

Modification par traitements thermo-mécaniques des propriétés élastiques d'alliages binaires Ti-Nb pour les applications biomédicales

W. ELMAY^a, E. PATOOR^a, B. BOLLE^a, T. GLORIAN^b, F. PRIMA^c, A. EBERHARDT^a, P. LAHEURTE^a

a. LEM3 (UMR/CNRS 7239), Ile de Saulcy, 57045 Metz, France

b. SCR/Chimie-Métallurgie (UMR CNRS 6226) INSA, 35708 Rennes, France

c. LPCS/Métallurgie Structurale (UMR CNRS 7045) ENSCP, 75231 Paris, France

Résumé :

La pose d'un implant ou d'une prothèse aboutit, lors des sollicitations mécaniques, à une déviation des contraintes (stress-shielding) liée à la différence de rigidité respective de chacune des structures. La diminution des déformations supportées par l'os conduit à une résorption osseuse qui compromet la stabilité mécanique de l'implant ostéointégré. Les alliages de titane β métastable comportant des éléments non-toxiques constituent grâce à leur comportement superélastique et leur bas module d'élasticité, une excellente alternative au titane pur ou à l'alliage TA6V, généralement utilisés en implantologie. Dans cette étude, nous avons élaboré deux alliages Ti-26Nb et Ti-24Nb (at. %) qui permettent de prendre en compte les conditions de formation sous contrainte ou par trempe de la phase α' , responsable de l'effet super-élastique et du bas module d'élasticité apparent. Nous avons appliqué différentes stratégies d'optimisation de la microstructure sur ces deux alliages, fondées sur des traitements thermomécaniques nano-structurants, permettant un ajustement des propriétés de résistance, module d'élasticité et superélasticité.

Abstract:

The absence of mechanical stress so called 'Stress shielding' phenomenon is related to the gap of stiffness between natural bone and the implant. Low strain state and insufficient load transfer from the artificial implant to the adjacent bone may result in bone resorption and loosening of the prosthesis. Beta titanium alloys consisting of non-toxic element constitute, thanks to their superelastic behavior and their low elastic modulus, an excellent alternative to the pure titanium or TA6V alloy, generally used in implantology. In this present study, we have elaborated two binary Ti-26Nb and Ti-24 Nb (at. %) alloys. These alloys exhibit a martensitic transformation under loading or after quench, which is at the origin of the superelastic effect and the low apparent Young's modulus. We have performed on these two alloys different strategies in order to optimize microstructure. These strategies are based on nano-structuring thermomechanical treatments allowing the adjustment of different properties: strength, Young's modulus and superelasticity.

Mots clefs : Alliages de titane, superélasticité, transformation martensitique, traitement thermomécanique.

1 Procédure expérimentale

Les alliages Ti-(24-26) Nb (at. %) sont élaborés dans un four à induction par fusion en semi-lévitation magnétique sous atmosphère d'argon pur. Les lingots sont homogénéisés à 950°C pendant 20h sous atmosphère d'argon pur, suivi d'une trempe à l'eau. Le tableau 1 indique les compositions obtenues. Les alliages sont déformés à froid par laminage avec une déformation vraie de 4,5. Les traitements thermiques 'flash' sont réalisés sous atmosphère d'argon à une température de 600°C et 300°C et sont suivis d'une trempe à l'eau. Les phases présentes sont identifiées par diffraction des RX à l'aide d'un goniomètre de texture MFDP (multi figure de pôle) et d'un détecteur courbe CPS 120° (INEL) équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$). La caractérisation mécanique des alliages s'effectue par des cycles charge-décharge en traction avec incrémentation de la déformation imposée. Les observations des microstructures sont réalisées à l'aide du microscope électronique à transmission (TEM) JOEL 2000FX.

	Ti-24Nb		Ti-26Nb	
	(wt.%)	(at.%)	(wt.%)	(at.%)
Ti	62,4	76,31	59,64	74,14
Nb	37,6	23,69	40,36	25,86

Tableau 1 – Composition chimique des deux alliages (mesurée par EDX).

2 Résultats et discussion

2.1 Caractérisation microstructurale

L'état microstructural des deux alliages (figures 1a et 1b) brut de trempe révèle une structure monophasée constituée par des grains β équiaxes de diamètre d'environ 100 μm pour Ti-26Nb (a) et majoritairement martensitique α'' sous forme de fines aiguilles pour Ti-24Nb (b). Les diffractogrammes (figure 2) confirment la microstructure observée en microscopie optique. Pour l'alliage Ti-26Nb (figure 2a), seule la phase bêta cubique centrée est identifiée.

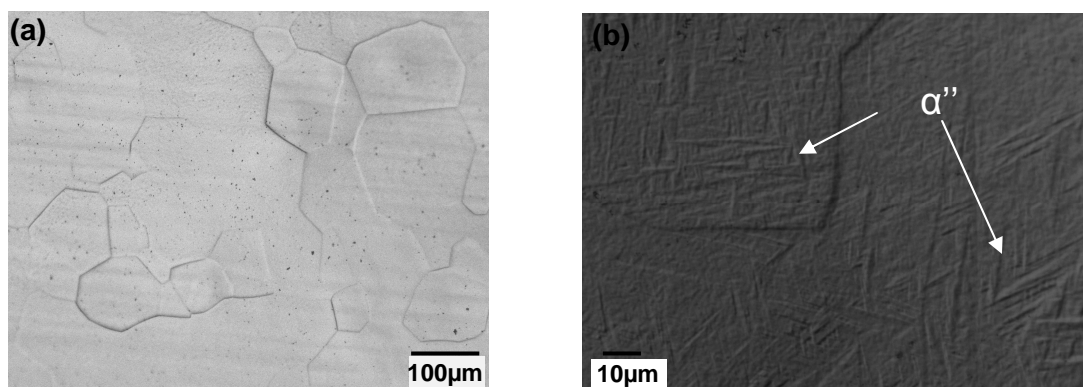


FIG. 1 – Micrographies optiques après traitement de mise en solution : (a) Ti-26Nb, (b) Ti-24Nb.

La structure de l'alliage Ti-24Nb est essentiellement constituée de phase martensitique orthorhombique α'' (figure 2b). A partir de ce diffractogramme, on ne peut pas exclure la présence de la phase β . En effet, les pics principaux de la phase β , cubique centrée $(110)_\beta$, $(200)_\beta$, $(211)_\beta$ et $(220)_\beta$, sont superposés avec ceux de la phase martensitique.

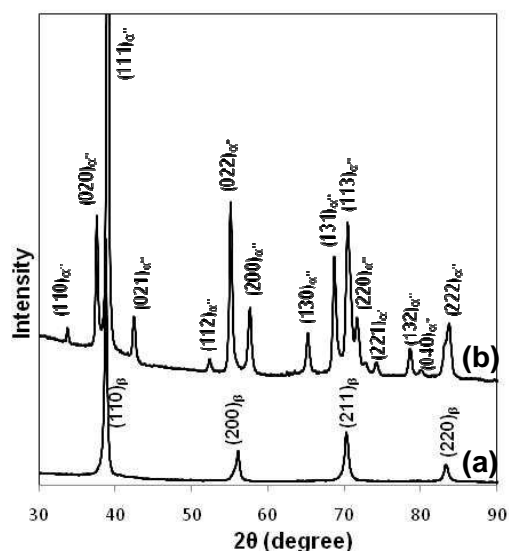


FIG. 2 – DRX après traitement de mise en solution : (a) Ti-26Nb, (b) Ti-24Nb.

2.2 Caractérisation mécanique

Des essais charge-décharge avec un accroissement de déformation de 0,5% après chaque cycle sont effectués. La figure 3 présente les courbes de traction des deux alliages après une mise en solution suivie d'une trempe (ST) et après déformation à froid (CW). A l'état CW, le comportement des deux alliages est assez similaire. La contrainte maximale est d'environ 800MPa, la ductilité est cependant plus importante pour le Ti-24Nb. En revanche, à l'état ST, la différence de comportement est très marquée et associée à l'état microstructural.

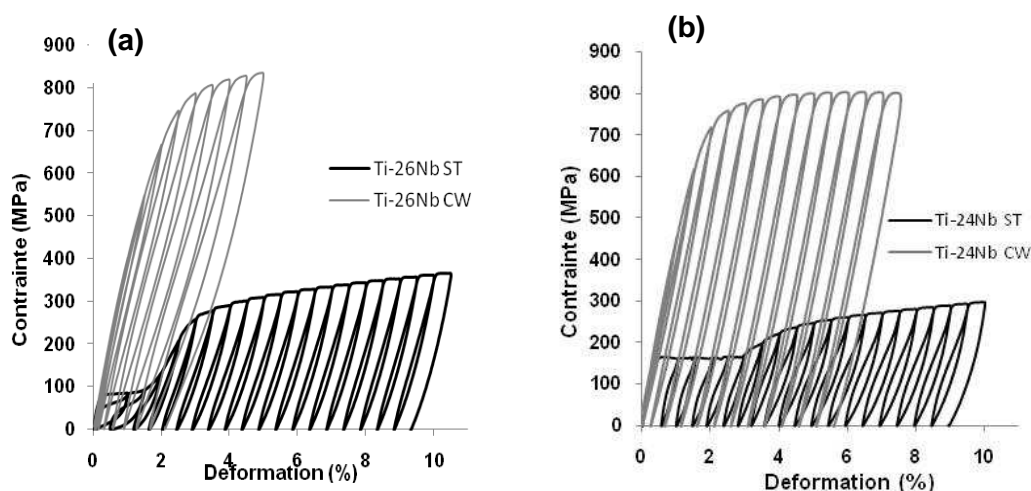


FIG. 3 – Courbes de traction des alliages après une mise en solution (ST) et après déformation à froid (CW) : (a) Ti26Nb, (b) Ti-24Nb.

L'alliage Ti-26Nb à l'état ST est monophasé β après trempe. La recouvrance de forme est totale durant le premier cycle (déformation 0,5%) et due à la transformation austénite/martensite pendant la charge et à sa réversion lors de la décharge. Entre 0,5% et jusqu'à 2%, il y a réversion partielle de la martensite qui se traduit par une déformation résiduelle. Le changement de phase répété de l'austénite en martensite orientée et inversement entraîne la création de défauts au sein du matériau. Ces défauts sont responsables de l'apparition de contraintes localisées, entraînant la formation et le maintien d'une martensite orientée résiduelle. Cette martensite n'est plus sollicitée lors des changements de phases ultérieurs [1]. Au-delà de 2%, la forme de la boucle superélastique se stabilise. La déformation résiduelle correspond alors à la stabilisation d'une martensite orientée accompagnée d'une déformation plastique. Dans le « double yielding » observé, le premier seuil correspond à la contrainte critique de transformation martensitique, et le second à la contrainte critique pour le glissement plastique.

L'alliage Ti-24Nb à l'état ST est majoritairement martensitique après trempe et les premiers stades de la déformation se font par réorientation des variantes avec une contrainte de transformation constante de 160MPa et par croissance des variantes les plus favorablement orientées au détriment des autres. On obtient dès le premier cycle une déformation résiduelle due à cette réorientation pendant la charge. On est en présence d'un effet "caoutchoutique". A la décharge, les variantes de martensite réorientées restent stables. Le module d'Young intrinsèque (incipient modulus) est déterminé par la pente de la tangente à l'origine. Pour ces deux alliages, le module d'Young est de 50GPa pour le Ti-26Nb et de 48GPa pour le Ti-24Nb. A l'état ST, les alliages sont complètement recristallisés et la faible contrainte pour le glissement plastique est responsable de l'effet superélastique limité qui est observé dans ces alliages. Cette dernière observation est en accord avec les travaux de Kim et al. sur les alliages Ti-Nb [2,3].

3 Optimisation des propriétés mécaniques

En plus d'un faible module d'Young, les applications biomédicales nécessitent une résistance maximale élevée qui est le gage d'une bonne tenue en fatigue [4,5]. Des traitements thermomécaniques destinés à augmenter à la fois la contrainte de transformation et la limite d'écoulement plastique sont réalisés sur les états hyper-déformés. Ces traitements permettent d'obtenir une nanostructuration de la microstructure sous la forme de grains recristallisés très fins (traitement à 600°C) ou d'une précipitation de phase oméga isotherme (traitement à 300°C). Ces traitements sont réalisés pendant des temps courts afin de limiter la présence de la phase alpha qui se forme à 600°C et de la phase oméga à 300°C et ceci sans modifier le module d'élasticité qui a tendance à croître en présence de ces phases [6]. La figure 4 illustre le comportement mécanique des alliages après traitements thermomécaniques.

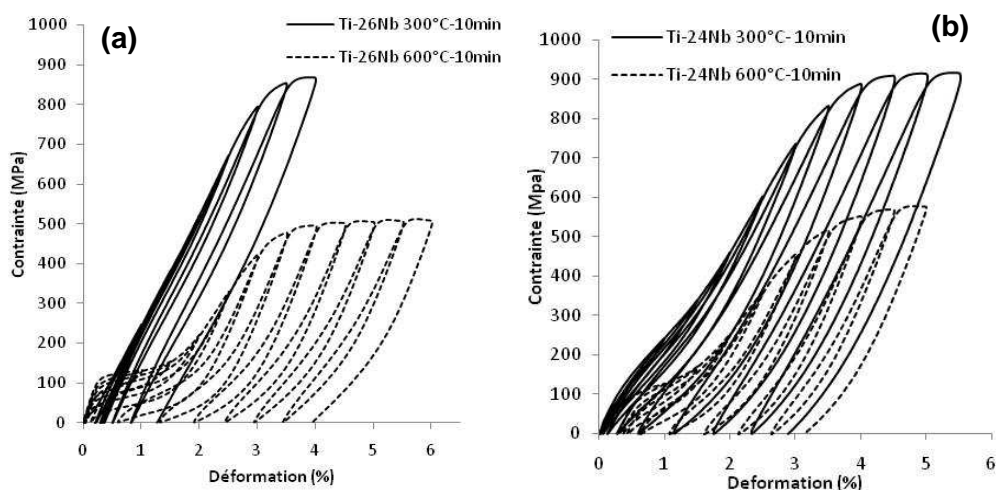


FIG. 4 – Courbes de traction des alliages après les traitements flash : (a) Ti-26Nb, (b) Ti-24Nb.

Les deux alliages sont très sensibles aux traitements thermomécaniques. On observe un effet durcissant dû à la présence de précipités nanométriques de phase oméga et un abaissement du module de 50GPa à 28GPa après traitement à 300°C. Ce très bas module pourrait être attribué à la restauration (partielle) des dislocations et/ou à la libération de la martensite piégée par les dislocations. Lors du chargement, on assiste soit à une reformation d'une martensite en présence des dislocations partiellement réorganisées en cellules (cas de Ti-26Nb), soit à la réorientation d'une martensite dont les interfaces, très mobiles, permettent une réorientation à faible contrainte qui est à l'origine du très bas module (cas de Ti-24Nb). A 600°C, on observe un effet type « Hall et Petch » avec des tailles de grains de 100nm environ. Combinée à la forte déformation, la phase α'' créée pendant cette déformation ou déjà présente après trempe pourrait augmenter le nombre de sites de germination et conduire à une recristallisation à grains nanométriques. L'évolution des caractéristiques élastiques des deux nuances après traitements flash est rassemblée dans la figure 5. Les traitements flash réalisés à 600°C et 300°C pendant 10min permettent de combiner à la fois un très bas module ainsi qu'une déformation recouvrable supérieure à celle de l'état hyper-déformé.

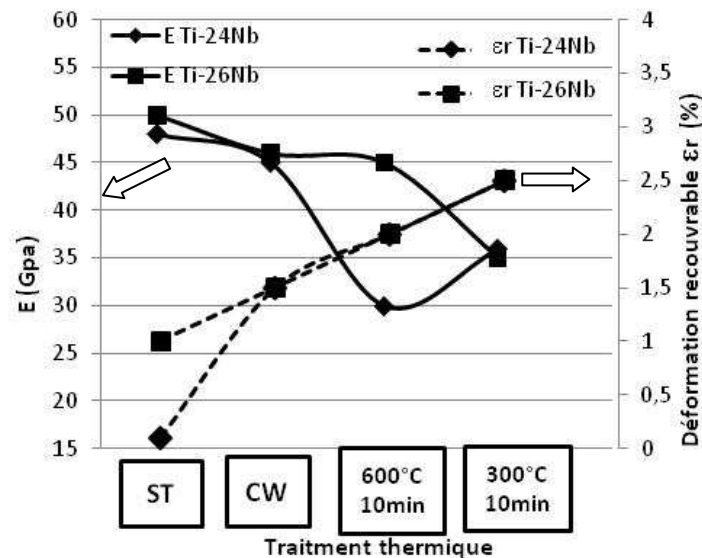


FIG. 5 – Evolution du module d'Young et de la déformation recouvrable maximale lors de la décharge (superélasticité) en fonction des traitements flash.

Ces caractéristiques obtenues sont en relation avec la microstructure engendrée par ces traitements thermomécaniques; la figure 6.a et 6.b présente le diffractogramme obtenu après hyper-déformation suivie d'un traitement flash à 300°C et 600°C pour Ti-26Nb et Ti-24Nb, respectivement.

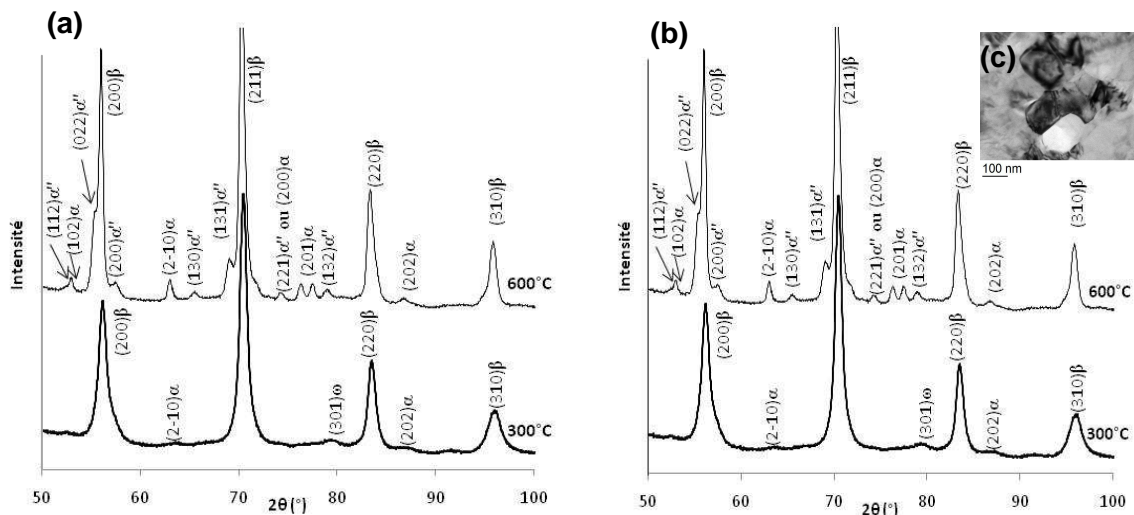


FIG. 6 – (a) et (b) Diffractogramme θ - 2θ après les deux traitements thermiques du Ti-26Nb et Ti-24Nb respectivement; (c) Image en MET du Ti-24Nb après le traitement thermique à 600°C.

L'image en MET (figure 6.b) de l'alliage Ti-24Nb hyperdéformé suivi d'un traitement flash à 600°C met en évidence une structure recristallisée constituée des grains fins β de 100nm environ. La faible taille des grains β engendrée par ce traitement thermomécanique contribue à l'augmentation de la contrainte critique nécessaire à la déformation plastique (effet Hall et Petch). Après le traitement thermique à 300°C, on observe la précipitation de la phase α et de la phase ω ainsi que la réversion de la martensite α'' . Les défauts tels que les dislocations et les joints de grains introduits dans le matériau suite à la forte déformation à froid favorisent la précipitation de ces phases [7]. Après un traitement thermique à 600°C suivi d'une trempe, on observe, pour l'alliage Ti-24Nb, la présence de martensite alpha seconde (la température M_s étant située au dessus de la température ambiante). Pour l'alliage Ti-26Nb, la phase alpha qui précipite lors du maintien isotherme, capterait l'oxygène (O étant un élément alpha-gène), ce qui a pour effet d'augmenter la température M_s (160K/at. %) [8]. Par ailleurs, la précipitation de phase alpha engendre l'augmentation de la concentration des éléments beta-gènes dans la matrice β [9], ce qui tend à diminuer M_s (40K/at. % pour le Nb) [10]. Cependant, cet effet sur la température M_s serait beaucoup plus limité que celui de l'oxygène; ce qui explique la présence de martensite dans cet alliage après trempe [11]. Certains auteurs ont observé une séquence de décomposition au cours du maintien isotherme différente dans laquelle la phase α'' serait une

phase intermédiaire précédant la formation de la phase stable α [12]. En plus de l'effet taille de grain, la présence limitée de la phase alpha participe à l'augmentation de la limite d'écoulement plastique ainsi que de la contrainte de transformation en stabilisant partiellement l'alliage.

4 Conclusion

Par traitements thermo-mécaniques, il est possible de moduler les propriétés mécaniques de ces alliages. On a pu montrer que ces traitements constituent un moyen efficace de durcir la matrice bêta en vue d'augmenter la contrainte de transformation martensitique de la phase mère β , sa résistance mécanique et d'améliorer la superélasticité tout en conservant un bas module apparent. Le rôle de la phase alpha seconde présente avant le traitement thermique sur la formation de grains de quelques centaines de nanomètres doit être précisé.

Remerciement

Ce travail a été réalisé dans le cadre du projet ANR- TIBBIA "Titane Bêta Biocompatible Adaptatif" (N° ANR-08MAPR-0017) avec le soutien de Materialia (Pôle de compétitivité Matériaux).

Références

- [1] Tanaka K., Nishimura F., Hayashi T., Tobushi H., Lexcellent C., Phenomenological analysis on subloops and cyclic behavior in shape memory alloys under mechanical and/or thermal loads, *Mechanics of Materials*, 19, 281–292, 1995.
- [2] Kim H.Y., Ikehara Y., Kim J.I., Hosoda H., Miyazaki S., Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti–Nb binary alloys, *Acta Materialia*, 54, 2419–2429, 2006.
- [3] Kim H.Y., Kim J.I., Inamura T., Hosoda H., Miyazaki S. Effect of thermo-mechanical treatment on mechanical properties and shape memory behavior of Ti-(26-28) at.% Nb alloys, *Materials Science and Engineering A* 438, 839–843, 2006.
- [4] Laheurte P., Prima F., Eberhardt A., Gloriant T., Wary M., Patoor E., Mechanical properties of low modulus β titanium alloys designed from the electronic approach, *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 3, 565-573, 2010.
- [5] Niinomi M., Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 1, 30-42, 2008.
- [6] Sun F., Nowak S., Gloriant T., Laheurte P., Eberhardt A., Prima F., Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium based alloy, *Scripta Materialia*, 63, 1053-1056, 2010.
- [7] Tsuji N., Iwata T., Sato M., Fujimoto S., Minamino Y., Aging behavior of ultrafine grained Al–2 wt%Cu alloy severely deformed by accumulative roll bonding. *Science and Technology of Advanced Materials*, 5, 173-180, 2004.
- [8] Kim J.I., Kim H.Y., Hosoda H., Miyazaki S., Shape memory behavior of Ti-22Nb-(0.5-2.0)O(at. %) biomedical alloys, *Materials Transactions*, 46, 852-857, 2005.
- [9] D. Kent, G. Wang, Z. Yu, M.S. Dargusch, Pseudoelastic behaviour of a β Ti-25Nb-3Zr-3Mo-2Sn alloy, *Materials Science and Engineering A*, 527, 2010, 2246-2252.
- [10] Miyazaki S., Kim H.Y., Hosoda H., Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys, *Materials Science and Engineering A* 438–440, 18–24, 2006.
- [11] Arockiakumar R., Park J.K., Effect of α -precipitation on the superelastic behavior of Ti–40 wt.%Nb–0.3 wt.%O alloy processed by equal channel angular extrusion. *Materials Science and Engineering A* 527, 2709–2713, 2010.
- [12] Guo Q., Zhan Y., Mo H., Zhang G., Aging response of the Ti–Nb system biomaterials with β -stabilizing elements, *Materials and Design*, 31, 4842–4846, 2010.