



# Conception et élaboration d'alliages de titane superélastiques et mémoire de forme pour applications biomédicales

P. CASTANY, M. CORNEN, D. GORDIN, I. THIBON, T. GLORANT

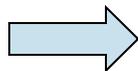
S. GEFFROY, D. LAILLE

E. BERTRAND, M. BESSE, C. FIZANNE, A. RAMAROLAHY, Y. YANG

INSA de Rennes  
UMR CNRS 6226 Sciences Chimiques de Rennes  
Equipe Chimie-Métallurgie



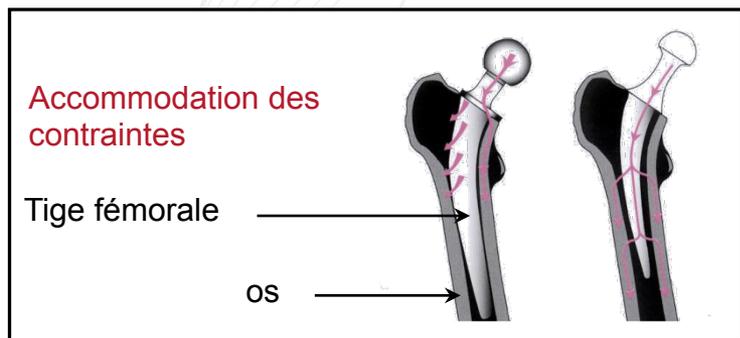
## Domaine biomédical



Mauvaise biocompatibilité des alliages actuellement utilisés

Exemples : Ti-6Al-4V (TA6V)  
alliages Co-Cr

Al : problèmes d'ordre neurologique (Alzheimer)  
V, Co, Cr : cytotoxiques



$$E_{os} = 20-30 \text{ GPa}$$

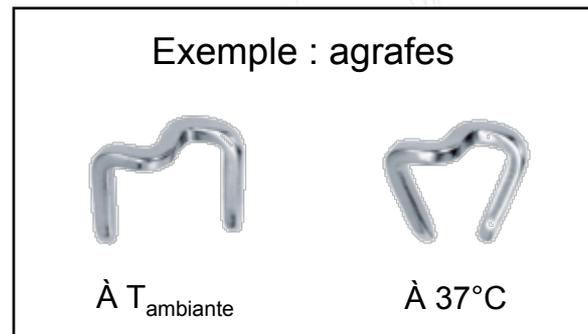
$$E_{TA6V} = 114 \text{ GPa}$$

Module d'élasticité trop élevé

Ni-Ti (Nitinol)

Ni : élément allergène  
Mauvaise usinabilité

Propriétés superélastiques ou à mémoire de forme  
(stent, arc orthodontiques...)



**PROPOSER UNE ALTERNATIVE A CES ALLIAGES**

Elaboration d'alliages à base de titane pour des applications biomédicales

## Alliages de titane $\beta$ métastables

Phase  $\beta$  haute température retenue à température ambiante (structure cubique centrée)

- **Un module d'élasticité plus faible**

Plus proche de celui de l'os, meilleure compatibilité mécanique

- **Respect de la biocompatibilité**

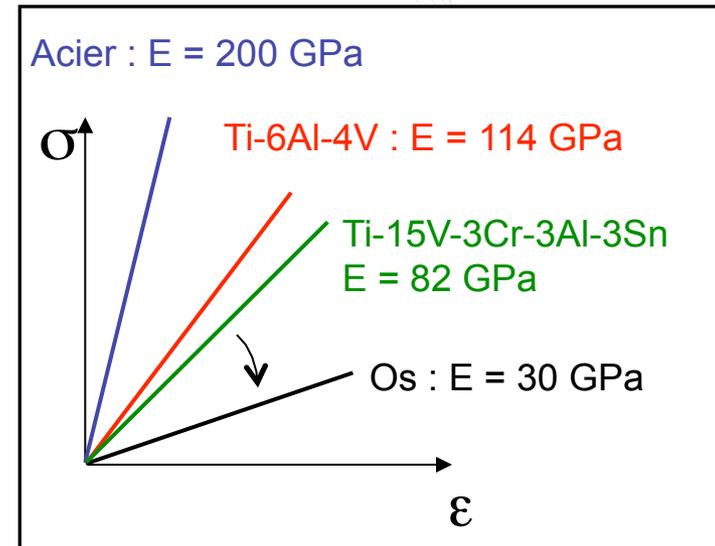
Éléments bio-inertes (Ta, Nb, Zr, ...)

- **Déformabilité à froid**

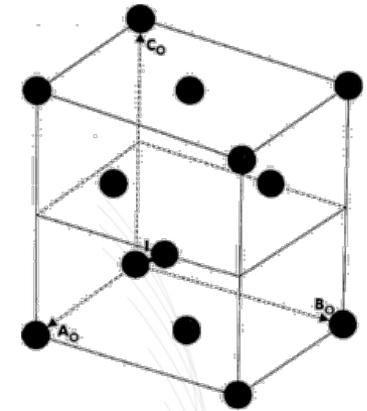
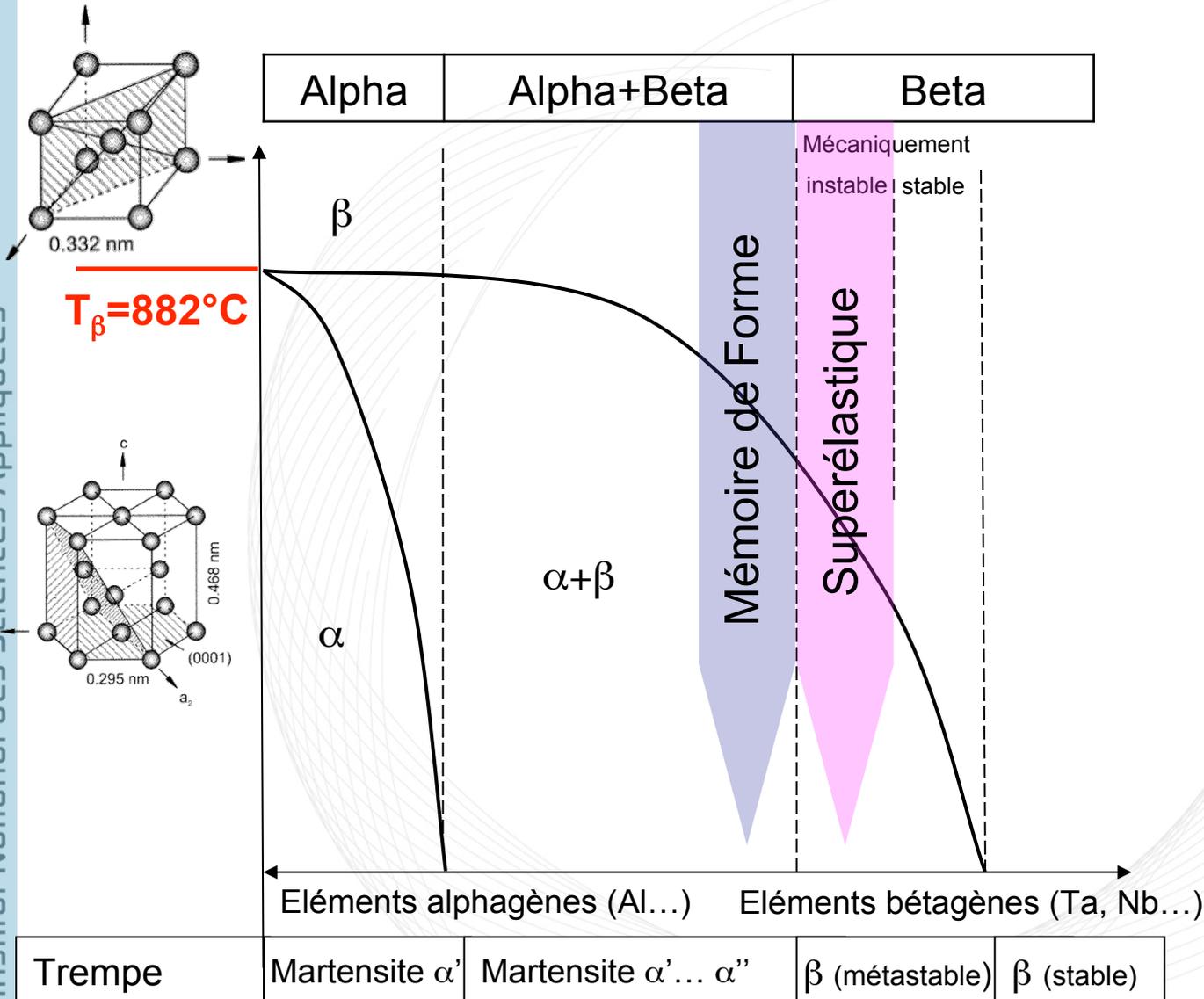
Mise en forme facilitée

- **Superélasticité / Mémoire de forme**

Dispositifs "intelligents"



## Alliages de titane $\beta$ métastables

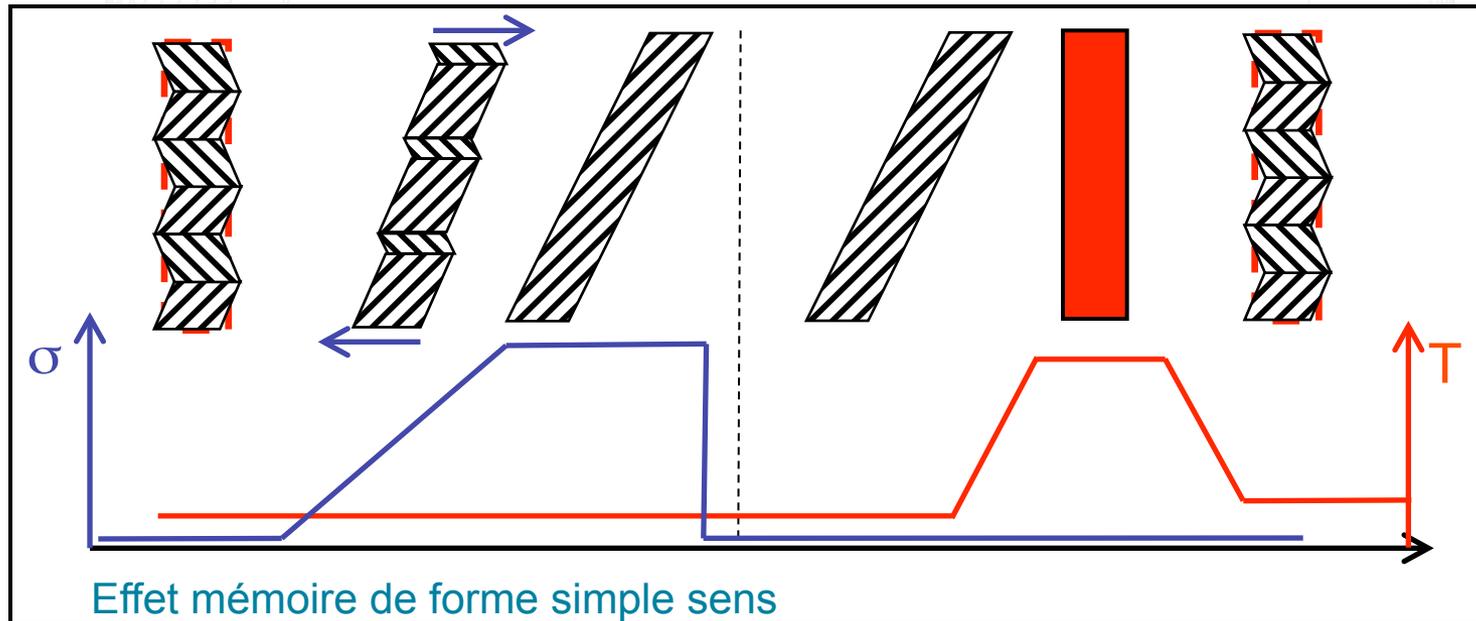
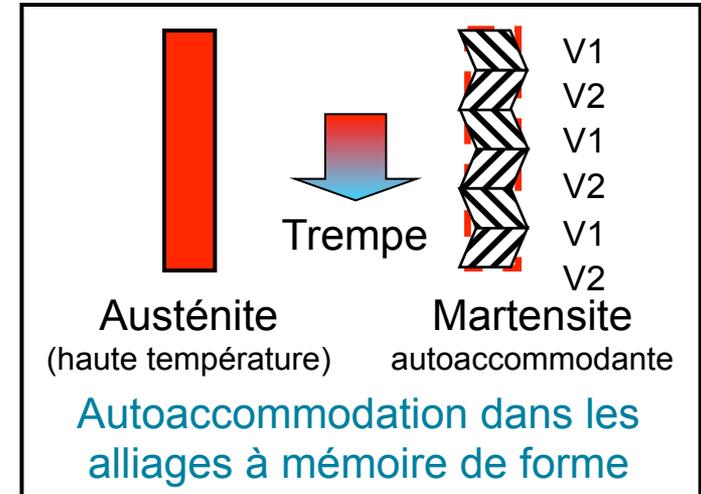
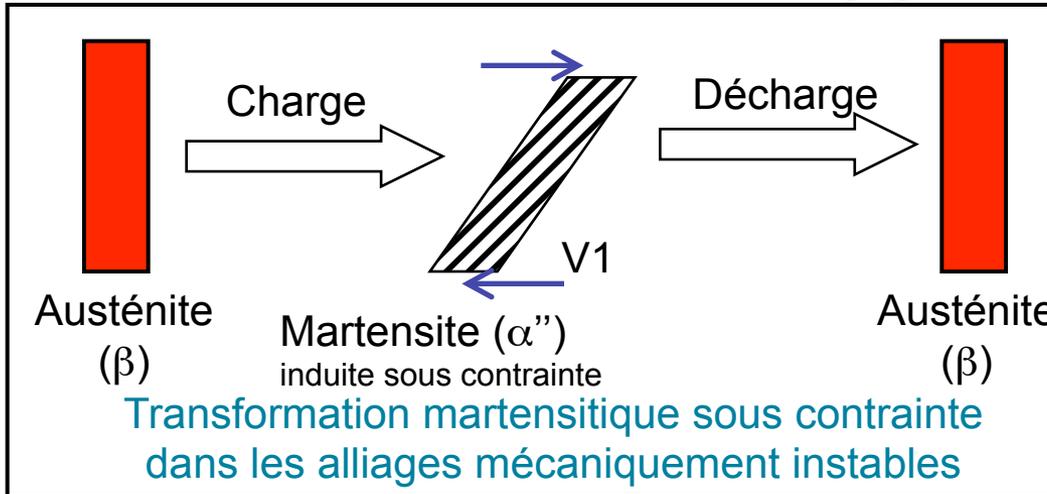


martensite  $\alpha''$   
orthorhombique C

**Propriétés :**

- ✓ **Superélasticité**  
Martensite induite sous contrainte
- ✓ **Effet mémoire de forme**  
Martensite de trempe

## Superélasticité et mémoire de forme



## Différentes compositions selon les propriétés visées

(base Ti + Nb, Zr, Mo, Ta, Sn, Si, O, N ...)

Fusion au four à induction en semi-lévitation magnétique



Recuit d'homogénéisation

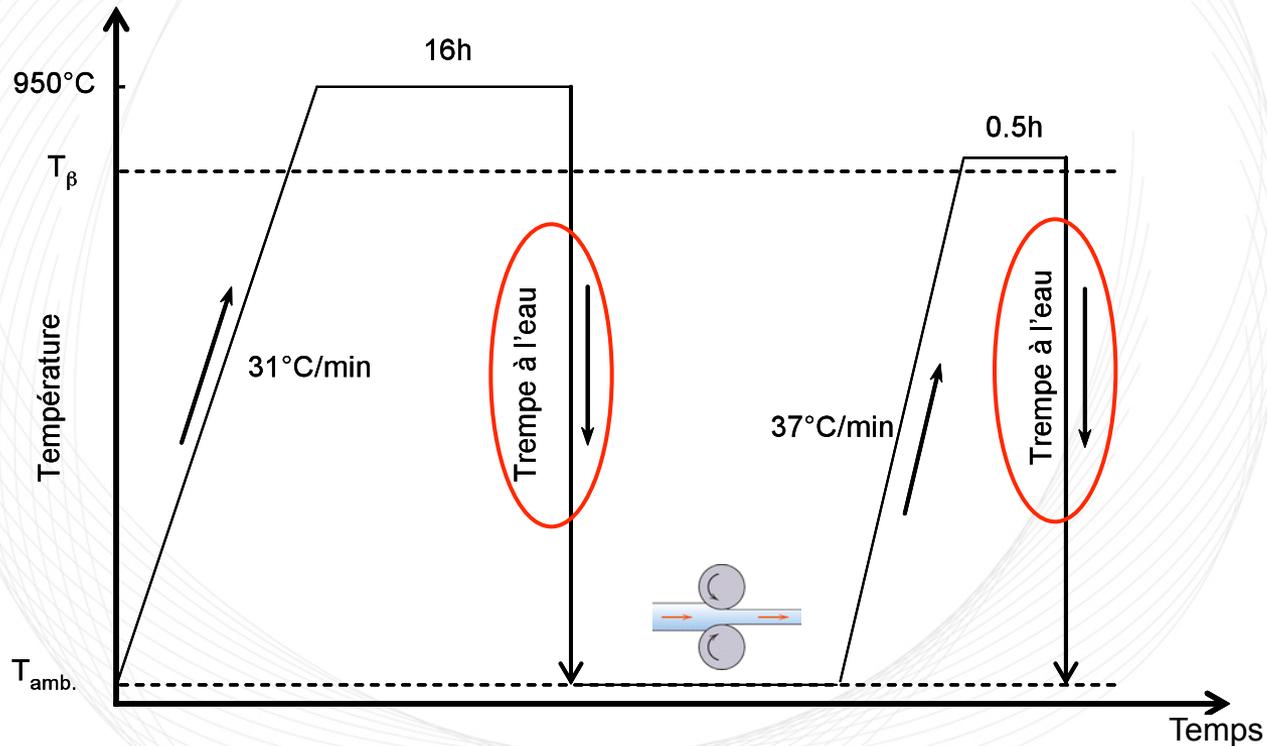
950°C, 16 à 20h

Laminage et mise en forme

à froid (90 %)

Recuit de Recristallisation

870°C, 30min



→ Alliages superélastiques ou à mémoire de forme

✓ Gum Metals (Alliages Ti-Nb-Ta-Zr-O)

→ Superélasticité, effet de l'oxygène, mécanismes de déformation plastique

→ Thèse Magali BESSE (soutenue en octobre 2010)

✓ Alliages Ti-Ta-Nb (Forte teneur en Ta → résistance à la corrosion)

Projet Européen MNT ERA-Net (Labellisé EUREKA E!4482) : **NanoBioAll**

*Advanced Metallic Biomaterials, Nano-structured, for Implantable Medical Devices*

→ Superélasticité/mémoire de forme, transformation martensitique, maclage

→ Thèse Emmanuel BERTRAND (soutenue en novembre 2011)

✓ Alliages Ti-Nb-(O, N, Si)

Projet ANR : **TIBBIA** *Titane Beta Biocompatible Adaptatif*

→ Superélasticité/mémoire de forme, effet des interstitiels et du silicium

→ Thèse Andry RAMAROLAHY (en cours, soutenance prévue fin 2012)



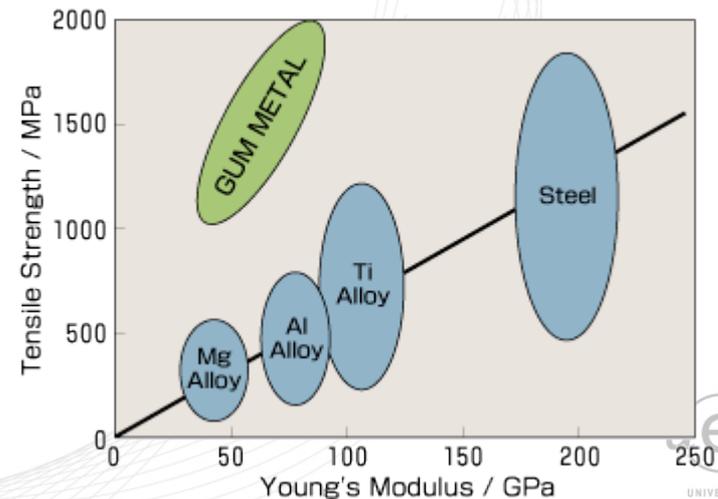
## GUM METALS : des alliages de titane multifonctionnels

Composition : Ti-24(Nb, Ta, V)-(Zr, Hf)-O

### Propriétés :

- ✓ **Faible module d'élasticité** (de 70 à 50 GPa)
- ✓ **Résistance en traction élevée** (jusqu'à 1200 MPa)
- ✓ **Superélasticité** (déformation élastique non-linéaire)
- ✓ **Superplasticité**
- ✓ **Biocompatibilité**

Certaines propriétés sont obtenues ou améliorées par une déformation à froid (laminage à 90% par exemple)

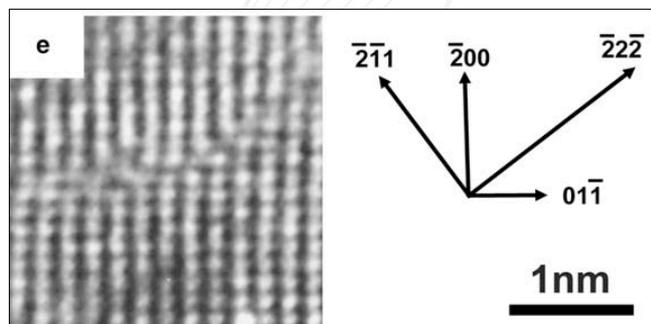




## GUM METALS : des mécanismes de déformation sujets à controverse...

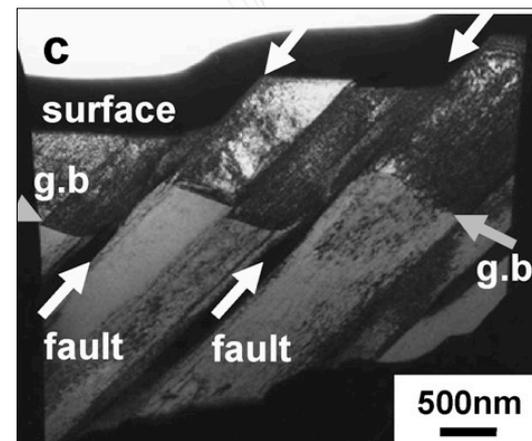
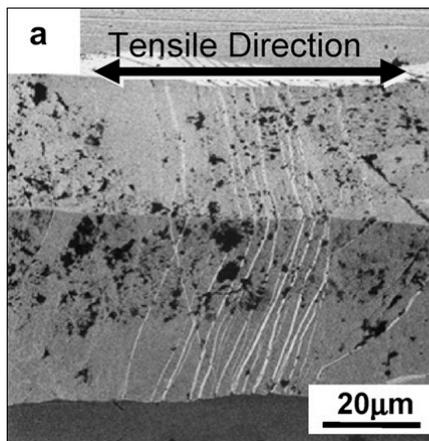
Propriétés mécaniques dues à un mécanisme de déformation plastique sans dislocation :

- formation et croissance de **"nano-distorsions"** du réseau



Saito et al. *Science*, 2003  
 Gutkin et al. *Acta Mater.* 2006  
 Gutkin et al. *Int. J. Plast.* 2008

- puis formation de **"défauts géants"** (cisaillement pur)



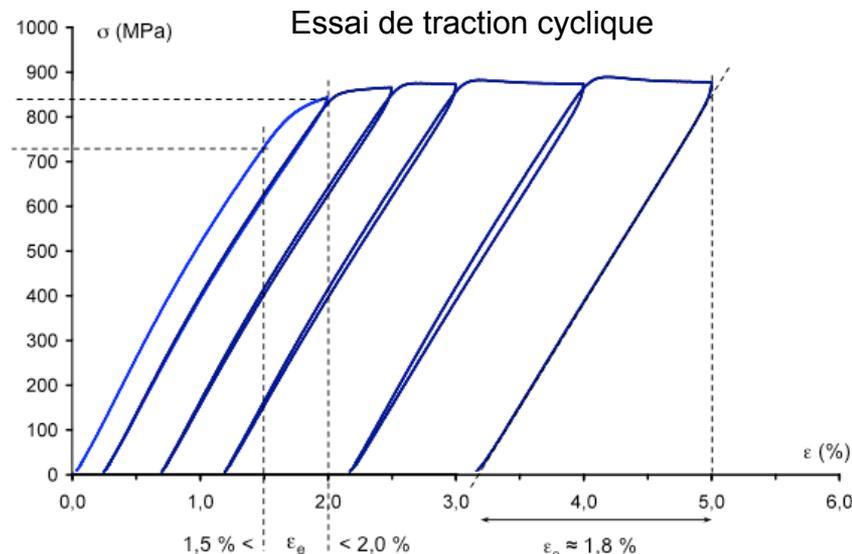
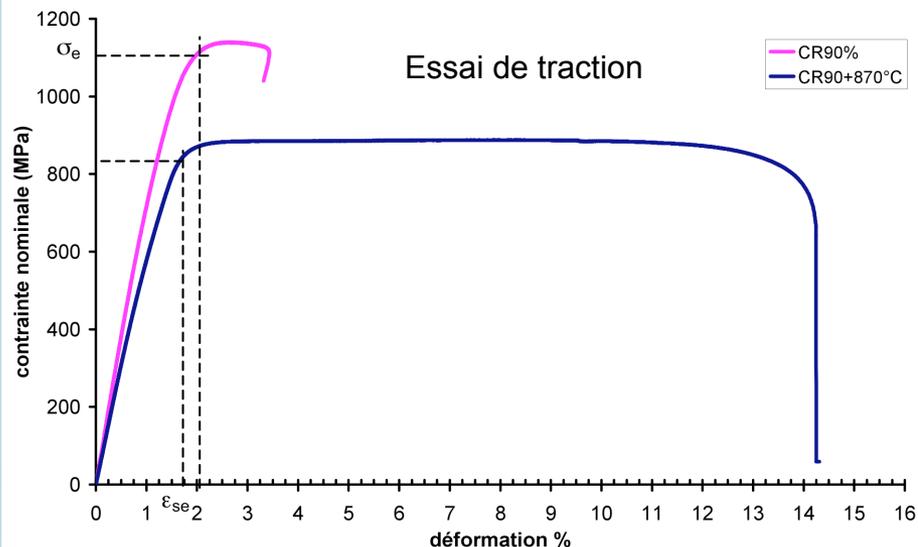
Mais plusieurs autres études montrent l'existence de dislocations, macles ou transformation martensitique induite sous contrainte...



**Quels mécanismes de déformation dans ces alliages ?**

## Elaboration d'un Gum Metal : Ti-24Nb-0,7Ta-2Zr-1,2O

Thèse M.BESSE



E (GPa)	$\sigma_e$ (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	A (%)	$\epsilon_{se}$ (%)
<b>60</b>	<b>800</b>	<b>880</b>	<b>14</b>	<b>1,8</b>
(70)	(1050)	(1140)	(3,5)	(2,0)

- ✓ faible module d'élasticité  
( $E_{os} = 20-30$  GPa /  $E_{TA6V} = 114$  GPa)
- ✓ très bon rapport  $E/\sigma_e$
- ✓ propriété superélastique  
(domaine non-linéaire)

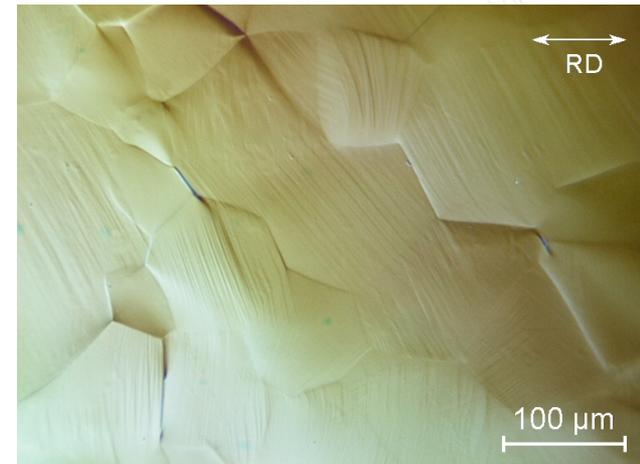
- ✓ absence d'hystérésis : pas de transformation martensitique sous contrainte  
(confirmé par diffraction des rayons X)

## Quels mécanismes de déformation dans ces alliages?

- ✓ pas de transformation martensitique sous contrainte  
(confirmé par diffraction des rayons X)

Observation en microscopie optique de la surface d'éprouvettes de traction :

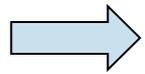
- ✓ pas de macles (larges bandes)  
(confirmé en microscopie électronique à balayage MEB-EBSD)



- ✓ présence de fines bandes :  
**trace de glissement de dislocations ou défauts géants???**



**Bibliographie : suppression du glissement → défauts géants**

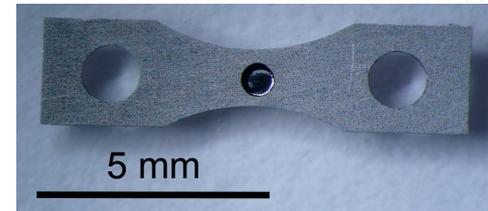


**Essais de traction *in situ* dans un Microscope Electronique en Transmission (MET)**

*Au CEMES (Toulouse), projet METSA*



**Déformation *in situ* dans un MET  
de micro-éprouvettes**  
(usinées au CCM)



Défauts géants : défauts plans, nouveau mécanisme inédit

**ou**

Dislocations : défauts linéaires véhiculant la déformation plastique, mécanisme classique



200 nm

- ✓ Glissement de dislocations uniquement
- ✓ Pas de défauts géants

**Des mécanismes de déformation conventionnels pour les propriétés exceptionnelles des Gum Metals**



## Alliages **Ti-24Nb-0,5X** avec X=O, N, Si

ANR TiBBiA, thèse A. RAMAROLAHY

### ✓ **Alliages Ti-24Nb-0,5Si**

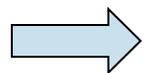
Alliage à mémoire de forme

### ✓ **Alliages Ti-24Nb-0,5N**

Comportement superélastique plus classique  
(transformation martensitique sous contrainte réversible)

### ✓ **Alliages Ti-24Nb-0,5O**

Comportement superélastique similaire au Gum Metal  
(pas de transformation martensitique réversible)



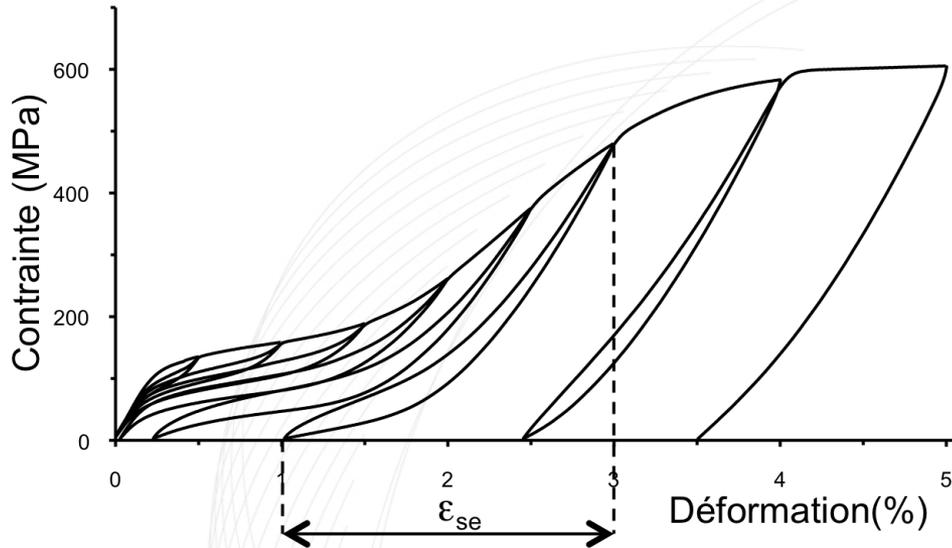
### **Traction cyclique *in situ* sous rayonnement synchrotron**

(ESRF, Grenoble, ligne ID31, Caroline CURFS)

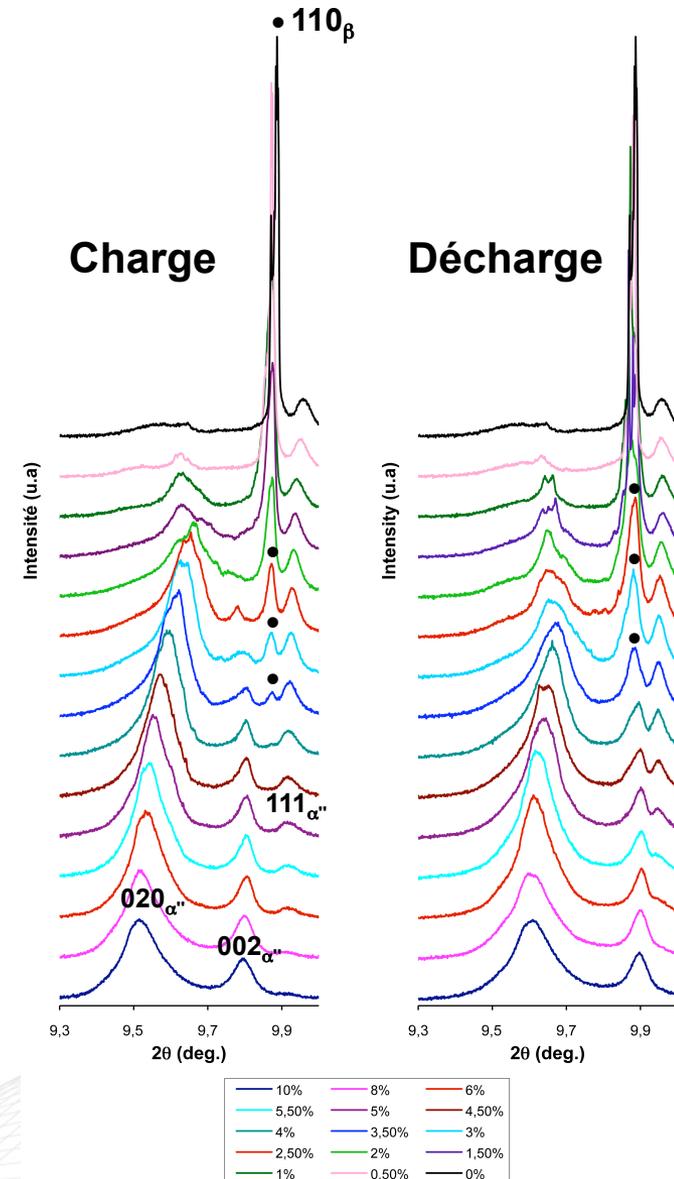
→ éprouvettes macroscopiques, en transmission ( $\lambda=0,40002106$  nm), monochromatique



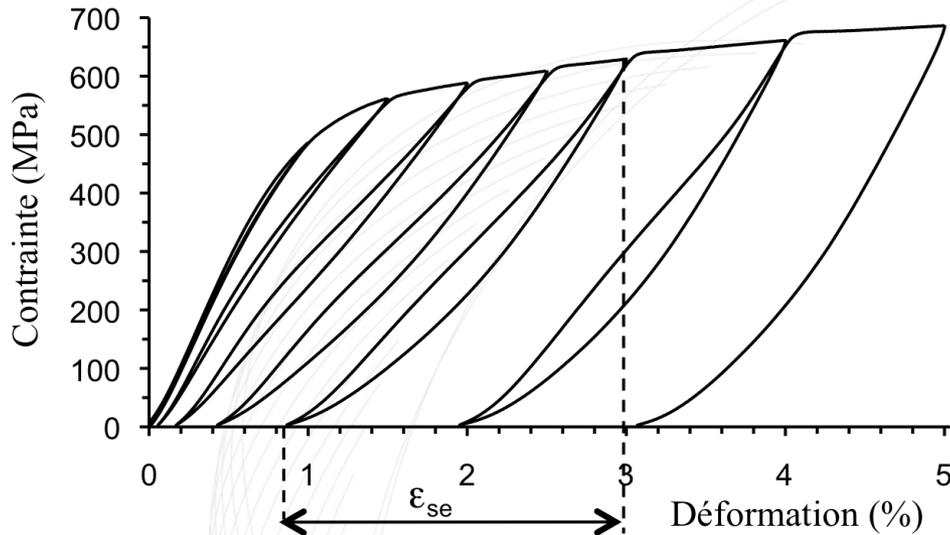
## Ti-24Nb-0,5N :



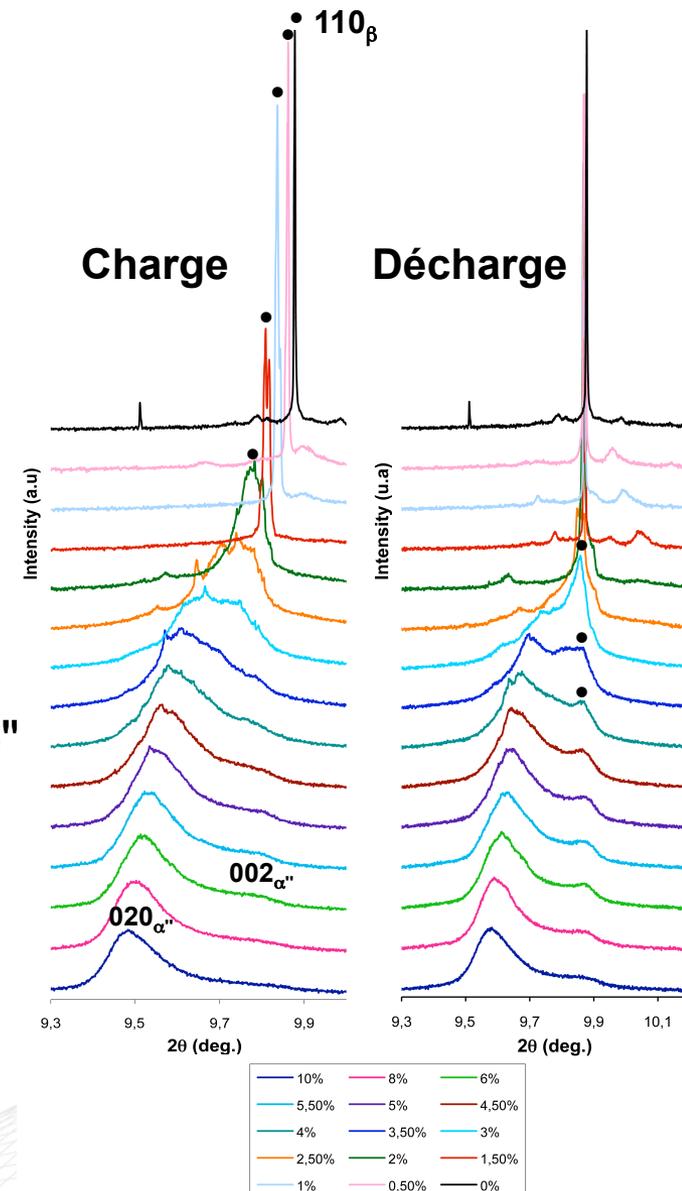
- ✓ comportement superélastique "classique"  
2% réversible
- ✓ transformation martensitique sous contrainte réversible dès le début de la déformation
- ✓ à partir de 6% : plus de réversibilité



## Ti-24Nb-0,5O :



- ✓ comportement superélastique "non classique" (type Gum Metal) 1,8% réversible
- ✓ déformation élastique de la phase  $\beta$  élevée
- ✓ mais transformation martensitique sous contrainte réversible dans le domaine plastique!



- ✓ **Conception et élaboration d'alliages de titane pour applications biomédicales** (éléments biocompatibles)
- ✓ **Optimisation des propriétés mécaniques** (choix de la composition et des traitements thermo-mécaniques)
- ✓ **Etude des mécanismes de déformation** (glissement de dislocations, maclage, transformation martensitique sous contrainte, ...) → **Relation entre propriétés macroscopiques et mécanismes microscopiques**
- ✓ **Autre alliage de type Gum Metal : Ti-24Nb-4Zr-8Sn**  
(Thèse Y. YANG → poster)
- ✓ **Alliages superélastiques Ti-Nb : propriétés mécaniques selon orientation cristallographique par nano-indentation**  
(Thèse C. FIZANNE → poster)
- ✓ **Traitement de surface par nitruration de ces alliages**  
(thèse Y. BEDOUIN, col. faculté dentaire)



*Merci de votre attention*