

Procédé de nitruration d'un alliage de titane superélastique pour des applications biomédicales

Nitriding process of a superelastic titanium alloy for biomedical applications

Yvan Bedouin, Doina-Margareta Gordin et Thierry Gloriant

Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR 6226 CNRS INSA de Rennes, 20 avenue des Buttes de Coesmes, CS 70839, 35708 Rennes Cedex, France

Abstract. Within the framework of this work, we developed a nitriding process on biocompatible Ti-Nb based beta-type alloy which presents superelastic property. This alloy underwent a nitriding treatment, which was followed by a recrystallization in the beta phase domain before quenching in water. With this protocol, the alloy is thus hardened by the presence of the nitride on the surface while its superelastic characteristic is maintained. This whole of mechanical properties can be very interesting for various biomedical applications.

Résumé. Dans le cadre de ce travail, nous avons mis au point un protocole de nitruration appliqué à un alliage Ti-Nb de type beta, biocompatible et qui présente des propriétés de superélasticité. Cet alliage a ainsi subi un traitement de nitruration en phase gazeuse suivi d'un traitement de recrystallisation en phase beta et d'une trempe dans l'eau. Avec ce protocole, l'alliage est nitruré en surface et sa caractéristique superélastique est maintenue. Cet ensemble de propriétés mécaniques peut s'avérer très intéressante pour différentes applications biomédicales.

INTRODUCTION

Il est bien connu que les alliages de titane biocompatibles peuvent être utilisés dans l'industrie biomédicale pour la fabrication des implants, prothèses, biosensors, instruments chirurgicaux etc. Ces alliages possèdent, en effet, des propriétés physiques, chimiques et mécaniques qui les rendent indispensables pour les applications biomédicales : module d'élasticité réduit, faible densité, très bonne résistance à la corrosion en milieu physiologique, propriétés de mémoire de forme ou de superélasticité pour certaines compositions [1]. L'alliage de titane le plus utilisé dans l'orthopédie, la chirurgie maxillo-faciale ou l'implantologie est l'alliage Ti-6Al-4V qui a été conçu initialement pour l'industrie aéronautique. Des études concernant la biocompatibilité de cet alliage ont cependant montré que la présence de l'Al et du V dans sa composition chimique peut avoir des effets négatifs sur la santé des patients [2]. Pour résoudre ce problème, des alliages de titane biocompatibles, sans Al ni V, de type Ti-Nb, Ti-Ta-Nb, Ti-Mo-Nb etc. ont été développés. Avec ces alliages biocompatibles, des modules d'élasticité très faibles (environ 50–40 GPa), proches de celui de l'os humain (entre 20 et 30 GPa) peuvent être obtenus. De plus, avec certaines compositions, des propriétés de superélasticité ou de mémoire de forme peuvent être conférées. Cependant, l'utilisation de ces alliages est limitée lorsqu'ils sont exposés aux frottements. Cette limitation est provoquée par la dureté superficielle relativement faible des alliages de titane.

La nitruration des alliages de titane représente une technique attractive pour augmenter la dureté superficielle, la résistance en frottement et la corrosion en milieu physiologique [3]. En effet, les couches de nitrure

représentent une barrière contre le relargage des ions métalliques dans les tissus et les fluides physiologiques. De plus, les implants, les prothèses et les instruments chirurgicaux nitrurés en surface résistent mieux aux opérations de stérilisation et sont moins sensibles à l'activité bactérienne telle que le staphylocoque doré par exemple.

Dans ce travail, un protocole de nitruration en phase gazeuse a été appliqué sur l'alliage superélastique de composition Ti-27Nb. L'avantage de la nitruration en phase gazeuse est qu'elle permet une nitruration uniforme des pièces ayant des formes géométriques compliquées ce qui est souvent le cas pour les dispositifs biomédicaux.

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

L'alliage Ti-27Nb (%atomique) a été synthétisé par fusion sous atmosphère d'argon à l'aide d'un four à induction qui permet une fusion en semi-lévitiation magnétique. Après fusion, les lingots ont subi un recuit d'homogénéisation de 20h à 950 °C. Les lingots ont ensuite été laminés à froid jusqu'à obtenir une tôle réduite à 90 % (de l'épaisseur initiale). Dans cette tôle, nous avons découpé des éprouvettes de traction normalisées et des échantillons pour la nitruration.

Les échantillons nécessaires pour la caractérisation ainsi que ceux utilisés pour la nitruration ont été ensuite poli « miroir » avec divers papiers abrasives de SiC.

Le traitement thermo-chimique de nitruration a eu lieu sous 1 atmosphère d'azote à une température de 950 °C, pendant 6h. Après la nitruration, les échantillons ont été recrystallisés en phase beta sous vide pendant 30 minutes à une température de 850 °C et finalement trempés à l'eau.

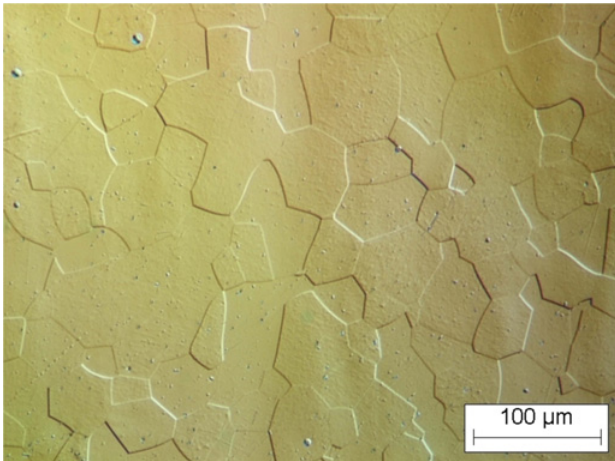


Figure 1. Micrographie optique de l'alliage Ti-27Nb après traitement.

Différentes techniques ont été employées pour la caractérisation de l'alliage étudié et de la couche superficielle formée par nitruration en phase gazeuse. Afin de caractériser la microstructure, nous avons utilisé la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la diffraction des rayons X. Les propriétés mécaniques ont été caractérisées par des essais de micro et de nano-dureté et par des essais de traction. La topographie des surfaces nitrurées a été observée par microscopie à force atomique (AFM).

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Après traitement, la microstructure à cœur de l'alliage Ti-27Nb est composée de grains β équiaxes de quelques dizaines de μm (Fig. 1). Les mesures de dureté effectuées indiquent une valeur de 280 ± 10 HV pour cet alliage Ti-27Nb.

Les essais de traction qui ont été réalisés (voir l'exemple de la Fig. 2) ont montré que l'alliage recristallisé/trempe possède un module d'élasticité d'environ 50 GPa. La courbe contrainte/déformation de la figure 2 est caractéristique d'un alliage superélastique par la présence du plateau en contrainte visible dans la partie élastique et qui est la conséquence de la transformation martensitique sous contrainte se produisant dans ce type d'alliage.

Le traitement thermochimique de nitruration en phase gazeuse apporte des modifications importantes en surface (voir la micrographie optique de la Fig. 3). Après le traitement, on peut distinguer en surface une couche continue de TiN d'une épaisseur d'environ $1 \mu\text{m}$ suivi d'une région riche en azote qui a favorisée l'apparition de la phase α aciculaire depuis la surface vers l'intérieur des grains équiaxes β sur à peu près $40 \mu\text{m}$.

Les tests de dureté qui ont été effectués en nanoindentation indiquent des valeurs maximales autour de 2000 ± 10 HV pour la couche superficielle de TiN

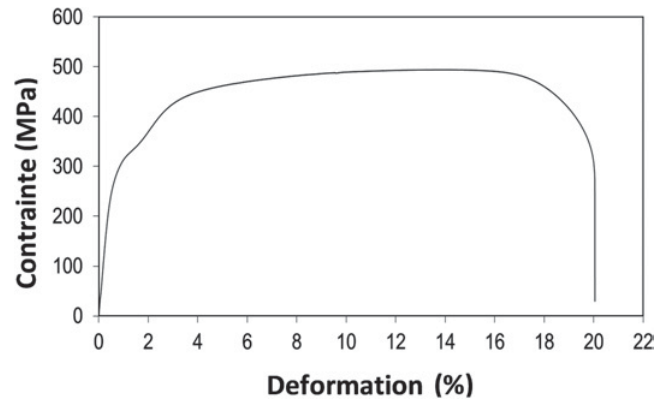


Figure 2. Courbe de traction de l'alliage Ti-27Nb.

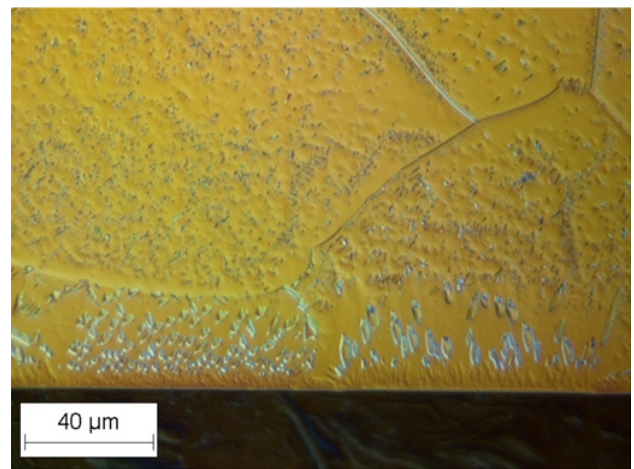


Figure 3. Micrographie optique en coupe transverse (proche de la surface) de l'alliage Ti-27Nb nitruré.

et des valeurs décroissantes en profondeur pour la zone constituée de phase α enrichie en azote (entre 800 et 400 HV).

En conséquence, le traitement thermochimique employé (nitruration/mis en solution/trempe) a permis d'obtenir un durcissement superficiel important sur l'alliage Ti-27Nb tout en conservant ses propriétés de superélasticité à cœur. Cet ensemble de propriétés est susceptible d'offrir de nouvelles perspectives pour les applications biomédicales.

Références

- [1] M. Niinomi, Sci. Technol. Adv Mater, 4(2003) 445–454.
- [2] Y. Okazaki, E. Nishimura, Mater Trans, 41(2000) 1247–1255.
- [3] A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long, Surf Coat Technol 200(2005), 20192–2207.