

Elaboration et caractérisation d'alliages de type Ti-Nb-X (X = O, N) pour des applications biomédicales

Synthesis and characterisation of Ti-Nb-X (X = O, N) alloys for biomedical application

A. Ramarolahy^{1a}, P. Castany¹, P. Laheurte², F. Prima³, C. Curfs³ et T. Gloriant¹

¹INSA Rennes, UMR CNRS 6226 Chimie-Métallurgie, 20 avenue des Buttes de Coësmes, 35708 Rennes, France

² Université de Metz, UNR CNRS 7239 LEM3, Ile du Saulcy, 57012 Metz Cedex, France

³ ENSCP Paris, UMR CNRS 7045 Laboratoire de Physico-Chimie des Surface, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 5, France

^dEuropean Synchrotron Radiation Facility (ESRF), BP. 220, 38043 Grenoble, France

Abstract. Ti-Nb based alloys are well known to their good mechanical properties, shape memory effect, superelasticity, as well as good biocompatibility. Our study is focused on the improvement of their mechanical properties by adding alloying element such as oxygen or nitrogen. Superelasticity was drastically improved by addition of a few amount (0.5 at %) of oxygen or nitrogen. Martensitic transformation between the β parent phase (austenite) and α'' product phase (martensite), responsible for the superelastic property, has been extensively studied by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and in-situ tensile test under X-ray synchrotron diffraction.

Résumé. Dans cette étude, trois alliages de titane β -métastables de composition Ti-27Nb, Ti-24Nb-0.5N et Ti-24Nb-0.5O ont été élaborés par fusion. Ces trois alliages présentent des propriétés superélastiques lors des essais de traction. Des essais de traction in-situ sous rayonnement synchrotron nous ont permis de montrer que cette superélasticité est due à une transformation martensitique réversible $\beta \rightarrow \alpha''$ bien connue pour deux alliages alors que celui contenant de l'oxygène présente un comportement moins conventionnel. Les températures caractéristiques (M_S , M_F) de la transformation martensitique β (austénite) vers α'' (martensite) et celles (A_S , A_F) de la transformation inverse α'' vers β ont aussi été déterminées par des essais mécaniques dynamiques. Ces températures caractéristiques augmentent linéairement avec la contrainte externe et cette augmentation suit la relation de Clausius Clapeyron.

INTRODUCTION

Les alliages de titane sont très utilisés comme biomatériaux grâce à leur excellente résistance à la corrosion et leur bon rapport densité/propriétés mécaniques. Selon leur composition, ils peuvent de plus présenter des propriétés spécifiques comme la superélasticité et l'effet mémoire de forme qui sont nécessaires pour la fabrication des certains dispositifs fonctionnels (stents, fils orthodontiques, agrafes d'ostéosynthèses).

De nos jours, les alliages Ti-Ni sont les plus utilisés pour fabriquer de tels dispositifs. Cependant, la forte teneur en Ni (≈ 50 % atomique), élément considéré comme allergène et potentiellement cytotoxique, remet en question leur utilisation à long terme [1]. Pour trouver des alternatives aux alliages Ti-Ni, plusieurs études ont été menées afin de proposer d'autres alliages composés entièrement d'éléments biocompatibles. Les alliages de titane β -métastables (alliés d'éléments β -tagènes tels que le Ta, Nb, Mo...) font partie des plus prometteurs parmi les différents candidats.

Dans cette étude, nous avons élaboré et caractérisé des alliages de titane à base de Ti-Nb dans le but d'obtenir des

propriétés superélastiques et l'effet mémoire de forme. Ces propriétés spécifiques dépendant de la composition et des traitements thermomécaniques appliqués [2], un troisième élément d'alliage, choisi parmi l'oxygène et l'azote, a donc été ajouté dans l'alliage binaire de base Ti-24Nb pour améliorer ces propriétés spécifiques.

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Trois alliages de composition Ti-27Nb, Ti-24Nb-0.5N et Ti-24Nb-0.5O sont élaborés par fusion en semi-lévitiation magnétique sous atmosphère contrôlée. L'alliage binaire Ti-27Nb, connu dans la littérature [2], servira de référence dans cette étude. L'analyse en diffraction des rayons X est réalisée sur un diffractomètre Philips PW3710 équipé d'un goniomètre permettant d'analyser la texture cristalline. Les essais de traction sont réalisés sur une machine de type INSTRON 3369. Les essais mécaniques dynamiques sont réalisés sur une machine de DMA (*Dynamic Mechanical Analysis*) de marque Metravib, avec une charge maximale de 50N et une enceinte thermique permettant de couvrir une gamme de température de -150 à 500 °C. Les essais de traction in-situ sous rayonnement synchrotron ont été réalisés à l'ESRF de Grenoble sur la ligne ID31.

^a Adresse actuelle : Institut FEMTO-ST, 32 avenue de l'observatoire, 25044 Besançon, France

Tableau 1. Caractéristiques mécaniques des alliages étudiés et de l'alliage Ti-Ni pour comparaison.

Alliages	σ_{el} (MPa)	σ_{max} (MPa)	E (GPa)	ε_{rec} (%)	
Ti-27Nb	355	430	50	1,8	
Ti-24Nb-0.5N	665	665	43	2	
Ti-24Nb-0.5O	665	810	54	2,2	
Ti-Ni	Austénite	195–690	895	80	8,5
	Martensite	70–140	895	30–40	

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les analyses microstructurales (DRX, métallographie) montrent que les microstructures des trois alliages sont entièrement constituées de phase β -métastable, de structure cristallographique cubique centrée (bcc). Cette phase est dite métastable car la phase β (bcc), phase stable à haute température du titane, est dans ce cas obtenue à température ambiante par trempe à partir du domaine β à haute température.

Les courbes contrainte/déformation de chaque alliage montrent l'apparition d'un plateau en contrainte lors des essais de traction. Ce plateau est typique de la transformation martensitique sous contrainte observée dans la plupart des alliages superélastiques. De plus, des essais de traction cyclique charge/décharge montrent que la déformation est réversible au niveau de ce plateau. Par exemple, pour 3 % de déformation totale imposée, la déformation recouvrable (ε_{rec}) est de 1,8 %, 2 % et 2,2 % pour les alliages Ti-27Nb, Ti-24Nb-0.5N et Ti-24Nb-0.5O respectivement. L'ajout d'oxygène et d'azote améliore donc la superélasticité dans le cas des alliages de titane β -métastables. De plus, la limite d'élasticité (σ_{el}) et la contrainte maximale à la traction (σ_{max}) des compositions alliées à l'oxygène et l'azote sont deux fois supérieures à celles de l'alliage binaire Ti-27Nb (tableau 1). En outre, cet effet durcissant de l'oxygène et d'azote n'affecte pas la ductilité de ces alliages.

Les températures caractéristiques de la transformation martensitique (M_S , M_F , A_S et A_F), mesurées lors des essais mécaniques dynamiques, augmentent avec la contrainte appliquée. Cette augmentation se fait de manière linéaire (3 MPa/°C) et suit la relation de Clausius Clapeyron.

Des essais de traction cyclique in-situ sous rayonnement X synchrotron ont été réalisés à l'ESRF de Grenoble. Leur objectif est de caractériser quantitativement la transformation martensitique β vers α'' sous contrainte. Des diffractogrammes ont été réalisés à chaque cycle lors de la charge et à la fin de chaque décharge. L'analyse de l'évolution des diffractogrammes des alliages Ti-27Nb et Ti-24Nb-0.5N montre que la martensite induite sous contrainte se forme dès le début de la déformation (à 0,5 % de déformation). Ce début de la transformation

martensitique coïncide avec le début du plateau sur la courbe de traction. La comparaison des diffractogrammes entre la charge et la décharge montre également que cette transformation est totalement réversible jusqu'à 2 % de déformation et qu'elle est à l'origine de la superélasticité de ces deux alliages.

En revanche, la transformation martensitique induite sous contrainte ne débute qu'à partir de 1,5 % de déformation pour l'alliage Ti-24Nb-0.5O. Avant cela, la déformation n'est accommodée que par la déformation élastique de la phase β . Cette transformation martensitique sous contrainte est certes réversible mais n'est pas à l'origine de la déformation recouvrable importante de cet alliage. Celle-ci est due à la combinaison d'une limite d'élasticité élevée (650 MPa) et d'un bas module d'élasticité (54 GPa) qui permet à la phase β de se déformer élastiquement jusqu'à 2 % de déformation.

CONCLUSION

Nous avons élaboré des alliages de titane β -métastables possédant des propriétés superélastiques. Parmi les trois compositions présentées dans cet article, les deux compositions Ti-24Nb-0.5N et Ti-24Nb-0.5O sont inédites et l'influence de l'oxygène et l'azote sur les propriétés mécaniques des alliages binaires Ti-Nb est encore mal connue. La microstructure à l'état recristallisé/trempe de ces alliages est composée entièrement de phase β . Les essais mécaniques ont montré que ces trois alliages présentent une superélasticité importante. D'après les essais de traction in-situ sous rayonnement synchrotron, cette superélasticité est due à la transformation martensitique sous contrainte $\beta \rightarrow \alpha''$ pour les alliages Ti-27Nb et Ti-24Nb-0.5N. Par contre la grande déformation recouvrable de l'alliage Ti-24Nb-0.5O est due principalement à la déformation élastique de la phase β , la transformation martensitique ne débutant qu'à partir de 1,5 % de déformation. Les températures caractéristiques de cette transformation martensitique ont été déterminées par des analyses mécaniques dynamiques (DMA). Elles augmentent toutes avec la contrainte appliquée.

Références

- [1] D. J. Wever, A. G. Veldhuizen, M. M. Sanders, J. M. Schakenraad et J. R. van Horn, *Cytotoxic, allergic and genotoxic activity of a nickel-titanium alloy*, *Biomaterials* 18, 1997, p.1115.
- [2] S. Miyazaki, H. Y. Kim et H. Hosoda, *Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys*, *Materials Science and Engineering A* 438–440, 2006, p.18.