

Alliages de titane implantés et nouveaux alliages pour la fabrication de dispositifs médicaux fonctionnels

T. Gloriant

Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR CNRS 6226,
INSA Rennes, France

Thierry.Gloriant@insa-rennes.fr

Les alliages implantés

T A B L E A U II

Applications biomédicales et industrielles des matériaux métalliques le plus couramment employés en médecine

Matériaux	Applications biomédicales	Applications industrielles (exemples)	Éléments
Titane et alliages de titane	Prothèses de la hanche Vis Implants dentaires	Aérospatiale Échangeurs de chaleur Bâtons de golf	Titane, aluminium, vanadium
Nitinol	Stents Filtres à veine cave Odontologie	Montures de lunettes	Nickel, titane
Alliages de cobalt-chrome	Odontologie Prothèses de la hanche Valves cardiaques	Turbines Aérospatiale	Cobalt, chrome, molybdène, fer, nickel
Aciers inoxydables	Stents Vis et plaques de fixation Pompes, valves	Tuyauterie Électroménager Ustensiles de cuisine	Fer, chrome, nickel, manganèse, molybdène

Les biomatériaux métalliques : de l'industrie à la salle d'opération

J. Lévesque, D. Mantovani

Le Médecin du Québec, volume 38, numéro 8, août 2003

Les alliages implantés

Caractéristiques mécaniques des alliages implantés

3

Alliages implantés	Module d'élasticité E (GPa)	Limite d'élasticité σ_e (MPa)	Résistance à la traction σ_{max} (MPa)	Résistance à la fatigue σ_{fin} (MPa)
Aciers inoxydables	190-210	195-690	515-860	240-820
Alliages Co-Cr	220-234	240-1585	655-1790	207-950
Titane (Ti-CP)	110	170-485	240-550	300
Ti-6Al-4V	113-118	795-850	860-1000	620-800

Module de l'os cortical: 20-30GPa

○ excellentes

○ acceptables

○ insuffisantes

(pour le cas de la prothèse de hanche)

Autres avantages du titane et de ses alliages:

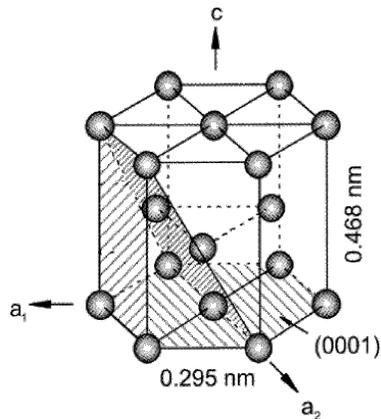
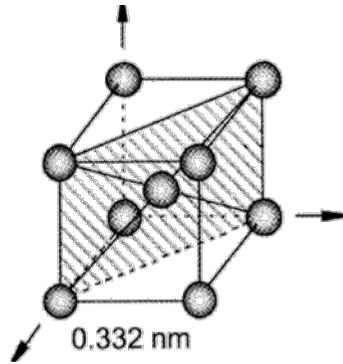
- masse volumique faible (autour de $4,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ contre $8-8,5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ pour aciers inox et Co-Cr)
- excellente résistance à la corrosion (relargage d'ions métalliques réduit)
- biocompatibilité plus élevée (par rapport aux acier inox et au Co-Cr)

Inconvénient:

- plus faible résistance à l'usure en situation de frottement (surtout par rapport aux alliages Co-Cr)

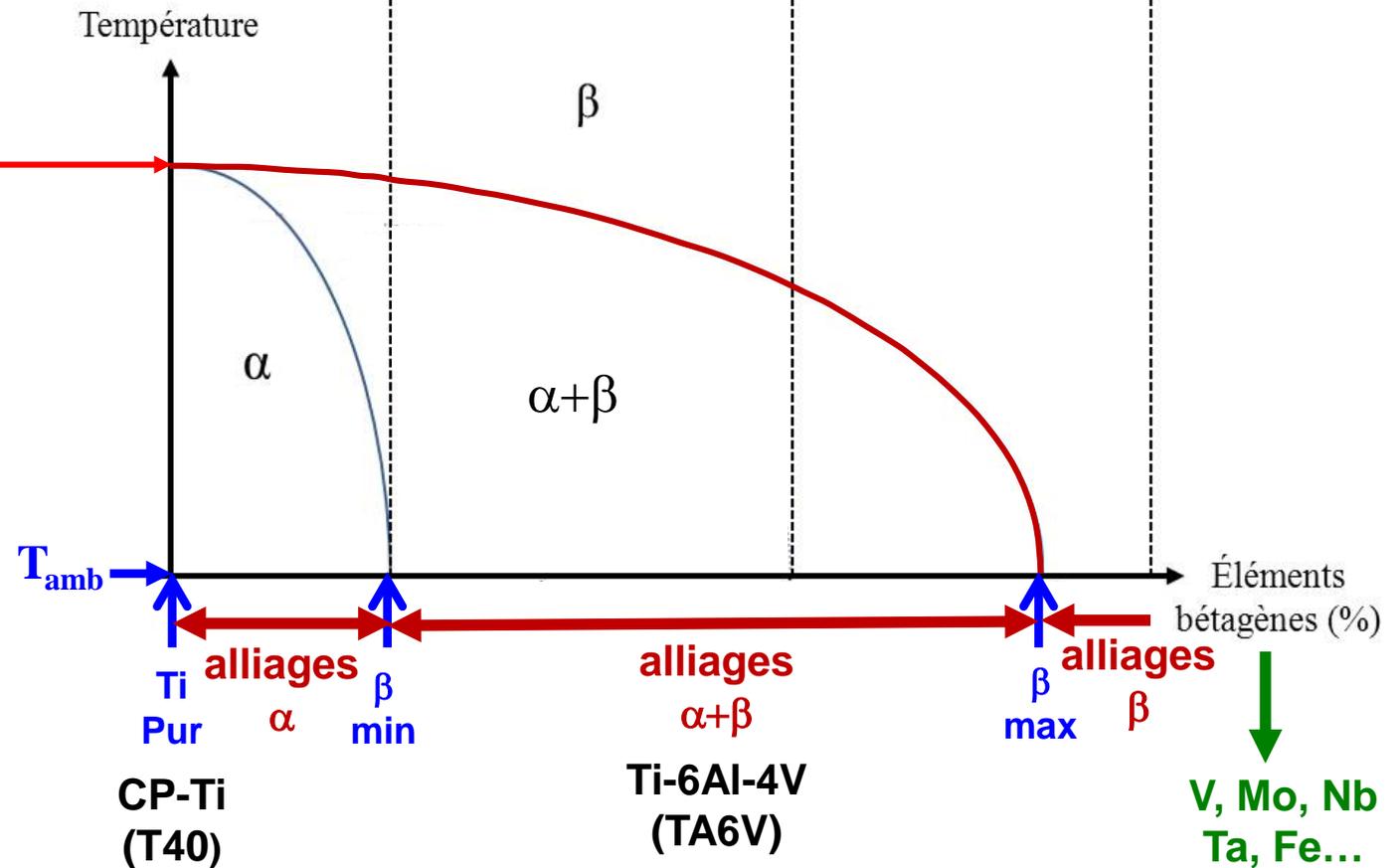
Les phases stables des alliages de titane

Phase β
Structure cubique centrée
Variété allotropique haute température



Phase α
Structure hexagonale compacte
Variété allotropique basse température

Diagramme pseudo-binaire et influence des éléments d'addition



Alliages de titane standardisés

du plus pur (Gr1) au moins pur (Gr4)
(en oxygène)

Table 2 Wrought Ti and Ti alloys for surgical implants Enrolled in Chinese and International standard

Alloy	Classification	Chinese designation	Chinese standard	U.S. designation	International standard
Pure Ti	α	TA1, TA2, TA3, TA4 TA1ELI	GB/T13810-2007	Gr1, Gr2, Gr3, Gr4, Gr1ELI	ISO5832-2: 1999(E) ASTMF67: 2006a
Ti-6Al-4V	$\alpha+\beta$	TC4, TC4ELI	GB/T13810-2007	Gr5 (Ti6Al4V) Gr5ELI	ISO5832-3: 1996(E) ASTMF1472: 2002 ASTMF136: 2002a
Ti-6Al-7Nb	$\alpha+\beta$	TC20	GB/T13810-2007		ISO5832-11: 1994(E) ASTMF1295: 2005 ASTMF1713: 2003
β Ti alloy	β	-	-	Ti13Nb13Zr, Ti12Mo6Zr2Fe (TMZF), Ti15Mo etc	ASTMF1813: 2001 ASTMF2066: 2007

remplacement du V
(suspicion de toxicité)

Designation and development of biomedical Ti alloys with finer biomechanical compatibility in long-term surgical implants
Zhen-Tao YU et al. *Front. Mater. Sci.* 2014, 8(3): 219–229

très chargés en éléments bétagènes (sans Al: suspicion de toxicité) et à plus bas module d'élasticité

Extra Low Interstitial (O, N, C)

Les différents grades

Table I. Selected Mechanical Requirements Properties of Titanium Bar for Implant*

Property	Gr1	Gr2	Gr3	Gr4	Gr5
Yield Strength (MPa)	170	275	380	483	795
Ultimate Tensile Strength (MPa)	240	345	450	550	860
Elongation (%)	24	20	18	15	10
Elastic Modulus (GPa)	103–107	103–107	103–107	103–107	114–120

Forte influence de l'oxygène sur les caractéristiques de traction du titane « pur »

Propriétés mécaniques plus élevées pour l'alliage Ti-6Al-4V

*Adapted from ASTM F67 (Grade 1 to 4) and F136 (Grade 5).

Table 2
Tensile properties the Ti - 6Al - 4V [13]

Meilleure ténacité pour le Ti-6Al-4V ELI

Microstructure	YS (MPa)	UTS (MPa)	El. (%)	RA (%)	K _{IC} MPa/-Jm
Equiaxed (Std)	951	1020	15	35	61
Lamellar (Std)	884	949	13	23	78
Equiaxed (ELI)	830	903	17	44	91
Equiaxed (CMG)	1068	1096	15	40	54

Peu d'écarts concernant la résistance en traction pour le Ti-6Al-4V présentant des morphologies microstructurales différentes

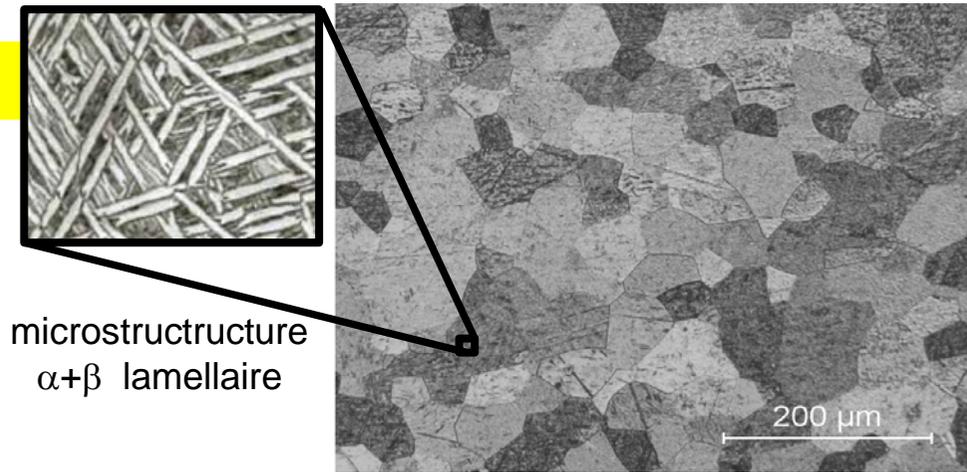
Oxygen content: Std: 0.15 - 0.2%; Eli: 0.13 Max; Cmg: 0.18 - 0.2%.

YS: Yield Strength; UTS: Ultimate Tensile Strength; El.: Elongation; RA: Reduction in area.

Microstructures et essais de traction (exemples)

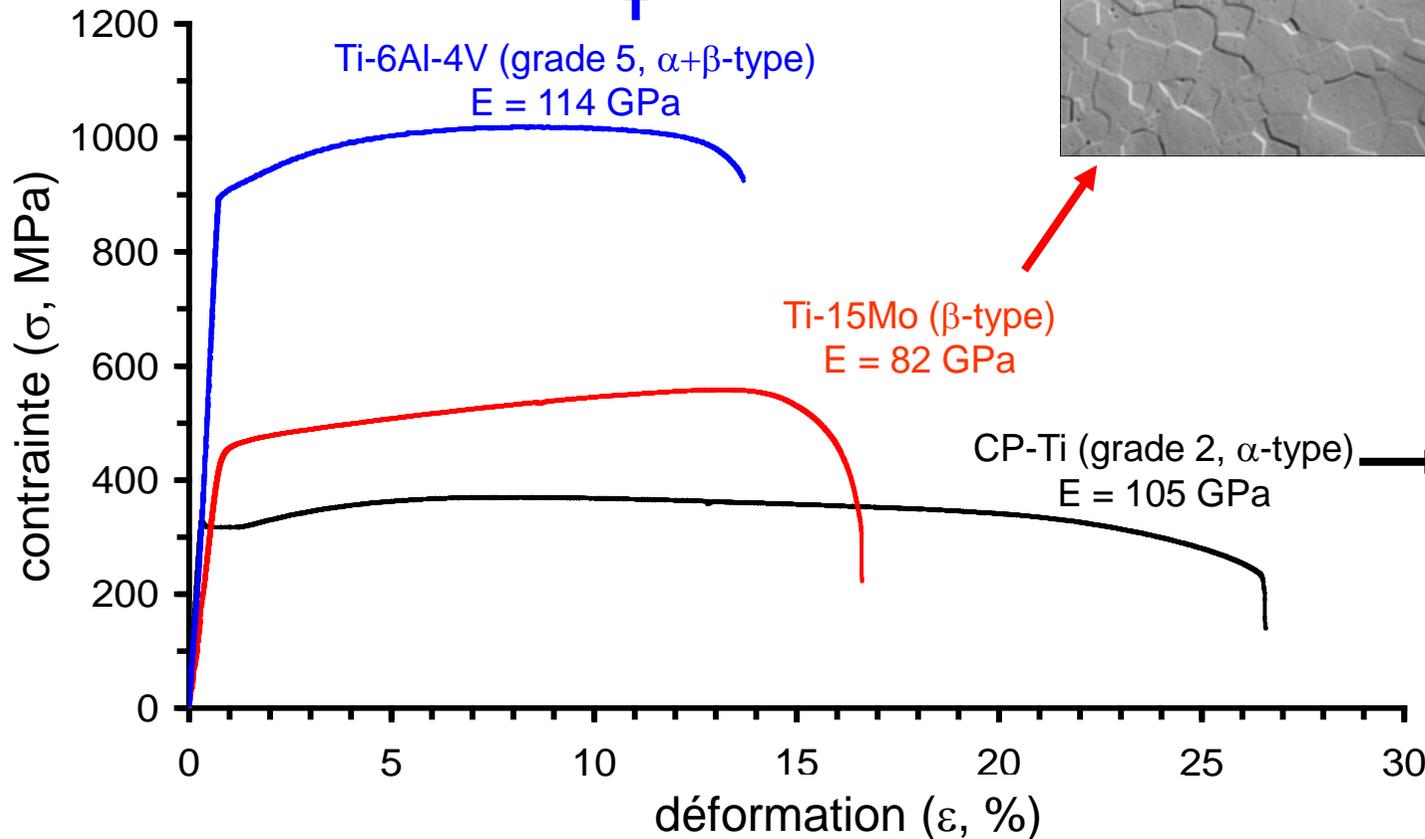
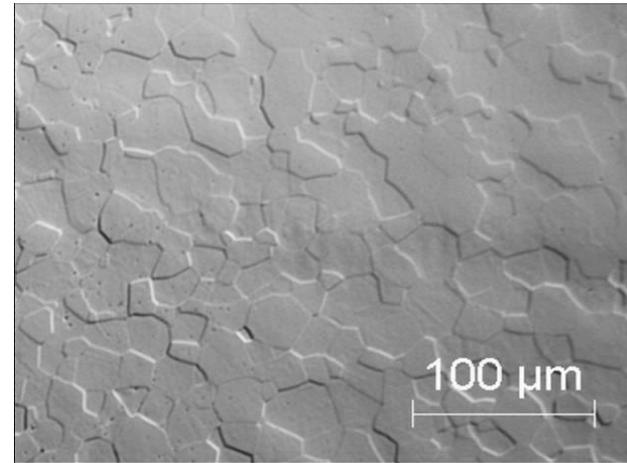
Tests et caractérisations: réalisation INSA Rennes

7



microstructure $\alpha+\beta$ lamellaire

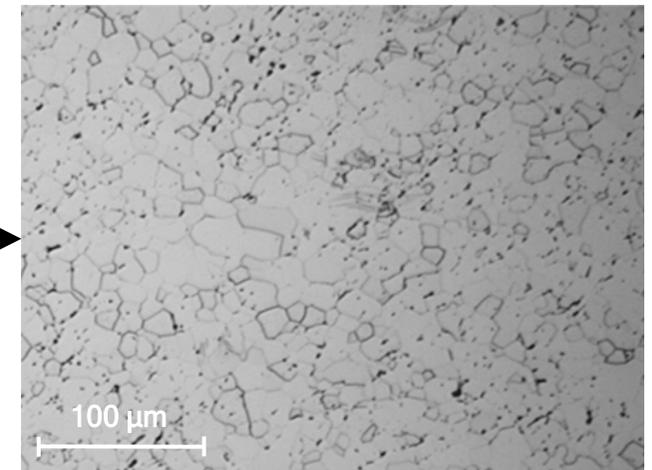
grains β équiaxes



Ti-6Al-4V (grade 5, $\alpha+\beta$ -type)
E = 114 GPa

Ti-15Mo (β -type)
E = 82 GPa

CP-Ti (grade 2, α -type)
E = 105 GPa



grains α équiaxes

Vers de nouveaux alliages de titane pour le médical...

8

Substituts osseux (prothèses, implants dentaires...)

Ti-6Al-4V (grade 5 ou Gr 5 ELI)

Densité faible ($d=4.4$)

Excellente résistance spécifique

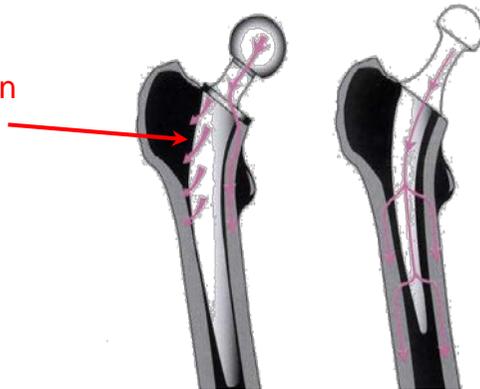
V : élément toxique

Module élastique toujours trop élevé ($E = 114 \text{ GPa}$)

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

Effet « Stress shielding » qui réduit la durabilité en service

Mauvaise accommodation des contraintes



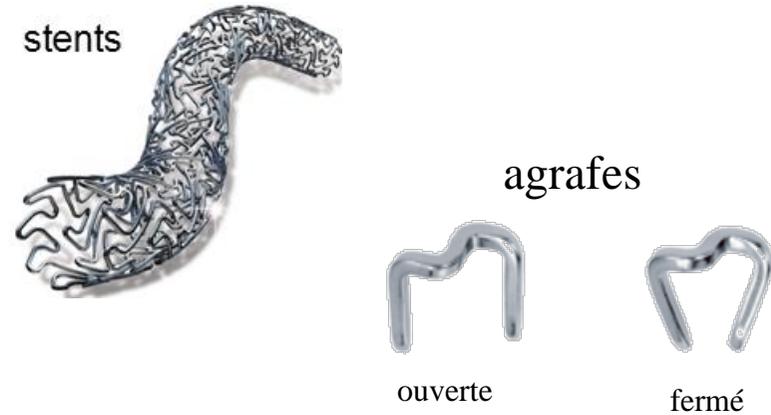
R. Huiskes, et al., *Clin. Orthop. Rel. Mater.*, 274 (1992) 124-134.

J. Wolff, in: P. Maquet and R. Furlong, Berlin, Springer Verlag (1986)
from the original paper published in 1892

Dispositifs fonctionnels (stents, agrafes, cathéters, fils et ressorts orthodontiques...)

$Ti_{50}Ni_{50}$ (Nitinol)

Matériau « intelligent » :
propriétés superélastique et à
mémoire de forme



T. Duerig, A. Pelton, D. Stoeckle,
Mater. Sci. Eng. A273 (1999) 149-160

Ni : élément réputé allergène

Mise en forme difficile,
rupture fragile

Notre ambition

9

Développer des alliages biomédicaux avec les objectifs suivants:

- utilisation d'éléments biocompatibles

pas d'éléments métalliques réputés « toxiques »

- bas module d'élasticité

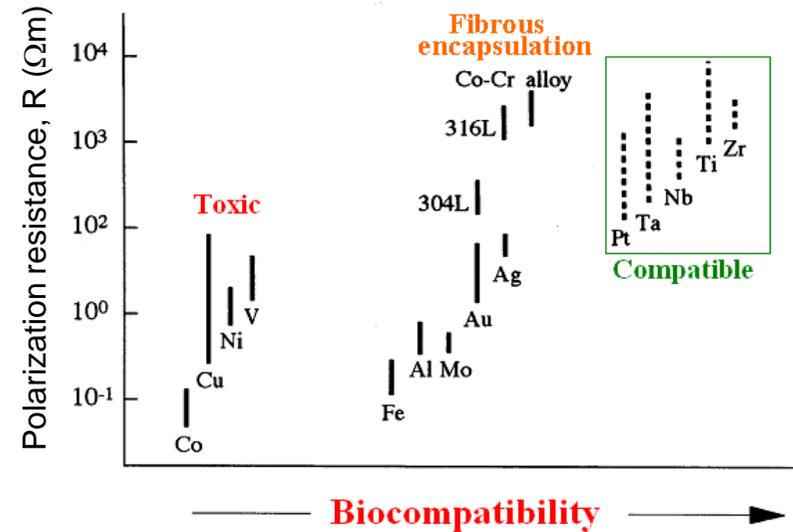
aussi proche possible de celui de l'os

- propriété superélastique

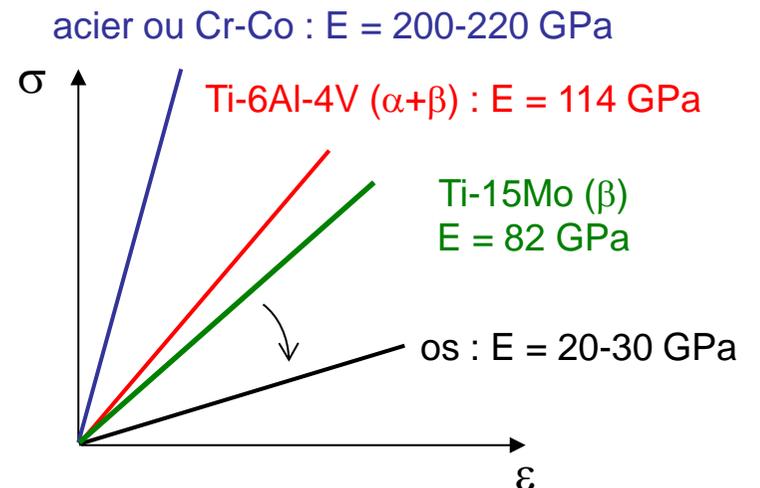
dispositifs "intelligents"

- bonne aptitude à la mise en forme

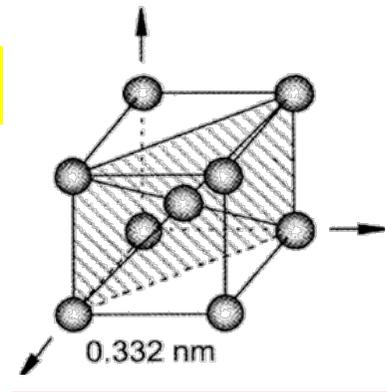
fabrication plus facile



S.G. Steinemann, in: G.D. Winter, et al., (Eds.), Evaluation of Biomaterials, John Wiley, New York, 1980, p. 1.

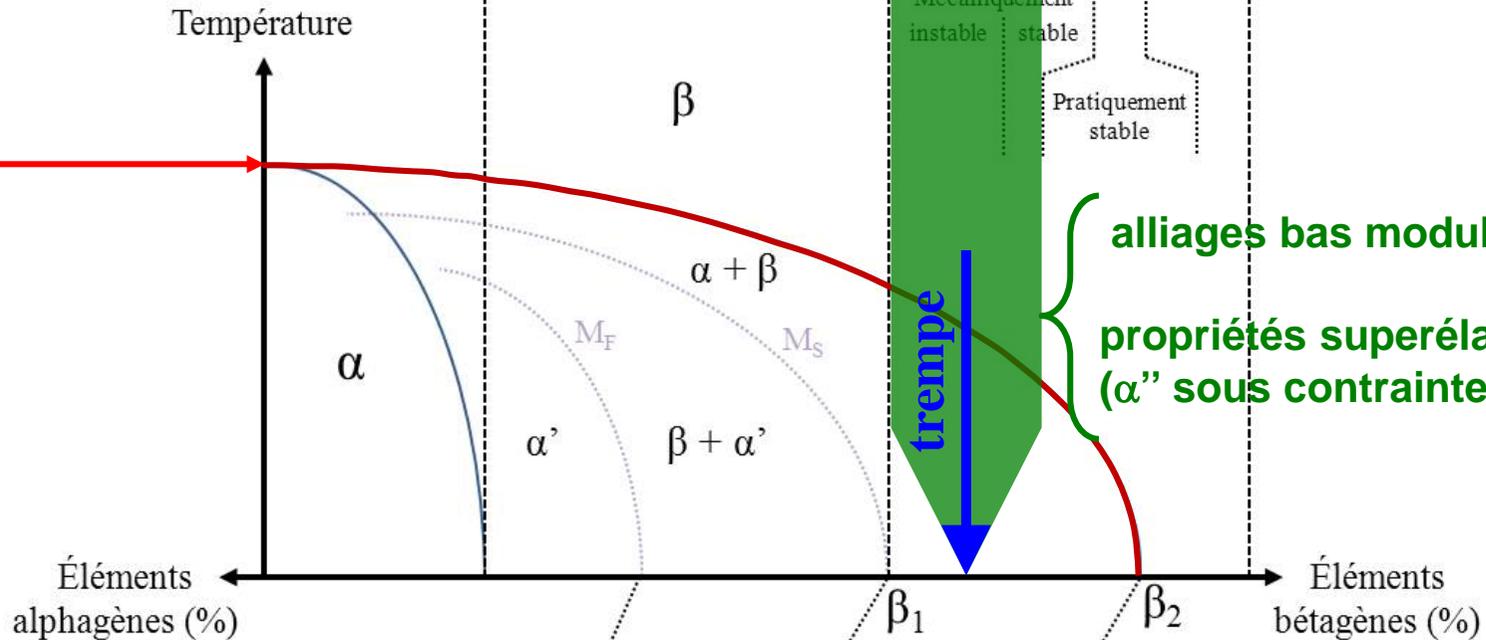
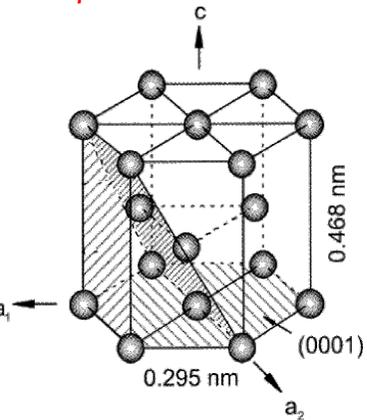


Alliages de titane du type β -métastable



Alliage	Alpha	Alpha - Béta	Béta
---------	-------	--------------	------

$$T_{\beta} = 882^{\circ}\text{C}$$



Structure de trempe	Martensite α'	$\alpha' + \beta$ résiduelle	β -métastable	β - stable
---------------------	----------------------	------------------------------	---------------------	------------------

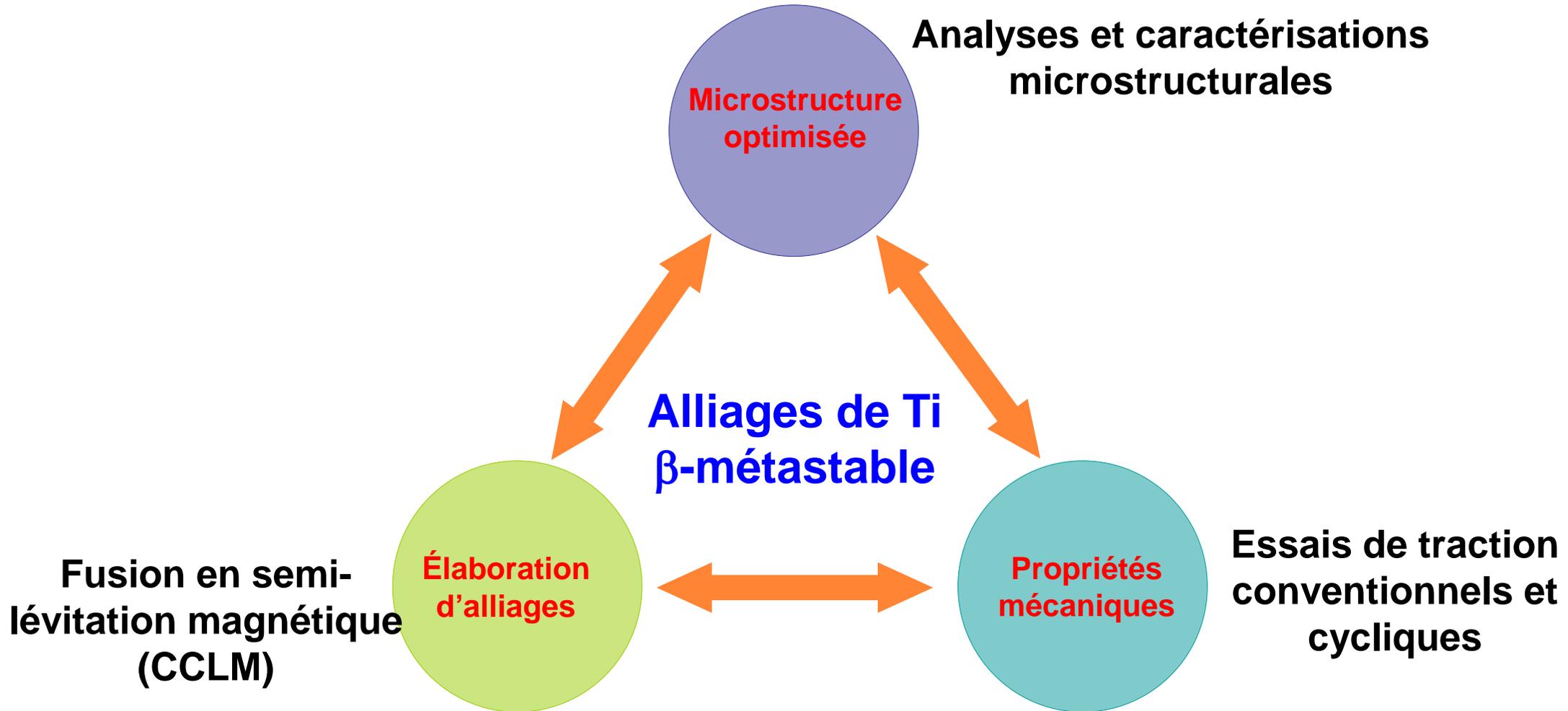
M. Niinomi, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 1 (2008) 30-42.

H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki, Acta Mater. 54 (2006) 2419-2429.

M. Besse, Thèse de Doctorat, INSA Rennes (2010)

Approche « alloy by design »

11

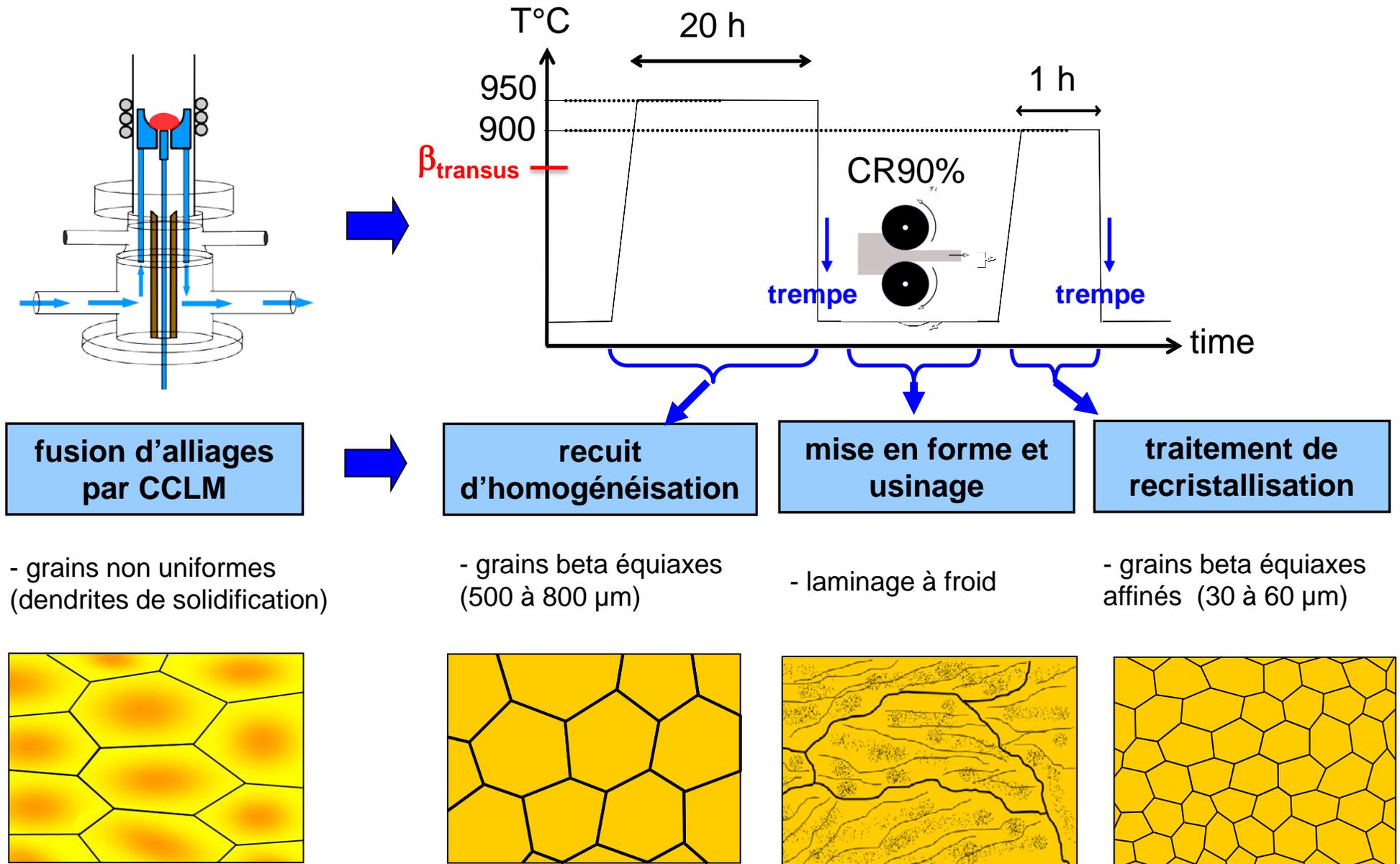


Stratégie de formulation :

Ti-Nb, Ti-Nb-X, Ti-Nb-X-Y, Ti-Nb-X-Y-O
(X, Y = Ta, Zr, Hf, Mo, Sn, Si...)

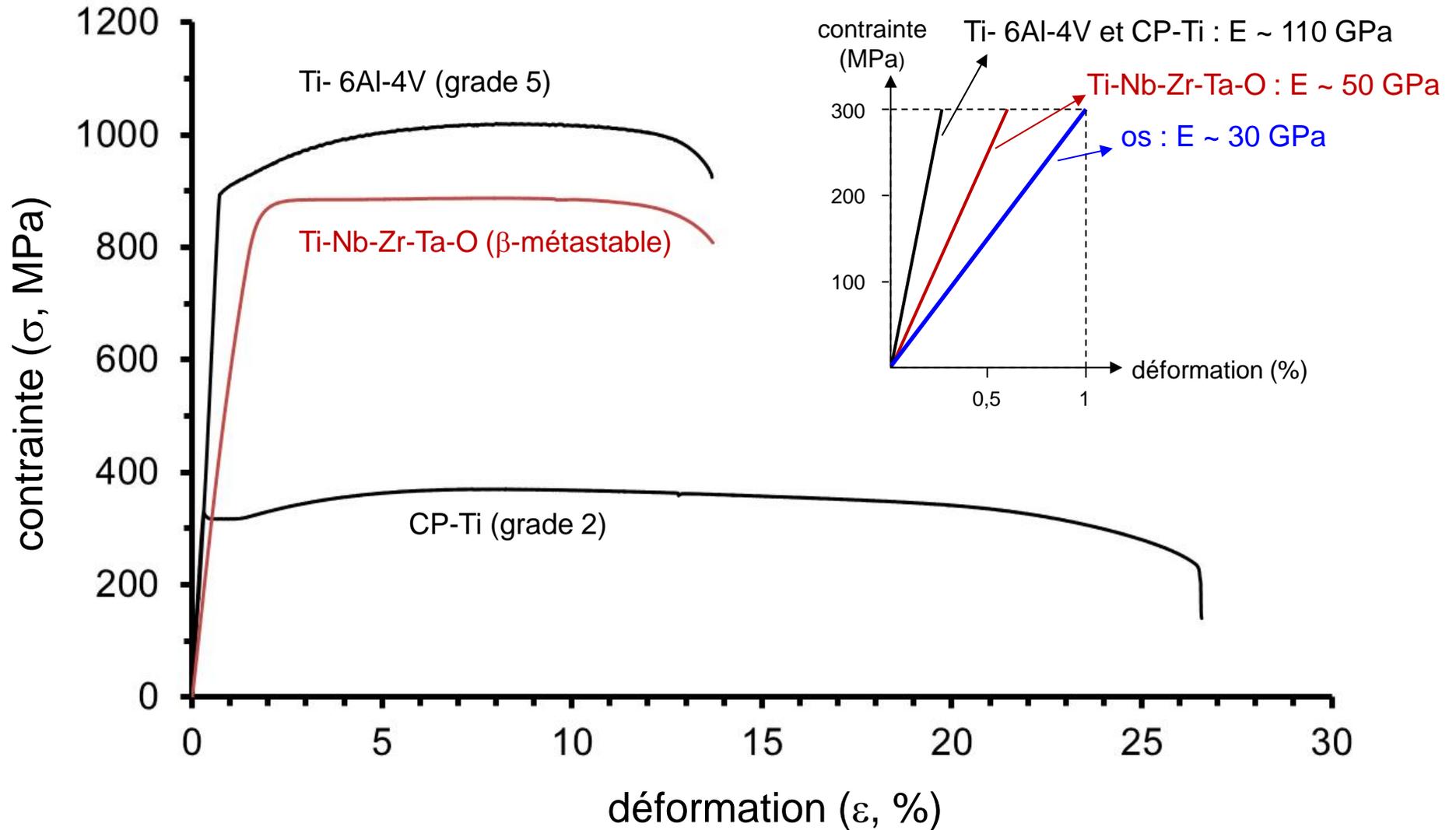
Procédé métallurgique d'élaboration

12



Alliages bas module

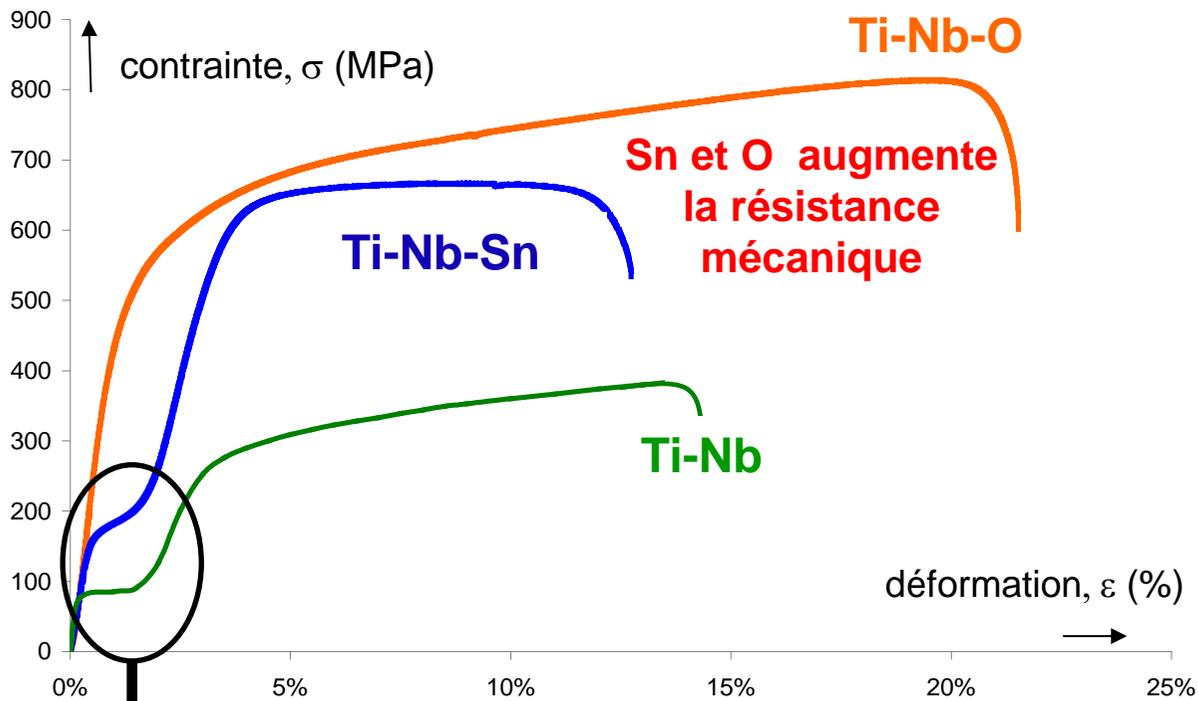
13



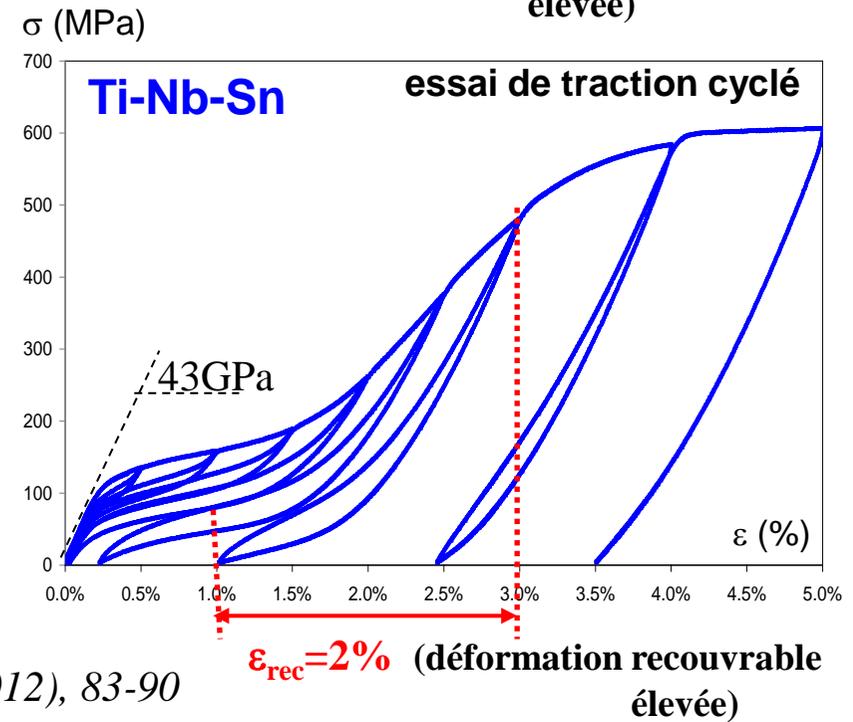
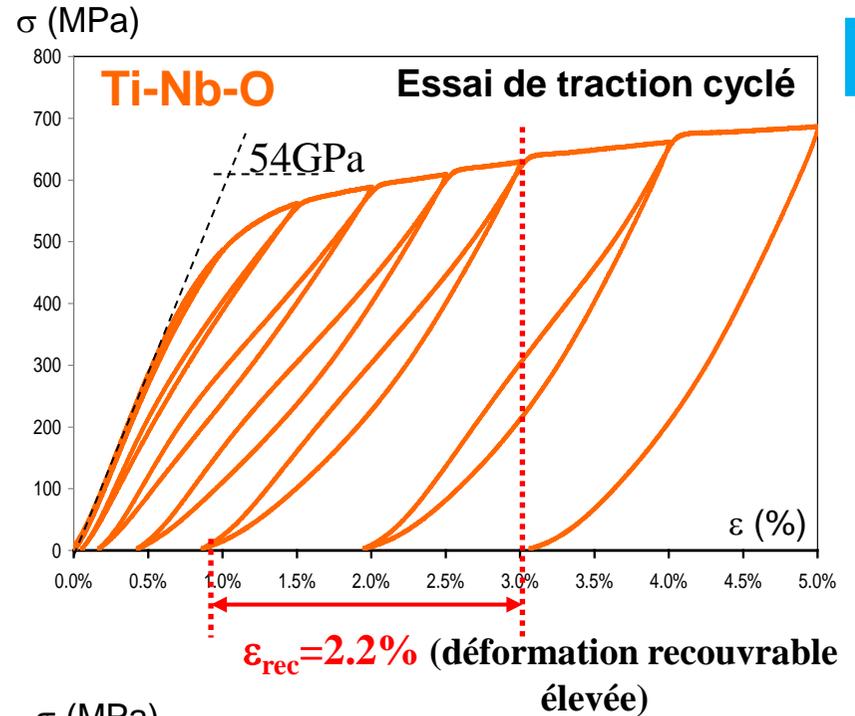
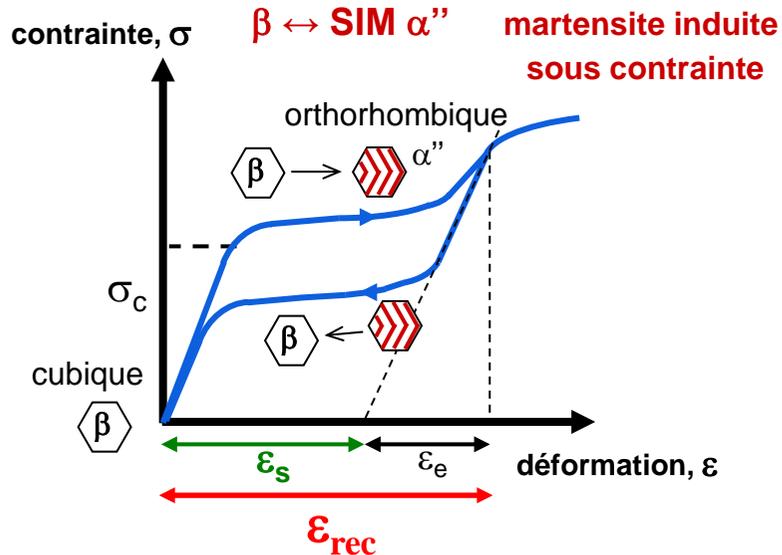
résistance mécanique de l'alliage β -métastable comparable au Ti-6Al-4V
mais avec un module élastique deux fois moindre

Propriétés de superélasticité (pseudoélasticité)

14



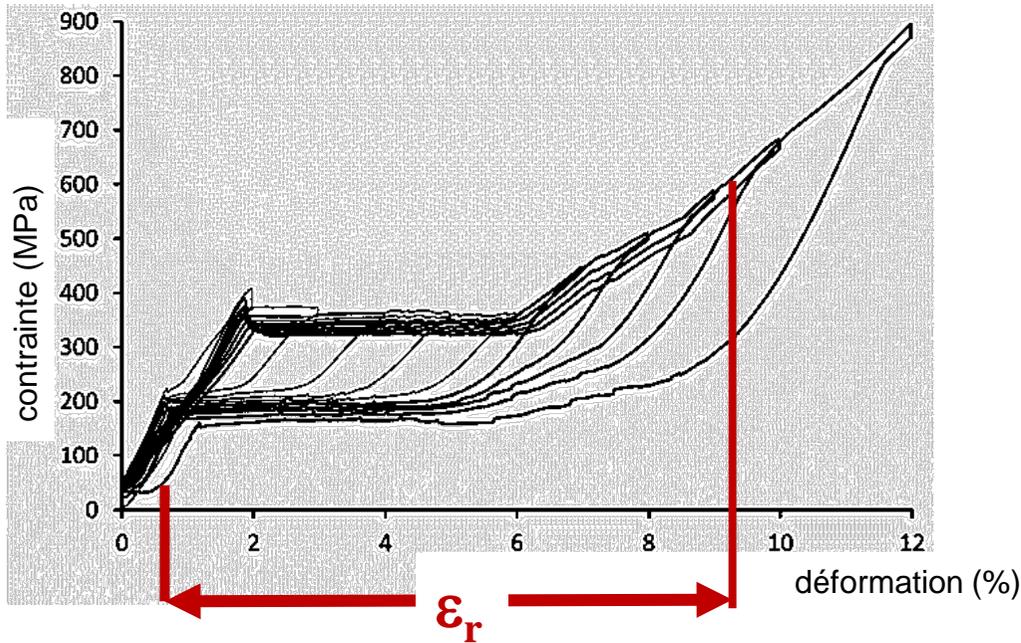
plateau superélastique



Alliages superélastiques

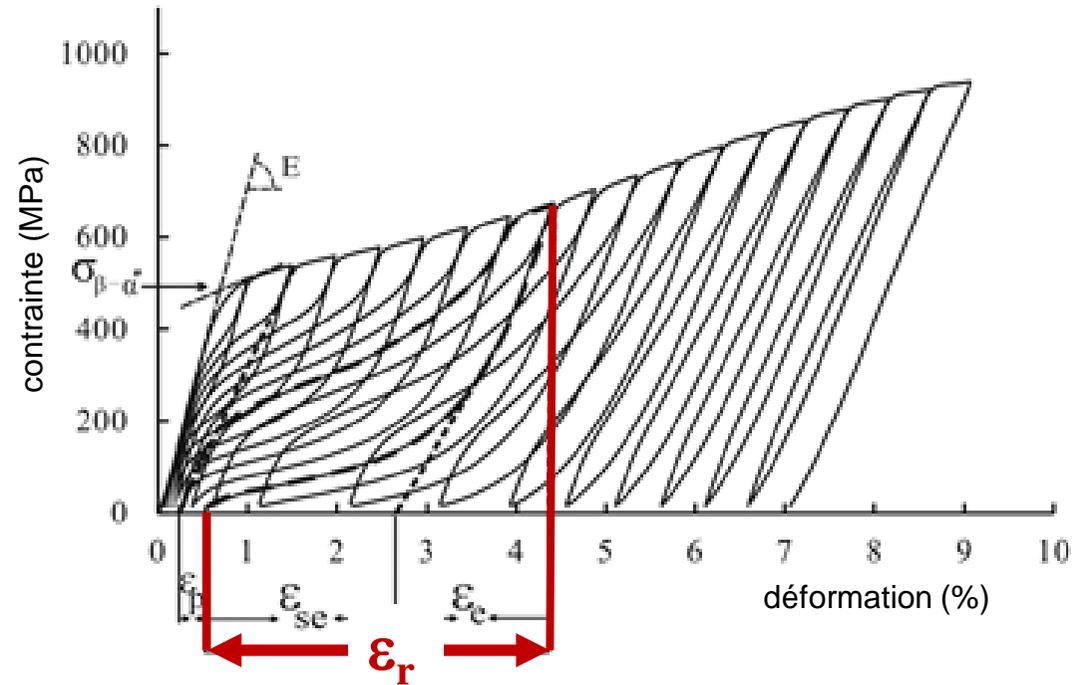
15

Alliage NiTi (Nitinol)



$\epsilon_r \sim 8\%$ (NiTi)

Alliage Ti-Hf-Mo-Sn (β -métastable)



$\epsilon_r \sim 4\%$ (Ti-Hf-Mo-Sn)

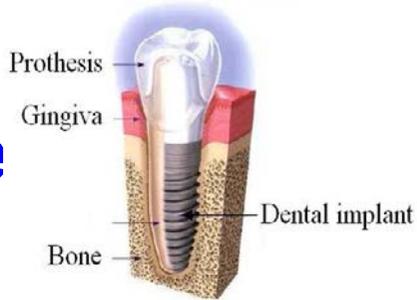
Déformation recouvrable de l'alliage β -métastable deux fois moindre que le NiTi mais alliage sans nickel

Conclusion

16

~ 900 MPa
haute résistance

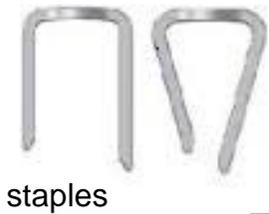
1000 MPa pour le Ti-6Al-4V



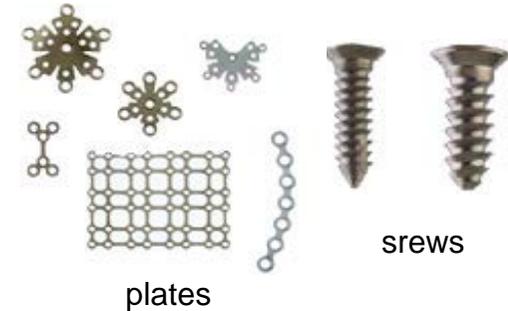
~ 40-50 GPa
bas module d'élasticité

*110 GPa pour le Ti-6Al-4V
20-30 GPa pour l'os cortical*

**à partir des alliages
de Ti β -métastable**



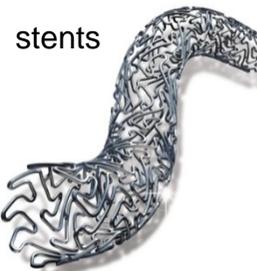
orthodontic
products



superélasticité
haute élasticité recouvrable

~ 4%

*0,5% pour le Ti-6Al-4V
8 % pour le NiTi*



grande plasticité
~ 25 % d'allongement
à rupture à T_{amb}

*14% pour le Ti-6Al-4V
<1% pour le NiTi*