du volume considéré. Ainsi, la diminution du ratio $\frac{Surface}{Volume}$ constatée avec l'ajout de zirconium témoigne probablement d'une réduction de l'énergie interfaciale des précipités.

Dans l'optique d'expliquer cette observation, l'évolution des paramètres de maille des deux structures cristallographiques est étudiée par l'intermédiaire des analyses DRX.

La figure III.25a présente les diffractogrammes des alliages Ti-xZr-0.4O. Un affinement Rietveld est effectué sur chaque diffractogramme selon le protocole présenté en annexe B dans le but de déconvoluer la signature de la matrice de celle de la structure de type Ti6O et d'évaluer leurs paramètres de maille respectifs (exposés en figure III.25b et c).

Malgré la résolution plus importante des données acquises au synchrotron, l'analyse est menée sur les diffractogrammes obtenus en laboratoire. En effet, la taille

des grains étant importante, comparée à celle du faisceau synchrotron, l'intensité de leur signature masque partiellement ou totalement l'asymétrie des pics. De ce fait, ces conditions ne permettent pas d'en tirer des paramètres de maille précis, particulièrement pour la structure des composés ordonnés.

Par ailleurs, la signature en DRX de ces COO devrait théoriquement présenter de nombreux pics supplémentaires (les mailles primitives n'admettent aucune extinction). Toutefois, il est fort possible que ces pics ne soient pas observables étant donné que leur intensité relative théorique ne dépasse pas 0.5%.

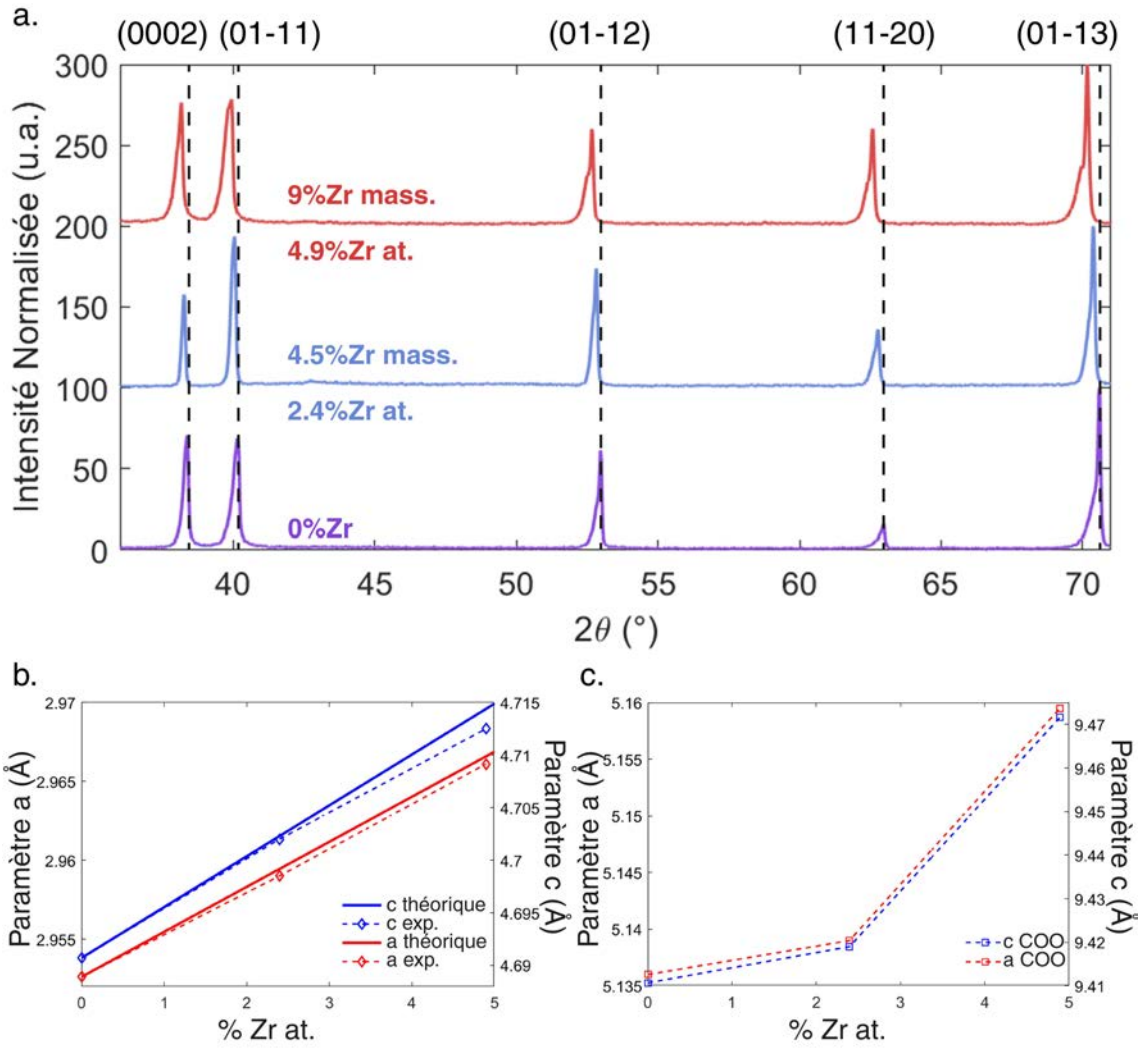


FIGURE III.25 – Diffractogrammes RX des alliages Ti-xZr-0.4O (a). Évolution des paramètres de maille a (en rouge) et c (en bleu) de la matrice (b) et des composés interstitiels (c). La variation des paramètres de la matrice est comparée à celle issue de la loi de Végard rapportée par Predel [137]. Les données issues de nos résultats expérimentaux sont en pointillés tandis que l'évolution théorique des paramètres de maille est représentée par des traits pleins.

L'évolution des diffractogrammes des alliages Ti-xZr-0.4O, représentée en figure III.25a, permet de mettre en évidence que l'ajout de zirconium induit un décalage de tous les pics de la matrice vers les faibles angles de diffraction, ce qui traduit une augmentation du volume de la maille α. Il est à noter que les asymétries de ces pics suivent la même tendance, ce qui signifie que les paramètres de maille de la structure des composés ordonnés sont également impactés par le changement de composition. Cela laisse à penser que les nano-domaines incorporent du zirconium dans des proportions qui semblent dépendre de la composition nominale de l'alliage.

Une analyse de ces évolutions par l'intermédiaire des figures III.25b et c révèle un processus en deux temps :

1. Lorsque la composition en zirconium passe de 0 à 4.5%, les paramètres de maille de la matrice suivent quasiment parfaitement l'évolution théorique décrite par la loi de Végard. Dans le même temps, les paramètres de maille de la structure Ti_6O évoluent très peu. Ces changements ont pour conséquence une diminution du désaccord paramétrique entre les deux mailles cristallines. Or, ce désaccord paramétrique est probablement accommodé par un champ élastique interfacial qui diminue, par conséquent, avec l'ajout de zirconium. Selon cette hypothèse, la conclusion serait totalement cohérente avec les observations au MET puisqu'un affaiblissement du champ élastique interfacial se traduirait par une diminution du ratio $\frac{Surface}{Volume}$ et *in fine* par l'augmentation du diamètre des COO.
2. Lorsque la composition en zirconium passe de 4.5 à 9%, une forte augmentation des paramètres de maille des COO est observée. Parallèlement, l'évolution des paramètres de la maille α ne suit plus la loi de Végard. Une hypothèse raisonnable pour expliquer ces observations serait qu'une partie du zirconium ajouté entre dans la composition des composés interstitiels. Ainsi, de la même manière que pour la phase α, le zirconium serait responsable de l'augmentation de leurs paramètres de maille. Selon ce raisonnement, il est alors logique que les paramètres de maille de la matrice n'évoluent pas autant qu'ils le devraient puisqu'une partie du zirconium qui est supposée les modifier est entrée dans la composition des COO.

L'analyse des paramètres de maille des deux structures permet donc de faire émerger l'hypothèse suivante :

Les composés ordonnés existent dans l'alliage Ti-0.4O mais leur diamètre est restreint par l'existence d'un fort champ élastique interfacial accommodant un désaccord paramétrique important entre les COO et la matrice. En présence de zirconium, les paramètres de mailles de la matrice augmentent, réduisant ainsi l'écart paramétrique. Cela aurait pour conséquence une diminution du champ élastique interfacial et une augmentation du diamètre des composés interstitiels. À partir d'un certain seuil d'ajout de zirconium, qui pourrait être la concentration à laquelle le désaccord paramétrique entre les deux phases est le plus faible, le zirconium entrerait dans

la composition des COO. Cela aurait alors pour conséquence une augmentation de leurs paramètres de maille et une variation moins rapide de ceux de la matrice.

D'une certaine manière, ces résultats valident l'hypothèse présentée en section III.1, qui prédisait que le zirconium permettrait à l'oxygène de mieux s'incorporer dans la maille de titane grâce à l'augmentation du volume de la maille α en sa présence.

D'autre part, la confirmation de la théorie présentée dans cette section nécessiterait l'étude d'alliages de composition intermédiaire. En outre, si ces hypothèses sont vérifiées, la question du facteur limitant le diamètre des COO se pose : le fait que le diamètre des COO n'augmente pas, même lorsque le désaccord paramétrique est minimal, suggère qu'un ou plusieurs autres paramètres jouent un rôle sur ce processus.

Par ailleurs, que l'hypothèse précédente soit juste ou pas, la variation des paramètres de maille des composés ordonnés avec la teneur en zirconium témoigne très certainement de l'incorporation de cet élément dans la composition des COO. Cela conforte donc probablement l'hypothèse selon laquelle leur stœchiométrie varie avec la composition de l'alliage.

III.4.3.2 Partition de l'oxygène entre la phase α et les composés ordonnés

Le même travail que celui exposé précédemment est entrepris afin d'évaluer l'influence de la teneur en oxygène sur les COO.

Une série d'images en champ noir prises selon une direction présentant des tâches de surstructure en diffraction est présentée en figure III.26 pour les alliages Ti-4.5Zr-xO.

Pour chaque nuance étudiée en figure III.24, l'épaisseur de la lame MET et le diamètre moyen des COO sont récapitulés dans le tableau III.4. Les méthodes utilisées pour la détermination de ces paramètres sont détaillées en annexe C.

	Épaisseur de l'échantillon (nm)	Diamètre moyen des COO (nm)
Ti-4.5Zr-0.2O	105	12.7
Ti-4.5Zr-0.4O	130	11.7
Ti-4.5Zr-0.6O	160	13.2
Ti-4.5Zr-0.8O	140	13.6

TABLE III.4 – Épaisseur des lames MET et diamètre moyen des COO observés dans les échantillons de Ti-xZr-0.4O analysés en figure III.26. Les méthodes utilisées pour mesurer ces paramètres sont précisées en annexe C.

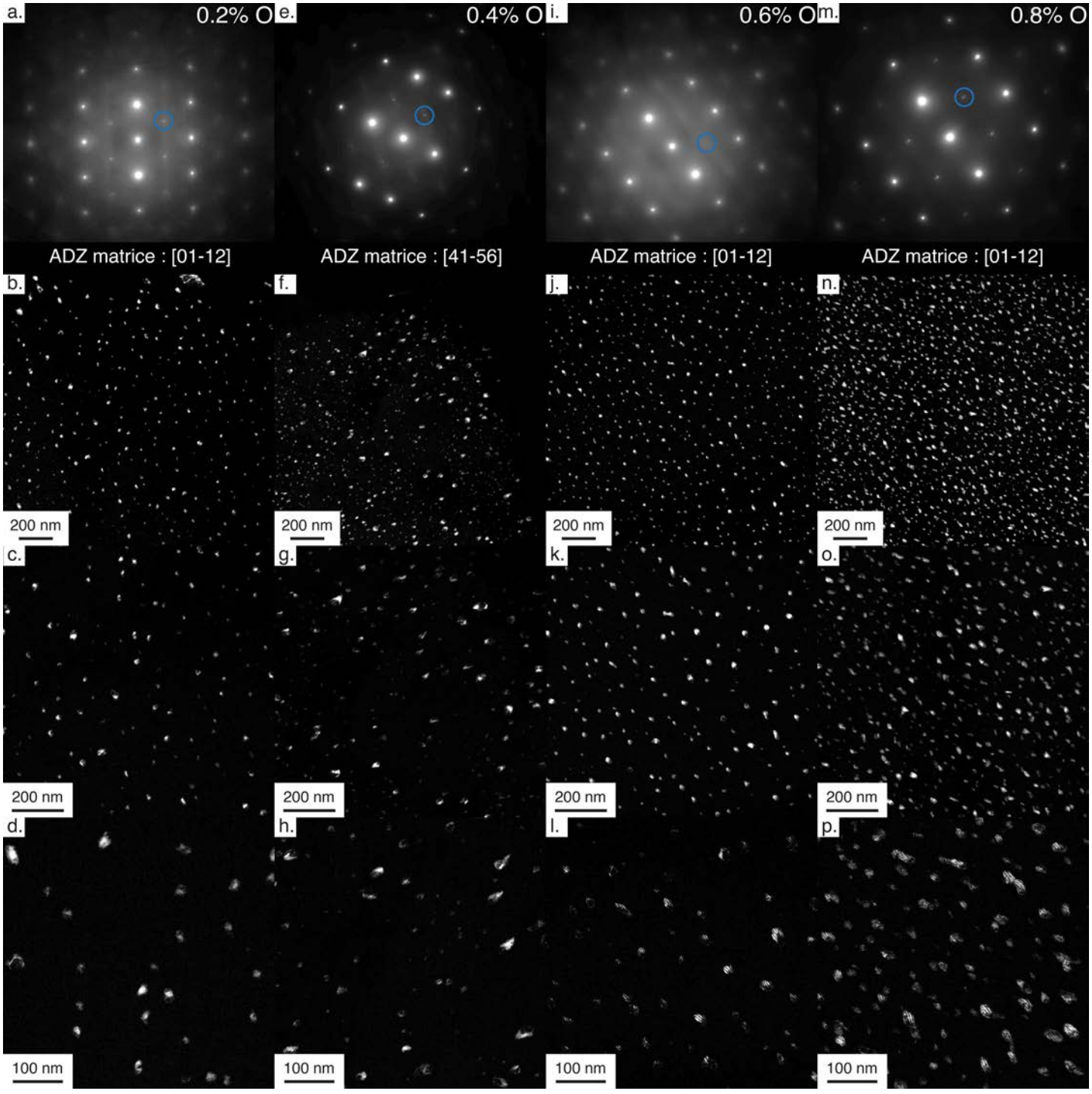


FIGURE III.26 – Clichés de diffraction et images en champ sombre à différents grandissement pris dans le Ti-4.5Zr-0.2O (a et b, c, d respectivement), dans le Ti-4.5Zr-0.40 (e et f, g, h respectivement), dans le TI-4.5Zr-0.6O (i et j, k, l respectivement) le Ti-4.5Zr-0.8O (m et n, o, p respectivement). Les tâches de diffraction utilisées pour les champs sombres sont marquées d'un cercle bleu.

Un premier constat très étonnant est l'observation de COO dans le Ti-4.5Zr-0.15O. L'observation de composés interstitiels dans un alliage comportant aussi peu d'oxygène soulève de nombreuses questions. En effet, même si le zirconium stabilise probablement les composés interstitiels dans cette nuance, cela témoigne d'une limite de solubilité de l'oxygène dans le titane très inférieure à celle évoquée dans la littérature (1.72%O).

Par ailleurs, la teneur en oxygène ne semble pas avoir d'influence sur la taille des COO, contrairement à l'effet observé dans la section précédente. Leur diamètre reste stable (entre 11.5 et 13.5 nm) et comparable à celui observé pour le Ti-4.5Zr-0.4O et le Ti-9Zr-0.4O, ce qui soulève de nouveau la question d'un « facteur limitant » au grossissement des précipités. En revanche, un accroissement très net de la densité de composés interstitiels est observable avec l'ajout d'oxygène.

Dans l'optique de trouver des indices permettant d'expliquer ces observations, une analyse complémentaire est menée par l'intermédiaire de la variation des paramètres de maille de la matrice et des COO qui sont exposés en figure III.27.

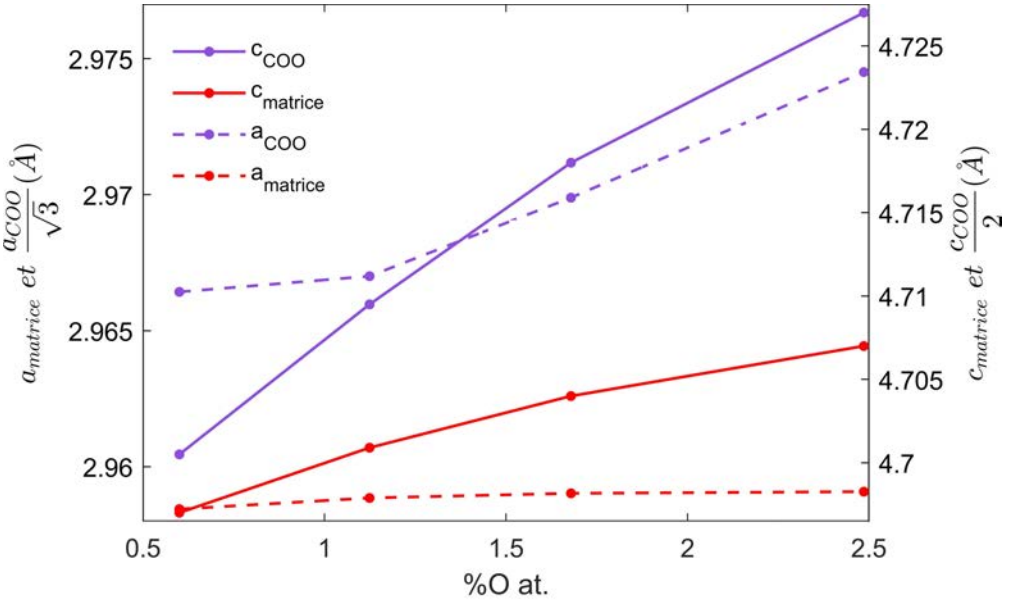


FIGURE III.27 – Évolution des paramètres de maille de la matrice et des COO des alliages Ti-4.5Zr-xO en fonction de la teneur mesurée en oxygène. Ces valeurs sont obtenues expérimentalement par raffinement Rietveld des données de DRX sur le logiciel Maud selon le protocole présenté en annexe B.

On observe une augmentation des paramètres de maille de la structure des COO beaucoup plus importante que celle des paramètres de la matrice. L'origine de cette évolution pose néanmoins question : la taille des précipités observés au MET reste constante, ce qui exclut une modification de la stabilité de l'interface des COO.

Ce phénomène pourrait, en revanche, indiquer un enrichissement des composés interstitiels en oxygène. Selon la théorie sur les composés interstitiels [155], un tel processus pourrait se faire par remplissage successif des sites octaédriques vacants, ce qui est cohérent avec le caractère continu des évolutions observées.

Une analyse du partitionnement de l'oxygène entre les deux phases à partir de leurs paramètres de maille et des lois de Végard correspondantes aurait pu permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Cependant, il a été mis en évidence dans la section précédente que le zirconium rentrait probablement dans la compositions des COO. Une augmentation de la densité des précipités telle que celle observée en figure III.27 induit donc probablement une fluctuation simultanée de la teneur des deux éléments d'alliage dans les deux structures cristallines. Ce point rend le calcul de partitionnement très compliqué, d'autant plus que leur influence sur les paramètres de maille est similaire : une distorsion asymétrique de la maille avec une augmentation du paramètre c plus importante que celle du paramètre a.

Par ailleurs, une autre hypothèse pourrait être émise pour expliquer les différences de microstructures observées au MET avec l'ajout de zirconium d'une part et l'ajout d'oxygène d'autre part.

Si l'on considère que les COO germent à partir d'atomes ou de paires d'atomes d'oxygène en solution solide, le nombre de sites de germination dans les alliages Ti-xZr-0.4O serait alors similaire pour toutes les nuances puisqu'il serait défini par la quantité d'atomes d'oxygène en solution solide. Cela pourrait donc expliquer la densité constante de COO observée dans les trois matériaux. A contrario, et dans ce cas précis, le nombre de sites de germination dans les nuances Ti-4.5Zr-xO aurait tendance à augmenter proportionnellement avec la teneur en oxygène, et expliquerait la très nette augmentation de la densité des COO qui y est observée.

Des analyses complémentaires sur d'autres nuances seraient nécessaires pour étudier la validité des hypothèses émises dans cette partie.

Les observations effectuées révèlent néanmoins un comportement très singulier de la structure Ti_6O avec les variations de composition chimique, notamment du fait de la stœchiométrie variable que ces composés présentent. Cet aspect soulève notamment la question de l'existence d'une limite à l'ajout de l'oxygène dans ce type d'alliages.

III.4.4 Un mot sur la difficulté de détection des COO

La majorité des résultats présentés précédemment s'appuient sur des analyses réalisées en diffraction des rayons X et au microscope électronique à transmission. Quelques difficultés ont néanmoins été rencontrées, notamment lors des observations au MET.

Un premier obstacle a été la présence d'hydrures dans les échantillons MET des alliages TiZrO. La contamination par l'hydrogène est un problème connu dans la

préparation d'échantillons de titane α par électropolissage [157, 158, 159, 160] et est difficilement évitable (la préparation cryogénique des échantillons est l'une des seules méthodes pour éviter ce problème).

Les hydrures rencontrés sont du type ϵ et présentent la relation d'épitaxie suivante avec la matrice [157] :

$$[1\bar{2}10]_{\mathrm{Ti}\alpha} \;//\; [110]_{\mathrm{TiH2}\,\epsilon} \;\&\; (0001)_{\mathrm{Ti}\alpha} \;//\; (001)_{\mathrm{TiH2}\,\epsilon}$$

La particularité de ce composé est qu'il peut présenter deux variants selon l'axe de zone $[01\bar{1}2]_{\mathrm{Ti}\alpha}$ dont les signatures sont très proches de celle des COO , ce qui a occasionné, au départ, de nombreuses confusions entre les deux structures.

La figure III.28 illustre la proximité que peuvent atteindre les tâches de diffraction des deux phases et montre des champs noirs associés à chacune d'elles.

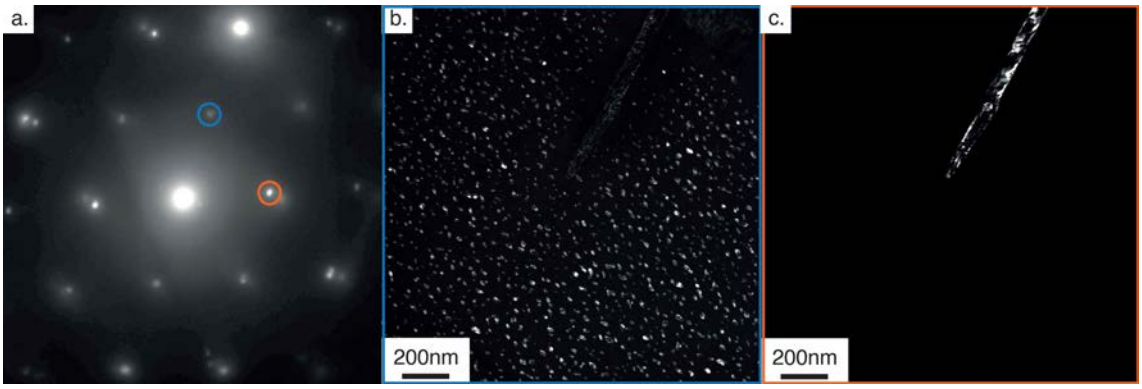


FIGURE III.28 – Cliché de diffraction (a) en axe de zone [8 $\bar{1}$ $\bar{7}$ 9] de la matrice regroupant la signature de COO (en bleu clair) et d'hydrures de type ϵ (en orange). Illustration des champs sombres associés aux tâches entourées (b et c respectivement).

Outre les examens au MET et en DRX, d'autres méthodes d'analyse ont été employées afin, notamment, d'approfondir l'étude de la répartition chimique des éléments entre la matrice et les COO.

Des cartographies EDS ont été réalisées au microscope électronique en transmission à balayage (STEM) sur du Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état recristallisé selon le protocole détaillé en annexe C. Étant donné la difficulté de détection de l'oxygène par cette technique (voir annexe C), la durée d'acquisition des données est de 10h. La figure III.29 récapitule la répartition chimique des différents éléments dans la région d'intérêt.

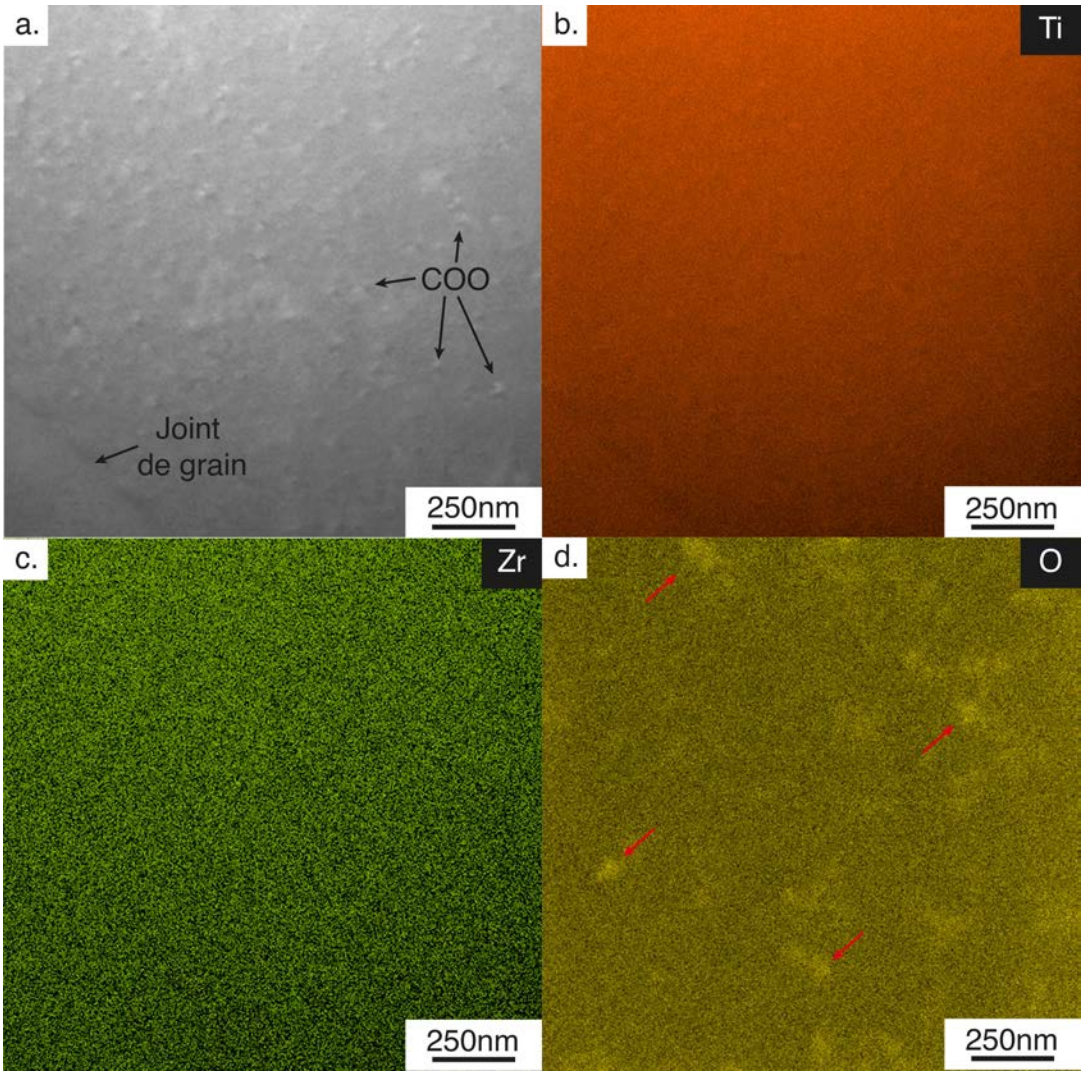


FIGURE III.29 – Image STEM en champ clair (a) du Ti-4.5Zr-0.8 à l'état de référence. Les cartes élémentaires correspondantes issues d'une analyse STEM-EDX pour le Ti (b), le Zr (c) et l'O (d) sont exposées. Les flèches rouges sur la carte de l'oxygène indiquent des zones enrichies en interstitiel.

Plusieurs constats peuvent être tirés de ces cartographies :

- Aucune variation de composition n'est observable pour le zirconium ce qui confirme la répartition de l'élément entre les deux phases déduite des résultats de la section III.4.3.1.
- Une légère déplétion en titane est notée au niveau du joint de grains.
- Des zones un peu plus riches en oxygène sont remarquables (indiquées par des flèches rouges sur l'image III.29d) mais ne correspondent pas spatialement aux emplacement des précipités sur l'image en champ clair. Après examen plus approfondi, ces domaines faiblement enrichis se trouvent être de fines couches

d'oxydes formées en surface de l'échantillon (visibles sur l'image de départ par de légers voiles blancs et sans doute renforcés par de la contamination en cours d'acquisition).

Cette méthode n'a donc pas permis de mettre en évidence des inhomogénéités chimiques dans le matériau étudié.

Par ailleurs, des analyses de Sonde Atomique Tomographique (SAT) ont été conduites sur le Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état recristallisé. Aucune variation chimique n'a été constatée dans la répartition spatiale des ions dans la reconstitution de la pointe. Pour s'en assurer, une analyse de distribution des fréquences a été effectuée pour chaque type d'ion. Aucun écart significatif à la distribution statistique n'a été observé, ce qui témoigne d'une répartition homogène des ions à l'échelle de cette analyse. La signature de plans basaux supplémentaires dus à la mise en ordre de l'oxygène a été recherchée le long des pôles {0002} mais n'a pas pu être mise en évidence.

Étant donné que la différence de composition entre les COO et la matrice semble extrêmement faible, il est possible que le taux de détection des ions pour cette méthode d'analyse ne soit pas suffisant pour mettre en évidence les variations chimiques locales.

Par ailleurs, ce phénomène est probablement accentué par le fait que, lors de l'analyse en SAT, la plage de détection des ions oxygène par spectroscopie de masse est superposée à celle des ions Ti^{3+}. La distinction des deux espèces en est d'autant plus compliquée.

Enfin, un échantillon de Ti-4.5Zr-0.6O dans l'état de référence a été étudié en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS), technique permettant de détecter des variations chimiques dans des nanocristaux pouvant atteindre jusqu'à 50 nm. Cette méthode d'analyse étant peu sensible aux atomes légers, les fluctuations potentiellement décelables concernent le zirconium. Les résultats n'ont mis en évidence aucune inhomogénéité détectable (le seuil de détection étant de l'ordre de quelques pourcents de variation).

Les méthodes d'analyse chimique employées n'ont donc pas permis de mettre en évidence des inhomogénéités chimiques pouvant être reliées aux structures visualisées au MET. Cependant, ces résultats peuvent être nuancés par le fait que les fluctuations chimiques recherchées sont probablement très faibles et potentiellement inférieures au seuil de détection de nombreuses méthodes d'analyse.

Points clés à retenir

Les résultats présentés dans ce chapitre ont, dans un premier temps, mis en évidence les points suivants :

- De nombreux alliages Ti-xZr-yO ont été élaborés, couvrant une large gamme de compositions chimiques.
- Ces matériaux sont majoritairement composés de grains alpha équiaxes et présentent une texture importante dans l'état de référence.
- Le zirconium se comporte comme un affineur de grains très efficace.

Des observations à l'échelle nanométrique ont ensuite permis de découvrir une nouvelle dimension de la microstructure des alliages TiZrO. Des complexes ordonnés d'oxygène de structure cristalline trigonale type « Ti_6O » ont été observés, ils possèdent les caractéristiques suivantes :

- Ils se forment par remplissages successifs des sites octaédriques dans les plans basaux.
- Leur stœchiométrie évolue en fonction de la composition de l'alliage.
- Ils sont difficiles à étudier du fait de leur structure et composition très proches, voire parfois indiscernables de celles de la matrice. Les méthodes d'analyse sont, de surcroît, souvent peu sensibles aux éléments légers tels que l'oxygène.
- Ces COO existent aussi dans le binaire Ti-O bien qu'ils n'aient jamais été observés jusqu'à présent.
- La présence de zirconium a tendance à diminuer l'énergie de distorsion interfaciale entre la matrice et les composés interstitiels, ce qui conduit à une augmentation du diamètre de ces derniers.
- L'accroissement de la teneur des alliages en oxygène a pour conséquence la multiplication et la densification des COO à diamètre constant.

Chapitre IV

Propriétés mécaniques des alliages TiZrO

Dans la suite logique de notre analyse structurale des alliages TiZrO, ce chapitre porte sur la caractérisation des propriétés mécaniques et des mécanismes de déformation associés à cette famille d'alliages. Nous avons initié une démarche visant en particulier à déconvoluer le rôle de chacun des éléments d'alliage sur l'évolution de ces propriétés. Cela nous a conduit à établir des premiers liens entre les microstructures mises en évidence dans le chapitre III et les caractéristiques mécaniques qui en découlent.
Pour ce faire, une analyse du réseau de dislocations *in situ* et *post mortem* est conduite afin d'approfondir la compréhension des mécanismes de déformation actifs dans ces alliages et leur modification avec la composition des matériaux. Au terme de cette démarche, l'ensemble de ces résultats est pris en considération afin de sélectionner la nuance TiZrO présentant la meilleure combinaison de résistance mécanique et ductilité. Ceci en vue d'une mise à l'échelle industrielle rapide pour le développement d'implants dentaires innovants par Biotech Dental.

IV.1 Comportement en traction de la famille d'alliages

La caractérisation mécanique des alliages TiZrO constitue une étape importante de cette étude puisque les propriétés mesurées jouent un rôle majeur dans le choix du matériau à développer industriellement par la suite. Cet aspect présente également un intérêt tout particulier sur le plan de la compréhension de nouveaux mécanismes dans la mesure où : (i) nous avons développé des alliages présentant des teneurs en oxygène inédites (jusqu'à 0,8% massique) s'agissant d'alliages structuraux. (ii) Nous avons pu mettre en évidence, dans le chapitre précédent, la présence de composés ordonnés de taille nanométrique dont on peut anticiper qu'ils sont de nature à très fortement interagir avec les dislocations mobiles. (iii) Dans ce chapitre nous avons eu le souci d'essayer de déconvoluer le rôle respectif de l'oxygène et du zirconium sur l'évolution des propriétés mécaniques. Cela s'avère un exercice difficile car nous n'avons, à ce stade, que des informations partielles sur le degré de partition de ces éléments d'alliage entre la matrice α et les nano-domaines ordonnés (cette partition dépendant probablement directement de la composition elle-même).

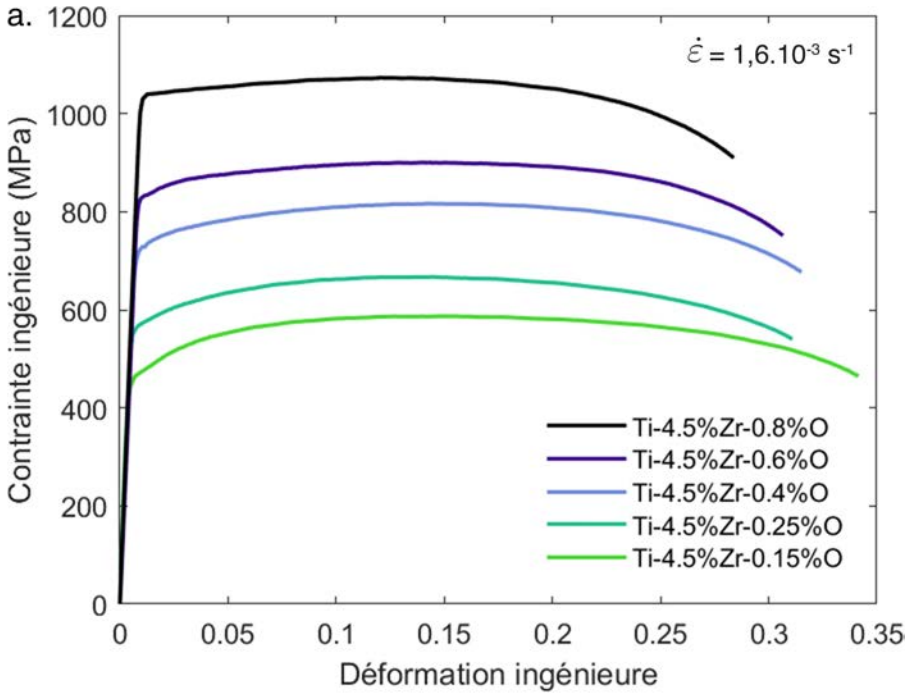
IV.1.1 Évolution des propriétés mécaniques avec la teneur en oxygène

Nous avons d'abord caractérisé en traction une série d'alliages Ti-4.5Zr-xO présentant des teneurs en oxygène très variables situées entre 0,15% et 0,8%. L'objectif premier de cette partie est d'évaluer l'effet durcissant de l'oxygène et l'évolution corrélée de la ductilité, dont nous avons pu voir précédemment qu'elle présentait des caractéristiques atypiques associées à une grande stabilité (même à des teneurs en oxygène élevées).

IV.1.1.1 Comportement en traction des alliages Ti-4.5Zr-xO

La raison essentielle ayant mené à l'ajout d'oxygène en grande quantité dans les alliages TiZrO réside dans son très fort pouvoir durcissant vis à vis du titane, phénomène très largement mis en évidence dans la littérature [87, 70, 116]. Les courbes contrainte/déformation en traction uniaxiale et conditions quasi-statique associées aux différents alliages Ti-4.5Zr-xO sont présentées en figure IV.1a. Les principales grandeurs mécaniques macroscopiques que l'on peut extraire de ces courbes sont ensuite récapitulées en figure IV.1b et comparées à celles du TA6V (qui représentent nos propriétés « cibles »).

a.



b.

Alliage	E (GPa)	Rp0.2 (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)
Ti - 4.5Zr - 0.15O	110	460	590	34
Ti - 4.5Zr - 0.25O	110	560	670	31.5
Ti - 4.5Zr - 0.4O	110	720	815	32
Ti - 4.5Zr - 0.6O	105	830	900	31
Ti - 4.5Zr - 0.8O	105	1040	1075	29
TA6V-ELI	114	790	860	14

FIGURE IV.1 – Courbes contrainte/déformation en traction uniaxiale des alliages Ti-4.5Zr-xO avec x = 0.15, 0.25, 0.4, 0.6 et 0.8%O (a) dans l'état de référence. Les caractéristiques mécaniques tirées de ces essais sont résumées et comparées à celles du TA6V-ELI (b) [50]. E : module d'élasticité, $Rp_{0.2}$: limite d'élasticité conventionnelle, Rm : résistance mécanique, Ar : allongement relatif à rupture.

Une évolution quasi-linéaire de la résistance des alliages TiZrO est observée avec l'augmentation de la teneur en oxygène. L'évolution de la limite d'élasticité, observée en figure IV.1b, confirme un pouvoir durcissant considérable de l'oxygène puisqu'on peut évaluer ici qu'il induit une augmentation à peu près linéaire d'environ 100 MPa pour 0.1% massique ajouté.

Cependant, la caractéristique la plus marquante que nous pouvons ici observer sur cette série d'alliages réside dans leur très faible perte de ductilité avec l'ajout d'oxygène en comparaison de l'ensemble des valeurs rapportées dans la littérature [87, 117, 120].

La figure IV.2 montre, par exemple, l'évolution comparée de l'allongement à rupture des alliages Ti-4.5Zr-xO et des différents grades de Ti-CP, en fonction de leur teneur en oxygène.

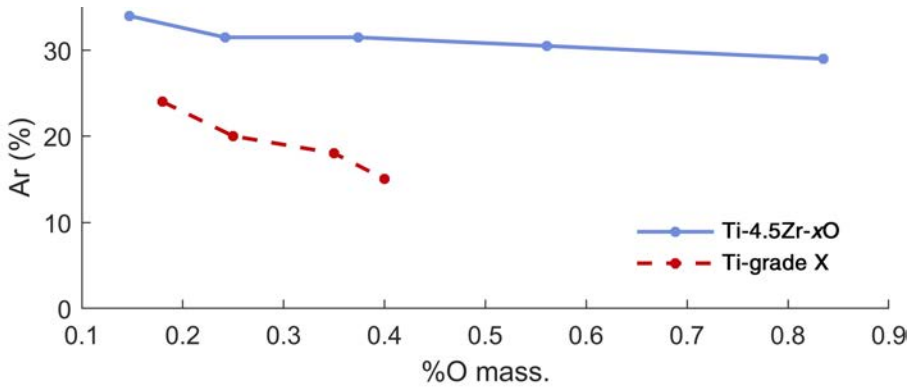


FIGURE IV.2 – Évolution de la ductilité des alliages Ti-4.5Zr-xO comparée à celles des Ti-CP (grades 1, 2, 3 et 4). Données issues de [70].

Nous pouvons constater qu'en comparaison des nuances de Ti-CP, la ductilité des alliages TiZrO présente une remarquable stabilité avec l'ajout d'oxygène. Par ailleurs, si l'on extrapole la tendance observée pour la ductilité des différents grades de Ti-CP, celle-ci tomberait à zéro pour 0.8%O tandis que nos alliages conservent encore près de 30% d'allongement à rupture pour cette teneur de 0,8%. La différence de tolérance à l'oxygène entre les deux séries d'alliages semble donc être très importante. Ce résultat est d'autant plus surprenant que l'oxygène induit un durcissement structural très fort dans les alliages TiZrO, ce qui est compatible et cohérent avec les résultats de la littérature. C'est donc l'association d'une ductilité quasi stable et d'un gain conséquent en limite d'élasticité qui semble remarquable ici, dans la mesure où ces propriétés sont généralement considérées comme mutuellement exclusives [161, 162, 163].

Parmi les alliages présentés en figure IV.1, deux nuances spécifiques (le Ti-4.5Zr-0.6O et le Ti-4.5Zr-0.8O) présentent une combinaison de propriétés très supérieure à celles du TA6V-ELI. Il est important de signaler que cette combinaison de résistance et de ductilité n'est que très rarement atteinte parmi l'ensemble des alliages de titane, toutes familles confondues [164].

La compréhension des mécanismes menant à ces caractéristiques mécaniques particulières est primordiale pour notre étude. Une réflexion en profondeur est donc nécessaire afin de mieux comprendre l'origine des propriétés mécaniques observées.

IV.1.1.2 Une évolution des propriétés mécaniques singulière en fonction de l'oxygène

Dans la mesure où nous sommes amenés à comparer des alliages présentant des teneurs en oxygène différentes, la présence des COO, mise en évidence au chapitre précédent, constitue évidemment une spécificité structurale sur laquelle il est nécessaire de s'attarder pour tenter d'expliquer les évolutions de propriétés mécaniques.

Comme montré précédemment, la taille des grains des alliages Ti-4.5Zr-xO reste quasi-stable en fonction de x (voir section III.3.4) sur l'ensemble du domaine de composition (de même que la texture). Le durcissement induit par l'ajout d'interstitiels peut donc être exprimé simplement de la manière suivante :

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{sol.sol.} + \Delta\sigma_{COO}$$

avec $\Delta\sigma_{sol.sol.}$, le durcissement lié à l'augmentation de la quantité d'oxygène en solution solide et $\Delta\sigma_{COO}$ le durcissement produit par la multiplication du nombre de composés interstitiels dans la matrice.

Cette équation apparaît relativement simple sur le papier, cependant la présence des COO induit également une source supplémentaire de complexité dans l'analyse quantitative de ces résultats. Déjà l'évaluation quantitative précise de la fraction volumique de COO est relativement difficile à exprimer en raison de la taille des domaines mais le problème est ici d'autant plus complexe que le degré de partition de l'oxygène entre matrice α et composés ordonnés reste relativement incertain à ce stade. De fait, il apparaît donc extrêmement compliqué de déconvoluer quantitativement les effets durcissant attribuables à la solution solide interstitielle et aux composés ordonnés, respectivement.

De plus, en raison justement de la présence de ces COO, la comparaison de nos données avec celles de la littérature apparaît comme risquée. Une des observations primordiales qui ressort de ce travail repose sur la démonstration (montrée en section III.4.3.1) que des COO peuvent être également présents dans les matériaux binaires Ti-O. De fait, cette observation est nouvelle puisqu'elle n'a, jusqu'ici, jamais été montrée dans la littérature. La mise en évidence de ces précipités étant complexe, cela pose évidemment la question de savoir si leur présence était déjà avérée ou non dans les nombreuses études portant sur le système binaire Ti-O.

Naturellement, cela rend également délicat l'analyse de leur possible influence sur les propriétés macroscopiques par simple comparaison avec la littérature, dans la mesure où, seul l'effet de solution solide a toujours été mis en évidence pour expliquer les évolutions de propriétés mécaniques observées. Cet aspect sera discuté plus en détail en section V.3. Au final, il apparaît donc, dans notre cas, très difficile d'évaluer avec acuité la part respective de chacune des deux contributions au durcissement de ces alliages.

Un autre aspect, qui n'a pas encore été discuté, ressort par contre clairement sur les courbes contrainte/déformation présentées en figure IV.1 : l'évolution progressive de la transition élasto-plastique lorsque la teneur des alliages en oxygène augmente.

Sur ce point particulier, les courbes d'écrouissage exposées en figure IV.3 permettent de mettre plus facilement en évidence l'évolution constante de l'aspect de cette transition entre les alliages à basse et à haute teneur en oxygène. Le détail du calcul du taux d'écrouissage est précisé en annexe B.

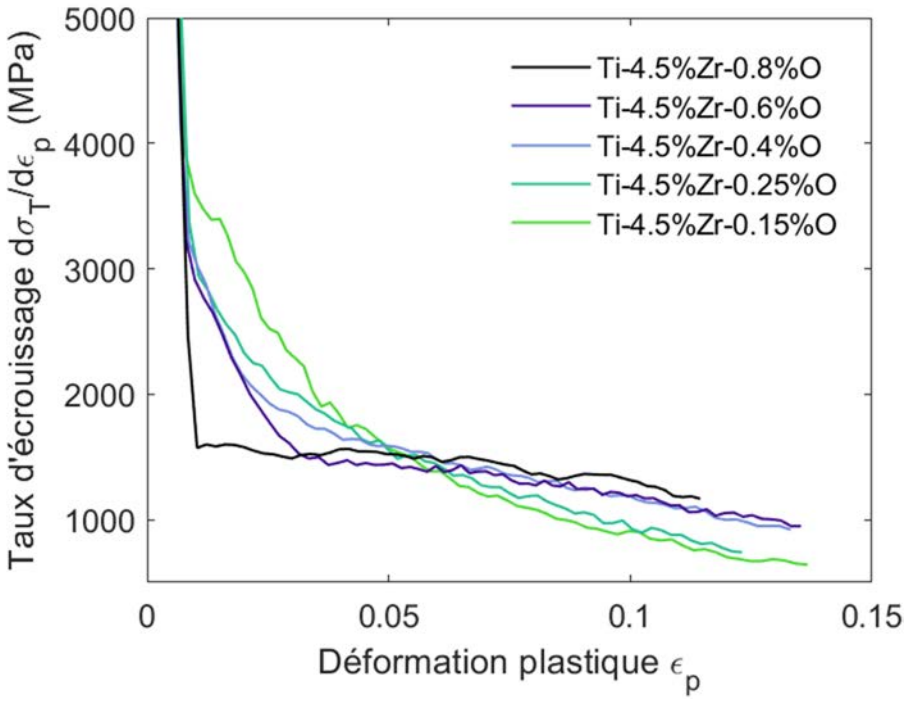


FIGURE IV.3 – Courbes d'écrouissage des alliages Ti-4.5Zr-xO avec $x = 0.15$, 0.25, 0.4, 0.6 et 0.8%O dans l'état de référence. σ_T : contrainte vraie, ϵ_p : déformation plastique.

Nous pouvons observer clairement que la transition élasto-plastique devient de plus en plus abrupte avec l'ajout d'oxygène, jusqu'au Ti-4.5Zr-0.8O qui ne présente pas de stade d'écrouissage particulier au début du domaine plastique, ce qui peut être interprété comme une localisation de plus en plus précoce de la déformation. De fait, une courbe de déformation plastique quasi-plate (en valeurs « ingénieures ») succède rapidement à cette transition élasto-plastique abrupte pour l'alliage Ti-4.5Zr-0.8O. Le fait surprenant est que cette observation s'accompagne tout de même d'un allongement à rupture de près de 30%.

L'observation attentive du faisceau de courbes montre, de surcroît, que l'écrouissage s'avère d'autant plus stable au cours de la déformation que la teneur en oxygène de l'alliage est élevée (ce point est particulièrement visible sur les alliages présentant des teneurs en oxygène de 0.6 et 0.8%). Cela peut traduire une faible modification

« dynamique » des dislocations au cours de la déformation, comme si les interactions entre les dislocations étaient réduites.

La donnée qui est alors surprenante repose sur l'observation que cette localisation, que semblent suggérer à la fois l'évolution progressive de l'aspect de la transition élasto-plastique et l'évolution de la stabilité de l'écrouissage, ne s'avère que très peu affecter la ductilité macroscopique des alliages à rupture. Celle-ci reste très élevée, quel que soit le taux d'oxygène étudié et décroît, de fait, beaucoup moins rapidement que pour les différentes nuances de titane CP de grade industriel. Cela laisse suggérer que la modification potentielle du réseau de dislocations engendrées par l'ajout d'oxygène ne semble pas de nature à accélérer les phénomènes de localisation des déformations, au niveau macroscopique. C'est une information complètement nouvelle par rapport à l'ensemble des données de la littérature, et c'est évidemment une observation qui pose un grand nombre de questions sur l'influence particulière des COO vis à vis des propriétés de ductilité. À ce stade, nous ne pouvons pas nous appuyer sur quelque socle bibliographique que ce soit sur ce phénomène, et c'est une question qui méritera une étude (expérimentale et en modélisation) plus détaillée que nous n'avons pas pu conduire dans ce présent travail.

IV.1.2 Une première évaluation du rôle particulier du zirconium dans les alliages TiZrO

L'analyse de l'influence de la teneur en zirconium sur la microstructure des alliages TiZrO, mise en évidence au chapitre précédent, s'est révélée finalement aussi complexe que celle de l'oxygène. À l'échelle mésoscopique, nous avons en particulier montré que la présence de zirconium induisait une réduction importante de la taille des grains dès 1% d'élément ajouté. Par ailleurs, nos observations ont démontré que le Zr tendait à stabiliser les COO, en induisant une augmentation de leur taille moyenne à densité de COO fixe (voir figure III.24). Ainsi, afin d'accéder plus facilement à des informations sur l'influence du zirconium sur l'évolution des propriétés mécaniques, nous avons évalué les propriétés d'une série alliages Ti-xZr-O,4O présentant des teneurs variables en zirconium.

IV.1.2.1 Etude de l'évolution des propriétés mécaniques sur une série d'alliages Ti-*x*Zr-O présentant des taux variables de zirconium

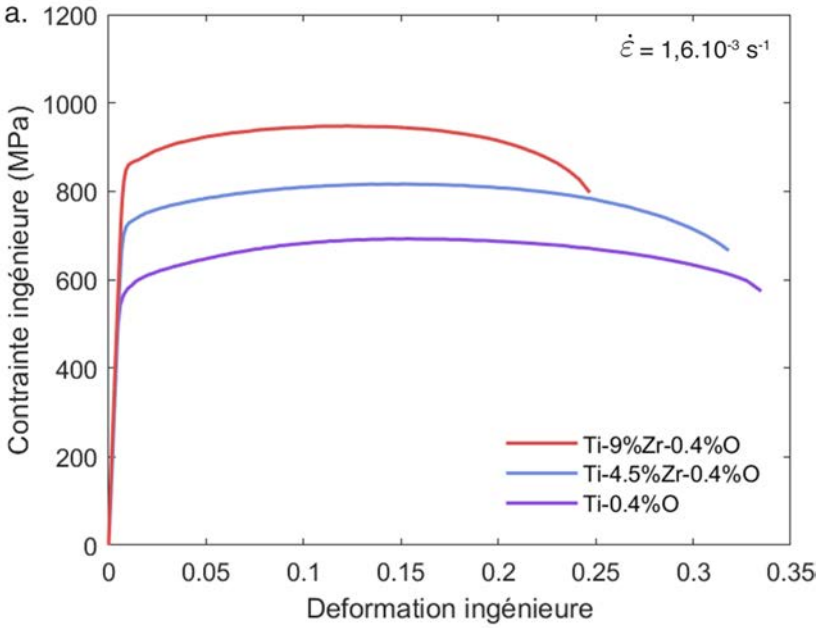
L'étude des propriétés mécaniques des alliages TiZrO en conditions quasi-statiques est réalisée par l'intermédiaire d'essais de traction uniaxaux tel que défini dans le chapitre III. Ces derniers sont conduits sur des éprouvettes présentant l'état de référence, à température ambiante et à une vitesse de $\dot{\varepsilon} = 1,6.10^{-3}s^{-1}$. Pour plus de précision, la déformation est suivie à l'aide d'un extensomètre présentant une longueur de jauge de 10 mm. L'axe de traction est parallèle à la direction du laminage

effectué avant le traitement de recristallisation. Pour chaque état, au minimum 2 éprouvettes de traction ont été testées.

Les courbes contrainte/déformation associées aux alliages Ti-xZr-0.4O avec x compris entre 0 et 9% sont présentées en figure IV.4a. La représentation « ingénieure » est choisie afin de mettre en évidence le comportement post-striction remarquable de ces matériaux, dont les propriétés mécaniques sont résumées dans le tableau IV.4b et comparées à celles du TA6V.

Un premier constat permet d'établir que l'augmentation de la teneur en zirconium entraîne un gain important de limite d'élasticité et de résistance mécanique (de l'ordre de 50% pour la première et 35% pour la deuxième entre 0 et 9%Zr) accompagné d'une baisse de l'allongement à rupture d'environ 10%. Malgré ce dernier point, le Ti-9Zr-0.4O montre des propriétés mécaniques supérieures à celles du TA6V, tant du point de vue de la ductilité (25% contre 15 pour le TA6V) que de la résistance mécanique (950 MPa contre 860 pour le TA6V) (voir tableau IV.4b).

a.



b.

Alliage	E (GPa)	$Rp_{0.2}$ (MPa)	Rm (MPa)	Ar (%)
Ti - 0.4O	105	560	690	34
Ti - 4.5Zr - 0.4O	110	720	815	32
Ti - 9Zr - 0.4O	110	860	950	25
TA6V-ELI	114	790	860	15

FIGURE IV.4 – Courbes contrainte/déformation en traction uniaxiale des alliages Ti-xZr-0.4O avec $x = 0$, 4.5 et 9%Zr (a). Les caractéristiques mécaniques tirées de ces essais sont résumées et comparées à celles du TA6V-ELI (b) [50]. E : module d'élasticité, $Rp_{0.2}$: limite d'élasticité conventionnelle, Rm : résistance mécanique, Ar : allongement relatif à rupture.

Une étude approfondie est menée dans le but de comprendre les différents aspects qui sont à l'origine de ces propriétés mécaniques.

IV.1.2.2 Déconvolution des différentes contributions du zirconium au durcissement structural

Afin de comprendre dans le détail le durcissement structural des alliages TiZrO par le zirconium, plusieurs mécanismes doivent être pris en compte :

- L'effet Hall & Petch, noté par la suite σ_{HP}. Nous avons, en effet, pu mettre en évidence que le zirconium contribuait à affiner significativement la taille de grains dans les alliages TiZrO (voir section III.3.3.1).
- L'effet de solution solide de l'oxygène et du zirconium, notés respectivement $\sigma_{\mathrm{sol.sol.\ O}}$ et $\sigma_{\mathrm{sol.sol.\ Zr}}$.
- Le durcissement par les nanocomposés interstitiels mis en évidence dans la partie III.4, noté σ_{COO}.

Il en résulte que la limite d'élasticité d'une nuance donnée peut être décrite de la façon suivante :

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_{\mathrm{HP}} + \sigma_{\mathrm{sol.sol.\ Zr}} + \sigma_{\mathrm{sol.sol.\ O}} + \sigma_{\mathrm{COO}}$$

avec σ_0, la limite d'élasticité d'un titane pur pour une même teneur en impuretés que les TiZrO.

De ce fait, le durcissement observé, pour une même teneur en oxygène, entre deux nuances $\Delta\sigma$ est décrit par la formule suivante :

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_{\mathrm{HP}} + \Delta\sigma_{\mathrm{sol.sol.\ Zr}} + \Delta\sigma_{\mathrm{COO}}$$

où les $\Delta\sigma_x$ correspondent à différentes contributions au durcissement.

Calcul de la contribution de la taille des grains

L'influence de la taille des grains sur la limite d'élasticité d'un alliage peut être simplement estimée à partir de l'équation de Hall et Petch [145, 146] :

$$\sigma_{\mathrm{HP}} = \sigma_i + k.d^{-1/2}$$

avec k et σ_{i} des constantes.

Par conséquent, le durcissement dû à la diminution de la taille des grains $\Delta\sigma_{\mathrm{HP}}$, peut être estimée à partir de l'équation suivante :

$$\Delta\sigma_{\mathrm{HP}} = k(d_2^{-1/2} - d_1^{-1/2})$$

où d_1 et d_2 correspondent aux tailles de grains mesurée sur la série d'alliages Ti-xZr-0.4O. D'après Conrad [87], k est estimé à 18.6 MPa $\cdot$ mm$^{-1/2}$ pour Ti-1%O %at. (soit

0.4% massique environ) et à 300 K. Étant donné que nos alliages sont relativement dilués (la composition en zirconium ne dépasse pas 5% at.), k est estimé constant sur la gamme de composition analysée.

Le gain en limite d'élasticité résultant de la diminution de la taille des grains est calculé pour chaque alliage et résumé dans le tableau IV.1.

	0% Zr → 4.5% Zr	4.5% Zr → 9% Zr
$\Delta\sigma_{HP}$	125 MPa	40 MPa

TABLE IV.1 – Calcul du gain en limite d'élasticité résultant de la diminution de la taille induite par le zirconium. Les valeurs mesurées en section III.3.3.1 sont utilisées pour ce calcul.

La diminution de la taille des grains par le zirconium, étudiée en section III.3.3.1, s'est révélée beaucoup plus importante lors de l'addition de zirconium a un alliage Ti-O que lors d'une addition supplémentaire de zirconium à un TiZrO. De ce fait, il est logique que le durcissement par effet Hall & Petch soit de moins en moins important avec l'augmentation de la teneur en Zr. Par ailleurs, les résultats trouvés sont du même ordre de grandeur que celui obtenu par Kondoh *et al.* entre un Ti-5Zr et un Ti pur (115 MPa) [165].

Estimation de la contribution de l'effet de solution solide

La contribution $\sigma_{\text{sol.sol. Zr}}$ est plus difficile à évaluer pour deux raisons :

- Une partie du zirconium introduit (qu'il est encore difficile de mesurer quantitativement) est incorporé dans les COO et ne contribue donc logiquement pas au durcissement de la matrice par effet de solution solide.
- Étant donné que les composés interstitiels grossissent avec l'augmentation de la teneur en zirconium, une fraction croissante de l'oxygène se retrouve dans les COO et ne contribue plus non plus au durcissement de la matrice par effet de solution solide.

Il est néanmoins possible d'estimer, à partir de la littérature, le durcissement que produirait le zirconium si la totalité des 4.5% (ou 9%) introduits engendrait un effet de solution solide seul. Ainsi, la contribution $\Delta\sigma_{sol.sol.Zr}$ pourrait être décrite de la façon suivante :

$$\Delta\sigma_{sol.sol.Zr} = \Delta\sigma_{litt} - \Delta\sigma_{HP}$$

où $\Delta\sigma_{litt}$ correspondrait au durcissement, issu de la littérature, entre deux alliages Ti-Zr présentant des teneurs en zirconium similaires aux nôtres.

Bien que ces valeurs soient surestimées pour les raisons évoquées ci-dessus, elles permettraient d'en déduire une approximation réaliste de la contribution $\Delta\sigma_{\text{COO}}$:

$$\Delta\sigma_{COO} = \Delta\sigma - \Delta\sigma_{HP} - \Delta\sigma_{sol.sol.Zr}$$

Une étude effectuée par Kuroda *et al.* montre l'évolution de la limite d'élasticité dans des alliages Ti-xZr avec $x = 0$, 5 et 10%. Les contributions $\Delta\sigma_{litt}$ sont calculées à partir de ces résultats.

Le tableau IV.2 récapitule d'une part, la contribution $\Delta\sigma_{litt}$ issue de la littérature et d'autre part, l'ensemble des contributions au durcissement dans les alliages Ti-xZr-0.4O, calculées ou estimées à partir de $\Delta\sigma_{litt}$ selon les équations ci-dessus.

	$\Delta\sigma_{\text{litt}}$ (d'après [143, 52])	$\Delta\sigma_{\text{HP}}$	Estimation de $\Delta\sigma_{\text{sol.sol. Zr}}$	$\Delta\sigma$	$\Delta\sigma_{\text{COO}}$
$0 \rightarrow 5\%$ mass.	150 MPa	125 MPa	25 MPa	160 MPa	10 MPa
$5 \rightarrow 10\%$ mass.	70 MPa	40 MPa	30 MPa	140 MPa	70 MPa
$0 \rightarrow 10\%$ mass.	220 MPa	165 MPa	55 MPa	300 MPa	80 MPa

TABLE IV.2 – Tableau récapitulant les durcissements calculés à partir de données de la littérature [143] (à gauche) et les différentes contributions au durcissement des alliages Ti-xZr-0.4O. Les valeurs de ce tableau sont arrondies pour plus de clarté.

La figure IV.5 résume les écarts de contributions évaluées précédemment pour les alliages Ti-xZr-0.4O.

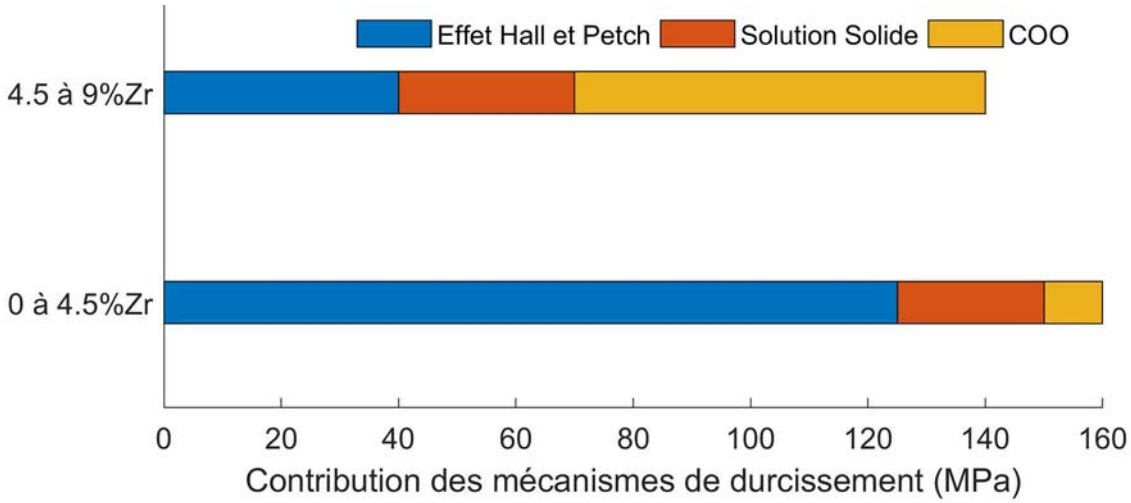


FIGURE IV.5 – Histogramme récapitulant les différentes contributions au durcissement estimées dans le tableau IV.2 entre le Ti-0.4O et le Ti-4.5Zr-0.4O et entre le Ti-4.5Zr-0.4O et le Ti-9Zr-0.4O.

Bien que les différentes contributions représentées en figure IV.5 soient estimées de manière grossière, des tendances nettes se dégagent :

- La contribution de la solution solide du zirconium est relativement similaire pour les deux durcissements considérés. Ce point est tout à fait logique puisque la même quantité de zirconium est ajouté entre chaque alliage. De plus, le partitionnement possible du zirconium entre la matrice et les COO mis en évidence dans la section III.4.3.1 n'est pas assez marqué pour être visible avec ce type d'estimation. Par ailleurs, l'ordre de grandeur de l'effet de solution solide estimé ici correspond avec la valeur trouvée par Medvedev *et al.* pour une addition de 15%Zr (environ 50 MPa).

- La contribution due aux COO n'évolue quasiment pas lorsque la teneur en zirconium passe de 0 à 4.5%. Cette observation est totalement cohérente avec l'hypothèse émise en section III.4.3.1 supposant une diminution des champs élastiques interfaciaux par ajout de Zr .

- Le durcissement dû aux composés interstitiels semble beaucoup augmenter pour des teneurs en zirconium plus importantes. Cette observation est cohérente avec l'incorporation de zirconium dans la phase Ti_6O puisqu'on qu'on peut émettre l'hypothèse que cela puisse éventuellement créer un « effet de solution solide » additionnel au sein des COO. Cependant, mêmes si les valeurs calculées ne sont que des estimations, cette contribution semble trop importante pour n'être expliquée que par cette hypothèse.

L'analyse précédente met en évidence une évolution des contributions au durcissement avec l'augmentation de la teneur en zirconium. Le nouveau mécanisme de durcissement (dû aux COO) pris en compte lors de nos calculs tend ainsi à devenir de plus en plus prépondérant avec l'ajout de zirconium.

Cette tendance soulève la question suivante : est-ce qu'une addition supplémentaire de zirconium induirait une contribution au durcissement encore plus importante de la part des COO ?

Ces observations amènent également à interroger le lien possible entre la diminution de la ductilité constatée sur les propriétés mécaniques macroscopiques et l'évolution des mécanismes de durcissement mis en évidence en figure IV.5.

Il est par ailleurs nécessaire de souligner que les propriétés des alliages Ti-xZr-0.4O sont sans commune mesure avec celles des binaires Ti-Zr étudiés dans la littérature [143, 166, 52, 140, 165], principalement grâce à la teneur élevée en oxygène que nos matériaux comportent initialement. De ce fait, le Ti-9Zr-0.4 constitue un candidat possible pour l'industrialisation puisque ses propriétés rivalisent avec celles du TA6V, autant en terme de ductilité, que de résistance mécanique.

IV.2 Etude *in situ* et *post-mortem* des mécanismes de déformation en lien avec la teneur en oxygène

Sur la base des résultats précédents, l'objectif de cette partie du travail est d'examiner, à une échelle fine, l'évolution du réseau de dislocations dans des alliages déformés présentant un taux d'oxygène variable. Cette analyse est conduite de manière à mettre en relation l'architecture de ce réseau et la variabilité de la transition élasto-plastique ainsi que les évolutions observées sur les différentes courbes d'écrouissage.

Il est à noter que ce type d'observations ne constitue pas notre cœur d'expertise au sein du laboratoire. De ce fait, nous avons pleinement conscience que les résultats présentés par la suite sont très clairement plus qualitatifs que quantitatifs et permettent de mettre en exergue certains points que nous avons jugé pertinents pour expliquer les caractéristiques mécaniques macroscopiques. Nous espérons tout de même que cette partie du travail permettra d'ouvrir de nouvelles questions qui seront essentielles, par la suite, à la pleine compréhension des propriétés particulières que présentent ces alliages TiZrO.

IV.2.1 Comparaison des réseaux de dislocations du Ti-4.5Zr-0.35O et du Ti-4.5Zr-0.6O en traction *in situ*

Une première étude expérimentale est conduite à partir d'essais de traction *in situ* au MET afin d'évaluer l'influence des teneurs en oxygène élevées sur l'évolution du réseau de dislocations. Plus particulièrement, des indices témoignant d'interactions entre des COO et des dislocations sont recherchés afin de comprendre l'influence des composés interstitiels sur l'accommodation de la contrainte à l'échelle microscopique.

Dans cette optique, une comparaison du comportement des dislocations est effectuée entre le Ti-4.5Zr-0.35O et le Ti-4.5O-0.6O dans l'état de référence et selon le protocole détaillé en annexe C. Étant donné le caractère chronophage de ce type d'observations, seules deux nuances ont pu être analysées au cours de ce travail.

La figure IV.6 présente les réseaux de dislocations observés dans deux grains différents de l'alliage Ti-4.5Zr-0.35O. L'analyse conjointe des images MET et des projections stéréographiques selon le protocole décrit en annexe C permet d'identifier les systèmes de glissement activés et de déterminer l'orientation des traces correspondant à chaque plan de glissement. Les facteurs de Schmid associés à chaque plan sont calculés pour les deux systèmes de glissement et récapitulés dans le tableau IV.3.

Facteurs de Schmid Grain1	Facteurs de Schmid Grain2
P : 0.53	π_{1b} : 0.22
π_{1a} : 0.53	B : O.2
π_{1b} : 0.4	P : 0.14
B : 0.14	π_{1a} : 0.03

TABLE IV.3 – Facteurs de Schmid calculés pour chaque plan de glissement des systèmes de glissement activés dans les grains 1 et 2 de l'échantillon de Ti-4.5Zr-0.35O analysé en traction *in situ*.

Dans les grains présentés, la contrainte est accommodée par l'intermédiaire de dislocations de type <a>. Celles-ci ont tendance à s'aligner selon leur portion vis, ce qui atteste d'une grande friction de réseau [126]. Par ailleurs, les traces de leur plan de glissement ne correspondent à aucun plan défini, ce qui témoigne de la présence de glissements déviés [91]. Il est à noter que ces derniers induisent la création de « jogs » [167, 95] qui sont probablement à l'origine de la grande friction de réseau évoquée précédemment [126].

Étant donnée l'orientation de la trace en surface de la lame, comparée aux traces théoriques des plans de glissement activables, on peut déduire que le glissement des dislocations observées s'effectue probablement par intermittence dans les plans prismatiques et les plans pyramidaux. Le glissement basal ne semble jamais activé, malgré un facteur de Schmid plutôt favorable dans le grain 1. Cette observation peut cependant être expliquée par la cission critique résolue beaucoup plus importante que présente le glissement basal en comparaison de celle du glissement prismatique dans les alliages de titane hexagonaux [87].

Ces observations, tirées de la figure IV.6, concordent totalement avec celles que Barkia *et al.* font dans l'alliage Ti-0.32O, présenté dans leurs travaux étudiant l'influence de l'oxygène sur le réseau de dislocations des alliages de titane commercialement purs [91]. Dans le même travail, les auteurs soulignent la différence de comportement de l'alliage riche en oxygène par rapport à un Ti-0.045O. À teneur moins élevée en oxygène, ils montrent que le glissement des dislocations s'effectue dans des plans définis et ne présente pas de glissement dévié. Le mouvement des dislocations est saccadé, dû au mécanisme de « Locking-Unlocking ».

À ce stade de l'étude, l'analyse du réseau de dislocations effectuée dans notre alliage Ti-4.5Zr-0.35O ne diffère donc pas de celle réalisée dans un titane commercialement pur.

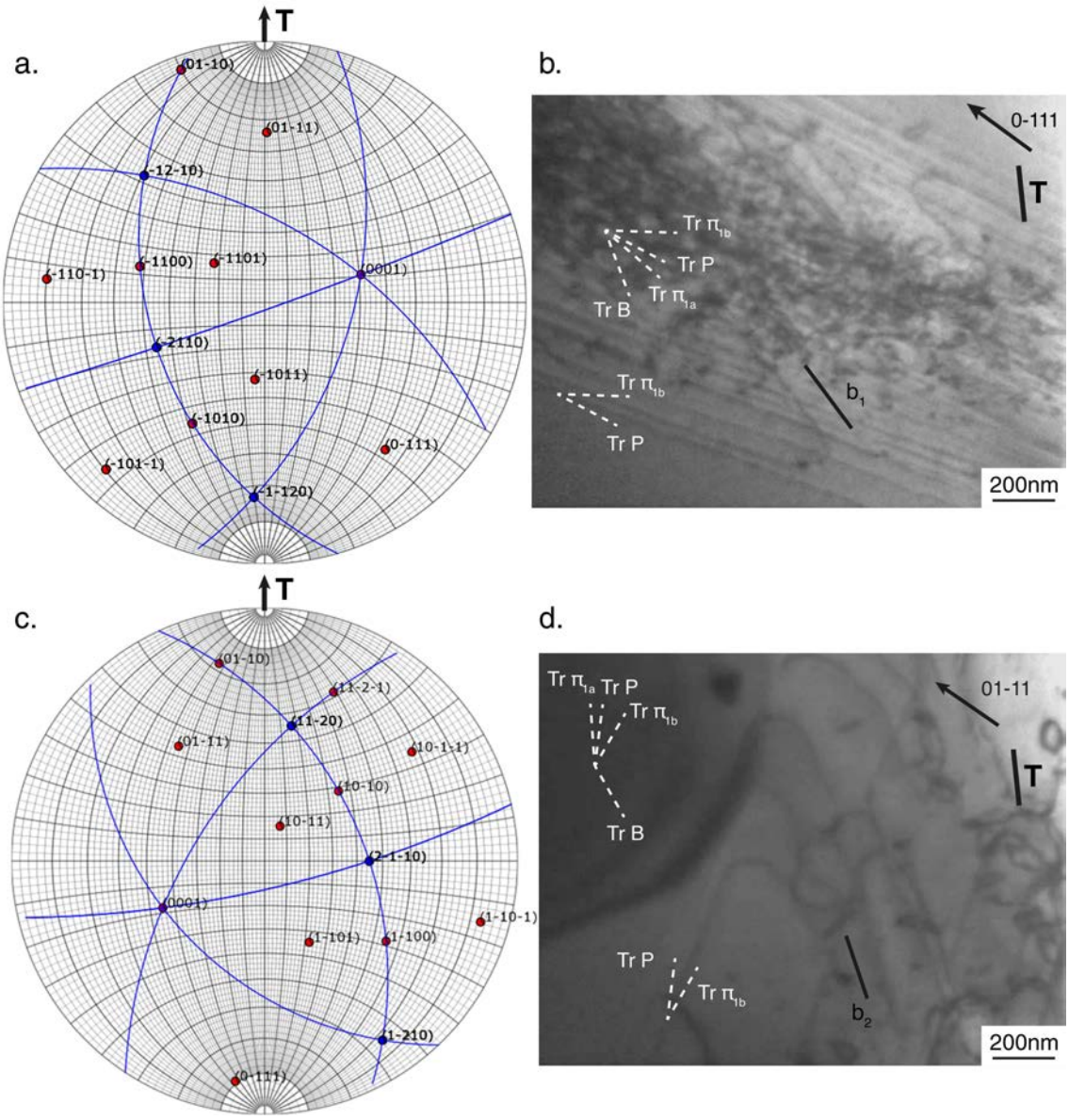


FIGURE IV.6 – Projections stéréographiques dans les grains 1 et 2 (a et c respectivement) et images en champ clair associées (b et d) montrant le réseau de dislocation du Ti-4.5Zr-0.35O dans l'état de référence en traction *in situ*. Les dislocations de l'image (b) glissent dans le système $b_1 = \frac{a}{3}[\bar{1}2\bar{1}0]$ et celles de l'image (d), dans le système $b_2 = \frac{a}{3}[11\bar{2}0]$. Les traces des plans de glissement sont indiquées pour chaque système. Les vecteurs $\vec{g}$ avec lesquels les images sont prises sont montrés dans le coin supérieur droit des champs clairs. La direction T correspond à l'axe de traction.

Au niveau de la progression dynamique des dislocations, le mouvement observé expérimentalement dans le Ti-4.5Zr-0.4O est saccadé et les dislocations semblent glisser de manière intermittente entre des positions sessiles où le glissement s'ef-

fectue de points d'épinglages en points d'épinglages et des positions glissiles où les dislocations parcourent de grandes distances en peu de temps. Ce comportement est similaire à celui observé par Barkia *et al.* dans le Ti-0.045O. Cependant, contrairement au mécanisme de « Locking-Unlocking » (abordé en section II.2.3 et mis en évidence dans le Ti-0.045O), les traces de glissement des dislocations ne correspondent à aucun plan défini durant les phases glissiles.

Le comportement dynamique que les auteurs décrivent pour le Ti-0.32O diverge, en revanche radicalement de celui du Ti-4.5Zr-0.35O : dans le Ti-0.32O, les dislocations semblent bloquées dans une position sessile et ne parcourent que de petites distances entre chaque point d'épinglage. Cette différence de comportement pourrait être expliquée par la teneur notable en fer (0.17%) que présente cet alliage.

L'absence de COO dans le Ti-0.32O pourrait également expliquer cette différence de comportement. En effet, à teneurs en oxygène équivalentes entre les deux alliages, si une partie de l'oxygène en solution solide est transférée dans les composés ordonnés (comme c'est probablement le cas dans le Ti-4.5Zr-0.35O), le libre parcours moyen des dislocations s'en trouverait moins affecté dans l'alliage présentant des COO que dans celui qui n'en contient pas. Cette hypothèse permet d'expliquer le caractère saccadé du glissement observé dans le Ti-4.5Zr-0.35O. Par ailleurs, le glissement dévié dont les dislocations font l'objet pourrait provenir, comme nous allons le voir par la suite, de leur interaction avec des COO.

De la même manière que pour le Ti-4.5Zr-0.35O, des vidéos sont enregistrées dans le Ti-4.5Zr-0.6O afin d'étudier le réseau de dislocations à plus haute teneur en oxygène. Une série d'images présentée en figure IV.7 illustre l'interaction entre un COO et une dislocation.

Les facteurs de Schmid de chaque plan de glissement du système activé sont récapitulés dans le tableau IV.4.

Facteurs de Schmid
π_{1b} : 0.52
P : 0.5
π_{1a} : 0.36
B : 0.17

TABLE IV.4 – Facteurs de Schmid calculés pour chaque plan de glissement du système de glissement activé dans l'échantillon de Ti-4.5Zr-0.6O analysé en traction *in situ*.

Le montage de la figure IV.7 montre le changement de plan de glissement d'une dislocation en cours de déformation (particulièrement visible sur l'image IV.7g). On remarque qu'à l'endroit exact où sa trace change de direction (figure IV.7d,

marqué par la flèche rouge), le contraste de la ligne de dislocation augmente, ce qui indique une interaction répulsive avec un objet, probablement un COO [168].

L'hypothèse que nous pouvons introduire à ce stade est basée sur le rôle potentiel des nano-domaines COO qui ont clairement été mis en évidence au cours de notre analyse microstructurale des alliages. Nous avons observé sans ambiguïté que leur densité augmentait avec le taux d'oxygène. La question qui est naturellement posée ici est celle de leur interaction possible avec le réseau de dislocations mobiles. La densité de nano-domaines observée nous porte à penser qu'ils ne peuvent qu'interagir de façon importante avec les dislocations. Cependant, très peu de données sont une nouvelle fois disponibles dans la littérature pour venir appuyer ce point particulier.

Cette séquence d'images ne constitue donc qu'un premier témoignage du rôle que jouent possiblement les composés interstitiels dans la modification du réseau de dislocation. Nous pouvons raisonnablement faire l'hypothèse que les épinglages ininterrompus et les glissements déviés qu'ils induisent probablement contribuent à réduire considérablement la mobilité des dislocations et à durcir les matériaux. Ce dernier point pourrait donc expliquer, au moins en partie, le durcissement important apporté par l'augmentation de la teneur en oxygène et la multiplication des COO.

Il est à noter que les caractéristiques du réseau de dislocation observé en figure IV.7 sont similaires à celles mises en évidence pour le Ti-4.5Zr-0.35O : la déformation s'effectue par le glissement de dislocations de type <a> qui s'alignent selon leur portion vis et ne se déplacent pas nécessairement dans des plans de glissement définis.

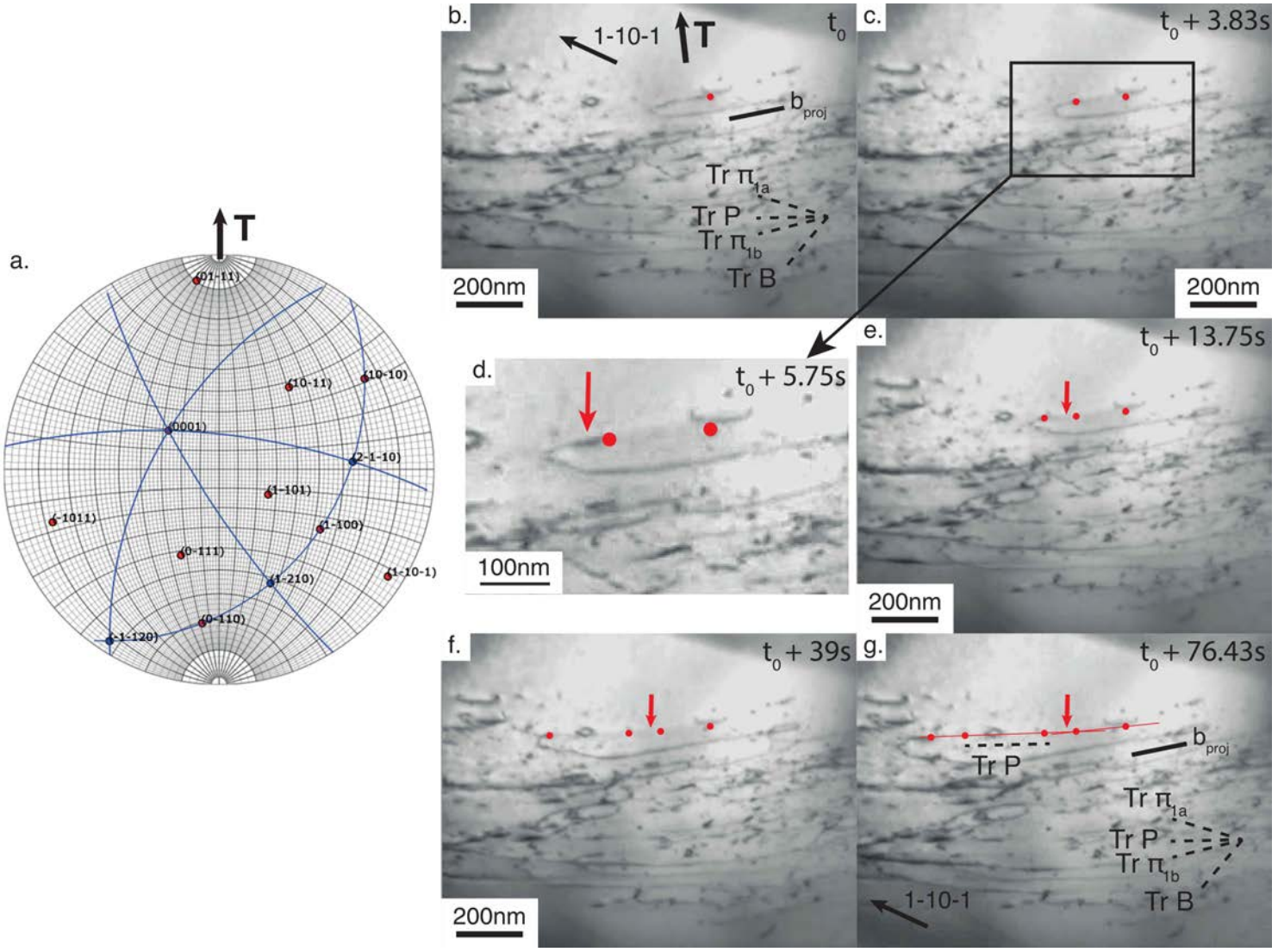


FIGURE IV.7 – Projection stéréographique (a) du grain étudié et images en champ clair (b, c, d, e, f et g) montrant le réseau de dislocation du Ti-4.5Zr-0.6O dans l'état de référence en traction *in situ*. La trace du plan de glissement de la dislocation étudiée n'étant pas visible au cours de la déformation, des cercles rouges sont ajoutés pour indiquer les points d'intersection successifs entre la dislocation et le bord de la lame. La flèche rouge sur l'image (d) montre l'interaction répulsive entre la dislocation et un complexe ordonné, visible grâce à l'épaississement apparent de la dislocation. La direction T correspond à l'axe de traction. La dislocation étudiée glisse dans le système $b_{proj} = \frac{a}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$. Les traces des plans de glissement et le vecteur $\vec{g}$ avec lequel les images sont prises sont indiqués sur les images b et g.

Par ailleurs, une autre conséquence de la multiplication des COO a été mise en évidence en figure IV.8.

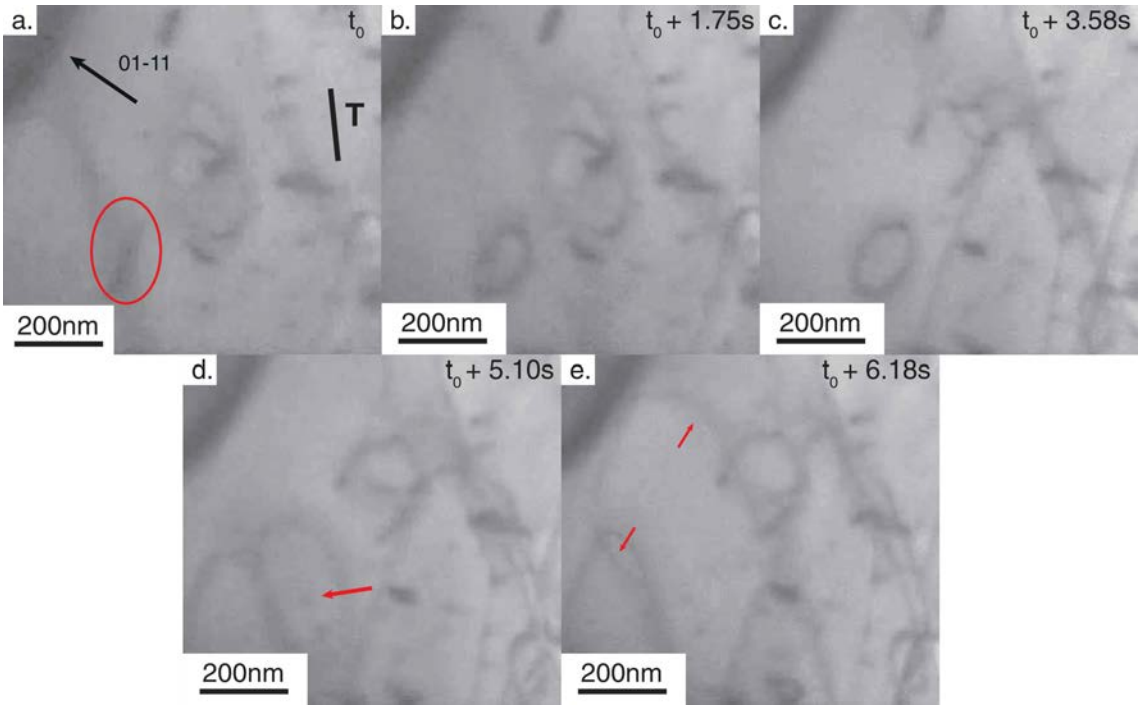


FIGURE IV.8 – Séquence d'images prises en traction *in situ* au MET dans le Ti-4.5Zr-0.35O à l'état de référence retraçant l'ouverture d'une boucle de dislocation menant à la création de deux nouveaux défauts linéaires. La boucle est très probablement formée par interaction entre une dislocation et le complexe ordonné marqué d'une flèche rouge en figure (d).

Cette série d'image illustre la formation d'une boucle, probablement à l'issue de l'interaction entre une dislocation et un COO. Ce type de processus est généralement observé lors d'interactions entre une dislocation et un atome en solution solide [91] ou des précipités [169, 170] et provient d'un glissement dévié effectué par la dislocation pour contourner l'obstacle.

On observe qu'au fur et à mesure de la relaxation, la boucle s'agrandit (images c et d), pour s'ouvrir, ce qui abouti à la formation de deux nouvelles dislocations (image e). Ce mécanisme est important puisqu'il contribue à perpétuer l'accommodation de la contrainte et engendre de la ductilité.

Les caractéristiques des réseaux de dislocations mises en évidence dans cette section sont globalement cohérentes avec celles présentées dans la littérature sur des binaires Ti-O [91] : une majorité de dislocations <a> est observée, sujettes à un glissement dévié quasi-permanent entre des plans prismatiques et pyramidaux.

Il a été montré que les COO étaient au moins en partie responsables de ces glissements déviés et constituaient des points d'épinglage d'autant plus nombreux

que la concentration en interstitiels était importante. Nous pouvons supposer que la réduction du libre parcours moyen des dislocations qui résulte de ces phénomènes d'interaction joue potentiellement un rôle important dans le durcissement structural de ces matériaux.

Par ailleurs, les COO semblent également jouer un rôle dans les mécanismes de multiplication des dislocations, ce qui pourrait expliquer au moins partiellement la grande ductilité de ces alliages (voir figure IV.1).

En revanche, aucun indice qui pourrait expliquer la localisation de la déformation observée sur les courbes de traction des alliages Ti-4.5Zr-x, n'a été relevé.

Cependant, il est important de noter ici que l'étude du réseau de dislocations en traction *in situ* est une méthode d'analyse très locale, et qu'elle est conduite dans le cas présent pour de très faibles taux de déformation correspondant au tout début de la déformation plastique. A ce stade le réseau de dislocation est encore peu dense et il est donc prématuré d'analyser son architecture. Ce travail a donc d'abord pour objectif premier d'analyser avant tout la nature des systèmes de glissement actifs. Pour toutes ces raisons, il est donc possible que certains phénomènes aient pu passer inaperçus.

IV.2.2 Étude post-mortem des réseaux de dislocations des alliages Ti-4.5Zr-xO

L'étude d'échantillons *post-portem* permet d'apporter des éléments complémentaires aux analyses *in situ*. Une observation plus globale du réseau de dislocations peut, en effet, être menée à des taux de déformation connus et plus élevés que sur la série d'observations précédente.

De manière à accéder à des informations sur l'origine microscopique des propriétés mécaniques macroscopiques observées, une gamme de composition plus large est étudiée par cette méthode.

La figure IV.9 présente l'évolution du réseau de dislocations observé *post-mortem*, après 3% de déformation, dans les alliages Ti-4.5Zr-xO. Le protocole d'élaboration des échantillons et le détail des paramètres expérimentaux sont précisés respectivement en annexe A et C.

À faible concentration en oxygène, les dislocations semblent enchevêtrées et réparties de façon homogène. Plus le taux d'oxygène augmente, plus la quantité de débris et la fréquence des épinglages semblent augmenter, ce qui confirme la présence de nombreux glissements déviés. Par ailleurs, entre 0.15 et 0.6%O (images IV.9a, b et c), les dislocations s'alignent de plus en plus selon leur portion vis avec l'augmentation de la teneur en oxygène ce qui témoigne encore une fois d'un accroissement de la friction de réseau. À ce stade, ces observations sont cohérentes avec celles présentées dans la littérature dans le système Ti-O [95].

Avec l'ajout d'oxygène, on constate une modification progressive de la structure du réseau de dislocations. Ces dernières s'alignent (b), se répartissent d'une manière de moins en moins homogène (c) puis se concentrent dans des bandes de déformation qui semblent de plus en plus marquées avec l'augmentation de la teneur en oxygène(d). Ces observations suggèrent une localisation graduelle de la déformation à l'échelle du réseau de dislocations et ceci dès le début du régime de déformation plastique (3% de déformation).

Il est à noter qu'un tel processus pourrait éventuellement expliquer le phénomène observé sur les courbes d'écrouissage des alliages Ti-4.5Zr-xO (voir figure IV.3). En effet, si les dislocations sont concentrées dans des « bandes », il est fort probable qu'elles glissent toutes dans le même plan. Selon cette hypothèse, les interactions entre les dislocations seraient très réduites, ce qui induirait un écrouissage d'autant plus faible que les dislocations sont confinées. Or, une diminution du taux d'écrouissage est bel et bien observée avec l'augmentation de la teneur en oxygène en figure IV.3.

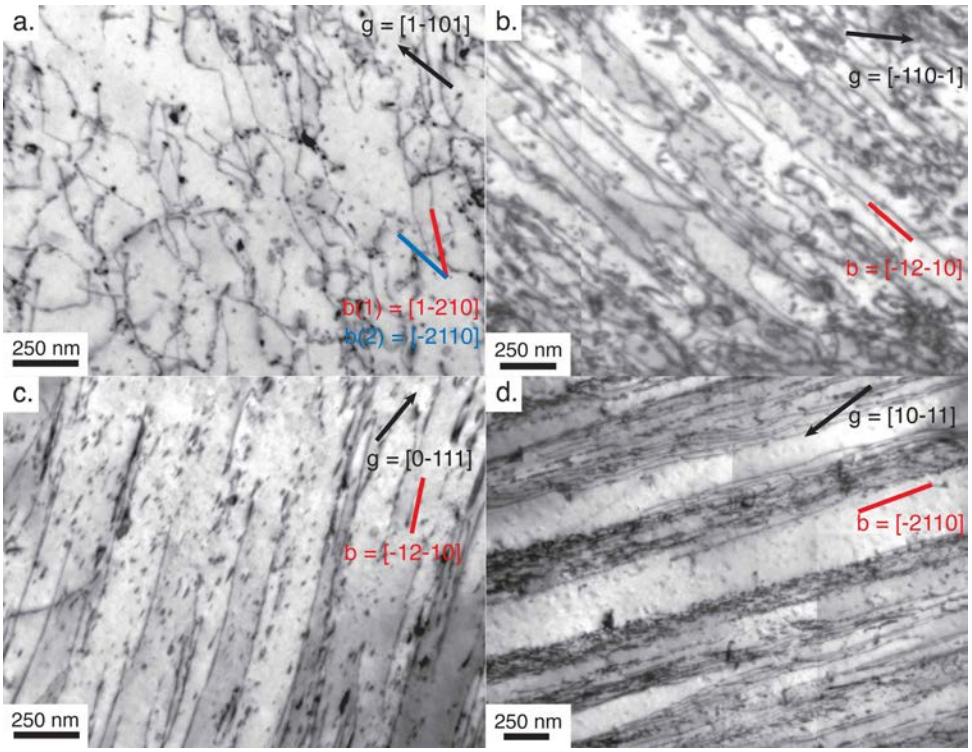


FIGURE IV.9 – Étude post-mortem du réseau de dislocation des alliages Ti-4.5Zr-0.15O (a), Ti-4.5Zr-0.4O (b), Ti-4.5Zr-0.6O (c) et Ti-4.5Zr-0.8O (d) dans l'état de référence et déformés à 3%. Les flèches noires correspondent au vecteur $\vec{g}$ à partir duquel les images sont prises.

Par ailleurs, des paires de dislocations, illustrées en figure IV.10 ont été observées

dans plusieurs alliages. Étant donné que la distance entre les deux dislocations ne varie pas en fonction du vecteur $\vec{g}$ selon lequel on les observe, cela pourrait signifier que cette mise en paire est issue d'une interaction entre les dislocations observées et un composé ordonné à courte distance dans la matrice [171].

Stoloff *et al.* expliquent l'origine de ce phénomène de la manière suivante [171] : Lorsqu'une dislocation entre en interaction avec un composé ordonné, elle détruit en grande partie l'ordre dans le plan dans lequel elle glisse. L'ordre du composé étant détruit, le mouvement d'une deuxième dislocation glissant dans le même plan, sera plus rapide, de même pour la troisième.

L'hypothèse pourrait ainsi être faite que ce processus soit à l'origine de la mise en bande des dislocations. En effet, étant donné la taille de nos composés interstitiels, ils sont probablement cisaillés par les dislocations. Selon cette hypothèse, dès lors que l'ordre du précipité est détruit selon le plan de glissement concerné, le libre parcours moyen de la dislocation suivante serait moins affecté par la présence d'ordre et celle-ci glisserait par conséquent plus facilement dans le même plan [172]. Au fur et à mesure, des bandes se formeraient dans lesquelles les dislocations glisseraient toutes dans le même plan ce qui pourrait expliquer qu'elles présentent moins d'interactions entre elles.

De plus, cette diminution des interactions entre les dislocations pourrait expliquer le faible mais constant écrouissage observé en figure IV.3.

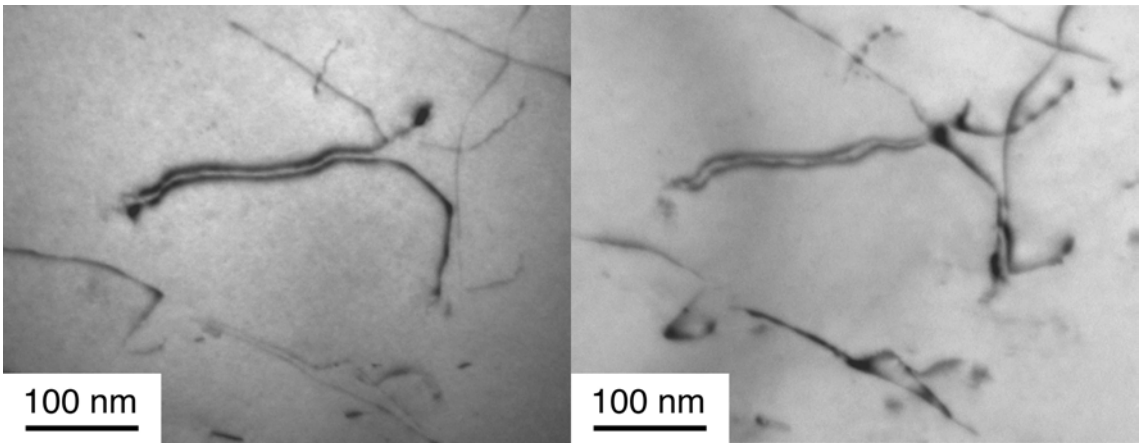


FIGURE IV.10 – Images de paires de dislocations selon $+\vec{g}$ (a) et $-\vec{g}$ prises dans le Ti-4.5Zr-0.4O dans l'état de référence et déformé à 3%.

En revanche, la question ouverte qui reste posée à ce stade est reliée à la relation d'échelle entre la très forte évolution de l'architecture du réseau de dislocations à l'échelle microscopique, pour les forts taux d'oxygène, et la relative insensibilité de la ductilité macroscopique à ce taux d'oxygène tel qu'observé sur les courbes contrainte/déformation (voir figure IV.1).

Une autre hypothèse, beaucoup moins étayée expérimentalement, donne une explication possible à cette contradiction.

Puisque les dislocations sont confinées dans des bandes, il est fort probable qu'on parvienne progressivement à un point où leur densité devient localement très élevée et se pose alors la question de l'interaction de ces dislocations entre elles. Le fait que la formation de ces bandes très encombrées en dislocations puisse tout de même permettre une forte ductilité notablement accompagnée d'un taux d'écouissage quasiment nul est assez remarquable et pose aussi la question du mécanisme d'accommodation qui est actif au cours de la déformation des alliages à fortes teneurs en oxygène.

Nous pouvons en fait imaginer, pour un réseau de dislocations présentant des bandes très localisées, deux mécanismes alternatifs permettant d'accommoder la déformation « macroscopique » : soit un mécanisme reposant sur la création de nouvelles bandes de localisation, soit plutôt un mécanisme basé sur un épaississement des bandes de localisation déjà existantes. A ce stade de notre étude il est difficile de trancher de façon certaine entre ces deux hypothèses de travail. C'est une question qui nécessiterait de conduire des séries d'expériences sur un même alliage (à fort taux d'oxygène) mais pour des taux de déformation croissants afin de mesurer statistiquement l'évolution et la densité des bandes, avec la déformation.

Intuitivement, le fait que le taux écrouissage associé aux nuances riches en oxygène soit quasi nul nous fait néanmoins penser que la quantité totale d'interfaces entre bandes de localisation et matrice ne doit évoluer que peu au cours de la déformation plastique. En l'occurrence, nous ferions donc plus favorablement l'hypothèse que l'accommodation macroscopique de la déformation repose en fait sur un mécanisme de croissance (donc d'épaississement des bandes existantes plutôt que par une multiplication de ces bandes qui devrait conduire à une limitation plus rapide du libre parcours moyen des dislocations (mobilité des dislocations dans des « canaux » plus réduits en taille).

L'observation du mécanisme impliqué est une question importante pour cette étude car elle constitue la brique scientifique qui manque entre l'analyse du réseau de dislocations à petite échelle et la compréhension des mécanismes conduisant à une ductilité macroscopique.

Malgré ce défaut de compréhension qui accompagne encore cette étude, les observations *post-mortem* réalisées dans cette partie ont quand même permis de mettre en évidence une évolution progressive et évidente du réseau de dislocations vers une morphologie de réseau qui témoigne d'une déformation extrêmement hétérogène, à l'échelle microscopique. Ce résultat semble cohérent avec les différentes observations macroscopiques conduites sur les courbes contraintes-déformation, en particulier sur les aspects liés aux évolutions de la transition élasto-plastique : la présence d'une localisation de plus en plus précoce de la déformation à mesure que la teneur en oxygène augmente.

Il nous semble évident que cette partie du travail est encore très incomplète. Elle ne constitue en fait qu'une première étape visant à identifier les questions clés qui permettront dans le futur d'analyser complètement le comportement mécanique de ces alliages en relation avec les mécanismes élémentaires de déformation plastique. Deux des questions ouvertes les plus cruciales nous paraissent reliées :

— Aux mécanismes sous-jacents conduisant à la forte localisation en bandes du réseau de dislocations, en relation en particulier avec la présence des COO dans nos alliages ;

— À la façon dont ces alliages peuvent « créer » de la ductilité à partir de mécanismes extrêmement localisés à l'échelle microscopique,lorsque la teneur en oxygène est élevée.

IV.3 Sélection d'un alliage Ti-Zr-O pour l'implantologie dentaire

Pour rappel, le premier enjeu de ce travail consistait à développer un nouvel alliage entièrement biocompatible présentant des propriétés au moins comparables à celles du TA6V.

L'étude des caractéristiques mécaniques des alliages TiZrO développée dans ce chapitre a mis en évidence le compromis résistance/ductilité exceptionnel que présentait la famille d'alliage en général. La figure IV.11 permet de comparer ce compromis avec celui des autres alliages de titane. Nous pouvons clairement observer que la nouvelle famille de matériau réussit à concilier des caractéristiques généralement mutuellement exclusives, ce qui lui permet de s'extraire de la morphologie « courbe en banane ».

L'ensemble de ces résultats a mené au dépôt conjoint d'un brevet par PSL, le CNRS et Biotech Dental en novembre 2017, protégeant ainsi l'intégralité du domaine de composition des alliages présentés dans ces travaux [173].

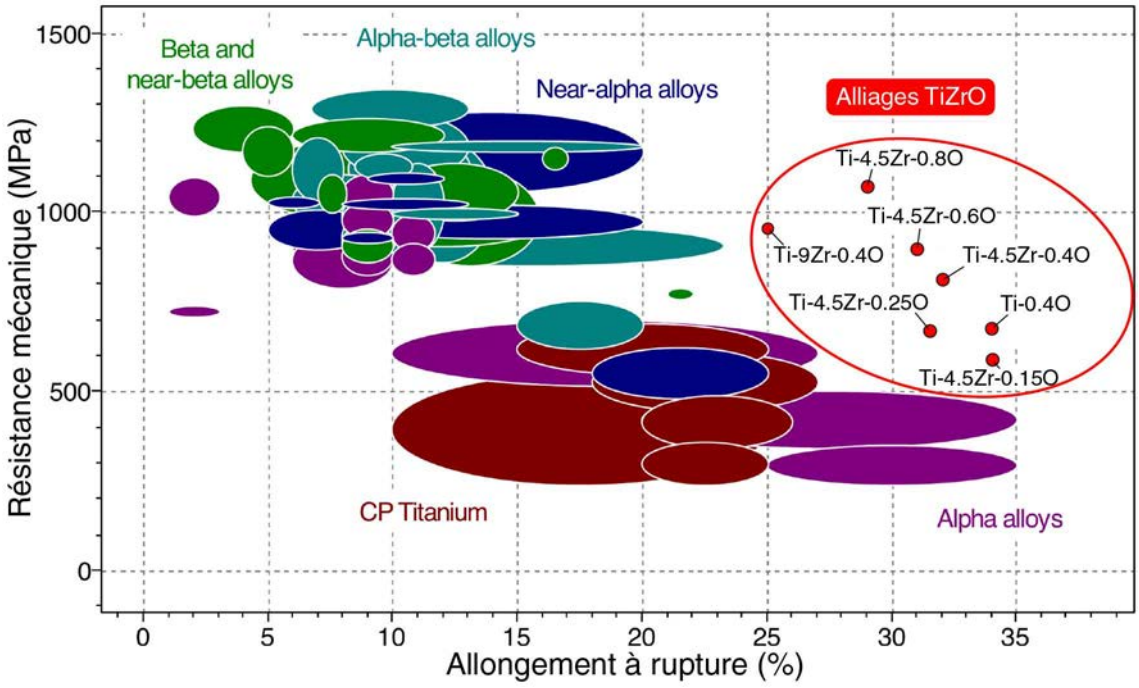


FIGURE IV.11 – Carte de propriétés récapitulant la résistance mécanique et la ductilité des alliages TiZrO et des alliages de titane connus.

Parmi les compositions analysées, trois nuances présentent des propriétés dépassant le cahier des charges établi au chapitre I : le Ti-9Zr-0.4O, le Ti-4.5Zr-0.6O et le Ti-4.5Zr-0.8O. Un choix a dû être effectué afin de déterminer quelle composition pouvait raisonnable faire l'objet d'un développement industriel. La sélection n'a pas seulement été réalisée sur la base des propriétés exposées en section B mais en prenant également en compte les risques potentiels de développement de ces nouveaux alliages.

En effet, nos alliages présentent des teneurs élevées en oxygène, élément introduit par ajout de poudre de TiO_2 et sur lequel les élaborateurs n'ont aucun recul. La preuve de concept confirmant que la fabrication de ces alliages était possible par élaboration au four à arc a été apporté durant ces travaux mais elle ne peut pas préfigurer d'un succès d'une coulée de 2 tonnes ou plus. Un risque qui est particulièrement craint, est de ne pas pouvoir garantir des spécifications assez robustes pour l'industrialisation future.

Le tableau IV.5 récapitule les avantages et les inconvénients pour chaque nuance.

Au regard des critères présentés dans ce tableau, le Ti-4.5Zr-0.6O a été sélectionné pour la production industrielle. Bien que ses propriétés soient bien meilleures, le Ti-4.5Zr-0.8O présente un risque trop important pour un développement à grande échelle relié à une trop grande quantité de poudre de TiO_2 à ajouter dans le bain de fusion et aux problèmes d'inhomogéneité qui peuvent en découler pour un lingot

de grande taille, tandis que le Ti-9Zr-0.4O est jugé trop cher vis-à-vis du gain en résistance qu'il apporte par rapport au Ti-4.5Zr-0.6O.

Ti-9Zr-0.4O		**Ti-4.5Zr-0.6O**		**Ti-4.5Zr-0.8O**	
Inconvénient	Avantage	Inconvénient	Avantage	Inconvénient	Avantage
Sa ductilité est la plus faible	Bonnes propriétés mécaniques à l'état recristallisé	Sa résistance mécanique et sa limite d'élasticité sont moins bonnes que celles des autres	Bonnes propriétés mécaniques à l'état recristallisé	Potentiellement difficile à mettre en forme et à optimiser par traitements thermo-mécaniques (devient rapidement fragile)	Propriétés mécaniques exceptionnelles à l'état recristallisé
Le Zr est beaucoup plus cher que l'O pour un durcissement moindre	Peut être optimisé par traitements thermo-mécaniques		Peut être optimisé par traitements thermo-mécaniques	Potentiels problèmes d'homogénéisation à grande échelle rendant les spécifications difficiles à tenir	

TABLE IV.5 – Résumé des avantages et inconvénients des alliages remplissant le cahier des charges établi vis-à-vis d'un développement industriel à grande échelle.

À la suite de cette démarche rationnelle de sélection, un lingot de 2 tonnes de Ti-4.5Zr-0.6O a été élaboré par Timet. Il a ensuite été forgé et usiné en billettes, puis mis sous forme de barre. Le procédé s'étant déroulé avec succès, une partie de la matière a été dédiée à Biotech Dental pour une première production d'implants dentaires (d'abord sous forme de prototype) et pour la poursuite des tests nécessaires à la validation de ce nouveau matériau et l'autorisation de mise sur le marché.

Points clés à retenir

Ce chapitre a permis de montrer la contribution de chaque élément d'alliage aux propriétés mécaniques. Plusieurs origines au durcissement des alliages TiZrO ont ainsi été mises en évidence :

- L'effet de solution solide, modéré de la part du zirconium et beaucoup plus important du fait de l'oxygène.
- L'effet Hall & Petch en raison de l'affinement des grains par le zirconium.
- Le durcissement lié à l'interaction avec les COO.

Une des caractéristiques marquantes de ces matériaux est le maintien de leur ductilité malgré de fortes teneurs en oxygène. Cette observation est d'autant plus étonnante que les alliages présentent des signes de localisation de la déformation d'autant plus marqués que leur concentration en interstitiels augmente.

Bien que l'analyse des réseaux de dislocations n'ait pas permis de trouver d'explication claire à ce phénomène, les points suivants sont ressortis :

- Le comportement des dislocations s'est révélé très similaire à celui observé dans les Ti-O.
- Les dislocations montrent une forte tendance au glissement dévié que la présence de COO semble, au moins accentuer, sinon provoquer.
- Un confinement des dislocations dans des « bandes » est constaté dans le matériau le plus riche en oxygène dès 3% de déformation.

L'hypothèse d'une multiplication ou d'un épaississement de ces bandes au cours de la déformation a été évoquée et devra être analysé plus en profondeur pour expliquer les propriétés de cette nuance.

Enfin, la comparaison des propriétés des alliages TiZrO avec celles du TA6V a permis de faire ressortir trois compositions présentant des caractéristiques similaires voire très supérieures à cette référence. Ce constat a mené :

- Au dépôt d'un brevet protégeant le domaine de composition de la famille d'alliage.
- Au développent industriel du matériau le plus prometteur, le Ti-4.5Zr-0.6O et à l'élaboration d'un lingot de 2 t de ce matériau à destination de l'implantologie dentaire et de la recherche.

Chapitre V

Optimisation microstructurale des alliages et perspectives de recherche

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence des alliages présentant un compromis résistance/ductilité supérieur à la plupart des alliages de titane, notamment le Ti-4.5Zr-0.6O dont le processus d'industrialisation a été entamé. Les matériaux présentés n'ont pourtant subi aucun processus d'optimisation mécanique ou microstructurale.
L'objectif de ce chapitre est donc, dans un premier temps, de comprendre les conditions de formation et de stabilité des composés interstitiels afin de maîtriser, si possible, leur densité et leur taille par l'intermédiaire de traitements thermiques. L'influence de la température et de la cinétique de refroidissement sur la stabilité des COO sont plus particulièrement étudiés.
Dans un second temps, l'enjeu de cette partie est de déterminer les marges de manœuvre en termes d'optimisation des caractéristiques mécaniques des alliages TiZrO. Des traitements thermo-mécaniques simulant ceux pratiqués dans l'industrie de l'implantologie dentaire seront employés pour y parvenir.
Nous reviendrons enfin sur un point qui a été le fil rouge de cette étude : le rôle de l'oxygène dans le titane α.

V.1 Conditions de formation et domaine de stabilité des clusters

Dans les chapitres précédents, les alliages TiZrO ont été étudiés et caractérisés uniquement dans l'état de référence (présenté en section III.2.3). Cet état a permis de mettre en évidence la présence de composés ordonnés dans nos alliages, dont l'influence, notamment sur les propriétés mécaniques, a soulevé beaucoup de questions.

À ce stade de l'étude, l'obtention d'un état dans lequel les COO sont absents permettrait d'apporter de nombreuses réponses, ne serait-ce que par comparaison, toutes choses égales par ailleurs, avec l'état de référence.

Du fait du caractère extrêmement chronophage des observations au MET, la présence des COO dans cette partie est uniquement évaluée par l'intermédiaire de leur signature en DRX.

V.1.1 Étude de la stabilité thermique des COO

Les travaux montrés jusqu'à maintenant ont permis de montrer l'existence de composés interstitiels dans les alliages TiZrO dans l'état de référence sans toutefois amener la question de leur stabilité et des conditions de leur formation. L'objectif de cette partie est donc d'aborder les aspects thermodynamiques régissant la création des COO et leur éventuelle dissolution.

Par ailleurs, les suivis en température *in situ* réalisés au synchrotron ont été l'occasion d'étudier les alliages TiZrO dans de multiples états et d'évaluer l'influence de ces derniers sur la stabilité de la microstructure en température.

Parmi les échantillons étudiés, un s'est révélé particulièrement intéressant du fait de sa taille de grains très conséquente en comparaison des autres alliages TiZrO : le Ti-0.4O traité à 900 °C pendant 30 min et trempé à l'eau, noté Ti-0.4O-HT. Les caractéristiques microstructurales du Ti-0.4O-HT sont illustrées en figure V.1.

Bien que de gros grains (environ 50 µm d'après la cartographie EBSD V.1a) soient peu utiles pour une analyse globale de la microstructure, ceux-ci nous ont permis, pour l'étude de la stabilité des COO en température, de nous affranchir de la contribution des grains α à l'intensité pour ne conserver que les anneaux de Debye-Sherrer caractéristiques des COO (visibles en figure V.1b). Une telle microstructure s'est révélée être un atout puisque toute mise en évidence d'une évolution de la signature des COO en température aurait été difficile autrement.

La stabilité thermique des COO a été évaluée de la façon suivante : un échantillon de Ti-0.4O-HT est chauffé in situ au synchrotron entre 25 et 900 °C et à une vitesse de chauffage de 20 °C/min selon le montage détaillé en annexe D.2. Un diffractogramme SDRX est enregistré toutes les minutes, soit à 20 °C d'intervalle.

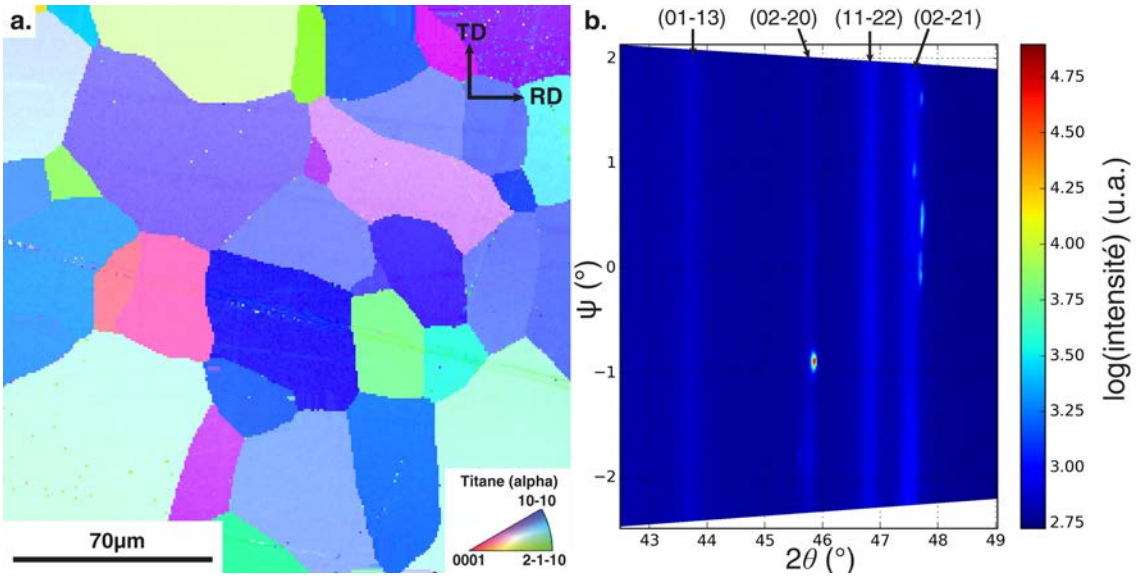


FIGURE V.1 – Cartographie EBSD de la figure de pôle inverse selon la direction normale (a) et diffractogramme 2D sur la plage angulaire 43 - 49 ° du Ti-0.4O-HT. TD : Direction Transverse, RD : Direction de laminage.

Bien que le traitement thermique se déroule sous flux d'argon, l'apparition de rutile est détectée dans nos échantillons à partir de 800 °C. De ce fait, au-delà de cette valeur, les conditions expérimentales ne garantissent plus l'absence de contamination.

Par ailleurs, du fait du montage expérimental, il existait une différence notable entre la température de consigne et la température réelle de l'échantillon. Cet écart a été évalué par l'analyse d'autres alliages aux températures de transition de phases bien connues, à environ 50 °C. Dans la suite de la discussion, les températures évoquées correspondront à la température réelle de l'échantillon, estimée en retranchant 50 °C à la consigne du four. Les figures, en revanche présentent la température de consigne.

La figure V.2 illustre l'évolution des diffractogrammes 2D du Ti-0.4O avec la température sur la plage angulaire 42-49 °.

Les pics correspondant aux familles de plan $(01\bar{1}3)$ et $(11\bar{2}2)$ sont ceux qui permettent le mieux de suivre l'évolution de l'intensité des pics des COO en fonction de la température puisque la contribution des grains de la matrice y est inexistante ou très peu intense.

Une déviation linéaire des pics de phase α (trainées rouges pour les pics (02-20) et (02-21)) est constatée sur toute la plage de température considérée, témoignant de la dilatation thermique de la phase α.

Une déviation similaire est observée entre 25 et 150 °C pour les pics des COO, mais, contrairement à la maille α dont la dilatation reste constante sur toute la plage de température considérée, celle des composés interstitiels ne semble plus se dilater au-delà de 150 °C.

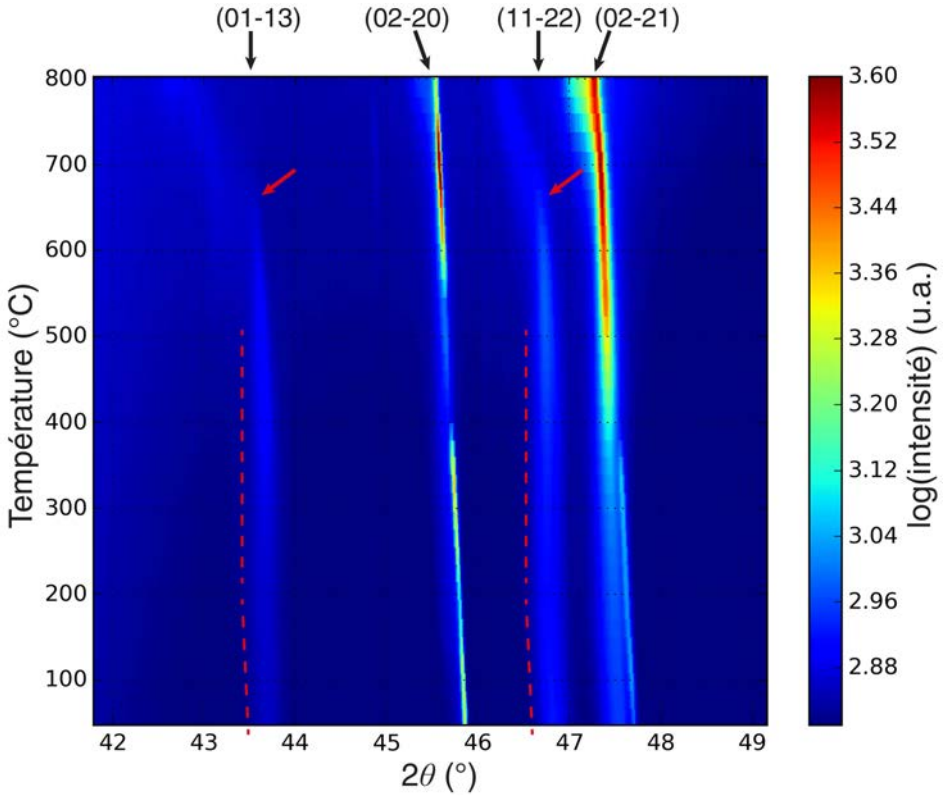


FIGURE V.2 – Carte illustrant l'évolution du diffractogramme RX du Ti-0.4O traité à 900 °C puis trempé, en fonction de la température de consigne. Les lignes pointillées rouges soulignent le changement de position des pics de COO. Les flèches rouges indiquent la disparition des pics des composés interstitiels. Les données ont été enregistrées lors d'une expérience de chauffage *in situ* au synchrotron Soleil selon le protocole précisé en annexe D.2.

Étant donné qu'il semble étonnant qu'une phase ne soit plus dilatée thermiquement à partir d'une certaine température, nous avons plutôt interprété ce phénomène comme la signature d'une mise à l'équilibre thermodynamique des composés ordonnés suite à la trempe grâce à l'énergie thermique apportée lors du chauffage.

Par ailleurs, on constate une diminution de l'intensité des pics de COO à partir de 450 °C jusqu'à 600 °C. À partir de 600 °C, la signature des composés interstitiels évolue : les pics s'élargissent, deviennent moins intenses et dérivent vers les bas angles, traduisant une disparition de l'ordre cristallin qui s'accompagne très probablement de la formation d'une solution solide localement enrichie en oxygène.

Cependant, une dilatation des grains de la matrice α peut advenir avec l'augmentation de la température et faire apparaître ou disparaître la contribution de certains grains à l'intensité globale (comme c'est le cas pour le pic $(02\bar{2}2)$).

Afin de vérifier que la disparition des pics à 600 °C ne provient pas de ce phénomène, les diffractogrammes d'autres nuances de la famille TiZrO sont examinés. Par ailleurs, ces observations peuvent également permettre de mettre en évidence une différence de stabilité thermique résultant de la différence de composition chimique des alliages.

La figure V.3 montre l'évolution de la signature du pic $(11\bar{2}2)$ pour le Ti-4.5Zr-0.6O et le Ti-4.5Zr-0.8O traités thermiquement puis trempés. Les pics des COO correspondent aux épaulements situés à gauche des pics de la matrice.

La même évolution est constatée :

- La signature des COO reste stable jusqu'à environ 450 °C.
- Une diminution de l'intensité des bandes de diffraction est ensuite observée jusqu'à disparition quasi-totale du pic vers 550-600 °C.
- Un autre pic plus large et moins intense apparaît du côté des bas angles à partir de 625-650 °C, témoignant sans doute du passage en solution solide des éléments constituant les COO après la dissolution de ces derniers.

Le schéma mis en évidence semble donc caractéristique du comportement des COO en température.

D'autres techniques de caractérisation en température ont été employées pour tenter de détecter la signature d'une dissolution vers 450 °C sans toutefois se révéler concluantes :

- Une étude par calorimétrie différentielle à balayage (ou « DSC » pour Differential Scanning Calorimetry), qui permet de mettre en évidence les transformations de phase par mesure des flux de chaleurs issus de l'échantillon. Le signal des alliages TiZrO étant très faible et peu reproductible, aucune conclusion significative n'a pu en être tirée.
- Un suivi de l'évolution de la résistivité en température. Aucune variation du signal n'a été constatée, ce qui n'est pas très étonnant étant donné la proximité de la structure des COO avec celle de la matrice.

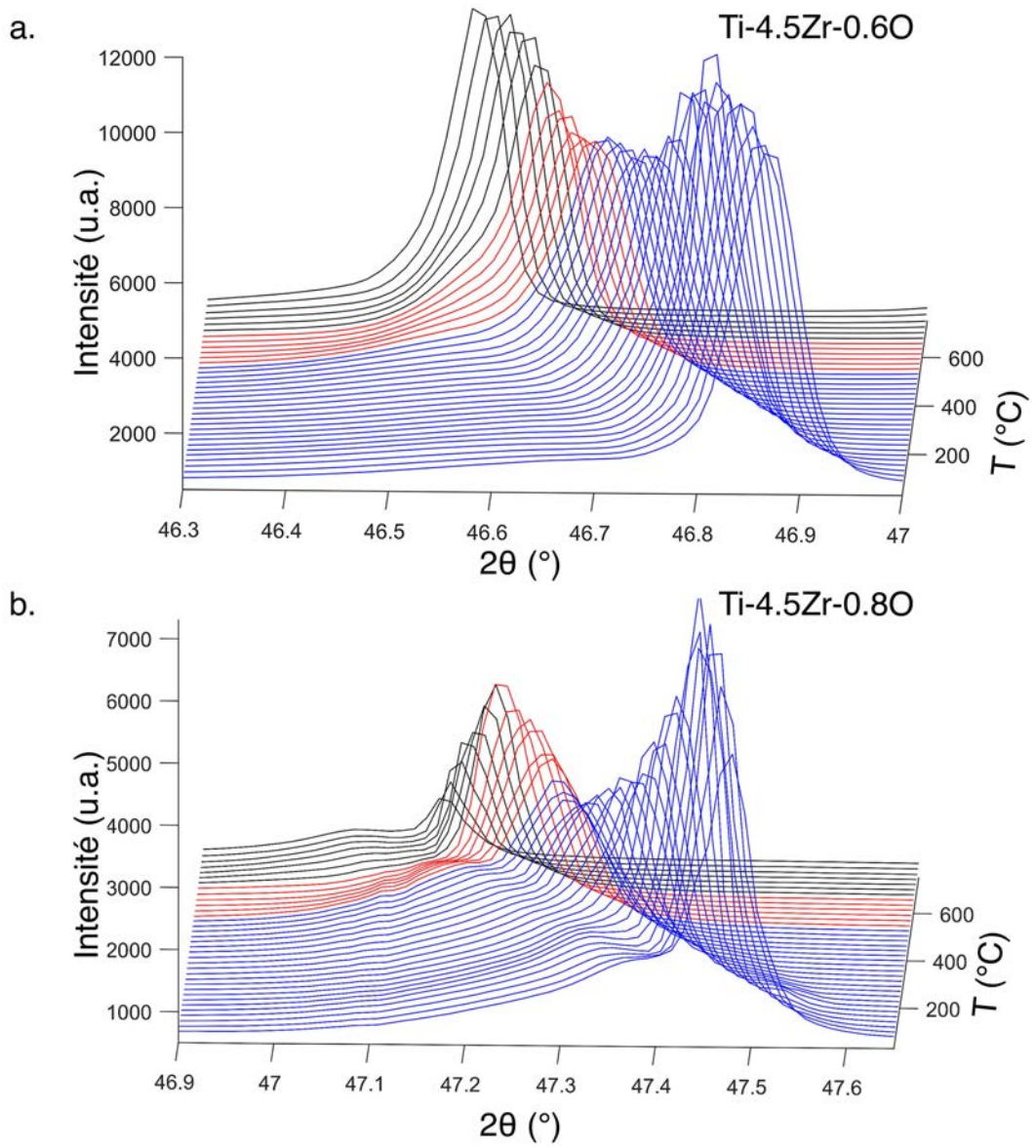


FIGURE V.3 – Suivi en chauffage *in situ* au synchrotron du pic $(11\bar{2}2)$ pour le Ti-4.5Zr-0.6O et le Ti-4.5Zr-0.8O traités à 900 °C et trempés.

Néanmoins, plusieurs travaux traitant de l'évolution des frottements internes dans des binaires Ti-O en fonction de la température ont mis en évidence des pics de frottement pouvant correspondre à la signature de la dissolution des COO mise en évidence précédemment [174, 175, 176, 177, 178, 179]. La figure V.4 montre l'évolution de ces maxima en fonction de la teneur en oxygène des alliages considérés.

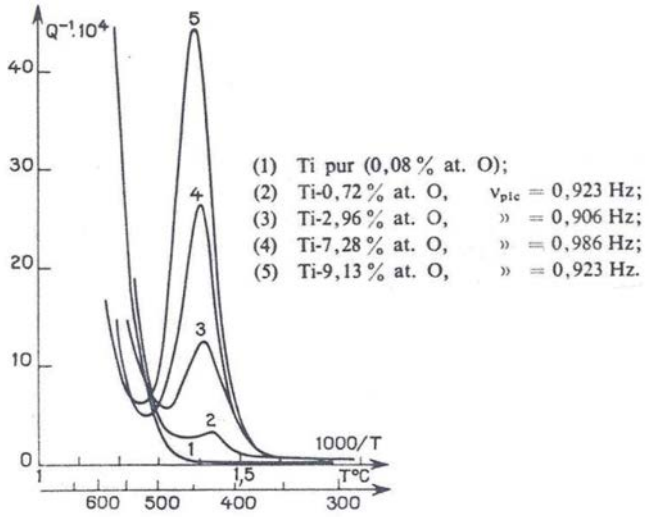


FIGURE V.4 – Évolution des frottements internes en fonction de la température dans des alliages binaires Ti-xO avec x compris entre 0 et 9.13% at. Pour chaque alliage, la fréquence à laquelle les mesures d'amortissement ont été effectuées est précisée. Le début de pic observé à haute température correspond à la signature des joints de grains. Figure issue de [178].

On constate que, d'une part, l'intensité des pics augmente avec la teneur en oxygène, et d'autre part, la température à laquelle ces pics sont enregistrés est d'environ 450 °C. L'ensemble de ces publications considérant invariablement leurs alliages comme monophasés, sans référence à quelque précipitation que ce soit, ce phénomène a généralement été interprété comme un effet de relaxation d'atomes isolés ou par paire [174, 179]. Il est cependant tout à fait possible qu'il constitue une confirmation des observations réalisées au synchrotron *in situ*, ce qui restera à montrer dans une étude ultérieure.

Enfin, une étude théorique de la stabilité thermique publiée dans la littérature permet de conforter nos résultats [180]. En effet, le calcul de la stabilité thermique de la phase Ti_6O effectué par Gunda *et al.* par la méthode de mécanique statistique des premiers principes de la thermodynamique a permis d'établir que cette phase était stable à basse température jusqu'à une température de transition ordre/désordre (qu'ils estiment à 1000 K mais ces résultats n'ont cependant jamais été vérifiés expérimentalement).

V.1.2 Étude des conditions de formation des composés interstitiels

La dissolution des composés ordonnés vers 450 °C mise en évidence dans la section précédente renseigne sur les conditions de disparition des COO. Cependant,

dans l'optique de maîtriser la microstructure finement et notamment la densité de COO, il est nécessaire de comprendre également leurs conditions de formation.

La dissolution des composés ordonnés vers 450 °C est en apparente contradiction avec toutes les observations effectuées sur tous les états considérés depuis le début de cette étude.

En effet, que ce soit dans l'état de référence recristallisé (voir section III.2.3) ou dans l'état trempé depuis 900 °C (utilisé pour les sections III.4.1.2 et V.1.1), les alliages sont chauffés au-delà de la température estimée de disparition des COO et ne devraient donc logiquement plus en contenir à l'issue des traitements thermiques.

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer ce paradoxe :

- Les composés interstitiels seraient des structures métastables qui seraient formées lors de la trempe et resteraient stables jusqu'à environ 450 °C avant de se dissoudre.
- Les vitesses de trempes à l'eau ne sont pas assez élevées pour empêcher la mise en ordre de l'oxygène en COO dont la structure est stable entre 25 et 450 °C.

L'hypothèse selon laquelle les COO seraient des composés métastables issus de la trempe à l'eau est la plus simple à vérifier puisqu'il suffit de traiter thermiquement un échantillon au-delà de 450 °C pour dissoudre les COO, puis de le laisser refroidir lentement dans le four.

Le diffractogramme obtenu après l'application de ce traitement thermique à un échantillon de Ti-4.5Zr-0.6O est présenté en figure V.5.

L'observation de pics systématiquement accolés au pics de la matrice subsiste après refroidissement lent et témoigne donc de la présence de COO. Cela disqualifie, de fait, l'hypothèse selon laquelle les composés ordonnés seraient formés lors de la trempe.

Les éléments que nous avons à notre disposition, à ce stade, pour comprendre la formation des COO tiennent aux trois points suivants :

- Les composés ordonnés ne sont pas stables thermiquement au-delà de 450 °C ;
- Les COO ne sont pas formés lors du processus de trempe depuis une température élevée ;
- Pourtant, des COO sont observés dans tous les états traités thermiquement au-delà de 450 °C puis trempés à l'eau.

Ces éléments conduisent à considérer que les trempes effectuées sur des alliages TiZrO chauffés à haute température ne sont probablement pas assez rapides pour empêcher la mise en ordre de l'oxygène.

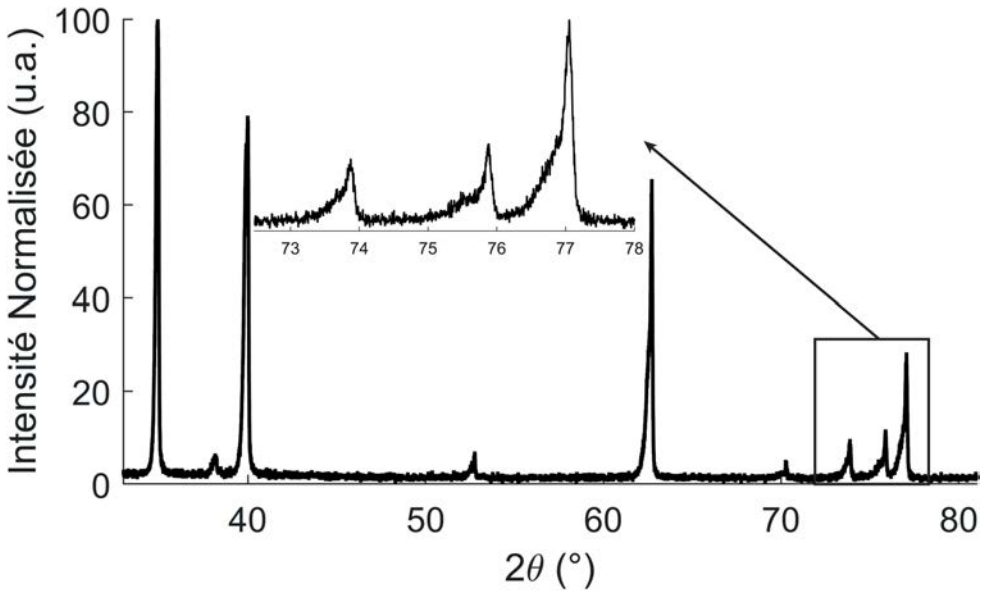


FIGURE V.5 – Diffractogramme RX d'un échantillon de Ti-4.5Zr-0.6O prélevé dans la section transverse d'une billette issue du lingot de 2 t recuit 30 min à 900 °C au four de trempe puis refroidi lentement dans le four. L'agrandissement de la plage angulaire 72.5 - 78 ° en encart permet de mettre en évidence la signature de la structure de type Ti_6O accolée à celle de la matrice.

Cette section a permis d'acquérir de nouvelles connaissances sur la stabilité thermique de la phase Ti_6O. L'existence d'une température de dissolution d'environ 450 °C a pu être mise en évidence. Bien que celle-ci varie possiblement selon la composition nominale de l'alliage de départ, et donc la composition des composés ordonnés, la méthode d'analyse ne présente pas la résolution nécessaire pour établir une différence entre les matériaux. Par ailleurs, le traitement thermique réalisé sans trempe semble indiquer que les composés interstitiels sont probablement stables à basse température et que la vitesse des trempes n'est sûrement pas assez rapide pour inhiber la mise en ordre.

Plusieurs conclusions et perspectives associées peuvent être tirées de ces résultats :

- Il est sans doute possible de parvenir à inhiber la formation des composés interstitiels en augmentant la vitesse de refroidissement après un traitement thermique. Il serait alors possible de comparer les propriétés mécaniques des alliages avec et sans COO et d'apprécier le rôle qu'ils jouent dans le maintien de la ductilité.
- Il serait également possible de réaliser des recuits de longue durée à basse température afin de tester si une croissance de la phase Ti_6O est possible, et si tel est le cas, de déterminer quelles en seraient les conséquences, notamment sur les propriétés mécaniques.

- Au regard de la température de dissolution des COO, il est probablement plus facile de mettre en forme les alliages TiZrO à une température supérieure à 450 - 500 °C.

- Dans l'optique d'une utilisation de ces matériaux dans d'autres champs d'application que le biomédical (l'aéronautique, par exemple), une utilisation à haute température ne peut pas être envisagée telle quelle étant donné la probable dégradation des propriétés mécaniques au-delà de la température de dissolution des COO.

- Des observations sous chauffage in situ au MET pourraient être envisagées afin de confirmer l'occurrence d'une dissolution vers 450 °C.

V.2 Optimisation thermo-mécanique de l'alliage industrialisé

Les alliages TiZrO ont montré, dans l'ensemble, des propriétés mécaniques supérieures à celles de la plupart des alliages de titane dans l'état recristallisé (voir chapitre IV). Les alliages employés en implantologie dentaire sont cependant souvent utilisés à l'état écroui ou restauré (c'est-à-dire écroui puis recuit de telle sorte que la recristallisation n'est pas atteinte), ce qui leur confère un durcissement supplémentaire moyennant une perte plus ou moins importante de ductilité. L'objectif de cette section est donc d'explorer empiriquement le potentiel d'optimisation des alliages TiZrO par l'application de traitements de restauration. Nous nous concentrerons, dans cette partie, uniquement sur les aspects mécaniques de l'étude, les aspects microstructuraux seront, de fait, peu ou pas abordés.

V.2.1 Présentation de la restauration et des gammes de traitement thermo-mécaniques

V.2.1.1 La restauration : un outil d'optimisation mécanique

Pour un matériau métallique, l'état restauré constitue un compromis entre un état écroui, sévèrement déformé plastiquement, et un état recristallisé dont la densité de défauts est extrêmement faible. La figure V.6 illustre schématiquement ces différents stades.

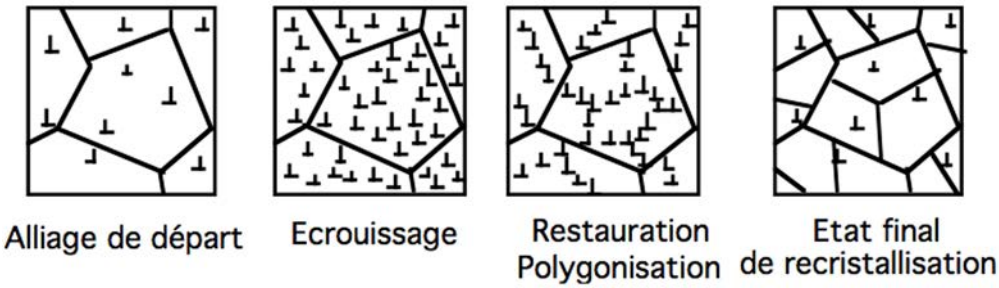


FIGURE V.6 – Illustration des évolutions microstructurales entre les états écroui, restauré et recristallisé. ⊥ : dislocation.

L'état restauré, tel qu'il est envisagé ici, est obtenu par un processus en deux temps :

1. Le matériau subit une déformation plastique sévère qui génère de nombreuses dislocations et diminue leur libre parcours moyen. Cette étape induit un durcissement drastique accompagné d'une perte de ductilité substantielle (voir la comparaison entre l'état écroui et recristallisé dans le Ti-4.5Zr-0.2O en figure V.7).
2. Un traitement de restauration est ensuite réalisé à une température inférieure à la température de recristallisation (qui dépend de l'écrouissage apporté au matériau). Il en résulte une annihilation des dislocations de signes opposés et un réarrangement des dislocations restantes en « cellules ». Cette phase restaure une partie du libre parcours moyen des dislocations et de la ductilité perdus au stade précédent mais la diminution de la densité de dislocations rend le matériau plus mou. L'objectif recherché ici est donc de conserver au maximum le gain en résistance obtenu par écrouissage tout en regagnant un maximum de ductilité par traitement thermique.

V.2.2 Détermination de la gamme de traitement thermo-mécanique

Dans l'optique d'effectuer des traitements de restauration, il est nécessaire de déterminer, pour un taux d'écrouissage donné, la température à partir de laquelle la restauration commence (limite basse de la matrice expérimentale) et celle à partir de laquelle la recristallisation débute (limite haute de la matrice expérimentale).

Pour définir ces limites, des essais préliminaires sont effectués afin de déterminer les couples temps/température permettant la restauration sans atteindre la recristallisation.

Pour des raisons de quantité de matière, cette démarche expérimentale n'est réalisée que sur le Ti-4.5Zr-0.2O. L'oxygène ayant tendance à induire une augmentation de la température de recristallisation [181], les résultats obtenus devront être

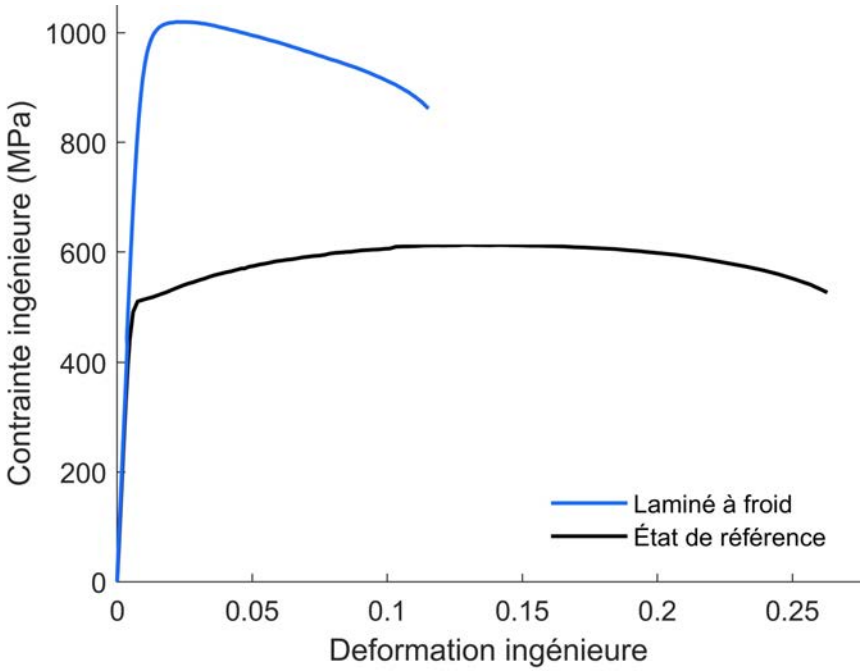


FIGURE V.7 – Comparaison des courbes contrainte/déformation en traction uniaxiale du Ti-4.5Zr-0.2O à l'état écroui (85% de réduction d'épaisseur en laminage à froid) et dans l'état de référence (85% de réduction d'épaisseur en laminage à froid puis recristallisation à 750 °C pendant 10 min). Les mesures sont effectuées à des vitesses de déformation de $\dot{\varepsilon} = 1,6.10^{-3}s^{-1}$.

ajustés pour les transposer à d'autres nuances plus riches en oxygène. Pour limiter le nombre de paramètres, un seul taux de déformation est adopté.

Un échantillon de Ti-4.5Zr-0.2O est laminé à froid pour atteindre 85% de réduction d'épaisseur. Il est ensuite découpé en plaquettes qui sont recuites à différentes températures et pendant des durées variables au four à bain de sels. Après polissage, des mesures de dureté sont effectuées sur chaque plaque selon le protocole précisé en annexe B.

La dureté étant liée à la résistance en traction, ces mesures permettent d'établir la température à partir de laquelle la résistance commence à diminuer et nous supposons que la ductilité augmente de façon concomitante.

La figure V.8 récapitule les résultats de cette étude.

Les recuits à 500 °C et 550 °C semblent avoir très peu d'influence sur la dureté, quelle que soit la durée du traitement. A contrario, les recuits à 650 °C conduisent à une diminution de la dureté du matériau dès la première minute de traitement, ce qui tend à indiquer que cette température est trop élevée pour maintenir une part du durcissement induit par le laminage. Les recuits à 600 °C induisent, quant à eux, une baisse modérée et continue de la dureté en fonction du temps de traitement.

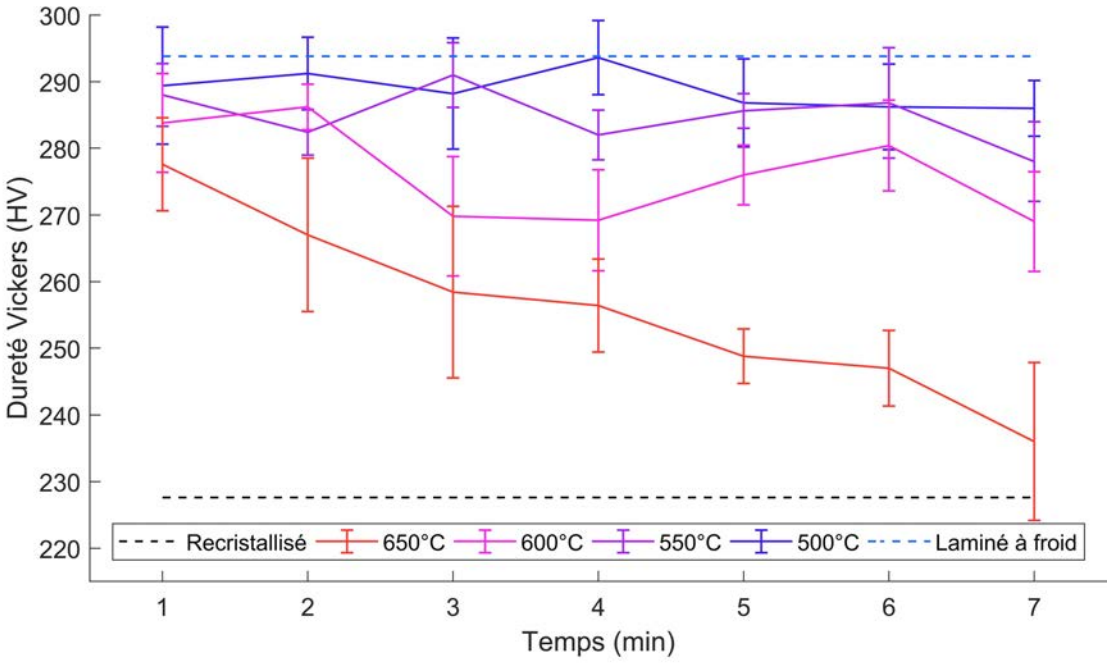


FIGURE V.8 – Évolution de la dureté du Ti-4.5Zr-0.2O en fonction de la durée et de la température du recuit de restauration. Les valeurs sont comparées à celles de l'état écroui à 85% de réduction d'épaisseur à froid et de l'état recristallisé. Chaque donnée correspond à la moyenne de la dureté sur cinq mesures dont l'écart-type est représenté par des barres d'erreur.

Les informations déduites de ces essais conduisent à limiter la température de traitement thermique entre 500 °C et 600 °C. En dessous, l'effet de la restauration risque d'être insignifiant au niveau de la ductilité tandis qu'au dessus, la perte de résistance mécanique occasionnée risque d'être trop importante. Les durées de traitements sont comprises entre 30 s et 3 min.

V.2.3 Optimisation des propriétés mécaniques du Ti-4.5Zr-0.6O par traitements thermo-mécaniques

En se basant sur les résultats de l'étude préliminaire précédente, une série de traitements courts est réalisée sur des éprouvettes de traction en Ti-4.5Zr-0.6O laminées à chaud (75% de réduction d'épaisseur) puis à froid (40% de réduction d'épaisseur). Dans cette étude, l'étape d'écrouissage est effectuée par laminage. Le traitement thermique rapide de restauration est ensuite réalisé dans un four à bain de sels fondus dans les conditions précisées en annexe D.1.

Des essais de traction uniaxiale sont ensuite conduits en conditions quasi-statiques sur ces échantillons restaurés. La figure V.9 montre un inventaire des propriétés obtenues à la suite ces traitements.

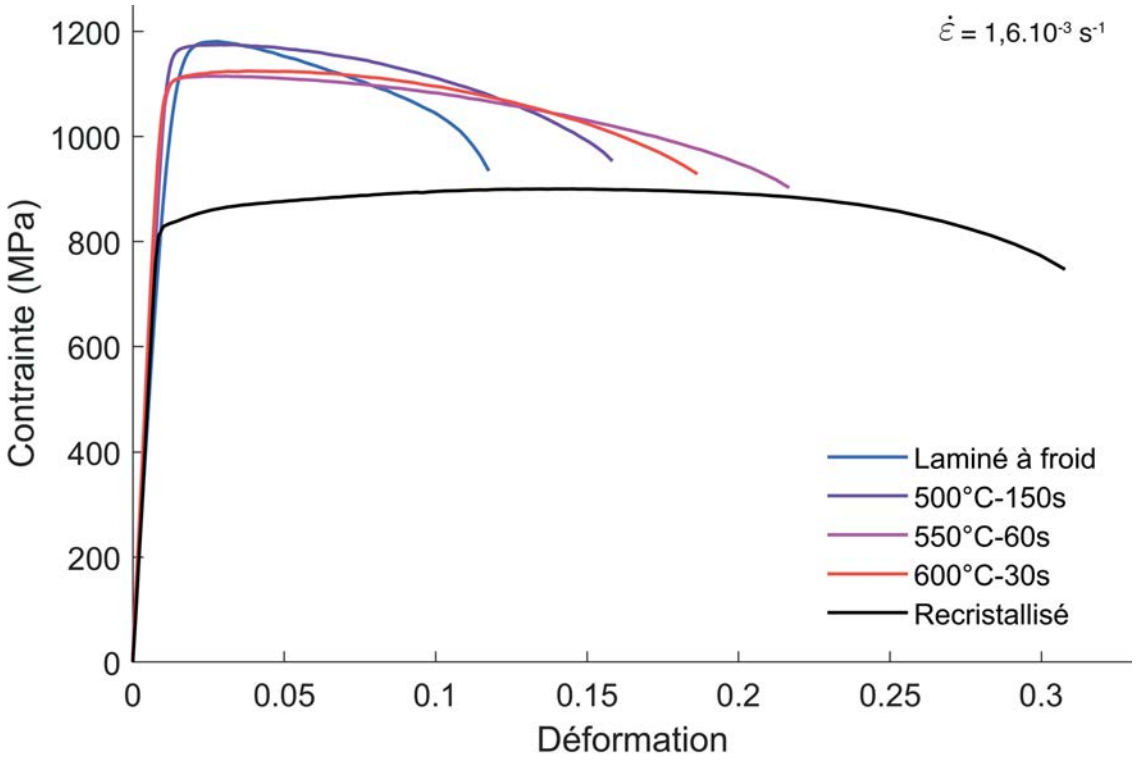


FIGURE V.9 – Exemples de courbes contrainte/déformation obtenues par traitements de restauration sur le Ti-4.5Zr-0.6O écroui à chaud puis à froid. La vitesse de déformation lors des essais de traction est de $\dot{\varepsilon} = 1,6.10^{-3}s^{-1}$.

On constate que les traitements de restauration permettent d'obtenir tout un panel de propriétés mécaniques intermédiaires entre celles de l'état écroui et celles de l'état recristallisé. Ce point est intéressant puisqu'il signifie que les caractéristiques du Ti-4.5Zr-0.6O peuvent être adaptées pour remplir différents cahier des charges. Les exemples donnés montrent qu'il est possible de recouvrer jusqu'à 10% de la ductilité perdue moyennant une baisse de limite d'élasticité de seulement 100 MPa (traitements à 550 °C pendant 60 s et à 600 °C pendant 30 s). Les propriétés mécaniques résultantes (1100 MPa de limite d'élasticité et 21% d'allongement à rupture) s'approchent de celles requises pour des applications aéronautiques.

Ce discours est néanmoins à nuancer étant donné la présence d'un adoucissement en cours de déformation qui est d'autant plus sévère que la température du traitement de restauration est basse. Ce phénomène est très délétère à l'usage, particulièrement vis-à-vis des propriétés en fatigue, et est possiblement imputable à l'annihilation des dislocations résiduelles par celles nouvellement formées lors de la déformation [182].

Il est également possible que la localisation de la déformation provoquée par les COO puisse jouer un rôle dans cet adoucissement. Ce point n'est cependant pas

étudié étant donné la complexité d'observer simultanément des nano-cristallites et des dislocations au MET du fait de la compensation de leur champ élastique [183].

Cette section a permis de montrer que les propriétés mécaniques des alliages Ti-Zr-O, et en particulier de la nuance Ti-4.5Zr-0.6O, peuvent être optimisées par l'intermédiaire de traitements de restauration. Les états qui en résultent offrent un grand panel de propriétés et sont susceptibles de remplir une grande diversité de cahier des charges par modification du compromis résistance/ductilité. L'adoucissement dynamique que présentent ces états peut néanmoins se révéler problématique pour des applications pouvant notamment nécessiter une résistance en fatigue importante.

V.3 Les COO dans le binaire Ti-O et les implications de cette découverte

Les travaux présentés durant cette thèse ont permis de prouver qu'il était possible d'utiliser l'oxygène comme un élément d'alliage à part entière dans du titane α, en conservant simultanément une grande ductilité et le pouvoir durcissant de l'oxygène. Il a été également montré que ce résultat ne pouvait être attribué uniquement à l'ajout de zirconium puisque l'alliage Ti-0.4O présente le même allongement à rupture que les autres matériaux exposés. Par ailleurs, les caractéristiques mécaniques du Ti-0.6O présentées en figure V.10 montrent que ce postulat peut être étendu pour des teneurs plus élevées en oxygène puisqu'avec 0.6% d'oxygène, on conserve 29% de ductilité .

Ce résultat révèle donc qu'il existe des conditions dans lesquelles l'oxygène n'est pas fragilisant pour le titane α, ce qui est contradictoire avec la majorité des publications sur le binaire Ti-O (évoquées en section II.3.3), notamment celles traitant des différents grades de titane commercialement pur.
Cela soulève de nombreuses questions sur le rôle que joue et que pourrait jouer l'interstitiel dans l'industrie du titane.

Afin de répondre à ces questions, une liste des éléments qui peuvent différencier nos alliages Ti-O des binaires présentés dans la littérature est dressée :

- La limite du taux d'impuretés : les alliages de cette étude ont été élaborés à partir de matériaux purs tandis que la plupart des alliages étudiés dans la littérature présentent des teneurs non négligeables en impuretés ou ne sont même pas analysés pour les quantifier [117, 120] ;
- L'existence des COO, qui n'a jamais été mise en évidence dans des alliages structuraux ;
- Les procédés de mise en forme et de traitements thermo-mécaniques. Certains travaux s'affranchissent de ce type de procédés puisque la microstructure du

binaire Ti-O est stable jusqu'à la température de transus β et ne présente pas de phases métastables.

En se basant sur l'hypothèse, très probable, que les propriétés mécaniques de nos alliages proviennent de la présence des composés interstitiels, cela implique que certains binaires de la littérature ne comportent pas de COO.

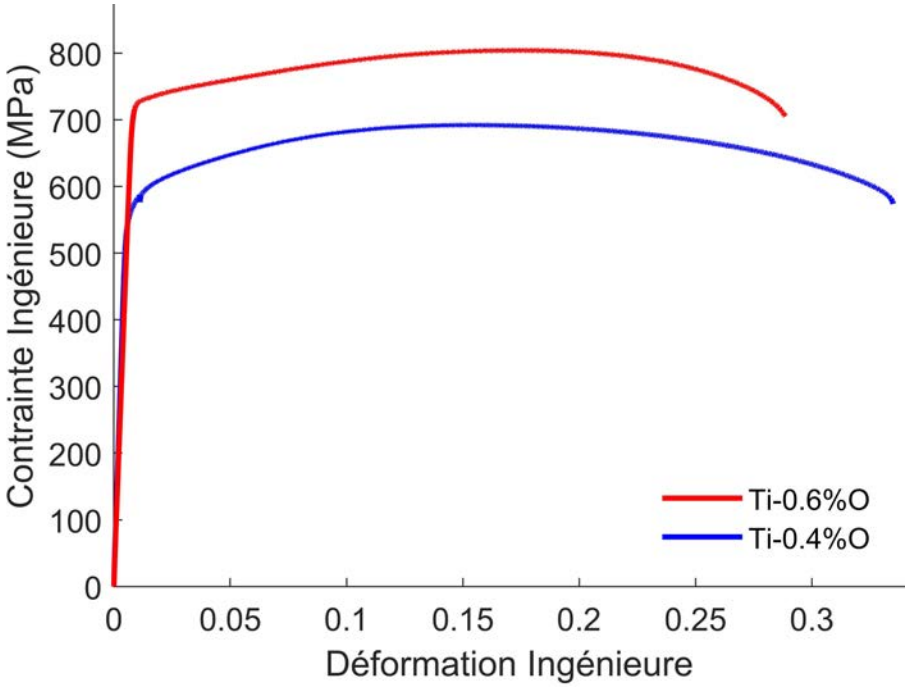


FIGURE V.10 – Courbes contrainte/déformation en traction uniaxiale des Ti-xO à l'état de référence. La vitesse de déformation lors des essais de traction est de $\dot{\varepsilon} = 1,6.10^{-3}s^{-1}$.

D'autre part, la sensibilité des composés de Hägg à la présence d'autres interstitiels pourrait expliquer que certains alliages ne présentent pas de COO [153, 154]. Le fait que les propriétés des alliages commercialement purs, en pratique riches en impuretés contrairement à ce qu'indique leur nom, soient systématiquement dégradées alimente cette hypothèse. Par ailleurs, plusieurs études sur le binaire Ti-O ont été réalisées à partir de matériaux extrêmement purs et montrent également une ductilité importante [106, 184]. L'une d'entre elles, conduite par Sun *et al.* présente même des diffractogrammes RX avec des épaulements accolés aux pics de la matrice (voir figure V.11).

Enfin, le fait que l'oxygène ne soit pas systématiquement fragilisant pour le titane soulève de nombreuses autres interrogations : Quelle est la concentration limite en oxygène à partir de laquelle les COO se forment ? Y a-t-il d'autres éléments d'alliage que le zirconium qui peuvent les stabiliser ? Y en a-t-il qui peuvent inhiber

leur formation ? Quelle est la limite à l'ajout d'oxygène ? Une concentration importante d'oxygène, comme dans le Ti-4.5Zr-0.8O par exemple, peut-elle limiter la corrosion de l'alliage (l'oxygène déjà présent dans le matériau limitant les cinétiques de diffusion) ? Les COO peuvent-ils exister dans un alliage $\alpha + \beta$ étant donné que l'interstitiel est majoritairement soluble dans la phase α ?

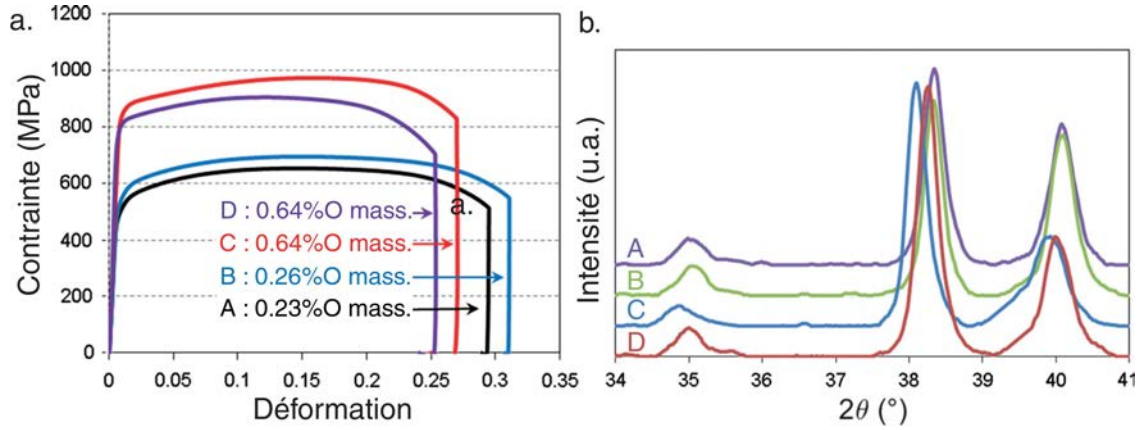


FIGURE V.11 – Courbes contrainte/déformation de binaires Ti-0.23O, Ti-0.26O et Ti-0.64O (a) et diffractogrammes RX correspondant (b). Des épaulements en DRX sont accolés aux pics de la matrice, comme pour les diffractogrammes des TiZrO. La différence entre les états A, B, C et D tient à la méthode d'élaboration. Figures issues de [184].

Ces questions témoignent de l'impact potentiel des résultats présentés sur la manière d'appréhender les interactions entre le titane et l'oxygène, et, plus généralement, sur la façon de concevoir des alliages permettant d'exploiter la capacité durcissante importante de l'oxygène.

Points clés à retenir

L'analyse de la stabilité en température de la phase de type Ti_6O a permis de mettre en exergue plusieurs points importants :

- Les composés interstitiels sont stables jusqu'à environ 450 - 500 °C et semblent disparaître au-delà de cette température.
- Aucun traitement thermique qui fasse disparaître les COO à température ambiante n'a pu être mis en évidence. Cela pourrait être imputable à une vitesse de trempe trop lente.

Bien que des expériences complémentaires soient nécessaires pour approfondir la question, ces informations donnent des pistes pour un contrôle plus précis de la microstructure des alliages TiZrO.

Par ailleurs, des essais d'optimisation des propriétés mécaniques par traitements thermo-mécaniques ont été conduits sur le Ti-4.5Zr-0.6O. Les états restaurés qui en résultent montrent qu'il est possible d'atteindre toute une gamme de caractéristiques mécaniques en ajustant le compromis résistance/ductilité. Un adoucissement dynamique pouvant être problématique a néanmoins été noté.

Enfin, la question de la fragilisation du titane par l'oxygène a été abordée à la lumière des résultats de cette étude. Il a été déduit que :

- Il existe des conditions dans lesquelles l'oxygène ne fragilise pas le titane.
- Ces conditions peuvent être liées au taux d'impureté des alliages ou à l'utilisation de traitements thermo-mécaniques.
- Cette découverte pourrait impacter fortement / repenser les méthodes de conception d'alliages de titane, en considérant l'oxygène comme un élément d'alliage à part entière.

Chapitre VI

Conclusions et perspectives

L'implantologie dentaire est actuellement un domaine en très forte expansion qui participe de façon importante à l'amélioration de la qualité de vie des patients. Progressivement, les larges progrès réalisés sur l'ensemble des techniques chirurgicales ont, en effet, permis d'élargir très fortement l'utilisation des implants dentaires ostéointégrés permettant la restauration complète des fonctions. Aujourd'hui, c'est également un domaine qui est contraint d'évoluer fortement en raison d'une évolution rapide de la législation imposée par les organismes régulateurs. Une partie des nouvelles contraintes imposées repose sur le questionnement lié au véritable degré de biocompatibilité des matériaux utilisés et à plus forte raison, des éléments chimiques qui constituent ces matériaux.

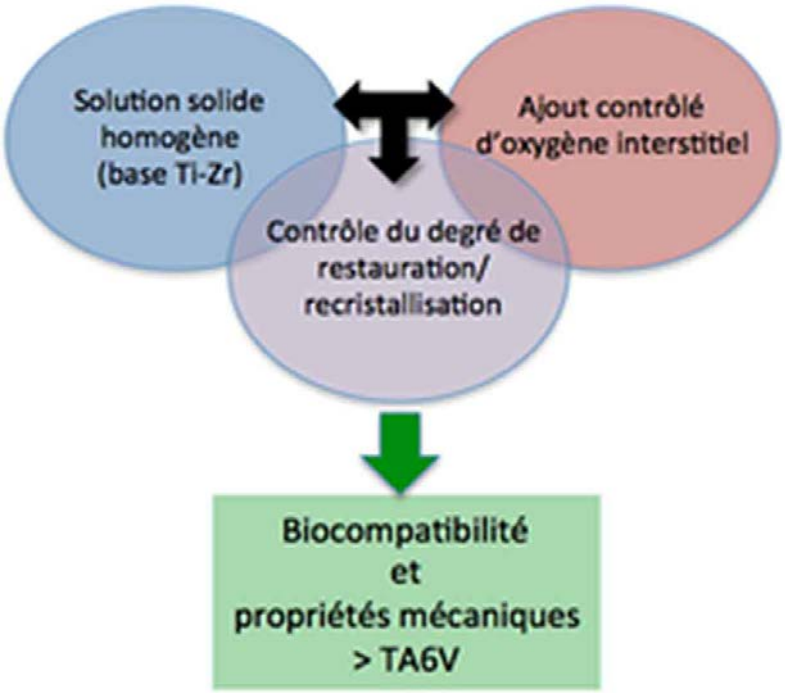
Face à ces nouvelles exigences, le marché des implants dentaires se doit donc de développer des nouveaux produits, performants et innovants, en rupture avec les implants dentaires actuels. Dans la mesure où des sauts technologiques conséquents sont aujourd'hui nécessaires, il y a donc une force motrice importante en recherche/développement dans ce domaine.

De fait, l'implantologie dentaire repose actuellement sur l'utilisation de deux matériaux majeurs : le titane commercialement pur de grade 4 (TiG4) et le Ti-6Al-4V (TA6V-ELI). Le TiG4 est parfaitement biocompatible mais ne présente pas les propriétés requises pour le développement des nouvelles technologies d'implants (les mini-implants dentaires, par exemple). Ce constat pousse donc les fabricants à se tourner vers l'alternative du TA6V dont la composition chimique est actuellement l'objet d'un questionnement croissant de la part des organismes de régulation. En effet, l'aluminium et le vanadium sont étroitement surveillés pour leur potentielle toxicité à long terme sur le milieu physiologique.

C'est dans ce contexte que nous avons, en collaboration avec l'entreprise Biotech Dental, engagés ces travaux de recherche. Nous avons initié ce projet sur les bases d'un objectif extrêmement clair : Concevoir et développer une nouvelle famille d'alliages de titane présentant à la fois un degré de biocompatibilté optimum et un ensemble de propriétés mécaniques au moins équivalentes à celles du TA6V actuellement utilisé, la cible industrielle étant de remplacer le TA6V pour les applications

implantaires. La stratégie économique de l'entreprise était d'anticiper l'évolution de la législation tout en misant sur la conception d'un nouveau matériau innovant. Un autre objectif reposait sur un délai d'industrialisation assez court (de l'ordre du temps de la thèse), dans l'optique d'une mise sur le marché la plus rapide possible.

Dans cette logique, la famille d'alliages qui est présentée dans ce manuscrit a été conçue et développée « de zéro », en adoptant une stratégie de conception reposant sur le critère de composition le plus limitant c'est à dire la biocompatibilité intrinsèque du matériau. L'originalité de notre travail porte sur le fait que nous avons pris le parti de travailler sur des alliages présentant des teneurs extrêmement élevées en oxygène (jusqu'à 0,8 % massique), en considérant cet oxygène comme un élément d'alliage à part entière, dans des alliages de type Ti-xZr-yO.



Ce choix nous a évidemment contraint à une plongée dans l'inconnu sur différents aspects :

— Les aspects reposant sur l'élaboration et la mise en forme de ces alliages, sur lesquels nous n'avions aucune expérience et pour lesquels nous avons du développer des gammes de traitements thermomécaniques spécifiques (mise en forme, mise en solution, recristallisation...). Il est important de noter que nous avons bénéficié sur ce point de l'expertise de Timet en tant qu'élaborateur.

— Les aspects liés à l'étude de leur microstructure, qui ont été, de très loin, les plus difficiles à appréhender. Un certain nombre de résultats sont rassemblés dans ce manuscrit mais il est important de savoir que les tentatives de caractérisation ont été extrêmement nombreuses au cours de ce travail (sonde

atomique, SAXS, RMN du solide, résistivité, HRTEM, ...). Dans la mesure où elles ne nous ont pas permis des résultats concluants, elles ne figurent pas ici mais elles restent néanmoins comme des perspectives prometteuses puisque nous avons aujourd'hui mieux compris la microstructure de nos alliages.

— Les aspects portant enfin sur la compréhension des propriétés mécaniques associée à ces nouveaux alliages qui se sont présentées comme très spectaculaires dès le début de l'étude, en particulier sur les niveaux de ductilité observés pour les alliages les plus chargés en oxygène.

Sur ces différents aspects, nous n'avions que peu ou pas de références bibliographiques sur lesquelles nous reposer ou prendre du recul. C'est donc un travail que nous avons patiemment construit, petit à petit. Nous avons donc aussi conscience que sur beaucoup de points différents (l'analyse des mécanismes de déformation élémentaires, par exemple), nous n'avons finalement pas été aussi loin dans l'analyse que ce que nous aurions désiré. Néanmoins, nous avons l'impression d'avoir conduit un travail innovant qui repose sur un ensemble de résultats nouveaux et prometteurs. Nous avons aussi l'espoir que ces premiers résultats ont pu ouvrir un certain nombre de portes et de questions scientifiques de fond qui feront l'objet d'études futures, plus approfondies et mieux dédiées à des points d'étude précis.

Parmi les aspects que nous avons pu mettre en évidence au cours de ce travail, certains résultats marquants méritent d'être rappelés ici car ils portent sur des points particulièrement nouveaux :

— La mise en évidence d'une mise en ordre de l'oxygène dans la plupart des alliages étudiés Il s'agit d'une structure trigonale de type Ti_6O, incorporant aussi le zirconium et dont la signature en diffraction est très proche de celle de la matrice. Elle est issue de la mise en ordre des atomes d'oxygène dans les sites octaédriques de la maille α. Nous semblons avoir été les premiers à avoir imagé cette structure dans des alliages « structuraux » contenant moins de 1% massique d'oxygène. Les composés de type Ti_6O faisant partie de la famille des composés de Hägg ou « composés interstitiels », ils présentent la particularité de ne pas posséder de stœchiométrie figée. De fait cela signifie que leur composition peut changer en fonction de la composition chimique de l'alliage dans lequel ils se trouvent.

— L'observation de propriétés mécaniques exceptionnelles pour ces alliages Ti-Zr-O, reposant sur la combinaison d'une très grande résistance mécanique et d'une ductilité surprenante (située entre 25 et 30% à rupture), même pour des alliages contenant 0,8% massique d'oxygène. Nous avons pu montrer que dans ces alliages, l'oxygène conservait parfaitement et complètement son caractère durcissant (déjà bien connu) mais perdait, par contre, son caractère fragilisant rapporté par l'immense majorité des résultats de la littérature passée.

— Nous avons pu observer, en complément de la caractérisation du comportement mécanique, la très notable évolution de l'architecture du réseau de

dislocations au cours de la déformation, en fonction de la teneur en oxygène. Par le biais d'observations *in situ* et *post-mortem*, nous avons pu mettre en évidence plusieurs phénomènes résultant probablement de l'interaction entre la grande densité de COO avec les dislocations mobiles : un glissement dévié et la création de nouvelles dislocations par ouverture de boucle. Nous également observé la formation de bandes de localisation très marquées (créant des « couloirs » de dislocations) pour les teneurs élevées en oxygène.

— Enfin, nous avons conduit une étude in situ sous rayonnement synchrotron de la stabilité en température de ces COO montrant que les composés ordonnés en oxygène étaient stables thermiquement jusqu'à une température d'environ 450 °C avant de se redissoudre et de remettre en solution l'oxygène dans la matrice α.

Au final, le premier constat satisfaisant est que nous avons répondu au cahier des charge initial portant sur le développement d'un nouvel alliage pour l'implantologie dentaire. Aujourd'hui, ce travail a permis de mettre en place une logique de mise à l'échelle industrielle pour l'alliage Ti-4,5Zr-O,6O sur la base de l'excellent compromis qu'il présente sur les aspects de résistance et de ductilité. Un lingot d'environ 2 tonnes a été élaboré industriellement par Timet et mis en forme par forgeage. Biotech Dental dispose donc maintenant de barres au sein desquelles pourront être usinés les premiers prototype d'implants dentaires. Une perspective de mise sur le marché rapide est donc plus que jamais atteignable, d'autant que les essais préliminaires concernant les propriétés d'usinage ou encore de résistance à la corrosion se sont révélées prometteuses. Pour autant, nous avons conscience que notre travail a ouvert plus de portes qu'il n'en a fermées et qu'il laisse énormément de questions ouvertes qui devront être couvertes dans le futur par des travaux plus pointus, sur l'analyse des microstructures et des propriétés mécaniques en particulier.

Quelques perspectives à ce travail :

— De nouvelles caractérisations chimiques des COO devraient être conduites afin de mettre en évidence tous les phénomènes supposément liés à la chimie dans nos matériaux : le « solute-drag effect » du zirconium au niveau des joints de grain ou la variation de composition des COO. Une analyse par EELS-haute résolution pourrait être envisagée.

— Les conditions de formation des composés interstitiels doivent être éclaircies, à travers le prisme, notamment, de la cinétique de refroidissement des alliages. Cela pourrait permettre de mettre en évidence des conditions de préparation aboutissant à une microstructure dépourvue de COO.

— Si un état sans COO venait à être obtenu, une étude systématique et comparée des propriétés mécaniques et des microstructures de déformation de cet état avec celles de l'état de référence devrait être menée dans le but d'éclaircir l'influence des COO sur ces aspects.

— Des observations microscopiques au MET devraient être conduites sur tous les états n'ayant été analysé qu'en DRX afin de confirmer les conclusions tirées.

— Dans l'optique d'évaluer les risques liés à la production industrielle d'un lingot de 2 tonnes de Ti-4.5Zr-0.6O, la résistance en fatigue et la résistance à la corrosion de cet alliage doivent être évaluée.

— La présence de COO dans le binaire Ti-O soulève de nombreuses questions. La stabilité des COO dépend-elle de leur taux d'impuretés ? Si oui, serait-il possible et viable, industriellement de fabriquer un Ti-0.8O.

— À la lumière des résultats présentés, le rôle de l'oxygène pourrait devenir central dans la métallurgie du titane. Il faudrait déterminer s'il existe des éléments d'alliages qui « rendent » l'oxygène fragilisant et s'il en existe qui, au contraire le stabilisent en COO.

— L'analyse de l'influence du zirconium sur les propriétés des COO, notamment leur structure cristallographique, leur composition chimique et les conditions de leur formation doit être approfondie. Une compréhension de ces mécanismes pourrait permettre de trouver d'autres éléments d'alliage susceptibles de stabiliser les COO.

— Une caractérisation plus quantitative de l'évolution du réseau de dislocations en fonction de la teneur en oxygène, en termes de mécanismes de déformation et de cinétique des dislocations devrait être menée. Une attention particulière devrait alors être portée sur l'influence de la présence et de la densité des COO sur ces aspects.

— Dans l'optique de faire le lien entre les propriétés mécaniques macroscopiques et les caractéristiques du réseau de dislocations, une étude approfondie devrait être menée afin de mettre en évidence la « brique scientifique » qui manque entre les deux aspects. Plus particulièrement, l'origine de la ductilité dans les alliages présentant des bandes de localisation devrait être investiguée.

Annexe A

Préparations d'échantillons

Polissage miroir

Les états de surface « miroir » sont utilisés pour les caractérisations au microscope optique, les mesures de micro-dureté et les analyses par diffraction de rayonnement synchrotron. Les échantillons sont polis sur des polisseuses Buehler Metaserv^{TM} 250 à l'aide de papiers SiC de différentes granulométries (80, 240, 400, 800, 1200, 2400). Après 30 s à 1 min de polissage sur un papier, des striures visibles à l'œil nu apparaissent à la surface de l'échantillon. Celui-ci est alors tourné de 90 ° et poli de nouveau jusqu'à disparition des précédentes striures.

Quand ce cycle est terminé, on le répète sur un papier de granulométrie plus petite.

Lorsque toutes les étapes sont terminées, l'échantillon est ensuite poli suivant le sens de rotation opposé à celui de la polisseuse sur un drap de polissage lubrifié par une solution de silice colloïdale, d'eau et de H_2O_2. Cette phase dure entre 10 et 30 min selon la qualité de l'état de surface souhaité.

Le nettoyage s'effectue à l'aide d'un coton imbibé d'eau savonneuse suivi d'un lavage à l'eau. L'échantillon est ensuite rincé à l'éthanol et séché au sèche-cheveux.

Polissage électrolytique (ou électropolissage)

Les observations au MEB sont conduites sur des échantillons préparés par électropolissage. Ce dernier est conduit sur des plaques préalablement polies au papier SiC jusqu'à une granulométrie de 800 ou 1200 à l'aide d'une machine LectroPol-5 (Struers).

La composition de l'électrolyte est la suivante :

- Acide perchlorique : 60 cm^3
- Acide chlorohydrique : 40 cm^3
- Méthanol : 600 cm^3

- 2-Butoxyethanol : 360 cm^3

La durée du polissage électrolytique est généralement de 45 à 60 s sous une tension de 25 V (environ 90 mA), pour une température comprise entre 0 et 10 °C.

L'échantillon est ensuite rincé abondamment à l'eau, puis au méthanol et séché sous un flux d'air comprimé.

Éprouvette de traction

Les éprouvettes de traction sont prélevées dans des plaques de matière à l'état écroui, restauré ou recristallisé en conservant l'axe de traction parallèle à la direction de laminage.

Les essais de traction effectués dans cette étude sont réalisés sur des éprouvettes droite de dimensions 50× 5× 0.5 mm. Deux essais de traction au minimum ont été réalisés pour chaque état.

Préparation de lame MET

Les échantillons pour les observations microscopique en transmission sont préparés à partir de chutes de matière de dimensions 0.5× 5× 5 mm ou plus grandes. Ces plaques sont ensuite façonnées par polissage mécanique pour former des disques de 3 mm de diamètre qui sont amincis sur papiers SiC jusqu'à une épaisseur de 100 µm environ.

Dans le cas des lames préalablement déformées, le sens de traction est repéré à l'aide d'une encoche réalisée à la micro-tronçonneuse.

L'étape finale est un amincissement électrolytique effectué à l'aide d'une machine Tenupol-5 (Struers) : une solution constituée de 7% d'acide perchlorique, de 27% de butanol et de 66% de méthanol refroidie à l'azote liquide jusqu'à -10/−15 °C est projetée sur chaque face de l'échantillon sous une tension d'environ 20 à 25 V (80 à 100 mA). Un système de détection laser permet d'arrêter l'électropolissage lorsque l'échantillon est percé, comme illustré en figure A.1.

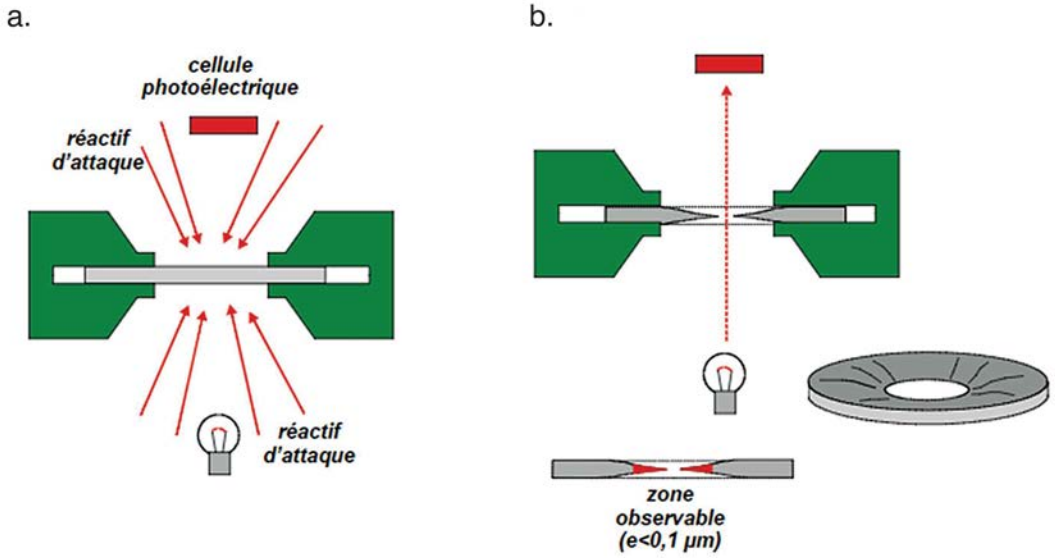


FIGURE A.1 – Principe de l'amincissement électrolytique d'échantillons MET par la méthode du « Twin Jet ».Illustration du procédé en fonctionnement (a) et après perçage (b). Le processus se termine automatiquement lorsque l'échantillon est percé et que le laser est détecté par la cellule photoélectrique. [185].

Éprouvette de MET *in situ*

Les éprouvettes de traction *in situ* sont issues de plaques d'alliages dans l'état de référence. Celles-ci sont usinés par électro-érosion selon le plan présenté en figure A.2.

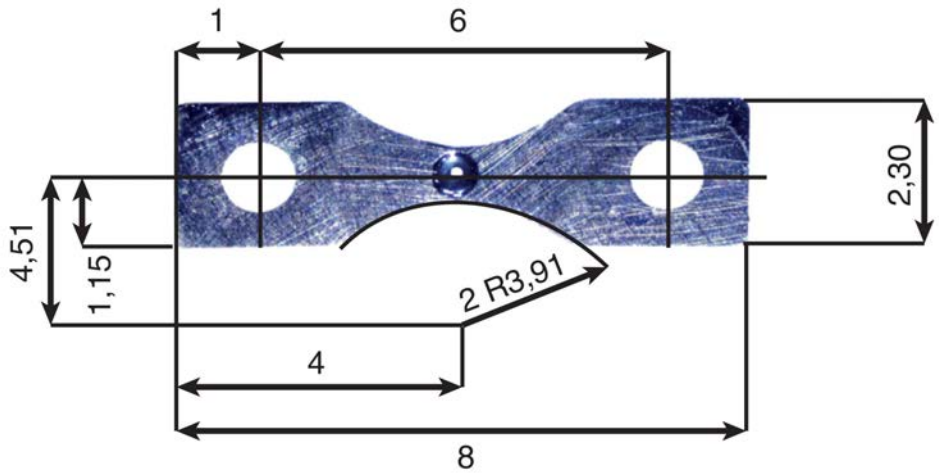


FIGURE A.2 – Schéma d'usinage des éprouvettes de traction *in situ* au MET.

Ces lamelles sont ensuite amincies par polissage mécanique jusqu'à une épaisseur de 100 µm environ en attachant un soin particulier à la planéité de l'échantillon.

Ce dernier subit enfin un amincissement électrolytique similaire à celui présenté pour les lames MET. Toutefois, un masque d'or est ajouté d'un côté au niveau du centre de l'échantillon afin, d'une part, de concentrer l'amincissement à cet endroit et, d'autre part, de masquer la détection laser sur les bords du congé.

Annexe B

Méthodes d'analyse

Méthodes d'analyse chimique des barreaux métalliques

Les barres d'alliages TiZrO ont été élaborées et analysées chimiquement par Timet UK. Les méthodes d'analyse diffèrent selon l'élément à quantifier :

- Les concentrations en oxygène et en azote ont été mesurées par « Inert Gas Fusion » (IGF) ;
- Les teneurs en carbone et en hydrogène sont déterminées par combustion ;
- La concentration en fer est mesurée par spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif.

Analyse par DRX

Les analyses par diffraction des rayons X effectuées en laboratoire sont conduites sur une machine Bruker D8 ADVANCE fonctionnant à 45 kV et 40 mA. Le rayonnement X est produit par une anticathode de cuivre dont la raie $K_{\alpha 1}$ (de longueur d'onde 1.5406 Å) est isolée par un filtre de nickel. La taille du faisceau est approximativement de 0.3 × 11 mm.

Les échantillons, de surface minimale 10 × 10 mm^2 préalablement poli mécaniquement jusqu'à un papier SiC de granulométrie 2500 sont fixés avec une gomme adhésive sur un porte-échantillon. Une plaque en verre est appliquée afin d'aligner la hauteur du porte-échantillon avec celle de l'échantillon et d'assurer la planéité de ce dernier.

Les analyses sont réalisées sur la plage angulaire 30 - 100 ° à la vitesse de 0.042 °/s, un pas de 0.026 ° et une précession.

Analyse par diffraction de rayonnement synchrotron

L'étude par diffraction de rayonnement synchrotron est réalisée sur la ligne de lumière Diffabs du synchrotron de troisième génération SOLEIL. Cette ligne est choisie d'une part pour sa faible énergie qui confère au faisceau un bon pouvoir séparateur entre les pics et d'autre part pour la possibilité d'effectuer des essais *in situ* en chauffage.

Le faisceau fourni possède une énergie de 12.475 keV (soit une longueur d'onde de $\lambda = 0.994$ Å) et une taille de 300×300 μm^2. Du fait de ces caractéristiques, l'épaisseur d'échantillon traversée est estimée entre 15 et 40 µm.

Les photons diffractés sont détectés à l'aide d'un détecteur bidimensionnel « X-ray Pixel Area Detector » (ou XPAD) S140. Ce dernier est un détecteur basé sur la technologie des pixels hybrides et est composé de deux barettes de 14 cicuits imprimés permettant une résolution des clichés 2D de 560×240 pixels. Le XPAD S140 est monté sur le bras δ du goniomètre et à une distance de 580 mm de l'échantillon, garantissant ainsi une résolution angulaire de 0.014 °. Dans cette configuration expérimentale, le signal provenant d'une petite portion du domaine angulaire, ici d'une largeur $2\theta = 7$ °, peut être détecté simultanément. Pour des analyses sur des plages angulaires plus grandes, plusieurs diffractogrammes sont enregistrés puis « recollés » numériquement.

Un diffractogramme 2D représente l'intensité de diffraction en fonction de l'angle d'inclinaison de l'échantillon ψ et de l'angle de diffraction 2θ. Après enregistrement d'un cliché 2D, une calibration et des corrections géométriques sont appliquées afin d'obtenir un diffractogramme exploitable.

L'analyse peut être effectuée, soit directement à partir du diffractogramme 2D corrigé, soit à partir d'un diffractogramme « classique » en 1 dimension issue de l'intégration des clichés 2D corrigés selon l'axe ψ.

Au cours des mesures, de nombreux pics parasites ont pu être observés et sont visibles sur le diffractogramme du Ti-4.5Zr-0.8 redonné en figure B.1.

Deux types de pics parasites différents ont pu être distingués :

- Le pic marqué d'une étoile rose en figure B.1 est d'origine inconnue. Il a cependant été observé sur les diffractogrammes de tous les matériaux analysés lors de la campagne menée, y compris dans des alliages à base de fer. Ce pic ne correspond donc pas à la signature d'une structure cristallographique présente dans nos échantillons.
- Les quatre pics marqués d'une étoile bleue sont issus de l'interaction entre le faisceau et la cloche en graphite utilisée lors des expériences de chauffage in situ (voir annexe D).

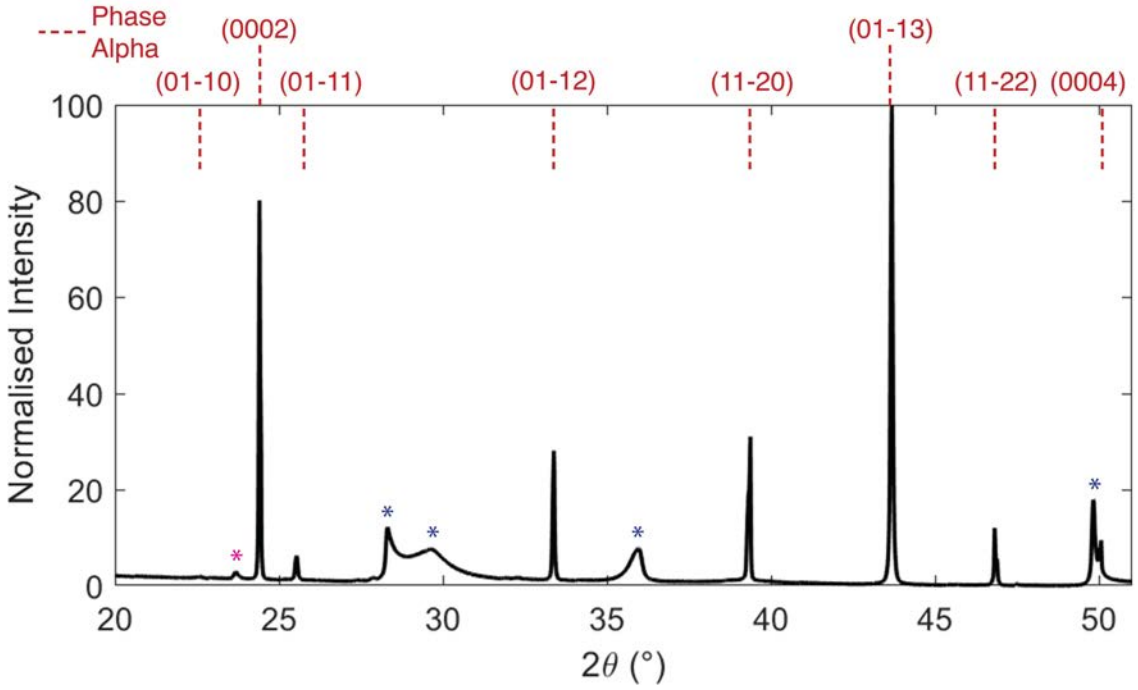


FIGURE B.1 – Diffractogramme RX du Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état de référence enregistré au synchrotron Soleil. Les étoiles colorées marquent la présence de pics parasites.

Affinement Rietveld par MAUD

L'affinement Rietveld sur le logiciel MAUD (Material Analysis Using Diffraction) [186] est réalisé dans le but d'estimer les paramètres de maille des différentes structures cristallines présentent dans les alliages TiZrO. Dans cette optique, tous les paramètres d'affinement sont initialement bloqués puis débloqués manuellement selon le protocole suivant :

1. Ajustement de la ligne de base ;
2. Ajustement de la hauteur z de l'échantillon et des paramètres de maille des structures cristallines ;
3. Ajustement de l'élargissement des pics dû à la taille des cristallites et aux micro-contraintes (application de la théorie « Popa » [187]) ;
4. Ajustement de la texture du matériau (utilisation de la fonction de March-Dollase).

La figure B.2 présente un exemple d'affinement réalisé avec MAUD sur le Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état de référence :

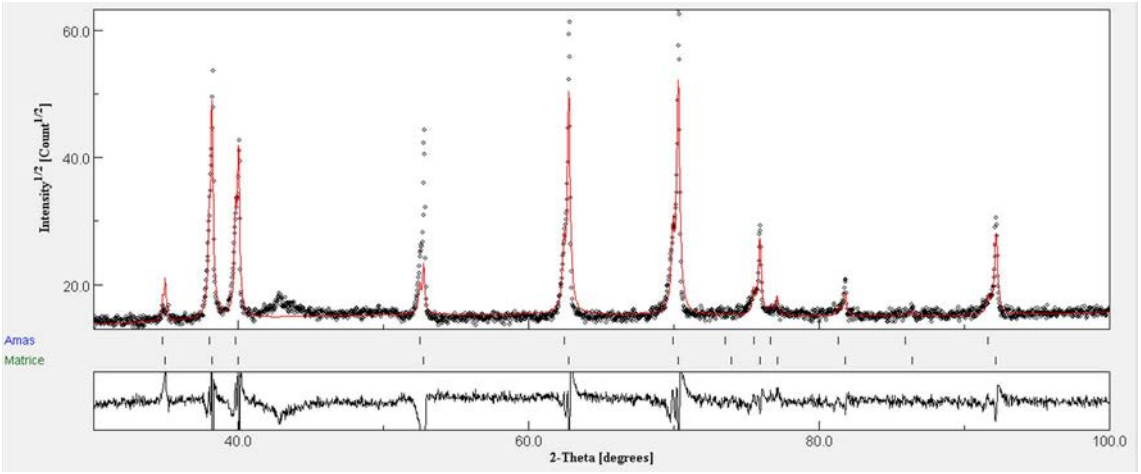


FIGURE B.2 – Exemple d'affinement Rietveld réalisé à l'aide du logiciel MAUD sur Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état de référence.

Traction uniaxiale

Les essais de traction uniaxiaux sont réalisés sur une machine Instron 5966 de capacité 10 kN. La déformation est suivie par l'intermédiaire d'un extensomètre analogique pour plus de précision. L'acquisition des données au cours de l'essai est prise en charge par le logiciel Bluehill®. Pour tous les essais présentés dans cette étude, la vitesse de traction est fixée à $\dot{\varepsilon} = 1,6.10^{-3}s^{-1}$.

Plusieurs paramètres peuvent être tirés des essais de traction : le module d'élasticité (E), la limite d'élasticité conventionnelle ($Rp_{0.2}$), la résistance maximum à la traction (Rm) et l'allongement à la rupture (Ar).

Il est également possible de calculer le taux d'écrouissage : $\frac{d\sigma_T}{d\epsilon_p}$ où σ_T correspond à la contrainte vraie et ϵ_p se rapporte à la déformation plastique.

Ces variables sont calculées à partir des expressions suivantes :

$$\sigma_T = \sigma \times (1 + \epsilon)$$

$$\epsilon_p = \epsilon - \epsilon_h$$

où ϵ_h correspond à l'allongement à partir duquel la déformation n'est plus homogène.

Mesure de microdureté

La dureté Vickers d'un matériau est calculée en mesurant l'empreinte résiduelle résultant de l'application d'une charge statique sur un indent en diamant de forme pyramidale normalisée. Le schéma présenté en figure B.3 illustre le principe de la mesure.

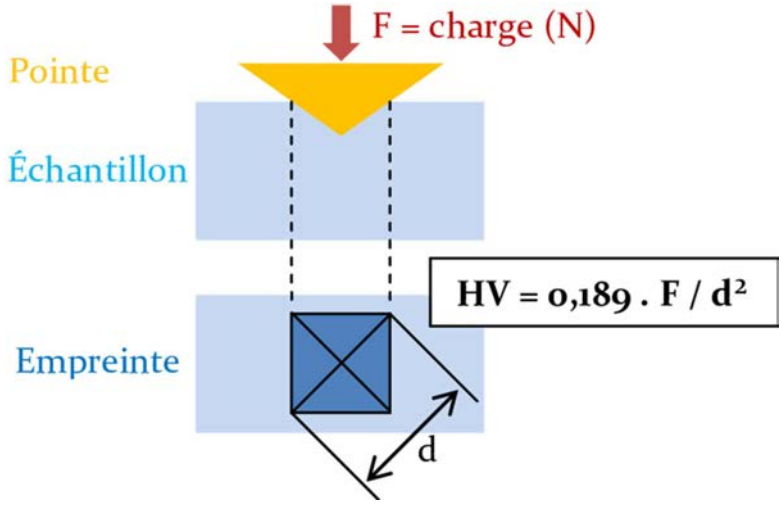


FIGURE B.3 – Schéma de principe de la mesure de dureté Vickers. Issu de [188]

La dureté Vickers est calculée à partir de la formule suivante :

$$HV = 0.189 \times \frac{F}{d^2}$$

où F est la charge appliquée et d est la taille moyenne des deux diagonales de l'empreinte carrée.

Dans notre étude, les mesures sont réalisées avec F = 50 gf.

Annexe C

Observations microscopiques

Microscope optique

Les observations macroscopiques sont réalisées avec un microscope optique numérique Keyence VHX-5000 sur des échantillons polis miroir. Les images sont enregistrées sous lumière polarisée, ce qui permet d'augmenter le contraste dû à l'orientation cristallographique des grains.

Microscope électronique à balayage

Les observations à l'échelle micrométrique ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage Zeiss LEO-1530 muni d'un détecteur d'électrons secondaires, d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX), d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés (BSE) et d'un système d'acquisition de clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). La source d'électron est un canon à émission de champ (« Field Emission Gun » ou FEG). Les observations au MEB sont conduites sur des échantillons électropolis.

Le détecteur BSE permet de mettre en évidence des contrastes chimiques tout en présentant également un contraste cristallographique. Les zones enrichies en éléments lourds apparaissent claires tandis que celles riches en éléments légers paraissent plus sombres. Les images prises avec le détecteur BSE sont réalisées à une tension de 15 kV et une ouverture de faisceau de 30 µm.

Les cartographies EDX sont enregistrées à une tension de 15 kV, une ouverture de faisceau de 30 µm et une distance de travail de 15 mm. Le temps d'acquisition des cartographies est de minimum 90 min. Les éléments analysés sont le titane, le zirconium et l'oxygène.

Les analyses EBSD sont réalisées à une tension de 20 kV et une ouverture de faisceau de 240 µm. Les images sont collectées par l'intermédiaire du logiciel NORDIF

puis indexées par le logiciel TSL OIM v7.

Microscope électronique à transmission

L'analyse du réseau de dislocations des échantillons de Ti-4.5Zr-xO préalablement sollicités à 3% de déformation a été conduite sur un microscope électronique à transmission JEOL 2000EX à une tension de 200 kV.

Les observations des COO dans les échantillons de TiZrO dans l'état de référence ont été réalisées sur un microscope électronique à transmission JEOL 2100Plus fonctionnant à 200 kV.

L'épaisseur de chaque échantillon est mesurée avec l'aide du logiciel CrysTBox (exemple donné en image C.1) en utilisant la périodicité des franges de diffraction en faisceau convergent, méthode décrite par Kelly *et al.* en 1975 [189].

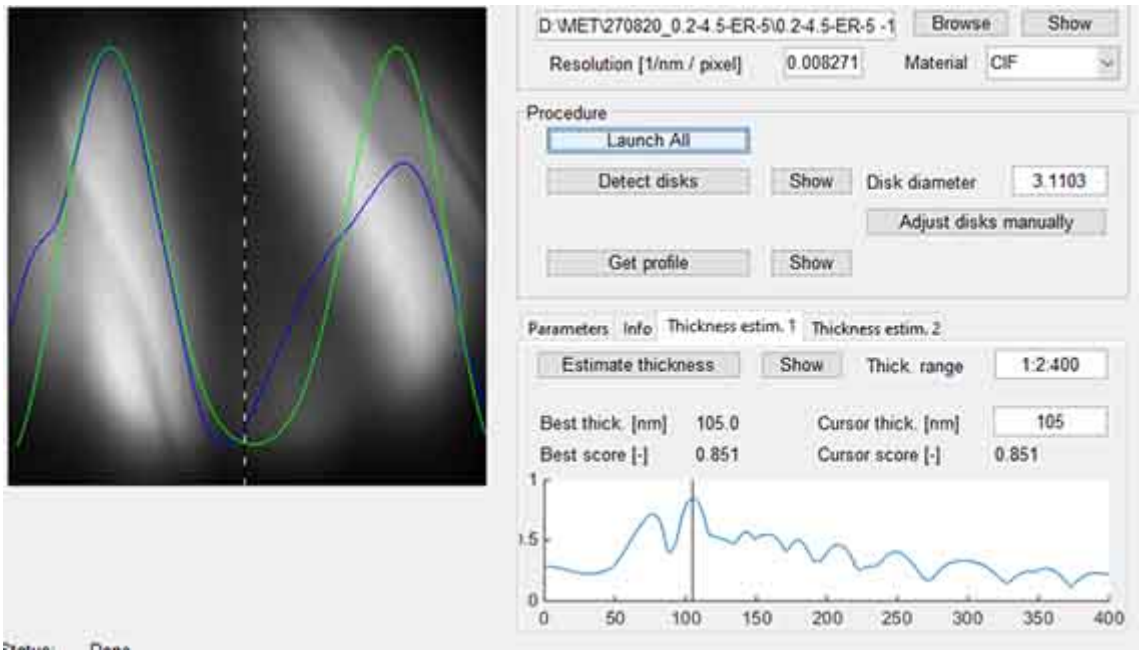


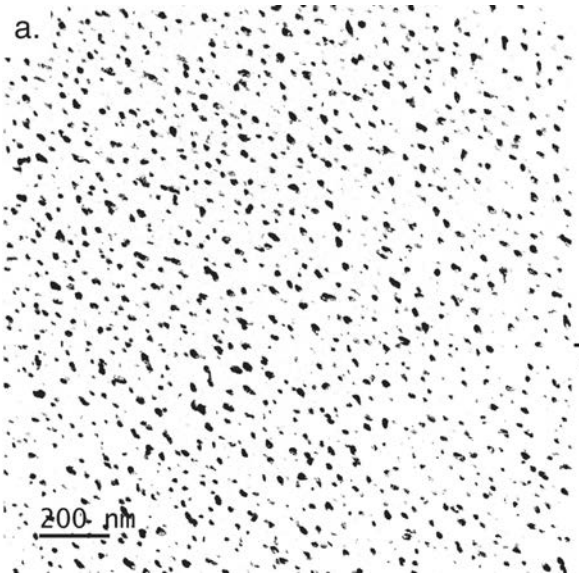
FIGURE C.1 – Exemple de mesure d'épaisseur de lames MET à l'aide du logiciel CrysTBox par la méthode de Kelly.[189].

La détermination de la taille des COO à partir des images MET a été effectuée à l'aide du logiciel ImageJ.

Le protocole suivi est le suivant :

1. L'échelle de l'image est configurée dans ImageJ.

2. Un seuillage est réalisé : l'image est binarisé en définissant un seuil de contraste au-delà duquel tous les pixels seront noirs et en dessous duquel tous les pixels seront blancs. Cette technique se prête particulièrement bien aux images MET en champ sombre puisque le contraste entre la matrice et les éléments à analyser est déjà important. Dans notre étude, le seuillage est effectué de telle sorte que tous les COO sont pris en compte. Un exemple de résultat de seuillage est présenté en figure C.2a.
3. Une « Analyse de particules » est lancé sur ImageJ. Cette méthode d'analyse calcule la surface totale occupée par les pixels noirs (qui correspondent, si le seuillage est bien fait, aux objets à étudier), la fraction surfacique que cela représente, ainsi que le diamètre moyen des amas de pixels noirs détectés (en approximation circulaire). Pour notre étude, il a été considéré qu'un amas présentant une surface inférieure à 0.5 nm^2 ne devait pas être pris en compte pour cette étape. Cette précision est effectuée dans l'optique de réduire l'impact du « bruit de contraste » sur les résultats de l'analyse. Le résultat de l'analyse appliquée à l'image C.2a et présenté en figure C.2b.



b.

Echantillon	Nombre d'éléments comptés	Surface moyenne (nm^2)	Fraction surfacique couverte (%)
Ti-4.5Zr-0.8O-ER	2661	80.253	8.212

FIGURE C.2 – Exemple de seuillage réalisé avec ImageJ sur une image en champ sombre présentant des COO (a) et résultats de l'analyse de particules (b).

Traction *in situ* au MET

Les essais de traction *in situ* au microscope électronique en transmission sont réalisés sur un microscope JEOL 2000EX à une tension de 200 kV. Les échantillons, dont la préparation est précisée en annexe A, sont disposés dans un porte-échantillon équipé d'une machine de micro-traction.

Pour débuter l'observation, une sollicitation mécanique est appliquée jusqu'à ce qu'un déplacement de dislocation soit visible. La contrainte est alors relâchée. Les vidéos du mouvement des dislocations sont enregistrées lors de la relaxation du système par l'intermédiaire d'une caméra CCD pouvant filmer jusqu'à 25 images par seconde. Ce dispositif ne dispose d'aucun moyen permettant d'évaluer le taux de déformation auquel ces analyses sont conduites.

Avec l'aide du logiciel StereoProj, la projection stéréographique de chaque grain dans lequel un mouvement de dislocation a été enregistré, est tracée et les facteurs de Schmid de tous les systèmes sont calculés. Les systèmes de glissement activés sont déterminés par analyse stéréographique des traces laissées par les dislocations à la surface de l'échantillon.

Enregistrement de cartographie EDX au STEM

Les analyses chimiques à l'échelle nanométriques sont réalisées sur un microscope électronique en transmission à balayage Tecnai F20 muni d'une source d'émission FEG et d'un détecteur EDX EDAX R-TEM Sapphire Si(Li). L'acquisition des données est effectuée à une tension de 200 kV et par l'intermédiaire du logiciel TIA ES Vision software (FEI inc.).

La sensibilité des détecteurs EDX étant faible pour les éléments légers [190], le temps d'acquisition est de 10h. Les éléments analysés sont le titane, le zirconium, l'oxygène, l'azote et le carbone.

Annexe D

Traitements et suivis thermiques

D.1 Four à bain de sels

Le four à bain de sels est utilisé pour des traitements courts puisque les sels chauds exposent les matériaux à des risques de corrosion et de contamination sur des temps longs.

Ce type de chauffage présente l'avantage d'être quasiment immédiat et totalement homogène, quelle que soit la dimension de l'échantillon.

Le four utilisé pour cette étude est un four Borel SE-1000

La composition du bain est :

$$43.5\ \%\text{mol}\ Li_2CO_3 - 31.5\ \%\text{mol}\ Na_2CO_3 - 25\ \%\text{mol}\ K_2CO_3$$

Ce mélange est employé pour les traitements thermiques dans la gamme comprise entre 500 et 1000 °C [191]. Avant chaque utilisation, les sels sont préchauffés à la température voulue et celle-ci est contrôlée par l'intermédiaire d'un thermocouple avant le traitement. Tous les échantillons sont trempés à l'eau après recuit.

D.2 Chauffage *in situ* au synchrotron

Les paramètres d'acquisition des spectres en chauffage *in situ* sont les mêmes que ceux décrits en annexe B.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé par un four à induction Anton Par, monté sur le goniomètre de la ligne Diffabs. Un système de régulation PID couplé à un thermocouple permet un contrôle précis de la température de consigne. Cette dernière présente cependant un décalage d'environ 50 °C avec la température réelle de l'échantillon.

La vitesse de chauffage adoptée pour nos mesures a été de 20 °C/min.

Dans l'optique de retarder le plus possible l'oxydation des échantillons, l'échantillon est placé sous une cloche en graphite et les mesures sont effectuées sous circulation d'argon.

La photo en figure D.1 montre la configuration expérimentale lors de ces mesures.

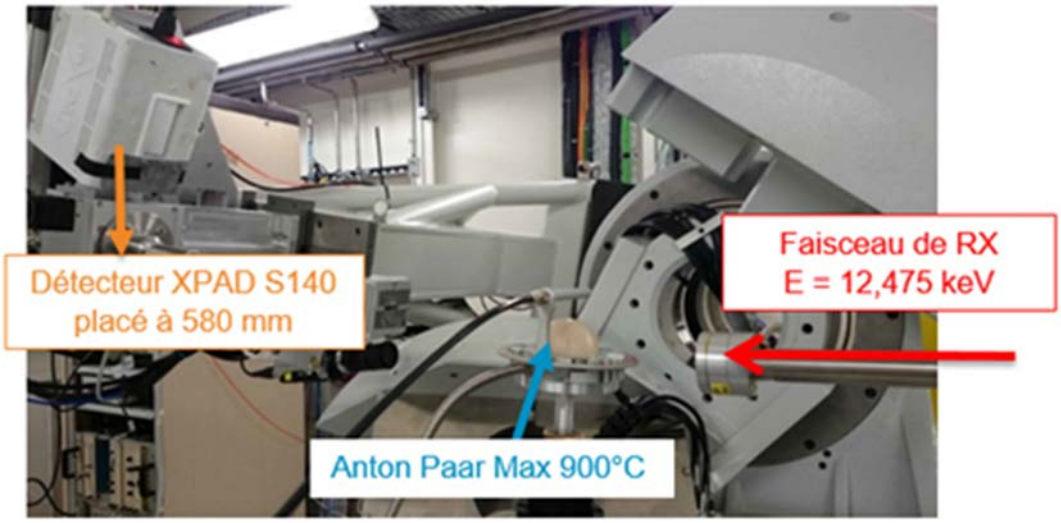


FIGURE D.1 – Montage expérimental pour les essais de chauffage *in situ* au synchrotron

Table des figures

I.1 Comparaison de la morphologie d'une dent et d'un dispositif implantaire . . . 3
I.2 Illustration des différentes étapes d'installation d'un dispositif implantaire . . . 4
I.3 Illustration de l'influence de la charge mécanique sur le remodelage osseux . . . 7
I.4 Illustration de la cytotoxicité du vanadium . . . 14
I.5 Corrélation entre la prévalence des maladies neuronales et l'accumulation d'aluminium dans le cerveau . . . 15

II.1 Diagramme de phase simplifié du titane . . . 19
II.2 Influence des éléments d'alliage sur les phases du titane . . . 20
II.3 Exemple d'une microstructure β . . . 22
II.4 Exemples de microstructures α+β . . . 23
II.5 Exemples de microstructures α . . . 24
II.6 Illustration de la formation d'une macle . . . 25
II.7 Illustration des dislocations . . . 26
II.8 Illustration de de la loi de Schmid . . . 27
II.9 Schéma des différents systèmes de glissement dans les structures hexagonales . . . 28
II.10 Explication du phénomène de « Locking-Unlocking » . . . 30
II.11 Illustration et taille des sites interstitiels dans le Ti α et β. . . . 31
II.12 Evolution des paramètres de maille avec la teneur en oxygène . . . 32
II.13 Signatures thermique et diffraction des électrons du composé Ti_6O . 33
II.14 Diagramme binaire Ti-O . . . 34
II.15 Evolution des propriétés mécaniques du titane pur en fonction de sa teneur en oxygène . . . 35
II.16 Étude à grande échelle de l'évolution des propriétés mécaniques du titane pur en fonction de sa teneur en oxygène en métallurgie des poudres . . . 36
II.17 Changement de morphologie des dislocations avec la teneur en oxygène 38

III.1 Résumé du cahier des charges pour le nouveau matériau implantaire 42

III.2 Niveau de biocompatibilité et résistance à la polarisation des métaux les plus courants . . . 43
III.3 Diagramme de phase Ti-Zr et influence du zirconium sur le module d'élasticité et la dureté du titane pur . . . 44
III.4 Gamme d'élaboration des lingots de TiZrO . . . 50
III.5 Photo d'un barreau de TiZrO . . . 50
III.6 Traitements thermo-mécaniques conduisant à l'état de référence . . 52
III.7 Microstructure de l'alliage modèle au microscope optique . . . 53
III.8 Cartographie EBSD et figures de pole de l'alliage modèle . . . 54
III.9 Signature de l'alliage modèle en diffraction des rayons X . . . 54
III.10 Influence du type de laminage sur la microstructure de l'état de référence . . . 56
III.11 Mise en évidence de l'effet affineur de grains du zirconium . . . 57
III.12 Mise en évidence de la diminution exponentielle de la taille des grains par le zirconium . . . 59
III.13 Illustration de l'inhibition de la croissance des grains par le zirconium 60
III.14 Évolution de la microstructure mésoscopique avec la teneur en oxygène 62
III.15 Évolution des diffractogrammes RX des alliages TiZrO en fonction de leur teneur en oxygène . . . 63
III.16 Images RBSD et cartographies EDX des alliages les plus riches en éléments d'alliage . . . 66
III.17 Diffractogramme synchrotron du Ti-4.5Zr-0.8O . . . 68
III.18 Exemple de diffractogramme 2D au synchrotron . . . 69
III.19 Comparaison de l'intégrations complète et fenêtrée d'un diffractogramme 2D. . . . 70
III.20 Mise en évidence de la superposition de tâches de diffraction au MET 71
III.21 Relation entre la diffraction des rayons X et celle des électrons . . . 72
III.22 Mise en évidence de clusters de structure cristallographique différente de celle de la matrice . . . 73
III.23 Mise en évidence de clusters de structure cristallographique différente de celle de la matrice . . . 76
III.24 Évolution de la morphologie des COO au MET avec la teneur en zirconium . . . 78
III.25 Evolution des paramètre de maille des alliages Ti-xZr-0.4O avec leur teneur en Zr. . . . 80
III.26 Évolution de la morphologie des COO au MET avec la teneur en oxygène . . . 83
III.27 Evolution des paramètre de maille des alliages Ti-4.5Zr-xO avec leur teneur en O. . . . 84
III.28 Distinction des COO et d'un hydrure ϵ au MET . . . 86
III.29 Cartographie EDX du Ti-4.5Zr-0.8O au STEM . . . 87

IV.1 Courbes contrainte/déformation et propriétés mécaniques des alliages Ti-4.5Zr-xO 93
IV.2 Comparaison de la ductilité des alliages Ti-4.5Zr-xO et des Ti-CP . 94
IV.3 Courbes d'écrouissage des alliages Ti-4.5Zr-xO 96
IV.4 Courbes contrainte/déformation et propriétés mécaniques des alliages Ti-xZr-0.4O 98
IV.5 Estimation des différentes contributions au durcissement par le zirconium 101
IV.6 Étude au MET *in situ* du réseau de dislocation du Ti-4.5Zr-0.35O . 105
IV.7 Mise en évidence du glissement dévié induit par une interaction COO/dislocation dans le Ti-4.5Zr-0.6O 108
IV.8 Création de nouvelles dislocations par ouvertuere de boucle 109
IV.9 Étude post-mortem du réseau de dislocation en fonction de la teneur en oxygène 111
IV.10Observation de paires de dislocations dans le Ti-4.5Zr-0.4O 112
IV.11Carte de propriétés comparant les alliages TiZrO aux alliages de titane connus 115

V.1 Cartographie EBSD et diffractogramme 2D du Ti-0.4O-HT 121
V.2 Evolution du diffractogramme RX du Ti-0.4O avec la température . 122
V.3 Evolution des diffractogrammes RX du Ti-4.5Zr-0.6O et du Ti-4.5Zr-0.8O avec la température 124
V.4 Mise en évidence d'un pic de frottement interne dans le binaire Ti-O en température 125
V.5 Diffractogramme du lingot brut de Ti-4.5Zr-0.6 recuit à 900 °C puis refroidi lentement 127
V.6 Illustration des différences entre les mircostructures écrouies, restaurées et recristallisées 129
V.7 Comparaison des propriétés en traction du Ti-4.5Zr-0.2O à l'état écroui et recristallisé 130
V.8 Etude des gammes de restauration et de recristallisation dans le Ti-4.5Zr-0.2O 131
V.9 Optimisation des propriétés mécaniques du Ti-4.5Zr-0.6O par traitements thermo-mécaniques 132
V.10 Courbes contrainte/déformation des Ti-xO 134
V.11 Étude de la littérature montrant des binaires Ti-O montrant une bonne ductilité 135

A.1 Principe de l'amincissement électrolytique par la méthode « Twin Jet » 145
A.2 Schéma d'usinage des éprouvettes de traction *in situ* au MET . . . 145

B.1 Diffractogramme RX du Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état de référence enregistré au synchrotron Soleil. Les étoiles colorées marquent la présence de pics parasites. 149

B.2 Exemple d'affinement Rietveld réalisé à l'aide du logiciel MAUD sur Ti-4.5Zr-0.8O dans l'état de référence. 150
B.3 Schéma de principe de la mesure de dureté Vickers. Issu de [188] . . 151

C.1 Mesure de l'épaisseur des lames MET par la méthode des franges . 154
C.2 Illustration de l'analyse d'image par le logiciel ImageJ 155

D.1 Montage expérimental pour les essais de chauffage *in situ* au synchrotron 158

Liste des tableaux

I.1 Résumé de la composition et des propriétés mécaniques des différents grades de titane commercialement pur et de TA6V 11

III.1 Comparaison de la ductilité des alliages préliminaires TiZrO et des Ti CP 47
III.2 Liste des nuances étudiées, de leur composition chimique et de leurs conditions d'élaboration 48
III.3 Epaisseur des échantillons et diamètre moyen des COO pour les alliages Ti-xZr-0.4O 79
III.4 Epaisseur des échantillons et diamètre moyen des COO pour les alliages Ti-xZr-0.4O 82

IV.1 Calcul du gain en limite d'élasticité résultant de la diminution de la taille induite par le zirconium. Les valeurs mesurées en section III.3.3.1 sont utilisées pour ce calcul. 100
IV.2 Tableau récapitulant les durcissements calculés à partir de données de la littérature [143] (à gauche) et les différentes contributions au durcissement des alliages Ti-xZr-0.4O. Les valeurs de ce tableau sont arrondies pour plus de clarté. 101
IV.3 Facteurs de Schmid calculés pour chaque plan de glissement des systèmes de glissement activés dans les grains 1 et 2 de l'échantillon de Ti-4.5Zr-0.35O analysé en traction *in situ*. 104
IV.4 Facteurs de Schmid calculés pour chaque plan de glissement du système de glissement activé dans l'échantillon de Ti-4.5Zr-0.6O analysé en traction *in situ*. 106
IV.5 Résumé des avantages et inconvénients des alliages remplissant le cahier des charges établi vis-à-vis d'un développement industriel à grande échelle. 116

Bibliographie

[1] H. J. Vrijhoef, "Implant Files sets our health care systems back at square one," *International Journal of Care Coordination*, vol. 21, no. 4, pp. 111–112, 2018.

[2] FDI, *Atlas de la santé bucco-dentaire.* myriad ed., 2016.

[3] S. Ugalmugle and R. Swain, "Dental Implants Market Size By Products (Tapered Implants, Parallel Walled Implants), By Material (Titanium, Zirconium), By End-use (Hospitals, Dental Clinics), Industry Analysis Report, Regional Outlook, Application Potential, Competitive Market Share & ," tech. rep., 2019.

[4] Top 5 differences between teeth and dental implants that influence diagnosis and treatment, "https ://supremedentaleducationsupply.wordpress.com," *consulté le 27 juillet 2020*, 2018.

[5] P. Doherty, R. L. Williams, D. F. Williams, and A. J. C. Lee, *Biomaterial-Tissue interfaces : Proceedings of the Ninth European Conference on Biomaterials, U.K., September 9-11, 1991.* Amsterdam : Elsevier Science Ltd, 1992.

[6] P. I. Branemark, "Osseointegration and its experimental background," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 50, no. 3, pp. 399–410, 1983.

[7] Dental Implants, "http ://www.thedentalhouse.net/Dental-Implants.html," *consulté le 27 juillet 2020.*

[8] L. Vroman, "Effect of Adsorbed Proteins on the Wettability of Hydrophilic and Hydrophobic Solids," *Nature*, vol. 196, pp. 476–477, 1962.

[9] J. M. Anderson, A. Rodriguez, and D. T. Chang, "Foreign body reaction to biomaterials," *Seminars in Immunology*, vol. 20, no. 2, pp. 86–100, 2008.

[10] D. T. Luttikhuizen, M. C. Harmsen, and M. J. Van Luyn, "Cellular and molecular dynamics in the foreign body reaction," *Tissue Engineering*, vol. 12, no. 7, pp. 1955–1970, 2006.

[11] T. Horbett, B. Ratner, A. Hoffman, F. Schoen, and J. Lemons, "The role of adsorbed proteins in tissue response to biomaterials in Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine. 2. .," *Biomaterials Science, An Introduction to Materials in Medicine*, vol. 2, pp. 237–246, 2004.

[12] H. K. Uhthoff, "Mechanical factors influencing the holding power of screws in compact bone," *Journal of Bone and Joint Surgery - Series B*, vol. 55, no. 3, pp. 633–639, 1973.

[13] J. Schatzker, J. G. Horne, and G. Sumner Smith, "The effect of movement on the holding power of screws in bone," *Clinical Orthopaedics and Related Research*, vol. No. 111, pp. 257–262, 1975.

[14] H. Cameron, R. Pilliar, and I. Macnab, "The effect of movement on the bonding of porous metal to bone," *Journal of biomedical materials research*, vol. 7, pp. 301–311, 1973.

[15] D. Burke, C. Bragdon, M. Jasty, T. Haire, and W. Harris, "Dynamic measurement of interface mechanics in vivo and the effect of micromotion on bone ingrowth into a porous surface device under controlled loads in vivo," in *37th Annual Meeting of Orthopaedic Research Society*, p. 103, 1991.

[16] F. Suska, L. Emanuelsson, A. Johansson, P. Tengvall, and P. Thomsen, "Fibrous capsule formation around titanium and copper," *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, vol. 85, no. 4, pp. 888–896, 2008.

[17] J. Osborn and H. Newesely, "Dynamic aspects of the implant-bone interface," in *Dental implants : materials and systems*, pp. 111 – 123, carl hanse ed., 1980.

[18] M. Niinomi, *Titanium alloys*, vol. 1-3. Elsevier Inc., 2018.

[19] B. Kasemo, "Biocompatibility of titanium implants : Surface science aspects," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 49, no. 6, pp. 832–837, 1983.

[20] M. Long and H. Rack, "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective," *Biomaterials*, vol. 19, pp. 1621 – 1639, 1998.

[21] M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, and A. K. Gogia, "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants - A review," *Progress in Materials Science*, vol. 54, no. 3, pp. 397–425, 2009.

[22] M. Farooq and E. Sazonov, "Automatic measurement of chew count and chewing rate during food intake," *Electronics (Switzerland)*, vol. 5, no. 4, pp. 1–14, 2016.

[23] K. Harada, M. Watanabe, K. Ohkura, and S. Enomoto, "Measure of bite force and occlusal contact area before and after bilateral sagittal split ramus osteotomy of the mandible using a new pressure-sensitive device : A preliminary report," *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*, vol. 58, no. 4, pp. 370–373, 2000.

[24] P. Mariani, P. Margossian, and G. Laborde, "Choix d ' un concept occlusal en implantologie. 1e partie : données fondamentales," *Stratégie prothétique*, vol. 8, no. 1, pp. 145–153, 2008.

[25] E. Kitamura, R. Stegaroiu, S. Nomura, and O. Miyakawa, "Biomechanical aspects of marginal bone resorption around osseointegrated implants : Considerations based on a three-dimensional finite element analysis," *Clinical Oral Implants Research*, vol. 15, no. 4, pp. 401–412, 2004.

[26] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, V. Arora, and K. Jain, "Implant biomaterials : A comprehensive review," *World Journal of Clinical Cases*, vol. 3, no. 1, pp. 52–57, 2015.

[27] J. E. Davies, "Understanding peri-implant endosseous healing.," *Journal of dental education*, vol. 67, no. 8, pp. 932–49, 2003.

[28] A. Gefen, "Optimizing the biomechanical compatibility of orthopedic screws for bone fracture fixation," *Medical Engineering and Physics*, vol. 24, no. 5, pp. 337–347, 2002.

[29] P. Laheurte, W. Elmay, F. Prima, and T. Gloriant, "Titane et alliages - Des matériaux de choix pour les applications médicales," *Techniques de l'ingénieur*, no. M4781, 2014.

[30] H. Kroger, P. Venesmaa, J. Jurvelin, H. Miettinen, O. Suomalainen, and E. Alhava, "Bone density at the proximal femur after total hip arthroplasty," *Clinical Orthopaedics and Related Research*, vol. 352, pp. 66–74, 1998.

[31] M. Niinomi and M. Nakai, "Titanium-based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone," *International Journal of Biomaterials*, vol. 2011, pp. 1–10, 2011.

[32] J. D. Currey, "Mechanical properties of vertebrate hard tissues," *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H : Journal of Engineering in Medicine*, vol. 212, no. 6, pp. 399–411, 1998.

[33] S. P. Humphrey and R. T. Williamson, "A review of saliva : Normal composition, flow, and function Sue," *The Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 85, no. 2, pp. 162–169, 2001.

[34] D. Cadosch, E. Chan, O. P. Gautschi, and L. Filgueira, "Metal is not inert : Role of metal ions released by biocorrosion in aseptic loosening - Current concepts," *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, vol. 91, no. 4, pp. 1252–1262, 2009.

[35] T. P. Chaturvedi, "An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys)," *Indian Journal of Dental Research*, vol. 20, no. 1, pp. 91–98, 2009.

[36] N. Adya, M. Alam, T. Ravindranath, A. Mubeen, and B. Saluja, "Corrosion in titanium dental implants : Literature review," *Journal of Indian Prosthodontist Society*, vol. 5, no. 3, pp. 126–131, 2005.

[37] H. Zohdi, M. Emami, and H. R. Shahverdi, "Chapter 7 : Galvanic Corrosion Behavior of Dental Alloys," in *Environmental and Industrial Corrosion - Practical and Theoretical Aspects* (B. Valdez and M. Schorr, eds.), IntechOpen, 2012.

[38] K. Leinfelder and J. Lemons, *Clinical restorative materials and techniques*. Philadelphia : Lea & Febiger, 1988.

[39] L. C. Lucas and J. E. Lemons, "Biodegradation of restorative metallic systems.," *Advances in dental research*, vol. 6, pp. 32–37, 1992.

[40] R. Delgado-Ruiz and G. Romanos, "Potential causes of titanium particle and ion release in implant dentistry : A systematic review," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 19, no. 11, 2018.

[41] H. Guan, R. C. Van Staden, N. W. Johnson, and Y. C. Loo, "Dynamic modelling and simulation of dental implant insertion process-A finite element study," *Finite Elements in Analysis and Design*, vol. 47, no. 8, pp. 886–897, 2011.

[42] S. J. Lugowski, D. C. Smith, A. D. McHugh, and J. C. Van Loon, "Release of metal ions from dental implant materials in vivo : Determination of Al, Co, Cr, Mo, Ni, V, and Ti in organ tissue," *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 25, no. 12, pp. 1443–1458, 1991.

[43] P. Passi, A. Zadro, S. Galassini, P. Rossi, and G. Moschini, "PIXE microbeam mapping of metals in human peri-implant tissues," *Journal of Materials Science : Materials in Medicine*, vol. 13, no. 11, pp. 1083–1089, 2002.

[44] M. B. Guglielmotti and R. L. Cabrini, "Evaluacion biologica de implantes dentales fracasados," *Revista de la Asociación Odontológica Argentina*, vol. 85, no. 4, pp. 313–317, 1997.

[45] D. Olmedo, M. M. Fernández, M. B. Guglielmotti, and R. L. Cabrini, "Macrophages related to dental implant failure," *Implant Dentistry*, vol. 12, no. 1, pp. 75–80, 2003.

[46] D. Duraccio, F. Mussano, and M. G. Faga, "Biomaterials for dental implants : current and future trends," *Journal of Materials Science*, vol. 50, no. 14, pp. 4779–4812, 2015.

[47] E. Lautenschlager and P. Monaghan, "Titanium and Titanium Alloys as Dental Materials," *International Dental Journal*, vol. 43, no. 3, pp. 245–253, 1993.

[48] American Society for Testing and Materials, "ASTM B265-15 : Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate," *ASTM International*, pp. 1–9, 2015.

[49] Titanium Consulting & Trading, "Fiche de spécification : Titanium Ti6Al4V - Annealed," 2009.

[50] Titanium Consulting & Trading, "Fiche de spécification : Titanium Ti6Al4V ELI - Annealed," 2009.

[51] L. Lindquist, G. Carlsson, and T. Jemt, "A prospective 15-year follow-up study of mandibular fixed prostheses supported by osseointegrated implants," *Clinical Oral Implants Research*, vol. 7, pp. 329–336, 1996.

[52] S. Steinemann, "Binary titanium-zirconium alloy for surgical implants and a suitable manufacturing process, US patent number 8 168 012 B2," 2012.

[53] R. A. Pérez, J. Gargallo, P. Altuna, M. Herrero-Climent, and F. J. Gil, "Fatigue of narrow dental implants : Influence of the hardening method," *Materials*, vol. 13, no. 1429, 2020.

[54] Y. Oshida, E. B. Tuna, O. Aktören, and K. Gençay, "Dental implant systems," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 11, no. 4, pp. 1580–1678, 2010.

[55] V. Sendax, *Mini Dental Implants - Principles and Practice*. Elsevier - Health Sciences Division, 2012.

[56] T. Albrektsson and B. Albrektsson, "Osseointegration of bone implants : A review of an alternative mode of fixation," *Acta Orthopaedica Scandinavica*, vol. 58, no. 5, pp. 567–577, 1987.

[57] H. Matusiewicz, "Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body : From ions to nanoparticles - A systematic analytical review," *Acta Biomaterialia*, vol. 10, no. 6, pp. 2379–2403, 2014.

[58] L. S. de Morais, G. G. Serra, E. F. Albuquerque Palermo, L. R. Andrade, C. A. Müller, M. A. Meyers, and C. N. Elias, "Systemic levels of metallic ions released from orthodontic mini-implants," *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, vol. 135, no. 4, pp. 522–529, 2009.

[59] M. R. Riley, D. E. Boesewetter, A. M. Kim, and F. P. Sirvent, "Effects of metals Cu, Fe, Ni, V, and Zn on rat lung epithelial cells," *Toxicology*, vol. 190, no. 3, pp. 171–184, 2003.

[60] S. Rao, T. Ushida, T. Tateishi, Y. Okazaki, and 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, no. 2, pp. 79–86, 1996.

[61] B. C. Costa, C. K. Tokuhara, L. A. Rocha, R. C. Oliveira, P. N. Lisboa-Filho, and J. Costa Pessoa, "Vanadium ionic species from degradation of Ti-6Al-4V metallic implants : In vitro cytotoxicity and speciation evaluation," *Materials Science and Engineering C*, vol. 96, pp. 730–739, 2019.

[62] R. B. Martin, "The chemistry of aluminum as related to biology and medicine," *Clinical Chemistry*, vol. 32, no. 10, pp. 1797–1806, 1986.

[63] C. Exley, "Darwin, natural selection and the biological essentiality of aluminium and silicon," *Trends in Biochemical Sciences*, vol. 34, no. 12, pp. 589–593, 2009.

[64] C. Exley and E. Clarkson, "Aluminium in human brain tissue from donors without neurodegenerative disease : A comparison with Alzheimer's disease, multiple sclerosis and autism," *Scientific Reports*, vol. 10, no. 1, pp. 1–7, 2020.

[65] C. Exley and E. R. House, "Aluminium in the human brain," *Monatshefte fur Chemie*, vol. 142, no. 4, pp. 357–363, 2011.

[66] C. Exley, "The toxicity of aluminium in humans," *Morphologie*, vol. 267, no. 329, pp. 51–55, 2016.

[67] B. De Gélas, M. Armand, L. Séraphin, and R. Tricot, "Titane et alliages de titane," *Techniques de l'ingénieur*, 1976.

[68] W. Burgers, "On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium," *Physica*, vol. 7-12, pp. 561–586, 1934.

[69] J. Newkirk and A. Geisler, "Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium," *Acta Metallurgica*, vol. 1, pp. 370–374, 1953.

[70] G. Lutjering and J. Williams, *Titanium*. Berlin : Springer-Verlag., 2nd editio ed., 2007.

[71] P. J. Bania, "Beta titanium alloys and their role in the titanium industry," *Jom*, vol. 46, no. 7, pp. 16–19, 1994.

[72] Y. Danard, R. Poulain, M. Garcia, R. Guillou, D. Thiaudière, S. Mantri, R. Banerjee, F. Sun, and F. Prima, "Microstructure design and in-situ investigation of TRIP/TWIP effects in a forged dual-phase Ti–10V–2Fe–3Al alloy," *Materialia*, vol. 8, no. October, p. 100507, 2019.

[73] M. Peters, J. Kumpfert, C. H. Ward, and C. Leyens, "Titanium alloys for aerospace applications," *Advanced Engineering Materials*, vol. 5, no. 6, pp. 419–427, 2003.

[74] T. W. Duerig, G. T. Terlinde, and J. C. Williams, "Phase transformations and tensile properties of Ti-10V-2Fe-3AI," *Metallurgical Transactions A*, vol. 11, no. 12, pp. 1987–1998, 1980.

[75] P. Barriobero-Vila, *Phase transformation kinetics during continuous heating of α+β and metastable β titanium alloys*. PhD thesis, 2015.

[76] Y. Combres, "Traitements Thermiques des Alliages de Titane," *Techniques de l'ingénieur*, vol. TIB364DUO, no. m1335, 2013.

[77] S.Steinemann, "Corrosion of surgical implants - In vivo and in vitro tests," *Advances in Biomaterials*, vol. 1, 1980.

[78] J. Poirier and R. Hazif, "Electron-Microscopy and Plastic-Deformation of Hexagonal Close Packed Metals and Alloys," *Journal de microscopie et de spectroscopie électronique*, vol. 1, no. 4, pp. 595–607, 1976.

[79] C. Smith, "Twins & Dislocations in HCP Textbook & Paper Reviews." 2003.

[80] W. Callister, "Chapter 3- The Structure of Crystalline Solids," in *Materials Science and Engineering- An Introduction*, Hoboken, NJ : J. Wiley and Sons, 8ème editi ed., 1985.

[81] M. P. Biget and G. Saada, "Effect of Interstitial Impurities on Twinning of Titanium and Zirconium," *Journal de Physique III*, vol. 5, no. 11, pp. 1833–1840, 1995.

[82] J. Christian and S. Mahajan, "Deformation Twinning," *Progress in Materials Science*, vol. 39, pp. 1–157, 1995.

[83] Z. W. Wyatt, W. J. Joost, D. Zhu, and S. Ankem, "Deformation mechanisms and kinetics of time-dependent twinning in an α-titanium alloy," *International Journal of Plasticity*, vol. 39, pp. 119–131, 2012.

[84] E. Schmid and W. Boas, *Plasticity of Crystals*. Springer US, 1968.

[85] R. Peierls, "The size of a dislocation," *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, vol. 52, no. 1, 1940.

[86] F. Nabarro, "Dislocations in a simple cubic lattice," *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, vol. 59, no. 2, 1947.

[87] H. Conrad, "Effect of interstitial solutes on the strength and ductility of titanium," *Progress in Materials Science*, vol. 26, pp. 123–403, 1981.

[88] R. Von Mises, "Mechanik der plastischen formänderung von kristallen," *Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik*, vol. 8, pp. 161–185, 1928.

[89] G. W. Groves and A. Kelly, "Independent slip systems in crystals," *Philosophical Magazine*, vol. 8, no. 89, pp. 877–887, 1963.

[90] U. Kocks and D. Westlake, "The importance of twinning for the ductility of CPH polycrystals," *Transactions AIME*, vol. 239, pp. 1107–1109, 1967.

[91] B. Barkia, J. P. Couzinié, S. Lartigue-Korinek, I. Guillot, and V. Doquet, "In situ TEM observations of dislocation dynamics in α titanium : Effect of the oxygen content," *Materials Science and Engineering A*, vol. 703, no. July, pp. 331–339, 2017.

[92] D. Caillard and J. Martin, *Thermally activated mechanisms in crystal plasticity*. pergamon ed., 2003.

[93] A. Churchman, "The slip modes of titanium and the effect of purity on their occurrence during tensile deformation of single crystals," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, vol. 226, no. 1165, pp. 216–226, 1954.

[94] R. Jaffee and N. Promisel, *The Science, Technology and Application of Titanium*. Pergamon Press Ltd, 1970.

[95] J. C. Williams, A. W. Sommer, and P. P. Tung, "The Influence of Oxygen Concentration on the Internal Stress and Dislocation Arrangements in Titanium," *Metallurgical Transactions*, vol. 3, pp. 2979–2984, 1972.

[96] E. Clouet, D. Caillard, N. Chaari, F. Onimus, and D. Rodney, "Dislocation locking versus easy glide in titanium and zirconium," *Nature Materials*, vol. 14, no. 9, pp. 931–936, 2015.

[97] S. Farenc, D. Caillard, and A. Couret, "An in situ study of prismatic glide in α titanium at low temperatures," *Acta Metallurgica Et Materialia*, vol. 41, no. 9, pp. 2701–2709, 1993.

[98] M. Duesberry and P. Hirsch, *Dislocation Dynamics*. New York : Mc Graw-Hill Book Company, 1968.

[99] N. Shohoji, *Statistical Thermodynamic Approach to Interstitial Non-stoichiometric Statistical Thermodynamic Approach to Interstitial Non-stoichiometric Compounds (Hydride , Carbide , Nitride , Phosphide and Sulphide)*. LAP - Lambert Academic Publishing, 2013.

[100] P. Ehrlich, "Phasenverhältnisse und magnetisches Verhalten im System Titan-Sauerstoff," *Zeitschrift für Elektrochemie*, vol. 45, p. 362, 1939.

[101] S. Yamaguchi, K. Hiraga, and M. Hirabayashi, "Interstitial Order-Disorder Transformation in the Ti-O Solid Solution. IV. A Neutron Diffraction Study," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 28, no. 4, pp. 1014–1023, 1970.

[102] L. Vegard, "Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumffillung der Atome," *Zeitschrift für Physik*, vol. 1, no. 1, pp. 17–26, 1921.

[103] S. Weissmann and A. Shrier, "Strain Distribution in Oxidized Alpha Titanium Crystals," in *The Science, Technology and Application of Titanium*, pp. 441–451, Pergamon Press Ltd, 1970.

[104] H. T. Clark, "The lattice parameters of high purity alpha titanium ; and the effects of oxygen and nitrogen on them," *Metals Transactions*, vol. 185, pp. 588–589, 1949.

[105] M. Dechamps, A. Quivy, G. Baur, and P. Lehr, "Influence of the Distribution of the Interstitial Oxygen Atoms on the Lattice Parameters," *Scripta Metallurgica*, vol. 11, pp. 941–945, 1977.

[106] D. S. Kang, K. J. Lee, E. P. Kwon, T. Tsuchiyama, and S. Takaki, "Variation of work hardening rate by oxygen contents in pure titanium alloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 632, pp. 120–126, 2015.

[107] J. L. Murray and H. A. Wriedt, "The O-Ti (Oxygen-Titanium) system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 8, no. 2, pp. 148–165, 1987.

[108] R. I. Jaffee, "The physical metallurgy of titanium alloys," *Progress in Metal Physics*, vol. 7, no. C, pp. 65–163, 1958.

[109] B. Holmberg, M. Yhland, R. Dahlbom, J. Sjövall, O. Theander, and H. Flood, "Disorder and Order in Solid Solutions of Oxygen in alpha-Titanium.," 1962.

[110] S.Yamaguchi, "Interstitial Superlattice of Ti6O and its Transformation," *Journal of Physical Society Japan*, vol. 21, p. 2096, 1966.

[111] A. Dubertret, *Contribution à l'étude des solutions solides titane alpha-oxygène et zirconium alpha-oxygène*. PhD thesis, 1970.

[112] R. Jaffee and I. Campbell, "The Effect of Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen on Iodide Refined Titanium," *Metals Transactions*, vol. 185, no. September, pp. 646–654, 1949.

[113] R. I. Jaffee, H. R. Ogden, and D. J. Maykuth, "Alloys of Titanium with Carbon, Oxygen, and Nitrogen," *Transactions AIME - Journal of Metals*, vol. 188, no. October, pp. 1261–1266, 1950.

[114] W. L. Finlay and J. A. Snyder, "Effects of three interstitial solutes (nitrogen, oxygen, and carbon) on the mechanical properties of high-purity, alpha titanium," *Transactions AIME - Journal of Metals*, vol. 188, pp. 277–286, 1950.

[115] M. Yan, W. Xu, M. S. Dargusch, H. P. Tang, M. Brandt, and M. Qian, "Review of effect of oxygen on room temperature ductility of titanium and titanium alloys," *Powder Metallurgy*, vol. 57, no. 4, pp. 251–257, 2014.

[116] S. D. Luo, T. Song, S. L. Lu, B. Liu, J. Tian, and M. Qian, "High oxygen-content titanium and titanium alloys made from powder," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 836, 2020.

[117] M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan, and A. J. J. Griffin, "Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium," *International Materials Reviews*, vol. 41, no. 1, pp. 1–12, 1996.

[118] D. J. Simbi and J. C. Scully, "The effect of residual interstitial elements and iron on mechanical properties of commercially pure titanium," *Materials Letters*, vol. 26, no. 1-2, pp. 35–39, 1996.

[119] C. Ouchi, H. Iizumi, and S. Mitao, "Effects of ultra-high purification and addition of interstitial elements on properties of pure titanium and titanium alloy," *Materials Science and Engineering A*, vol. 37, no. 1, pp. 186–195, 1998.

[120] J. M. Oh, B. G. Lee, S. W. Cho, S. W. Lee, G. S. Choi, and J. W. Lim, "Oxygen effects on the mechanical properties and lattice strain of Ti and Ti-6Al-4V," *Metals and Materials International*, vol. 17, no. 5, pp. 733–736, 2011.

[121] W. R. Tyson, "Strengthening of hcp zr, ti and hf by interstitial solutes - a review," *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 6, no. 4, pp. 301–332, 1967.

[122] M. Šob, J. Kratochvíl, and F. Kroupa, "Theory of strengthening of alpha titanium by interstitial solutes," *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 25, no. 8, pp. 872–890, 1975.

[123] S. Naka, A. Lasalmonie, P. Costa, and L. P. Kubin, "The low-temperature plastic deformation of α-titanium and the core structure of a-type screw dislocations," 1988.

[124] Q. Yu, L. Qi, T. Tsuru, R. Traylor, D. Rugg, J. W. Morris, M. Asta, D. C. Chrzan, and A. M. Minor, "Origin of dramatic oxygen solute strengthening effect in titanium," *Science*, vol. 347, no. 6222, pp. 635–639, 2015.

[125] W. R. Tyson, "Solution Hardening By Interstitials in Close-Packed Metals.," in *Physics of Solid Solution Strengthening* (E. Collings and H. Gegel, eds.), pp. 47–77, New York : Springer US, 1975.

[126] N. Chaari, D. Rodney, and E. Clouet, "Oxygen-dislocation interaction in titanium from first principles," *Scripta Materialia*, vol. 162, pp. 200–203, 2019.

[127] L. Kubin, *Dislocations, mesoscale simulations and plastic flow*. Oxford University Press, oxford mat ed., 2013.

[128] S. Naka, *Étude des mécanismes de déformation plastique à basse température de monocristaux de phase alpha*. PhD thesis, 1983.

[129] ASM Handbook Committee, *Metals Handbook, Vol.2 - Properties and Selection : Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*. ASM International, 1990.

[130] J. M. Holt, H. Mindlin, and C. Y. Ho, *Structural Alloys Handbook*. 1996.

[131] G. Lewis and K. Daigle, "Electrochemical behavior of Ti-6Al-4V alloy in static biosimulating solutions.," *Journal of applied biomaterials : an official journal of the Society for Biomaterials*, vol. 4, no. 1, pp. 47–54, 1993.

[132] M. H. Abdulmageed and S. I. Ibrahim, "Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy in Different Media," *Al-Khwarizmi Engineering Journal*, vol. 6, no. 3, pp. 77–84, 2010.

[133] M. Ungethüm and W. Winkler-Gniewek, "Toxikologie der Metalle und Biokompatibilität metallischer Implantatwerkstoffe," *Zeitschrift für Orthopädie und ihre Grenzgebiete*, vol. 122, no. 01, pp. 99–105, 2008.

[134] S. Steinemann, "Metallurgie der Knochen- und Gelenkimplantate," *Langenbeck's Archiv für Chirurgie*, vol. 349, pp. 307 – 310, 1979.

[135] A. Institut Straumann, "ROXOLID ™ - The new "DNA" of implant materials," tech. rep., 2009.

[136] Y. Okazaki and E. Gotoh, "Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro," *Biomaterials*, vol. 26, no. 1, pp. 11–21, 2005.

[137] B. Predel, "Ti-Zr (Titanium-Zirconium)," in *Phase Equilibria, Crystallographic and Thermodynamic Data of Binary Alloys : Pu-Re ... Zn-Zr*, ch. Group IV P, pp. 1–7, Springers-Verla Berlin Heidelberg, springers ed., 1998.

[138] T. Akimoto, T. Ueno, Y. Tsutsumi, H. Doi, T. Hanawa, and N. Wakabayashi, "The corrosion resistance of Ti-Zr binary alloy with compositional change.," in *10th World Biomaterials Congress*, 2016.

[139] D. R. N. Correa, F. B. Vicente, T. A. G. Donato, V. E. Arana-Chavez, M. A. R. Buzalaf, and C. R. Grandini, "The effect of the solute on the structure, selected mechanical properties, and biocompatibility of Ti-Zr system alloys for dental applications," *Materials Science and Engineering C*, vol. 34, no. 1, pp. 354–359, 2014.

[140] Y. Matayashi and T. Homma, "Effect of Zr addition on recrystallization behavior in rolled Ti-Zr alloys," in *TMS Annual Meeting*, pp. 981–988, 2015.

[141] A. Ogawa, S. Kosaka, and C. Ouchi, "Effect of alloying and impurity elements on the beta-transus temperature of CP Titanium and alloys," in *Proceedings of the 113rd ISIJ Conference*, p. 316, 1987.

[142] A. K. Singh and R. A. Schwarzer, "Evolution of texture during thermomechanical processing of titanium and its alloys," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 61, no. 5, pp. 371–387, 2008.

[143] A. Kuroda, N. K., and Y. Imamura, "New developed Ti-10Zr Alloy for Consumer Goods Application," *The Sumitomo Search*, no. 60, pp. 34–38, 1998.

[144] C. R. Hutchinson and Y. Brechet, "Solute Drag," in *Thermodynamics, Microstructures and Plasticity* (A. Finel, D. Mazière, and M. Veron, eds.), no. January, pp. 155–166, Springer Netherlands, 2003.

[145] E. Hall, "The Deformation and Ageing of Mild Steel," *Proceedings of the Physical Society. Section B*, vol. 64, no. 9, 1951.

[146] N. J. Petch, "The Cleavage Strength of Polycrystals," *The Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 173, no. 5, pp. 25–28, 1953.

[147] T. Ungár, "Microstructural parameters from X-ray diffraction peak broadening," *Scripta Materialia*, vol. 51, pp. 777–781, 2004.

[148] M. A. Krivoglaz, *Theory of X-Ray and Thermal Neutron Scattering by Real Crystals*. Springer US, 1 ed., 1969.

[149] P. Scherrer, "Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgestrahlen," *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, no. 26, pp. 98–100, 1918.

[150] D. J. H. Cockayne, "The principles and practice of the weak-beam method of electron microscopy," *Journal of Microscopy*, vol. 98, no. 8, pp. 116 – 134, 1973.

[151] F. Häussermann, K. H. Katerbau, M. Rühle, and M. Wilkens, "Calculations and observations of weak-beam contrast of small lattice defects," *Journal of Microscopy*, vol. 98, p. 135, 1973.

[152] S. Banerjee and P. Mukhopadhyay, "Oxygen ordering in alpha-alloys," in *Phase Transformations_ Examples from Titanium and Zirconium Alloys-vol.12* (E. Science, ed.), pp. 764–769, 2007.

[153] G. Hägg, "Eigenschaften der Phasen von Übergangselementen in binären Systemen mit Bor , Kohlenstoff und Stickstoff .," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 6, no. B, pp. 221–232, 1930.

[154] G. Hägg, "Gesetzmassigkeiten im Kristallbau bei Hydriden. Boriden. Carbiden und Nitriden der Obergangselemente," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 12, no. B, pp. 33–56, 1931.

[155] H. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*. Springer US, 1967.

[156] I. I. Kornilov, V. V. Vavilova, L. E. Fykin, R. P. Ozerov, S. P. Solowiev, and V. P. Smirnov, "Neutron diffraction investigation of ordered structures in the titanium-oxygen system," *Metallurgical Transactions*, vol. 1, no. 9, pp. 2569–2571, 1970.

[157] E. Conforto, I. Guillot, and X. Feaugas, "Solute hydrogen and hydride phase implications on the plasticity of zirconium and titanium alloys : A review and some recent advances," *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 375, no. 2098, 2017.

[158] Y. Chang, A. J. Breen, Z. Tarzimoghadam, P. Kürnsteiner, H. Gardner, A. Ackerman, A. Radecka, P. A. Bagot, W. Lu, T. Li, E. A. Jägle, M. Herbig, L. T. Stephenson, M. P. Moody, D. Rugg, D. Dye, D. Ponge, D. Raabe, and B. Gault, "Characterizing solute hydrogen and hydrides in pure and alloyed titanium at the atomic scale," *Acta Materialia*, vol. 150, pp. 273–280, 2018.

[159] Y. Chang, W. Lu, J. Guénolé, L. T. Stephenson, A. Szczpaniak, P. Kontis, A. K. Ackerman, F. F. Dear, I. Mouton, X. Zhong, S. Zhang, D. Dye, C. H. Liebscher, D. Ponge, S. Korte-Kerzel, D. Raabe, and B. Gault, "Ti and its alloys as examples of cryogenic focused ion beam milling of environmentally-sensitive materials," *Nature Communications*, vol. 10, no. 1, pp. 1–10, 2019.

[160] Y. Chang, S. Zhang, C. H. Liebscher, D. Dye, D. Ponge, C. Scheu, G. Dehm, D. Raabe, B. Gault, and W. Lu, "Could face-centered cubic titanium in cold-rolled commercially-pure titanium only be a Ti-hydride ?," *Scripta Materialia*, vol. 178, pp. 39–43, 2020.

[161] R. O. Ritchie, "The conflicts between strength and toughness," *Nature Materials*, vol. 10, no. 11, pp. 817–822, 2011.

[162] Y. Wei, Y. Li, L. Zhu, Y. Liu, X. Lei, G. Wang, Y. Wu, Z. Mi, J. Liu, H. Wang, and H. Gao, "Evading the strength-ductility trade-off dilemma in steel through gradient hierarchical nanotwins," *Nature Communications*, vol. 5, 2014.

[163] I. Miyazaki, T. Furuta, K. Oh-ishi, T. Nakagaki, S. Kuramoto, A. Shibata, and N. Tsuji, "Overcoming the strength–ductility trade-off via the formation of a thermally stable and plastically unstable austenitic phase in cold-worked steel," *Materials Science and Engineering A*, vol. 721, no. December 2017, pp. 74–80, 2018.

[164] L. M. Kang and C. Yang, "A Review on High-Strength Titanium Alloys : Microstructure, Strengthening, and Properties," *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, no. 8, pp. 1–27, 2019.

[165] K. Kondoh, M. Fukuo, S. Kariya, K. Shitara, S. Li, A. Alhazaa, and J. Umeda, "Quantitative strengthening evaluation of powder metallurgy Ti–Zr binary alloys with high strength and ductility," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 852, p. 156954, 2021.

[166] A. Kuroda and Y. Imamura, "Effect of Zr addition on mechanical properties and microstructure of Ti-Zr alloy.," *SCIENCE AND TECHNOLOGY*, vol. 2, no. 5, pp. 1182–1186, 1999.

[167] N. Chaari, D. Rodney, and E. Clouet, "Oxygen - Dislocation interaction in zirconium from first principles," *Acta Materialia*, vol. 132, pp. 416–424, 2017.

[168] F. Pettinari-Sturmel, B. Kedjar, J. Douin, C. Gatel, D. Delagnes, and A. Coujou, "TEM study of structural hardening in a new martensitic steel for aeronautic application," *Materials Science and Engineering A*, vol. 576, no. 8, pp. 290–297, 2013.

[169] H. Liu, M. Niinomi, M. Nakai, S. Obara, and H. Fujii, "Improved fatigue properties with maintaining low Young's modulus achieved in biomedical beta-type titanium alloy by oxygen addition," *Materials Science & Engineering A*, 2017.

[170] F. Delmas, M. Vivas, P. Lours, M.-j. Casanove, A. Couret, F. Delmas, M. Vivas, P. Lours, M.-j. Casanove, and A. Couret, "Straining mechanisms in aluminium alloy 6056. In-situ investigation by transmission electron microscopy," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 340, no. 1-2, pp. 286–291, 2003.

[171] N. S. Stoloff and R. G. Davies, "The mechanical properties of ordered alloys," *Progress in Materials Science*, vol. 13, no. C, pp. 1–84, 1968.

[172] F. Pettinari, J. Douin, G. Saada, P. Caron, A. Coujou, and N. Clément, "Stacking fault energy in short-range ordered γ-phases of Ni-based superalloys," *Materials Science and Engineering A*, vol. 325, no. 1-2, pp. 511–519, 2002.

[173] S. Delannoy and F. Prima, "Ternary Ti-Zr-O Alloys, methods for producing same and associated utilizations thereof," 2017.

[174] J. N. Pratt, W. J. Bratina, and B. Chalmers, "Internal friction in titanium and titanium-oxygen alloys," *Acta Metallurgica*, vol. 2, no. 3, pp. 203–208, 1954.

[175] D. Gupta and S. Weinig, "Intexactions between interstitlal and substitutional solutes in an h.c.p. lattice," *Acta Metallurgica*, vol. 10, no. 4, pp. 292–298, 1962.

[176] W. J. Bratina, "Contribution to the relaxation maximum due to oxygen in alpha-titanium," *Acta Metallurgica*, vol. 10, no. 4, pp. 332–335, 1962.

[177] K. M. Browne, "Mechanical relaxation and diffusion of interstitial atoms in H.C.P. metals," *Acta Metallurgica*, vol. 20, no. 4, pp. 507–514, 1972.

[178] A. Clauss, F. Ashrafi, and B. Heulin, "Internal friction at low frequency in titane- oxygen solid solutions," *Compte-Rendu de l'académie des Sciences de Paris*, vol. 278, no. Mars, pp. 909–912, 1974.

[179] Y. A. Bertin, J. L. Gacougnolle, S. Sarrazin, and J. de Fouquet, "Pic de frottement intérieur dû à l'oxygène dans le titane de haute pureté et dans le

titane à 0.02% fer," *Il Nuovo Cimento B Series 11*, vol. 33, no. 1, pp. 302–307, 1976.

[180] N. S. Gunda, B. Puchala, and A. Van Der Ven, "Resolving phase stability in the Ti-O binary with first-principles statistical mechanics methods," *Physical Review Materials*, vol. 2, p. 33604, 2018.

[181] K. Okazaki, K. Morinaka, and H. Conrad, "Grain Growth Kinetics in Ti-O Alloys," *Trans Jap Inst Met*, vol. 14, no. 3, pp. 202–207, 1973.

[182] Z. N. Yang, F. C. Zhang, Y. Y. Xiao, and Z. G. Yan, "Dynamic recovery : The explanation for strain-softening behaviour in Zr-2.3Nb alloy," *Scripta Materialia*, vol. 67, no. 12, pp. 959–962, 2012.

[183] R. M. Allen and J. B. VanDer Sande, "A high resolution transmission electron microscope study of early stage precipitation on dislocation lines in Al-Zn-Mg," *Metallurgical Transactions A*, vol. 9, no. 9, pp. 1251–1258, 1978.

[184] B. Sun, S. Li, H. Imai, T. Mimoto, J. Umeda, and K. Kondoh, "Fabrication of high-strength Ti materials by in-process solid solution strengthening of oxygen via P/M methods," *Materials Science and Engineering A*, vol. 563, pp. 95–100, 2013.

[185] C. Brozek, *Conception et développement de nouveaux alliages de titane à haute ductilité et fort écrouissage.* PhD thesis, 2017.

[186] L. Lutterotti, "Total pattern fitting for the combined size-strain-stress texture determination in thin film diffraction," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B*, vol. 268, pp. 334–340, 2010.

[187] N. C. Popa, "The (hkl) dependence of diffraction-line broadening caused by strain and size for all laue groups in Rietveld refinement," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 31, pp. 176–180, 1998.

[188] C. Dessolin, *Etude multi-expérimentale des évolutions métallurgiquesen température et de leur incidence sur les propriétésmécaniques usuelles d'un acier inoxydable martensitique"APX4".* PhD thesis, 2010.

[189] P. M. Kelly, A. Jostsons, R. G. Blake, and J. G. Napier, "The determination of foil thickness by scanning transmission electron microscopy," *Physica Status Solidi (a)*, vol. 31, no. 2, pp. 771–780, 1975.

[190] B. Beckhoff, B. Kanngießer, N. Langhoff, R. Wedell, and H. Wolff, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis.* Springer, 2006.

[191] S. Passerini, "Optical and Chemical Properties of Molten Salt Mixtures for Use in High Temperature Power Systems," Tech. Rep. 2005, 2010.

RÉSUMÉ

Cette étude rapporte les résultats de travaux réalisés dans le cadre d'une thèse en collaboration avec l'entreprise Biotech Dental sur le développement de nouveaux alliages de titane à destination de l'implantologie dentaire. L'un des matériaux les plus commercialisés dans ce domaine, le Ti-6Al-4V ou TA6V, est de plus en plus critiqué du fait de sa composition, suspectée d'être nocive à long terme (présence d'Al et de V) pour les patients implantés. Pour le substituer, une nouvelle famille d'alliages reposant sur le système ternaire Ti-xZr-yO entièrement biocompatible, est développée. En apparence monophasés, ces matériaux se révèlent plus complexes à l'échelle atomique et présentent des nano-précipités ordonnés riches en oxygène de structure cristalline de type Ti6O. Bien que l'existence de ce type de phase ait été prédite par calcul ab-initio et que sa signature ait déjà étudiée par plusieurs méthodes d'analyse, elle a pu être imagée en microscopie électronique à transmission, pour la première fois, au cours de ces travaux. Ces observations combinées à une étude au synchrotron révèlent un effet stabilisateur du zirconium sur la phase Ti6O. L'augmentation de la teneur en oxygène, en revanche, semble induire une multiplication des précipités. Par ailleurs, la contribution de ces derniers au durcissement des alliages TiZrO se montre notable, notamment en raison de sa forte interaction avec les dislocations mobiles lors d'une sollicitation mécanique. Les propriétés mécaniques qui en résultent ont la particularité d'atteindre un compromis résistance/ductilité encore jamais vu dans des alliages de titane. En raison de leur composition plus saine et leurs propriétés mécaniques supérieures, plusieurs nuances peuvent être considérés comme de sérieux candidats au remplacement au TA6V. Ces résultats ont conduit d'une part au dépôt d'un brevet protégeant le domaine de compositions de cette famille d'alliages et d'autre part à l'industrialisation à grande échelle de l'une des nuances, dans une optique de développement rapide de nouveaux implants ostéo-intégrés, à court terme.

MOTS CLÉS

Titane,Biocompatibilité,Implants dentaires,Propriétés mécaniques

ABSTRACT

This study deals with the development of new titanium alloys for dental implant applications and has been carried out in collaboration with the company Biotech Dental. The Ti-6Al-4V or Ti64, one of the top-selling material in this field, is more and more criticized due to its chemical composition, suspected of having harmful impacts on the patients (on account of Al and V). In order to find a substitute to this material, a new Ti-xZr-yO family, entirely biocompatible, is developed. Having seemingly a single-phase microstructure, these materials prove to be more complex at the atomic scale and present oxygen-rich nano-precipitates with a Ti6O-type crystal structure. The existence of this phase had been predicted by ab-initio calculations and some physical evidences had been detected but this work is the first one to expose some images of it, taken by transmission electron microscope. These observations combined to a synchrotron XRD study reveal a stabilising effect of the zirconium on the Ti6O phase. The increase in oxygen content seem, however, to induce a multiplication of the precipitates. Furthermore, the contribution of the latter to the TiZrO alloys hardening is found to be significant, mostly because of their strong interaction with the moving dislocations under a mechanical stress. The resulting mechanical properties overcome the strength/ductility trade-off, generally observed in most materials. Moreover, several grades of TiZrO alloys are considered as serious candidates to the replacement of Ti64 due to their healthier components and their superior mechanical properties. These results have led to a patent deposit to protect the composition range of the alloy family on the one hand and to a higher scale industrialisation of one alloy on the other, thus targeting a short-term new osseo-integrated implants launching.

KEYWORDS

Titanium, Biocompatibility, Dental implants, Mechanical properties