



HAL
open science

Caractérisations microstructurales et mécaniques de revêtements superélastiques en alliages à base de Ti-Nb élaborés par pulvérisation magnétron

Thibaud Choquet

► **To cite this version:**

Thibaud Choquet. Caractérisations microstructurales et mécaniques de revêtements superélastiques en alliages à base de Ti-Nb élaborés par pulvérisation magnétron. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. INSA de Rennes, 2023. Français. NNT : 2023ISAR0005 . tel-04548685

HAL Id: tel-04548685

<https://theses.hal.science/tel-04548685>

Submitted on 16 Apr 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE DE DOCTORAT DE

L'INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES
APPLIQUEES RENNES

ECOLE DOCTORALE N° 638
Sciences de la Matière, des Molécules et Matériaux
Spécialité : *Science des Matériaux*

Par

Thibaud CHOQUET

**Caractérisations microstructurales et mécaniques
de revêtements superélastiques en alliages à base
de Ti-Nb par pulvérisation magnétron**

Thèse présentée et soutenue à Rennes, le 28/09/2023
Unité de recherche : ISCR UMR 6226
Thèse N° : 23ISAR 25 / D23 - 25

Rapporteurs avant soutenance :

Sophie BERVEILLER Maître de Conférences – Arts et Métiers Metz
Frédéric SANCHETTE Professeur des Universités – Université de Technologie de Troyes

Composition du Jury :

Présidente : Muriel VAYSSADE Professeur des Universités – Université de Technologie de Compiègne

Examineurs : Sophie BERVEILLER Maître de Conférences – Arts et Métiers Metz
Frédéric SANCHETTE Professeur des Universités – Université de Technologie de Troyes
Pierre-Olivier RENAULT Professeur des Universités – Université de Poitiers

Co-Dir. de thèse : Gregory ABADIAS Professeur des Universités – Université de Poitiers
Co-Encadrante : Amélie FILLON Maître de Conférences – INSA Rennes

Invités :

Thierry GLORiant Professeur des Universités – INSA Rennes
Anny MICHEL Maître de Conférences – Université de Poitiers

Caractérisations microstructurales et mécaniques de revêtements superélastiques en alliages à base de Ti-Nb élaborés par pulvérisation magnétron

Thibaud CHOQUET



Remerciements

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont aidé et soutenu pendant ces 4 années de thèse, que cela soit à Rennes ou à Poitiers. Forcément, deux labos entiers à remercier ça prend un petit peu de place. J'espère n'oublier personne et si c'est le cas, sachez que je suis vraiment désolé.

Pour commencer, je veux remercier mes encadrants et tout d'abord Amélie Fillon. Je tiens à te remercier pour ton aide, ton soutien, ta gentillesse, à la fois professionnellement et personnellement pendant ces 4 années de travail. On aura traversé ensemble le covid, et je n'oublie pas ton soutien personnel pendant cette période, alors même qu'on ne s'était pas encore rencontré en personne. Par la suite tu as toujours été là pour m'aider, particulièrement pendant les périodes plus difficiles comme la rédaction et je tiens à te dire que je n'aurais pas pu souhaiter meilleure encadrante pendant ces années.

Je remercie Gregory Abadias également pour son soutien pendant ce travail de thèse, particulièrement pendant la période où j'étais à Poitiers et où tu étais mon principal interlocuteur. J'ai appris beaucoup à tes côtés et ta gentillesse et ta bonne humeur ont fait que c'était un plaisir de travailler avec toi.

Je remercie également Thierry Gloriant pour son encadrement lors de ces quatre années. Merci pour les conversations que nous avons eues, j'ai appris des choses à chacune d'entre elles, que cela soit scientifique ou non.

Enfin, je remercie Anny Michel pour son aide lors de cette thèse sur les sujets de microstructure et de MET. Je te remercie également pour ta bonne humeur et les mots encourageants à chaque conversation que l'on a pu avoir.

Je souhaite remercier tous les membres de mon jury de thèse, à commencer par les deux rapporteurs de mon travail, Sophie Berveiller et Frédéric Sanchette, d'avoir accepté de lire attentivement les quelques 200 pages de ce manuscrit et pour leurs questions et remarques enrichissantes pour la discussion que nous avons eue lors de ma soutenance.

Je souhaite également remercier Muriel Vayssade pour avoir accepté de présider ce jury et pour avoir été présente à ma soutenance. Je te remercie également pour ton aide dans le cadre du projet ANR Super-Rev pour les conseils et discussions que nous avons eues en parlant de biocompatibilité. Par la même occasion, je souhaite remercier chaleureusement les autres membres du laboratoire de Compiègne qui ont été impliqués dans le projet : Cilia Khemici, Hiroki Chigama et Pascale Vigneron pour leur aide et leur gentillesse.

En dernier membre « extérieur » de ma thèse, je souhaite vraiment remercier Pierre-Olivier Renault d'avoir accepté de prendre part à ce jury, mais également pour son aide tout au long de ce travail de thèse, à Poitiers d'abord avec ses précieux conseils sur la DRX et les dépôts, mais plus tard surtout pour son aide indispensable pendant ces 6 jours de manip' au synchrotron Soleil. Les discussions scientifiques ou autre que nous avons eues là-bas et plus

tard, jusqu'à pendant ma soutenance sont un excellent souvenir que je garderai de ces 4 années de travail.

Les moments passés au synchrotron ont été les plus intéressants scientifiquement de ma thèse et je suis très reconnaissant envers toutes les personnes qui m'ont donné l'opportunité d'utiliser cet équipement. Je souhaite en particulier remercier Dominique Thiaudière pour sa formation sur la ligne DiffAbs et son aide tout au long des 2 campagnes de synchrotron dont j'ai pu faire partie. Je souhaite également remercier Cristian Mocuta pour son aide précieuse et sa disponibilité sur la partie traitement des données synchrotron.

Je souhaite remercier Philippe Djemia, de l'université Sorbonne Paris Nord pour avoir réalisé les mesures de diffusion Brillouin sur mes échantillons, afin d'obtenir les constantes élastiques de ces derniers.

Je souhaite ensuite remercier toutes les personnes du laboratoire de Poitiers, où j'ai passé un peu plus d'un an, pour avoir rendu ce moment agréable, pour leur aide et leur amitié, malgré les divers confinements.

Je souhaite remercier Marc et Yohann, qui a pris sa suite, pour leur aide précieuse sur le bâti de dépôt, toujours là pour m'aider lorsque quelque chose ne marchait pas (ce qui veut dire, très souvent). Presque tout ce qu'il y a dans ce manuscrit n'aurait pas été possible sans votre aide à tous les deux.

Je veux également remercier Frédéric Pailloux pour son aide sur les observations MET et surtout sur l'interprétation des résultats, que je n'aurais sans doute pas réussie sans ton aide initiale.

Je remercie également Dominique Eydii pour la formation et l'aide que tu m'as apportée sur le MEB. J'ai beaucoup appris sur la maîtrise de cet outil grâce à toi et j'ai pu faire des mesures de compo et des photos pas trop moches j'espère.

Je souhaite remercier Simon Hurand pour son aide sur la résistivité, la formation à la fois sur la résistivité en température ambiante et celle en température, mais aussi pour ses explications.

Enfin, je souhaite remercier tous les doctorants du labo que j'ai pu croiser, à commencer par mes deux compères du bureau 1E quelque chose, Salomé et Florian. Merci de m'avoir accueilli à bras ouvert alors que je ne connaissais personne à Poitiers, merci pour les nombreuses discussions mangas ou autre pendant les pauses thés. Merci pour cette magnifique décoration de notre bureau. J'ai passé de très bons moments dans ce dernier et également en dehors, particulièrement pendant toutes ces pauses midi avec Patou pendant le covid. J'étais très heureux d'être revenu à Poitiers pour vos soutenances. Merci également au bureau d'à côté, Thomas, Florent et Benjamin pour leur bonne humeur constante et l'ambiance qu'ils ont mis dans le labo. Merci à tous les doctorants de ma promo : Axel, Florian, Thibaut, Cécile, Emmanuel. Je crois que je suis le dernier d'entre nous à soutenir, donc félicitations à nous tous ! Merci de m'avoir accueilli et d'avoir partagé avec moi les galères, frustrations et aussi les réussites (quand même) de la vie de doctorant. Merci à la génération d'après, Razvan, Charlélie,

Valentin (j'ai toujours le bandeau de Kakashi), pour les courses, les verres et tout le reste. Merci aussi à la génération d'encore après, que j'ai malheureusement juste croisée rapidement lors de mon retour à Poitiers, je suis sûr que vous allez tout casser et garder l'ambiance du labo au beau fixe.

Je souhaite également remercier toutes les personnes du laboratoire de Rennes.

Je vais commencer par remercier Denis pour son aide constante pendant ces presque 3 années passées à Rennes. Pour beaucoup des résultats présentés dans ce manuscrit, ton aide a été cruciale. Je suis désolé d'être venu tant de fois avec une variante de « la machine marche pas » et te remercie d'avoir toujours fait ton maximum pour m'aider à trouver une solution, sans jamais en avoir trop marre de moi. Merci aussi de m'avoir permis de découvrir le Roazhon Park (pour un 6-0 en plus). Vive le stade rennais (mais allez le LOSC avant quand même).

Je remercie Philippe pour son aide et sa bonne humeur. Merci pour ton aide pour l'indexation des clichés de diff' MET (même si sur le coup je t'ai détesté de me montrer à quel point tout ce qu'on essayait de faire avec Amélie était faux) et merci pour m'avoir permis de faire partie de ma première campagne synchrotron. Merci enfin et surtout pour ta bonne humeur, tes blagues et tes visites impromptues dans le bureau des doctorants.

Merci à Sandrine pour les bons moments passés au repas du midi. Je serai triste de ne plus chercher des réponses à des questions existentielles en ta compagnie.

Je souhaite remercier enfin tous les membres permanent du labo que je n'ai pas encore cités : Doina, Isabelle, Isabelle, Laura, Henry et j'espère n'oublier personne d'autre, pour avoir fait de mon passage à Rennes un très bon moment.

Finalement, je souhaite remercier tous les doctorants que j'ai rencontrés au cours de ces presque 3 années à Rennes. Si on prend par ordre de soutenance, je vais commencer par Ying, ma prédécesseur (prédécessrice ?), merci pour ton aide pour comprendre le sujet compliqué des films et merci pour ta bonne humeur au bureau. J'espère que tout se passe bien pour toi en Chine. Merci à Gaetan pour m'avoir bien accueilli lors de mon arrivée à Rennes. Ne connaissant personne, et étant en couvre-feu à cette période, ça n'a pas été très facile au début et je te remercie de m'avoir fait sentir le bienvenu dans ce nouveau laboratoire. Merci pour les repas dehors le midi qui étaient toujours une bonne partie de la journée et j'espère que tu kiffes toujours ton petit coin de Bretagne. Un gros morceau, merci à Hugo pour tout. Merci pour les blagues, pour les ptits chocolats chauds au labo, pour les bons conseils ciné et pour les bons conseils en escalade, pour les loldle et autres sutom, pour les Tsunamis (bon yen a eu qu'un seul je crois mais mémorable). De façon générale, merci pour tous les bons moments, au labo et en dehors et merci pour ton soutien lors des moments moins fun (aka la rédaction). A small word for Tianyu, thanks for always smiling, Thierry's always says he's learning a lot of stuff with you, so I'm sure you'll do great! Merci à Nicolas pour ta bonne humeur pendant cette année passée ensemble, courage pour supporter Philippe encore 2 ans, mais en vrai, on l'aime bien quand même. Un petit mot enfin pour Nolwenn, même si on s'est juste croisé rapidement, j'espère que tu passeras 3 bonnes années au labo, amuse-toi bien, la thèse c'est pas facile tous les jours mais finalement, c'est sympa.

Finalement, je souhaite remercier tous mes amis et ma famille pour leur soutien durant ces années de thèse, et avant.

Merci à tous mes amis de Rennes : Julie bien sûr, merci de m'avoir fait découvrir l'escalade, l'Acid et finalement une bonne partie des gens que j'ai pu rencontrer ici. Merci à toute la team de CIP : Camille, Louise, Yara et Agathe. Merci pour les soirées (peut-être trop nombreuses parfois ?) et aussi pour les galettes saucisses. Merci en vrac à tous les gens que j'ai croisé à Rennes, Ombeline, Victor (aka le Sensei), Benjamin, Bastien, Lise, Marine, Cécile, Alex et tous les autres pour avoir rendu ces années plus douces.

Merci à tous mes amis doctorants qui m'ont soutenu durant ces années et qui ont partagé avec moi les réussites et les galères de la vie de thésard: Camille, Nico, Amaury, Nin, Hugo. Et aussi les non-doctorants : Manon, Louis, Ghali, Heinrick, Sabrina, Ramona, Sangitha, Halfdan, Robin, Fanny, Salma, Cédric, et tant d'autres mais ces remerciements commencent à être un peu trop long.

Et enfin, je souhaite remercier ma famille, mon frère Hugo, ma sœur Louise et mes parents Etienne et Barbara, pour m'avoir soutenu pendant toutes ses années (26 ans quand même), pour m'avoir donné le goût de la science quand j'étais petit (merci d'ailleurs à Fred et Jamy), et de s'être intéressé à mes travaux pendant 4 ans, même si vous n'avez pas tout compris.

Je remercie enfin tous ceux et celles que j'aurais oublié et qui méritent aussi leur place dans ces quelques pages.

Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	7
I. Introduction	9
II. Les matériaux pour les applications biomédicales.....	9
II.1. Les alliages métalliques	9
II.2. Le Nitinol.....	11
II.3. Les revêtements	12
II.3.1. Revêtements nitrurés.....	13
II.3.2. Films en carbone adamantin.....	14
II.3.3. Verres métalliques	15
II.3.4. Films métalliques élémentaires	16
III. Le titane et ses alliages	16
III.1. Titane – phase d’équilibre	16
III.2. Eléments d’alliage	18
III.2.1. Classification des éléments d’alliage	18
III.2.2. Classification des alliages	20
III.3. Phases hors équilibre et effet superélastique.....	22
III.3.1. Phases hors-équilibre.....	22
III.3.1.1. Phase ω	22
III.3.1.2. Phase martensitique α'	23
III.3.2. Effet superélastique	26
III.4. La transformation martensitique dans les alliages de Nitinol.....	29
IV. Les revêtements en alliages de titane β -métastable.....	30
IV.1. Systèmes étudiés	30
IV.2. Croissance et texture	35
IV.3. Rôle des contraintes	40
IV.4. Superélasticité	42
V. Conclusion	47
Chapitre II : Matériel et méthode	49
I. Elaboration des films par pulvérisation magnétron.....	51

I.1. La pulvérisation cathodique	51
I.2. Présentation des bâtis de dépôt et des cibles.....	54
I.3. Paramètres de dépôt	57
I.3.1. Pression	57
I.3.2. Puissance.....	57
I.3.3. Vitesse de dépôt	58
I.3.4. Angle d'incidence	60
I.3.5. Tension de polarisation du substrat	61
I.3.6. Substrat et épaisseur de dépôt.....	62
I.4. Présentation des systèmes étudiés	63
II. Caractérisation des propriétés structurales.....	64
II.1. Diffraction des Rayons X.....	64
II.1.1 Identification des phases	64
II.1.2. Mesures des contraintes résiduelles par la méthode des $\sin^2\Psi$	66
II.2. Résistivité 4 pointes par la méthode de Van der Pauw.....	71
II.3. Microscopie Electronique en Transmission	73
III. Caractérisation des propriétés mécaniques.....	75
III.1. Suivi de la courbure du substrat <i>in situ</i>	75
III.2. La nanoindentation	77
III.3. Les essais de traction	83
IV. Traction <i>in situ</i> sous rayonnement synchrotron.....	85
IV.1. Principe d'obtention du rayonnement synchrotron.....	85
IV.2. Essais de traction <i>in situ</i>	86

Chapitre III : Etude de la stabilité des phases α , β et α'' en fonction de la teneur en élément bétagène dans les alliages à base Ti-Nb 89

I. Introduction	91
II. Composition et morphologie des films	91
III. Identification des phases par diffraction des rayons X.....	96
III.1. Premières observations à l'aide de balayage θ - 2θ classiques	96
III.2. Etude de la texture de la phase β	99
III.3. Identification des phases à l'aide de balayages θ - 2θ obtenus pour des angles $\chi \neq 0^\circ$	102
IV. Mesures de résistivité à température ambiante.....	109
V. Influence des éléments d'alliages sur la stabilité des phases dans les films.....	111
VI. Conclusion.....	114

Chapitre IV : Etude approfondie du système Ti-xNb-22Zr : microstructure et contraintes 115

I. Introduction	117
II. Observations des films Ti-xNb-22Zr en microscopie électronique en transmission	117
II.1. Identification des structures cristallographiques et de leur orientation	118
II.1.1. Vues planes	119
II.1.2. Vues en section transverse	122
II.2. Observations de la microstructure des films	126
II.2.1. Film Ti-22Nb-22Zr	126
II.2.2. Film Ti-12Nb-22Zr	128
III. Etudes des contraintes par la mesure <i>in situ</i> de la courbure du substrat.....	128
IV. Etude des contraintes dans la phase β par la méthode des $\sin^2\Psi$	134
IV.1. Détermination des constantes élastiques.....	134
IV.2. Résultats	137
IV.3. Discussion	141
V. Conclusion	144

Chapitre V : Caractérisation mécaniques des revêtements en alliage Ti-xNb-22Zr et Ti-xNb-22Zr-3Sn..... 147

I. Introduction	149
II. Etude par nanoindentation des propriétés mécaniques des films.....	149
II.1. Caractérisation de la superélasticité	150
II.2. Module d'élasticité et dureté des films.....	158
II.3. Conclusion	161
III. Essais de traction sur substrat de Kapton pour l'étude des propriétés mécaniques.....	161
IV. Conclusion.....	168

Chapitre VI : Etude couplée des propriétés structurales et de la sollicitation mécanique par essai de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron... 171

I. Introduction	173
II. Etat cristallographique initial des films déposés sur Kapton	174
III. Exploration de l'effet superélastique	177
IV. Etude de la fragilité des films	184
V. Conclusion	188

Conclusion générale et perspectives 191

Références bibliographiques..... 197

Annexe I : Fiches ICDD

Annexe II : Echantillons préparés pour l'étude de la biocompatibilité des films

Introduction générale

Les alliages de titane sont des matériaux très utilisés dans le domaine du biomédical. En effet, ce sont des alliages qui ont l'avantage de présenter des propriétés mécaniques intéressantes (résistance, ductilité, ténacité ...), associées à une faible densité. Ils ont en outre la capacité de se passiver et de former ainsi une couche d'oxyde stable et bio-inerte, ce qui leur permet d'être biocompatible chimiquement et résistant à la corrosion. La biocompatibilité mécanique peut également être assurée en fonction des compositions. Pour certaines applications où le dispositif médical vient remplacer l'os, il est important que la rigidité de l'alliage soit proche de celle de l'os, afin d'éviter les problèmes de « stress-shielding », qui peut amener à l'os à se détériorer et peut nécessiter une intervention chirurgicale supplémentaire. La grande variété de propriétés mécaniques possible, par modification de la composition chimique ou par traitements thermomécaniques, permet donc l'utilisation des alliages de titane pour des dispositifs biomédicaux très variés.

Parmi les alliages de titane les plus utilisés dans le domaine biomédical actuellement, on trouve notamment l'alliage équiatomique nickel-titane (NiTi ou Nitinol). Cet alliage, développé dans les années 1970, a d'abord été utilisé pour des applications navales et aéronautiques. Par la suite, en tirant profit des propriétés superélastiques et/ou mémoire de forme que cet alliage possède et de son module d'Young proche de l'os (48 GPa pour le Nitinol et 30 GPa pour l'os), il a été utilisé dans le domaine du biomédical. En effet, grâce à une transformation martensitique réversible induite sous contrainte, le Nitinol peut subir de grandes déformations réversibles (supérieures à 6 %). Cette propriété s'avère très utile pour de nombreuses applications, telles que des guides pour cathéters, des fils orthodontiques ou encore des stents cardiovasculaires. Ce matériau est notamment utilisé pour rendre les opérations chirurgicales les moins invasives possibles, le Nitinol superélastique permettant aux dispositifs de s'adapter aux déformations induites par exemple par les vaisseaux sanguins lorsqu'un dispositif est mis en place.

Le Nitinol présente cependant un défaut de taille pour son utilisation dans les dispositifs médicaux : sa forte teneur en nickel. En effet, plusieurs études ont montré le caractère allergène, voire cytotoxique de cet élément. Dans le cadre d'applications au contact du corps humain pendant plusieurs années (comme les stents), la non-biocompatibilité des éléments composants le dispositif peut poser un sérieux problème pour la santé des patients. C'est pourquoi, dans le but d'améliorer la biocompatibilité chimique des dispositifs de Nitinol, la recherche se concentre depuis plusieurs années sur le développement d'alliages de titane superélastiques composés uniquement d'éléments biocompatibles, comme le Nb, le Zr ou encore le Ta. Ces alliages présentent, pour certaines compositions, également une transformation martensitique induite sous contrainte et réversible, permettant d'obtenir des taux de recouvrement conséquents à répétition. S'il est possible de développer ces alliages sous leur forme massive, afin de proposer une alternative aux alliages présentant des problèmes de biocompatibilité, une autre approche consiste à revêtir les dispositifs de Nitinol superélastiques existants avec un film biocompatible exempt de tout élément allergène, qui permettrait de réaliser une couche barrière entre le dispositif contenant du nickel et l'environnement biologique. Pour atteindre cet objectif,

la difficulté réside dans le fait que le comportement mécanique du film doit être très proche de celui du Nitinol. Il doit en effet avoir la capacité de suivre les larges déformations réversibles subies à répétition par le NiTi, de façon à assurer l'intégrité de l'ensemble film sur dispositif tout au long de sa période d'utilisation dans le milieu biologique.

C'est dans ce contexte qu'a été lancé en 2019 le projet ANR SuperRev. Ce dernier a pour objectif de développer des revêtements en alliages de titane superélastiques et biocompatibles et est le résultat d'une collaboration entre trois partenaires :

- L'équipe Chimie-Métallurgie (C-Met) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) à l'INSA Rennes. Ce laboratoire développe depuis de nombreuses années des alliages métalliques, et particulièrement des alliages de titane, destinés à une utilisation biomédicale.
- L'équipe Physique et Propriétés des Nanostructures (PPNa) de l'Institut P' à l'Université de Poitiers, qui est spécialisée dans l'élaboration et la caractérisation des couches minces.
- Le laboratoire de Biomécanique et Bioingénierie (BMBI) de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC), qui étudie la biocompatibilité de dispositifs à la fois *in vitro* et *in vivo*.

Dans ce cadre, les tâches du projet ANR SuperRev s'organisent autour de 4 axes : l'élaboration et l'optimisation des films en alliage de titane, ce qui inclut l'élaboration par pulvérisation magnétron et la caractérisation des propriétés structurales des films (phases en présence, morphologie, texture ...), la caractérisation mécanique des films dans le but d'étudier la réponse superélastique en fonction des caractéristiques microstructurales obtenues précédemment, l'évaluation de la biocompatibilité des films (cytotoxicité, hémocompatibilité) et de la réponse cellulaire (ostéoblastes, cellules endothéliales ...) sur les films (prolifération, différenciation, minéralisation, tests bactériologiques) et pour finir la réalisation de prototypes en déposant les revêtements d'alliages sur des fils ou agrafes orthopédiques de Nitinol superélastique qui ont été utilisés pour les tous premiers essais *in vivo*.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de ce projet sur deux axes d'étude : l'élaboration des films et leurs caractérisations microstructurale et mécanique. Il a été réalisé en co-encadrement entre les laboratoires de Poitiers et Rennes. Les films en alliages Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Zr et Ti-Nb-Zr-Sn ont été élaborés sur les bûches de dépôt de Poitiers et de Rennes et leurs propriétés microstructurales et mécaniques ont été étudiées en s'appuyant sur les diverses techniques de caractérisation disponibles (diffraction des rayons X, microscopie électronique, mesure de la courbure du substrat, nanoindentation ...) ainsi que lors d'une campagne d'essais de traction équibiaxiale *in situ* au synchrotron Soleil. De plus, une série d'échantillons spécifiques ont été fabriqués en faisant varier l'angle d'incidence (dépôt GLAD) pour compléter l'étude de la biocompatibilité qui a été réalisée au laboratoire de Compiègne. L'élaboration de ces échantillons est présentée dans l'Annexe II.

La présentation de ce travail de thèse est organisée en six chapitres :

Le premier chapitre présente une revue de l'état de l'art. Une première partie assez générale s'intéresse à l'utilisation des alliages métalliques dans le domaine du biomédical, en présentant notamment plus en détail l'alliage NiTi. On présente également les différents revêtements qui peuvent être déposés sur des dispositifs médicaux et leurs avantages respectifs. La seconde partie s'attelle à décrire plus en détail la métallurgie du titane et de ses alliages, en s'attardant particulièrement sur les mécanismes de transformation martensitique liés à l'effet superélastique. Enfin, ce chapitre est clôturé par une présentation de l'état de l'art sur les revêtements en alliages de titane β -métastable.

Le second chapitre présente les différentes méthodes d'élaboration et de caractérisations des revêtements étudiés dans ce travail. On présente notamment la technique de pulvérisation magnétron utilisée pour élaborer nos films, ainsi que les techniques de caractérisation des propriétés structurales et mécaniques de ces derniers.

Dans le troisième chapitre, on s'intéresse tout d'abord à la morphologie obtenue pour les films déposés par pulvérisation magnétron, puis à l'évolution des phases présentes dans les films en fonction de leur teneur en Nb, pour les différents systèmes étudiés (les systèmes ternaires Ti-Nb-2Sn, Ti-Nb-22Zr et le système quaternaire Ti-Nb-22Zr-3Sn¹). Pour cela, on s'appuie principalement sur la Diffraction des Rayons X (DRX), en réalisant des balayages θ - 2θ . La texture des films et la coexistence des phases hexagonale α , cubique centrée β et orthorhombique α' pour certaines compositions nous pousse à la réalisation de balayages à des angles χ différents de 0, qui permettent d'accéder à d'autres plans de diffraction pour différencier les phases en présence. Des mesures de résistivité ont également été réalisées pour compléter et confirmer les phases obtenues en fonction de la composition. Cette première étape permet de sélectionner les compositions les plus prometteuses pour l'obtention de l'effet superélastique.

Le quatrième chapitre présente une étude plus détaillée du système ternaire Ti-xNb-22Zr, à l'aide de méthodes de caractérisations plus avancées, afin de déterminer la texture des films et les contraintes internes dans ces derniers. Des analyses par Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été réalisées sur deux compositions, sélectionnées comme ayant une microstructure β ou une microstructure biphasée α'/β . Des images en vue plane et en vue transverse ont permis d'obtenir plus d'informations sur la texture de ces deux phases. Par la suite, on présente dans ce chapitre l'étude des contraintes internes. Ces dernières ont été étudiées par deux méthodes : par la mesure *in situ* de la courbure du substrat et *ex situ* par la méthode des $\sin^2\Psi$ appliquée sur les cristallites de phase cubique β . La combinaison de ces deux méthodes permet de mieux appréhender les phénomènes à l'origine des contraintes dans ces films.

Le cinquième chapitre présente les caractérisations mécaniques réalisées sur les films. Des essais de nanoindentation ont été réalisés en utilisant des pointes de géométrie différentes sur une large gamme de forces appliquées. On a ainsi pu étudier le caractère superélastique des films à l'aide des mesures du taux de recouvrement en profondeur. Les duretés et les modules d'indentation ont été étudiés en fonction de la teneur en Nb. Des essais de traction ont également été réalisés. Pour limiter l'influence du substrat lors de ces derniers, les films ont été déposés

¹ Les échantillons sont désignés par leur composition en pourcentage atomique

sur des substrats de Kapton de 50 μm d'épaisseur et la déformation des films a été évaluée par corrélation d'images.

Pour finir, le sixième chapitre présente les résultats obtenus lors d'une campagne d'essais réalisée au synchrotron SOLEIL en juin 2022. Ces essais avaient pour objectif d'observer directement la transformation martensitique sous contrainte lors d'un essai de traction équibiaxial *in situ* sous rayonnement synchrotron. Ce chapitre s'attèle à présenter dans un premier temps l'évolution de la microstructure au cours de l'essai de traction à partir de l'évolution des pics de DRX. Dans un second temps, on s'est intéressé à l'apparition de fissures au cours de l'essai, détectées par le suivi *in situ* de la résistivité électrique, pour une première approche du comportement fragile de ces films et de l'influence de la contrainte appliquée sur la fissuration du revêtement.

Chapitre I : Etude bibliographique

I. Introduction

Ce premier chapitre propose une étude de la littérature sur les alliages de titane utilisés dans le biomédical et présente plus particulièrement les revêtements en alliages de titane superélastiques.

La première partie présente brièvement les matériaux utilisés dans le biomédical et cible plus particulièrement l'alliage NiTi (appelé Nitinol) et les revêtements en vue de leur utilisation pour les applications biomédicales. La seconde partie introduit les généralités sur le titane et ses alliages dans leur forme massive, et notamment la transformation martensitique à l'origine de l'effet superélastique observé pour certaines nuances d'alliages. Enfin, la troisième partie dresse l'état des connaissances actuelles sur les films en alliage de titane superélastiques, qui sont l'objet des travaux de recherche de cette thèse.

II. Les matériaux pour les applications biomédicales

Un biomatériau a été défini par la Société Européenne des Biomatériaux [Williams 1987] comme un matériel non vivant utilisé dans un dispositif médical afin d'interagir avec un système biologique pour aider l'homme à remplir des fonctions biologiques défaillantes. De part cette définition, les biomatériaux sont présents dans la majorité des domaines médicaux, tels que la cardiologie, l'orthopédie ou encore l'odontologie. La grande variété des domaines et applications dans le biomédical implique l'emploi de matériaux aux propriétés multiples et variées et l'utilisation des différentes classes de matériaux que ce soient les métaux, les polymères, les composites ou encore les céramiques. Les matériaux introduits et en contact de l'organisme doivent être biocompatibles, c'est-à-dire capables de remplir leurs fonctions sans effets néfastes sur l'environnement biologique dans lequel ils sont amenés à fonctionner et ceci durant toute leur durée de service dans l'organisme [Williams 2008].

II.1. Les alliages métalliques

Les matériaux métalliques ont été parmi les premiers utilisés à long terme dans le corps humain, en raison de leurs bonnes propriétés mécaniques ainsi que de la capacité de certaines nuances à se passiver. Il est difficile de donner une définition claire de la biocompatibilité d'un matériau car elle fait référence à de nombreuses propriétés à la fois sur les plans mécanique, chimique et biologique. Dans le cas des alliages métalliques deux propriétés sont importantes à considérer pour que le matériau puisse être utilisé dans le cadre d'une application biomédicale.

La première est la composition chimique du matériau, qui ne doit être composée que d'éléments biocompatibles. En effet, des éléments du dispositif biomédical peuvent être relargués dans les fluides et tissus environnants, par exemple par corrosion lorsque le matériau est en contact avec les fluides et tissus de l'organisme ou encore par usure lorsque ce dernier

est sollicité mécaniquement. Si les éléments en contact avec les fluides et les tissus environnants sont toxiques ou allergènes, le dispositif affectera négativement les cellules avoisinantes, et on considérera que le matériau n'est pas biocompatible. Les matériaux utilisés doivent être composés d'éléments biocompatibles, non-toxiques et non-allergènes, parfois bio-inertes et ils doivent également résister à la biocorrosion, pour éviter leur détérioration à long terme. La résistance à la biocorrosion est généralement testée dans un milieu SBF (Simulated Body Fluid) qui simule les conditions dans lesquelles le dispositif sera utilisé (milieu cellulaire, pH, température, ...) [Baino 2020].

La seconde propriété est la capacité de l'organisme à intégrer le matériau. Pour cela il est possible de jouer sur l'interaction entre le dispositif et son environnement biologique. On peut citer les traitements de surface permettant de modifier, par exemple, la rugosité de surface du dispositif et d'influer sur l'intégration, la prolifération et la différenciation des cellules au contact de celui-ci. Une autre illustration de l'importance de prendre en compte cette seconde propriété, est mis en avant par le phénomène de « Stress-Shielding » qui concerne les dispositifs utilisés en chirurgie orthopédique. Ce phénomène intervient lorsque les modules d'Young du dispositif et de l'os (proche de 30 GPa, [Geetha 2009]) sont trop différents. Dans ce cas, l'os en contact avec le dispositif voit sa structure se densifier ou s'alléger [Wolff 1986] sous l'effet d'un stimulus osseux plus ou moins important. Dans le cas d'une prothèse de hanche avec un module d'Young bien plus grand que celui de l'os, les contraintes appliquées vont se concentrer au niveau de la prothèse. L'os, ne recevant alors plus autant de contraintes qu'avant, va progressivement s'alléger, jusqu'à ne plus permettre la tenue correcte de la prothèse dans l'os. Il est nécessaire, pour les applications orthopédiques, d'utiliser des matériaux dont la rigidité est proche de celle de l'os, pour augmenter la durée de vie de la prothèse en service.

Historiquement, les premiers alliages métalliques utilisés dans le biomédical ont été sélectionnés pour leurs propriétés de résistance à la corrosion. Il s'agit des aciers inoxydables (particulièrement la nuance 316L) et des alliages Cobalt-Chrome. Ces alliages ne sont cependant pas biocompatibles (Figure I-1) : chimiquement, ils présentent des problèmes d'encapsulation (couche fibreuse se formant à la surface du matériau finissant par isoler le matériau de l'organisme), voire de toxicité (lors du relargage de Co ou de Fe dans l'organisme).

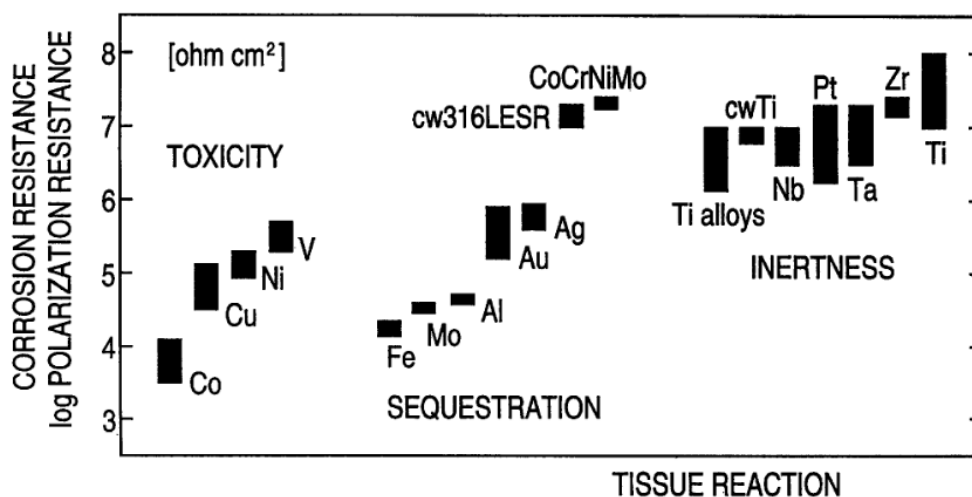


Figure I-1 : Biocompatibilité chimique de plusieurs éléments et alliages métalliques [Steinemann 1996]

De plus, mécaniquement, leurs modules d'Young sont trop élevés (de l'ordre de 210 GPa pour l'acier 316L et de 240 GPa pour le Co-Cr [Geetha 2009]), représentant un fort risque de résorption osseuse. Ces différents éléments empêchent de considérer ces alliages comme biocompatibles.

Le titane étant un élément biocompatible, les alliages de titane ont été rapidement proposés pour les applications biomédicales [Zhang 2019]. L'alliage Ti-6Al-4V (aussi noté TA6V) et l'alliage équiatomique Ni-Ti, originellement développés pour les applications dans le secteur de l'aéronautique et de l'aérospatial ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques. L'alliage TA6V est d'ailleurs toujours la nuance des alliages à base de titane la plus utilisée dans le biomédical dans le monde, malgré des réserves importantes sur la biocompatibilité de ses éléments d'alliage [Costa 2019] et sur son haut module d'Young (110 GPa [Geetha 2009]).

II.2. Le Nitinol

L'alliage Ni-Ti, appelé aussi par son nom commercial Nitinol (de Nickel Titanium Naval Ordnance Laboratory), est un alliage quasi-équiatomique de nickel et de titane, développé dans les années 60 par W.J Buehler et F.E. Wang [Buehler 1968]. Il présente des caractéristiques très intéressantes pour les applications du domaine aéronautique (secteur dans lequel il a initialement été utilisé), telles qu'une grande capacité d'amortissement, une basse densité et d'excellentes propriétés de superélasticité ou de mémoire de forme, dues à une transformation martensitique réversible.

La phase NiTi présente un domaine d'existence (en termes de composition) étroit autour de la composition équiatomique, particulièrement à basse température. La Figure I-2 présente le diagramme d'équilibre Ti-Ni et montre que différentes phases intermédiaires peuvent se former, comme Ti_2Ni dans le cas d'un excédent de titane et Ti_3Ni_4 ou $TiNi_3$ dans le cas d'un excédent de nickel. La précipitation de ces phases modifie le comportement de l'alliage et leur présence altère l'effet superélastique. Une maîtrise fine de la composition de l'alliage et des traitements thermomécaniques est nécessaire pour obtenir uniquement la phase NiTi.

Les alliages NiTi sont utilisés dans les applications médicales pour lesquelles il est nécessaire d'avoir un retour élastique important. C'est par exemple le cas des stents cardiovasculaires [Dotter 1983] se présentent sous la forme d'un « filet » métallique dont le rôle est de maintenir l'ouverture d'un vaisseau sanguin. Avec un alliage classique, le chirurgien place le stent dans le vaisseau sanguin alors qu'il n'est pas encore déployé, puis le déploie mécaniquement dans la zone d'intérêt à l'aide d'un ballon à gonfler. Avec le Nitinol superélastique, le stent peut être compressé juste avant son introduction et transport par cathétérisme vers la zone d'intérêt. Puis, en relâchant la contrainte compressive dans la zone d'intérêt, il reprend sa forme initiale pour laquelle il a été conçu. Sa capacité à se déformer élastiquement lui permet de suivre les déformations à répétition des vaisseaux sanguins dues aux pulsations sanguines. D'autres applications qui utilisent les propriétés superélastiques du

Nitinol incluent les arcs dentaires [Teramoto 2010, Duerig 1999], les agrafes orthopédiques [Mereau 2006] ou encore les limes endodontiques [Kell 2009].

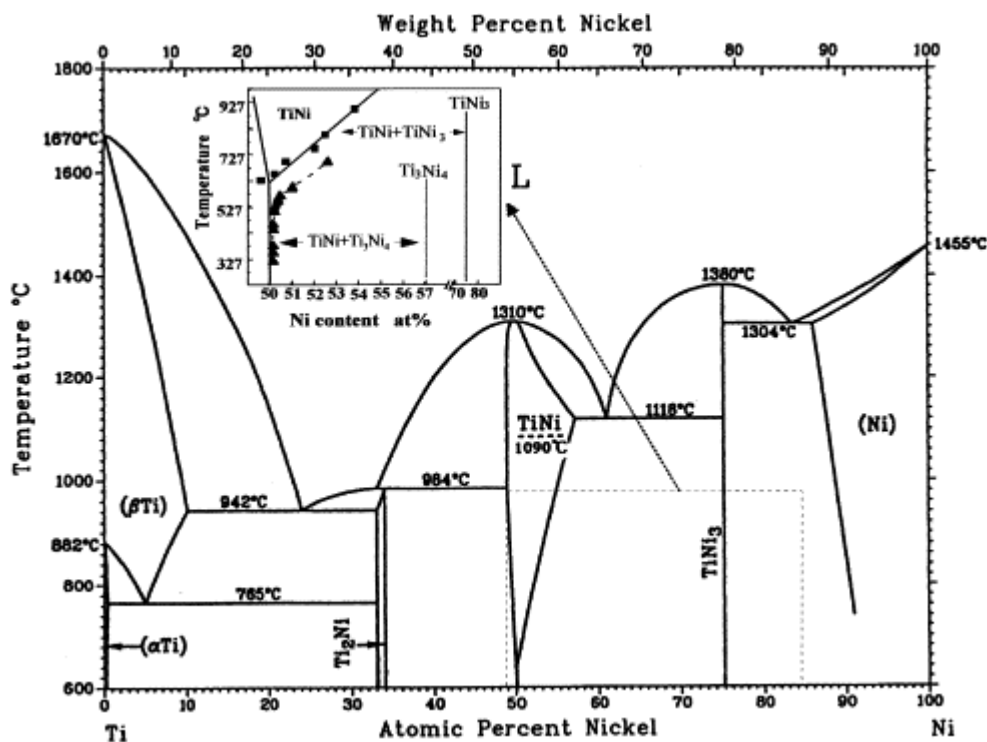


Figure I-2 : Diagramme de phase Ti-Ni [Otsuka 2005]

L'emploi du Nitinol dans les dispositifs biomédicaux est de plus en plus controversé, des études mettant en évidence le caractère allergène du nickel [Shabalovskaya 1995, Köster 2000]. Etant composé à environ 50 % at de cet élément, les implants de nitinol peuvent relarguer des ions nickel dans l'organisme. Pour remédier à ce problème, deux solutions font l'objet de travaux de recherche : le remplacement du Nitinol par un autre alliage biocompatible, non allergène et aux propriétés semblables ou l'utilisation de revêtements ou de traitement de surface pour améliorer la biocompatibilité des dispositifs à base de Nitinol. Des travaux de recherche se sont portés sur le développement de nouveaux alliages de titane aux propriétés superélastiques et ne contenant pas de nickel, ce sont les alliages de titane β-métastable et instables mécaniquement, qui font l'objet de cette thèse.

II.3. Les revêtements

Pour remédier aux controverses autour de l'emploi du Nitinol dans le biomédical, l'une des issues explorées est l'utilisation de revêtements uniquement constitués d'éléments biocompatibles, permettant de réaliser une barrière évitant tout contact et relargage du nickel avec l'environnement biologique. Les revêtements peuvent également être utilisés pour modifier d'autres propriétés de la surface des dispositifs. Ils peuvent par exemple augmenter la

résistance à l'usure ou à la corrosion, ou encore améliorer l'ostéo-intégration (la connexion structurelle et fonctionnelle entre la surface d'un implant et l'os).

Les matériaux utilisés en tant que revêtements doivent combiner plusieurs propriétés : être biocompatibles et présenter une bonne résistance à l'usure et à la corrosion. Les propriétés mécaniques du revêtement doivent également permettre une bonne tenue mécanique et une bonne adhésion sur le dispositif de Nitinol. Différents types de revêtements peuvent être utilisés en fonction des propriétés et applications initiales du dispositif [Thanka Rajan 2022]. Pour revêtir des dispositifs en Nitinol superélastique, les revêtements en alliages de titane β -métastable et superélastiques sont une solution envisagée : ils permettent de réaliser une barrière biocompatible, tout en étant capable de suivre et d'accommoder les grandes déformations élastiques subies par les dispositifs de Nitinol superélastique en fonctionnement. Ces revêtements en alliages de titane β -métastable et superélastiques seront présentés plus en détails dans la partie III de ce chapitre. Dans cette partie, d'autres types de revêtements utilisés dans le biomédical sont présentés : les nitrures, les revêtements carbone diamant, les verres métalliques et les films métalliques mono-éléments.

II.3.1. Revêtements nitrurés

Les films de nitrure de métaux de transition sont une solution majoritairement utilisée pour l'amélioration des propriétés mécaniques et tribologiques de surface des dispositifs médicaux, et tout particulièrement pour l'amélioration de la dureté en surface pour une meilleure résistance à l'usure. En effet, pour certaines applications telles que celles des prothèses de hanche, le frottement répété de la prothèse sur l'os peut causer une usure prématurée de la prothèse avec parfois formation de débris entraînant des complications médicales. L'utilisation d'un revêtement en nitrure permet alors d'augmenter la durée de vie de la prothèse. Mitamura et al. ont démontré qu'une prothèse revêtue d'une couche de TiN présente une durabilité 7 fois plus importante que la même prothèse sans revêtement [Mitamura 1989]. Les films de nitrure offrent également l'avantage d'être très stables à température ambiante.

Les revêtements en nitrure peuvent être obtenus par pulvérisation magnétron réactive, en introduisant de l'azote dans la chambre au cours du dépôt, qui réagit avec la vapeur sursaturante d'atomes à la surface du matériau. Ils peuvent également être réalisés par Dépôt Chimique en Phase Vapeur (Chemical Vapor Deposition, CVD) ou encore par Dépôt Assisté par faisceau ionique (Ion Beam-Assisted Deposition, IBAD). Les revêtements nitrurés les plus couramment utilisés pour le biomédical sont les couches TiN, TiAlN, TaN, ZrN ou encore CrN [Van Hove 2015, Subramanian 2011, Oden 1999]. Pour augmenter l'épaisseur et la dureté du revêtement, des dépôts multicouches ont également été proposés [Jara 2017]. De façon générale, la dureté des couches nitrurées est plus importante que celle des matériaux massifs, ce qui est dû à la finesse de la microstructure. Le Tableau I-1 présente les valeurs de dureté obtenues par nanoindentation sur des films nitrurés. Des études ont évalué la résistance à la corrosion de films de nitrures et ont montré qu'elle est suffisante dans un milieu qui simule un environnement biologique (SBF) [Yeung 2007].

Tableau I-1 : Valeurs de quelques caractéristiques mécaniques obtenues pour des films de nitrures

Matériau	Densité (g/cm ³)	Dureté Vickers (GPa)	Module d'Young (GPa)	Coefficient de friction	Coefficient de Poisson	Références
TiN	5,40	18-21	600	0,65	0,25	Török 1987 Gobbi 2019
TiAlN	4,8	27,5	484	0,70	0,19-0,22	Chen 2007
TiCN	5,21	29,4	300	0,45	-	Saoula 2016
ZrN	7,09	24,5-30,4	510	0,5	0,25	Török 1987

La biocompatibilité des films TiN a largement été étudiée pour tous types de cellules, de façon *in vitro* et *in vivo*, et les résultats montrent que les films nitrurés sont biocompatibles. [Sovak 2000, Larsson 1996, Hayashi 1989]. Ils ont également un effet sur l'adhésion des bactéries à la surface des dispositifs médicaux [Scarano 2003]. Dans le domaine de la chirurgie cardiovasculaire, cet effet antiadhésif a pu être utilisé pour diminuer le risque d'infection, par exemple sur des prothèses de ventricule gauche [Mitamura 1989] ou des stents cardiovasculaires [Windecker 2001].

De façon générale, les revêtements en nitrures présentent une combinaison à la fois d'une grande dureté, d'une bonne résistance à la corrosion et d'une bonne biocompatibilité les rendant très intéressants pour les dispositifs biomédicaux. Les modules d'Young (plusieurs centaines de GPa) et les contraintes internes très élevées des revêtements en nitrure de titane et leur faible recouvrance élastique peuvent cependant limiter leur utilisation pour certaines applications biomédicales visées. Les propriétés des revêtements de nitrures réduisent la fonctionnalité première des dispositifs de Nitinol superélastique revêtu, à savoir sa capacité à recouvrir de très grandes déformations réversibles en service, et conduisent à des défaillances précoces (fissuration, flambage) qui accélèrent la corrosion et engendrent des effets néfastes sur les cellules et tissus humains environnants.

II.3.2. Films en carbone adamantin

Les films en carbone adamantin (DLC pour Diamond-Like Carbon) présentent une grande dureté et peuvent être utilisés pour des applications similaires à celles des nitrures. Ils ont donc été également proposés comme candidats potentiels pour améliorer les dispositifs utilisés dans le biomédical [Wen 2017, Hauert 2013].

Après la pose d'un stent, les plaquettes circulant dans le sang ont tendance à adhérer à ce dernier et à « cicatriser », entraînant une occlusion partielle ou totale rendant le dispositif médical inefficace. C'est ce qu'on appelle la resténose. Des études ont montré que les revêtements DLC alliés au fluor (F-DLC) ou au silicium (S-DLC) limitent davantage l'adhésion des plaquettes sur le stent que lorsque celui-ci est revêtu de Ti ou de TiN [Krishnan 2002, Jones 1999].

Toujours dans le domaine cardiovasculaire, les films en DLC ont été proposés pour la réalisation de stents à élution médicamenteuse. Il s'agit d'un stent recouvert d'un polymère contenant un médicament à diffuser dans la zone d'application en prévention d'une resténose ou d'une infection. Le défi dans ce type d'application est d'assurer la bonne adhésion du polymère à la surface du stent. Okamoto et al. ont montré que les films DLC permettent une meilleure adhésion du polymère sous certaines conditions [Okamoto 2008].

II.3.3. Verres métalliques

Les verres métalliques sont des matériaux amorphes, dont les éléments sont refroidis rapidement pour empêcher la formation d'une structure cristalline. Le domaine de stabilité du verre métallique se situe entre la température de transition vitreuse T_g et la température de cristallisation T_x . Cette région est appelée région liquide en surfusion (SuperCooled Liquid Region, SCLR). Il existe de nombreuses compositions d'alliages de verres métalliques. Les alliages à base de Zr sont parmi les plus étudiés [Korkmaz 2020] car ils possèdent une grande capacité à former des verres métalliques avec une large SCLR. Ils sont souvent alliés avec les éléments Ti, Cu, Ag, Al ou encore Si. Ce grand choix de composition permet d'obtenir une grande variété de propriétés mécaniques, notamment pour la dureté et le module d'Young, caractéristiques importantes pour les films utilisés dans le biomédical.

Les films en verres métalliques présentent de bonnes propriétés mécaniques et surtout une bonne résistance à la corrosion. En effet, dans les alliages polycristallins, c'est souvent au niveau des joints de grains que la corrosion apparaît initialement. L'absence de grains dans les verres métalliques est l'une des raisons pour laquelle ceux-ci présentent une excellente résistance à la corrosion [Waseda 1981]. Les alliages à base de Zr ou Ti forment une couche d'oxyde en surface, faisant office de couche de passivation stable. Thanka Rajan et al. ont montré que la résistance à la corrosion d'échantillon de Ti revêtus par un film de verre métallique $Zr_{48}Cu_{36}Al_8Ag_8$ est meilleure que pour les mêmes échantillons de Ti non revêtus [Thanka Rajan 2016]. De façon similaire, des échantillons d'acier inoxydable 316L revêtus d'un film en verre métallique $Ti_{40}Cu_{36}Pd_{14}Zr_{10}$ présentent une meilleure résistance à la corrosion que l'acier 316L non revêtu [Subramanian 2015].

Les verres métalliques présentent de bonnes propriétés de biocompatibilité de manière générale [Rajan 2019]. De plus, certains alliages, particulièrement ceux contenant de l'Ag et du Cu possèdent également des propriétés antibactériennes [Etiemble 2017, Nkou Bouala 2018].

Des études ont montré également que les films en verres métalliques présentent des propriétés antiadhésives pour les tissus organiques, ce qui est intéressant pour toutes les applications nécessitant de percer ou découper des tissus sans qu'ils n'adhèrent à l'instrument, tel que dans le cas des seringues ou des lames de scalpel [Tsai 2016, Bai 2020].

II.3.4. Films métalliques élémentaires

Des films métalliques mono-éléments ont été proposés comme revêtements pour les dispositifs médicaux, le plus souvent pour faire office de couche de contact biocompatible entre le dispositif médical et l'environnement biologique. Ces films sont typiquement réalisés à partir d'éléments biocompatibles, tels que le Ti, Nb, Zr, Mo ou encore Ta. L'élaboration de ce type de film est relativement facile, les films pouvant être déposés, par exemple, par pulvérisation cathodique de façon aisée. La microstructure (texture, taille de grain, ...) des films peut être modifiée par le contrôle des paramètres de dépôts ou des traitements thermomécaniques, ce qui influence également sur leurs propriétés mécaniques [Chawla 2009, Vega-Morón 2018, Okolo 2004, Seifried 2018, Liu 2017].

La modification de la surface du dispositif, et particulièrement le contrôle de la rugosité de surface a un impact important sur les propriétés de biocompatibilité des films. La rugosité (à une échelle micrométrique) va avoir un impact sur l'adhésion des cellules [Chen 2016], à la fois sur les cellules du corps humain, mais également sur les bactéries. En contrôlant la rugosité, il est possible de concevoir des surfaces aux propriétés antibactériennes et antimicrobiennes, tout en favorisant la croissance d'autres cellules [Chik 2018]. Ce type de revêtement fonctionnel peut être crucial dans la conception de dispositifs médicaux réduisant les infections post-opératoires.

Les revêtements sont une voie très intéressante pour améliorer les propriétés de surface et de contact des dispositifs biomédicaux. Ils permettent d'apporter une plus-value aux dispositifs médicaux en combinant les propriétés fonctionnelles du matériau massif avec celles du revêtement. Les revêtements permettent d'adapter les dispositifs à la grande variété de milieux biologiques et d'applications biomédicales et à la nature complexe des interactions corps-matière. Des films en alliages de titane β -métastable, biocompatibles et superélastiques, ont été envisagés pour revêtir les dispositifs biomédicaux à base de Nitinol superélastique.

III. Le titane et ses alliages

III.1. Titane – phase d'équilibre

Le titane est un élément métallique de transition du groupe IV du tableau périodique des éléments. C'est le 9^e élément le plus abondant dans la croûte terrestre, et le 4^e parmi les métaux, après l'aluminium, le fer et le manganèse. Il est présent dans de nombreux minéraux, tels que l'ilménite (FeTiO_3), la rutile (TiO_2) ou encore la pérovskite (CaTiO_3).

Sur le plan cristallographique, le titane possède deux variétés allotropiques à pression atmosphérique (présentées sur la Figure I-3) : la phase α , stable à température ambiante et la phase β , stable à haute température. La phase α présente une structure cristalline hexagonale compacte. Elle appartient au groupe d'espace n°194 P63/mmc et a pour paramètres de maille à température ambiante $a_\alpha = 0,295$ nm et $c_\alpha = 0,468$ nm. La phase β présente une structure

cubique centrée qui appartient au groupe d'espace n° 229 $Im\bar{3}m$. Elle a pour paramètre de maille $a_\beta = 0,332 \text{ nm}$.

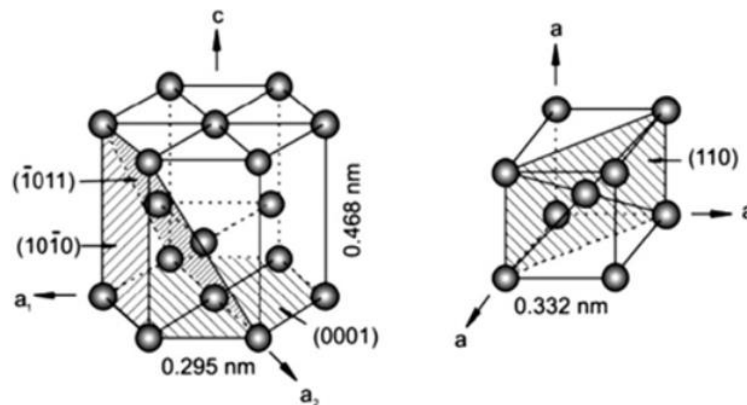


Figure I-3 : Structures cristallographiques des phases α et β du titane

La Figure I-4 présente la transformation allotropique entre les phases hexagonale α et cubique β . Elle se déroule à la température de 882 °C pour le titane pur, appelée transus β et notée T_β . Le mécanisme permettant le passage de la structure cubique centrée à la structure hexagonale a été reporté initialement par W. G. Burgers [Burgers 1934] pour le zirconium, puis confirmé pour le titane par Newkirk et al. en 1953 [Newkirk 1953]. Les relations d'orientation entre les deux phases, appelées relations de Burgers, s'expriment ainsi :

$$\text{Plan : } \{110\}_\beta // (0001)_\alpha \quad ; \quad \text{Direction : } \langle 111 \rangle_\beta // \langle 11\bar{2}0 \rangle_\alpha$$

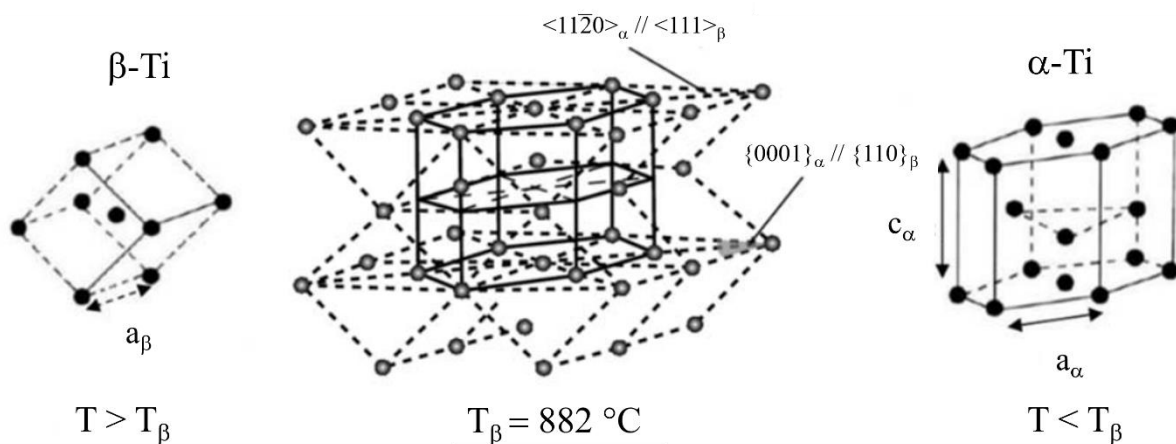


Figure I-4 : Transformation allotropique $\alpha \leftrightarrow \beta$ dans le titane pur

III.2. Eléments d'alliage

III.2.1. Classification des éléments d'alliage

Les éléments d'alliage au titane sont classés en fonction de leur effet sur la température du transus β (T_β) du titane. La classification des éléments d'addition et leur influence sur le diagramme de phase Ti-X (X représentant l'élément d'addition) est présentée dans le Tableau I-2.

Tableau I-2 : Classification et influence sur le diagramme Ti-X des éléments d'addition (X) pour les alliages de titane

Classification	Diagramme de phase Ti-X	Insertion	Substitution
Alphagène		O, N, B, C	Al
Bétagène			Mo, V, Nb, Ta
		H	Mn, Fe, Cr, Si, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au
Neutre			Sn, Zr, Hf, Ga

- Les éléments qui augmentent la température T_β sont les éléments dits alphagènes, car ils améliorent la stabilité de la phase α . Ce sont généralement des éléments ayant un rayon atomique faible, leur permettant de s'insérer dans les sites interstitiels de la maille de titane comme le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O) ou des métaux qui ne sont pas des métaux de transition comme l'aluminium (Al). Pour quantifier le pouvoir alphagène des éléments d'alliage, l'aluminium est pris en référence [Cotton 2015] dans la formule empirique suivante (toutes les teneurs sont en pourcentage massique) :

$$Al_{Eq.} = 1,0 Al + \frac{1}{3} Sn + \frac{1}{6} Zr + 10 O + 10 N \quad (I-1)$$

- Les éléments qui, à l'inverse, diminuent la température T_β et donc augmentent le domaine de stabilité de la phase β sont appelés bêtagènes. Ils sont séparés en deux catégories : les β -eutectoïdes tels que le chrome (Cr), le cuivre (Cu) ou encore le fer (Fe) forment des composés intermétalliques avec le Ti. Les éléments β -isomorphes tels que le vanadium (V), le niobium (Nb) ou le molybdène (Mo), se présentent dans l'alliage en solution solide diminuent la température T_β . Une formule empirique permettant de quantifier le pouvoir bêtagène des éléments en prenant pour référence l'effet du Mo a été proposée par Bania [Bania 1994] . Cette formule définit une teneur en Mo équivalente telle que (toutes les teneurs sont en pourcentage massique) :

$$Mo_{Eq.} = 1,0 Mo + 0,22 Ta + 0,28 Nb + 0,44 W + 0,67 V + 1,6 Cr + 2,9 Fe \quad (I-2)$$

- Les éléments qui ne font pas ou peu varier la température T_β sont dits neutres. Ce sont les éléments tels que le Zr, Hf ou Sn. Ils peuvent cependant tout de même modifier les cinétiques de transformation ou les propriétés mécaniques des alliages.

Cette classification est cependant contestable. En effet, elle ne prend pas en compte l'effet des éléments dans le cas d'alliages non-binaire. Le cas du Zr peut être pris en exemple : dans le cas d'un alliage Ti-Zr, il n'aura en effet pas ou peu d'effet sur la stabilité des phases et peut être considéré comme un élément neutre. Cependant, lorsqu'il est associé avec le Nb, il présente un effet bêtagène non négligeable [Abdel-Hady 2007]. A teneur en Nb égal, la phase β sera favorisée dans un alliage Ti-Nb-Zr par rapport à un alliage Ti-Nb. Cela n'est pas pris en compte par la formule de Bania, ce qui ne permet pas son utilisation pour des alliages autre que les alliages binaires. D'autres formules ont été proposées, comme par exemple celle de Wang [Wang 2015], qui prend en compte le pouvoir bêtagène de davantage d'éléments chimiques, dont le Zr :

$$Mo_{Eq.} = 1,0 Mo + 0,74 V + 1,01 W + 0,23 Nb + 0,30 Ta + 1,23 Fe + 1,10 Cr + 1,09 Cu + 1,67 Ni + 1,81 Co + 1,42 Mn + 0,38 Sn + 0,34 Zr + 0,99 Si - 0,57 Al \quad (I-3)$$

Dans ce travail de thèse, toutes les teneurs en éléments seront présentées en pourcentage atomique, sauf s'il est fait mention du contraire.

III.2.2. Classification des alliages

Les alliages de titane sont classés en fonction des phases obtenues à température ambiante. Ils sont séparés en trois grandes catégories : les alliages α , β et α/β . Les propriétés des alliages étant dépendantes des microstructures (donc des phases), ces trois catégories présentent des propriétés très différentes. La composition (et donc les teneurs en éléments alphagènes et bétagènes) est le facteur principal modifiant la stabilité des phases. La Figure I-5 présente le diagramme de phase température/composition pour les alliages de titane et les différentes catégories d'alliage associées.

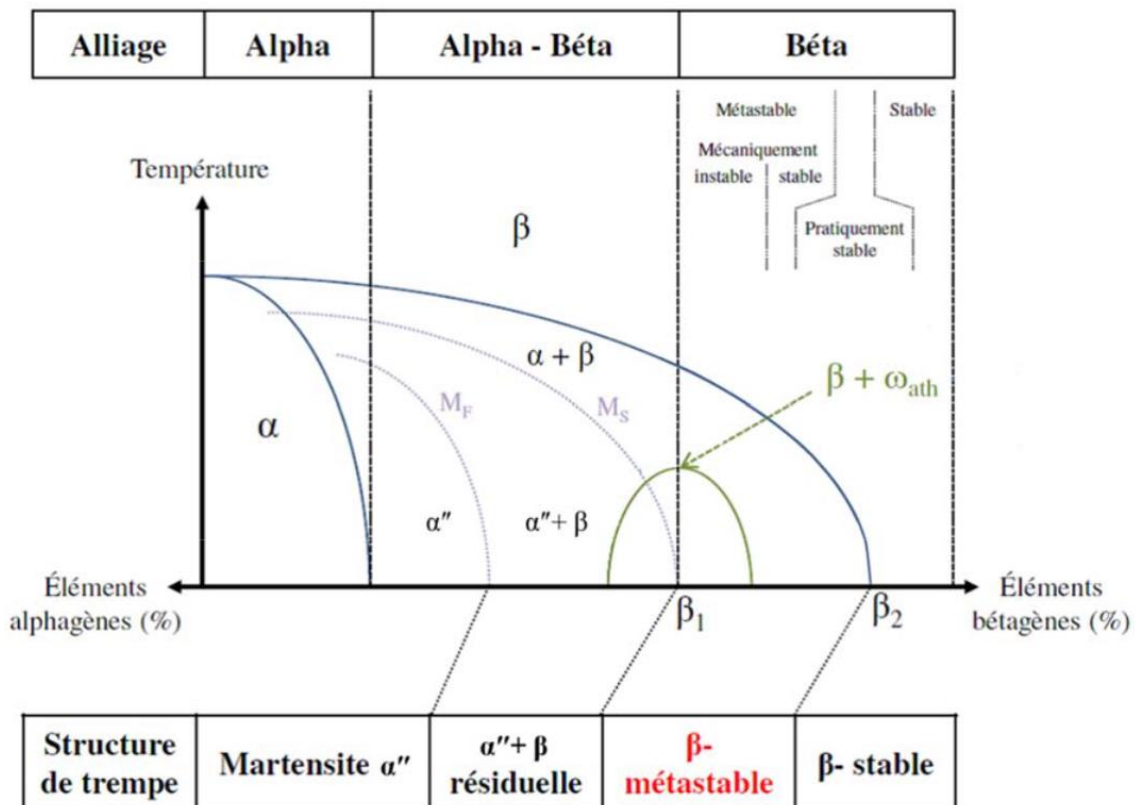


Figure I-5 : Diagramme de phase température-composition présentant les principales classifications des alliages de titane et les microstructures obtenues à température ambiante après trempe [Combres 2013]

- Alliages α :

Les titanes alliés avec un ou plusieurs éléments alphagènes sont les alliages dits α , présentant une microstructure α à température ambiante. Pour une vitesse de refroidissement rapide, une structure martensitique composée d'aiguilles de phase α'' peut être obtenue. En diminuant la vitesse de refroidissement, on épaissit les aiguilles, jusqu'à obtenir une structure composée de lamelles de phase α' appelée structure de Widmanstätten. Une vitesse de refroidissement encore plus lente permet la diffusion des atomes et on s'approche alors des conditions d'équilibre. On peut alors obtenir des grains équiaxes de phase α . Les alliages sont

dits pseudo- α lorsqu'ils possèdent une faible teneur en éléments β tagènes (de l'ordre de 1 à 2 %). Dans ce cas, ils peuvent retenir à température ambiante une petite fraction de phase β (jusqu'à 10 %) sous forme métastable. Les alliages α sont des alliages tenaces, qui présentent une bonne soudabilité, une bonne tenue au fluage et une bonne résistance à l'oxydation à chaud. Ils sont particulièrement prisés pour des applications à hautes températures. De manière générale, ils sont peu sensibles aux traitements thermiques, c'est-à-dire que ceux-ci influent peu ou pas la microstructure (taille de grain ou texture) et les propriétés mécaniques de ces alliages.

- Alliages α/β :

Les alliages α/β sont composés d'éléments α phagènes et β tagènes, permettant la stabilité d'un mélange de phases α et β à température ambiante. En fonction de la composition et des traitements thermomécaniques, la proportion de phases α et β peut varier, ainsi que les microstructures des deux phases. Après un refroidissement rapide à partir du domaine β haute température, ces alliages peuvent présenter la phase martensitique α'' . Cette grande variété de phases et de microstructures entraîne une grande variété de propriétés pouvant être obtenues avec les alliages α/β . Ils présentent une bonne ductilité et usinabilité et leur résistance mécanique spécifique est supérieure à celle des aciers par exemple. Ils présentent également une bonne résistance à la corrosion. C'est pourquoi les alliages α/β sont les alliages de titane majoritaires sur le marché. L'alliage TA6V par exemple, très utilisé en aéronautique et dans le biomédical, fait partie de cette catégorie.

- Alliages β :

Les alliages β sont les alliages contenant suffisamment d'éléments β tagènes pour être composés après un refroidissement rapide et à température ambiante d'une microstructure exclusivement composée de phase β . Sur la Figure I-5, la teneur en éléments β tagènes est supérieur à la limite β_1 : on ne passe pas par la température M_s et on ne forme donc pas la martensite α'' lors de la trempe. Les alliages β peuvent être divisés en deux sous catégories : les alliages β -métastable et les alliages β -stables :

Les alliages β -métastable sont les alliages avec une teneur en éléments β tagènes entre les teneurs β_1 et β_2 de la Figure I-5. La phase β peut être obtenue à haute température et retenue à température ambiante, après trempe. Cette phase est alors dans un état métastable à température ambiante : des phases hors équilibre peuvent se former à partir de cet état, telles que les phases α'' et ω , présentées plus tard dans ce chapitre. Sous l'effet d'une contrainte, une transformation martensitique peut avoir lieu et la phase β -métastable se transforme alors en phase α'' , selon le mécanisme présenté plus en détail dans la section III.3.2. de ce chapitre. Cela permet à ces alliages de présenter des taux de recouvrement élastique particulièrement importants (de l'ordre de plusieurs % de déformation recouvrable).

Les alliages β -stables sont les alliages contenant une teneur en éléments bétagènes supérieures à la limite β_2 de la Figure I-5. Ces alliages présentent une microstructure β à température ambiante, après tout traitement thermomécanique appliqué. La phase β est une phase ductile, permettant une mise en forme facile de ces alliages. Les traitements thermomécaniques n'entraînant pas de changement de microstructure, la gamme de propriétés de ces alliages et donc leurs applications sont limitées.

III.3. Phases hors équilibre et effet superélastique

III.3.1. Phases hors-équilibre

Dans les alliages de titane, les phases d'équilibre α et β se forment au cours de transformations pour lesquelles les variations de températures sont faibles et lentes, permettant la nucléation et la croissance de ces phases par diffusion des atomes et donc au cours de transformations pour lesquelles les conditions thermodynamiques sont les plus favorables. Mais lors de refroidissements plus rapides, lors de trempes, ou encore dans le cas des films élaborés directement à partir d'une phase vapeur sursaturée, d'autres phases, hors équilibre thermodynamique, peuvent être obtenues. Ces phases sont issues de transformations displacives, pour lesquelles les atomes n'ont pas le temps ni l'énergie pour diffuser. Ces phases sont des phases métastables : l'apport d'énergie (souvent par apport de chaleur) permet de retourner à un état d'équilibre thermodynamique.

III.3.1.1. Phase ω

Il existe deux types de phase ω , la phase ω isotherme et la phase ω athermique, qui présentent les mêmes caractéristiques structurales. La phase ω isotherme se forme dans les alliages β -métastable au cours de traitements thermiques sur des gammes de températures allant de 120 à 500 °C. La phase ω athermique se forme lors de la trempe depuis le domaine β haute température ou est induite sous contraintes dans certains alliages β -métastable. Il s'agit d'une phase de structure hexagonale qui appartient au groupe d'espace n°191 P6/mmm. Les paramètres de maille de cette phase sont en relation directe avec les paramètres de maille de la phase β mère, selon les relations :

$$a_{\omega} = a_{\beta}\sqrt{2} ; c_{\omega} = a_{\beta} \frac{\sqrt{3}}{2} ; \frac{c_{\omega}}{a_{\omega}} = 0,613 \quad (\text{I-4})$$

Les relations cristallographiques entre la phase ω et la phase β sont données telles que :

$$\{111\}_{\beta} // (0001)_{\omega} ; [1\bar{1}0]_{\beta} // [11\bar{2}0]_{\omega} \quad (\text{I-5})$$

A partir de ces relations cristallographiques, quatre variants de phase ω peuvent être obtenus à partir d'une phase β .

La phase ω se présente typiquement sous forme de précipités de très petites dimensions (de l'ordre de 2 à 10 nm), qui sont répartis dans la matrice β de manière homogène. Elle est généralement associée à un durcissement structural important, et à une perte de ductilité. La formation de phase ω n'est pas souhaitable lorsque l'on cherche à obtenir des alliages de titane β -métastable aux propriétés superélastiques. Des études ont montré que l'ajout de quelques pourcentages atomiques d'étain en solution solide dans l'alliage de titane β est efficace pour inhiber la formation de cette phase [Hao 2006].

III.3.1.2. Phase martensitique α''

La phase martensitique α'' est obtenue à partir de la phase mère β . Elle peut se former de deux façons : soit au cours de la trempe à partir du domaine β haute température, soit lorsqu'une contrainte est imposée à un alliage β -métastable. La transformation martensitique sous contrainte est le mécanisme à l'origine de l'effet superélastique et qui sera présenté plus en détails dans la section suivante de ce chapitre.

La phase martensitique α'' est une phase de structure orthorhombique à faces C-centrées appartenant au groupe d'espace n°63 Cmc₂m. Elle est considérée comme une structure intermédiaire entre les phases α et β . Les positions des atomes dans la maille est donnée par [Morniroli 1973] :

$$\left(0 \ y \ \frac{1}{4}\right) ; \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} + y \ \frac{1}{4}\right) ; \left(0 \ \bar{y} \ \frac{3}{4}\right) ; \left(\frac{1}{2} \ \frac{1}{2} - y \ \frac{3}{4}\right) \quad (\text{I-6})$$

avec y un paramètre qui détermine la position des atomes dans le plan $(002)_{\alpha''}$ du réseau orthorhombique. Ce paramètre varie avec la teneur en éléments bétagènes [Kim 2015]. Ainsi, les paramètres de maille, notés a' , b' et c' varient entre deux situations extrêmes comme présenté en Figure I-6. Aux faibles teneurs en éléments bétagènes, les paramètres de maille de la phase martensitique tendent vers ceux d'une structure hexagonale compacte (avec $y = 1/6$; $\frac{b'}{a'} = \sqrt{3}$; $\frac{c'}{a'} = \sqrt{8/3}$) et aux fortes teneurs en éléments bétagènes, ils tendent vers celui d'une structure cubique centrée (avec $y = 1/4$; $\frac{b'}{a'} = \sqrt{2}$; $\frac{c'}{a'} = \sqrt{2}$).

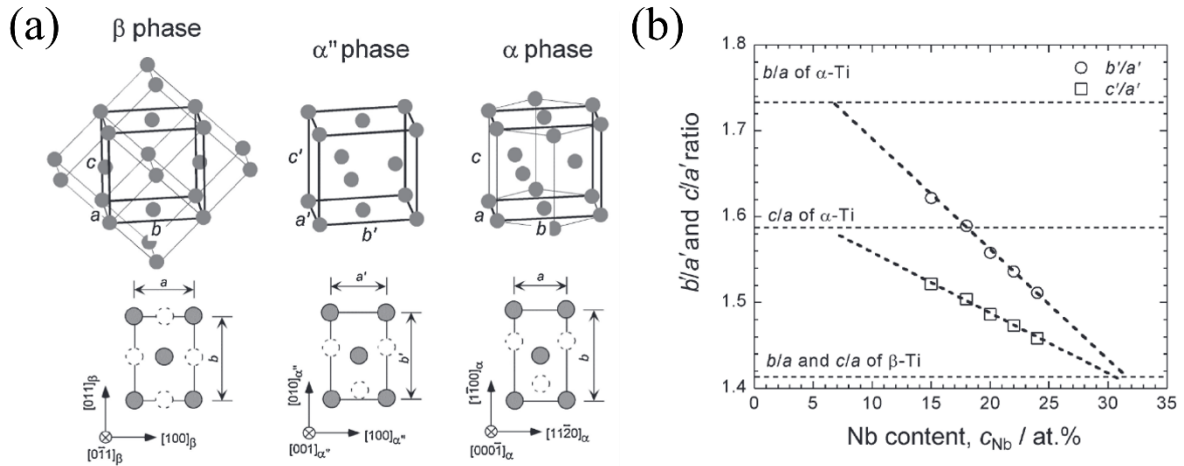


Figure I-6 : (a) Structure cristallographique des phases cubique centrée β , orthorhombique α' et hexagonale α et leurs relations d'orientation ; (b) Influence de la teneur en Nb sur les paramètres de maille a', b' et c' de la phase α' . Les lignes horizontales représentent les rapports b/a et c/a des phases α et β du Ti [Kim 2015]

La relation d'orientation entre la phase β et la phase α' pendant la transformation martensitique est la suivante :

$$(110)_{\beta} // (001)_{\alpha'} ; [111]_{\beta} // [101]_{\alpha'} \quad (I-7)$$

Les correspondances entre les axes de la phase α' et les directions de la phase β sont les suivantes :

$$[100]_{\alpha'} - \langle 100 \rangle_{\beta} ; [010]_{\alpha'} - \langle 011 \rangle_{\beta} ; [001]_{\alpha'} - \langle 0\bar{1}1 \rangle_{\beta} \quad (I-8)$$

La phase α' ayant un degré de symétrie moins grand que celui de la phase β , il existe 6 façons différentes d'orienter la maille orthorhombique dans la maille cubique centrée en respectant la relation d'orientation. Ces six orientations différentes, appelées variants, sont présentées dans le Tableau I-3.

La Figure I-7 montre plusieurs images de la phase α' , réalisées par microscopie optique ou microscopie électronique à transmission. On observe que la martensite présente une morphologie très fine sous forme d'aiguilles, de type aciculaire.

Dans le cas d'un refroidissement rapide de la phase β , il n'y a pas de direction de contrainte privilégiée et les différents variants vont se former et coexister dans un même grain. Ils se forment de manière à minimiser la déformation locale. On appelle ce phénomène l'auto-accommodation.

Tableau I-3 : Correspondances entre les phases α'' et β pour les six variants de martensite

Variant	$[100]_{\alpha''}$	$[010]_{\alpha''}$	$[001]_{\alpha''}$
V1	$[100]_{\beta}$	$[011]_{\beta}$	$[0\bar{1}1]_{\beta}$
V2	$[100]_{\beta}$	$[0\bar{1}1]_{\beta}$	$[0\bar{1}\bar{1}]_{\beta}$
V3	$[010]_{\beta}$	$[101]_{\beta}$	$[10\bar{1}]_{\beta}$
V4	$[010]_{\beta}$	$[10\bar{1}]_{\beta}$	$[\bar{1}0\bar{1}]_{\beta}$
V5	$[001]_{\beta}$	$[110]_{\beta}$	$[\bar{1}10]_{\beta}$
V6	$[001]_{\beta}$	$[\bar{1}10]_{\beta}$	$[\bar{1}\bar{1}0]_{\beta}$

Dans le cas d'une transformation martensitique induite sous l'effet d'une contrainte appliquée, des directions préférentielles sont adoptées par la phase α'' , dans le but d'accommoder les contraintes internes dans le grain. On observe alors des variants spécifiques en fonction du type de contrainte appliquée et de l'orientation des grains β . Cette transformation sous contrainte est réversible et est à l'origine de l'effet superélastique dans les alliages de titane β -métastable.

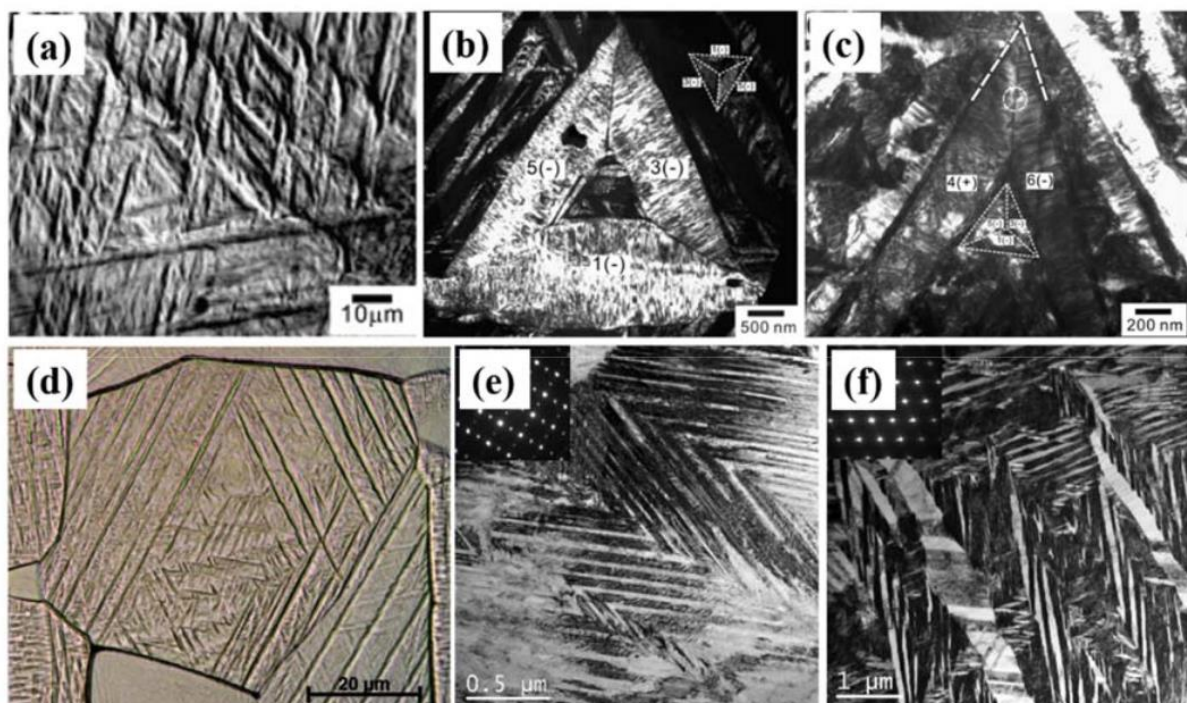


Figure I-7 : (a) Microscopie optique et (b-c) Images MET montrant la morphologie des variants de la phase α'' dans l'alliage Ti-20Nb après trempe [Chai 2009] et (d) Microscopie optique et (e-f) Images MET de la martensite en V dans l'alliage Ti-20Nb-20Ta après trempe [Bertrand 2016]

III.3.2. Effet superélastique

La superélasticité est la capacité d'un alliage à se déformer de façon réversible et de façon importante, par le biais d'une transformation martensitique induite sous contrainte et réversible. Les alliages de titane β -métastable et mécaniquement instables (Figure I-6) présentent cette capacité grâce à la transformation de la phase β vers la phase α'' , induite sous contrainte et réversible. Cette transformation permet d'atteindre des déformations recouvrables de plusieurs pourcentages, contrairement aux déformations élastiques de l'ordre de 0,2 à 0,5 % classiquement observées dans les alliages métalliques présentant un comportement élasto-plastique conventionnel.

La Figure I-8 illustre une courbe contrainte-déformation obtenue lors d'un essai cyclé de traction uniaxial sur un alliage superélastique. La contrainte appliquée augmente lors des étapes 1, 2 et 3, puis est progressivement relâchée sur les étapes 4, 5 et 6.

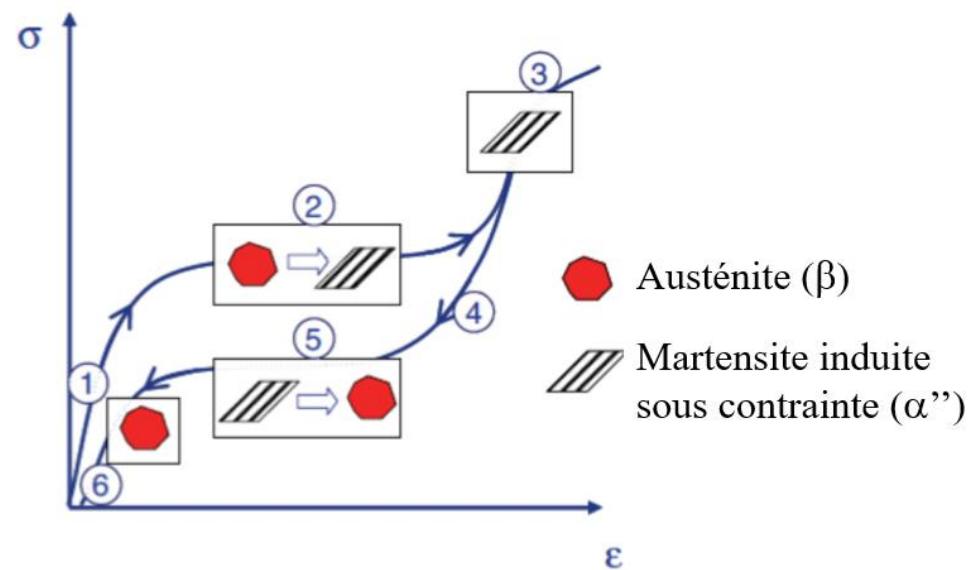


Figure I-8 : Illustration des mécanismes de la superélasticité lors d'un essai de traction uniaxial [Bertrand 2011]

Étape 1 : Sous l'effet de la contrainte uniaxiale, la phase austénitique (la phase β dans le cas des alliages de Ti β -métastable) se déforme de façon élastique.

Étape 2 : Lorsque la contrainte atteint une valeur critique (appelée σ_{SIM} pour Stress-Induced Martensite), la transformation martensitique commence. Dans un cas idéal, lors de cette transformation, la contrainte reste constante, car elle est accommodée par la transformation, tandis que la déformation augmente. Cela est le cas jusqu'à ce que la phase austénitique ait été entièrement transformée. Les variants de martensite formés sont ceux qui sont le plus favorablement orientés pour accommoder la déformation imposée.

Etape 3 : Lorsque le matériau est complètement martensitique, à la fin du plateau, la martensite se déforme à son tour élastiquement. Lorsqu'un nouveau palier est atteint, on a atteint le maximum de déformation recouvrable. Au-delà, si l'on continue d'augmenter la contrainte appliquée, le matériau se déforme plastiquement.

Etape 4 : Si l'on relâche la contrainte avant toute déformation plastique, on commence alors par observer le retour élastique de la phase martensitique.

Etape 5 : Si l'on continue à relâcher la contrainte, la martensite devient instable. La transformation inverse se déroule et conduit à la restauration de la phase austénitique initiale. De la même façon que pour l'étape 2, on observe un palier lors de la transformation inverse.

Etape 6 : Lorsque toute la martensite a été transformée et qu'il ne reste que la phase austénitique, le retour élastique de celle-ci entraîne à nouveau une diminution de la déformation, dans le cas idéal, jusqu'au retour à la forme initiale du matériau.

Lors de la transformation, on observe une hystérésis, les courbes au chargement et au déchargement ne se superposant pas. L'aire de cette hystérésis dépend à la fois de l'énergie mécanique mise en jeu lors de la transformation de phase et de l'énergie d'interface entre la phase mère et la phase fille. Elle dépend ainsi notamment de la mobilité des interfaces [Bertrand 2011].

Les alliages de titane β -métastable ont été étudiés sous leur forme massive par de nombreux groupes. Le système binaire Ti-Nb a été le premier étudié. La Figure I-9 montre les courbes contraintes-déformations et les températures caractéristiques M_s (Martensite Start) pour différents teneurs en Nb des alliages Ti-Nb [Kim 2015]. On observe que l'effet superélastique est présent pour un domaine étroit de compositions Ti-(25.5-27)Nb. En effet, pour ces compositions, la température de transformation martensitique M_s est inférieure à la température ambiante. Pour les compositions supérieures à 27 % at Nb, bien que la température M_s soit inférieure à la température ambiante, la superélasticité n'est plus observée à température ambiante. En effet, le taux d'éléments bétagènes est devenu trop important et la phase β est devenue stable à la température ambiante. La déformation recouvrable maximale de 2 % a été obtenue pour l'alliage Ti-27Nb. Pour améliorer cette déformation recouvrable, différentes stratégies ont été déployées, et les efforts se sont particulièrement portés sur l'optimisation des traitements thermomécaniques, qui ont permis d'obtenir une déformation recouvrable allant jusqu'à 4.2 % [Kim 2006-a] dans des alliages Ti-26Nb recuits après la trempe.

De nombreuses autres compositions ont été développées par la suite : Ti-Nb-Zr [Sun 2010, Tan 2019], Ti-Nb-Ta [Bertrand 2010], Ti-Nb-Sn [Cai 2019], Ti-Nb-Mo [Al-Zain 2010], Ti-Zr-Mo-Sn [Ijaz 2015, Endoh 2017] ou encore Ti-Nb-Mo-Sn [Zhang 2011-a]. Les alliages ternaires et quaternaires présentent des déformations recouvrables bien plus intéressantes que celles du système binaire Ti-Nb. Particulièrement, les alliages Ti-Nb-Zr-Sn ont suscité l'intérêt de la communauté scientifique, comme pour l'alliage Ti-24Nb-4Zr-8Sn (% mass), noté Ti-2448 [Hao 2005, Hao 2006, Yang 2014]. Hao et al. montrent qu'après un laminage à chaud, cet alliage présente une résistance mécanique élevée (1150 MPa), un faible module élastique (50 GPa) et une grande déformation recouvrable (3.4 %), comme c'est présenté en Figure I-10-a

[Hao 2012]. L'alliage Ti-24Zr-10Nb-2Sn développé par Lopez Pavon et al. présente une déformation recouvrable après traitement thermique de presque 7 % (Figure I-10-b) [Lopez Pavon 2015].

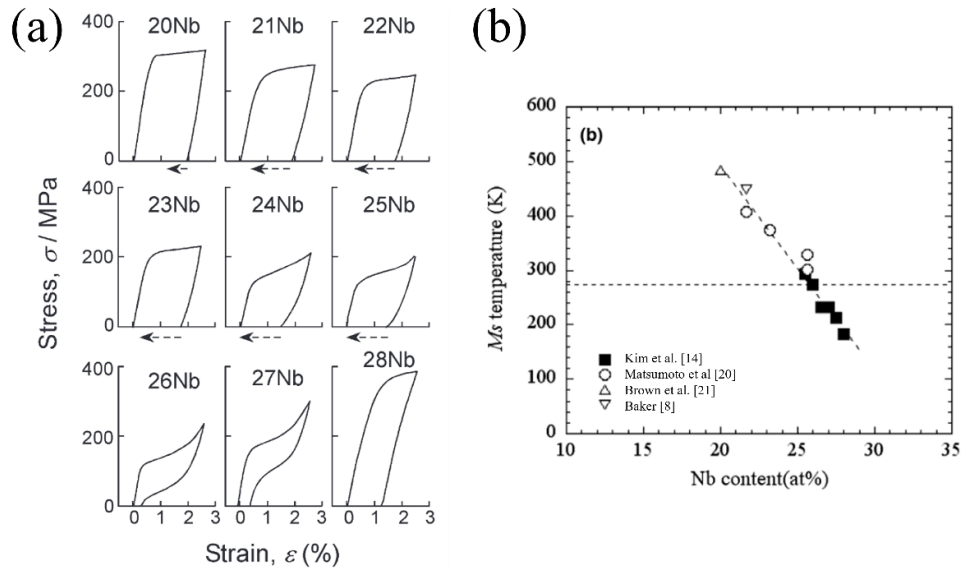


Figure I-9 : (a) Courbes contraintes-déformations des alliages Ti-Nb pour différentes teneurs en Nb et (b) température de transformation martensitique en fonction de la teneur en Nb dans les alliages Ti-Nb [Kim 2015]

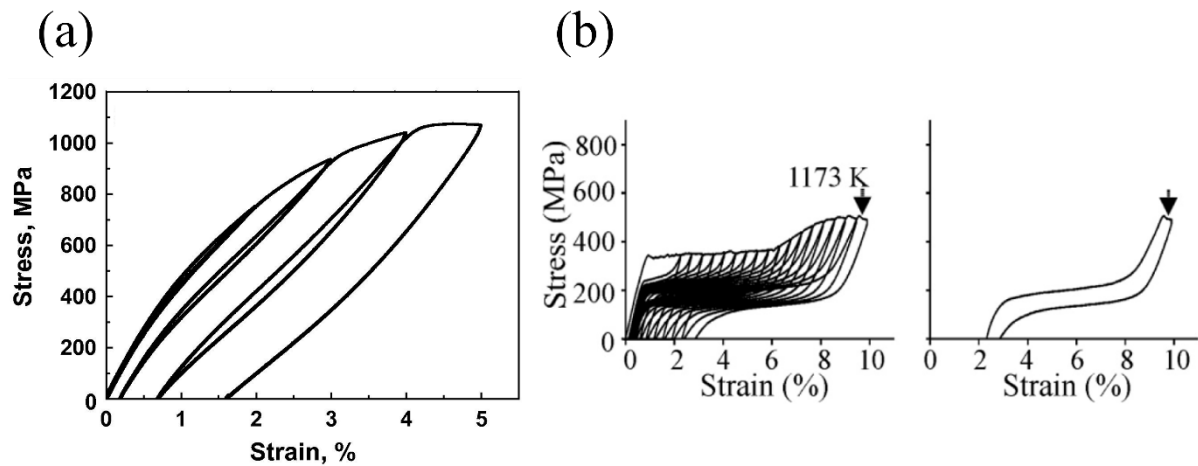


Figure I-10 : Courbe de contrainte-déformation cyclique des alliages (a) Ti-24Nb-4Zr-8Sn (laminé à chaud) [Hao 2012] et (b) Ti-24Zr-10Nb-2Sn [Lopez Pavon 2015]

III.4. La transformation martensitique dans les alliages de Nitinol

Les alliages NiTi quasi-équiatomique présentent une phase austénitique, notée B2, qui est une phase ordonnée de structure cubique de type CsCl, de groupe d'espace n°221 Pm-3m. A température ambiante, son paramètre de maille est égal à $a = 0.3015 \text{ nm}$ [Plietsch 1997]. Il existe également une phase martensitique, notée B19', de structure monoclinique et de groupe d'espace n°11 P21/m [Kudoh 1985]. Les paramètres de maille de cette phase varient en fonction de la composition. La Figure I-11 présente ces deux phases du Nitinol.

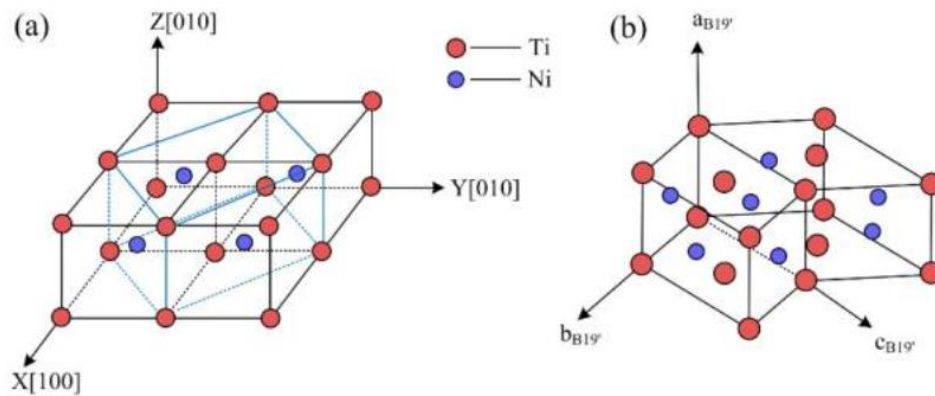


Figure I-11 : Structure cristalline (a) de la phase austénitique B2 et (b) de la phase martensitique B19' du NiTi.

La transformation martensitique de la phase mère B2 vers la phase B19' peut avoir lieu sous l'effet d'une variation de température ou d'une contrainte. La correspondance cristallographique entre les deux phases est présentée Figure I-12 et est exprimée telle que :

$$[100]_{B19'} - [\bar{1}00]_{B2} ; [010]_{B19'} - [01\bar{1}]_{B2} ; [001]_{B19'} - [0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$$

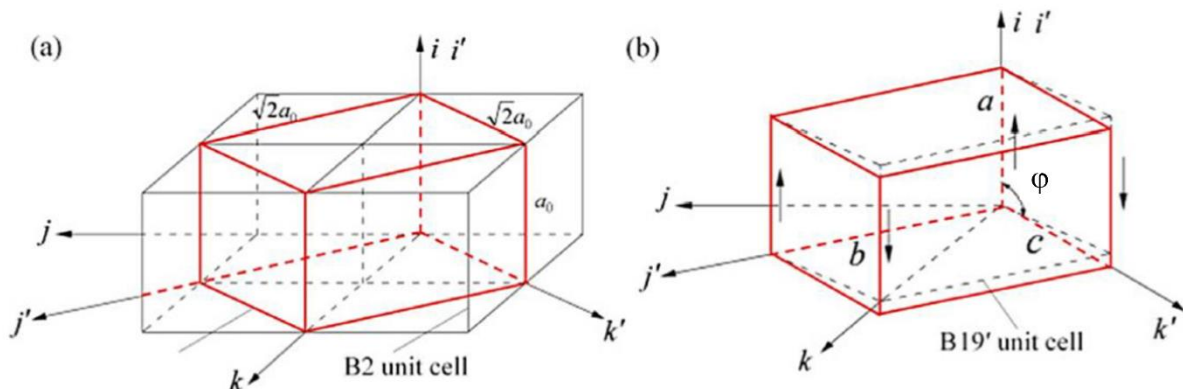


Figure I-12 : Correspondance cristallographique entre le réseau cubique de la phase B2 et le réseau monoclinique de la phase B19' du NiTi

Au cours de cette transformation displacive, le passage de la phase B2 à la phase B19' se réalise par un cisaillement progressif [Otsuka 2005]. Les vecteurs $[\bar{1}00]_{B2}$, $[01\bar{1}]_{B2}$ et $[0\bar{1}\bar{1}]_{B2}$ deviennent respectivement les vecteurs a, b et c de la phase B19'. Le cisaillement conduit l'angle φ (Figure I-12) à passer de 90° à 98° .

Les alliages de Nitinol sont très sensibles à la composition chimique et aux traitements thermomécaniques. Particulièrement, une variation d'1 % de la teneur atomique en Ni entraîne une variation d'une centaine de degrés de la température M_s [Duerig 1990].

Les alliages de Nitinol présentent d'excellentes propriétés superélastiques, avec des taux de recouvrement allant jusqu'à 10 % [Héraud 2015]. Jusqu'à présent, la déformation recouvrable maximale obtenue pour les alliages de titane β -métastable massifs n'est pas aussi grande que celle obtenue pour les alliages NiTi massifs. Les films minces ayant des propriétés qui diffèrent généralement des alliages massifs, leur étude est une piste intéressante pour explorer les performances superélastiques des films en alliages de titane β -métastable.

IV. Les revêtements en alliages de titane β -métastable

La technique de pulvérisation magnétron employée dans ces travaux de thèse permet de réaliser des films dans des conditions hors équilibre thermodynamique. Le film solide déposé est directement obtenu à partir d'une phase vapeur sursaturée. En effet le matériau passe directement d'une phase vapeur à une phase solide, ce qui est équivalent à un refroidissement très rapide, dans des conditions hors équilibre thermodynamique. De ce point de vue, le dépôt peut être comparé à la trempe d'un alliage massif depuis le domaine haute température. C'est la raison pour laquelle il est possible d'obtenir par pulvérisation magnétron et à température ambiante, la phase β -métastable des alliages de titane. Les revêtements en alliages de titane β -métastable sont élaborés et étudiés dans ces travaux de thèse en vue de revêtir les dispositifs biomédicaux existants de Nitinol pour améliorer les propriétés de biocompatibilité de ceux-ci et répondre aux controverses liées au contact du nickel avec l'organisme, tout en préservant la fonctionnalité et les propriétés mécaniques de ces dispositifs.

IV.1. Systèmes étudiés

Des films en alliages de titane β -métastable ont été élaborés par pulvérisation magnétron et étudiés par plusieurs groupes, en s'inspirant des travaux et des compositions réalisés pour les alliages massifs. De ce fait, plusieurs systèmes ont été étudiés, particulièrement les systèmes Ti-Nb, Ti-Nb-Zr, Ti-Ta ou encore Ti-Nb-Ta-Zr. Les caractéristiques systématiquement étudiées sont la structure cristallographique des films et leurs modules mécaniques mesurés le plus souvent par des essais de nanoindentation Berkovich.

Les films en alliages Ti-Nb sont parmi les premiers à avoir été investigués. Les phases en présence sont dépendantes de la teneur en Nb, et elles ont été déterminées par DRX, comme illustré en Figure I-13. Achache et al. observent la diffraction des plans $(002)_\alpha$, $(100)_\alpha$ et $(101)_\alpha$

de la phase hexagonale α jusqu'à 9 % at. Nb [Achache 2015]. Une diminution dans les rapports d'intensité est observée pour les pics de diffraction $(100)_\alpha$ et $(101)_\alpha$ avec l'augmentation de la teneur en Nb, au profit du pic $(002)_\alpha$. Pour les teneurs supérieures ou égales à 17 % at. Nb, la teneur en élément bétagène vient stabiliser la phase cubique β , qui devient majoritaire, avec une texture $(110)_\beta$ majoritaire. Photiou et al. mettent en évidence des résultats similaires et montrent qu'à un taux de 15 % at. de Nb, la phase majoritaire est la phase martensitique α'' [Photiou 2016]. Ces résultats diffèrent légèrement de l'évolution des phases observées dans les alliages massifs avec la teneur en Nb, puisque la phase α'' est majoritairement obtenue après trempe pour des teneurs en Nb comprises entre 20 et 25 % at. et que la phase β se forme à des teneurs en Nb supérieures à 25 % at. [Kim 2015]. Gonzalez et al. présentent des films Ti-Nb de structure 100% β quand ils sont déposés sur des substrats en acier inoxydable 316L dans le domaine de compositions 15-40 % at. Nb [Gonzalez 2016]. Ils observent une augmentation de la texture $\{110\}_\beta$ avec l'augmentation de la teneur en Nb, ainsi qu'un déplacement du pic $(110)_\beta$ vers les angles 2θ plus petits. Ils expliquent ce déplacement par la variation des paramètres de maille mais aussi par une augmentation des contraintes résiduelles dues à un bombardement plus important de la surface par les atomes de Nb.

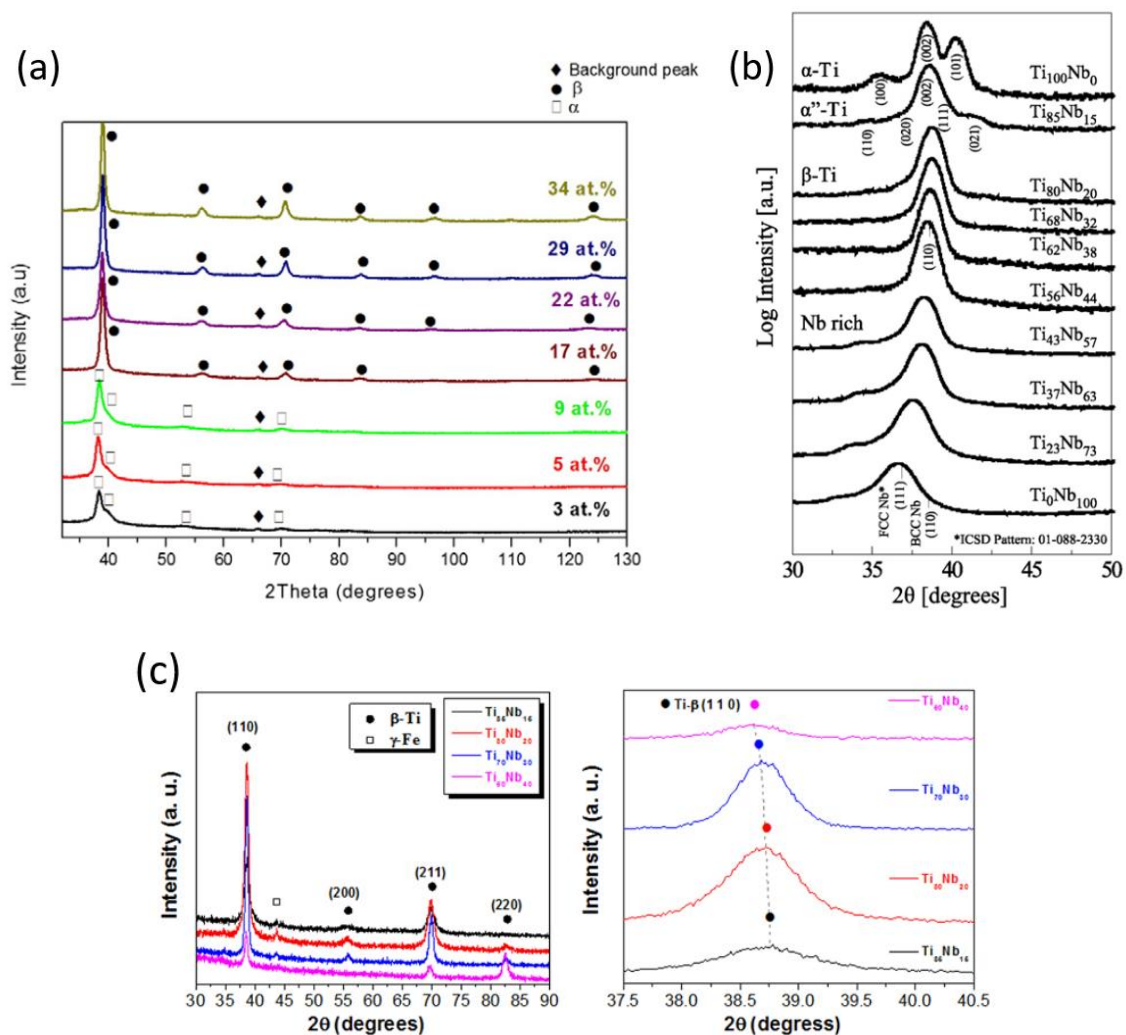


Figure I-13 : Diffractogrammes obtenus pour différentes compositions d'alliage Ti-Nb, étudiés par (a) Achache et al [Achache 2015], (b) Photiou et al [Photiou 2016] et (c) Gonzalez et al. [Gonzalez 2016].

Les paramètres de maille des différentes phases ont été mesurés par Photiou et al. [Photiou 2016] en fonction de la teneur en Nb et sont présentés dans la Figure I-14. On observe que le paramètre de maille a_{β} de la phase cubique β est quasi constant en fonction de la teneur en Nb. Les paramètres de maille de la phase α'' à 15 % at. Nb sont mesurés tels que : $a_{\alpha''} = 3.047 \text{ \AA}$, $b_{\alpha''} = 4.929 \text{ \AA}$, $c_{\alpha''} = 4.688 \text{ \AA}$.

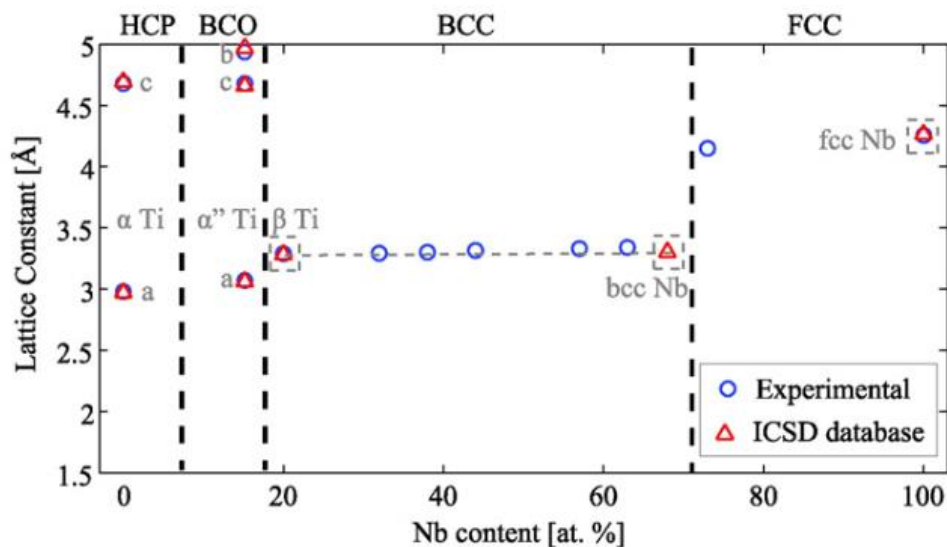


Figure I-14 : Paramètres de maille expérimentaux [Photiou 2016] et issus des fiches ICSD des différentes phases en fonction de la teneur en Nb pour les films Ti-Nb

Les caractéristiques mécaniques des films ont été caractérisées par nanoindentation par différents auteurs. Les modules d'élasticité ont été déterminés par la méthode d'Oliver and Phaar [Oliver 1992], à partir d'indentations avec la pointe Berkovich. La Figure I-15 présente les résultats, obtenus par différents groupes, en fonction de la composition en Nb. On observe que les valeurs sont assez dispersées, à la fois pour la dureté et le module d'Young. Ceci peut être expliqué par les différences entre les systèmes de mesure : la méthode d'Oliver et Phaar est en effet très sensible à l'usure des pointes, bien que celle-ci soit calibrée. On peut noter également que les films de Photiou et al. ont été déposés à basses puissances, ceci dans le but d'introduire des porosités dans la couche [Photiou 2016]. C'est l'explication qu'ils proposent pour l'importante différence des modules d'Young mesurés dans leurs films par rapport aux autres résultats de la littérature.

Plusieurs groupes ont étudié le système Ti-Nb-Zr. Frutos et al. [Frutos 2018, Frutos 2021] ont étudié les films de composition Ti-22Nb-10Zr (% mass.), et se sont intéressés à l'effet de la tension de polarisation du substrat sur la stabilité des phases et sur les propriétés mécaniques. La Figure I-16 présente les diffractogrammes de rayons X et l'évolution des fractions volumiques des phases α , α'' et β en fonction de la tension de polarisation appliquée. Avec l'augmentation de la tension de polarisation, la fraction volumique de phase martensitique α'' augmente tandis que celles des phase α et β diminue. Ceci peut être relié au bombardement plus intense des ions à la surface du film avec la tension de polarisation conduisant à accroître les contraintes internes de compression dans le film. Cette augmentation du niveau de contraintes internes favorise la transformation martensitique induite sous contrainte et encourage la formation de phase α'' .

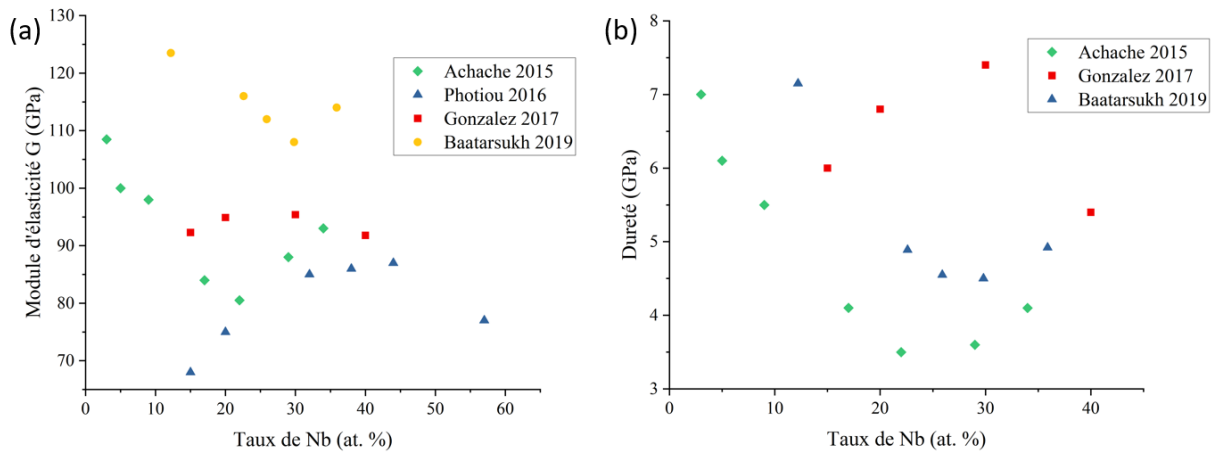


Figure I-15 : (a) Module d'élasticité et (b) dureté, en fonction de la teneur en Nb pour différents travaux réalisés sur les films en alliages Ti-Nb [Achache 2015, Photiou 2016, Gonzalez 2017, Baatarsukh 2019]

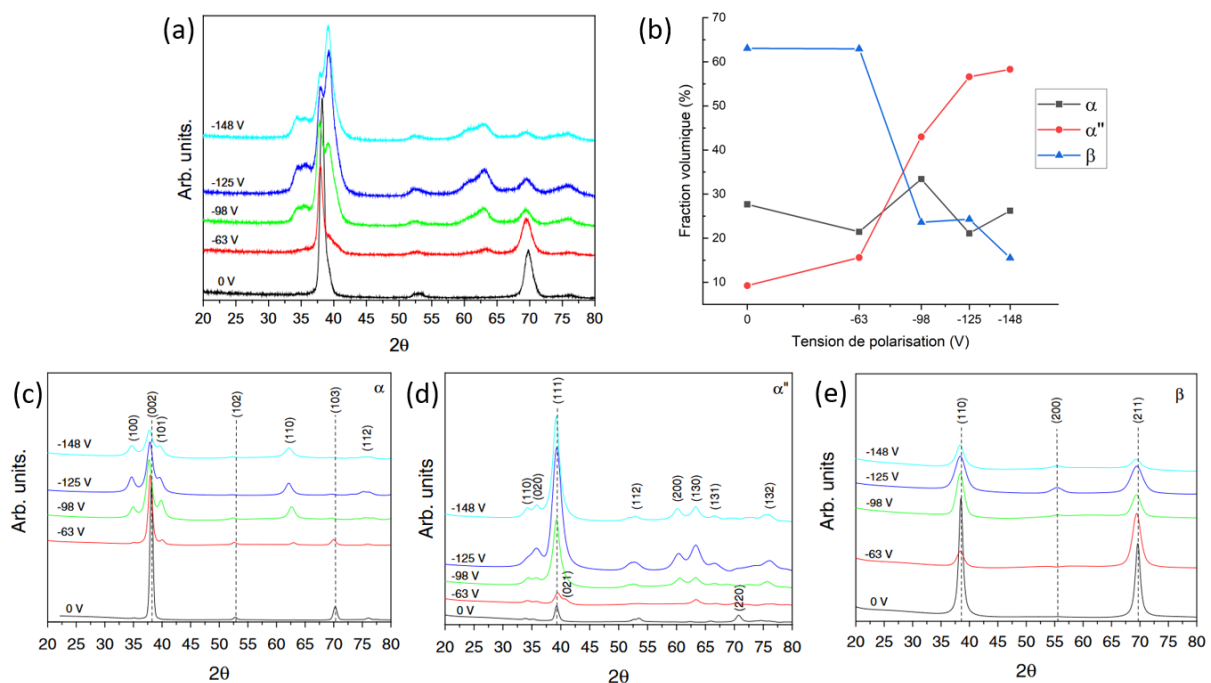


Figure I-16 : (a) Diffractogrammes X de l'alliage Ti-22Nb-10Zr et (b) les fractions volumiques des différentes phases associées à ces pics. Les graphiques (c), (d) et (e) sont issus de la déconvolution des diffractogrammes X présentés en (a) et présentent séparément la contribution de chaque phase (α , α'' et β respectivement).

La Figure I-17 présente l'évolution de la dureté Berkovich en fonction du rapport h_{\max}/t , qui est le rapport entre la profondeur maximale d'indentation et l'épaisseur du film, et l'évolution du module d'Young en fonction de la tension de polarisation appliquée, toujours dans le système ternaire Ti-22Nb-10Zr. Dans les deux cas, l'influence du substrat est importante et les modèles de Iost [Rahmoun 2009] et Doerner and Nix [Doerner 1986] ont été utilisés pour obtenir respectivement les duretés et les modules d'Young sans influence du substrat. On peut observer que la dureté est stable au-delà de $h_{\max}/t = 0,15$, ce qui correspond à la dureté intrinsèque du film. On observe également que la dureté augmente brutalement pour une tension de polarisation de -63 V, puis diminue par la suite avec l'augmentation de la tension. Ce résultat n'est pas forcément attendu : la dureté augmente habituellement de façon proportionnelle avec l'augmentation de la tension de polarisation, ce qui est dû à l'augmentation des contraintes de compression résiduelles. Cependant, comme cela a été observé par DRX, à partir de -63 V, l'augmentation de la tension de polarisation est associée à une augmentation de la fraction volumique de phase α'' . Frutos et al. proposent que la diminution de la dureté avec la tension de polarisation serait liée à la transformation martensitique induite sous contrainte qui engendrerait une relaxation partielle des contraintes de compression. A l'inverse, le module d'Young diminue avec l'augmentation de la tension jusqu'à -63 V, puis augmente avec la formation de la phase α'' .

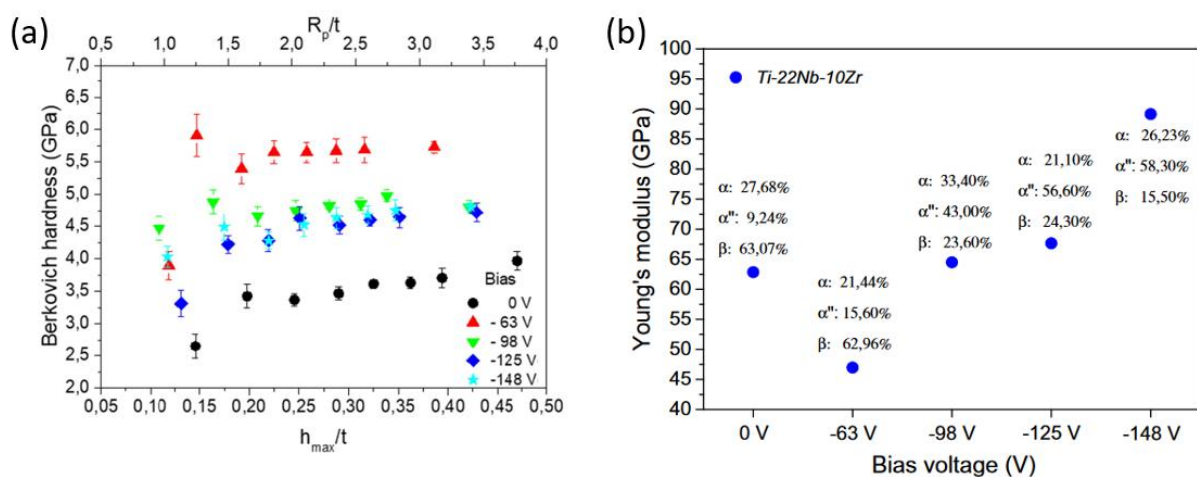


Figure I-17 : Propriétés mécaniques des films Ti-22Nb-10Zr obtenues par nanoindentation Berkovich : (a) Evolution de la dureté en fonction du rapport plastique R_p et de la tension de polarisation du substrat et (b) Evolution du module d'Young en fonction de la tension de polarisation du substrat [Frutos 2018].

Yan et al. ont étudié le système Ti-Nb-Zr une grande gamme de compositions, avec 16 compositions différentes, en faisant varier la teneur en Ti entre 15 et 71 % at, celui du Nb entre 7 et 43 % at et celui du Zr entre 22 et 70 % at [Yan 2019]. Ils ont déterminé les modules d'Young des différentes compositions de films par nanoindentation et ont montré que les valeurs sont comprises entre 76,5 et 94,8 GPa. La valeur du module d'Young la plus basse a été obtenue pour l'alliage Ti-52Zr-14Nb. Les duretés ont également été mesurées par nanoindentation et sont situées entre 3,6 et 5,0 GPa. Des valeurs similaires ont été mesurées pour des compositions d'alliages Ti-(18,3-22,8)Zr-(3,6-12,7)Nb par Yang et al. [Yang 2018]. Tallarico et al. ont trouvé

une valeur de module d'Young et de dureté plus haute, respectivement d'environ 100 GPa et 8 GPa pour des films Ti-19Zr-17Nb [Tallarico 2014].

Les alliages de Ti-Ta ont également été étudiés pour des applications biomédicales. Motemani et al. [Motemani 2015] ont réalisé des dépôts d'un alliage Ti-33Ta et ont observé une structure 100 % α'' martensitique. L'étude des propriétés structurales de ces films montre une texture majoritaire selon les plans (112) et ($\bar{1}02$). Les paramètres de maille ont été mesurés à $a_{\alpha''} = 3,229 \text{ \AA}$, $b_{\alpha''} = 4,747 \text{ \AA}$ et $c_{\alpha''} = 4,636 \text{ \AA}$.

IV.2. Croissance et texture

La morphologie des grains, les phases présentes et la texture des films font partie des principales caractéristiques qui vont modifier le comportement et les propriétés des films, particulièrement leurs propriétés mécaniques et qu'il est souhaitable de comprendre et de contrôler en vue de l'optimisation des films pour leur utilisation dans le biomédical.

La morphologie des grains est généralement pilotée par la cinétique de croissance et les conditions de dépôt, particulièrement la pression de travail et la température du substrat. Il est d'usage de se référer aux diagrammes de structure de zone qui présentent la relation entre les paramètres de dépôt et la microstructure obtenue. Plusieurs diagrammes ont été développés [Messier 1984, Mahieu 2006, Anders 2010], on présentera ici le diagramme de Thornton [Thornton 1989], qui est donné en Figure I-18. Le diagramme de structure de zone de Thornton est donné en fonction de la température homologue, qui correspond au rapport entre T_s la température du substrat et T_m la température de fusion du matériau déposé. Ce diagramme présente 4 zones de microstructures différentes :

- Dans la zone I, la température homologue est faible ($T_s/T_m < 0,3$). La mobilité des espèces est limitée, et les adatoms ne peuvent diffuser pour compenser les effets d'ombrage. La microstructure obtenue est colonnaire et avec une faible compacité.
- La zone T est la zone à une température homologue proche du rapport 0,3. Cette température plus élevée permet de favoriser la diffusion de surface et l'effet d'ombrage. La microstructure obtenue est toujours colonnaire, mais plus dense avec des grains très fins à la surface. Dans le cas des dépôts PVD, les conditions de dépôt entraînent des microstructures de ce type.
- La zone II est obtenue pour une température homologue comprise entre 0,3 et 0,5. La microstructure colonnaire et dense est essentiellement dictée par les processus de diffusion des atomes.
- La zone III est obtenue pour une température homologue supérieure à 0,5. La diffusion de volume et la recristallisation deviennent prépondérantes à ces températures. La microstructure n'est alors plus colonnaire, et présente des grains équiaxes.

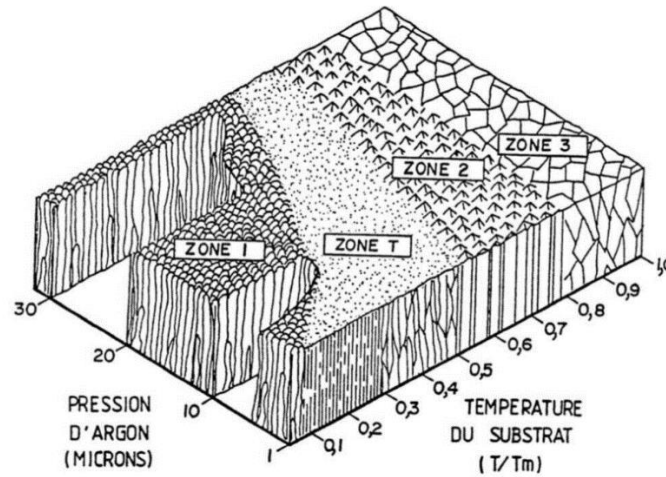


Figure I-18 : Diagramme de structure de zone de Thornton [Thornton 1989]

Achache et al. ont étudié l'influence de la teneur en Nb sur la texture de la phase β dans les films Ti-Nb [Achache 2015]. Les figures de pôle sont présentées en Figure I-19. Deux modèles différents sont proposés dans la littérature pour expliquer l'évolution de la texture dans des films PVD : la compétition entre les énergies de surface et de déformation ou l'anisotropie des effets de collision.

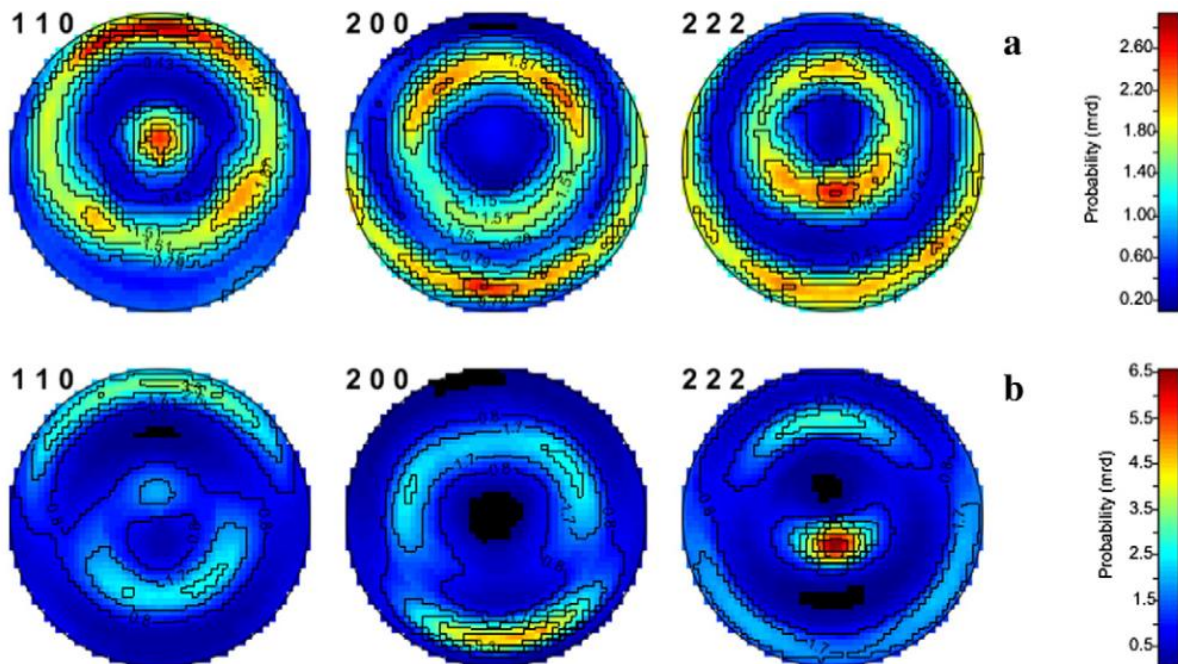


Figure I-19 : Texture de la phase β pour les alliages (a) Ti-17Nb et (b) Ti-34Nb [Achache 2015]

Le procédé d'élaboration par pulvérisation magnétron introduit des contraintes dans le film, associées à la condensation rapide d'une vapeur métallique sur le substrat. Cette contrainte entraîne une certaine énergie de déformation dans le film. Pour les films à plus basse teneur en Nb (17 % at), cette énergie de déformation est faible. C'est donc l'énergie de surface qui pilote la croissance du film. L'orientation préférentielle correspond ainsi aux plans qui ont la plus faible énergie de surface, qui sont les plans denses, les plans {110} dans le cas d'une structure cubique centrée. L'énergie de déformation augmente avec l'ajout d'éléments d'addition [Windischmann 1987], et à 34 % at Nb, elle devient plus importante que l'énergie de surface conduisant au changement de texture majoritaire.

Zhang et al. [Zhang 1999] donnent pour l'énergie de déformation la formule suivante :

$$\omega_{hkl} = \frac{C_{hkl}^2 \cdot G^2 \cdot b^2}{M \cdot h^2}$$

Avec ω_{hkl} l'énergie de déformation, C_{hkl} le facteur d'orientation, G un facteur dépendant des modules de cisaillement élastique du film et du substrat, b le vecteur de Burgers, M le module d'élasticité biaxial et h l'épaisseur du film. Cette énergie de déformation est proportionnelle au ratio entre le facteur d'orientation au carré et le module d'élasticité biaxial $\frac{C_{hkl}^2}{M}$. Chacun de ces deux paramètres ont été déterminés respectivement par Zhang et al. [Zhang 1999] et Hu et al. [Hu 2008]. Les rapports ainsi calculés pour les plans {111}, {110} et {100} sont respectivement de 0,035, 0,036 et 0,037 [Achache 2015]. Les plans {111} sont donc les plans qui permettent de minimiser cette énergie de déformation.

L'autre effet qui pourrait expliquer ce changement de texture est l'anisotropie des collisions [Mahieu 2009]. En effet, les plans denses sont plus susceptibles de subir le bombardement atomique lors du dépôt, et ont une probabilité plus importante de disparaître au profit de plans moins denses. Ainsi, à plus forte teneur en Nb, la croissance selon les plans denses {110} devient moins favorable que selon les plans {111}.

Le changement de texture a également été constatée par Gonzalez et al. dans les films Ti-Nb [Gonzalez 2018] et dans les films Ti-Nb-Zr [Gonzalez 2021]. La texture des films et leur orientation préférentielle ont été étudiées par MET en utilisant la technique de caractérisation ACOM-TEM (pour Automatic Crystal Orientation Mapping). Cette technique (que l'on pourrait comparer à l'EBSA dans un MEB) permet de déterminer l'orientation de microstructures très fines, comme c'est le cas des films, avec une résolution spatiale d'environ 2 nm. La Figure I-20 présente les cartographies d'orientations cristallographiques de la phase β pour les films Ti-15Nb, Ti-20Nb, Ti-30Nb et Ti-40Nb. On observe une modification de la morphologie des films avec l'augmentation de la teneur en Nb. Les atomes de Nb ayant une masse plus importante, apportent davantage d'énergie au système lors du dépôt, favorisant la diffusion des atomes à la surface du film. Ainsi, à basse teneur en Nb, quand le processus est dominé par les atomes de Ti, moins lourds, la mobilité des atomes n'est pas assez importante et on a une croissance typique de la zone I du diagramme de Thornton. A plus haute teneur en Nb, les atomes de Nb entraînent une plus grande mobilité des atomes à la surface du système et on observe une croissance caractéristique de la zone T du diagramme, qui présente une croissance colonnaire plus dense. Cela entraîne également la croissance de colonnes plus larges, et un changement d'orientation préférentielle avec le passage d'une texture $\{110\}_\beta$ vers une texture majoritairement $\{111\}_\beta$ et $\{113\}_\beta$.

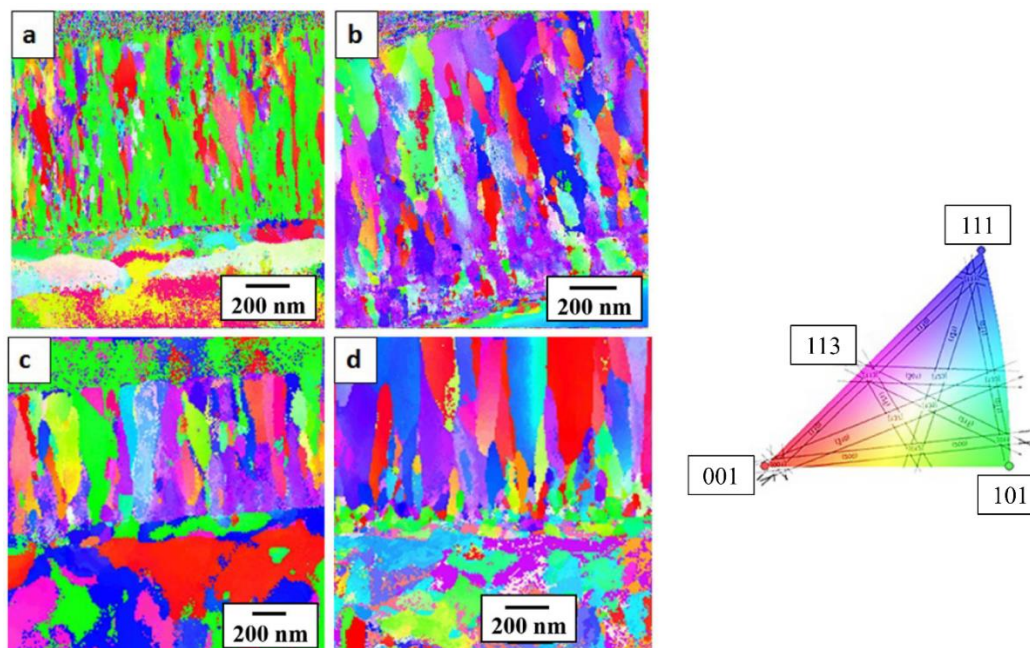


Figure I-20 : Cartographies d'orientation cristallographiques pour les alliages (a) Ti-15Nb, (b) Ti-20Nb, (c) Ti-30Nb, (d) Ti-40Nb déposés sur un substrat d'acier inoxydable. Les orientations sont données selon la direction de croissance (la normale) du film [Gonzalez 2018]

Achache et al. ont également proposé un alliage Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) et ont étudié l'effet de la pression de dépôt et de la tension de polarisation sur la morphologie des films et leur texture [Achache 2016]. La Figure I-21 présente les images MEB en vue plane et en section transverse, ainsi que les textures des films en fonction de la pression de travail et la tension de polarisation du substrat. On observe qu'avec la diminution de la pression, la densité des films augmente grandement. La texture est également modifiée, passant d'une texture $\{100\}_\beta$ et $\{111\}_\beta$ à une texture $\{110\}_\beta$ avec la pression qui diminue. Ces changements sont liés à la réduction du nombre de collisions des atomes déposés avec les atomes d'argon dans la chambre. Cela augmente aussi l'énergie et la mobilité des adatoms à la surface du film et augmente donc la densité des films, en plus de favoriser la texture $\{110\}_\beta$. On observe que l'augmentation de la tension de polarisation du substrat entraîne une rugosité plus importante du film et un changement de texture de $\{110\}_\beta$ vers $\{100\}_\beta$ et $\{111\}_\beta$. Ces phénomènes sont la conséquence du bombardement plus important des atomes d'Ar à la surface du dépôt. Le bombardement rend la surface plus rugueuse et son intensité est plus importante sur les plans les plus denses ($\{110\}_\beta$), favorisant les autres plans.

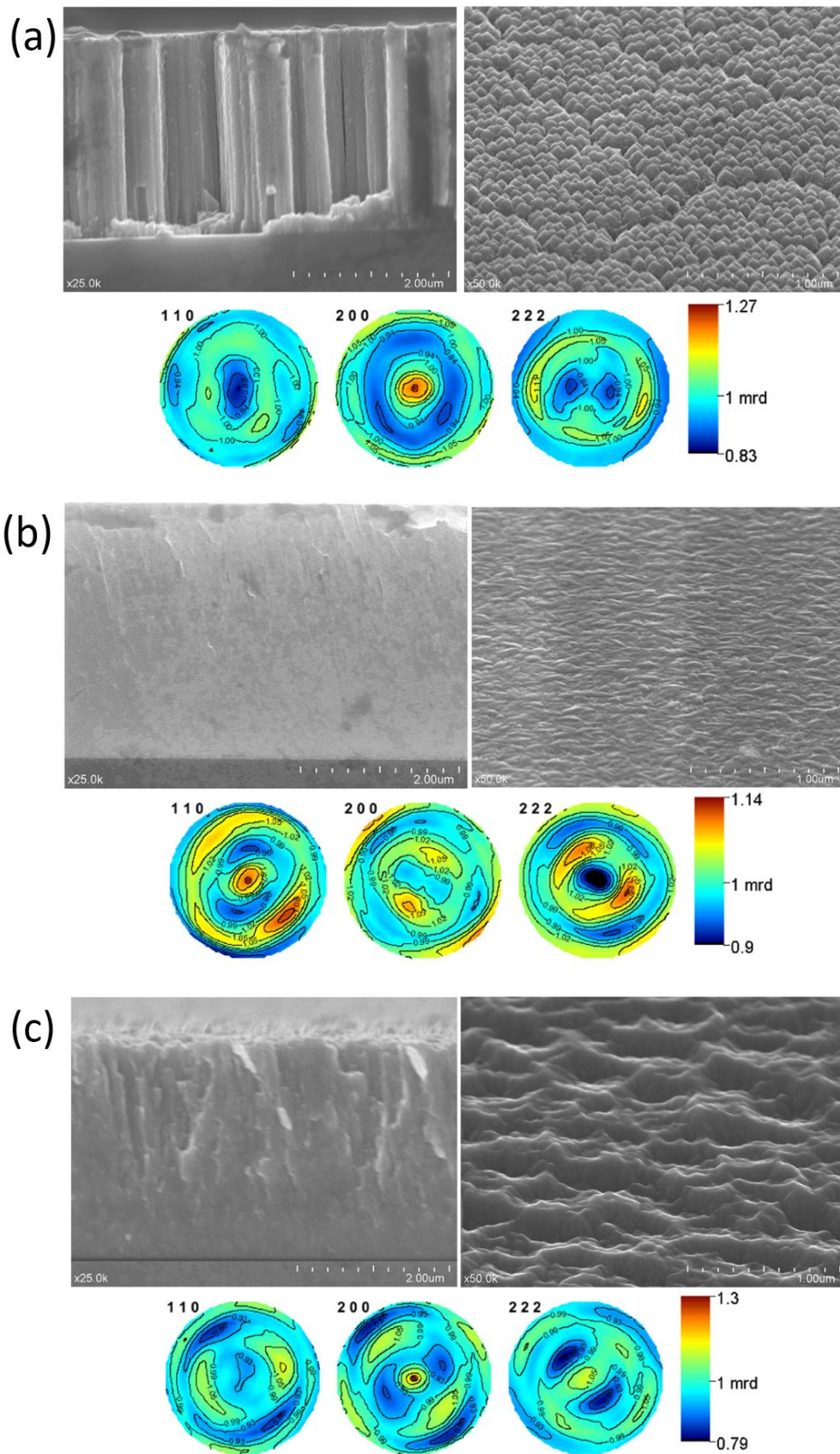


Figure I-21 : Image de la surface et de la section transverse des films ainsi que les figures de pôle associées pour les paramètres de dépôt (a) $0\text{ V} - 2\text{ Pa}$, (b) $0\text{ V} - 0,2\text{ Pa}$ et (c) $-300\text{ V} - 0,2\text{ Pa}$ [Achache 2016]

IV.3. Rôle des contraintes

Les contraintes dans les films PVD sont en partie associées à la condensation rapide d'une vapeur métallique sur le substrat pendant le dépôt. Elles peuvent être de différentes natures [Fillon 2010, Jamnig 2020] :

- Les contraintes thermiques sont la conséquence d'une différence entre les coefficients d'expansion thermique du substrat et du film.
- Les contraintes de cohérence, qui sont dues à un paramètre de maille du film modifié pour correspondre au paramètre de maille du substrat, dans le cas d'une croissance épitaxiale.
- Les contraintes intrinsèques, qui sont dues à l'évolution de la microstructure durant la croissance du film.

Ces dernières sont sans doute les plus difficiles à appréhender car elles sont liées à de nombreux effets dont par exemple la nature du substrat et des éléments déposés, le mode de croissance du film (2D ou 3D), la mobilité des adatoms en surface, la coalescence des îlots, la formation des joints de grains, les changements de microstructure liés à l'épaisseur du film, les transformations de phases ou encore les changements de texture. Ces différents mécanismes de génération de contrainte en tension ou en compression sont souvent liés et entrent parfois en compétition. De cette dernière découle la contrainte résultante dans le film.

Différentes méthodes permettent d'étudier l'amplitude de ces contraintes, notamment en mesurant la courbure du substrat à partir de la réflexion de faisceaux lumineux à la surface de l'échantillon ou en mesurant les déformations élastiques du film cristallin par DRX. Ces deux techniques de mesures des contraintes sont utilisées dans ce travail de thèse et sont présentées dans le Chapitre II. La première est employée pour des mesures *in situ* et en temps réel lors de la croissance du film et permet de mesurer de façon globale la contrainte dans le film, en prenant en compte tous les mécanismes responsables de cette dernière. La deuxième technique permet de mesurer les contraintes de volume spécifiques à la phase cristalline sondée par DRX.

Des mesures de la courbure du substrat ont été réalisées par Frutos et al. avant et après dépôt de films alliage Ti-22Nb-10Zr à des tensions de polarisation de -63V et -148 V [Frutos 2018]. Les résultats montrent une contrainte de compression dans le film qui diminue avec l'augmentation de la tension de polarisation : environ -700 MPa et -100 MPa mesurées respectivement à -63V et -148 V. L'identification, par DRX, des phases présentes dans ces deux films montre une plus grande fraction volumique de phase α'' à -148 V. La diminution de la contrainte de compression à -148 V s'explique par l'accommodation de celle-ci lors de la transformation martensitique $\beta \rightarrow \alpha''$ induite au-delà d'un seuil de contrainte.

La Figure I-22 présente des mesures de contraintes dans les films Ti-33Ta qui ont été réalisés par Motemani et al. après dépôt et en fonction de la température pour l'étude de la transformation martensitique et de l'effet mémoire de forme dans cet alliage [Motemani 2015].

Les mesures ont été réalisées à partir de la déflexion d'une ligne de faisceaux lasers sur des rubans revêtus et autosupportés [Zarnetta 2010]. On observe sur la Figure I-22-a (qui correspond au second cycle de chauffage/refroidissement) une rupture de pente, attribuée à la transformation martensitique. Le cycle de chauffage-refroidissement a été répété 10 fois, (comme illustré en Figure I-22-b) et Motemani et al. ont observé que la transformation martensitique n'a plus lieu à partir du 5^e cycle. L'inhibition de la transformation est attribuée à la formation de la phase ω lors de la répétition des cycles de chauffage.

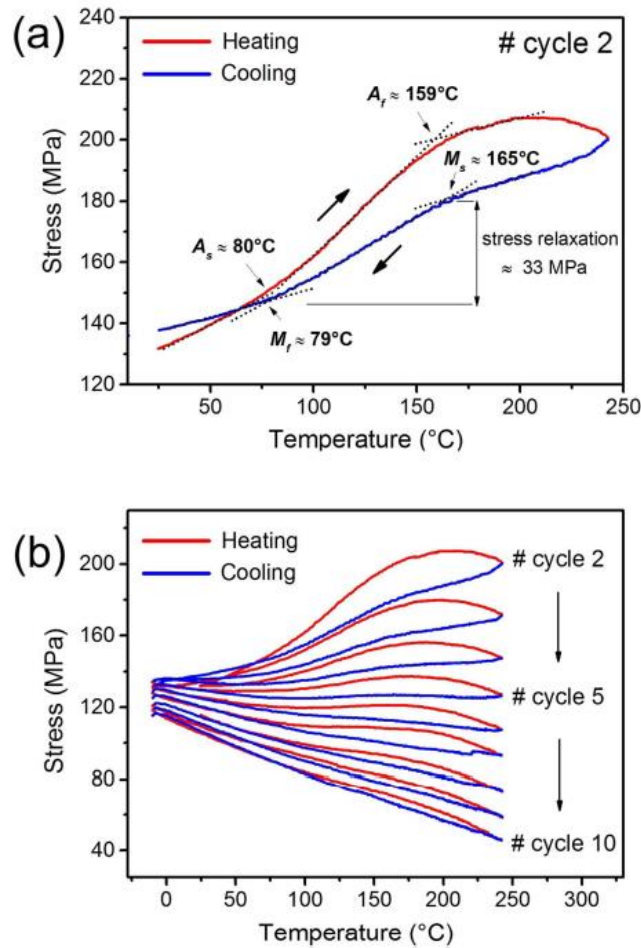


Figure I-22 : Evolution des contraintes en fonction de la température pour les films Ti-33Ta [Motemani 2015]

Ces mesures confirment que la transformation de martensitique entraîne une variation des contraintes résiduelles et le suivi de cette variation a permis dans cet exemple d'obtenir les températures caractéristiques de transformation martensitique (Fig. 23-a). Il est nécessaire de faire attention à décorrélérer la variation des contraintes due à la transformation martensitique de la variation des contraintes thermiques liée au cycle de chauffage-refroidissement.

IV.4. Superélasticité

Dans l'objectif de revêtir les dispositifs biomédicaux de Nitinol superélastique, il est crucial que le revêtement présente des propriétés semblables à celles du matériau massif, ceci afin d'assurer une continuité mécanique et favoriser l'intégrité de l'ensemble revêtement/Nitinol durant toute la durée de vie en service dans l'organisme. Le revêtement doit être capable de suivre les déformations imposées par le dispositif médical revêtu dans le cadre de son utilisation, et donc être capable de présenter un taux de recouvrement équivalent à celui du Nitinol superélastique.

La superélasticité des films, lorsqu'elle est présentée dans les travaux de littérature, est le plus souvent étudiée en mesurant les taux de recouvrement en profondeur lors d'essais de nanoindentation. Les travaux existants ont montré qu'il est important d'adapter la géométrie de la pointe pour étudier l'effet superélastique. Kumar et al. ont étudié la réponse superélastique dans des alliages NiTi par nanoindentation [Kumar 2020] en utilisant une pointe Berkovich et 3 pointes sphériques d'un diamètre de 10, 20 et 50 μm . La Figure I-23 présente les réponses de l'alliage NiTi en fonction de la géométrie de la pointe. Les taux de recouvrement en profondeur sont clairement impactés par la géométrie de pointe utilisée. Les taux de recouvrement les plus bas sont obtenus systématiquement avec la pointe Berkovich et les plus hauts avec les pointes sphériques de diamètres 20 et 50 μm sur toute la gamme de forces maximales investiguées (1 à 5 mN). Les taux de recouvrement en profondeur obtenus avec les pointes sphériques 20 et 50 μm sont supérieurs à 90 %, ce qui est présenté comme la limite au-dessus de laquelle un alliage présente un effet superélastique sur cette gamme de forces investiguées [Pfetzing-Miklich 2010]. Pour ce même alliage, on observe un comportement superélastique lorsqu'il est sollicité par les pointes sphériques 20 et 50 μm et un comportement élasto-plastique classique lorsqu'il est sollicité par une pointe Berkovich dans la même gamme de forces maximales. Ces travaux montrent que la géométrie de la pointe Berkovich ne permet pas d'étudier le comportement superélastique, en raison d'une concentration trop importante des contraintes immédiatement générée sous la pointe. Les travaux de Pan et al. ont montré la même tendance, avec un taux de recouvrement du NiTi bien plus important pour une pointe sphérique que pour une pointe Berkovich [Pan 2014].

Les travaux de thèse de Ying Zhou, menés au laboratoire C-Met ont abouti à des conclusions similaires sur des alliages de titane β -métastable. Les mesures de taux de recouvrement par nanoindentation ont été réalisées à la fois sur l'alliage superélastique massif Ti-20Zr-3Mo-3Sn [Zhou 2021-b] et sur des films en alliage superélastique Ti-16Zr-13Nb-2Sn [Zhou 2021-a] à l'aide de quatre géométrie d'indenteur : une pointe Berkovich et trois pointes sphériques de rayons 10, 50 et 200 μm . Les réponses mécaniques d'indentation ont été corrélées aux calculs des déformations représentatives et des distributions de pression de contact normalisées évaluées sous indenteur et les résultats ont montré que l'effet superélastique est très sensible au niveau de déformation appliqué. Les différents régimes de déformation sous la pointe ont pu être discriminés et sont représentés sur la Figure I-24. Ces travaux ont montré l'importance de déterminer la fenêtre de profondeur d'indentation appropriée associée au rayon de la pointe du pénétrateur sphérique pour révéler le comportement superélastique à l'échelle locale.

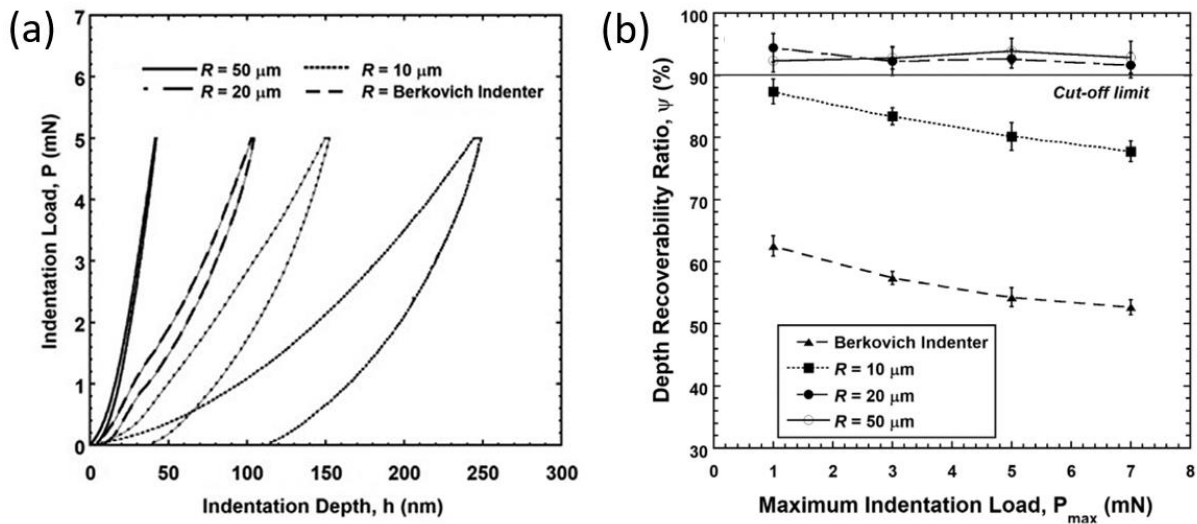


Figure I-23 : (a) Courbes force-pénétration du NiTi obtenues pour différentes géométries de pointe et pour une force maximale d'indentation de 5 mN ; (b) Evolution des taux de recouvrement en fonction de la force maximale d'indentation donnée pour les différentes géométries de pointe [Kumar 2020]

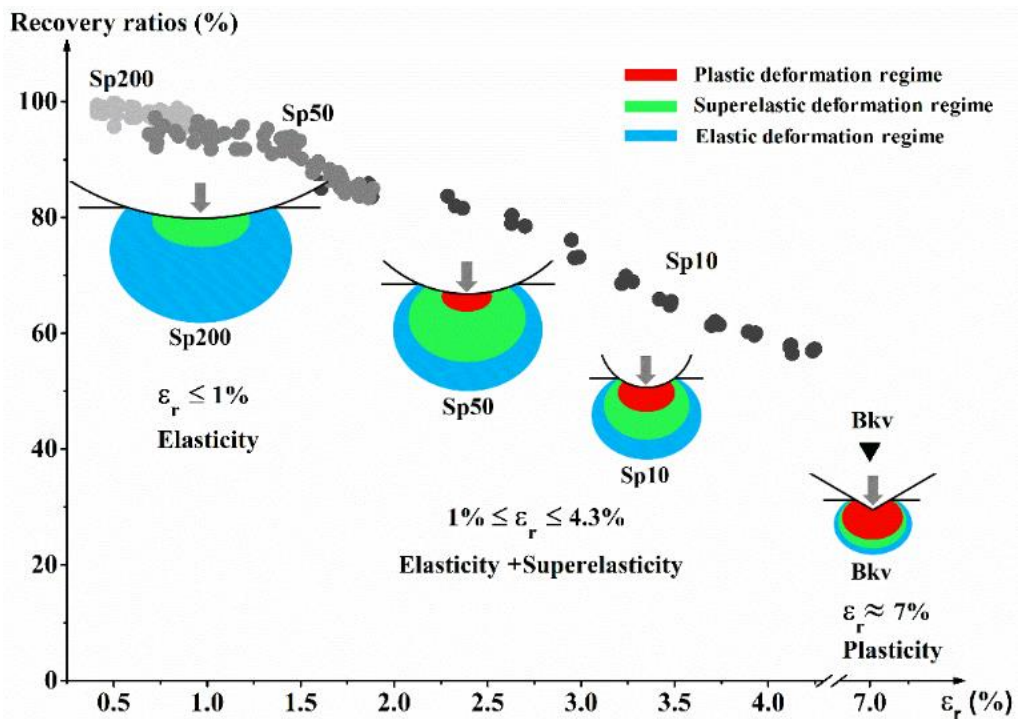


Figure I-24 : Régimes de déformations en fonction de la pointe utilisée pour la nanoindentation. La pointe permettant d'étudier au mieux la déformation superélastique est la pointe sphérique de 50 μm de diamètre.

Baatarsukh et al. ont mesuré les taux de recouvrement par nanoindentation avec la pointe Berkovich sur des films en alliages Ti-(12,2-39,9)Nb. Les résultats montrent des taux de recouvrement très faibles, compris entre 15 et 21 % en raison de la géométrie de pointe utilisée [Baatarsukh 2019].

Achache et al. ont étudié la réponse superélastique des films Ti-Nb sur une large gamme de composition de 3 à 34 % at. Nb, en mesurant le taux de recouvrement en profondeur lors d'essais de nanoindentation avec une pointe sphérique de rayon 4,25 μm et une force maximale fixée à 200 μN [Achache 2015]. Le taux de recouvrement le plus haut, de 75 %, a été obtenu pour la composition Ti-34Nb. Pour cette composition, le taux de recouvrement a été étudié sur une gamme de forces maximales allant de 200 μN à 2000 μN . Les résultats reportés en Figure I-25 montrent que le taux de recouvrement diminue avec force maximale appliquée jusqu'à tendre vers une valeur asymptotique d'environ 50 % pour les forces supérieures à 1000 μN . Cette évolution se justifie par la très faible déformation engendrée sous la pointe pour les plus petites forces appliquées, pour lesquelles la déformation est très largement accommodée par l'élasticité de la phase β et la transformation martensitique. Aux forces plus élevées, la déformation engendrée sous la pointe est plus importante et ne peut plus être accommodée en totalité par l'élasticité et la superélasticité, et il y a apparition de la déformation plastique.

Achache et al. se sont également intéressés à la réponse superélastique de films en alliages TNTZ [Achache 2016]. La Figure I-26 présente le taux de recouvrement en profondeur en fonction de la pression de dépôt et de la tension de polarisation du substrat. Le taux de recouvrement diminue de façon importante avec l'augmentation de la pression et de la tension de polarisation. Le taux de recouvrement le plus haut a été obtenu pour une pression de travail de 0,2 Pa et sans tension de polarisation. Il est suggéré que ce résultat soit lié à la texture de fibre $\{110\}_\beta$ du film, obtenue avec ces conditions de dépôt (voir section précédente III-2). De plus, comme Frutos et al. l'ont montré, une tension de polarisation assez élevée encourage la formation de martensite pendant le dépôt [Frutos 2018], ce qui réduit la fraction volumique de phase β et donc réduit la proportion de phase β susceptible de subir la transformation martensitique induite sous contrainte et réversible lors de l'essai de nanoindentation.

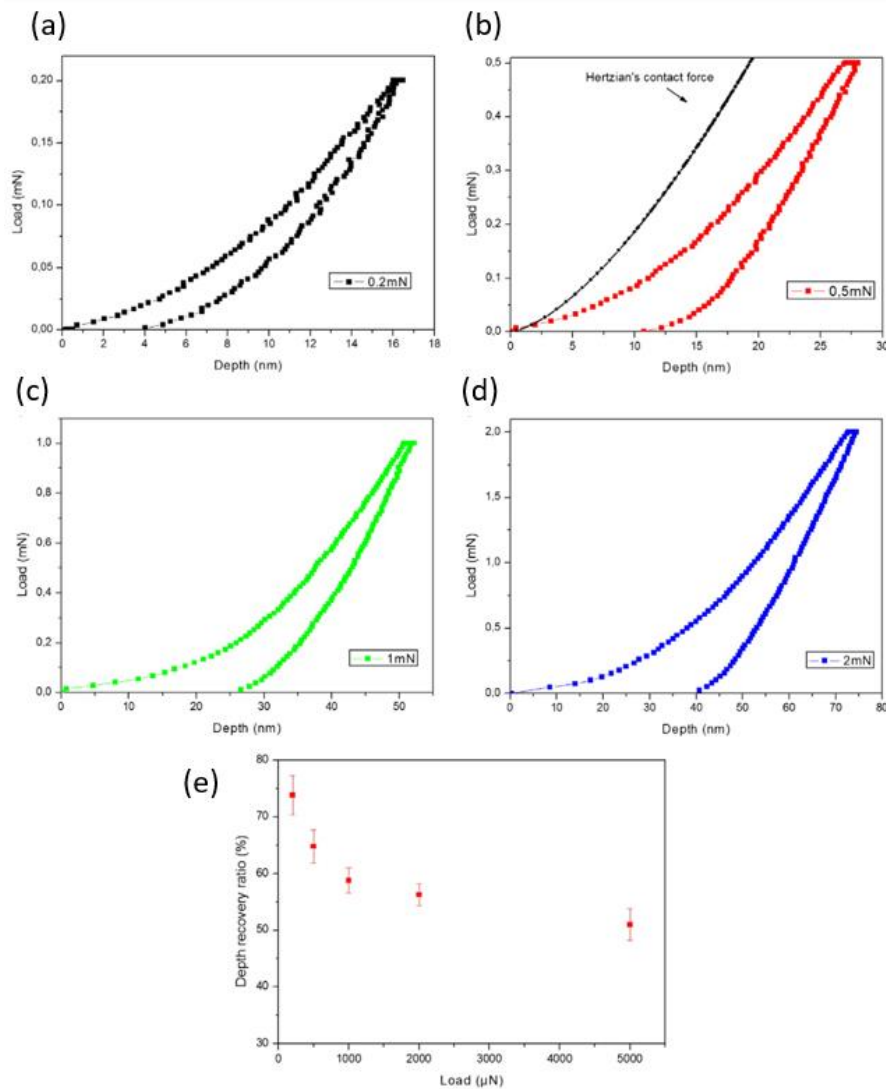


Figure I-25 : Courbes force-pénétration pour le film en alliage Ti-34Nb (% at.) à une force maximale appliquée de (a) 0,2 mN, (b) 0,5 mN, (c) 1 mN et (d) 2 mN et (e) évolution du taux de recouvrement en profondeur en fonction de la force maximale d'indentation [Achache 2015]

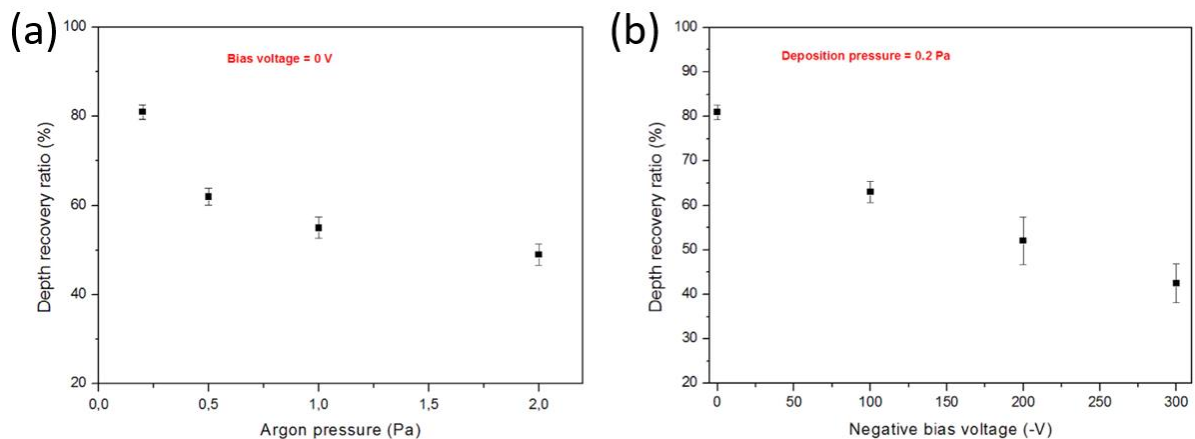


Figure I-26 : Taux de recouvrement en profondeur en fonction de (a) la pression d'Ar et (b) la tension de polarisation du substrat pour des films en alliage TNTZ [Achache 2016]

La technique couramment employée pour étudier la réponse superélastique dans les alliages massifs est l'essai de traction uniaxiale cyclée. En raison de la présence du substrat, les courbes sont plus difficilement interprétables dans le cas des films supportés, c'est pour cela que la superélasticité des films est davantage discutée dans la littérature à partir des essais de nanoindentation. Cependant, Meng et al. ont réalisé des essais de traction cyclée sur des films autosupportés après avoir désolidarisé les films de leurs substrats et réalisé différents traitements thermiques [Meng 2017]. La Figure I-27 présente les courbes contrainte-déformation obtenues à partir des films Ti-18Nb libres de tout substrat, et après recuits à 650, 700 et 750 °C. Les échantillons sont déformés une première fois jusqu'à 2 %, puis la contrainte est progressivement relâchée, ce qui constitue le premier cycle de traction cyclée. A chaque cycle suivant, la déformation maximale appliquée est incrémentée de 0,5 %. Une déformation recouvrable maximale de 3,5 % a été obtenue pour le film recuit à 650 °C lorsque celui est déformé à 4 %, ce qui correspond au niveau de déformation recouvrable observé dans les alliages massifs Ti-28Nb. Notons qu'un recouvrement total de la déformation (taux de recouvrement à 100 %) est observé pour le film recuit à 650 °C lorsque celui-ci est déformé jusqu'à 2 %.

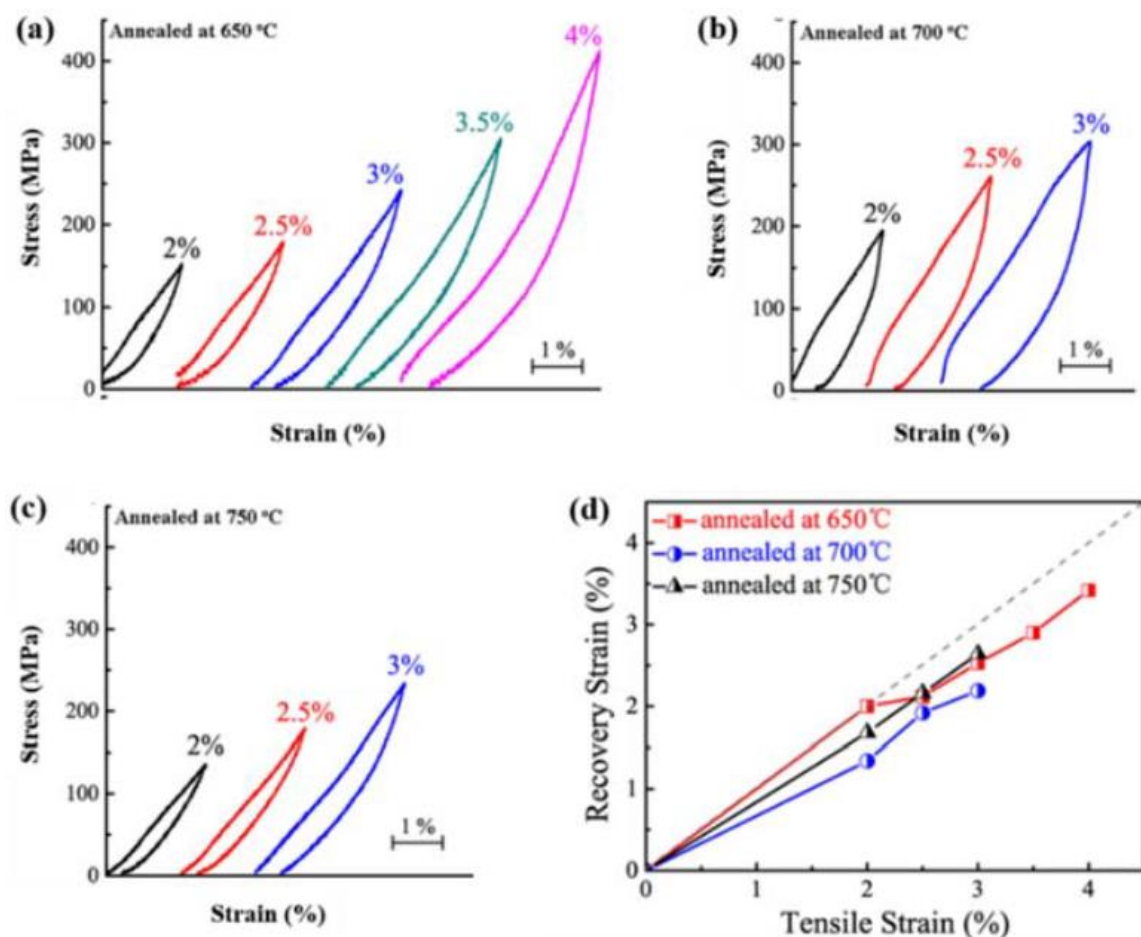


Figure I-27 : Courbe contrainte-déformation pour les films Ti-18Nb recuits à (a) 650 °C, (b) 700 °C et (c) 750 °C. Les différentes courbes sont décalées selon l'axe des abscisses pour faciliter la lecture ; (d) Déformations recouvrées en fonction de la déformation appliquée tracées pour les différentes températures de recuit [Meng 2017]

V. Conclusion

Ce premier chapitre a présenté dans un premier temps les matériaux utilisés dans le biomédical, en se concentrant sur les alliages métalliques, dont le Nitinol. On a présenté également brièvement les revêtements pouvant être utilisés pour des applications biomédicales, ainsi que les différentes propriétés qui peuvent être modifiées grâce à ceux-ci. Par la suite, on a présenté de façon générale le titane et ses alliages, en s'intéressant notamment aux différentes phases, à l'équilibre et hors-équilibre. On s'est également intéressé à l'effet superélastique que l'on peut obtenir dans les alliages β -métastables et le Nitinol grâce à une transformation martensitique réversible induite sous contrainte. Enfin, on a présenté les différents films en alliage de titane β -métastable ayant été étudié dans la littérature, en s'intéressant notamment aux propriétés structurales et mécaniques de ces derniers. Les méthodes d'élaboration et de caractérisation des films présentés dans cette étude seront développées dans le chapitre suivant.

Chapitre II : Matériel et méthode

I. Elaboration des films par pulvérisation magnétron

I.1. La pulvérisation cathodique magnétron

La pulvérisation cathodique est une méthode de dépôt qui appartient à la famille des dépôts physique en phase vapeur (Physical Vapor Deposition – PVD en anglais). Cette technique est très utilisée dans l'industrie, particulièrement dans les domaines de la microélectronique, de l'optique ou de la mécanique. Cette technique présente l'avantage d'être polyvalente : la majorité des matériaux à base de métaux peuvent être déposés, sur tout type de substrat, à la condition qu'il puisse être placé dans une chambre sous vide secondaire et qu'il supporte un échauffement modéré. Il existe plusieurs méthodes de pulvérisation cathodique : le dépôt à courant continu (DC) et le dépôt à courant alternatif à la fréquence radio (RF).

La pulvérisation cathodique dépend de la formation d'un plasma froid à décharge électroluminescente obtenu à partir de l'introduction d'un gaz neutre (généralement de l'argon) maintenu à pression réduite (typiquement entre 0,1 Pa et quelques Pa) dans une chambre initialement sous vide secondaire (pression typiquement inférieure à 10^{-6} Pa). En plus de l'argon, il est également possible d'introduire dans la chambre un gaz réactif tel que l'oxygène ou l'azote pour former des oxydes ou des nitrures.

Dans le cas du procédé de pulvérisation à courant continu (DC), on applique une forte tension entre la cible, qui fait office de cathode et le substrat qui fait office d'anode. Les deux sont placés face à face à quelques centimètres l'un de l'autre et la différence de potentiel ainsi créée génère un plasma conducteur par décharge électrique. Entre les deux électrodes, les électrons des atomes d'argon sont accélérés et les atomes de gaz s'ionisent, devenant ainsi des ions Ar^+ . Ces ions vont alors venir bombarder la cible. Si l'énergie de collision est plus importante que l'énergie liant les atomes entre eux, un atome de la cible est arraché, en phase vapeur. Cet atome va venir par la suite condenser sur la première surface qu'il rencontre, dans toute la chambre et particulièrement sur le substrat. Dans le cas de la pulvérisation cathodique, le plasma se trouve dans le régime appelé « décharge Townsend » : les ions frappant la cible produisent, en plus des atomes du matériau à déposer, des électrons secondaires, qui viennent eux aussi entrer en collision avec des atomes neutres du plasma, entraînant la formation de davantage d'ions intensifiant le procédé de pulvérisation cathodique [Liebermann 1994].

Le système de pulvérisation à courant continu (DC), dont le principe est schématisé Figure II-1, est le plus simple, mais il présente plusieurs désavantages. Tout d'abord, le matériau déposé doit être conducteur. En effet, les ions doivent pouvoir être éliminés en continu pour permettre au processus de bombardement de continuer. Un matériau isolant entrainerait une accumulation des charges positives des ions sur la cible et bloquerait la décharge cathodique. De plus, les vitesses de dépôt associées à cette technique sont faibles : en effet, le taux d'ionisation de la décharge est faible. Ainsi, pour maintenir le plasma, les collisions entre électrons secondaires et atomes de gaz neutres doivent être favorisés par le maintien d'une pression relativement élevée (de 1 à quelques Pa). Mais, si cela favorise les collisions électrons-atomes de gaz, cela favorise également les collisions ions-atomes de gaz, entraînant une perte importante d'énergie des ions par collisions multiples. Les ions bombardant la cible ont donc une énergie moindre et donc une probabilité moindre d'arracher un atome de la cible. De la même façon, les collisions entre ces atomes arrachés et les ions est également favorisée, freinant

les premiers et conduisant à la synthèse de couches plus poreuses. Ainsi, les vitesses de dépôt associées à cette technique sont assez faibles.

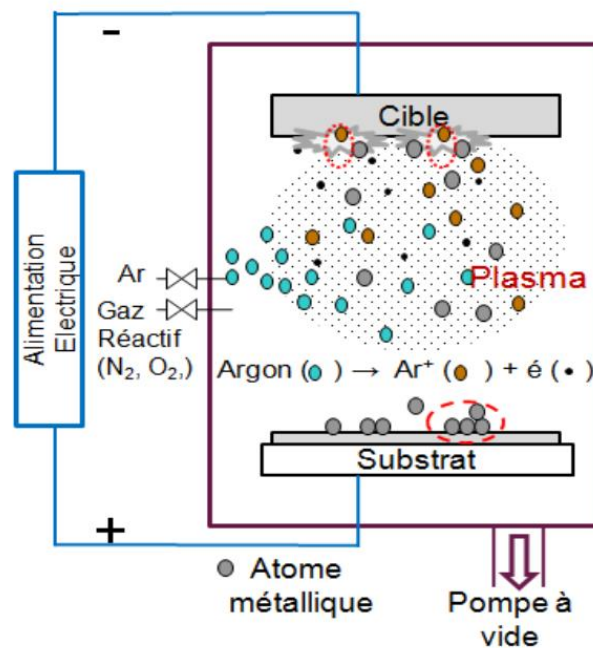


Figure II-1 : Schéma du principe de la pulvérisation cathodique à courant continu

Le système de pulvérisation cathodique à courant alternatif (RF) permet, lui, de pulvériser des matériaux diélectriques tels que SiO_2 ou Al_2O_3 . La décharge cathodique est alimentée par une tension alternative à la fréquence radio (13,56 MHz, seule fréquence permise en radiocommunication). Ainsi, pendant un demi-cycle (lors de l'alternance négative), les ions sont attirés vers la cible (qui fait office de cathode) et la pulvérisation se déroule de la même façon que pour le procédé à courant continu, la cible se chargeant positivement. Lors de l'alternance positive à l'inverse, ce sont les électrons qui sont attirés vers la cible (qui fait alors office d'anode) et la déchargent. Cette technique n'est possible qu'à haute fréquence. En effet, la mobilité des ions est relativement faible comparée à la mobilité des électrons, du fait de leur masse élevée. A haute fréquence ainsi, les ions n'ont pas le temps d'atteindre le substrat à chaque demi-fréquence, ce qui n'est pas le cas des électrons, qui ont une masse négligeable devant celle des ions. Si on utilisait une basse fréquence, les ions pourraient atteindre le substrat pendant la demi-période où celui-ci devient cathode. Ils viendraient alors pulvériser le film qui vient d'être déposé.

Pour travailler à des pressions de travail plus faibles et améliorer la vitesse de dépôt, la technique la plus utilisée est la technique de pulvérisation cathodique magnétron. La technique de pulvérisation magnétron a été développée dans les années 1960 [Kay 1963] et permet une bonne vitesse de pulvérisation, de bonnes propriétés des films (purs, denses, peu rugueux...) et une bonne reproductibilité. Celle-ci utilise des champs magnétiques perpendiculaires au champ électrique pour confiner le plasma et donc augmenter la densité en ions à proximité de la cible. La décharge peut ainsi être entretenue à une pression plus faible et cela accroît significativement la vitesse de dépôt. Le champ magnétique est créé soit par des aimants permanents, soit par des

électroaimants. Dans le dispositif magnétron, les aimants concentriques, de polarité inverse, sont placés à l'arrière de la cathode en configuration Nord/Sud/Nord ou Sud/Nord/Sud. Ainsi, dans la zone médiane entre les aimants, les lignes de champ magnétique sont perpendiculaires au champ électrique (et parallèle à la surface de la cible). Les électrons présents dans le gaz ou les électrons secondaires issus de la cible subissent la force de Lorentz $\vec{F} = q\vec{E} + q\vec{v} \wedge \vec{B}$. L'action des champs magnétique et électrique en configuration orthogonale vient piéger les électrons dans une trajectoire cycloïdale, autour des lignes de champ magnétique (comme illustré en Figure II-2). L'électron reste donc plus longtemps à proximité de la cible, ce qui augmente la probabilité qu'il rencontre un atome d'argon. Pour cette raison, l'érosion à la surface de la cible est non uniforme, mais se concentre sur les zones où les lignes de champ magnétique sont perpendiculaires à la cible (environ à mi-rayon). Le taux d'ionisation est donc augmenté et la décharge devient possible à plus basse pression (0,1 à 1 Pa). Cette diminution de la pression permet de limiter les collisions entre les atomes pulvérisés et les atomes de gaz, augmentant la vitesse de dépôt. Les atomes incidents ont également une plus forte énergie, entraînant la formation de films plus denses.

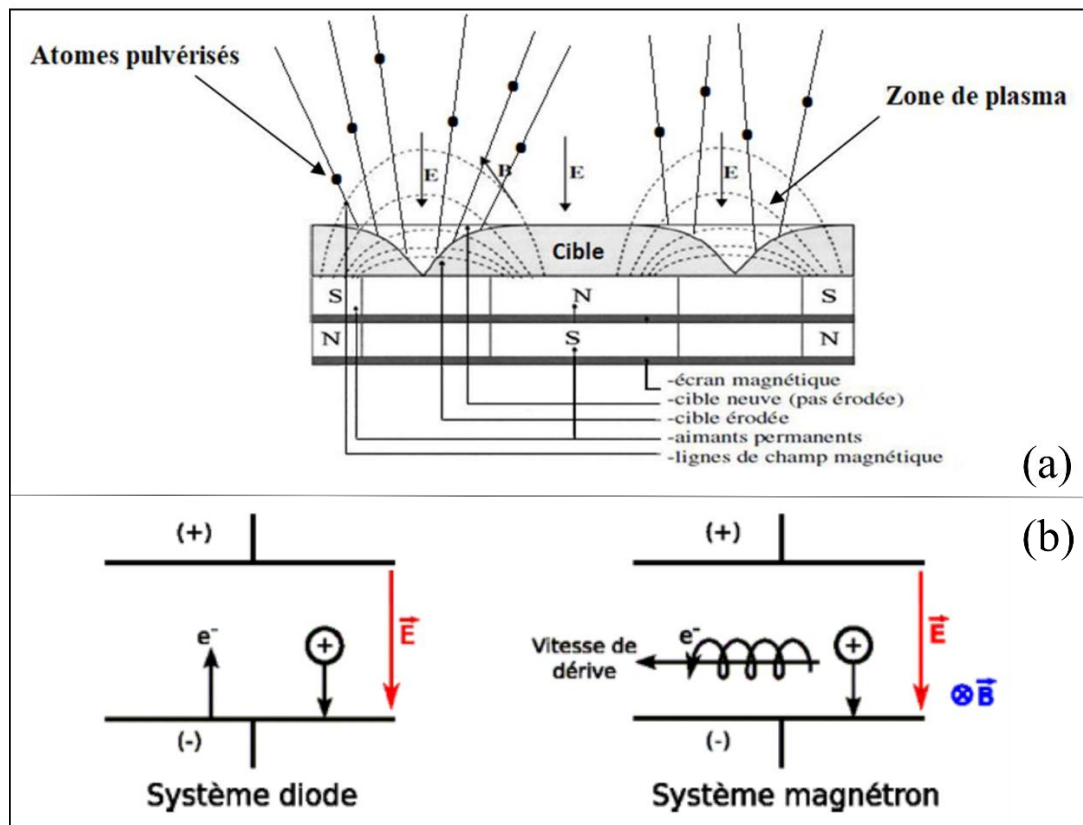


Figure II-2 : (a) Présentation schématique du dispositif de dépôt par pulvérisation magnétron ; (b) Comparaison du mouvement des électrons entre les systèmes diode DC et magnétron

I.2. Présentation des bâtis de dépôt et des cibles

Les revêtements étudiés dans le cadre de cette thèse ont été élaborés dans 2 bâtis de dépôts différents : le bâti de dépôt Pulvérisation Magnétron (PUMA) de l'Institut P' de Poitiers et le bâti de dépôt de l'équipe Chimie-Métallurgie de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR).

La Figure II-3 présente une représentation schématique du bâti PUMA ainsi que des photos de son aspect extérieur et intérieur. Le bâti PUMA de Poitiers ayant déjà été présenté dans de nombreux travaux, on ne détaillera pas ses caractéristiques ici. Pour les connaître, on peut se référer aux travaux de thèse de Hamza Jabir [Jabir 2018]. Entre les deux bâtis, la taille des cibles est différente : elles font 7,5 cm de diamètre pour le bâti de dépôt de Poitiers et 5 cm de diamètre pour le bâti de dépôt de Rennes. La distance cible-substrat est également légèrement différente, puisqu'elle est de 180 mm pour le bâti de Poitiers et de 147 mm pour le bâti de Rennes.

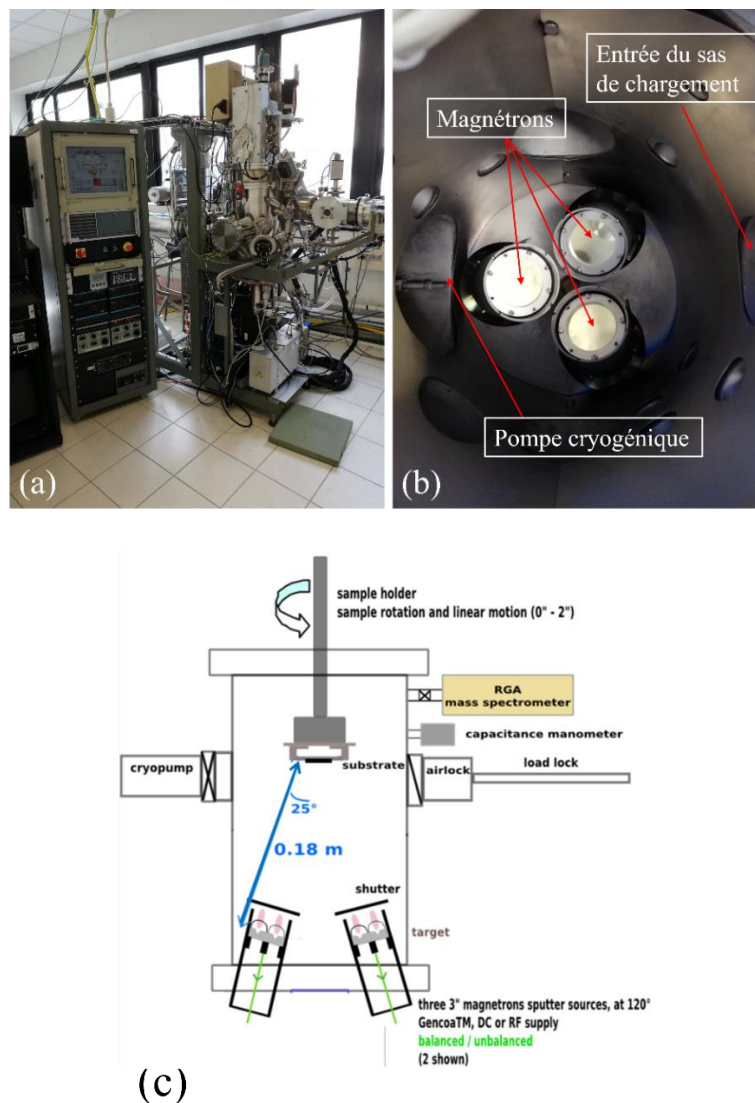


Figure II-3 : Bâti de dépôt PUMA : (a) Photo de l'extérieur du bâti ; (b) Photo de l'intérieur de la chambre de dépôt ; (c) Représentation schématique du bâti

La Figure II-4 présente une photo du bâti de pulvérisation magnétron utilisé à Rennes, financé dans le cadre du projet ANR Super-Rev (2019-2023). Le bâti de dépôt de Rennes est un bâti PVD-4 de Vinci Technologies. Il est équipé de trois cibles-magnétrons planaires de 5 cm de diamètre, disposées à 120° les unes des autres. Elles sont orientées de manière confocale vers l'axe vertical maintenant le porte-substrat, ce qui permet une pulvérisation homogène lors de la rotation en continue du porte-substrat et sont placées à une distance de 147 mm du plan du substrat. Chaque cathode est alimentée par une source de puissance 500 W fonctionnant en courant continu (DC). Pour assurer l'homogénéité du film, le porte-substrat est mis en rotation lors du dépôt, typiquement à une vitesse de 5 tr/min. Le vide dans la chambre est assuré par différentes pompes, notamment une pompe turbo qui permet d'obtenir une pression résiduelle allant jusqu'à 10^{-7} mbar. Après un dépôt de titane, la pression peut même être diminuée à nouveau, le titane déposé dans la chambre faisant office de piège pour des atomes tels que l'oxygène ou l'azote, avec lesquels il a une grande affinité. On peut ainsi obtenir une pression jusqu'à 10^{-8} mbar. Contrairement au bâti PUMA de Poitiers, il n'y a pas de système de sas permettant de charger de nouveaux substrats sans casser complètement le vide. Par conséquent, il est nécessaire de casser et réaliser à nouveau le vide entre chaque dépôt (ce qui limite le nombre de dépôt par jour à un dépôt en général). Toutes les cibles et le porte-substrat sont équipés de volets actionnables qui permettent de réaliser un décapage des cibles sans dépôt sur le substrat. Les dépôts sont réalisés dans un plasma d'argon de haute pureté (99,99997 %). Pendant le dépôt, la pression de travail est régulée à l'aide d'un équilibre entre un flux entrant d'argon, régulé par débitmètre et un flux sortant, régulé par une fermeture partielle de la vanne de laminage de la pompe turbo. Pour les revêtements réalisés pendant cette thèse, l'ouverture de la vanne de laminage a été fixé à 60 %. Pour s'assurer d'un bon contact thermique (pour le refroidissement des cibles) et électrique, on utilise une graisse à vide qui permet le contact entre le matériau cible et le magnétron. L'équipement et le procédé de dépôt sont contrôlés par ordinateur et tous les paramètres peuvent être entrés dans un programme. Le procédé de dépôt peut donc être complètement automatisé. Il est également possible de gérer manuellement toutes les fonctions du bâti.



Figure II-4 : Photo du bâti de dépôt à Rennes

Dans le cadre de cette thèse, différentes cibles ont été utilisées en fonction du système d'alliage étudié et du bâti utilisé. Les cibles d'éléments purs (Ti, Nb, Zr) sont des cibles de pureté élevées, achetées dans le commerce. Cependant, pour les systèmes ternaires et quaternaires contenant de l'étain, Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-2Zr-3Sn, des cibles alliées ont été utilisées en complément des cibles d'éléments pur, respectivement une cible Ti-Sn (4 % at. Sn) et une cible Ti-Nb-Zr-Sn (de composition Ti-2448, un alliage référence dont la composition est Ti-24Nb-4Zr-8Sn en pourcentage massique ; soit une composition 78,5Ti-15Nb-2,5Zr-4Sn en pourcentage atomique). Ces cibles ont été élaborées dans le four à induction en semi-lévitation magnétique du laboratoire Chimie-Métallurgie de l'INSA Rennes, présenté en Figure II-5. Cette technique permet d'atteindre la température de fusion des éléments d'alliage. La fusion se fait également sous gaz neutre (Ar), ce qui permet d'éviter l'oxydation ou la nitruration du Ti, qui a une très grande affinité avec l'oxygène et l'azote. Après la fusion initiale, les lingots obtenus (aussi appelés boutons) subissent d'abord un traitement thermique d'homogénéisation (à 950°C pendant 20 h) avant d'être laminés à froid pour obtenir l'épaisseur voulue. Finalement, les cibles sont usinées, surfacées et nettoyées dans une solution HF/HNO₃ (50/50) avant d'être mises en place dans les bâtis de dépôt.

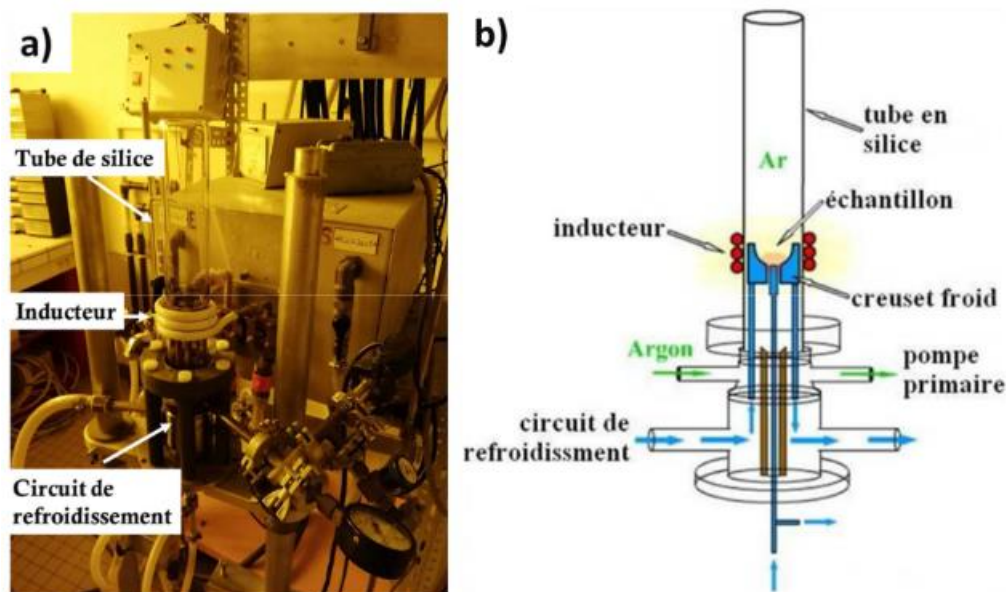


Figure II-5 : (a) Photo et (b) Schéma de fonctionnement du four à induction utilisé pour l'élaboration des cibles alliées

La fabrication des cibles alliées au laboratoire permet d'accéder à une grande gamme de systèmes. On peut ainsi obtenir des dépôts du système quaternaire Ti-xNb-2Zr-3Sn. On serait sinon limité par les 3 cibles (et donc les 3 éléments d'alliage) des bâtis de dépôt.

I.3. Paramètres de dépôt

Les différents paramètres de dépôts utilisés pour la fabrication des échantillons jouent un grand rôle sur les propriétés finales des films. A la fois sur la composition du film, qui est le paramètre initialement contrôlé dans ces travaux de thèse, mais également sur la texture, la densité des films, la taille des grains et des colonnes de croissance ou encore sur la rugosité de surface des films.

I.3.1. Pression

La pression est l'un des paramètres les plus importants du procédé de dépôt. Il est possible de modifier 2 paramètres de pression pour le dépôt : la pression résiduelle qui est la pression qui caractérise le vide dans le bâti avant le dépôt et la pression de travail, qui caractérise la pression dans le bâti lors du dépôt, qui dépend donc de l'équilibre entre la quantité d'argon introduite dans le bâti et la quantité d'argon aspirée par le système de pompage pendant le dépôt (ce dernier étant piloté par l'ouverture de la vanne de laminage).

La pression résiduelle doit être la plus basse possible. En effet, tous les atomes restants dans la chambre pourront par la suite réagir avec le dépôt et modifier ses propriétés. Particulièrement, des atomes d'oxygène ou d'azote pourront réagir avec le titane, puisque celui-ci a une forte affinité avec ces deux éléments (en formant des oxydes ou des nitrures de titane). Dans ce travail, on a utilisé des pressions résiduelles inférieure ou égale à 4.10^{-7} mbar.

Comme discuté précédemment, la pression de travail influe sur la vitesse de dépôt [Helmer 1986]. En augmentant la pression, on augmente la probabilité de collisions entre les atomes d'Ar et les atomes déposés. Cela diminue à la fois la quantité d'atomes atteignant le substrat, mais également l'énergie à laquelle les atomes l'atteignent. Ainsi, la pression de travail va influencer la densité et la texture des films lors de leur croissance. Dans ce travail, les pressions de travail utilisées ont été respectivement de 0,26 Pa à Poitiers et 0,30 Pa à Rennes.

I.3.2. Puissance

Le paramètre de dépôt qui a été le plus modifié pendant la fabrication des films est la puissance appliquée aux différentes cibles. Les puissances des 3 cibles alimentées simultanément lors du dépôt ont été systématiquement ajustées en fonction du bâti, du système étudié et de la composition visée. L'augmentation de la puissance appliquée à la cible entraîne une densification du plasma au niveau de cette cible. Ainsi, la cible est bombardée de façon plus intense, et la vitesse de dépôt des éléments la constituant s'en retrouve augmentée. C'est ainsi que la teneur en Nb des films a été ajustée dans une large gamme (0-32 % at.) pour les systèmes ternaire et quaternaire. Dans le cadre de ces travaux, il a été décidé de faire varier la teneur d'un seul des éléments bétagènes, le Nb, et de fixer la teneur en Zr à 22 % at. Pour cela, la puissance appliquée sur la cible 1 (Ti ou Ti-2448) a été fixée pour chaque bâti et pour tous

les dépôts d'un système, et ce sont les puissances sur les cibles de Zr et Nb qui ont été modifiées en conséquence. Le Tableau II-1 récapitule les différentes puissances ou gammes de puissance utilisées en fonction du système d'alliage et en fonction du bâti utilisé. La différence entre les puissances utilisées pour les bâtis de dépôt de Rennes et Poitiers est la conséquence de la différence du diamètre des cibles.

Tableau II-1 : Puissances utilisées pour les différents systèmes d'alliage selon le bâti utilisé

Système étudié	Bâti utilisé	Puissance cible 1 (nature de la cible)	Puissance cible 2 (Zr)	Puissance cible 3 (Nb)
Ti-xNb-2Sn	Poitiers	300 W (Ti-Sn)	/	0 – 120 W
Ti-xNb-22Zr	Poitiers	300 W (Ti)	53 – 87 W	0 – 120 W
Ti-xNb-22Zr-3Sn	Poitiers	300 W (Ti-2448)	0 – 52 W	0 – 100 W
Ti-xNb-22Zr	Rennes	150 W (Ti)	17 – 37 W	0 – 36 W
Ti-xNb-22Zr-3Sn	Rennes	150 W (Ti-2448)	0 – 49 W	0 – 24 W

I.3.3. Vitesse de dépôt

Le temps de dépôt est le paramètre qui permet de contrôler l'épaisseur du film et qui dépend de la vitesse de dépôt de chacune des cibles utilisées simultanément. C'est un paramètre qu'il a été nécessaire d'étalonner au début de chaque campagne de dépôt et surtout pour chaque nouvelle cible utilisée. Les vitesses de dépôt sont étalonnées pour chaque cible alimentée individuellement, et également pour les 3 cibles alimentées simultanément, aux puissances désirées. Pour déterminer ces vitesses, deux méthodes différentes ont été utilisées, à Poitiers et à Rennes.

A Poitiers, les épaisseurs des films après dépôt ont été déterminées par Réflectométrie des Rayons X (XRR). Cette technique de caractérisation utilise la réflexion des rayons X entre différents milieux pour obtenir une figure d'interférence qui dépend notamment de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité de surface du film. A l'aide du logiciel Analyze, il est possible de simuler un signal en modifiant ces trois paramètres pour les différentes couches (film, interface et substrat) et le faire correspondre au mieux au signal expérimental acquis (comme illustré sur la Figure II-6). Pour chaque set de paramètres différent pour lequel on souhaite déterminer la vitesse de dépôt, on réalise un dépôt d'une épaisseur estimée d'environ 40 nm ; cette faible épaisseur permettant d'observer des franges d'interférences bien distinctes et de déterminer l'épaisseur du film avec une grande précision, de l'ordre de l'angström.

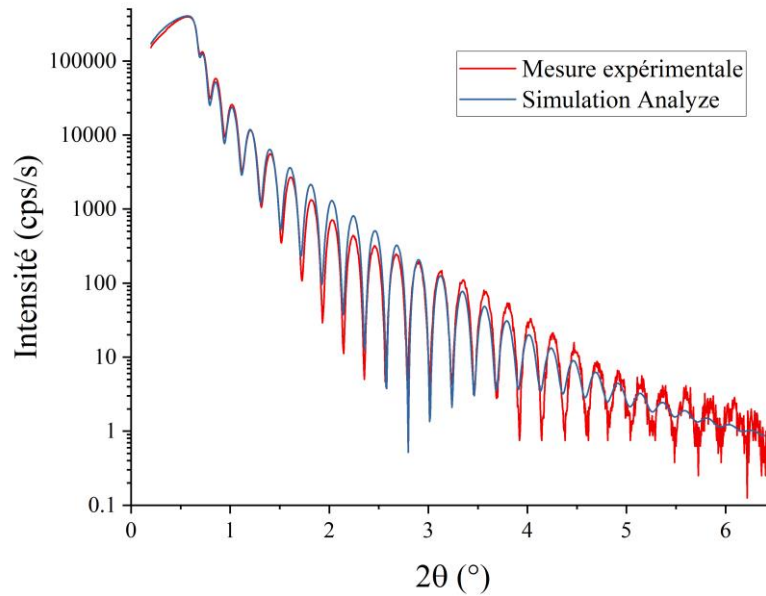


Figure II-6 : Exemple d'un ajustement réalisé à l'aide du logiciel Analyze pour la mesure de l'épaisseur d'un échantillon. Les mesures expérimentales sont en rouge et les données ajustées en bleu. L'épaisseur obtenue pour cet échantillon est de 390 Å.

A Rennes, les épaisseurs des films ont été déterminées à l'aide d'une trace réalisée au marqueur (une croix par exemple) sur le substrat avant dépôt. Puis, après le dépôt d'un film d'une épaisseur d'environ 400 nm, la trace au marqueur recouverte du dépôt est retirée avec de l'éthanol permettant d'obtenir une zone de référence où le substrat est à nu, sans dépôt. Par la suite, on utilise un microscope confocal pour déterminer la différence de hauteur entre la surface du film et le substrat, et donc l'épaisseur du film, comme illustré en Figure II-7.

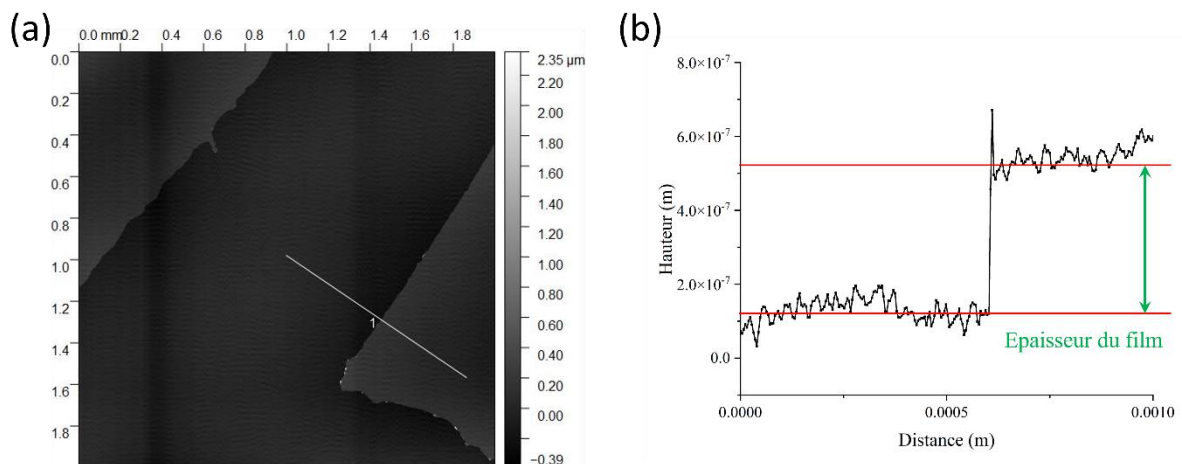


Figure II-7 : Utilisation du microscope confocal pour déterminer les vitesses de dépôt : (a) Image au microscope confocal d'une partie de la croix (substrat nu en noir) et du film (en gris) ; (b) Profil de hauteur le long de la ligne 1 permettant de déterminer l'épaisseur du film

Les vitesses de dépôt ont été caractérisées pour chaque cible, puis avec les 3 cibles alimentées simultanément et pour différentes puissances appliquées. En effet, il existe un écart entre la vitesse de dépôt pour les 3 cibles simultanément allumées et la somme des vitesses de dépôt de chacune des 3 cibles prises séparément. Cette légère différence peut s'expliquer par les collisions qui ont lieu entre les atomes arrachés aux différentes cibles. Le flux incident de chacune des 3 cibles est optimisé pour se rencontrer, idéalement, au niveau du substrat. Les collisions entre atomes après leur éjection de la cible entraînent la perte de davantage d'atomes ne pouvant atteindre le substrat. La vitesse de dépôt avec les 3 cibles simultanément allumées est légèrement inférieure la somme des vitesses de dépôt de chacune des cibles prises séparément. Ce sont les espèces les plus lourdes qui vont perdre le moins d'énergie cinétique et être surreprésentées dans la composition du film (donc l'étain, puis le zirconium et le niobium). Le Tableau II-2 présente les vitesses de dépôts mesurées pour chacune des cibles utilisées dans le cadre de ces travaux, à une puissance fixée. Le Tableau II-3 présente les vitesses de dépôt avec les trois cibles pour plusieurs compositions étudiées ainsi que la différence de vitesse avec la seule somme des 3 cibles.

Tableau II-2 : Vitesses de dépôts de chacune des cibles

Bâti	Poitiers				Rennes			
Cible	Ti	Ti-2448	Zr	Nb	Ti	Ti-2448	Zr	Nb
Puissance (W)	300	300	63	78	200	150	100	100
Vitesse de dépôt (Å/s)	1,32	2,24	0,57	0,55	1,07	2,00	1,32	0,81

Tableau II-3 : Vitesses de dépôts avec les 3 cibles combinées

Bâti	Poitiers			Rennes			Rennes		
Composition	Ti-25Nb-18Zr			Ti-26Nb-17Zr			Ti-20Nb-22Zr-3Sn		
Cibles	Ti	Nb	Zr	Ti	Nb	Zr	Ti-2448	Zr	Sn
Puissance	300	62	78	150	22	36	150	50	26
Vitesse de dépôt (Å/s)	2,44			1,29			2,38		

I.3.4. Angle d'incidence

Dans le cadre des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse, les dépôts ont été réalisés en « incidence normale ». C'est-à-dire que le flux incident moyen des atomes déposés arrive selon une direction proche de la normale à la surface du substrat. Cependant, pour le projet ANR Super-Rev, des dépôts GLAD (GLazing Angle Deposition), en incidence oblique, ont été réalisés avec un angle α entre le flux de particule incident et la normale au substrat fixé

à 85° . Ces dépôts en incidence oblique modifient l'orientation de la croissance des colonnes. Le flux incident arrivant de côté, la direction inclinée de croissance des colonnes par rapport à la normale au substrat entraîne un effet d'ombrage important entre les colonnes de croissance (comme on le voit sur la Figure II-8), entraînant une rugosité du film plus importante ainsi qu'une densité moindre. Les travaux de Rubenson Mareus [Mareus 2020], thèse soutenue au laboratoire DPMM de l'Institut P' de Poitiers en 2020 ont montré que l'angle d'inclinaison β des colonnes par rapport à la normale au substrat est fortement impacté à partir d'un angle α de 35° . Les dépôts GLAD ont été réalisés en vue de tests de biocompatibilité réalisés sur les films : on a cherché à modifier la morphologie de surface du film, pour voir si une rugosité plus importante permettait une meilleure adhérence et prolifération des cellules à la surface du revêtement.

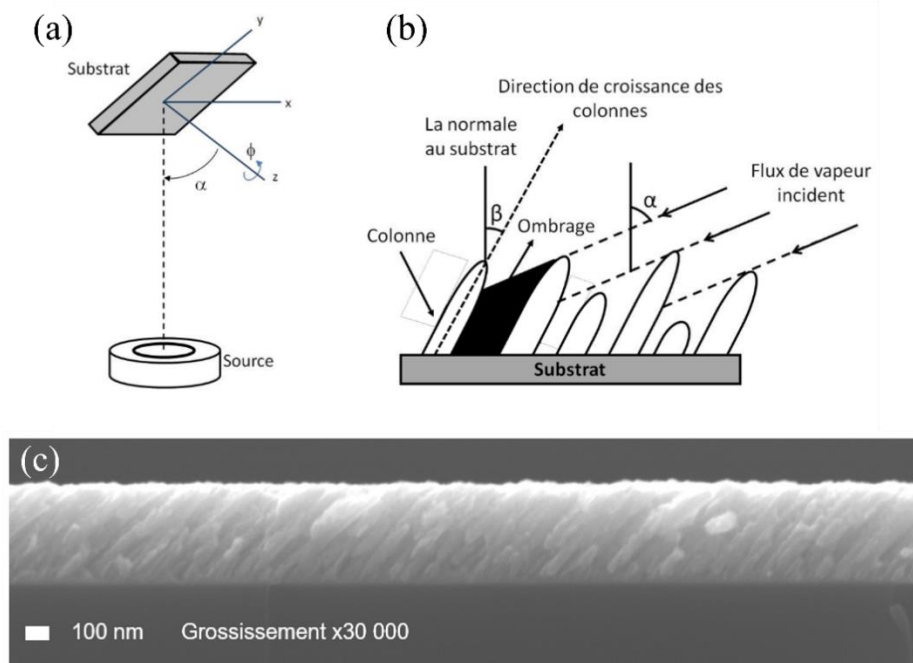


Figure II-8 : (a) Schéma illustrant la configuration GLAD en cours de dépôt ; (b) Phénomènes d'ombrage et définition des angles α et β ; (c) Image MEB en vue transverse d'un échantillon Ti-8Nb-26Zr-2,5Sn en incidence oblique

I.3.5. Tension de polarisation du substrat

En plus du potentiel appliqué sur les cibles, il est possible d'appliquer un potentiel sur le substrat, particulièrement un potentiel négatif qui vient accélérer les ions du plasma vers le substrat et assister le dépôt. Ce paramètre vient donc modifier l'énergie et la nature des éléments entrant en collision avec le substrat et offre une possibilité supplémentaire pour modifier la morphologie des films.

Dans le cadre de ces travaux, ce potentiel n'a pas été fixé. En le laissant libre (potentiel flottant), il prend une valeur légèrement négative, de l'ordre d'environ 15 V. Frutos et al. ont travaillé sur l'influence de ce paramètre sur les films Ti-Nb-Zr et notamment sur la fraction

volumique entre les différentes phases formées en fonction du potentiel appliqué [Frutos 2018, 2021]. Ils ont montré que l'application d'un potentiel négatif sur le substrat entraînait un changement d'orientation de la texture majoritaire de la phase β passant de l'orientation [110] sans tension de polarisation à [211] avec application d'une tension de polarisation et un changement dans les fractions volumiques des phases présentes, avec une augmentation de la fraction volumique de phase martensitique α'' .

I.3.6. Substrat et épaisseur de dépôt

En fonction de la caractérisation visée, différents substrats ont été utilisés et les dépôts ont été réalisés pour différentes épaisseurs. Les caractéristiques sont résumées dans le Tableau II-4. Les échantillons réalisés pour les essais de biocompatibilité sont présentés de manière plus exhaustive dans l'Annexe II.

Tableau II-4 : Récapitulatif des différents substrats et épaisseurs des films, en fonction de la caractérisation visée

Type de dépôt	Substrat	Epaisseur du dépôt	Caractérisation effectuée
Incidence normale	Si (001) épais	40 nm	Vitesse de dépôt par XRR (bâti PUMA)
Incidence normale	Si (001) épais	400 nm	EDS/WDS – DRX – Résistivité
Incidence normale	Si (001) 100 μm	400 nm	Courbure <i>in situ</i>
Incidence normale	Si (001) épais	2 μm	Nanoindentation
Incidence normale	NaCl	40 nm	MET après dilution du substrat
Incidence normale	Kapton	2 μm	Essais de traction
Incidence normale	Pastille de Ti	2 μm	Essais de biocompatibilité
Incidence oblique (GLAD)	Pastille de Ti	2 μm	Essais de biocompatibilité

I.4. Présentation des systèmes étudiés

Trois systèmes différents ont été étudiés dans le cadre de cette thèse : le système ternaire Ti-xNb-2Sn, le système ternaire Ti-xNb-22Zr et le système quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn. Ces systèmes ont été choisis en s'appuyant sur la littérature ainsi que sur les activités de recherche du laboratoire Chimie-Métallurgie de l'ISCR. En effet, les alliages Ti-Nb-Zr-Sn ont été étudiés à Rennes, sous leur forme massive, par exemple dans le cadre des travaux de thèse de Lorène Héraud [Héraud 2016] ou encore ceux de Gaëtan Cabon [Cabon 2021].

Ces alliages présentent des propriétés intéressantes de superélasticité. L'objectif de ces travaux de thèse est de déterminer si ces propriétés de superélasticité peuvent être retrouvées ou même améliorées lorsque les alliages sont déposés sous forme de revêtements. La technique de pulvérisation magnétron offre la possibilité d'étudier ces systèmes sur une large gamme de compositions. Il a été choisi de faire varier la teneur en Nb de 0 à 32 % at en utilisant les mêmes cibles pour chaque système et en modifiant les paramètres du dépôt. Dans leur forme massive, il est plus long et plus coûteux d'étudier toute une gamme de compositions, la raison première étant que chaque composition nécessite une nouvelle élaboration avec apport de matériaux bruts à chaque fois, dans une quantité plus importante, et nécessite des traitements thermomécaniques à réaliser systématiquement avant toute caractérisation.

Le système Ti-xNb-2Sn a été obtenu à partir de la pulvérisation simultanée de deux cibles Ti-Sn (contenant 4 % at. de Sn) et Nb. Ce système n'a pas été étudié de façon extensive pour des raisons techniques. Les cibles Ti-Sn pour les bâtis de Poitiers et de Rennes ont été élaborées au laboratoire et ont été particulièrement difficiles à mettre en forme en raison de la fragilité de la structure hexagonale du matériau à température ambiante. Lors du laminage à froid du bouton de Ti-Sn issu de la fusion des deux éléments, des fissures se formaient prématurément au cours des passes. Il a été nécessaire à plusieurs reprises de reprendre la fusion, cette fois-ci localement au four à arc, avant de poursuivre la mise en forme par laminage à froid. Deux cibles Ti-Sn ont ainsi pu être réalisées après plusieurs reprises, une pour chaque bâti de dépôt. Il a été décidé par la suite de passer assez vite à l'étude du système Ti-xNb-22Zr, en utilisant des cibles de Ti pur soit directement achetées dans le commerce soit confectionnées au laboratoire à partir d'une plaque de Ti pour contourner ce problème de mise en forme à partir d'un bouton issu du procédé de fusion. Puis pour le système quaternaire, les cibles en alliage Ti-2448 n'ont pas montré de difficulté particulière lors de leur mise en forme en raison de la plus forte teneur en éléments bétagènes (Nb et Zr) qui stabilisent davantage la structure cubique centrée qui est plus facilement usinable. Sur les cibles confectionnées au laboratoire et contenant de l'étain, un échauffement local de la cible en cours de dépôt a été observé après plusieurs heures et plusieurs jours de dépôt, à la fois sur le bâti de Rennes et celui de Poitiers. On peut penser que ce problème peut être lié au très bas point de fusion de l'étain (232 °C). L'étain étant présent en faible quantité dans les cibles et supposé dissout sous forme de solution solide, il reste difficile de considérer que cela soit la seule raison à cet échauffement.

Pour les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr-3Sn, les compositions ont été déterminées par EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Pour le système Ti-xNb-22Zr, les compositions ont été déterminées par WDS (Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy). Cette technique, voisine de l'EDS, sélectionne les rayons X de certaines longueurs d'onde afin d'analyser les compositions. Cette technique a été privilégiée, quand elle était disponible, car elle offre une meilleure résolution. Particulièrement, elle permet de différencier de façon efficace les contributions du Zr et du Nb. Les deux éléments étant voisins sur la table périodique des éléments, les énergies des rayons X issus de ces éléments sont très proches, en particulier, la raie L_{α} du Nb et la raie L_{β} du Zr. Ainsi, là où en énergie, on peut confondre les contributions du Nb et du Zr, l'analyse WDS, du fait de sa meilleure résolution, permet une meilleure précision des mesures. La technique d'analyse par WDS utilise la loi de Bragg. Les rayons X d'une longueur d'onde précise sont sélectionnés par leurs diffractions à travers un monocristal. L'intensité de rayons X ainsi obtenue est comparée à des standards, réalisés à intervalle régulier à partir d'échantillons dont la composition est connue. C'est ainsi que l'on peut déterminer la composition du film d'alliage de manière précise.

II. Caractérisation des propriétés structurales

II.1. Diffraction des Rayons X

II.1.1. Identification des phases

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour l'identification des structures cristallographiques d'un matériau. Pour cela, elle permet de déterminer la distance entre les plans interréticulaires en utilisant la loi de Bragg à l'ordre de diffraction $n = 1$:

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = \lambda \quad (\text{II-1})$$

Avec d_{hkl} la distance interréticulaire entre les plans d'indice hkl , θ_{hkl} l'angle de Bragg correspondant, λ la longueur d'onde des rayons X.

En mesurant les positions en 2θ des pics de diffraction, on peut déterminer les plans diffractant et en déduire ainsi la structure cristallographique de l'échantillon ainsi que ses paramètres de maille. Cette technique permet d'obtenir également d'autres informations, telles que la texture cristallographique ou encore l'état de contrainte de l'échantillon.

Deux diffractomètres ont été utilisés dans le cadre de ces travaux.

Le diffractomètre utilisé à Poitiers est un diffractomètre X Seiffert XRD-3000 4 cercles en configuration Bragg-Brentano θ - 2θ . Il est équipé d'une source de rayons X à anticathode de cuivre ($\lambda = 0,154060$ nm) alimenté par une tension de 30 kV et un courant de 30 mA. Un filtre de nickel en aval du générateur de rayons X permet l'absorption de la radiation K_{β} du cuivre. Les diffractogrammes obtenus sont exploités à l'aide du logiciel Analyze qui permet de réaliser

l'ajustement des données à une courbe théorique en ajustant la position, l'intensité et la largeur des pics à l'aide d'une fonction pseudo-Voigt.

Le diffractomètre utilisé à Rennes est un modèle Rigaku SmartLab 5 cercles qui est dans la même configuration et équipé également d'une source X à anticathode de cuivre. Il est alimenté par une tension de 40 kV et un courant de 50 mA. Les données sont traitées à l'aide du logiciel Smartlab qui permet de réaliser les mêmes opérations que le logiciel Analyze.

Les deux diffractomètres permettant les mouvements selon les angles θ , χ et ϕ (voir Figure II-9). Les pics de diffraction ont été indexés à partir des fiches de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data) des différentes phases du Ti et de ses alliages (ces fiches sont présentées dans l'Annexe I). Les paramètres de maille ont pu être déterminés à l'aide du logiciel CelRef par ajustement simultané de plusieurs familles de plans interréticulaires se rapportant à une même structure cristalline.

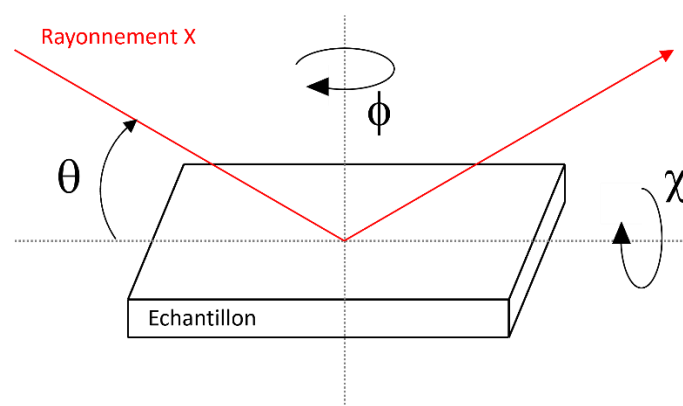


Figure II-9 : Illustration des différents angles utilisés pour les Diffractions des Rayons X

En fonction des différentes techniques et méthodes de caractérisations, l'angle χ présenté sur la Figure II-9 peut également être noté Ψ . Dans ce manuscrit, on utilisera les deux notations, qui sont équivalentes. Pour les DRX et diffractions au MET présentés dans les Chapitre III et IV, on utilisera la notation χ . Pour la mesure des contraintes par la méthode des $\sin^2\Psi$ dans le Chapitre IV et pour le Chapitre VI sur les mesures réalisées au synchrotron Soleil, on utilisera la notation Ψ . Ces choix ont été réalisés en fonction des conventions utilisées pour les méthodes présentées.

Les films déposés sont très texturés du fait de la méthode d'élaboration utilisée (les résultats seront décrits dans le Chapitre III). Cette forte texture, à laquelle il faut ajouter la proximité des d_{hkl} des différentes phases (α , β et α'') et la largeur des pics (en raison des colonnes de croissance de taille nanométriques) ne permettent pas d'identifier aisément les différentes phases. En effet, lors des scans θ - 2θ classiques, les pics de diffraction des différentes phases se retrouvent concentrés sur les mêmes gammes angulaires. Pour différencier les phases entre elles, il a été nécessaire d'étudier les plans cristallographiques se situant cette fois-ci en dehors du plan du film, en réalisant des scans θ - 2θ à des angles $\chi \neq 0$. En choisissant des angles χ spécifiques, il a été possible d'identifier les phases et de suivre leur évolution en fonction de

la composition des films. Ces angles ont été choisis en prenant en compte la texture de fibre des films selon la normale au substrat qui est [002] pour la phase α et [110] pour la phase β . Quatre couples Angle χ / Gamme angulaire 2θ ont été choisis spécifiquement pour permettre de différencier les phases α et β , et sont donnés dans le Tableau II-5. La recherche de familles de plans spécifiques situées en dehors du plan du film a permis l'observation distincte des pics de diffraction et l'identification des phases α , α'' et β .

Tableau II-5 : Angles utilisés pour les scans à $\chi \neq 0$

Angle χ (°)	Gamme angulaire 2θ (°)	Pics observables
26,6	90-98	(310) β (024) α''
57,8	72-80	(112) α (202) α'' (132) α''
73,2	65-73	(2 $\bar{1}$ 1) β (131) α''
74,7	72-80	(201) α (221) α'' (041) α''

II.1.2. Mesure des contraintes résiduelles par la méthode des $\sin^2\Psi$

La Diffraction des Rayons X permet également l'étude des contraintes internes par la méthode des $\sin^2\Psi$. On a réalisé cette étude sur les grains de phase β uniquement. Afin d'observer la position des pics de diffraction d'une même famille de grains, les scans θ - 2θ ont été réalisés pour des positions χ et ϕ spécifiques. Cette analyse permet d'étudier les contraintes dans les grains en observant le déplacement du d_{hkl} (et donc du paramètre de maille a_{hkl} dans le cas d'une structure cubique) en fonction de l'angle Ψ (équivalent à l'angle χ dans notre configuration de diffractomètre).

Sous contrainte, le paramètre de maille du matériau, et donc la distance interplanare d_{hkl} sont modifiés. La Figure II-10 illustre le déplacement d'un pic de diffraction lorsque le film est soumis à une contrainte. Selon la loi de Bragg, on a un déplacement du pic par rapport à sa position de référence dite libre de contrainte. Lorsque le film est soumis à une contrainte de compression (Figure II-10-b), les plans orthogonaux se rapprochent tandis que les plans parallèles à la surface s'écartent, entraînant un déplacement des pics vers les petits angles θ .

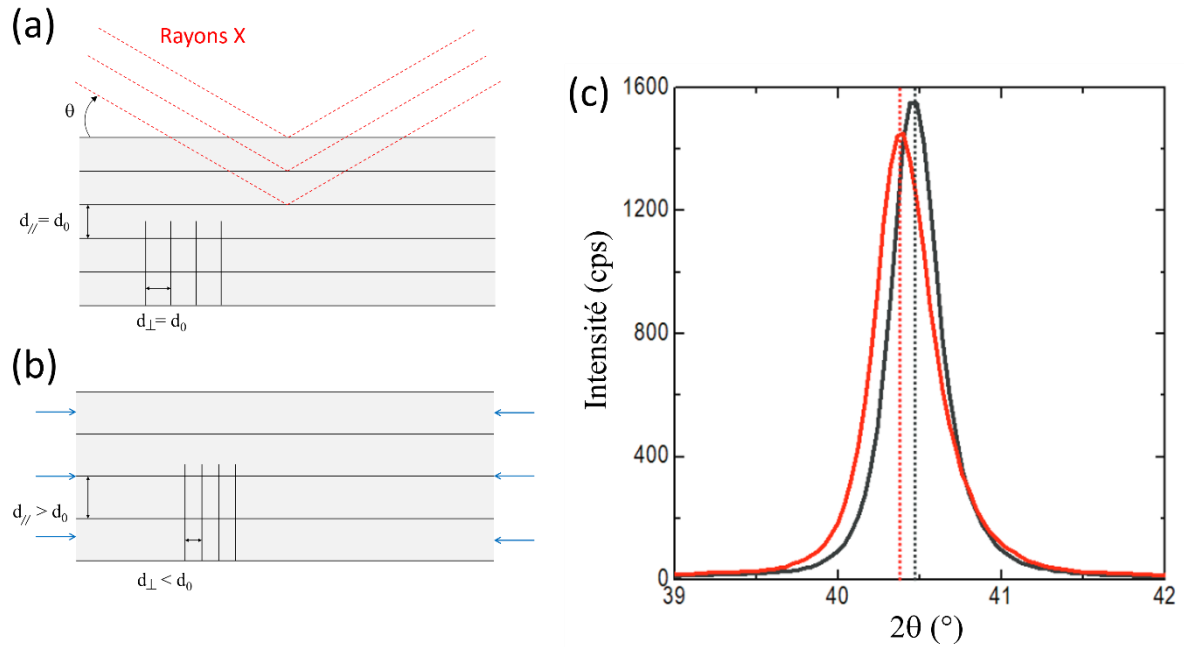


Figure II-10 : Représentation schématique de la diffraction des rayons X et des distances interplanaires (a) dans le cas d'un état libre de contrainte ; (b) dans le cas d'un état soumis à une contrainte de compression ; (c) Profils de diffraction X d'un film non contraint (noir) et contraint en compression (rouge)

La méthode des $\sin^2\Psi$ utilise à la fois la DRX et la théorie de l'élasticité linéaire. Des ouvrages de référence ont décrit cette méthode de manière détaillée [Haik 1997, Noyan 1995]. Le principe de la méthode des $\sin^2\Psi$ est de prendre comme jauge de déformation la distance interplanaire $d_{\Psi,\Phi}^{hkl}$, d'une famille de plans (hkl) selon une direction (Ψ, Φ) donnée. On exprime alors la déformation $\varepsilon_{\Psi,\Phi}^{hkl}$ dans le repère du laboratoire (défini après) tel que :

$$\varepsilon_{\Psi,\Phi}^{hkl} = \frac{a_{\Psi,\Phi}^{hkl} - a_0}{a_0} \quad (\text{II-2})$$

Avec a_0 le paramètre de maille libre de contrainte.

La déformation est liée à un déplacement de la position du pic de diffraction, ce que l'on peut déterminer en différenciant la loi de Bragg :

$$\varepsilon_{\Psi,\Phi}^{hkl} = \frac{a_{\Psi,\Phi}^{hkl} - a_0}{a_0} = -\cotan\theta_0 \Delta(\theta_{hkl}) \quad (\text{II-3})$$

Avec θ_0 l'angle de Bragg lié à a_0 . Cette équation permet de noter que la déformation est bien proportionnelle au déplacement du pic de diffraction par rapport à sa position de référence θ_0 . Le paramètre a_0 est le plus souvent inconnu : il peut différer fortement du paramètre de maille du matériau massif, du fait d'une composition chimique modifiée par la formation d'un mélange aux interfaces ou encore par l'introduction d'impuretés.

La méthode des $\sin^2\Psi$ nécessite de définir trois systèmes de coordonnées différents pour déterminer les contraintes dans un film mince :

- Le référentiel cristallographique est défini par trois vecteurs de base \vec{c}_i de la maille unitaire du réseau caractérisant la structure du matériau étudié. Dans notre cas, c'est-à-dire pour une structure cubique, le repère est : ($\vec{c}_1 = [100], \vec{c}_2 = [010], \vec{c}_3 = [001]$).
- Le référentiel échantillon est défini par trois vecteurs \vec{e}_i tel que l'un d'entre eux est orienté selon la normale à l'échantillon (par convention, il s'agit de \vec{e}_3). En conséquence, il est déterminé en fonction de l'orientation cristallographique des films étudiés. Dans notre cas, la phase cubique β présente une texture de fibre avec les plans de type (110) parallèles à la surface de l'échantillon. Le repère approprié choisi est donc : ($\vec{e}_1 = [\bar{1}10], \vec{e}_2 = [001], \vec{e}_3 = [110]$).
- Le référentiel laboratoire défini par les vecteurs \vec{L}_i est obtenu en tournant le repère e autour de l'axe \vec{e}_3 , d'un angle Φ appelé angle azimutal, puis en inclinant ce nouveau système d'un angle Ψ à nouveau par rapport à l'axe \vec{e}_3 , de telle façon que la direction du vecteur de diffraction coïncide avec l'axe \vec{L}_3 (comme illustré Figure II-11).

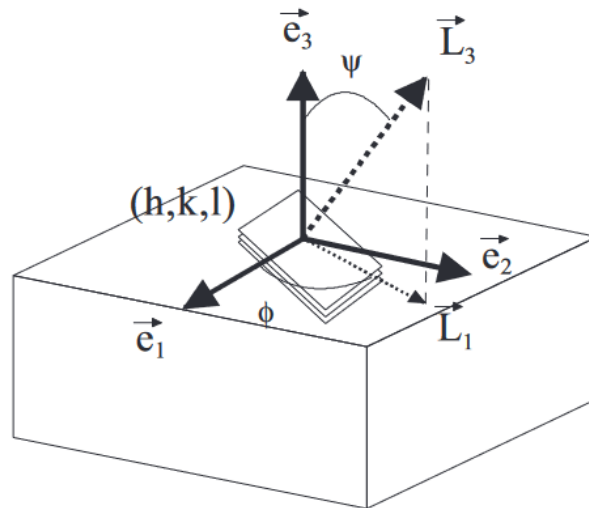


Figure II-11 : Représentation des référentiels échantillon e et laboratoire L ; Ψ et θ sont les angles d'Euler

Les conventions utilisées pour les contraintes et déformations sont telles que le second indice indique la normale au plan dans lequel la quantité considérée s'exerce et le premier définit sa direction. Ainsi par exemple, σ_{11} indique une contrainte qui s'exerce sur le plan (\vec{e}_2, \vec{e}_3) , défini selon l'axe \vec{e}_1 .

La théorie de l'élasticité linéaire est utilisée au travers de la loi de Hooke généralisée, qui relie déformations et contraintes :

$$\overline{\overline{\varepsilon}}_{ij} = \overline{\overline{\overline{\overline{s}}}}_{ijkl} \overline{\overline{\sigma}}_{kl} \quad (\text{II-4})$$

Avec $\overline{\overline{\overline{\overline{s}}}}_{ijkl}$ le tenseur d'ordre 4 des compliances, constantes d'élasticité du matériau, exprimé dans le référentiel cristallographique. On peut obtenir une représentation simplifiée de ce tenseur en utilisant la notation de Voigt de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} 11 & 12 & 13 \\ & 22 & 23 \\ & & 33 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} 1 & 6 & 5 \\ & 2 & 4 \\ & & 3 \end{pmatrix}$$

Les déformations sont mesurées dans le référentiel du laboratoire et les compliances, elles, sont exprimées dans le référentiel cristallographique. Les contraintes, définies dans le référentiel échantillon, pourront ainsi être déduites de la loi de Hooke, en réalisant au préalable quelques manipulations sur les tenseurs. Il faut commencer par exprimer le tenseur des contraintes dans le référentiel cristallographique, puis en employant la relation (II-4) on détermine le tenseur des déformations. On applique enfin une matrice de rotation au tenseur obtenu pour l'exprimer dans le repère du laboratoire. On relie ainsi les contraintes présentes dans l'échantillon aux paramètres de maille déterminés expérimentalement, à l'aide du paramètre de maille libre de contrainte et des constantes d'élasticité s_{ij} du repère cristallographique, dans l'équation suivante :

$$a_{\psi, \phi}^{hkl} = a_0 [1 + f(S_{ij}, \sigma_{ij}) \sin^2 \Psi] \quad (\text{II-5})$$

Avec $f(S_{ij}, \sigma_{ij})$ une fonction linéaire de la forme $A\sigma_{ij} + B\sigma_{ij} \sin^2 \Psi$. Il est donc nécessaire de réaliser au moins autant de mesures de paramètres de maille à différents angles Ψ que de paramètres inconnus recherchés (a_0, σ_{ij}) pour résoudre l'équation.

La méthode des $\sin^2 \Psi$ dans le cas des films minces texturés et de structure cubique est présentée en détail dans un article de Clemens et Collaborateurs [Clemens 1992]. Pour son application, il est nécessaire de définir quelques hypothèses supplémentaires.

Tout d'abord, un film mince est libre de se déformer suivant la normale à la surface. Cette dimension n'est en effet pas fixée par le substrat. Ainsi, le terme σ_{33} est nul, de même que les termes de cisaillement impliquant la normale à la surface σ_{13} et σ_{23} . En choisissant un référentiel adéquat, il est également toujours possible d'annuler le terme σ_{12} . Par conséquent, le tenseur des contraintes prend alors la forme suivante :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

σ_{11} et σ_{22} sont appelés les contraintes principales. Elles sont définies dans les directions principales du plan. On peut donc réaliser l'hypothèse d'un état de contrainte purement biaxial dans le film. Dans cette hypothèse (généralement adoptée), le nombre d'inconnues à déterminer passe alors à 3, et il est donc nécessaire de mesurer le paramètre de maille d'une même famille de plan pour 3 angles Ψ différents. De plus, la loi de Hooke s'écrit alors :

$$a_{\psi,\phi}^{(110)} = a_0 \left\{ \begin{array}{l} 1 + \frac{(\sigma_{11} - \sigma_{22})}{2} \left[\frac{J}{2} + \left(\frac{s_{44}}{2} - \frac{3J + 2s_{44}}{2} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \psi \right] \\ + \frac{(\sigma_{11} + \sigma_{22})}{2} \left[\frac{J}{2} + s_{12} + \left(\frac{s_{44}}{2} + \frac{J}{2} \sin^2 \phi \right) \sin^2 \psi \right] \end{array} \right\} \quad (\text{II-6})$$

Avec $a_{\psi,\phi}^{(110)}$ le paramètre de réseau calculé à partir de la distance interplanaire d_{hkl} déduite de la position des pics de diffractions obtenus dans une direction (Ψ, Φ) sélectionnée et J le facteur d'anisotropie défini par $J = s_{11} - s_{12} - \frac{s_{44}}{2}$.

Une représentation graphique du paramètre de maille $a_{\psi,\phi}^{(110)}$ en fonction des $\sin^2 \Psi$ fait apparaître un faisceau de droite dont la pente est proportionnelle à la contrainte. Il est donc nécessaire de définir une origine des directions azimutales, on choisit en général la direction la plus déformée, donc la direction $[\bar{1}10]$ a été prise en référence à la direction $\Phi = 0^\circ$. La direction $[001]$ a, elle, été prise en référence à la direction $\Phi = 90^\circ$. Elles correspondent respectivement aux contraintes principales σ_{11} et σ_{22} .

Pour avoir accès à suffisamment d'angles Ψ , les films étant texturés, il a fallu sonder différents plans cristallographiques. Pour cela, on utilise la méthode des directions idéales [Haük 1997]. Elle consiste à considérer le film comme monocristallin : un plan cristallographique est donc défini par les trois angles d'Euler (Ψ, Φ, θ) simultanément. Les tâches enregistrées et les angles leurs correspondant sont répertoriés dans le Tableau II-6. Trois directions ont été sondées : $\Phi = 0^\circ$; $35,26^\circ$; 90° . Les angles $\Psi = 90^\circ$ n'étant pas accessible avec le diffractomètre, les angles Ψ les plus grands recherchés sont à $\Psi = 88^\circ$.

Tableau II-6 : Angles d'Euler pour chaque tâche recherchée pour la méthode des $\sin^2 \Psi$

Tâche recherchée	Gamme 2θ (°)	Angle Ψ (°)	Angle Φ (°)
(110)	35 - 41	0	/
(220)	77 - 84	0	/
(112)	66 - 71,5	54,74	90
(002)	52 - 58	88	90
(231)	113 - 123	19,11	54,74
(121)	66 - 71	30	54,74
(011)	36 - 40	60	54,74
(-112)	66 - 71	88	54,74
(310)	89 - 96	26,57	0
(020)	52 - 57	45	0
(-130)	90 - 96	63,43	90
(-110)	36 - 40	88	0

Les données expérimentales obtenues sont traitées à l'aide d'un script écrit à Poitiers sur le logiciel de calcul Mathematica. Ce programme permet de tracer l'évolution du paramètre de maille $a_{\psi,\phi}^{hkl}$ déterminé expérimentalement en fonction de $\sin^2 \Psi$ et d'ajuster la relation II-6 aux données expérimentales. A partir de cela, on peut ainsi obtenir les paramètres inconnus σ_{11} , σ_{22} et a_0 .

II.2. Résistivité 4 pointes par la méthode de Van der Pauw




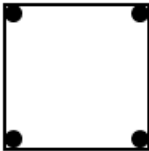
La résistivité des films a été évaluée à l'aide de la méthode de Van der Pauw, en utilisant un dispositif de résistivité 4 pointes. La méthode de Van der Pauw est une méthode couramment utilisée pour la mesure de la résistivité électrique d'une couche mince. Pour pouvoir utiliser cette méthode, 4 conditions doivent être vérifiées :

- L'échantillon est à 2 dimensions (épaisseur négligeable devant la longueur et la largeur)
- L'épaisseur est uniforme
- La résistivité de la couche est uniforme
- Les contacts se situent au bord de l'échantillon

Cette méthode permet en théorie de s'affranchir de la géométrie de l'échantillon, à condition que les pointes soient bien situées sur les bords de l'échantillon. Cependant différents essais ont été effectués sur les échantillons et ont montré que la géométrie des échantillons avait

tout de même un impact sur la résistivité mesurée (voir le Tableau II-7 présentant la résistivité en fonction de la géométrie pour une même couche d'alliage). Les résultats présentés ont été obtenus sur des échantillons carrés, d'environ 1 cm de côté et les pointes ont été placées sur les coins.

Tableau II-7 : Illustration de la variation de la résistivité en fonction de la géométrie de l'échantillon et de la position des pointes, sur la composition Ti-22Nb-2Sn

Géométrie de l'échantillon	Resistance sheet (Ω/sq)
 Echantillon petit (environ $0,5 \times 0,5 \text{ cm}^2$) Contacts dans les coins	3,84
 Echantillon moyen (environ $1 \times 1 \text{ cm}^2$) Contacts dans les coins	4,61
 Echantillon moyen (environ $1 \times 1 \text{ cm}^2$) Contacts sur les bords, mais pas dans les coins	3,01
 Echantillon grand (environ $1,5 \times 1,5 \text{ cm}^2$) Contacts dans les coins	3,12

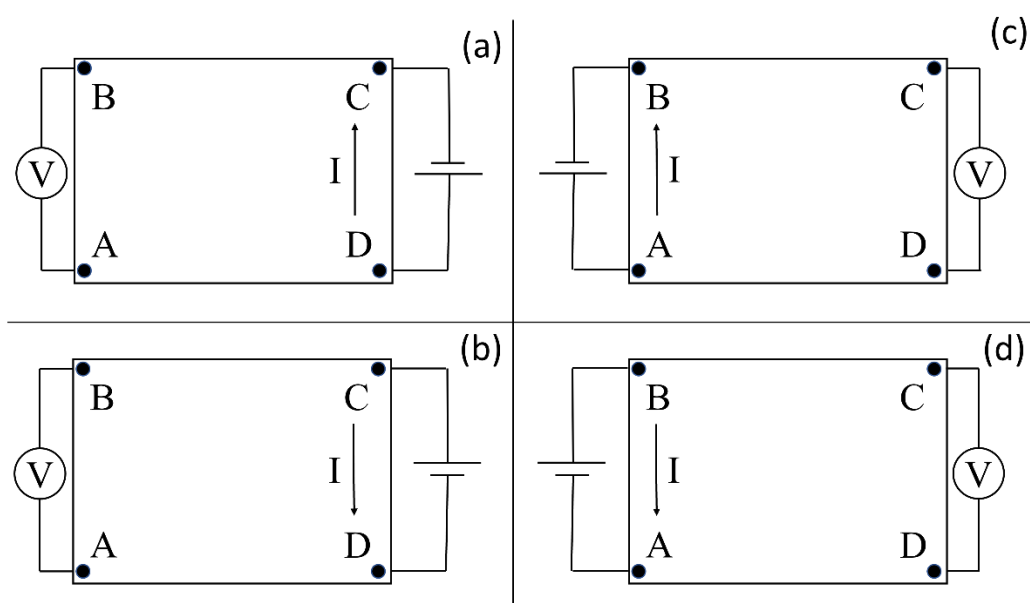


Figure II-12 : Représentation schématique de la mesure de résistivité électrique par la méthode de Van der Pauw. (a) Mesure de $R_{AB,DC}$; (b) Mesure de $R_{AB,CD}$; (c) Mesure de $R_{CD,AB}$; (d) Mesure de $R_{CD,BA}$

La Figure II-12 présente la méthode 4 pointes de Van der Pauw. Les points A, B, C et D sont les points de contact, situés dans les coins d'un échantillon rectangulaire de dimension L_X par L_Y . Dans un premier temps, un courant I_{CD} est injecté entre les points C et D. On mesure alors la tension V_{AB} entre les points A et C. Puis en inversant le courant, on mesure à nouveau la tension V_{AB} . On peut alors calculer les résistances électriques $R_{AB,DC}$ et $R_{AB,CD}$ à l'aide de la loi d'Ohm :

$$R_{AB,DC} = \frac{V_{AB}}{I_{DC}} \quad ; \quad R_{AB,CD} = \frac{V_{AB}}{I_{CD}} \quad (\text{II-7})$$

On obtient alors R_{AB} de la manière suivante :

$$R_{AB} = \frac{R_{AB,DC} - R_{AB,CD}}{2} \quad (\text{II-8})$$

De la même manière, on peut obtenir R_{CD} à partir des mesures de tension entre les points C et D en appliquant un courant entre les points A et B (Figures II-12-c et II-12-d). La moyenne de ces deux résistances nous donne alors R_{yy} tel que :

$$R_{yy} = \frac{R_{AB} + R_{CD}}{2} \quad (\text{II-9})$$

De façon analogue, on peut déterminer R_{AD} et R_{BC} pour obtenir R_{xx} . La résistance de couche R_S est alors la solution de l'équation de Van der Pauw [Van der Pauw 1958] :

$$e^{-\pi \frac{R_{xx}}{R_S}} + e^{-\pi \frac{R_{yy}}{R_S}} = 1 \quad (\text{II-10})$$

On détermine ainsi ρ la résistivité qui est définie telle que :

$$\rho = R_S \times e \quad (\text{II-11})$$

Avec R_S la résistance de couche en Ω/sq , e l'épaisseur en m et ρ la résistivité en $\Omega.m$.

Les essais ont été réalisés à température ambiante sur des films d'environ 400 nm d'épaisseur.

II.3. Microscopie Electronique à Transmission

La Microscopie Electronique en Transmission (MET) permet l'étude des propriétés structurales des matériaux à des échelles nanométriques. Son principe est brièvement schématisé sur la Figure II-13. Dans ces travaux, l'imagerie conventionnelle, haute résolution et à balayage ont permis l'observation de la microstructure très fine des films, tels que des grains nanométriques, trop petits pour être observés par microscopie optique ou par analyse

EBSD. La diffraction électronique a également permis de confirmer les phases en présence. Des images ont été réalisées en vue plane, et également à partir de sections transverses.

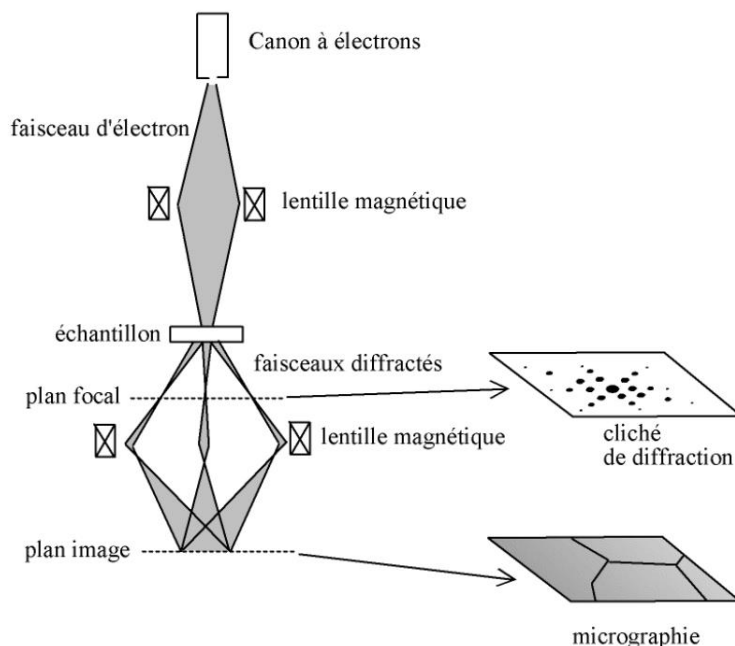


Figure II-13 : Principe d'obtention des images en Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les échantillons destinés à l'analyse par microscopie électronique à transmission sont nécessairement de faibles épaisseurs (généralement inférieur à 50 nm), dû à la faible pénétration des électrons dans la matière. Deux méthodes de préparation ont été utilisées pour fabriquer les échantillons. Pour les vues planes, des dépôts de 40 à 50 nm d'épaisseur ont été réalisés sur 2 types de substrats, puis ont été observés sans préparation de surface spécifique. Pour cela, les dépôts ont été réalisés soit directement sur des grilles-support de MET, d'un diamètre de 3 mm, présentant un maillage de cuivre recouvert d'une fine membrane de silice (SiO_2), soit sur des substrats de sel (NaCl) qui ont été dissous après dépôt dans de l'eau déionisée pour récupérer le film à la surface de l'eau et le placer sur une grille-support spécifique prête à être introduite dans le microscope.

Pour les vues transverses, les lames MET ont été extraites à partir de films minces déposés sur substrat de Si, puis amincies jusqu'à une épaisseur d'environ 80 nm à l'aide d'une sonde ionique focalisée (couramment appelé FIB pour Focused Ion Beam) sur un appareillage FEI-Helios NanoLab G3 CX DualBeam. Cette technique permet de préparer les échantillons à l'aide d'un faisceau d'ions lourds, en l'occurrence des ions gallium accélérés grâce à une forte tension.

Les images MET ont été réalisées sur un microscope JEOL (S)TEM 2200FS équipé d'un canon à émission de champ (Shottky FEG pour « Shottky Field Emission Gun »). Le faisceau d'électrons est accéléré à une tension de 200 kV. Le traitement des images a été réalisé sur le logiciel Gatan Digital Micrograph 3.

III. Caractérisation des propriétés mécaniques

III.1. Suivi de la courbure du substrat *in situ*

La mesure des contraintes internes induites dans le film pendant la croissance a été réalisée par l'étude de la courbure du substrat *in situ*. Lorsque des contraintes s'exercent dans le film en croissance, les dimensions latérales du substrat qui lui sont imposées conduisent le substrat à se courber élastiquement. Un rayon de courbure négatif traduit une courbure de l'ensemble film-substrat de façon de telle sorte que la surface du film soit convexe, ce qui est la conséquence d'une contrainte en compression. A l'inverse, un rayon de courbure positif traduit la présence de contraintes de tension dans le film, comme c'est illustré sur la Figure II-14.

La technique utilisée dans notre cas pour la mesure de la courbure du substrat est la méthode optique multi-faisceaux, développée par Floro et Chason [Chason 1996]. Le dispositif de mesure est le dispositif kSA MOSS (pour Multi-beam Optical Stress Sensor) développé par k-Space Associates et le Laboratoire National de Sandia (USA). Le dispositif a été adapté pour son utilisation dans le bâti de dépôt PUMA de Poitiers. Il est situé sous le bâti pour permettre au multi-faisceaux de traverser la chambre en passant au centre des trois magnétons et de se réfléchir sur le substrat en incidence quasi-normale. Une représentation schématique de sa position par rapport au bâti est présentée Figure II-15, accompagnée d'une photo du dispositif.

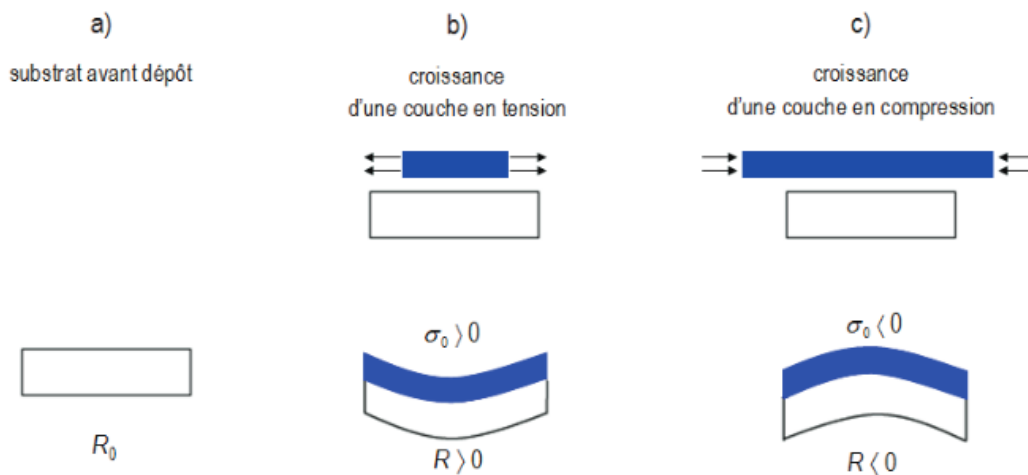


Figure II-14 : Représentation schématique de la courbure de l'ensemble film-substrat en fonction du type de contrainte (a) avant dépôt ; (b) dans le cas de l'apparition de contraintes de tension lors du dépôt ; (c) dans le cas de l'apparition de contraintes de compression lors du dépôt

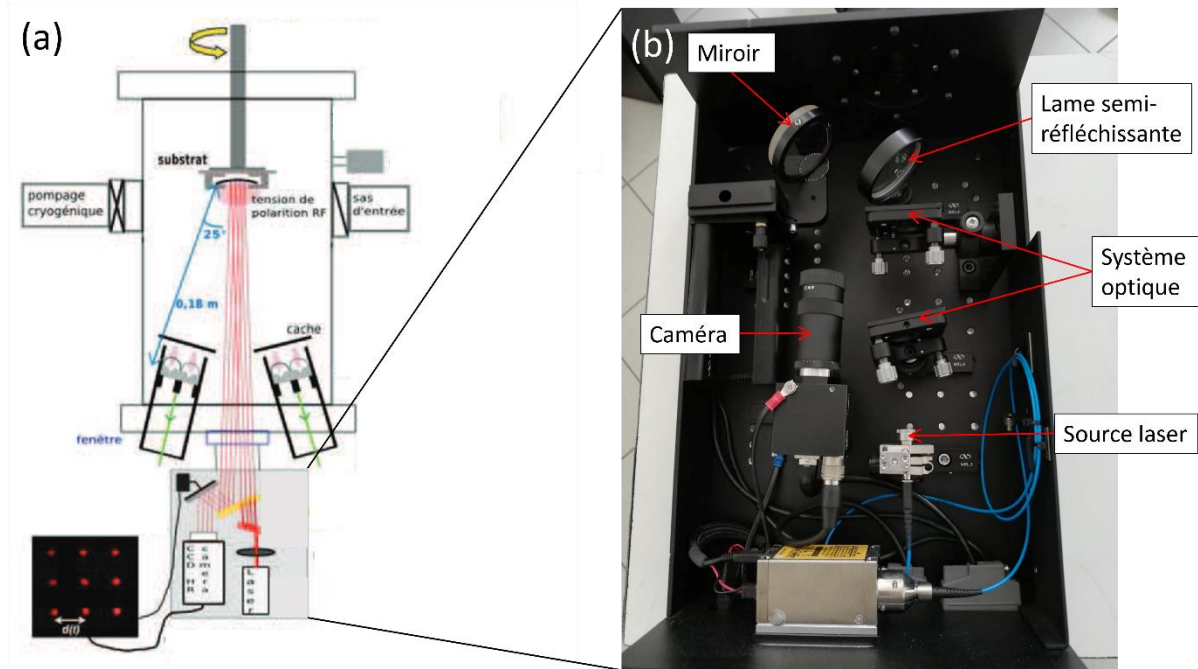


Figure II-15 : Présentation du dispositif MOSS : (a) Schéma du dispositif dans le bâti de dépôt PUMA ; (b) Photo du dispositif de mesures

Le principe de la mesure est le suivant : un faisceau laser est divisé en un réseau 3x3 de faisceaux qui sont envoyés en condition d'incidence quasi normale sur le substrat. Après réflexion des faisceaux sur la surface du substrat, ceux-ci sont dirigés à l'aide d'une lame semi-réfléchissante et d'un système optique sur une caméra CCD Haute-Résolution. La mesure consiste à suivre la variation de l'espacement entre les faisceaux réfléchis au cours du dépôt, qui traduit un changement de la courbure κ du substrat : une augmentation de l'espacement entre les faisceaux réfléchis permet de mesurer des rayons de courbure négatifs liés à l'apparition de contraintes de compression dans le film au cours du dépôt, et inversement dans le cas d'une diminution de l'espacement entre les faisceaux réfléchis. Le logiciel associé traite en temps réel les acquisitions. Il mesure la position du centre de gravité de chaque spot en fonction du temps et donne ainsi $d(t)$ la distance entre chaque paire de spots voisins à la fois dans la direction X et la direction Y. On obtient donc 12 distances, 6 dans la direction X et 6 dans la direction Y. Pour chaque distance $d(t)$, le logiciel calcule $\Delta d(t) = d(t) - d_0$ avec d_0 la distance initialement mesurée entre chaque paire de spots (avant le dépôt). Le changement de la courbure du substrat $\Delta\kappa$ est ensuite exprimé en fonction du temps tel que :

$$\Delta\kappa(t) = \frac{\Delta d(t) \cos(\alpha)}{d_0 \times 2L} \quad (\text{II-12})$$

Avec L la distance entre la caméra et le substrat et α l'angle entre la normale à la surface du substrat et le faisceau incident du laser.

L'utilisation de la relation de Stoney (proposée en 1909), nécessite de vérifier plusieurs hypothèses :

- L'épaisseur du système film-substrat est très faible (< 1%) par rapport aux dimensions latérales du système
- L'épaisseur du film représente quelques pourcents de celle du substrat
- Le système supporte uniquement des contraintes dans le plan
- Le système film-substrat a un plan neutre, non déformé lorsque le substrat se courbe
- Le substrat et le film sont isotropes dans le plan et le substrat est homogène
- Les courbures restent faibles

La relation de Stoney [Stoney 1909] qui lie la courbure du substrat aux contraintes internes induites dans le film donne alors :

$$\kappa_{moy} = \frac{6 \bar{\sigma}_f h_f}{M_S h_S^2} \quad (\text{II-13})$$

Avec κ_{moy} la courbure moyenne (moyenne de X et Y) ; h_S l'épaisseur du substrat ; M_S le module biaxial du substrat, h_f l'épaisseur du film et $\bar{\sigma}_f$ la contrainte moyenne dans le film.

Les mesures ont été réalisées au cours de la croissance du film sur substrat de silicium monocristallin orienté (001). Les substrats utilisés sont d'une épaisseur d'environ 150 μm et l'épaisseur a été mesurée pour chaque échantillon avec une précision d'un micromètre. Le module biaxial M_S du substrat s'exprime en fonction des constantes de souplesse du silicium, $s_{11} = 7,67 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$; $s_{12} = 2,14 \cdot 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$ [McSkimin 1964] :

$$M_S^{Si(001)} = \frac{1}{s_{11} + s_{22}} \approx 180,3 \text{ GPa}$$

En pratique, les données obtenues sont les $\Delta\kappa$ en fonction du temps. Les $\Delta\kappa$ sont utilisés à partir de la relation de Stoney pour obtenir le produit de la contrainte moyenne et de l'épaisseur du film $\sigma_{moy} \times h_f$ et le temps permet de déterminer l'épaisseur du film h_f à partir des vitesses de dépôt.

III.2. La nanoindentation

La nanoindentation (ou indentation instrumentée) est une technique couramment utilisée qui permet d'introduire localement et de façon contrôlée de faibles déformations pour caractériser les propriétés mécaniques locales de matériaux massifs et de couches minces à l'échelle nanométrique. Le développement d'instruments qui mesurent de manière continue la charge et le déplacement avec une résolution respective dans le domaine du μN et du nm , rend possible la caractérisation mécanique des films minces. La nanoindentation fait intervenir une surface de contact réduite à des échelles submicrométriques et de fortes contraintes peuvent ainsi être appliquées sur de faibles volumes dû au confinement élastique assuré par le matériau environnant la zone sondée.

Dans ce travail de thèse, le choix des pointes utilisées a été réalisé parmi les 4 pointes disponibles au laboratoire de Rennes : la pointe Berkovich diamant modifiée ($\alpha = 65,31^\circ$) et les trois pointes sphériques de diamètre 10, 50 et 200 μm (notées respectivement Sp10, Sp50 et Sp200). Les indenteurs à géométrie pointue (pointes Berkovich, Vickers, ...) engendrent un gradient de contraintes élevées directement sous la pointe, empêchant la réversibilité de la transformation martensitique lors du déchargement. Il a été montré qu'une grande restauration de forme peut être mesurée et simulée sous pointe sphérique et que celle-ci indique la survenance de l'effet superélastique au cours de l'essai de nanoindentation [Wood 2006]. Pour comparer les différentes géométries de pointes, il peut être intéressant de calculer la déformation équivalente de ces dernières [Min 2004], qui permet d'estimer la nature de la réponse du matériau, entre la déformation élastique, superélastique et plastique. Ce travail a été réalisé dans les travaux de thèse de Ying Zhou [Zhou 2021-c], doctorante du laboratoire de Rennes et diplômée en 2021, qui ont montré que la pointe sphérique 50 μm est la plus adaptée pour étudier la réponse élastique et superélastique des films d'alliages à base de titane, avec une déformation équivalente comprise entre 1 et 4,3 % (Figure II-16). Le choix, pour ce travail de thèse, s'est porté sur la pointe Sp50 pour l'étude de la réponse superélastique dans nos films et sur la pointe Berkovich pour les mesures de dureté et du module élastique de nos films.

Lors d'un essai de nanoindentation, une pointe très dure, appelée indenteur, de géométrie et de propriétés connues, est mise en contact avec la surface de l'échantillon, puis pénètre dans le matériau jusqu'à une consigne de charge maximale F_m ou de profondeur maximale d'indentation h_{max} . La force appliquée, la profondeur d'indentation et le temps sont enregistrés lors du cycle de charge-décharge de l'indenteur dans l'échantillon. Au cours du chargement de l'indenteur dans le matériau, à mesure que la force appliquée augmente, le matériau sondé sous la pointe se déforme élastiquement, puis pseudo-élastiquement (superélasticité) et plastiquement, donnant lieu à un enfoncement progressif de l'indenteur dans le matériau. Au cours de la décharge, à mesure que la force appliquée diminue, l'indenteur remonte progressivement sous l'effet du retour élastique et pseudo-élastique d'une partie du volume sondé. La Figure II-17-a présente une courbe typique de force-pénétration que l'on mettra à profit pour étudier d'une part la réponse superélastique de nos revêtements en évaluant le taux de restauration (retour en forme) de la matière sous la pointe à la décharge et d'autre part des propriétés mécaniques plus conventionnelles telles que la dureté et le module d'élasticité. La Figure II-17-b présente schématiquement une vue transverse de l'enfoncement de l'indenteur dans le matériau pour différentes étapes de l'essai et les paramètres associés.

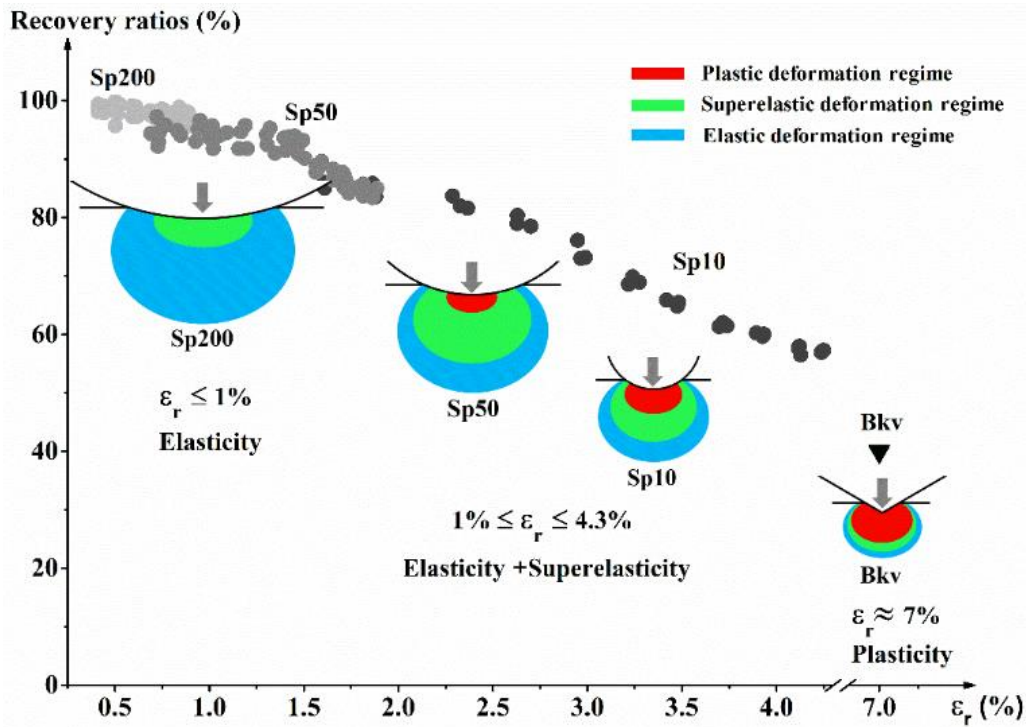


Figure II-16 : Taux de recouvrement en profondeur en fonction de la déformation représentative lors des essais de nanoindentation sur des films en alliages de titane mesurés en utilisant les différentes pointes disponibles au laboratoire de Rennes. [Zhou 2021-c]

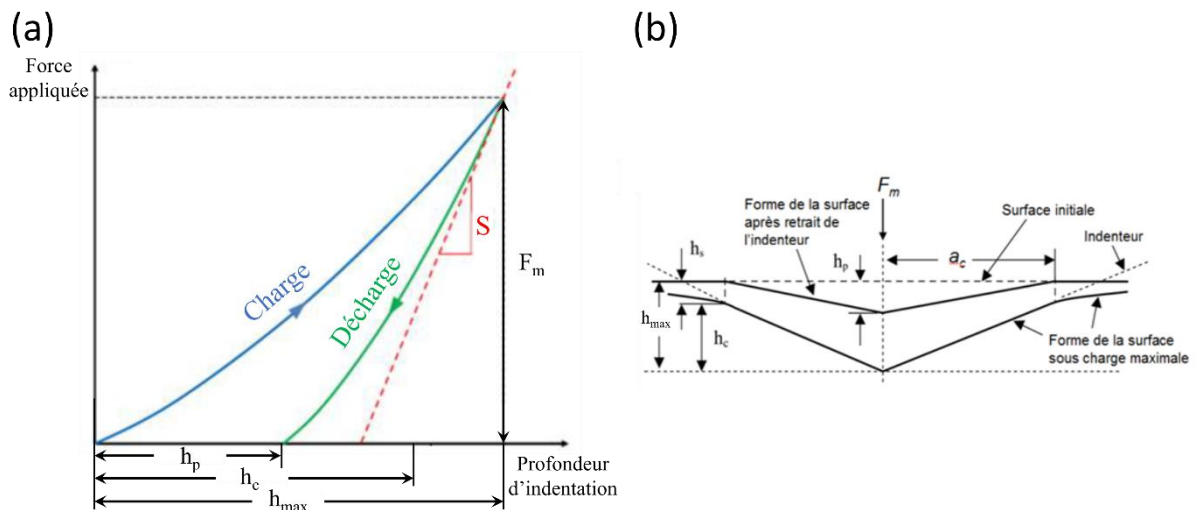


Figure II-17 : Représentation schématique des paramètres utilisés pour l'analyse (a) sur une courbe de force-pénétration $F-h$ enregistrée au cours d'un essai de nanoindentation ; (b) sur une coupe transverse de l'enfoncement de l'indenteur dans le matériau

Pour évaluer la réponse superélastique de nos films d'alliages, le taux de recouvrement en profondeur a été mesuré à partir de la courbe de décharge. Il correspond au rapport entre la profondeur d'indentation recouvrée ($h_{max}-h_p$) au cours de la décharge et la profondeur d'indentation maximale h_{max} . Le taux de recouvrement en profondeur, noté η_h , est donné par la formule suivante :

$$\eta_h(\%) = \frac{h_{max} - h_p}{h_{max}} \times 100 \quad (\text{II-14})$$

Le taux de recouvrement en travail, η_w , peut également être étudié. Il s'agit du rapport entre le travail recouvré W_{rc} (l'aire sous la courbe de décharge) et le travail total W_t (l'aire sous la courbe de charge) selon la relation suivante :

$$\eta_w(\%) = \frac{W_{rc}}{W_t} \times 100 = \frac{\int_{h_p}^{h_{max}} F. dh}{\int_0^{h_{max}} F. dh} \times 100 \quad (\text{II-15})$$

W_{rc} représente la capacité du matériau à absorber l'énergie de déformation pendant l'essai sans s'endommager. W_p représente l'énergie dissipée par la déformation plastique du matériau.

En indentation, la dureté H est définie comme le rapport entre la force appliquée à charge maximale F_m et l'aire de contact projetée A_p , selon la relation :

$$H = \frac{F_m}{A_p} \quad (\text{II-16})$$

Par ailleurs, la module d'élasticité du film, noté E_{IT} , différent du module d'Young du matériau, est défini par :

$$E_{IT} = \frac{1 - \nu^2}{\frac{1}{E_r} - \left(\frac{1 - \nu_i^2}{E_i}\right)} \quad (\text{II-17})$$

Avec ν le coefficient de Poisson du film, ν_i et E_i respectivement le coefficient de Poisson et le module d'élasticité de l'indenteur. Dans notre cas, les indenteurs utilisés sont des pointes diamant, pour lesquelles $\nu_i = 0.07$ et $E_i = 1141$ GPa. E_r est le module d'élasticité réduit, qui est défini par la relation de Sneddon [Sneddon 1965] :

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} S}{2\beta \sqrt{A_p}} \quad (\text{II-18})$$

Avec β une constante qui dépend de la géométrie de la pointe [King 1987] ($\beta = 1$ pour une pointe sphérique, et $\beta = 1,034$ pour une pointe Berkovich [Oliver 2004]). S est la raideur du contact, déterminée expérimentalement à partir de la pente initiale à la tangente à la courbe de décharge $S = \frac{dF}{dh}$.

Oliver et Pharr ont montré à partir de l'observation des données expérimentales sur de nombreux matériaux que la courbe de décharge n'est pas parfaitement linéaire et ceci dès le stade initial de la décharge qui est utilisé pour déterminer S. Ils ont montré que la courbe de décharge suit une loi puissance [Oliver 1992] :

$$F = C(h - h_f)^m \quad (\text{II-19})$$

Avec F la force appliquée, (h-h_f) la déformation élastique et C et m des constantes dépendantes du matériau. C'est ce modèle d'ajustement qui a été utilisé pour déterminer la raideur de contact S.

Pour déterminer la dureté et le module d'élasticité, il est donc nécessaire d'obtenir S et F, qui sont lus directement sur la courbe de force-pénétration, et également A_p, qui ne peut être lu directement. Pour déterminer ces valeurs, toute la difficulté réside donc dans la détermination de ce paramètre clé. La géométrie réelle de l'indenteur, c'est-à-dire la fonction d'aire de l'indenteur A_p(h_c) peut être déterminée à partir de l'étalonnage de la pointe lors des essais de nanoindentation à différentes charges sur un matériau étalon (silice fondue) pour lequel le module d'élasticité est isotrope, indépendant de la profondeur et connu (0,72 GPa) et le coefficient de Poisson connu (0,17). La fonction d'aire de l'indenteur est définie par :

$$A_p = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{\frac{1}{2^{n-1}}} = C_0 h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{1/2} + \dots + C_8 h_c^{1/128} \quad (\text{II-20})$$

Les constantes géométriques C₀-C₈ sont données dans le Tableau II-8 pour les pointes utilisées dans ce travail de thèse.

Tableau II-8 : Constantes géométriques issues des calibrations des points d'indentation

Indenteur	C ₀	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
Berkovich	24,5	-4,47.103	1,26.105	2,36.105	0	0	0	0	0
Sphérique 50 μm	24,5	5,47.10 ⁴	1,22.10 ⁶	-8,16.10 ⁶	7,69.10 ⁶	0	0	0	0

Pour évaluer l'aire de contact projetée A_p à charge maximale, il est nécessaire d'évaluer la profondeur de pénétration vraie, également appelée la hauteur sous contact à charge maximale et notée h_c (Fig. 18). Oliver et Pharr ont supposé que la déflexion élastique h_s (Fig. 18) de la surface sous charge est parfaitement élastique et ont montré que h_c est relié à la raideur de contact S [Oliver 1992] selon l'expression :

$$h_c = h_m - \epsilon \frac{F_m}{S} \quad (\text{II-21})$$

Avec h_m la profondeur à la force maximale F_m et ε une constante géométrique égale à 0,72 pour une pointe Berkovich et 0,75 pour une pointe sphérique. Le modèle d'Oliver et Pharr se place dans l'hypothèse d'un matériau homogène, élasto-plastique linéaire avec un comportement plastique du matériau indenté de type « sink in ». Si le profil de l'indenteur (la

fonction d'aire de l'indenteur $A_p(h_c)$) est parfaitement connu et h_c déterminée, de remonter à l'aire de contact projetée A_p à charge maximale puis d'en déduire la dureté H (Eq. II-16) et le module élastique d'indentation E_{IT} (Eq. II-17 et II-18).

On peut noter que les valeurs de dureté et de module mesurées par indentation sont différentes des valeurs de dureté et de module d'élasticité classique. La variation peut s'expliquer lorsque l'on a un taux de recouvrement important, dû à l'élasticité ou la superélasticité du film. On prend en effet en compte l'aire de contact pendant l'essai, donc lorsqu'une force est appliquée.

Les essais de nanoindentation ont été réalisés sur une plateforme mécanique Anton-Paar Tritec (présentée sur la Figure II-18), qui dispose de différentes techniques de caractérisation mécaniques et de surfaces dont l'essai de nanoindentation (Nano Hardness Test, NHT en anglais). Pour ces essais, des films de $2\ \mu\text{m}$ d'épaisseur, déposés sur substrat de silicium ($\approx 650\ \mu\text{m}$) ont été réalisés. Les indentations ont été réalisées à température ambiante, dans une direction normale à la surface de l'échantillon, en contrôlant la force. Pour limiter au maximum l'influence du substrat, la profondeur de pénétration de l'indenteur a été limitée à 10 % de l'épaisseur totale du film, soit 200 nm. Le système de nanoindentation applique une force continue contrôlée par un actionneur électrostatique et le déplacement (donc la profondeur d'indentation) est mesurée de façon continue à l'aide d'un capteur capacitif. La mesure de la force se fait avec une résolution de $0,04\ \mu\text{N}$ et la gamme d'efforts applicables s'étend de $0,1\ \text{mN}$ à $500\ \text{mN}$. Le dispositif de mesure est posé sur une table anti-vibratoire pour atténuer au maximum les vibrations extérieures. Lors de l'essai, la bague de référence se déplace jusqu'à entrer en contact avec l'échantillon, puis l'indenteur approche la surface de l'échantillon à une vitesse de $800\ \text{nm}/\text{min}$. L'essai d'indentation commence lorsque le système détecte une variation dans la pente de la courbe d'approche déplacement/temps.

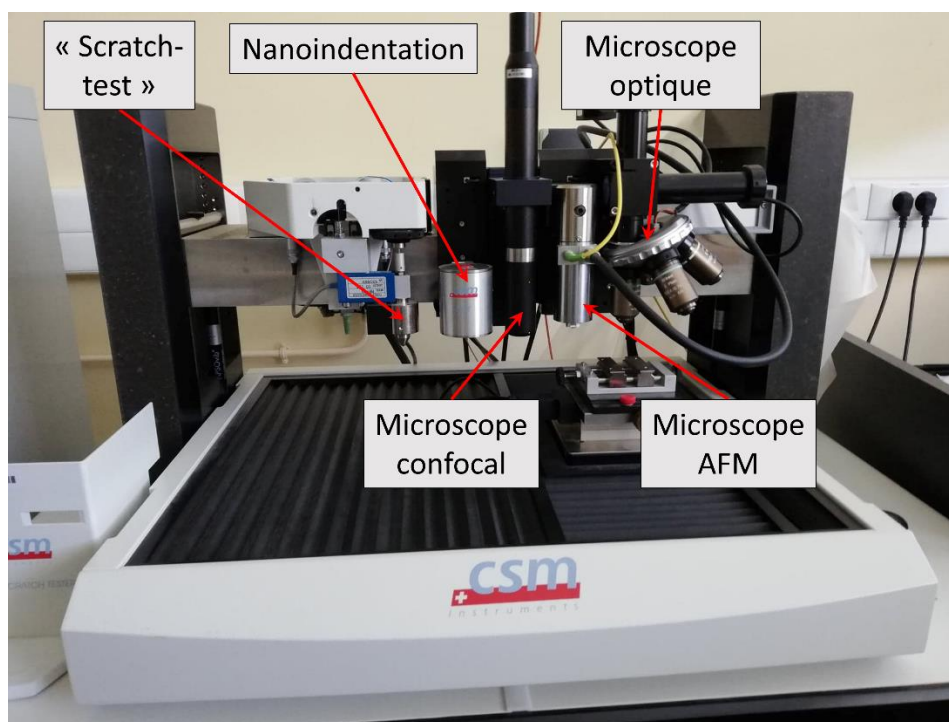


Figure II-18 : Plateforme mécanique Anton-Paar Tritec

III.3. Les essais de traction

L'essai de traction est l'un des essais les plus conventionnels pour la caractérisation des propriétés mécaniques des alliages métalliques. Il présente l'avantage d'être relativement facile à mettre en œuvre pour les matériaux massifs. Il permet l'étude de la déformation, le plus souvent à l'aide d'un extensomètre directement installé sur l'éprouvette, en fonction de la contrainte appliquée. Il permet de déterminer les caractéristiques mécaniques élémentaires d'un matériau : le module d'Young, la limite élastique, la résistance maximum du matériau et l'allongement à la rupture.

Cette facilité est cependant mise à mal lorsque l'on souhaite étudier les propriétés mécaniques de revêtements, principalement à cause de la forte influence du substrat. En effet, lorsque les films (2 μm d'épaisseur dans ce travail de thèse) sont déposés sur un substrat épais (1 mm) de Ti ou Nitinol par exemple, la réponse mécanique obtenue sera principalement liée à la réponse mécanique du substrat lui-même, en raison du rapport d'épaisseur entre le film et le substrat.

Pour limiter l'influence du substrat sur la réponse mécanique de l'ensemble film sur substrat et étudier les caractéristiques mécaniques du film, des substrats conciliants de Kapton® (polyimide) ont été utilisés. L'épaisseur du substrat de Kapton est de 50 μm , ce qui donne un ratio d'épaisseurs film/substrat plus favorable d'environ 1/25. Le polymère de Kapton a des propriétés bien plus élastiques que celles attendues pour le revêtement métallique, avec un module d'Young de 4 GPa [He 2016].

La découpe (avant dépôt) des substrats de Kapton sous forme d'éprouvettes de traction normalisées, est une étape délicate et cruciale. Tout défaut de découpe pouvant amorcer précocement une fissuration de l'échantillon au cours de l'essai. La découpe a été réalisée soit à l'atelier mécanique à l'aide d'une fraiseuse de précision en pinçant la feuille de Kapton entre deux plaques métalliques, soit directement au laboratoire à l'aide d'un scalpel, en suivant le contour d'une éprouvette de titane utilisée comme patron. La Figure II-19 présente deux éprouvettes revêtues en substrat de Kapton.



Figure II-19 : Eprouvette de Kapton revêtue utilisée pour les essais de traction

La machine de traction utilisée est une machine INSTRON 3369 présentée en Figure II-20. Les essais de traction conventionnels sont réalisés jusqu'à rupture en pilotant l'essai en déplacement, à une vitesse de 0,003 mm/s. L'emploi d'un extensomètre sur une éprouvette de Kapton aussi fine et souple n'étant pas envisageable, un mouchetis au marqueur est apposé à la surface de l'éprouvette (côté film) juste avant le début de l'essai et permet de mesurer la déformation par corrélation d'image tout au long de l'essai. L'essai de traction est filmé/enregistré à l'aide d'une caméra CCD U'Eye dont la calibration donne une taille d'image de 293 pixels pour 1 mm. L'acquisition vidéo se fait sur une zone d'environ 2,5 x 2,5 mm² à la fréquence d'une image par seconde pour limiter la taille du fichier et les temps de calcul du logiciel. Le logiciel GOM prend chaque image et trace un composant de surface à partir du mouchetis, dont on suit le déplacement au cours de l'essai. On peut ainsi en déduire la déformation, la relier à la contrainte appliquée et tracer les courbes de contrainte-déformation usuelles.

Ce dispositif permet une étude quantitative mais également une étude qualitative en observant au cours de l'essai de traction la qualité de l'intégrité du film sur le substrat, particulièrement l'apparition de fissures, en fonction du niveau de contrainte appliquée.

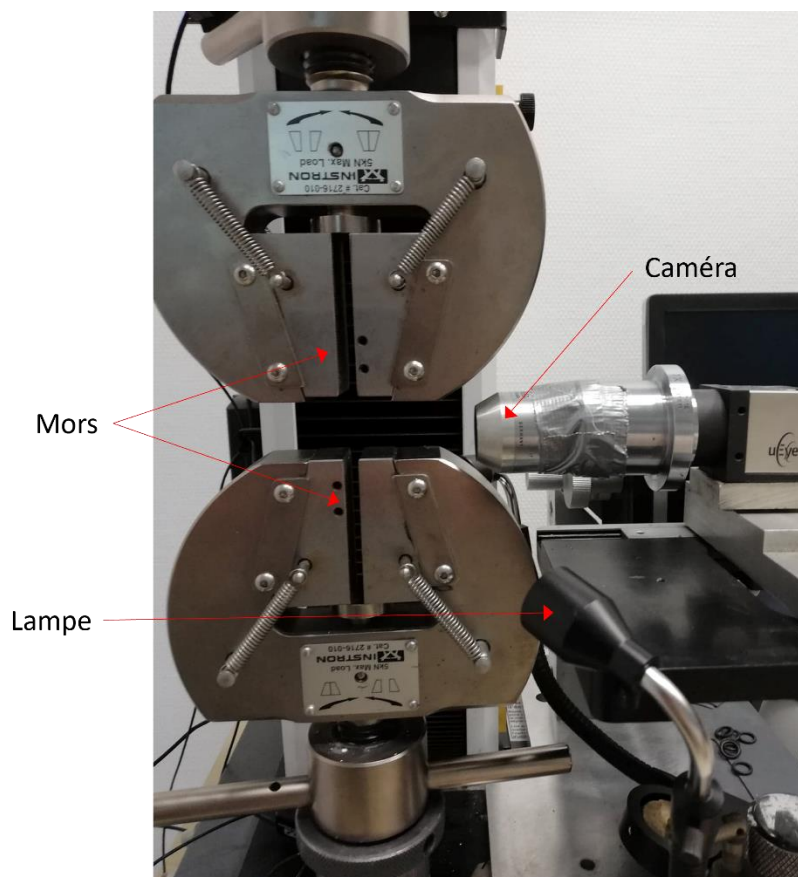


Figure II-20 : Photo du dispositif utilisé pour les essais de traction

IV. Traction *in situ* sous rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement X de très haute énergie, qui est utile pour réaliser des caractérisations qui nécessitent un long temps de comptage. Dans notre cas, il a été utilisé pour essayer d'observer la transformation martensitique induite sous contrainte grâce à des essais de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron. Ces essais ont été réalisés au Synchrotron SOLEIL, situé sur le site de Paris-Saclay, sur la ligne de lumière DiffAbs.

IV.1. Principe d'obtention du rayonnement synchrotron

La Figure II-21 représente schématiquement les différentes étapes pour l'obtention du rayonnement synchrotron à SOLEIL.

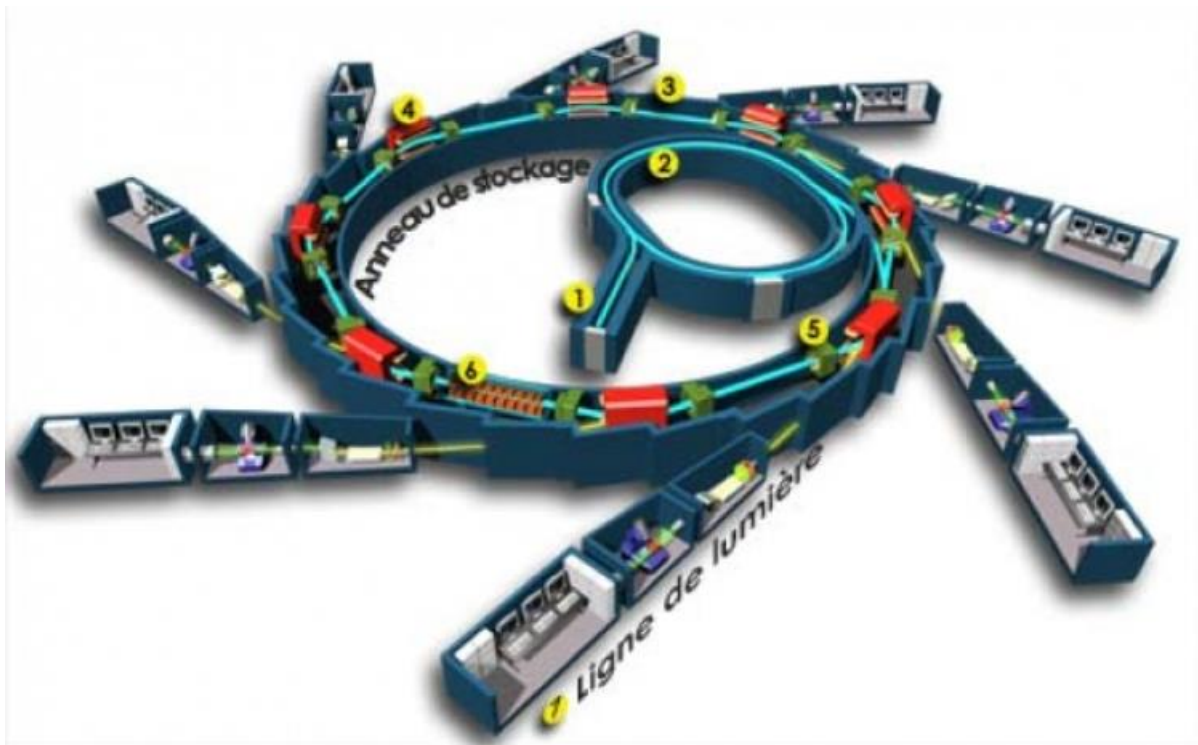


Figure II-21 : Schéma descriptif du principe d'obtention du rayonnement synchrotron sur le site SOLEIL [site internet de SOLEIL]

Dans un premier temps (1), les électrons, émis par un canon à électrons sont accélérés dans un accélérateur linéaire de 16m de long appelé le LINAC. Les électrons atteignent alors un niveau d'énergie de 100 MeV. Ils sont alors injectés dans le Booster (2) qui est également un accélérateur, circulaire cette fois, dans lequel leur énergie est portée à 2,75 GeV, l'énergie de fonctionnement de SOLEIL. Une fois ce niveau d'énergie atteint, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage (3) qui mesure 354 m de circonférence. Dans cet anneau, des

dispositifs magnétiques, les dipôles et les onduleurs dévient la trajectoire des électrons et les font osciller (4). C'est lors de ces déviations que les électrons perdent de l'énergie, sous forme de photons : c'est le rayonnement synchrotron. L'énergie perdue par les électrons est compensée à chaque tour par des cavités radiofréquence (5). Le rayonnement synchrotron quant à lui est dirigé (6), sélectionné et conditionné par des systèmes optiques situé dans les cabines optiques de chaque ligne de lumière. Les lignes de lumière reçoivent le rayonnement synchrotron (7), chaque ligne de lumière possède des dispositifs expérimentaux, spécifiques à la spécialité de la ligne.

Dans le cas de notre étude, l'énergie du rayonnement utilisé a été fixée à 18 keV (ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 0,69351 \text{ \AA}$).

IV.2. Essais de traction in situ

Le dispositif expérimental utilisé a été développé à la ligne DiffAbs de Soleil en collaboration avec l'Institut Pprime [Geandier 2010]. Le dispositif est présenté Figure II-22. Il permet de réaliser des essais de traction biaxiale sous rayonnement synchrotron. Il est également possible de suivre la résistivité du film pendant l'essai.

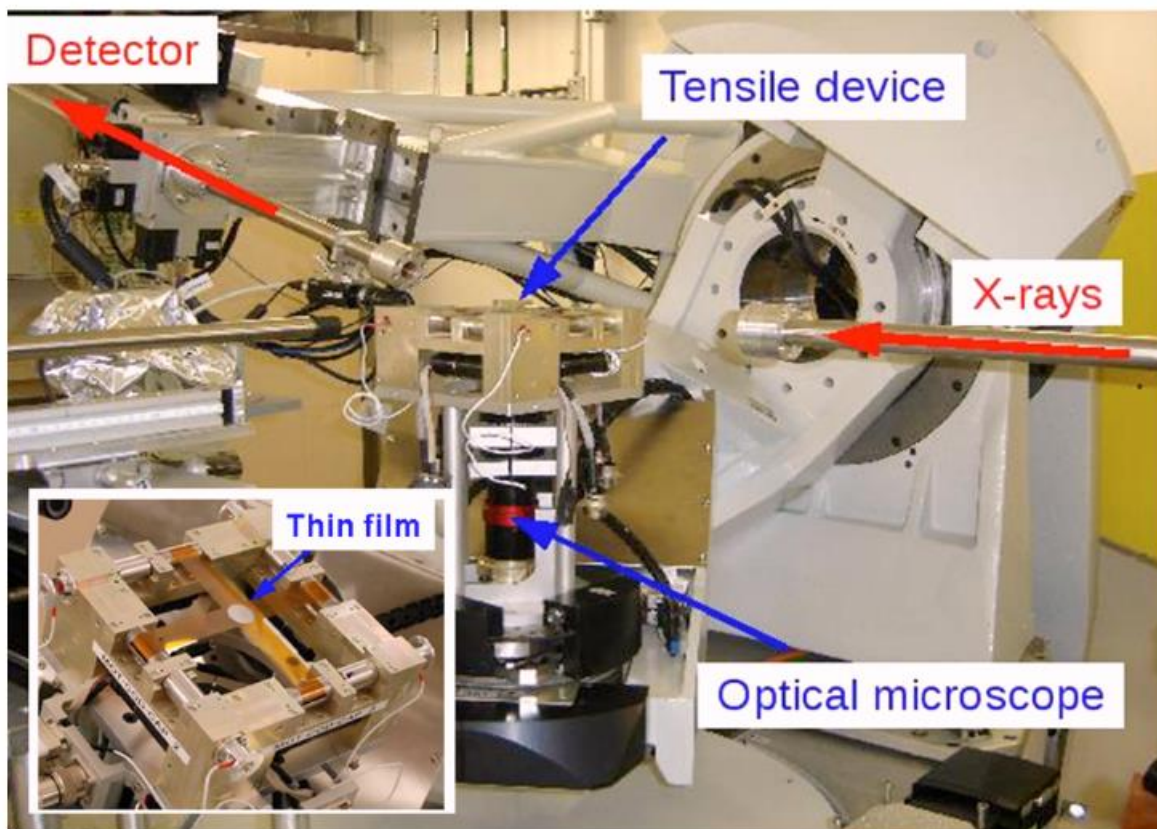


Figure II-22 : Dispositif de traction biaxiale installé sur la ligne DiffAbs [Geandier 2010]

Les échantillons utilisés sont des croix de Kapton de 75 μm d'épaisseur, réalisées à l'atelier mécanique de Poitiers. Les films ont été déposés à l'aide d'un porte-substrat spécial dans le bâti PUMA de Poitiers, en un disque de 20 mm de diamètre situé au centre de la croix. Les plans des substrats et du porte-substrat sont présentés sur la Figure II-23.

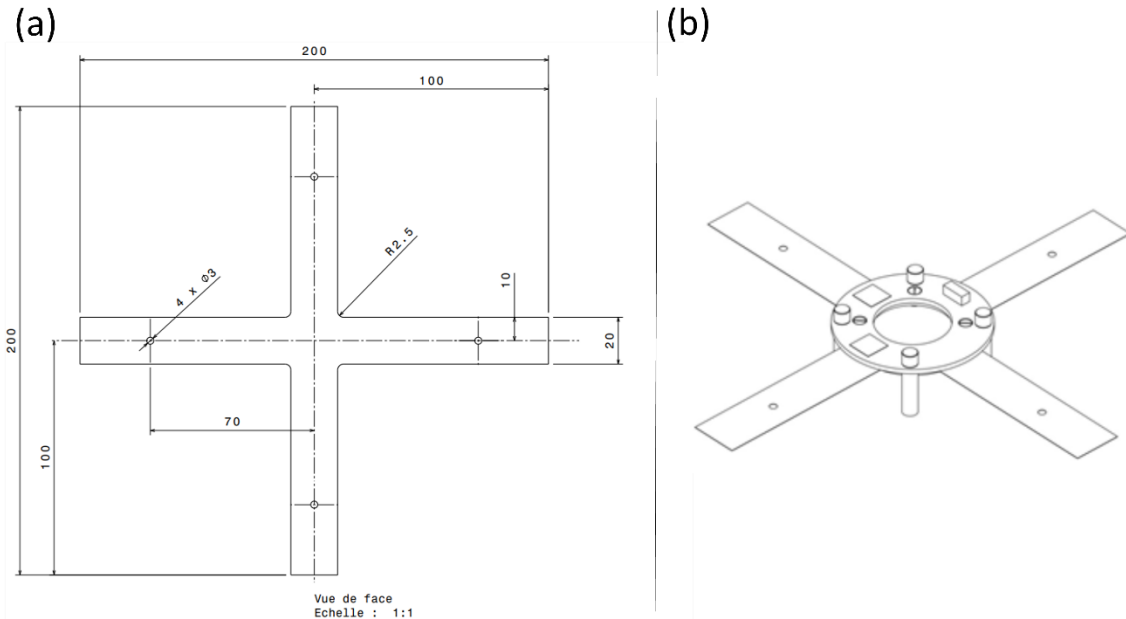


Figure II-23 : (a) Plan du substrat en croix pour Kapton et (b) plan du porte-substrat utilisé pour les échantillons synchrotron

Le suivi de la déformation lors de l'essai de traction se fait par corrélation d'image numérique (CIN) grâce à une caméra située sous le dispositif. Un mouchetis est réalisé à l'aide d'une bombe de peinture blanche (contenant du TiO_2). On mesure la déformation du substrat de Kapton, sur une image d'environ 6 x 9 mm^2 .

L'observation de la diffraction des rayons X se fait grâce à un détecteur 2D (Hybrid Pixel Area Detector, XPAD [Pangaud 2008]). Le détecteur permet de détecter une gamme angulaire d'environ 6° pour l'angle 2θ et une gamme de 4° pour l'angle Ψ . La géométrie expérimentale permet d'accéder à des angles Ψ compris entre 0 et 70°. Les intensités brutes obtenues par ce détecteur sont traitées à l'aide d'un code python. Comme c'est illustré Figure II-24, le script permet de passer d'une image en 2 dimensions des intensités mesurées (Figure II-24-a) à un graphique donnant l'intensité en fonction de l'angle 2θ (Figure II-24-b), en intégrant sur l'ensemble de la dimension Ψ . Par la suite, pour l'ajustement des pics, une fonction Pearson VII simplifiée a été utilisée (Figure II-24-c) :

$$y(2\theta) = (S \times 2\theta + B) + A \left(1 + \left(\frac{2\theta - 2\theta_{\text{centre}}}{f} \right)^2 \right)^{-m} \quad (\text{II-22})$$

Avec S la pente du bruit de fond, B le niveau du bruit de fond, A l'amplitude du pic de diffraction, $2\theta_{\text{centre}}$ la position du pic, m un facteur supérieur ou égal à 1 et f un facteur dépendant de la largeur à mi-hauteur du pic tel que :

$$FWHM = 2f\sqrt{2^{1/m} - 1} \quad (\text{II-23})$$

Les pics de TiO_2 permettent de recalibrer la position des pics de l'échantillon. La résistivité 4 pointes est suivie par la méthode de Van der Pauw pendant toute la durée de l'essai et permet notamment de détecter l'apparition de fissures.

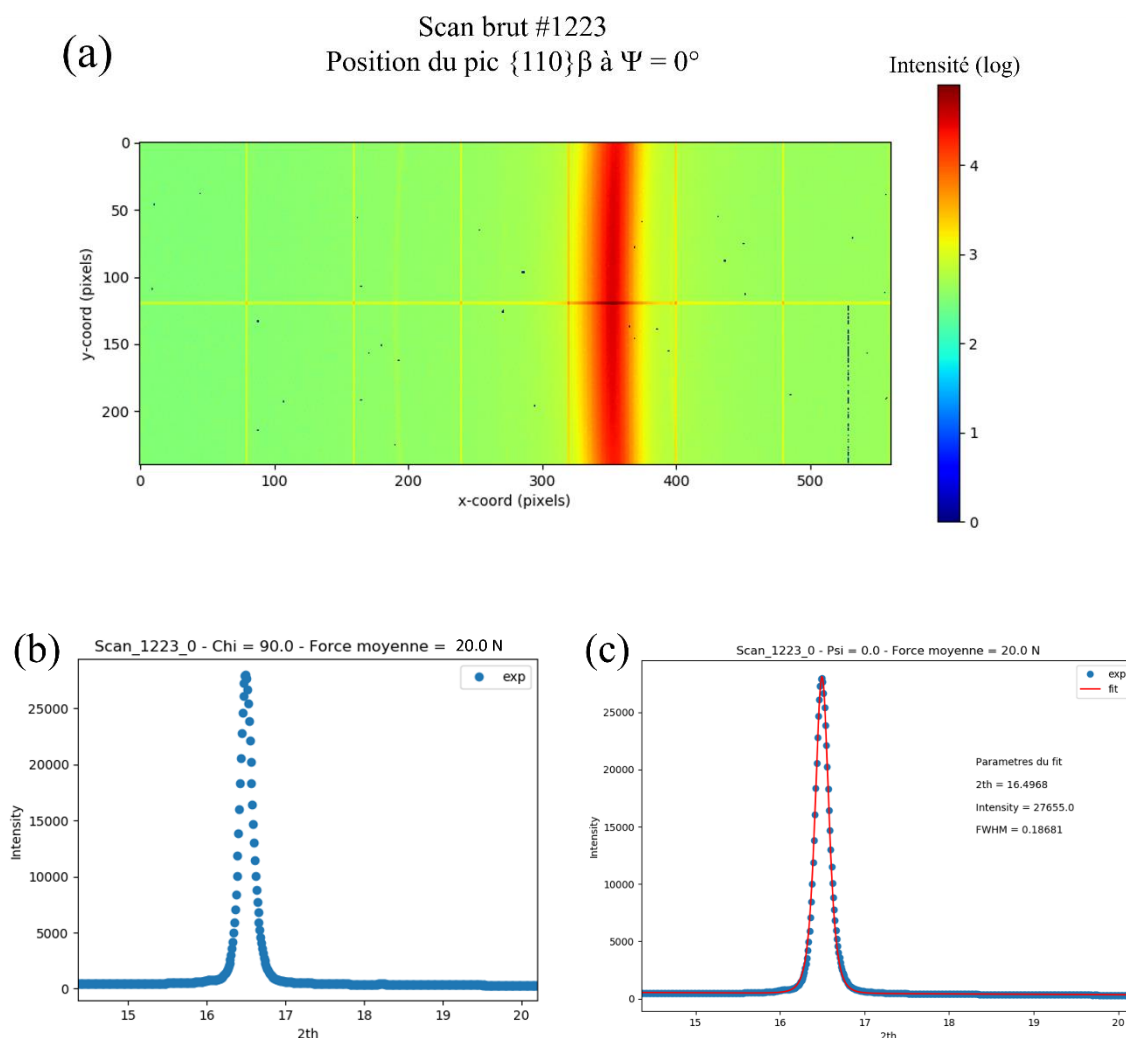


Figure II-24 : (a) Visualisation des données brutes obtenues grâce au détecteur 2D, en coordonnées x et y . (b) Scan expérimental θ - 2θ obtenu grâce au script python, qui permet d'obtenir l'intensité en fonction de l'angle 2θ . (c) Ajustement des données expérimentales (en bleu), à l'aide d'une fonction Pearson VII simplifiée (en rouge)

**Chapitre III : Etude de la stabilité des phases α ,
 β et α'' en fonction de la teneur en élément
bétagène dans les alliages à base Ti-Nb**

I. Introduction

L'effet superélastique est la conséquence de la transformation martensitique induite sous contrainte et réversible depuis la phase cubique centrée β vers la phase α'' . Il est par conséquent important d'étudier la stabilité des phases présentes dans les films à base Ti-Nb, élaborés par pulvérisation cathodique magnétron à température ambiante, en fonction de la teneur en élément bétagène (Nb), de façon à tendre vers une structure cubique β mécaniquement instable. La gamme de concentration en éléments bétagènes pour laquelle la phase β est métastable (car stabilisée par une trempe) et mécaniquement instable est étroite dans les alliages massifs. Par exemple, l'alliage binaire Ti-Nb présente un effet superélastique lorsque la teneur en Nb est comprise entre 25,5 et 27 % at. [Kim 2015]. Pour les films élaborés à partir des mêmes alliages, la fenêtre de concentration pour laquelle l'effet superélastique est observé, est située à des teneurs plus élevées en Nb [Achache 2015, Achache 2018]. La méthode de dépôt des films par co-pulvérisation simultanée de plusieurs cibles magnétron permet l'étude d'une large gamme de composition avec un contrôle précis grâce à la modification des paramètres de dépôt.

Trois systèmes ont été étudiés : les systèmes ternaires Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr et le système quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn. Dans ce chapitre, les propriétés structurales des différents systèmes en lien avec la composition chimique des films sont étudiées dans le but d'identifier les compositions les plus prometteuses pour l'observation de l'effet superélastique sous sollicitation mécanique. Pour les trois systèmes, on a étudié l'influence de la teneur en Nb sur la stabilité des phases α , α'' et β .

II. Composition et morphologie des films

Le dépôt par co-pulvérisation simultanée de multiples cibles magnétron permet d'élaborer des films d'alliages de différentes concentrations. Le contrôle de la composition se fait par le biais des paramètres de dépôt, et plus particulièrement par le choix de la puissance appliquée à chacune des cibles en maintenant une pression de travail fixée. La Figure III-1 présente les compositions étudiées pour les systèmes ternaires Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr. Pour le système Ti-xNb-2Sn, deux cibles ont été utilisées : une cible Ti-4Sn (% at.) pour laquelle la puissance appliquée a été fixée à 300 W et une cible Nb pour laquelle on a fait varier la puissance de 0 à 120W permettant d'étudier les teneurs en Nb allant de 0 à 33 % at. Pour les films en alliages Ti-xNb-22Zr, trois cibles élémentaires Ti, Zr et Nb ont été utilisées. L'étude porte sur l'évolution des phases et des propriétés des films en fonction de la teneur en Nb. Par conséquent, il a été décidé de fixer la teneur en Zr (22 % at) et de faire varier uniquement le Nb et le Ti. Pour cela, la puissance appliquée à la cible Ti a été fixée à 300 W et les puissances appliquées aux cibles Nb et Zr ont été ajustées de manière à conserver une teneur en Zr de 22 ± 1 % at, tout en explorant une large gamme de composition en Nb allant de 0 à 32 % at. Pour ces deux systèmes, 10 compositions différentes ont été étudiées.

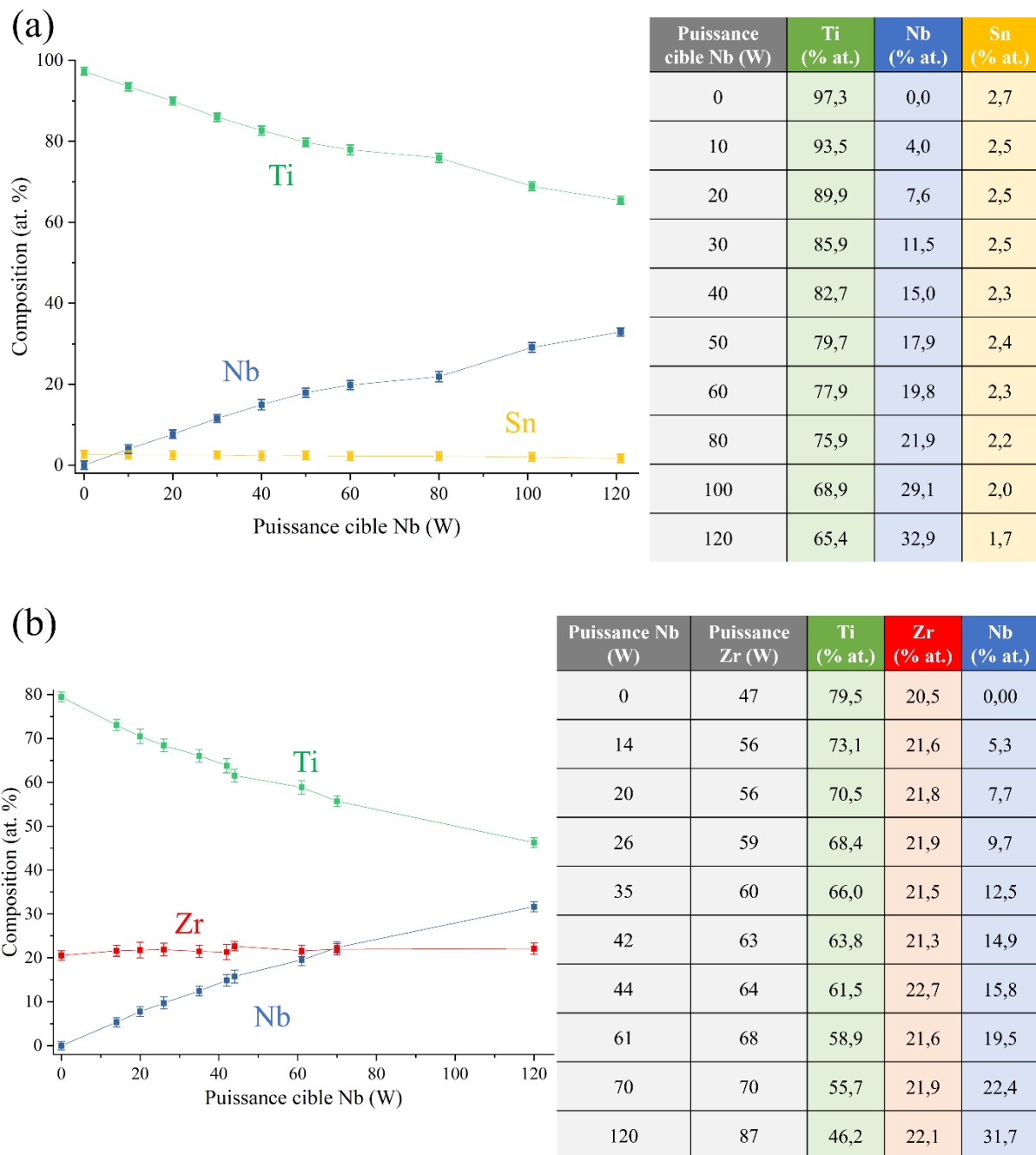


Figure III-1 : Compositions des échantillons étudiés pour les systèmes ternaires (a) Ti-xNb-2Sn et (b) Ti-xNb-22Zr. Ces dépôts ont été réalisés dans le bâti de dépôt de Poitiers.

Comme attendu, pour le système Ti-xNb-2Sn, la teneur en Nb augmente de façon linéaire avec l'augmentation de la puissance appliquée à la cible de Nb. Cette observation est également réalisée pour le système Ti-xNb-22Zr, tandis que l'augmentation de la puissance appliquée à la cible de Zr a permis de conserver une teneur en Zr de 22 ± 1 % at.

Le système Ti-xNb-22Zr-3Sn ayant été étudié après le système Ti-xNb-22Zr, les compositions ont été sélectionnées sur une gamme de composition moins large. Par ailleurs, les caractérisations réalisées étant principalement des caractérisations mécaniques, nécessitant plus d'échantillons, seules 6 compositions différentes ont été étudiées : la composition Ti-2448 et

les compositions Ti-(10-13-15-17-20)Nb-22Zr-3Sn (% at.). De la même façon que pour le système Ti-xNb-22Zr, la teneur en Zr a été fixé à 22 ± 1 % at. tandis que la teneur en Nb varie de 10 à 20 % at. La composition Ti-2448 est une composition qui a été très étudiée sous forme massive et sous forme de film dans la littérature et dans le laboratoire chimie-métallurgie de l'INSA Rennes [Hao 2005, Yang 2011, Yang 2014, Jabir 2018, Zhou 2021-c].

On peut remarquer que, pour le système Ti-xNb-2Sn, quand la cible Ti-4Sn est utilisée seule (Nb = 0 % at.), la composition du film Ti-Sn obtenu n'est pas la même que la composition originale de la cible (Ti-4Sn). De la même façon, pour le système Ti-xNb-22Zr-3Sn, la composition du film issu du dépôt réalisé à partir de la pulvérisation de la seule cible Ti-2448 varie par rapport à cette dernière (comme c'est présenté dans le Tableau III-1). On observe un surplus de Ti d'environ 2,8 % at. et un déficit de l'ordre de 2,1 % at. en Nb. Le Zr et le Sn sont également en léger déficit, mais dans la marge d'erreur des mesures. Des différences similaires ont pu être observée dans d'autres cas lors du dépôt par pulvérisation de cibles alliées [Zhou 2021-a]. Lors de l'utilisation d'une cible multi-composants, la déviation de composition entre la cible et le film s'explique en partie par la différence de masse entre les éléments constituant la cible [Berg 1999, Habib 1998], ici entre les atomes de Ti, Nb, Zr et Sn. La déviation peut être due à différents facteurs, tels que les énergies de surface ou de liaison, qui peuvent être très différents d'un élément à l'autre, ou encore les interactions et les collisions entre les atomes pulvérisés et les espèces créées dans le plasma intervenant lors du transport des espèces dans le plasma.

La distance cible-substrat et la pression de travail modifient le nombre moyen de collisions entre les particules éjectées et les atomes neutres du plasma d'Ar et peuvent modifier l'énergie cinétique et la trajectoire des espèces. La probabilité de collision est souvent exprimée à travers le libre parcours moyen d'une particule qui représente la distance moyenne parcourue par celle-ci entre deux collisions successives. Une estimation du libre parcours moyen des atomes dans la chambre peut être donnée à partir de la formule suivante [Chandra 2005] :

$$\lambda \text{ (cm)} = 2,330 \times \frac{T}{P \delta_m^2} \times 10^{-20} \quad \text{(III-1)}$$

où λ est le libre parcours moyen en cm, T la température en Kelvin, P la pression de travail en Torr et δ_m est le diamètre moléculaire, en cm, du gaz utilisé pour le dépôt (dans notre cas de l'Ar, $\delta_m = 3,76 \text{ \AA}$). On obtient un libre parcours moyen d'environ 2,6 cm pour nos conditions de dépôt. Des calculs plus précis, réalisée à l'aide du logiciel SIMTRA (SIMulation of Metal TRAnsport) [Van Aeken 2008], prenant en compte notamment la géométrie du bâti de dépôt ont été réalisés par Rubenson Mareus lors de ses travaux de thèse à l'Institut P' à Poitiers [Mareus 2020]. Il a trouvé que pendant le transport en phase gazeuse, les atomes de Ti et Zr subissaient en moyenne respectivement 12 et 10 collisions (à une pression d'Ar de 0,3 Pa). L'énergie moyenne des particules de Ti est de 13,0 eV, contre 22,6 eV pour les atomes de Zr. Ainsi, la diffusion est possible à la surface du film et celui-ci est dense.

Tableau III-1 : Composition de la cible Ti-2448 et des films déposés à partir de la pulvérisation de la cible Ti-2448. Les compositions ont été vérifiées respectivement par EDS pour la cible et par WDS pour le film.

Élément	Ti (% at.)	Nb (% at.)	Zr (% at.)	Sn (% at.)
Cible	78,7 ± 1,0	14,8 ± 1,0	2,4 ± 1,0	4,1 ± 1,0
Film	81,5 ± 1,2	12,7 ± 1,2	1,9 ± 1,2	3,9 ± 1,1

La morphologie des films a été observée par MEB et AFM pour les différents systèmes étudiés. La Figure III-2 présente les images MEB en vue plane et en section transverse pour le film Ti-25Nb-2Sn. De façon générale, il est difficile d’observer la morphologie du film en vue plane par MEB, la rugosité du film étant très faible. Une image MEB est présentée ici à un grossissement de 60 000, pour illustration, dans le cas d’un film d’une épaisseur de 1,5 μm . Compte-tenu de la faible rugosité, les analyses par AFM permettent d’obtenir plus d’informations.

La vue transverse permet de vérifier l’épaisseur du film et sa régularité. Une structure dense et colonnaire est observée sur toute l’épaisseur des films. Les colonnes sont assez peu nettes, on peut penser que cela est dû à la méthode de préparation de la coupe transverse, par clivage du substrat de silicium monocristallin. Des vues transverses ont été réalisées sur plusieurs compositions pour les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr-3Sn et toutes montrent que les films déposés sont denses.

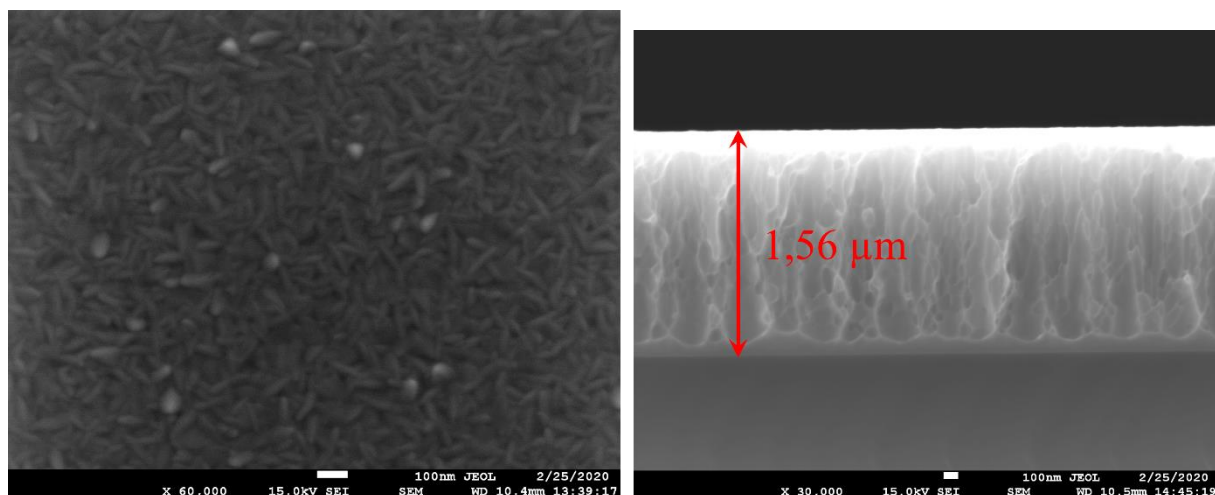


Figure III-2 : Images MEB obtenues sur un film Ti-25Nb-2Sn déposé sur substrat de Si : (a) vue plane à un grossissement x60 000, (b) vue transverse à un grossissement x30 000.

Pour analyser la topographie de surface des films, des observations AFM ont été réalisées sur les différents systèmes. La Figure III-3 présente les micrographies AFM obtenues sur des films Ti-xNb-22Zr d’épaisseur 400 nm, déposés sur substrat de Si, pour différentes teneurs de Nb, ainsi que les rugosités associées.

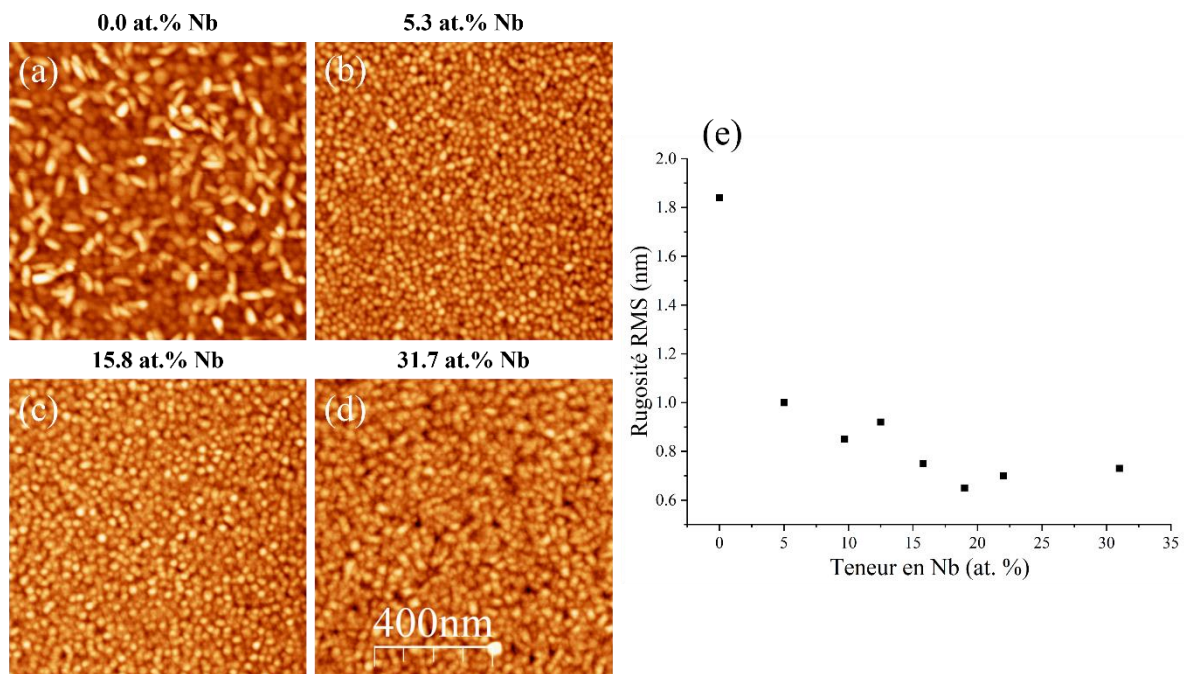


Figure III-3 : Micrographies AFM obtenues sur des films $Ti-xNb-22Zr$ déposés sur substrat de Si pour différentes teneurs de Nb : (a) 0,0 % at., (b) 5,3 % at., (c) 15,8 % at. et (d) 31,7 % at. La figure (e) présente les rugosité RMS mesurées sur une aire $1 \times 1 \mu m^2$ en fonction de la teneur en Nb.

On observe une surface dense, très régulière avec une faible taille latérale de monticules. Une nette différence est observée dans la forme de ces derniers entre le film exempt de Nb et les films contenant du Nb : des grains allongés sont observés sur le film d'alliage Ti-22Zr tandis que des grains de formes plus sphériques sont observés sur les films d'alliage en Nb. Les rugosités de surface des films sont de façon générale très faibles. Les rugosités RMS extraites à partir des micrographies AFM sur une zone de $1 \times 1 \mu m^2$ sont inférieures à 1 nm, à l'exception de l'alliage Ti-22Zr pour lequel la rugosité est de 1,8 nm. On peut penser que cette évolution dans les valeurs de rugosité peut être liée à la prédominance de phases différentes, qui sera discutée dans la section suivante. Par ailleurs, on a pu constater que la rugosité des films est très liée à la rugosité initiale du substrat. Des mesures AFM ont été réalisées sur des échantillons destinés aux caractérisations pour la biocompatibilité, déposés sur des substrats en Ti de différentes rugosités. La Figure III-4 présente les rugosités des films mesurées à partir d'analyses confocales d'une surface de $83 \times 83 \mu m^2$ en fonction de la rugosité initiale du substrat de Ti. Les films reproduisent la rugosité initiale du substrat. Le procédé de dépôt par pulvérisation magnétron modifie peu les rugosités de surface des films sur la gamme d'épaisseurs 400 nm – 2 000 nm comparées aux rugosités initiales de la surface des substrats de titane [Suliali 2022].

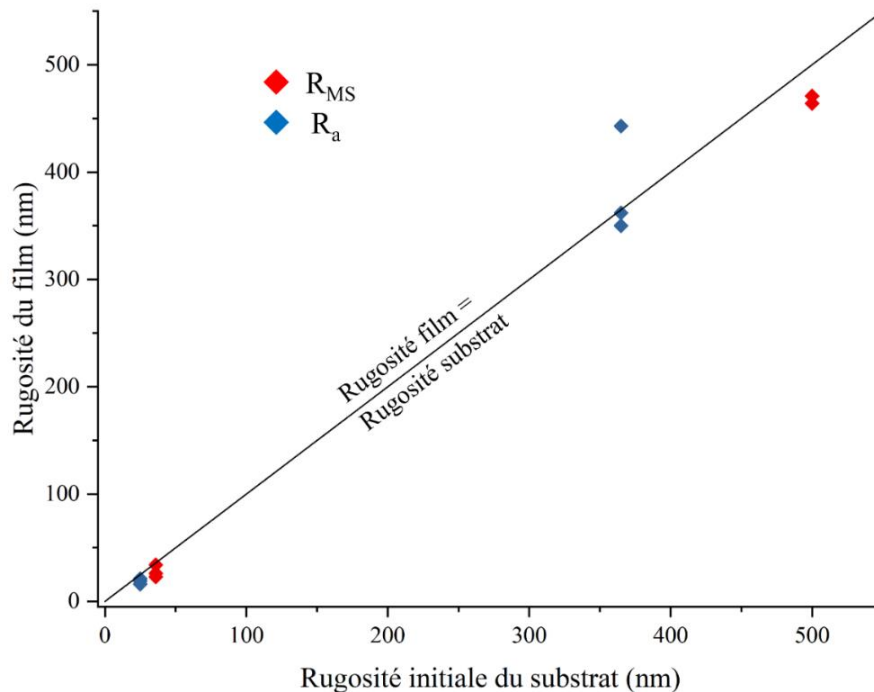


Figure III-4 : Rugosité de la surface des films $Ti-xNb-22Zr-3Sn$ en fonction de la rugosité initiale des substrats de titane. En rouge, les rugosités R_{MS} et en bleu les rugosités R_a mesurées à partir d'analyses confocales sur une zone de $83 \times 83 \mu m^2$.

III. Identification des phases par diffraction des rayons X

III.1. Premières observations à l'aide de balayages $\theta-2\theta$ classiques

La diffraction des rayons X a été utilisée pour identifier les phases en présence dans les films et observer leur texture. Des diffractogrammes ont été obtenus en géométrie symétrique, dite « classique », avec les angles χ et ϕ (Fig.9 du Chapitre II) fixés à 0° . Les angles 2θ au-delà de 68° n'ont pas été sondés pour éviter que la réflexion intense sur les plans (004) du substrat de Si monocristallin n'endommage le détecteur. La Figure III-5 présente en échelle logarithmique les scans obtenus pour le système Ti-xNb-2Sn.

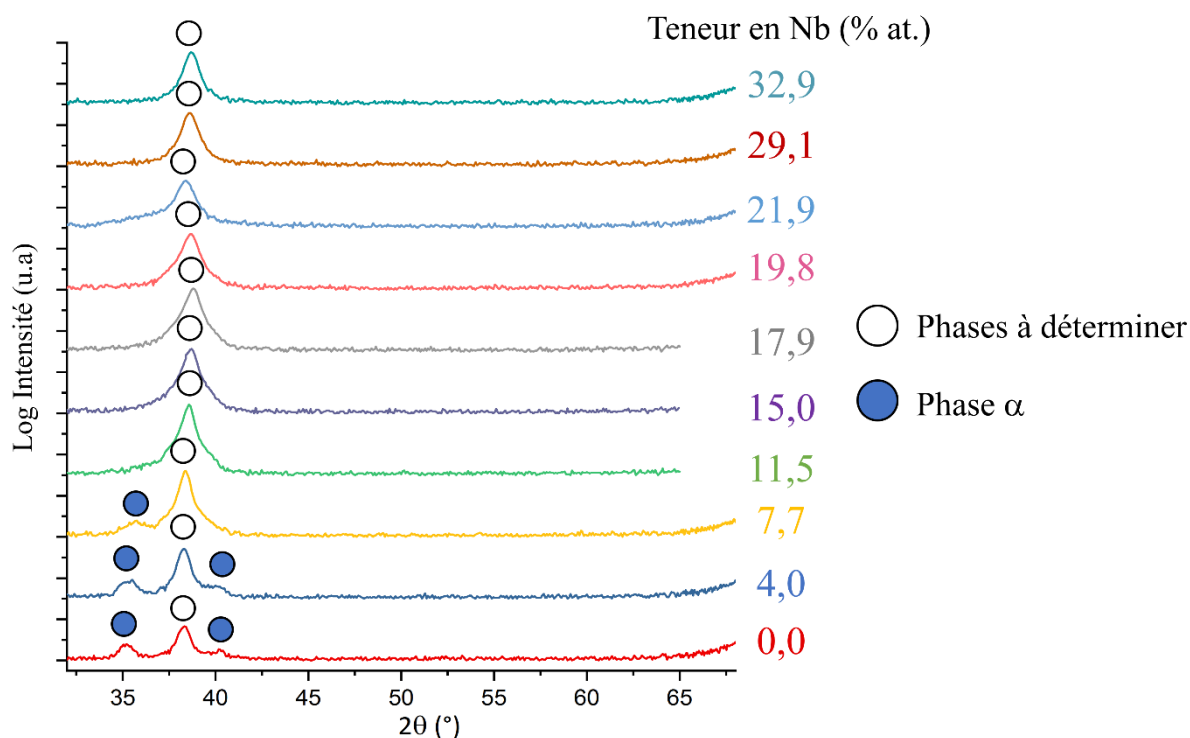


Figure III-5 : Diffractogrammes θ - 2θ avec $\chi = 0^\circ$ pour le système $Ti-xNb-2Sn$ pour différentes teneurs en Nb.

Pour toutes les compositions, on observe une réflexion intense située sur une gamme angulaire en 2θ entre 37 et 39° . Les phases α , β et α'' , susceptibles de se former dans les alliages de titane, présentent toutes des réflexions dans cette gamme angulaire : en s'appuyant sur les fiches internationales JCPDS données pour le titane pur (elles sont présentées dans l'Annexe I), les plans $(002)_\alpha$ donnent une réflexion pour $2\theta = 38,422^\circ$ et les plans $(110)_\beta$ donnent une réflexion pour $2\theta = 38,482^\circ$. La fiche JCPDS pour la phase α'' d'un alliage Ti-20Nb [Brown 1964] montrent que 3 réflexions peuvent être observées dans cette gamme angulaire : $(020)_{\alpha''}$ à $2\theta = 37,042^\circ$ – $(002)_{\alpha''}$ à $2\theta = 38,766^\circ$ – $(111)_{\alpha''}$ à $2\theta = 39,170^\circ$. On peut observer des épaulements sur le profil de diffraction pour les compositions intermédiaires (de $7,7$ à $15,0$ % at. Nb), ce qui indique la présence de plusieurs réflexions.

Pour les films avec une faible teneur de Nb ($\leq 7,7$ % at. Nb), deux autres contributions sont observées : un pic autour de $35,1^\circ$ correspondant à la réflexion des plans $(110)_\alpha$ et un pic autour de $40,1^\circ$ correspondant à la réflexion des plans $(101)_\alpha$ de la phase hexagonale. La phase α apparaît comme la phase majoritaire dans les films aux faibles teneurs en élément bétagène, qui peuvent être qualifiés de films en alliages α ou encore pseudo- α . Photiou et al. observent les réflexions $(100)_\alpha$, $(002)_\alpha$ et $(101)_\alpha$ de la phase α pour un film de Ti pur déposé par pulvérisation magnétron, mais la phase α n'est plus observée pour l'échantillon Ti-15Nb et pour les teneurs supérieures en Nb [Photiou 2016]. Ces premiers éléments nous laissent penser que la microstructure des films évolue avec la teneur en Nb, d'une microstructure majoritairement α vers une microstructure β , en passant par un domaine biphasé mixte α''/β . A partir de ces seuls scans cependant, il est difficile à ce stade de différencier les phases en

présence pour des teneurs en Nb supérieures à 7,7 % at. Des mesures complémentaires ont été réalisées et sont présentées dans la section suivante.

La Figure III-6 présente en échelle logarithmique les diffractogrammes X obtenus pour le système Ti-xNb-22Zr. On observe des résultats très similaires à ceux du système Ti-xNb-2Sn avec des pics de diffraction observés pour les mêmes gammes angulaires. Une forte texture dans la direction de croissance est observée avec des réflexions concentrées sur une même gamme angulaire ne permettant pas d'identifier ni de différencier les phases susceptibles de se former, à l'exception des faibles teneurs en Nb ($\leq 5,3$ % at.) pour lesquelles la phase α hexagonale est la phase majoritaire dans ces films. Un décalage significatif de la position des pics de diffraction vers des valeurs angulaires 2θ inférieures est observé par rapport au système Ti-xNb-2Sn. La présence des atomes de Zr en solution solide engendre une dilatation de la maille ; cet effet sera discuté plus en détails dans la section V de ce chapitre.

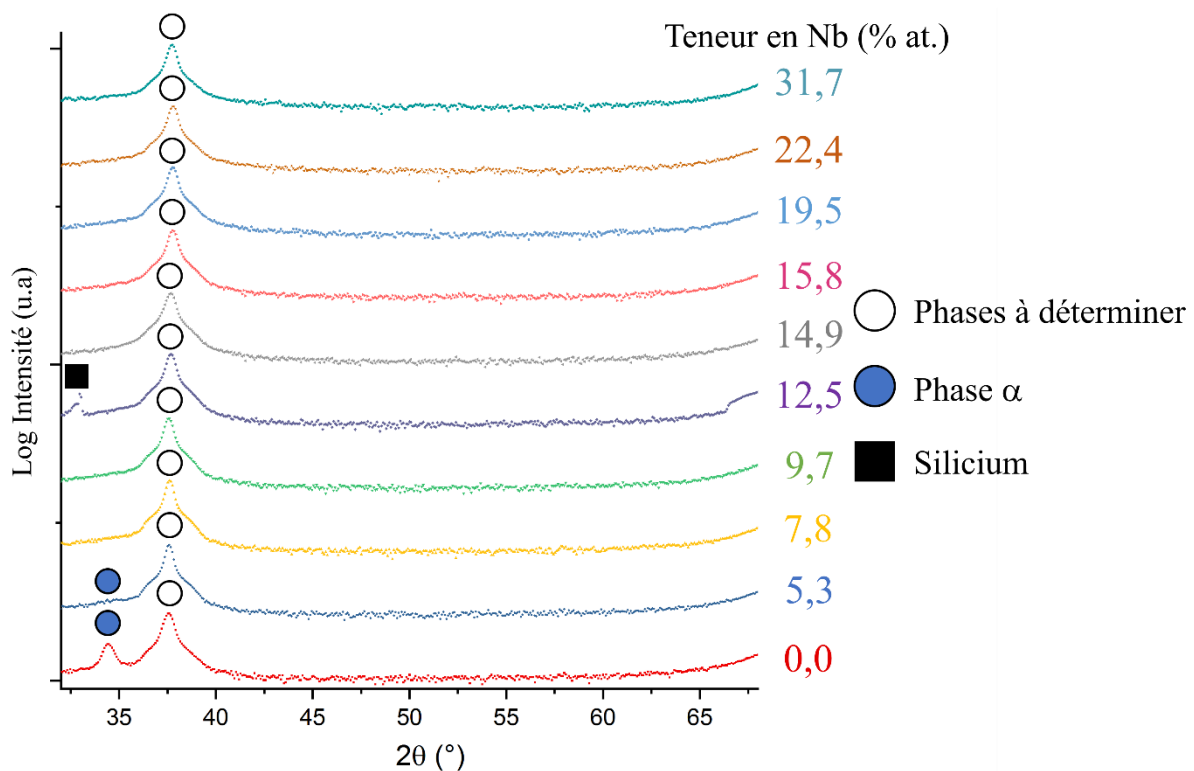


Figure III-6 : Diffractogrammes $\theta-2\theta$ à un angle $\chi = 0^\circ$ pour le système Ti-xNb-22Zr et pour différentes teneurs en Nb.

La Figure III-7 présente les diffractogrammes X obtenus pour le système Ti-xNb-22Zr-3Sn pour les différentes teneurs en Nb. On observe un profil similaire à ceux observés pour le système ternaire Ti-xNb-22Zr. On observe un pic de forte intensité à un angle 2θ compris entre 37 et 38° . Mais on observe sur ce pic un épaulement vers les petits angles, qui correspond à la réflexion des plans $(020)_{\alpha''}$. On observe également un pic de faible intensité à environ $2\theta \approx 34^\circ$, qui correspond à une réflexion de la phase martensitique $(110)_{\alpha''}$. Ces réflexions de phase martensitique indiquent que cette dernière est présente, en faible proportion, pour toutes les compositions du système Ti-xNb-22Zr-3Sn étudiées. Ces réflexions ne sont pas pourtant pas

observées sur les deux autres systèmes. On peut penser que cette différence est la conséquence de la différence d'épaisseur entre les échantillons des différents systèmes. Les diffractogrammes présentés sur la Figure III-7 sont en effet réalisés sur des films d'épaisseur 2 μm .

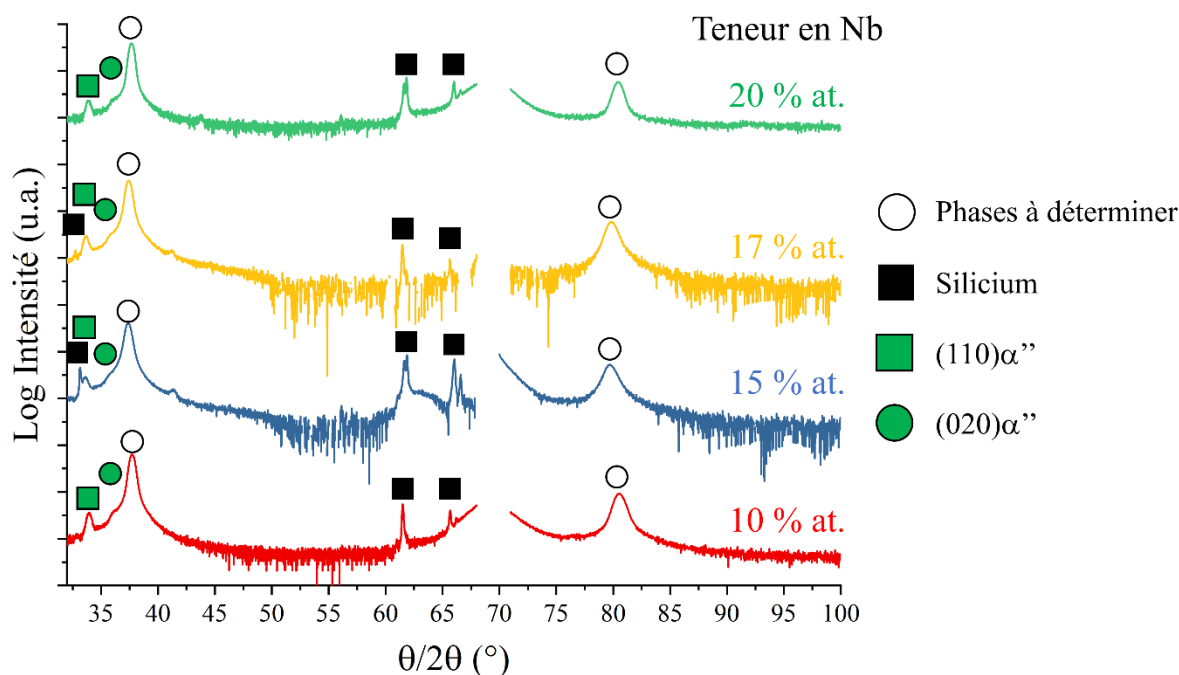


Figure III-7 : Diffractogrammes θ - 2θ à un angle $\chi = 0^\circ$ pour le système Ti-xNb-22Zr-3Sn et pour différentes teneurs en Nb.

III.2. Etude de la texture de la phase β

Pour étudier la texture de la phase cubique β , les figures de pôles $\{110\}_\beta$, $\{200\}_\beta$ et $\{221\}_\beta$ ont été mesurées dans les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr pour les compositions les plus riches en élément bétagène (Nb), c'est-à-dire pour les compositions susceptibles de présenter de la phase β dans leur microstructure. Les figures de pôles relatives à la phase β sont présentées sur la Figure III-8 pour le film Ti-32Nb-22Zr , avec la teneur en Nb la plus élevée et sont accompagnées d'un profil présentant une coupe de chaque figure de pôles. Les figures de pôles montrent la présence d'anneaux de diffraction correspondant aux plans $\{110\}_\beta$ à des angles $\chi = 0^\circ, \pm 60^\circ$ et $\pm 90^\circ$; des anneaux $\{200\}_\beta$ à des valeurs $\chi = \pm 45^\circ$ et ceux correspondant aux plans $\{211\}_\beta$ à des valeurs $\chi = \pm 30^\circ, \pm 55^\circ \pm 73^\circ$. La forte intensité mesurée sur la figure de pôles $\{211\}_\beta$ pour $\chi = 0^\circ$ correspond en réalité à une partie du signal issue de réflexion des plans (004) du substrat de silicium (voir Figure III-8-c). Tous ces éléments montrent la présence d'une texture de fibre $(110)_\beta$ de la phase β dans la direction de croissance, ce qui est généralement observé pour des films minces de structures cubique centrée déposées par pulvérisation. Cette texture favorise en effet la croissance de plans denses parallèlement à la surface, ce qui minimise les énergies de surface [Jiang 2008].

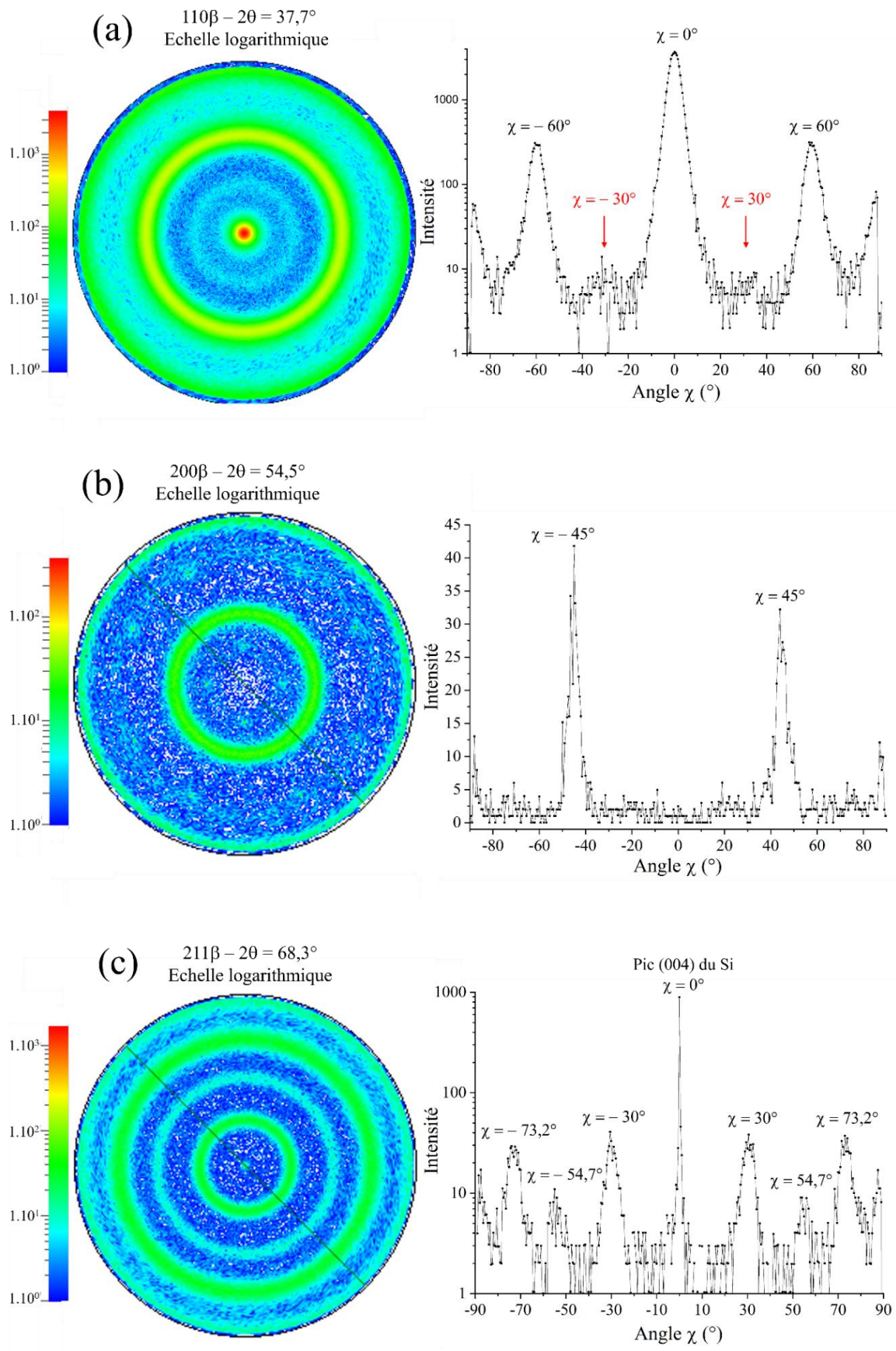


Figure III-8 : Figures de pôles et profils de coupe selon l'angle χ pour le film Ti-32Nb-22Zr, pour les plans : (a) $\{110\}_\beta$, (b) $\{200\}_\beta$ et (c) $\{211\}_\beta$

On observe enfin un anneau très faible autour de $\chi = \pm 30^\circ$ pour les plans $\{110\}_\beta$ (en rouge sur la Figure III-8-a) indiquant la présence d'une composante minoritaire $\{112\}_\beta$ dans la direction de croissance.

Photiou et al. ont observé la même texture préférentielle $(110)_\beta$ dans les films en alliages binaires Ti-Nb pour des teneurs en Nb comprises entre 20 et 73 % at Nb [Photiou 2016]. Un changement de texture de la phase β a été observé dans la littérature, avec la teneur en Nb dans les alliages Ti-Nb [Achache 2015, Gonzalez 2018] ou Ti-Nb-Zr [Gonzalez 2021] comme cela a été présenté dans la section III-2 du Chapitre I. Dans notre cas, ce changement de texture de la phase β n'a pas été observé.

Pour étudier le degré de mosaïcité des films, des profils d'intensité obtenus lors de balayage ω sur le maximum du pic de diffraction $(110)_\beta$ ont été mesurés pour l'échantillon Ti-22Nb-22Zr et sont présentés en Figure III-9. La largeur à mi-hauteur est de $3,9^\circ$, ce qui corrobore l'existence d'une orientation fortement préférentielle des grains.

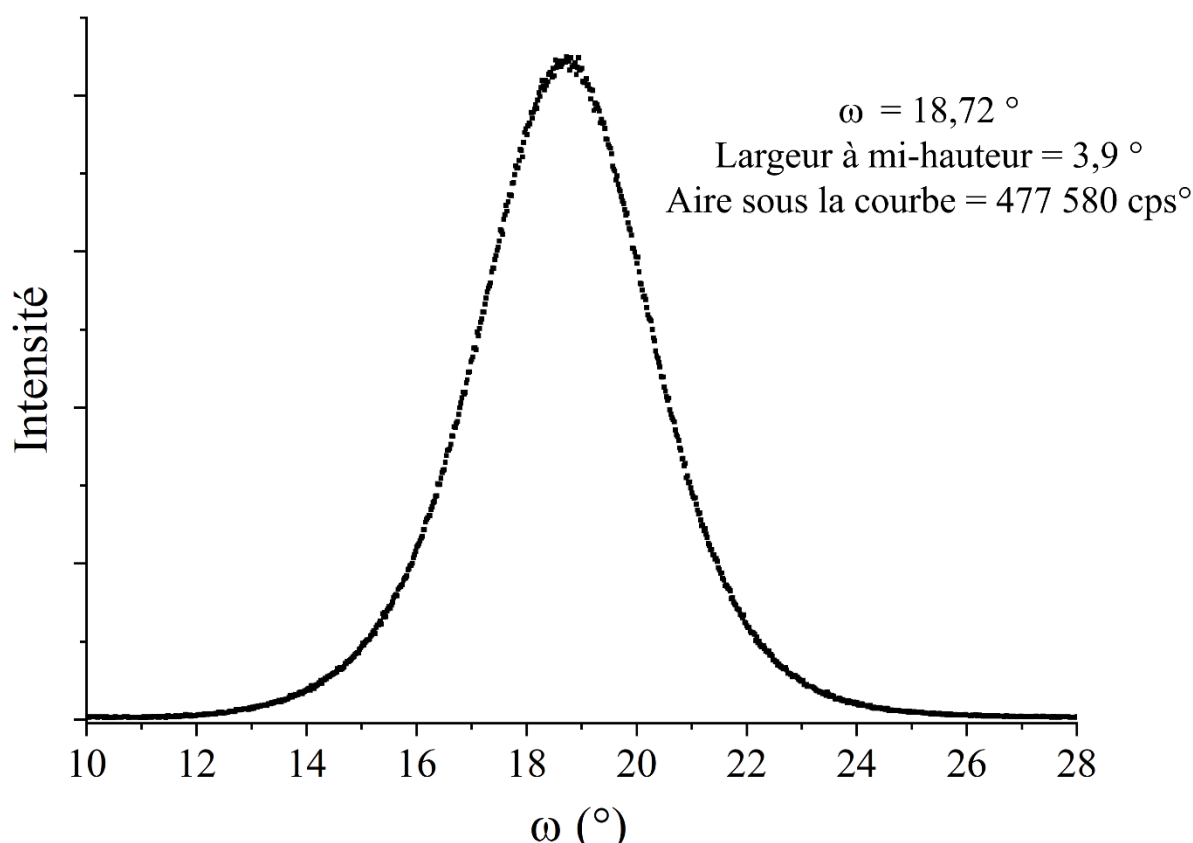


Figure III-9 : Balayage en ω sur le pic $(110)_\beta$ à la position $2\theta = 37,765^\circ$ pour le film Ti-22Nb-22Zr.

III.3. Identification des phases à l'aide de balayages θ - 2θ obtenus pour des angles $\chi \neq 0^\circ$

Les balayages θ - 2θ classiques mesurés à $\chi = 0^\circ$ n'ont pas permis d'identifier de manière univoque les phases présentes dans nos films en raison de la forte texture observée et de la proximité des pics de diffraction associés aux phases α , β et α'' dans la gamme angulaire 37 - 39° en 2θ mesurés à $\chi = 0^\circ$. Afin d'identifier les phases présentes dans nos films et de déterminer leur domaine d'existence en fonction de la teneur en Nb, des balayages θ - 2θ supplémentaires ont été réalisés, toujours en géométrie symétrique, mais pour des angles $\chi \neq 0^\circ$. Ces balayages θ - 2θ supplémentaires ont permis d'explorer d'autres régions de l'espace réciproque que nous avons sélectionnées pour nous permettre d'identifier les phases (hexagonale, cubique ou orthorhombique) présentes dans nos films et responsables des pics de diffraction observés dans la gamme angulaire restreinte en 2θ des balayages θ - 2θ classiques mesurés à $\chi = 0^\circ$. Les angles χ ont été choisis de telle façon à pouvoir séparer en 2θ les pics de diffraction issus soit de la phase α , soit de la phase β . Les angles utilisés sont indiqués dans le Tableau III-2.

Tableau III-2 : Angles χ et 2θ sondés lors des balayages θ - 2θ symétriques à $\chi \neq 0^\circ$

Angle χ ($^\circ$)	Gamme angulaire 2θ ($^\circ$)	Pic de diffraction visé
26,6	90-98	$(310)_\beta$
57,8	72-80	$(112)_\alpha$
73,2	65-73	$(2\bar{1}1)_\beta$
74,7	72-80	$(201)_\alpha$

Cette démarche permet ainsi de suivre l'évolution de la phase α hexagonale au travers des réflexions $(112)_\alpha$ et $(201)_\alpha$ et celle de la phase β cubique centrée au travers des réflexions $(2\bar{1}1)_\beta$ et $(310)_\beta$. Concernant la phase α'' orthorhombique, les réflexions possibles sont bien plus nombreuses que pour les deux autres phases et la forte évolution de ses paramètres de maille, observée dans les alliages massifs, en fonction de la teneur en Nb [Kim 2015] rend plus difficile la prévision des positions des pics de diffraction pour la phase orthorhombique.

La Figure III-10 présente les diffractogrammes X θ - 2θ réalisés aux angles $\chi \neq 0^\circ$ pour le système Ti-xNb-2Sn et la Figure III-11 pour le système Ti-xNb-22Zr.

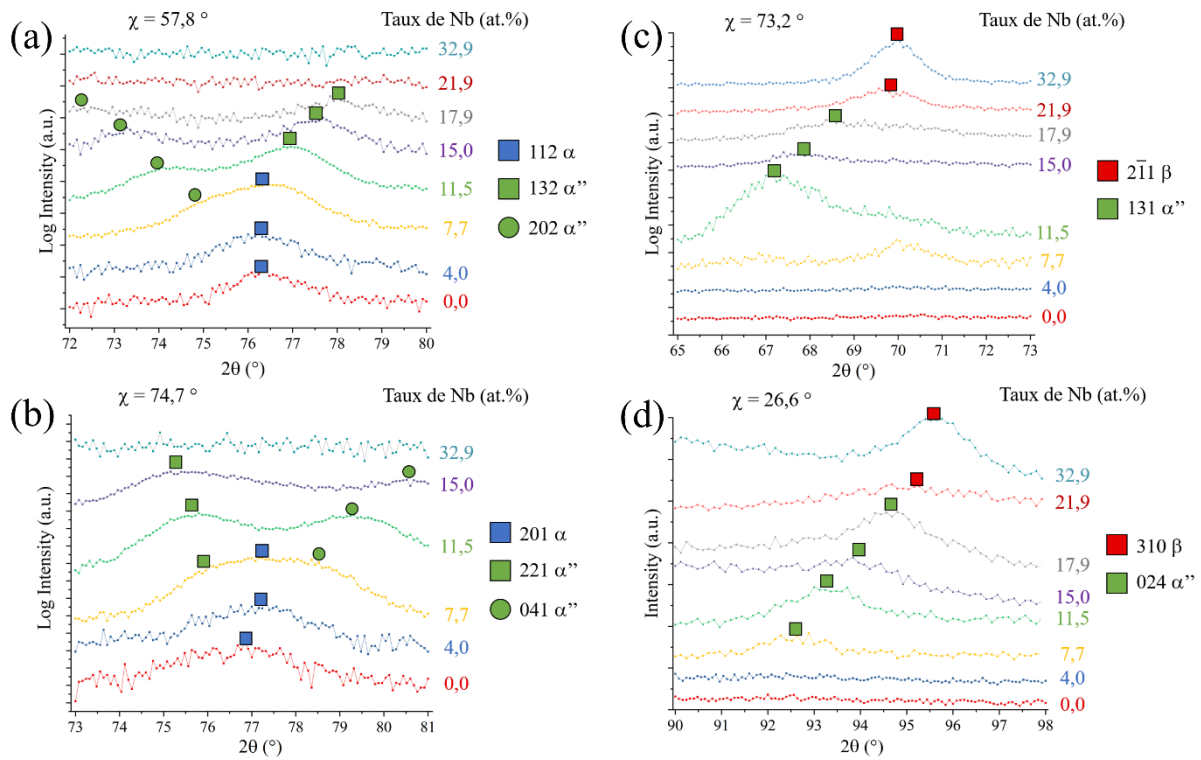


Figure III-10 : Diffractogrammes θ - 2θ à des angles $\chi \neq 0^\circ$ pour le système $Ti-xNb-2Sn$. Ils sont centrés sur les réflexions : (a) $(112)_\alpha$ – (b) $(201)_\alpha$ – (c) $(2-11)_\beta$ – (d) $(310)_\beta$

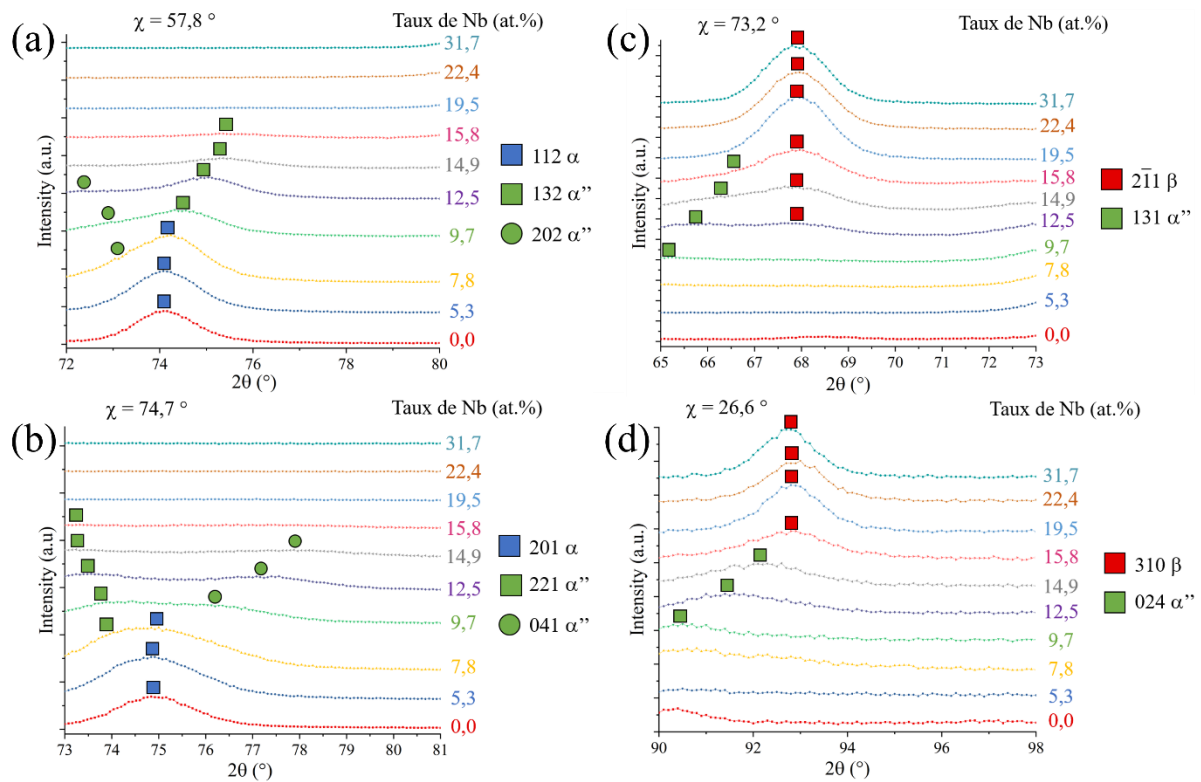


Figure III-11 : Diffractogrammes θ - 2θ à des angles $\chi \neq 0^\circ$ pour le système $Ti-xNb-22Zr$. Ils sont centrés sur les réflexions : (a) $(112)_\alpha$ – (b) $(201)_\alpha$ – (c) $(2-11)_\beta$ – (d) $(310)_\beta$

Les résultats obtenus permettent de confirmer la présence de la phase hexagonale α aux faibles teneurs de Nb ($\leq 7,8$ % at.) et la formation de la phase β pour des teneurs en Nb supérieures à 21,9 et 15,8 % at. respectivement pour les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr. En revanche, pour des compositions intermédiaires (comprises entre 7,7 et 17,9 % at pour le système Ti-xNb-2Sn et entre 7,8 et 15,8 % at pour le système Ti-xNb-22Zr), les diffractogrammes des Figures III-10 et III-11 montrent la présence de pics supplémentaires. Ces derniers ont pu être attribués à la phase martensitique α'' en considérant une texture selon les plans $(002)_{\alpha''}$. Ce sont les pics $(131)_{\alpha''} - (202)_{\alpha''} - (132)_{\alpha''} - (221)_{\alpha''} - (041)_{\alpha''} - (024)_{\alpha''}$. Ces analyses DRX permettent aussi de révéler la coexistence de phases $\alpha + \alpha''$ et $\alpha'' + \beta$ dans certaines gammes de composition. Ainsi l'ensemble des résultats obtenus par DRX permet de conclure sur l'évolution des phases en présence en fonction de la teneur en Nb. L'effet du Nb et des autres éléments d'alliage sera présenté plus en détail dans la partie V de ce chapitre.

En connaissant de façon plus précise les phases en présence pour chaque composition, il est possible de réaliser la déconvolution des profils pour les balayages θ - 2θ à $\chi = 0^\circ$. Ils sont présentés Figure III-12, sur la gamme angulaire allant de 37 à $38,5^\circ$ pour 3 compositions : Ti-5Nb-22Zr (composition majoritairement α), Ti-12Nb-22Zr (composition majoritairement α'') et Ti-32Nb-22Zr (composition majoritairement β). Pour l'échantillon contenant 5 % at de Nb, on observe bien une réflexion intense $(002)_{\alpha}$, mais également deux réflexions appartenant à la phase martensitique, $(020)_{\alpha''}$ et $(002)_{\alpha''}$. Sur les scans asymétriques de la Figure III-11, on n'observe pas la phase martensitique à cette composition. Cependant, au vu de l'important écart d'intensité à $\chi = 0^\circ$, on peut penser que les intensités des pics α'' à $\chi \neq 0$ sont trop faibles pour qu'on puisse observer ces derniers. De la même façon, pour la composition Ti-32Nb-22Zr, on observe la réflexion $(110)_{\beta}$, de forte intensité, et on observe à nouveau les réflexions $(020)_{\alpha''}$ et $(002)_{\alpha''}$. Pour la composition Ti-12Nb-22Zr en revanche, on observe deux réflexions d'intensité similaire, qui correspondent aux plans $(110)_{\beta}$ et aux plans $(002)_{\alpha''}$. Cela indique que, comme c'était prévu, la fraction volumique de phase α'' est plus importante pour cette composition. La réflexion $(020)_{\alpha''}$ reste cependant peu intense, ce qui confirme que la texture $(002)_{\alpha''}$ est prédominante dans la phase martensitique.

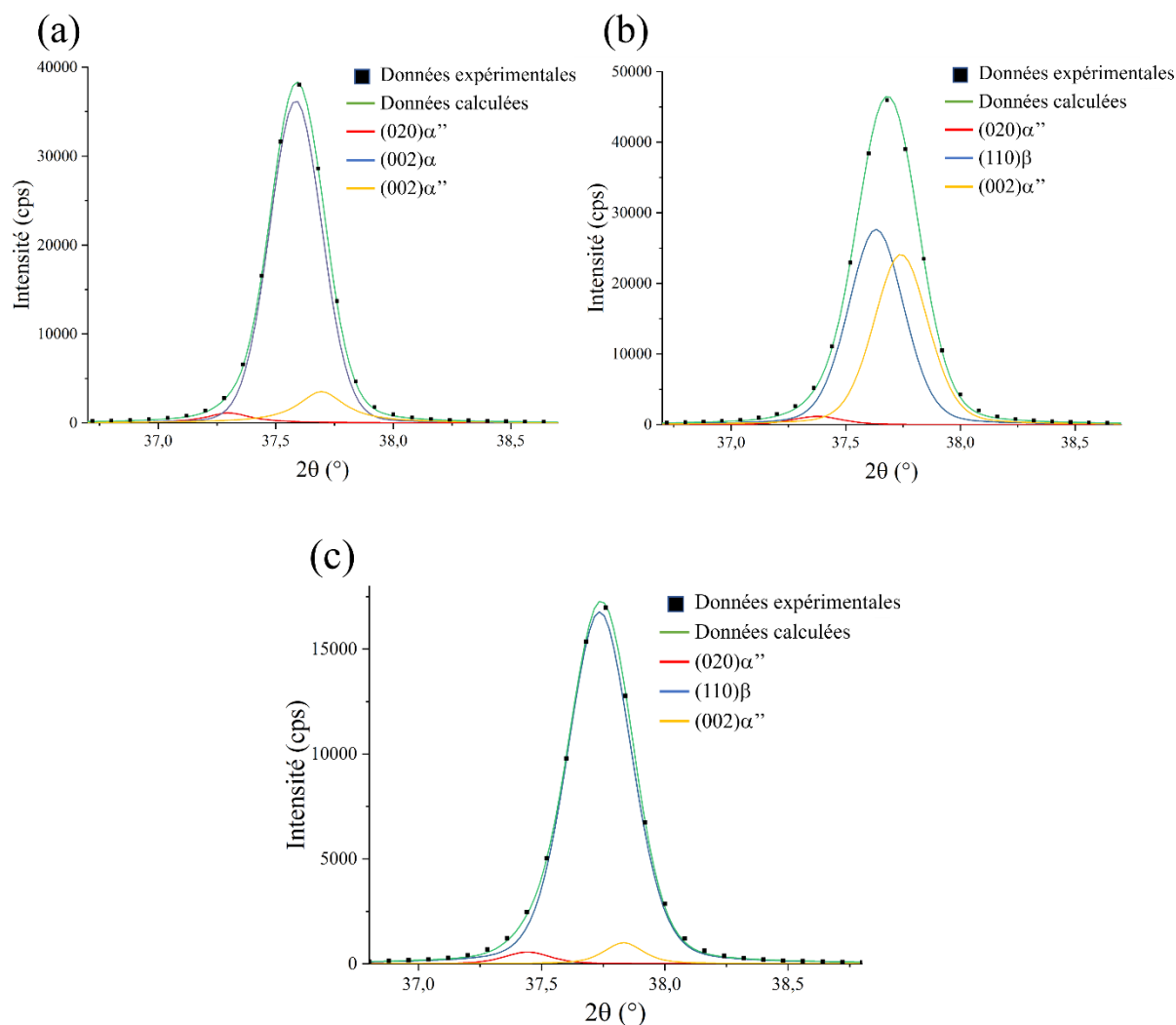


Figure III-12 : Profil d'intensité déconvolué pour la gamme angulaire comprise entre 37° et $38,5^\circ$ pour les compositions (a) Ti-5Nb-22Zr, (b) Ti-12Nb-22Zr et (c) Ti-32Nb-22Zr.

On observe également sur les Figures III-10 et III-11 que la position des pics α et β est relativement stable en fonction de la teneur en Nb, là où les pics de martensite α'' se déplacent beaucoup (par exemple pour le pic $(131)_{\alpha''}$, il y a une variation de presque $1,5^\circ$ en 2θ entre les compositions 9,7 et 15,8 % at. Nb).

La variation des positions des pics de phase martensitique indique un changement important du paramètre de maille avec la teneur en Nb. En utilisant la position de ces pics et à l'aide du logiciel CellRef, on a déterminé les paramètres de maille des différentes phases. Ils sont présentés pour le système Ti-xNb-22Zr sur la Figure III-13 en fonction de la teneur en Nb. Il est important de noter que ces paramètres de maille sont calculés à partir des profils de diffraction obtenus à des angles χ différents. Cependant, la présence de contraintes résiduelles dans les films (discutée dans le Chapitre IV) influe sur la dépendance en χ des position 2θ des pics de diffraction.

On observe que les paramètres de maille des phases α et β sont quasiment indépendant de la teneur en Nb. Les paramètres de maille de la phase α sont $a_\alpha = 0,303$ nm et $c_\alpha = 0,477$ nm et le paramètre de maille de la phase β est $a_\beta = 0,337$ nm. Cela est cohérent avec la position des pics α et β qui reste stable avec la teneur en Nb (Figure III-11). En revanche, les paramètres de maille de la phase α'' montrent de fortes variations en fonction de la teneur en Nb : $a_{\alpha''}$ augmente tandis que $b_{\alpha''}$ diminue. Le paramètre $c_{\alpha''}$, lui, est également stable.

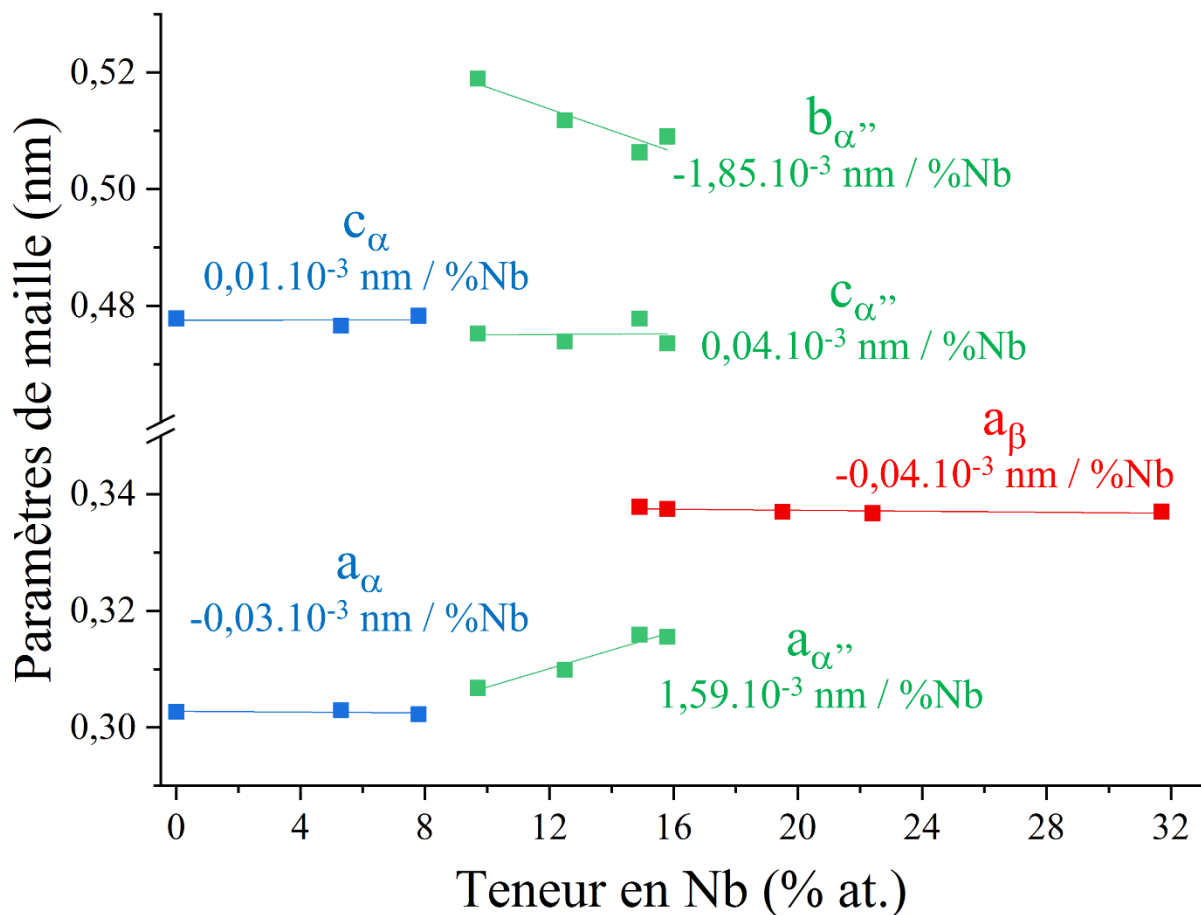


Figure III-13 : Variation des paramètres de maille des phases α , α'' et β en fonction de la teneur en Nb pour le système Ti-xNb-22Zr

La variation des paramètres de maille est principalement due à deux effets : la variation de composition chimique et l'évolution des contraintes internes. Les atomes de Zr et Nb ont un rayon atomique plus grand que le Ti (respectivement 155, 145 et 140 pm) et leur insertion en substitution dans la maille vient agrandir la maille et donc modifier la position des pics de diffraction. Les contraintes internes viennent également modifier la maille : des contraintes de compression dans la maille, entraînent un rapprochement des plans réticulaires et un déplacement des pics de diffraction associés vers les grands angles 2θ tandis que des contraintes de tension dans la maille entraînent un déplacement des pics de diffraction vers les petits angles. L'étude des contraintes résiduelles par la méthode des $\sin^2\Psi$ sera présentée pour la phase β dans

le Chapitre IV de ce manuscrit. Cette méthode permet d'obtenir un paramètre de maille libre de contrainte a_0 , qui est alors uniquement fonction de la composition chimique.

L'évolution des paramètres de maille des phases α , β et α'' mesurés dans nos films Ti-xNb-22Zr pour différentes teneurs en Nb peut être comparée à celle des paramètres de maille mesurés dans des alliages massifs. Kim [Kim 2006-a] et Fu [Fu 2015] ont étudié l'évolution des paramètres de maille des phases α'' et β en fonction de la teneur en Nb, dans les alliages massifs Ti-(15-35)Nb, Ti-18Zr-(9-16)Nb et Ti-18Zr-(6-13)Nb-3Sn (Figure III-14).

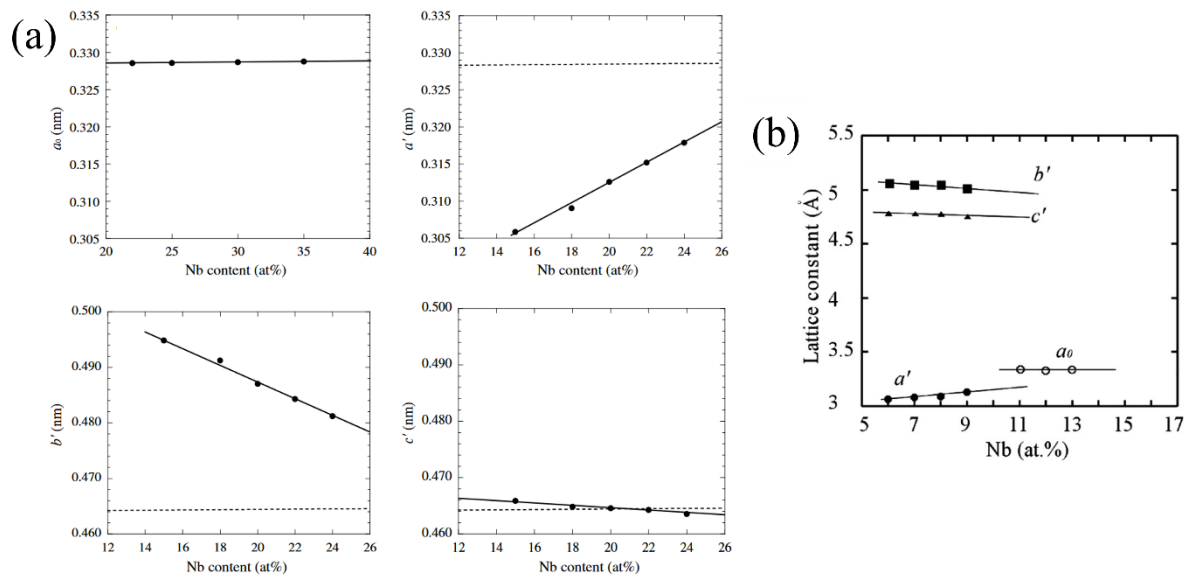


Figure III-14 : Evolution des paramètres de maille des alliages massifs en fonction de la teneur en Nb pour les systèmes (a) Ti-xNb [Kim 2006-a] et (b) Ti-18Zr-xNb-3Sn [Fu 2015]. Le paramètre de maille de la phase β est noté a_0 et les paramètres de maille de la phase α'' sont notés a' , b' et c' .

A partir de l'évolution linéaire de chaque paramètre de maille avec la teneur en Nb, Kim et al. ont estimé la variation des paramètres de maille par % de Nb pour les phases β et α'' . Ces données sont comparées aux variations obtenues pour nos films dans le Tableau III-3. Les mêmes tendances sont observées : le paramètre de maille a_β (noté a_0 en Figure III-14) de la phase β reste stable, tandis que les paramètres de maille de la phase α'' varient. Ils observent une augmentation du paramètre $a_{\alpha''}$ et une diminution de $b_{\alpha''}$, tandis que $c_{\alpha''}$ diminue légèrement. Les résultats dans les films vont dans le même sens. Achache et al. [Achache 2015] ont également réalisé des mesures de paramètres de maille des phases α , β et α'' dans des films à base de Ti-Nb. Ils observent des valeurs similaires pour le paramètre a_β , de l'ordre de 0,327 nm.

Tableau III-3 : Variations des paramètres de maille par % at. de Nb

Système	a_β (nm/%Nb)	$a_{\alpha''}$ (nm/%Nb)	$b_{\alpha''}$ (nm/%Nb)	$c_{\alpha''}$ (nm/%Nb)
Alliage massifs Ti-Nb [Kim 2006-a]	$0,013 \cdot 10^{-3}$	$1,364 \cdot 10^{-3}$	$-1,546 \cdot 10^{-3}$	$-0,238 \cdot 10^{-3}$
Films Ti-xNb-22Zr	$-0,042 \cdot 10^{-3}$	$1,59 \cdot 10^{-3}$	$-1,853 \cdot 10^{-3}$	$0,039 \cdot 10^{-3}$

Il est intéressant de vérifier les relations d'orientation entre la phase cubique β et la phase orthorhombique α'' . On rappelle que la phase α'' ayant un degré de symétrie plus faible que la phase β , 6 variants de martensite peuvent être obtenus à partir de la maille β cubique centré. Ces 6 variants sont présentés sur la Figure III-15-a. Dans le cas de nos films, la texture observée pour la phase β est une texture $(110)_\beta$ dans la direction de croissance. La Figure III-15-b présente les textures qui seraient observées dans la direction de croissance pour les différents variants de martensite α'' à partir des relations d'orientation.

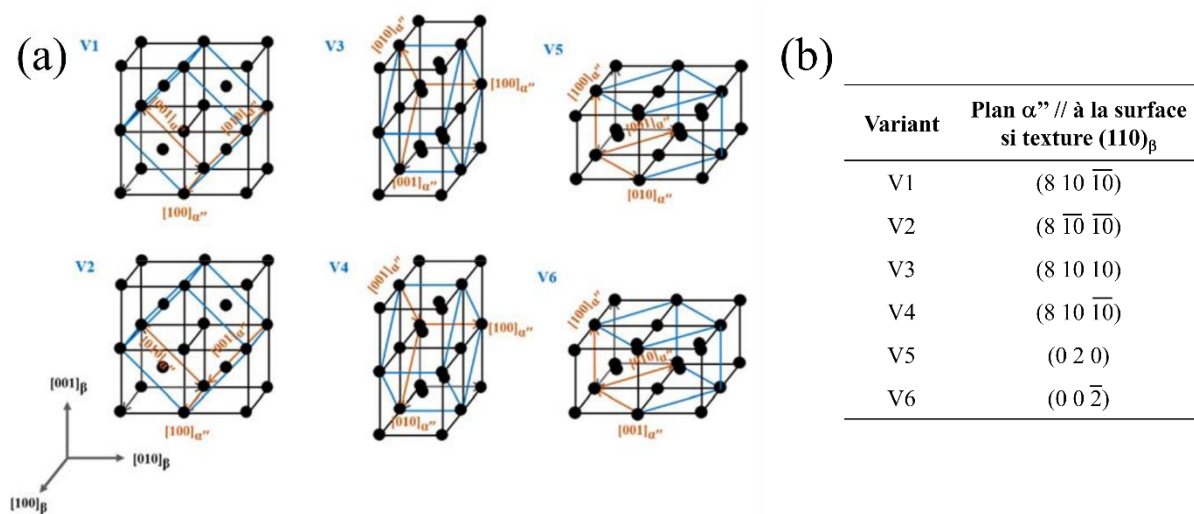


Figure III-15 : (a) Correspondances entre la phase β et les 6 variants de martensite α'' pouvant être formés [Zhou 2021-c] (b) Plan parallèle à la surface de l'échantillon pour les différents variants de martensite dans le cas d'une texture $(110)_\beta$ de la phase β mère.

Les variants V5 et V6 donnent respectivement les textures $(020)_{\alpha''}$ et $(002)_{\alpha''}$ dans le plan du film. Ces textures sont cohérentes avec la déconvolution du profil de diffraction obtenu à $\chi = 0^\circ$ (Figure III-12). Les quatre autres variants donnent des textures dans le plan du film avec des indices élevés de type $\{8\ 10\ 10\}_{\alpha''}$ ne permettant pas d'observer de pics de diffraction sur les balayages à $\chi = 0^\circ$. Les pics de diffraction indexés à la phase martensitique sur les balayages θ - 2θ à $\chi \neq 0^\circ$, $(131)_{\alpha''}$ - $(202)_{\alpha''}$ - $(132)_{\alpha''}$ - $(221)_{\alpha''}$ - $(041)_{\alpha''}$ - $(024)_{\alpha''}$, correspondent au variant V6 et indiquent une texture majoritaire $(002)_{\alpha''}$.

La phase martensitique peut être présentée comme une phase de transition entre la phase α hexagonale (observée aux faibles teneurs en Nb) et la phase β cubique centrée (observée aux plus fortes teneurs en Nb) permettant d'accommoder le passage de l'une à l'autre [Kim 2015]. La transformation martensitique à partir de la phase β mère se produit afin d'accommoder la déformation engendrée soit lors d'une trempe à partir de la phase β haute température, soit sous l'effet d'une contrainte mécanique appliquée à la phase β . Les différents variants n'accommodent cependant pas les mêmes taux de déformation [Inamura 2004]. L'effet des contraintes sur la formation des différents variants de martensite sera discuté plus en détails dans le Chapitre IV de ce manuscrit.

IV. Mesures de résistivité à température ambiante

Les variations de résistivité sont souvent utilisées pour l'observation des changements de microstructures tels que des changements de phase ou de taille de grains. Des mesures de résistivité 4 pointes ont été réalisées sur les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr à température ambiante dans le but de confirmer l'évolution des phases présentes dans les films en fonction de la teneur en Nb. L'évolution de la résistivité dans nos films, en fonction de la teneur en Nb, est présentée en Figure III-16 pour les deux systèmes et un parallèle est fait avec les résultats d'identification des phases obtenus par DRX.

On observe une augmentation de la résistivité avec la teneur en Nb, jusqu'à atteindre une valeur maximale de $\sim 150 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ à 15 % at. Nb pour le système Ti-xNb-2Sn et à 9,7 % at. Nb pour le système Ti-xNb-22Zr. Par la suite, la résistivité diminue avec l'augmentation de la teneur en Nb jusqu'à une valeur minimale de $\sim 90 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ pour les teneurs de Nb les plus élevées (31 et 32 %).

On observe que le pic de résistivité correspond au point où la fraction volumique de phase α'' est la plus importante : il semble que la formation de la phase α'' entraîne une augmentation de la résistivité tandis que la formation de la phase β entraîne une diminution de la résistivité. On observe également que lorsque la phase β est complètement formée, la résistivité continue de diminuer, indiquant qu'au-delà du changement de phase, la composition du film a également un effet.

Les variations de résistivité observées vont dans le sens des changements de phase identifiés par DRX. La résistivité de la phase α'' est plus grande que la résistivité de la phase α , elle-même plus grande que la résistivité de la phase β . Cela est lié à la densité d'atomes entre les différentes structures [Angelier 1997], plus la densité est importante, plus le déplacement des électrons est difficile, augmentant ainsi la résistivité. Ces résultats confirment l'évolution, observée par DRX, des phases présentes dans nos films en fonction de la teneur en Nb.

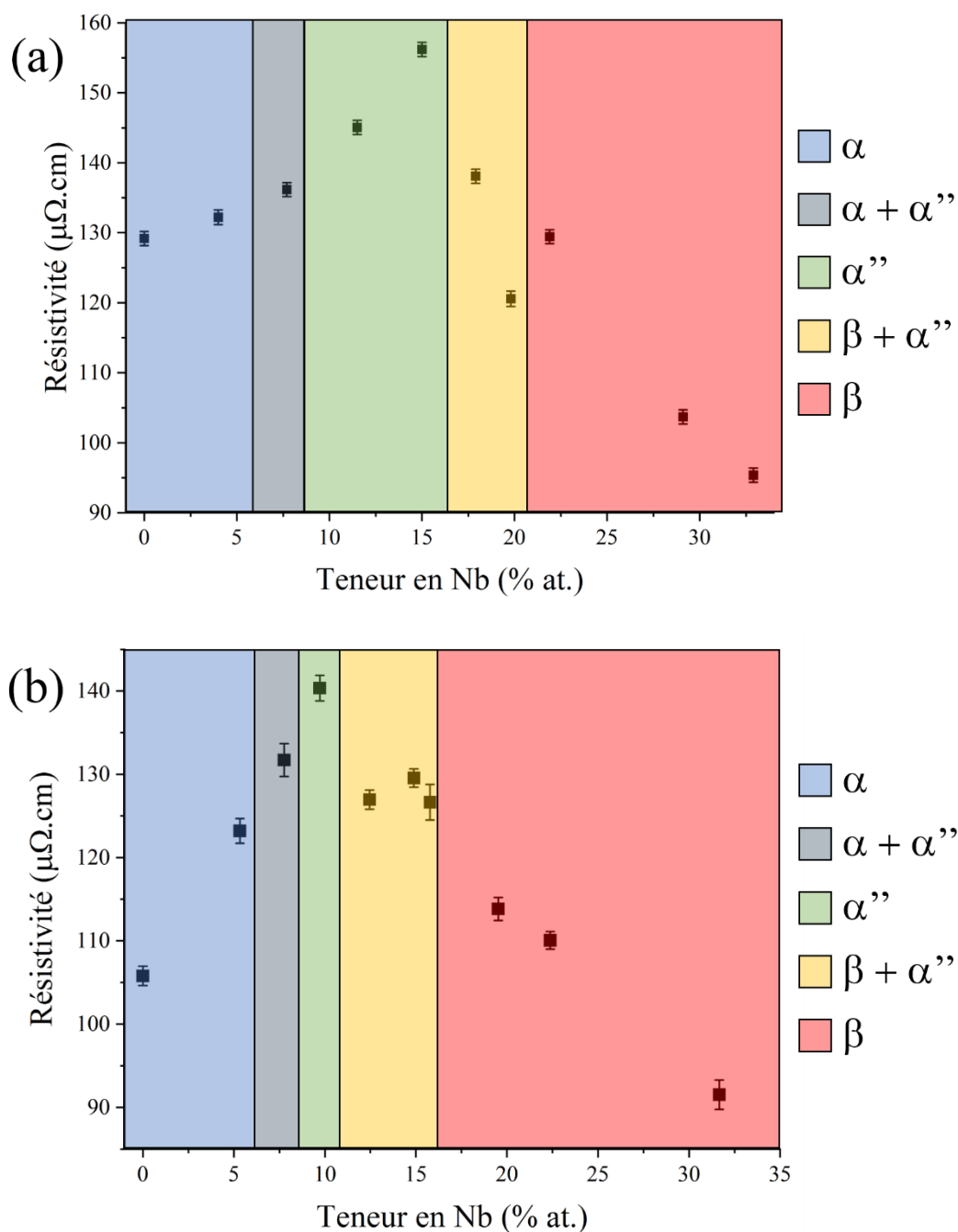


Figure III-16 : Evolution de la résistivité 4 pointes mesurée à température ambiante en fonction de la teneur en Nb pour les systèmes (a) Ti-xNb-2Sn et (b) Ti-xNb-22Zr. Les phases présentes qui ont été identifiées par DRX sont indiquées/reportées en fonction de la teneur en Nb.

V. Influence des éléments d'alliage sur la stabilité des phases dans les films

Les mesures de DRX et de résistivité ont permis d'étudier les phases en présence dans nos films en fonction de leurs compositions. Les résultats obtenus nous permettent de discuter l'effet du Nb sur la stabilité des phases dans les films pour les 3 systèmes. Un bilan des phases en présence en fonction de la teneur en Nb est proposé sur la Figure III-17 pour les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-2Zr.

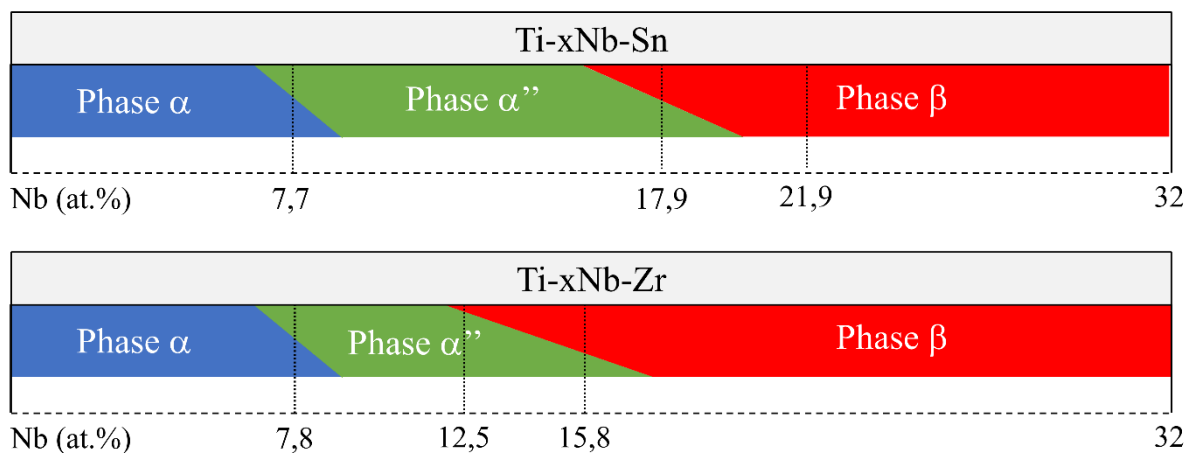


Figure III-17 : Evolution des phases en fonction de la teneur en Nb pour les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-2Zr

La phase stable à température ambiante du titane pur est la phase α . Le Nb est un élément β -gène : il augmente la stabilité de la phase (haute température) β , et s'il est présent en quantité suffisante, il permet sa stabilisation à température ambiante. L'évolution des phases observée dans nos films en fonction de la teneur en Nb est cohérente avec le pouvoir β -gène de cet élément. Lorsqu'il n'y a pas ou peu de Nb dans les films, la phase α est majoritaire. L'alliage est alors α ou pseudo- α (moins de 10 % de phase β , voir la section III.2.2, Chapitre I). Ces alliages ne sont pas ceux qui nous intéressent le plus dans le cadre de ces travaux de thèse, car la phase α ne permet pas d'obtenir d'effet superélastique. Lorsque les films dépassent une certaine teneur en Nb, la phase β devient majoritaire. Cette tendance a été observée dans de nombreux alliages de titane, à la fois dans les alliages massifs et dans les films. Dans les alliages massifs Ti-Nb, la phase β apparaît autour de 17-20 % at. Nb et devient majoritaire pour des teneurs en Nb supérieures à 24 % at. [Gutiérrez Moreno 2017]. Pour les films Ti-Nb, ces transitions sont observées à plus basses teneurs en Nb. Dans les travaux d'Achache et al. les films deviennent entièrement β lorsqu'ils contiennent entre 9 et 17 % at de Nb. [Achache 2015], pour ceux de Photiou et al. c'est entre 15 et 20 % at. de Nb [Photiou 2016] et dans les travaux de Gonzalez et al. avant 15 % at Nb. [Gonzalez 2016]. Dans notre étude, le système Ti-xNb-2Sn, contenant peu de Sn, peut être comparé avec ces valeurs. On observe des résultats similaires, puisque nos films deviennent β pour une teneur en Nb comprise entre 18 et 22 % at.

Avant que les films ne deviennent majoritairement β , on observe la présence de phase martensitique α'' sur une gamme étroite et plus faible de concentration en Nb. Dans les alliages massifs, la phase α'' se forme de deux façons :

- soit lors de la trempe depuis le domaine de la phase β haute température ; la diffusion des atomes n'étant pas suffisante dans ces conditions pour permettre la transformation de la phase β en phase α , la transformation martensitique displacive est celle qui a lieu.
- soit sous l'effet d'une contrainte, lorsque la phase β métastable est mécaniquement instable, la phase α'' se forme pour accommoder la déformation imposée. Cette transformation réversible au relâchement de la contrainte, est à l'origine de l'effet superélastique, dont le mécanisme est décrit dans le Chapitre I.

Dans le cas des films, cette phase α'' a été observée, mais le mécanisme de formation de la martensite n'a pas été déterminé. En effet, l'élaboration d'un film par PVD est assimilable à une trempe du matériau, en passant rapidement d'une phase vapeur à une phase solide lorsqu'ils se condensent à la surface du substrat. Dans le cas d'une martensite formée au cours d'une trempe à partir d'un matériau polycristallin de phase β aléatoirement orientée, plusieurs variants de martensite vont généralement se former pour accommoder au mieux la déformation liée au changement rapide de température. Dans le cas d'une martensite induite sous contrainte, seuls les variants de martensite les plus favorables à l'accommodation de la déformation imposée vont se former. Lors du dépôt d'un film sur un substrat, des contraintes sont générées dans le film, soit en tension soit en compression suivant les conditions de dépôts et/ou la nature du substrat. Dans notre cas, la martensite apparaît fortement texturée dans la direction de croissance selon [002]. Cette texture pourrait donc être la conséquence de la texture initiale de la phase mère β et de la nature des contraintes (tension ou compression).

Frutos et al. [Frutos 2018] ont étudié l'évolution des contraintes dans des films de Ti-22Nb-10Zr en mesurant la courbure du substrat avant et après dépôt pour des films déposés à différentes tensions de polarisation appliquées au substrat. L'augmentation de cette tension induit une augmentation des contraintes internes liées à un bombardement plus intense des atomes arrivant sur le substrat. Ils ont observé que les contraintes internes diminuent avec une forte augmentation de la tension de polarisation : -700 MPa mesurées pour une tension appliquée de -63V, et -100 MPa mesurées à -148V. La fraction volumique de phase martensitique α'' passe de 15 % à 58 % entre les deux états précédents. Cela laisse donc penser que la phase α'' se forme au moins en partie sous l'effet des contraintes internes dues au dépôt, et que son apparition permet de relaxer en partie ces contraintes. Dans le cas d'une martensite formée sous contrainte, le ou les variants permettant d'accommoder au mieux les contraintes sont ceux qui se forment préférentiellement.

Pour le système Ti-Nb-Zr, Frutos et al. observent que le film Ti-22Nb-10Zr est majoritairement β , mais avec un mélange de phase α et α'' [Frutos 2018]. Dans nos films Ti-xNb-22Zr, la phase β est observée à partir de 12,5 % at. Nb et à partir de 16 % at, elle est très majoritaire (les réflexions dues aux plans α'' ne sont plus observées sur les DRX à $\chi \neq 0$). Cela

confirme que le Zr a un effet bétagène dans nos films. Le Zr est pourtant généralement classé comme un élément neutre vis-à-vis de la stabilité des phases. Cet effet a déjà été observé par Abdel-Hady et al. [Abdel-Hady 2007]. Ils ont montré par ailleurs que l'effet bétagène du Zr est dépendant de la teneur d'autres éléments bétagènes contenus dans l'alliage. Il semble en effet que dans nos films, à basse teneur en Nb, l'ajout de Zr ne modifie pas ou peu la stabilité des phases (la phase α disparaît aux mêmes teneurs en Nb dans les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-2Zr). L'ajout de Zr dans la maille a par ailleurs un autre effet : celui-ci s'insère en substitution dans la maille. Son effet peut être observé sur la Figure III-18, où est reporté le profil du pic $(110)_\beta$ pour le film Ti-19,5Nb-Sn et Ti-19,5Nb-22Zr. On observe un déplacement du pic de diffraction vers les petits angles avec l'ajout de Zr. Ceci indique un élargissement de la maille. Cela est dû au rayon atomique des atomes : ceux-ci sont respectivement pour le Ti et le Zr de 140 et 155 pm.

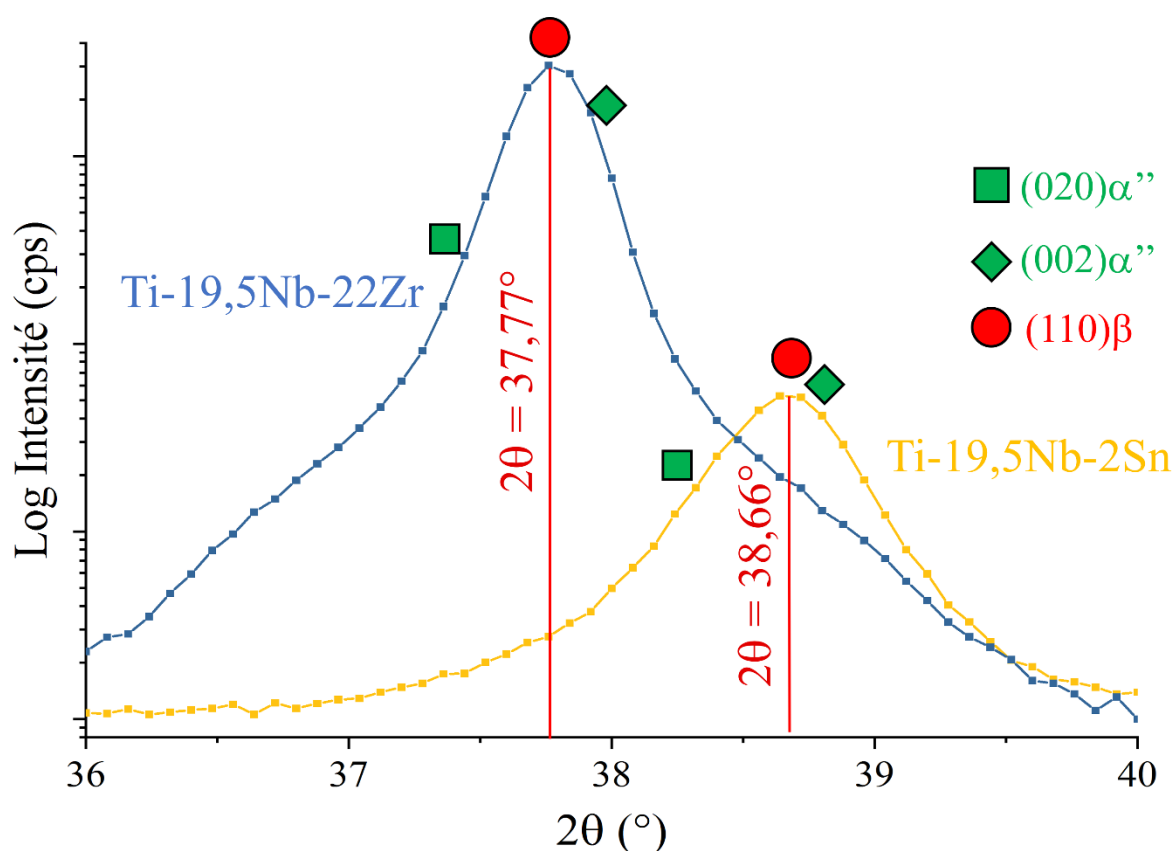


Figure III-18 : Position du pic $(110)_\beta$ pour les échantillons Ti-20Nb-2Sn et Ti-20Nb-22Zr.

La teneur en Sn dans nos films est trop faible pour pouvoir mesurer un quelconque effet sur la stabilité des phases. L'étain est considéré comme un élément neutre par rapport à la stabilité de la phase β . Il permet cependant d'inhiber la formation d'autres phases hors-équilibre, en particulier la phase ω , qui détériore les propriétés superélastiques des alliages [Hao 2006].

VI. Conclusion

Ce chapitre s'est intéressé aux premières études réalisées sur les trois systèmes étudiés : Ti-xNb-2Sn, Ti-xNb-22Zr et Ti-xNb-22Zr-3Sn.

Les films ont été déposés par pulvérisation magnétron à température ambiante sur des substrats de silicium : en faisant varier à la fois la nature des cibles, et les puissances appliquées, on a obtenu des films denses et peu rugueux et présentant des compositions en Nb dans une large gamme (0-33 % at.). Pour les trois systèmes, l'étude a été réalisée sur l'influence du Nb : on fixe la teneur en Zr à 22 % at., et les teneurs en Ti et Sn sont modifiées pour compenser la variation de la teneur en Nb.

L'étude par DRX des réflexions dans le plan du film n'a pas permis de d'identifier les phases en raison de la forte texture des films et la similarité des distances interatomiques des plans d'habitat de ces structures. Les réflexions en dehors du plan du film ont quant à eux permis d'identifier de manière univoque les domaines d'existence des phases en fonction de la teneur en Nb. Ces observations ont permis de confirmer que la phase α est stable à basse teneur en Nb et la phase β est stable à haute teneur en Nb. De plus, pour des compositions en Nb intermédiaires, on peut obtenir un mélange de différentes phases, incluant la phase martensitique α'' . Ces résultats ont été confirmés par l'évolution des mesures de résistivité 4 pointes à température ambiante en fonction de la teneur en Nb.

Cette étude structurale nous permet de proposer les compositions les plus prometteuses pour l'obtention de l'effet superélastique. Idéalement, l'effet le plus marqué est obtenu pour des alliages présentant une structure entièrement β mais qui doit être instable mécaniquement, ce qui reste à vérifier. Par conséquent, pour l'étude des propriétés mécaniques qui seront présentées dans le Chapitre V, on va particulièrement s'intéresser aux compositions se situant à la limite entre une structure composée d'un mélange de phase α'' et β et une structure entièrement β , à savoir dans la gamme 10 à 20 % at Nb pour le système Ti-xNb-22Zr. La stabilité des phases et la formation de la martensite est également fortement lié aux contraintes internes dans le film, induites pendant le dépôt. La microstructure et son lien avec les contraintes seront étudiés plus en détails dans le Chapitre IV.

**Chapitre IV : Etude approfondie du système
Ti-xNb-22Zr : microstructure et contraintes**

I. Introduction

Nous avons étudié dans le Chapitre III l'effet des éléments d'alliage sur l'équilibre des phases dans les films à base de Ti-Nb. Dans ce chapitre on se concentrera plus particulièrement sur le système ternaire Ti-xNb-22Zr, qui a été étudié dans la littérature à la fois sous sa forme massive [Abdel-Hady 2007, Sun 2010, Zhang 2013-b], et également sous forme de films minces [Tallarico 2014, Frutos 2018, Yang 2018, Gonzalez 2021].

L'objectif est d'apporter des informations complémentaires au niveau microstructural et de caractériser l'état de contraintes résiduelles des films. Dans un premier temps, des observations par MET ont été réalisées afin de compléter l'étude présentée dans le Chapitre III sur l'évolution des phases dans les films en fonction de la composition et de préciser le lien entre la microstructure et la formation de la martensite dans les films. L'étude de l'évolution des contraintes pendant et après le dépôt, présentée dans un second temps, apporte également des informations intéressantes pour discuter le mécanisme de la formation de martensite en cours de croissance, et les résultats sont mis en parallèle avec l'évolution des phases observées dans les films en fonction de la teneur en Nb. Les contraintes ont été peu étudiées dans les films à base de Ti-Nb ; Frutos et al. [Frutos 2018] ont toutefois montré qu'une variation de la fraction volumique des phases α''/β dans des films de Ti-13Nb-7Zr induit une variation des contraintes résiduelles mesurées après dépôt. Enfin, la caractérisation de l'état de contrainte initiale des films (avant sollicitation mécanique) est importante pour la suite des travaux qui porteront sur l'étude des propriétés mécaniques de ces films et seront présentés dans le Chapitre V.

II. Observations des films Ti-xNb-22Zr en microscopie électronique en transmission

La MET permet d'obtenir des informations sur la structure et la microstructure des matériaux, avec une résolution spatiale supérieure à la DRX conventionnelle et au MEB, à une échelle plus locale. Elle permet d'observer et d'analyser la microstructure des films minces, pour lesquels la microstructure est souvent très fine et difficilement observable au MEB.

Deux compositions issues du système Ti-xNb-22Zr, préalablement étudiées par DRX, ont été sélectionnées : la composition Ti-12Nb-22Zr, pour laquelle on s'attend à observer un mélange de phases cubique β et orthorhombique α'' et la composition Ti-22Nb-22Zr pour laquelle on s'attend à obtenir un film constitué uniquement de phase cubique β .

Les deux compositions ont été observées en MET à la fois en vue plane et en section transverse. Pour les vues planes, des dépôts de 40 nm d'épaisseur ont été réalisés directement sur des grilles spécifiques pour la MET (grille de cuivre sur laquelle est déposée une membrane de carbone recouverte d'une fine couche de SiO₂). Cette épaisseur assure la transparence au faisceau d'électrons, alors qu'une microstructure commence à se développer au sein des films. Pour l'échantillon martensitique Ti-12Nb-22Zr, un dépôt a également été réalisé sur substrat de

NaCl qui a été dissous dans l'eau après dépôt et pour lequel le film a été récupéré et déposé à son tour sur une grille de cuivre. Les vues en section transverse ont été réalisées sur des échantillons de 400 nm d'épaisseur déposés sur substrat de Si à partir de lames usinées et amincies par faisceaux d'ions focalisés (FIB).

II.1. Identification des structures cristallographiques et de leur orientation

La structure cristallographique a été étudiée en MET en utilisant le mode diffraction en aire sélectionnée, en choisissant un diaphragme de sélection correspondant à une aire de l'échantillon de diamètre 200 nm environ. Pour toutes les analyses présentées ici, le substrat de silicium présent dans les lames minces obtenues en section transverse a été utilisé comme outil de calibration, ce qui permet une précision plus grande que la longueur de caméra affichée par le microscope. Le cliché de diffraction du silicium cristallin est présenté en rouge sur la Figure IV-1. On mesure un paramètre de maille du Si égal à 0,558 nm, pour une valeur théorique de 0,543 nm. Ainsi, par la suite, les mesures sur les clichés de diffraction ont été corrigées d'un facteur $\frac{\text{Mesure réelle}}{\text{Mesure théorique}} = 1,028$. Les paramètres de maille obtenus lors des analyses sur les différents échantillons seront discutés et comparés dans la section IV.2 de ce chapitre avec les paramètres de maille libres de contraintes mesurés par DRX à partir de la méthode des $\sin^2\Psi$.

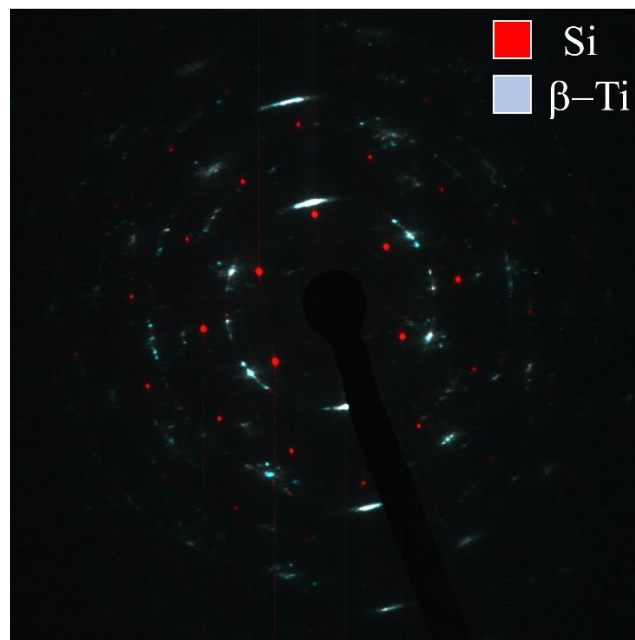


Figure IV-1 : Cliché de diffraction électronique en aire sélectionnée obtenu sur une lame mince en section transverse. La contribution du substrat de silicium monocristallin observé en axe de zone [110] indiquée en rouge a été utilisée pour la calibration des distances interatomiques mesurées ; sur cet exemple, la contribution de la phase β -Ti est indiquée en bleu clair.

II.1.1 Vues planes

Les clichés de diffraction obtenus sur des échantillons d'épaisseur 40 nm observés en vue plane pour les deux compositions étudiées nous permettent de confirmer la présence des phases identifiées dans les films à partir des analyses de DRX.

La Figure IV-2 présente un cliché de diffraction obtenu pour l'échantillon Ti-22Nb-22Zr, et l'indexation correspondante montre que les anneaux de diffraction successifs correspondent tous à la structure cubique β . Les anneaux de diffraction sont d'une intensité assez homogène, indiquant que toutes les orientations sont observées dans le plan du film, à une échelle locale (l'aire sélectionnée ayant un diamètre ~ 200 nm). L'indexation présentée en Figure IV-2 ne permet d'observer que la phase β pour l'échantillon à 22 % at Nb à cette épaisseur de 40 nm. Cette conclusion doit être considérée avec prudence, puisqu'on ne peut pas exclure totalement la présence d'une autre phase très minoritaire, en particulier s'il agissait de grains de très petite taille. On note cependant une différence entre ces résultats de MET et ceux des analyses DRX. En effet, la texture de fibre $\{110\}_\beta$ dans la direction de croissance observée par DRX suppose que seuls les anneaux de diffraction correspondants aux plans existants à un angle $\chi = 90^\circ$ par rapport au plan $(110)_\beta$ devraient être visibles sur le cliché de diffraction électronique obtenu en vue plane. C'est le cas pour les anneaux indexés $(1\bar{1}0)_\beta$, $(002)_\beta$, $(1\bar{1}2)_\beta$, $(2\bar{2}0)_\beta$, $(2\bar{2}2)_\beta$. En revanche, les anneaux issus de la réflexion sur les familles de plans $\{310\}_\beta$ et $\{321\}_\beta$ visibles sur le cliché de diffraction, n'étaient pas attendus puisqu'ils ne sont pas situés à 90° d'un plan $\{110\}_\beta$. De plus, l'intensité des différents anneaux relative à l'intensité de l'anneau $(1\bar{1}0)_\beta$ peut également donner une indication sur la texture. Or, nous constatons que ceci n'est en accord ni avec ce qui est attendu pour une texture de fibre parfaite $\{110\}_\beta$ dans la direction de croissance, ni avec ce qui est attendu pour un échantillon totalement polycristallin (poudre) ; il n'a pas non plus été possible d'établir l'existence d'une éventuelle seconde texture minoritaire (on rappelle qu'une texture minoritaire $\{112\}_\beta$ a été observée sur les figures de pôle). Ces observations nous amènent à la conclusion qu'à cette faible épaisseur (40 nm) l'échantillon est polycristallin, et que l'orientation préférentielle des grains selon l'axe $[110]_\beta$ n'est pas encore dominante. La texture de fibre $\{110\}_\beta$ observée dans les films plus épais par DRX pourrait être liée à la minimisation de l'énergie totale, à la fois de l'énergie de surface et de l'énergie élastique [Achache 2015, Consonni 2012] et on peut penser que celle-ci se développe au cours du dépôt, pour des épaisseurs plus grandes.

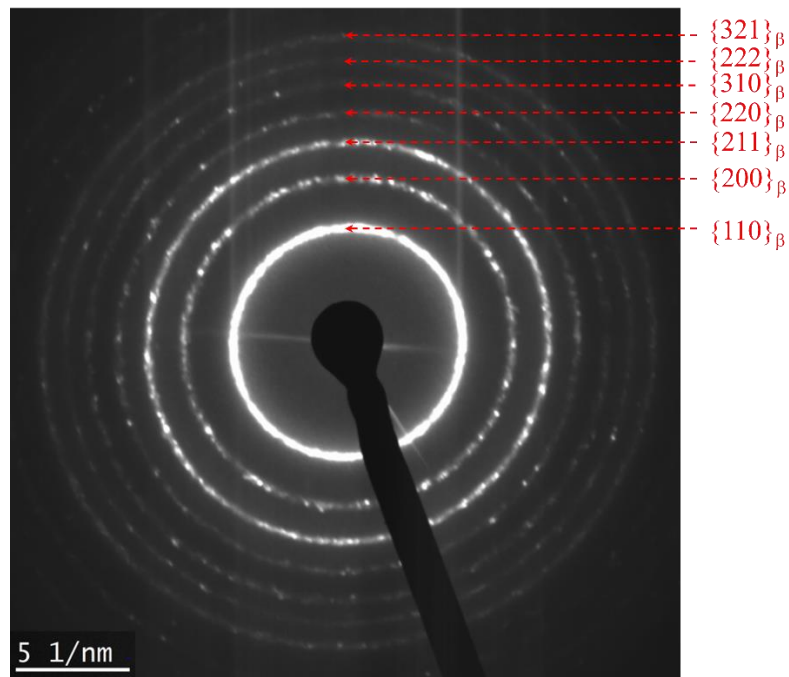


Figure IV-2 : Cliché de diffraction électronique en vue plane pour l'échantillon Ti-22Nb-22Zr et indexation des anneaux de diffraction avec la structure cubique β

Les mesures des distances interplanaires d_{hkl} , issues de chaque anneau observé, sont présentées dans le Tableau IV-1. Elles conduisent à une valeur moyenne du paramètre de maille $a_{\beta} = 0,343$ nm. On peut comparer cette valeur à celle obtenue avec les analyses par DRX qui était de 0,3367 nm pour la même composition chimique, soit un écart de 1,8 %. Compte-tenu de l'incertitude intrinsèquement plus élevée sur la mesure de distances interplanaires en MET ($\Delta d \approx 0,005$ nm) qu'en DRX, on peut considérer que ces résultats sont cohérents avec les mesures réalisées par DRX.

Tableau IV-1 : Mesure des d_{hkl} pour les anneaux de diffraction électronique observés à partir de la vue plane de l'échantillon Ti-22Nb-22Zr

Famille de plan	d_{hkl} mesuré (nm)	a_{β} (nm)	Ecart à la moyenne (%)
{110}	0,244	0,345	0,4
{200}	0,174	0,339	1,1
{211}	0,144	0,344	0,1
{220}	0,125	0,344	0,3
{310}	0,111	0,342	0,3
{222}	0,102	0,344	0,2
{321}	0,095	0,344	0,4
Moyenne	/	0.343	/

La Figure IV-3 montre les résultats obtenus pour l'échantillon Ti-12Nb-22Zr. Les vues planes pour cet échantillon ont été réalisées à partir de dépôts sur deux substrats différents, sur grille MET et sur NaCl.

Par rapport à l'échantillon précédent, on observe des anneaux supplémentaires, qui correspondent aux pics de diffraction de la martensite α'' . Les analyses par diffraction électronique confirment donc que l'échantillon à 12 % at Nb présente un mélange des phases β et α'' . Les clichés sont différents en fonction du substrat utilisé lors du dépôt. Les anneaux sont assez mal définis pour le dépôt direct sur grille MET (Figure IV-3-c). Il est alors difficile de différencier des anneaux proches (comme les anneaux $(002)_{\alpha''}$ et $(1\bar{1}0)_{\beta}$). Les anneaux sont mieux définis sur le cliché de diffraction obtenu à partir de l'échantillon déposé sur substrat de sel (Figure IV-3-a). La Figure IV-3-b donne un profil de l'intensité diffractée extrait du cliché de diffraction présenté en Figure IV-3-a, selon la direction indiquée. On observe que les anneaux sont distinguables sur le profil de coupe, ce qui permet ainsi d'indexer le cliché de diffraction. Pour la phase β , on observe les pics $\{110\}_{\beta}$, $\{002\}_{\beta}$, $\{112\}_{\beta}$ et $\{220\}_{\beta}$. Ces quatre familles incluent des plans perpendiculaires au plan $(110)_{\beta}$. On observe d'autres anneaux plus éloignés, mais ils sont confondus avec le bruit de fond et il n'est pas possible de les indexer convenablement. Par conséquent, on ne peut pas conclure sur une éventuelle texture $\{110\}_{\beta}$ dans la direction de croissance. Pour la phase α'' , on observe les réflexions $(110)_{\alpha''}$, $(020)_{\alpha''}$, $(200)_{\alpha''}$ et $(040)_{\alpha''}$. Ces quatre plans perpendiculaires au plan $(002)_{\alpha''}$, qui est la texture observée dans la direction de croissance en DRX.

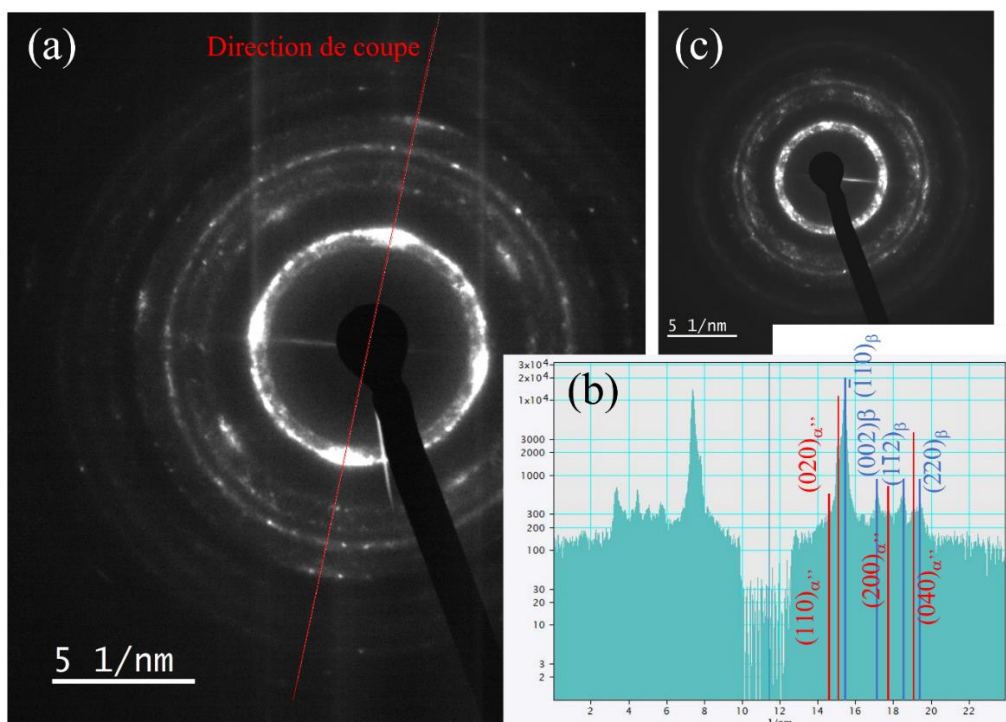


Figure IV-3 : (a) Cliché de diffraction électronique en vue plane pour l'échantillon Ti-12Nb-22Zr déposé sur substrat NaCl (b) profil radial d'intensité selon la direction de coupe représentée en rouge sur la figure (a). L'échelle donnée en abscisse correspond à la position sur la coupe, l'origine (faisceau transmis) est situé à 11 nm^{-1} . (c) Cliché de diffraction en vue plane pour l'échantillon Ti-12Nb-22Zr déposé sur grille MET.

Grâce à ces indexations, il est possible d'obtenir les distances interplanaires des deux phases et d'en déduire leurs paramètres de maille. Dans le cas de la phase cubique, on obtient un paramètre de maille $a_\beta = 0,342$ nm, soit un écart de l'ordre de 0,1 % avec la valeur obtenue sur l'échantillon Ti-22Nb-22Zr. On note donc à nouveau que le paramètre de maille de la phase β varie très peu avec la teneur en Nb. Pour la phase martensitique, on accède à un jeu de paramètres de maille incomplet. En effet, en considérant une texture de fibre $(002)_{\alpha''}$, les seuls d_{hkl} mesurés sont ceux pour lesquels $l = 0$. Par conséquent, on accède uniquement aux paramètres $a_{\alpha''}$ et $b_{\alpha''}$. On obtient alors $a_{\alpha''} = 0,305$ nm et $b_{\alpha''} = 0,507$ nm. Ces résultats sont très proches des valeurs obtenues par DRX ($a_{\alpha''} = 0,3099$ et $b_{\alpha''} = 0,5117$ pour la même composition).

En comparant les deux clichés de diffraction présentés en Figure IV-3, on observe sur le cliché de l'échantillon déposé sur substrat de sel (Figure IV-3-a) des renforcements de l'intensité diffractée selon l'angle azimutal ϕ . Ainsi, pour les anneaux $\{110\}_\beta$ et $\{220\}_\beta$, l'intensité est supérieure selon et à 90° de la direction de coupe, et pour la famille $\{002\}_\beta$ l'intensité est maximale pour une direction à 45° . Ces éléments semblent indiquer qu'on a une relation d'orientation entre le substrat de sel et le film métallique. L'apparition d'une relation d'orientation lors du dépôt d'un film métallique sur un substrat de NaCl a déjà été observée dans la littérature [Matthews 1966, Yamada 1990].

Les vues planes permettent donc de confirmer les phases en présence dans les films pour les deux compositions sélectionnées 12 et 22 % at. Nb. On obtient cependant assez peu d'informations sur la texture des films, d'autant plus que ceux-ci sont relativement minces (40 nm seulement) et ne sont donc pas forcément représentatifs de la texture observée par DRX (Chap. III) à partir des films de 400 nm et 2 μ m d'épaisseur. Les vues en section transverses vont ainsi nous permettre de compléter les observations réalisées jusqu'ici.

II.1.2. Vues en section transverses

Les échantillons MET en vue transverse ont été réalisés à partir de films d'épaisseur 400 nm déposés sur substrat de Si. La Figure IV-4 présente le cliché de diffraction obtenu pour l'échantillon Ti-22Nb-22Zr.

Comme précédemment, nous avons utilisé la diffraction en aire sélectionnée, avec un diaphragme correspondant à un disque de diamètre 200 nm sur le film. Les tâches obtenues se présentent sous la forme d'une portion d'anneau (sur un angle de quelques degrés). Cette largeur angulaire est reliée à la mosaïcité de la couche, cependant nous n'avons pas cherché à la quantifier, puisque la taille du diaphragme choisi a un rôle important ici. Cela est cependant cohérent avec la largeur de pic en scan ω (rocking-curve) obtenue par DRX (Figure III-9, Chapitre III) et qui montre que la texture de fibre $\{110\}_\beta$ n'est pas parfaite, et qu'un signal intense est concentré sur environ $\pm 4^\circ$ en ω , autour du maximum d'intensité. Les tâches de diffraction et les directions dans lesquelles elles sont observées sont rassemblées dans le Tableau IV-2. La direction de croissance est notée en rouge dans la Figure IV-4-a. Dans cette

direction, on observe seulement les tâches correspondant aux familles de plans $\{110\}_\beta$ et $\{220\}_\beta$. On retrouve ainsi la texture de fibre $\{110\}_\beta$ observée par DRX. On note donc que cette texture semble se développer lors de la croissance, entre une épaisseur de 40 et 400 nm. Les tâches des autres plans $\{110\}_\beta$ sont également observées à des angles $\chi = 60^\circ$ et $\chi = 90^\circ$, comme attendu. Toutes les autres tâches de diffraction observées s'indexent également en considérant une texture de fibre $\{110\}_\beta$ du film dans la direction de croissance : les plans $\{002\}_\beta$ sont retrouvés à $\chi = 45^\circ$ et $\chi = 90^\circ$ et les plans $\{112\}_\beta$ aux angles $\chi = 30^\circ$, $\chi = 54,74^\circ$ et $\chi = 90^\circ$. Contrairement aux figures de pôle, on n'observe pas de texture minoritaire $\{112\}_\beta$ selon la direction de croissance. Il est possible que celle-ci soit trop minoritaire et non observée ici.

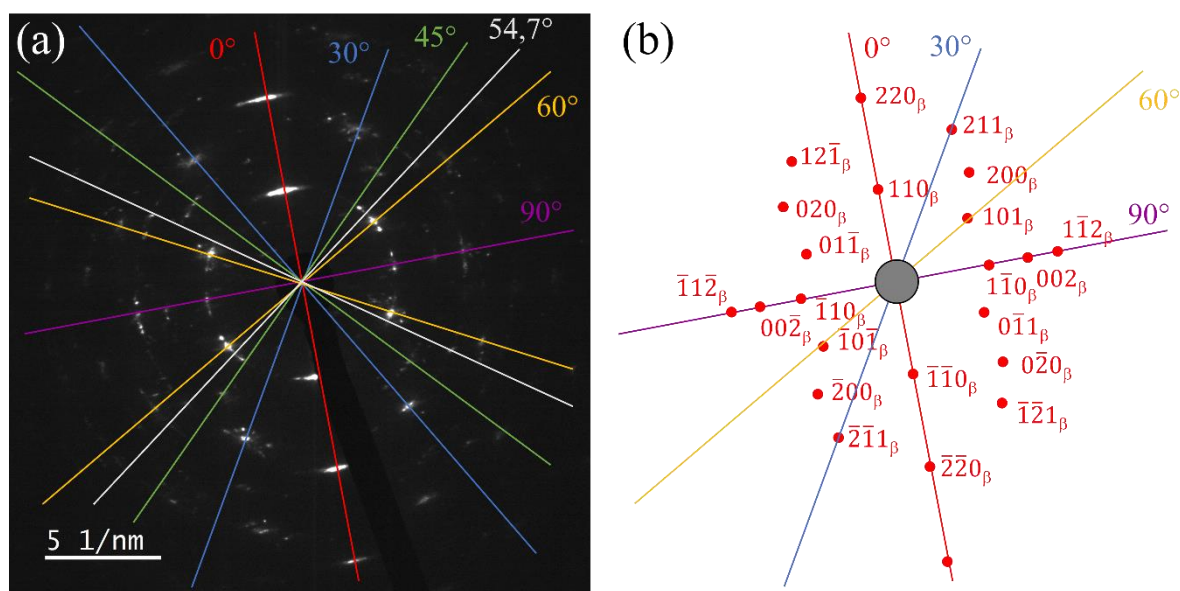


Figure IV-4 : (a) Cliché de diffraction MET de l'échantillon Ti-22Nb-22Zr en vue transverse. Les droites de couleur permettent de visualiser les principales directions selon lesquelles on trouve des tâches intenses de diffraction (b) Indexation théorique des tâches de diffraction les plus intenses. La direction à 0° correspond à la direction de croissance du film.

Tableau IV-2 : Liste des tâches de diffraction observées sur le cliché de diffraction MET en vue transverse de l'échantillon Ti-22Nb-22Zr et les paramètres de maille associés

Famille de plans	Angle χ ($^\circ$)	d_{hkl} moyen (nm)	a_β (nm)
$\{110\}$	0 – 60 – 90	0,237	0,335
$\{200\}$	45 – 90	0,166	0,332
$\{112\}$	30 – 54,74 – 90	0,137	0,336
$\{220\}$	0 – 60 – 90	0,119	0,337

De la même façon que précédemment, on calcule le paramètre de maille à partir des d_{hkl} mesurés. On trouve $a_\beta = 0,336$ nm, ce qui est très proche de la valeur déterminée à partir des analyses par DRX.

Les observations MET obtenues en coupe transverse confirment ainsi que le film Ti-22Nb-22Zr (% at.) est de structure cubique β et présente une croissance préférentielle selon la direction $[110]$, en accord avec l'existence d'une texture de fibre majoritaire $\{110\}_\beta$ mise en évidence par DRX.

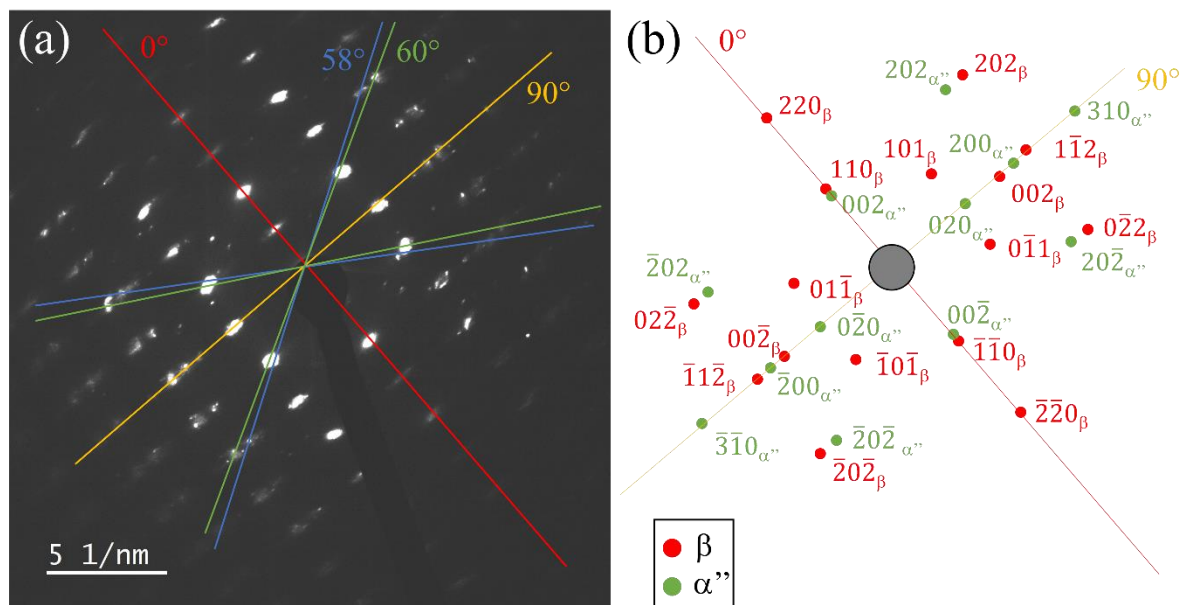


Figure IV-5 : (a) Cliché de diffraction MET de l'échantillon Ti-12Nb-22Zr en vue transverse. Les droites de couleur permettent de visualiser les principales directions selon lesquelles on trouve des tâches intenses de diffraction (b) Indexation théorique des tâches de diffraction les plus intenses. Les tâches de diffraction qui correspondent à la phase cubique β sont indiquées en rouge et celles qui correspondent à la phase martensitique α'' sont indiquées en vert.

Le cliché de diffraction correspondant à la vue transverse de l'échantillon Ti-12Nb-22Zr est présentée sur la Figure IV-5. Comme pour la vue plane, on observe dans cet échantillon des tâches de diffraction correspondant à la phase cubique β et à la phase martensitique α'' . On remarque que les tâches de diffraction dans la direction de croissance sont confondues : les distances interplanaires des plans $(002)_{\alpha''}$ et $(110)_\beta$ sont en effet très proches. C'est pour la même raison que l'on ne pouvait pas séparer les deux contributions sur les diffractogrammes de RX obtenus à $\chi = 0^\circ$. Les tâches observées et leurs angles associés sont rassemblés dans le Tableau IV-3.

Le signal de diffraction électronique de la phase β est similaire à celui observé pour l'échantillon à 22 % at de Nb, qui présente la même texture de fibre $\{110\}_\beta$. Le paramètre de maille mesuré est de $a_\beta = 0,337$ nm.

Pour la phase martensitique, on observe dans la direction de croissance les tâches de diffraction de la famille de plan $\{002\}_{\alpha''}$ uniquement, ce qui confirme les observations réalisées par DRX, avec une texture $\{002\}_{\alpha''}$ dans la direction de croissance. Les autres tâches de diffraction attribuées à la phase α'' , observées à des angles de $\chi = 58^\circ$ et $\chi = 90^\circ$ correspondent également à cette texture. On peut donc confirmer la texture $\{002\}_{\alpha''}$ de la phase martensitique. L'ajustement des distances interplanaires a permis d'obtenir les paramètres de maille $a_{\alpha''} = 0,303$ nm, $b_{\alpha''} = 0,506$ nm et $c_{\alpha''} = 0,502$ nm.

Tableau IV-3 : : Liste des tâches de diffraction observées sur le cliché de diffraction MET en vue transverse de l'échantillon Ti-12Nb-22Zr et les paramètres de maille associés

Tâche observée	Phase associée	Angle χ ($^\circ$)	d_{hkl} (nm)	Paramètre de maille (nm)
{110}		0 – 60	0,240	
{200}	β	90	0,169	$a_\beta = 0,337$
{112}		90	0,136	
{020}		90	0,253	
{002}		0	0,249	$a_{\alpha''} = 0,303$
{200}	α''	90	0,152	$b_{\alpha''} = 0,506$
{202}		58	0,130	$c_{\alpha''} = 0,502$
{310}		90	0,099	

Il serait très tentant de vouloir établir un lien entre les textures observées pour les deux phases et les relations d'orientation cristallographiques entre la phase mère β et la phase martensitique α'' . Rappelons que, du fait de ces relations d'orientation, il existe 6 variants de martensite différents (voir le Tableau I-3, Chapitre I). Mais du fait de la taille du diaphragme employé de 200 nm et de la taille des colonnes estimée inférieure à 20 nm à partir des images MET (voir section suivante), plusieurs colonnes et donc plusieurs grains sont observés simultanément. Par conséquent, plusieurs orientations selon l'angle azimutal ϕ peuvent être observées. Par exemple, les tâches de diffraction $\{002\}_\beta$ dans la direction 45° et $\{101\}_\beta$ à 60° observées sur le cliché de diffraction sont toutes liées à la phase β mais les directions pour lesquelles elles apparaissent montrent que celles-ci proviennent de grains β de différentes orientations. Il n'est donc pas possible de savoir à quelle orientation initiale du grain β correspondent les tâches de diffraction liées à la martensite, il est même possible que les tâches détectées pour la martensite correspondent à une orientation de grain β non détectée ici sur ce cliché de diffraction. Par conséquent, nous n'avons pas réussi à mettre en relation les orientations détectées pour la phase β avec celles détectées pour la phase α'' et à pousser davantage la discussion sur les sélections de variants de martensite dans les films texturés et soumis aux contraintes intrinsèques.

Cela ne remet pas en cause notre conclusion : une martensite de texture préférentielle $\{002\}_\alpha$ dans la direction de croissance est formée sous l'effet des contraintes résiduelles générées dans le film. Il est supposé que le variant se formant préférentiellement est le variant qui permet d'accommoder au maximum la déformation appliquée (et donc la contrainte) [Kim 2006-b, Tahara 2011]. Le lien entre la contrainte et la formation de la martensite sera discuté dans la section IV.3 de ce chapitre.

II.2. Observations de la microstructure des films

Nous présentons dans ce qui suit les microstructures issues des échantillons en vue plane et section transverse discutés précédemment (12 et 22 % at Nb). Les observations ont été réalisées par MET classique et par Microscopie Electronique en Transmission à Balayage (STEM).

II.2.1. Film Ti-22Nb-22Zr

La Figure IV-6 présente des images STEM obtenues en vue plane et vue transverse pour l'échantillon Ti-22Nb-22Zr. On observe une microstructure dense et colonnaire. La vue plane présente une microstructure composée de grains équiaxes et homogènes. On mesure une taille de grains de 13 ± 4 nm. Il est nécessaire de rappeler que cette taille de grain est mesurée pour une épaisseur de film $h_f = 40$ nm. L'image en section transverse montre que la largeur des colonnes n'est pas homogène en fonction de l'épaisseur et que les colonnes s'élargissent au cours du dépôt. Il est donc raisonnable de considérer que la taille de grains à une plus grande épaisseur (et donc particulièrement aux épaisseurs de 400 nm et 2 μ m) sera plus importante. Cet élargissement des colonnes est souvent observé dans les films et correspond à la zone T du diagramme de Thornton pour laquelle les colonnes ont une forme en V. [Thornton 1989, Barna 1998]. Cette morphologie est caractéristique d'une croissance compétitive. Lors de la croissance, si la mobilité des adatoms le permet, certaines orientations préférentielles vont disparaître, aux profits d'orientations plus favorables en termes de vitesse de croissance. Certaines colonnes vont ainsi disparaître tandis que d'autres s'élargissent [Mahieu 2006].

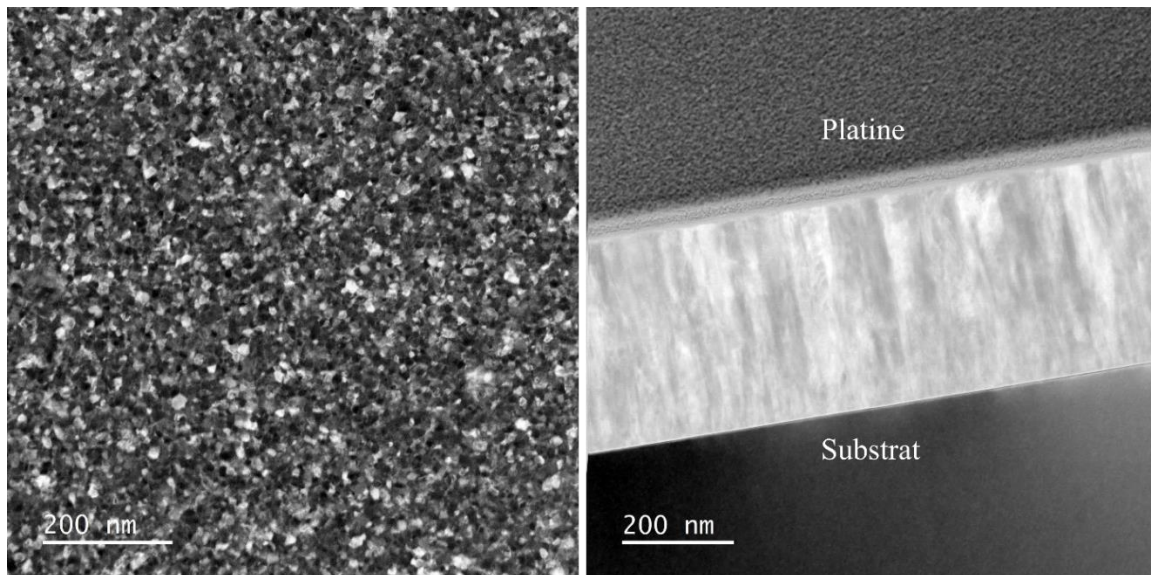


Figure IV-6 : Images obtenues par Microscopie Electronique en Transmission à Balayage (STEM) pour l'échantillon Ti-22Nb-22Zr (a) en vue plane ($h_f = 40$ nm) et (b) en vue transverse ($h_f = 400$ nm)

La Figure IV-7 présente une image HR-TEM (MET haute-résolution) obtenue à partir de la vue plane. Elle permet notamment d'observer des plans $\{110\}_\beta$. On peut mesurer directement la distance interplanaire des plans $\{110\}_\beta$ et on obtient $d_{110\beta} = 0,236$ nm en moyenne, ce qui correspond à un paramètre de maille $a_\beta = 0,333$ nm. Cette valeur est en bon accord avec celle (0,343 nm) issue du dépouillement des clichés de diffraction électronique de ce même échantillon (voir Figure IV-2)

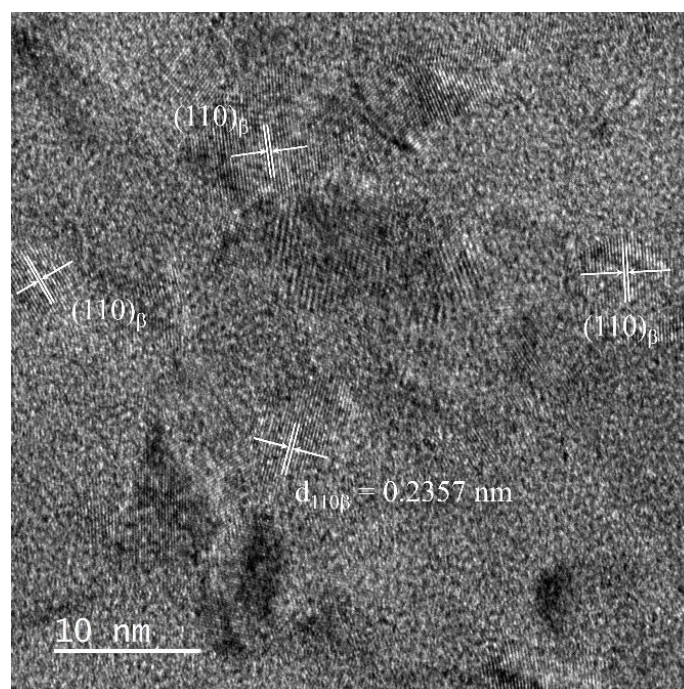


Figure IV-7 : Image HR-TEM de l'échantillon Ti-22Nb-22Zr en vue plane

II.2.2. Film Ti-12Nb-22Zr

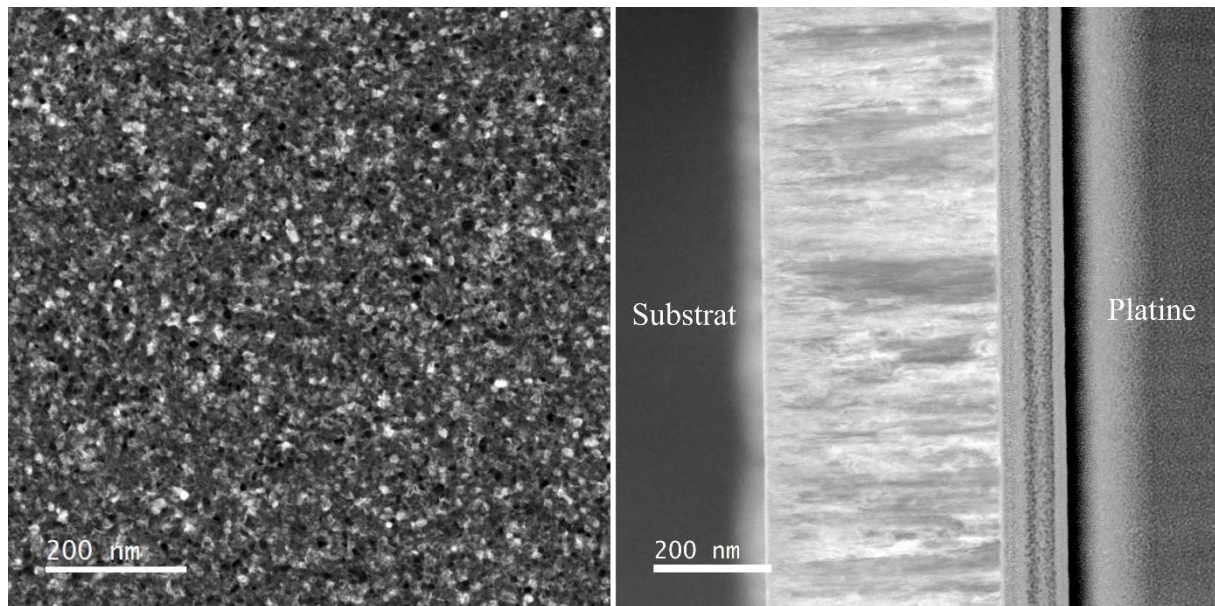


Figure IV-8 : Images obtenues en STEM pour l'échantillon Ti-12Nb-22Zr (a) en vue plane ($h_f = 40$ nm) et (b) en vue transverse ($h_f = 400$ nm)

La Figure IV-8 présente les images obtenues en mode STEM pour l'échantillon Ti-12Nb-22Zr. Le film présente également une structure colonnaire et dense. Les grains sont moins bien définis et ils sont plus petits. Il en découle un contraste peu prononcé dans les clichés STEM et il n'est par conséquent pas possible de déterminer la taille de grain, puisque la statistique se ferait uniquement sur quelques gros grains, non représentatifs de l'ensemble. Dans les matériaux massifs, la phase martensitique se présente sous la forme de fines aiguilles [Bertrand 2016]. Il est possible que cette structure soit également très fine dans le cas des films et rende difficile l'observation des joints de grains.

III. Etude des contraintes par la mesure *in situ* de la courbure du substrat

L'étude des contraintes qui se développent lors de la croissance des films Ti-xNb-22Zr a été réalisée par la mesure *in situ* de la courbure du substrat. En effet, lors du dépôt, les contraintes internes générées dans le film se répercutent d'un point de vue mécanique par une variation de courbure du système film/substrat. La mesure du changement du rayon de courbure (en suivant la variation de l'espacement entre les multifaisceaux laser réfléchis à la surface du film) permet alors de remonter aux contraintes dans le film. La mesure est réalisée *in situ* dans le bâti PUMA, en temps réel au cours du dépôt et permet d'obtenir l'évolution des contraintes dans le film (voir section II.3.1 du Chapitre II).

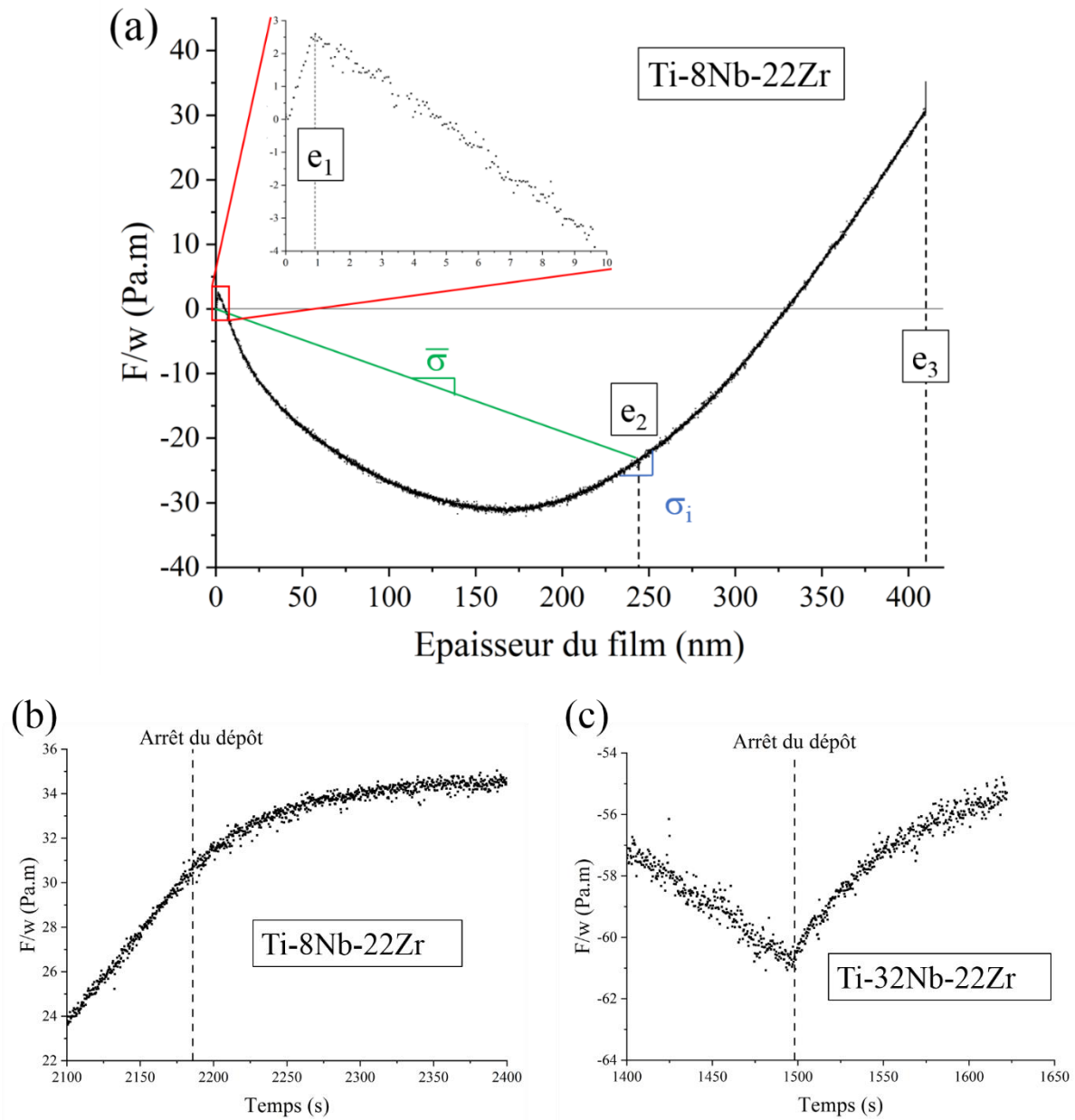


Figure IV-9 : (a) Courbe présentant la mesure de F/w en fonction de l'épaisseur du film au cours du dépôt d'un film Ti-8Nb-22Zr. Les épaisseurs présentant des points remarquables sont notées de e_1 à e_3 , la contrainte moyenne $\bar{\sigma}$ et la contrainte instantanée σ_i sont représentées graphiquement. (b)(c) Courbes présentant la mesure de F/w en fonction du temps, centré sur la fin du dépôt pour les échantillons (b) Ti-8Nb-22Zr et (c) Ti-32Nb-22Zr

La Figure IV-9-a présente un exemple représentatif d'une telle mesure de courbure ici au cours du dépôt d'un film Ti-8Nb-22Zr. La courbe tracée correspond au rapport de la force intrinsèque par unité de longueur (F/w), qui s'exerce dans le plan du film lorsque celui-ci est rigidement attaché à un substrat rigide, en fonction de l'épaisseur du film. Dans les hypothèses permettant d'appliquer l'équation de Stoney, la force par unité de longueur correspond au produit de la contrainte moyenne par l'épaisseur du film :

$$F/w = \bar{\sigma} \cdot h_f \quad (\text{IV-1})$$

On représente graphiquement la contrainte moyenne $\bar{\sigma}$ et la contrainte instantanée σ_i . La contrainte moyenne $\bar{\sigma}$ correspond à la contrainte totale dans le film sur toute l'épaisseur définie. La contrainte instantanée correspond à la dérivée par rapport à l'épaisseur du film de $\bar{\sigma} \cdot h_f$, donc à la contribution à la contrainte incrémentale déposée à la surface du film [Abadias 2009].

Trois épaisseurs intéressantes sont notées e_1 à e_3 sur la Figure IV-9.

Lors des tous premiers stades de croissance, on observe une augmentation abrupte des contraintes en tension. Cela peut correspondre à la variation de contrainte de surface lorsqu'on dépose une couche métallique sur la couche d'oxyde natif du substrat de silicium [Abadias 2014]. Cette évolution en tension pourrait aussi s'expliquer par la coalescence d'ilots [Nix 1999], qui entraînent des contraintes en tension. Des études antérieures [Abadias 2015] ont montré que la position du pic de tension (situé à l'épaisseur e_1) coïncidait avec la formation d'une couche continue. On observe ainsi que pour tous les dépôts, la couche est continue pour une épaisseur inférieure à 2 nm, montrant que la croissance s'effectue selon un mode très bidimensionnel, presque « couche par couche ».

Au niveau de l'épaisseur e_2 , on a représenté graphiquement la contrainte moyenne $\bar{\sigma}$ et la contrainte instantanée σ_i . A cette épaisseur, on observe que la contrainte moyenne est négative, donc en compression, tandis que la contrainte instantanée est positive, donc en tension.

L'épaisseur e_3 correspond à la fin du dépôt. On y observe un saut de la force vers les valeurs positives, c'est-à-dire une augmentation des contraintes en tension. Ce saut de force est représenté en fonction du temps sur la Figure IV-9-b pour la composition Ti-8Nb-22Zr. Il est également représenté sur la Figure IV-9-c pour la composition Ti-31Nb-22Zr où il est plus facilement visible, puisque la contrainte instantanée précédant l'arrêt du dépôt est une contrainte de compression. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation :

- Ces contraintes de tension peuvent correspondre à la diminution de la température lors de l'arrêt du dépôt. En effet, le coefficient de dilatation du film métallique étant plus fort que celui du silicium ($2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le silicium et $8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le titane [Lide 2005]), le film va se contracter plus rapidement lors du refroidissement que le substrat. Cela entraîne une contrainte de tension.
- Dans la littérature, des études expliquent cette augmentation de la contrainte par une modification de la microstructure. Yu et al. [Yu 2014] observent que cette augmentation des contraintes de tension est réversible si le dépôt reprend après un temps court (5 min), tandis qu'elle est en partie irréversible si l'interruption est plus longue (24 h). Ils expliquent l'évolution rapide par une modification de la morphologie de surface, par la diffusion des adatoms en surface. Pour l'évolution lente et irréversible, ils proposent une modification de la microstructure en profondeur, notamment par une augmentation de la taille de grains.

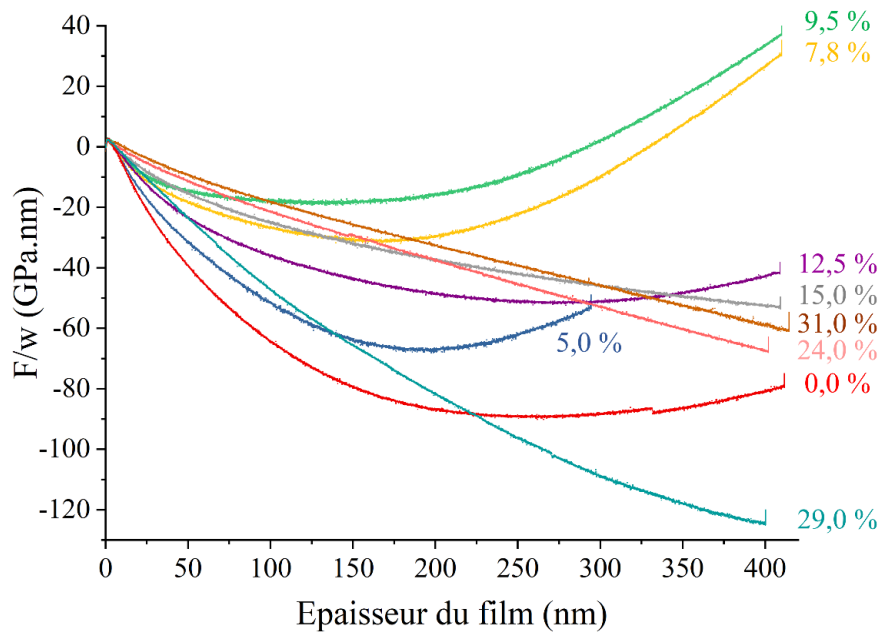


Figure IV-10 : Evolution de la force intrinsèque par unité de longueur F/w en fonction de l'épaisseur du film au cours de la croissance des films du système Ti-xNb-22Zr

La Figure IV-10 présente les résultats des mesures de la courbure du substrat lors de la croissance des films Ti-xNb-22Zr pour différents teneurs en Nb. De manière générale, on observe pour toutes les compositions qu'après avoir atteint la continuité du film sur le substrat pour des épaisseurs inférieures à 2 nm, un régime de contraintes en compression s'installe. C'est au bout de quelques dizaines de nanomètres voire une centaine de nanomètres d'épaisseur que les comportements entre les différentes compositions divergent : les compositions à haute teneur en Nb (% at Nb $\geq 15,0$ %) restent dans un régime de compression relativement stable pendant toute la durée du dépôt, tandis que les compositions intermédiaires (à 7,8 et 9,5 % at Nb) pour lesquelles la phase martensitique a été observée dans les films, basculent vers un régime en forte tension atteint dans les derniers instants du dépôt avec une contrainte moyenne positive mesurée dans ces films à la fin du dépôt. Pour les dépôts à faibles teneurs en Nb (% at Nb $\leq 5,0$ %), l'inversion du signe de la contrainte instantanée a lieu également autour des mêmes épaisseurs déposées, mais dans une moindre mesure, telle que la contrainte moyenne sur toute l'épaisseur du film reste en compression à la fin du dépôt.

Pour aider à l'interprétation des résultats, il est intéressant d'étudier la contrainte moyenne et la contrainte instantanée en fonction de l'épaisseur du film.

Sur la Figure IV-11, présentant la contrainte moyenne mesurée en fonction de l'épaisseur déposée, on observe qu'une amplitude maximale de la contrainte en compression est atteinte pour toutes les compositions à environ 25-30 nm d'épaisseur. Ce maximum de contrainte moyenne en compression (autour de -400 à -500 MPa) est particulièrement marqué pour les compositions avec une teneur en Nb $\leq 12,5$ % at Nb, c'est à dire pour les compositions n'étant pas composés majoritairement de phase β . Pour ces compositions, une fois ce maximum atteint, la contrainte moyenne en compression diminue (en valeur absolue) jusqu'à s'annuler et

passer en tension pour les compositions majoritairement martensitiques (7,8 et 9,5 % at Nb). Pour les films de structure cubique β , on remarque que la contrainte moyenne reste relativement stable après avoir atteint un maximum de compression plus modéré (-200 à -400 MPa). Les compositions majoritairement α (≤ 5 % at Nb) présentent elles-aussi un maximum de contrainte en compression marqué et élevé, puisque mesuré autour de -700 à -850 MPa. Il est intéressant de regarder les contraintes moyennes mesurées en fin de dépôt, à 400 nm d'épaisseur. Celles-ci sont majoritairement en compression, entre -250 et -150 MPa, à l'exception des films contenant la phase martensitique, pour lesquels une contrainte moyenne en tension de l'ordre de 75 MPa est mesurée.

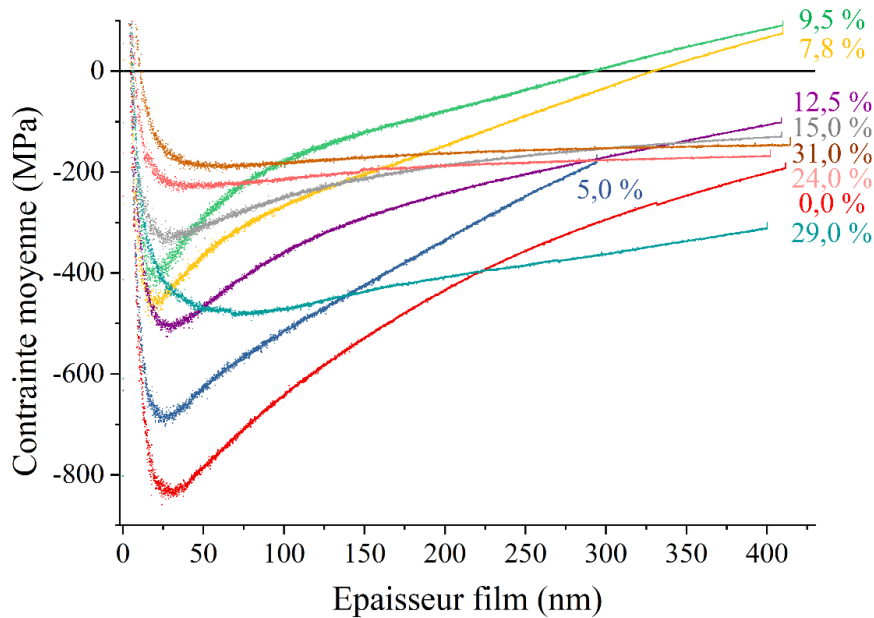


Figure IV-11 : Evolution de la contrainte moyenne en fonction de l'épaisseur déposée pour les films Ti-xNb-22Zr à différentes teneurs de Nb.

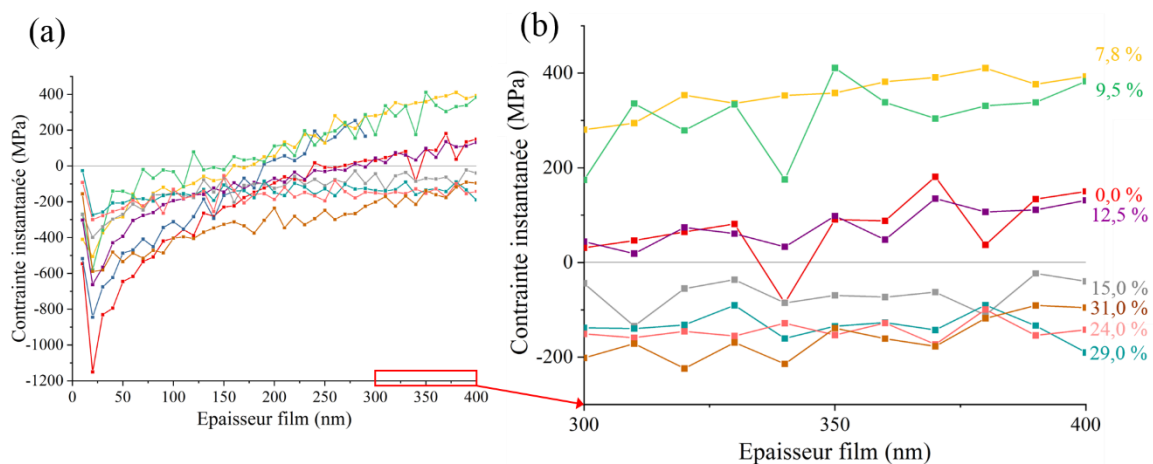


Figure IV-12 : Contrainte instantanée $\sigma_i = \frac{d(F/w)}{dh_f}$ mesurée au cours du dépôt en fonction de l'épaisseur des films Ti-xNb-22Zr pour différentes teneurs en Nb (a) présentée sur toute l'épaisseur du film et (b) variation sur les 100 derniers nm de dépôt. La dérivée a été lissée en prenant l'évolution de σ_i sur chaque intervalle d'épaisseur de 10 nm.

La Figure IV-12 présente l'évolution de la contrainte instantanée, en fonction de l'épaisseur du film. On observe une tendance proche de celle observée pour la contrainte moyenne. Il est intéressant de noter que la contrainte instantanée est relativement stable sur les 100 derniers nanomètres d'épaisseur déposée et que l'on retrouve les 3 comportements différents observés précédemment :

- Une contrainte instantanée légèrement en compression (de -50 à -200 MPa) pour les compositions à haute teneur en Nb ($\geq 15,0$ % at Nb)
- Une contrainte instantanée en légère tension (entre 0 MPa et 150 MPa) pour les compositions à faible teneur en Nb ($\leq 5,0$ % at Nb)
- Une plus forte contrainte en tension (entre 250 MPa et 450 MPa) pour les compositions intermédiaires, à 7,8 et 9,5 % at Nb.

Ces différentes évolutions sont reportées sur la Figure IV-13 en fonction des compositions de phases déterminées à partir des analyses DRX. Des contraintes de tension augmentent avec la formation de martensite pour les films contenant 7,8 et 9,5 % at Nb. Puis, avec la disparition de la martensite et l'apparition de la phase β , on observe une diminution progressive des contraintes de tension et un basculement de celles-ci en compression, pour finir par se stabiliser lorsque le film devient majoritairement β .

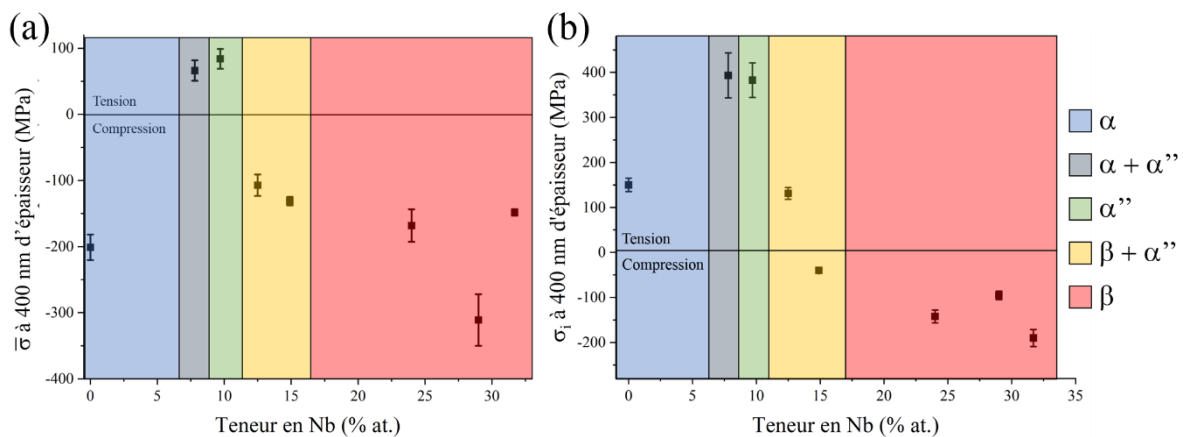


Figure IV-13 : Contraintes mesurées à 400 nm d'épaisseur en fonction de la teneur en Nb pour les films Ti-xNb-22Zr : (a) contrainte moyenne $\bar{\sigma}$ et (b) contrainte instantanée σ_i . Les phases présentes dans les films Ti-xNb-22Zr en fonction de la teneur en Nb sont reportées selon un code couleur, d'après les analyses DRX présentées dans le Chapitre III.

Une forte diminution des contraintes de compression de -700 MPa à -100 MPa avec l'augmentation de la fraction volumique de martensite passant respectivement de 15 % à 58 % a été observée par Frutos et al. [Frutos 2018], dans des films Ti-7Zr-13Nb de 600nm d'épaisseur, lors de mesures ex-situ de la courbure du substrat. En appliquant une tension de polarisation sur le substrat, au cours du dépôt, entre -63 V et -148 V, ils ont observé une augmentation significative de la fraction volumique de martensite dans le film Ti-7Zr-13Nb s'accompagnant d'une relaxation des contraintes résiduelles de compression mesurées après le dépôt. Ces résultats leur ont permis de montrer que les contraintes résiduelles de compression sont accommodées par la transformation martensitique.

Dans notre étude, on observe une diminution des contraintes de compression avec l'apparition de la martensite pour les teneurs en Nb à 7,8 et 9,5 % at Nb, et un basculement de celles-ci en tension (en légère tension pour la contrainte moyenne mesurée en fin de dépôt). On ne peut donc pas expliquer ces résultats seulement par la transformation martensitique induite sous contrainte, la martensite étant supposée se former pour accommoder les contraintes résiduelles de compression. Le basculement vers des contraintes de tension indique que d'autres effets sont à prendre en compte, comme une variation de la microstructure. La présence de colonnes plus étroites (voir Figure IV-8), dans le cas des films martensitiques, pourrait contribuer au développement de forces attractives (en tension) entre ces colonnes (plus forte densité de joints de grains/colonnes). Cet effet sera discuté après la présentation des résultats des $\sin^2\Psi$.

Pour approfondir notre compréhension sur l'origine de ces contraintes, des mesures des déformations élastiques dans les films Ti-xNb-22Zr ont été réalisées par DRX, par la méthode des $\sin^2\Psi$. Cette méthode est intéressante car elle permet de déduire les contraintes résiduelles dans les grains de la phase cristalline sondée. Nous nous sommes limités à l'étude de la phase cubique β pour laquelle la collecte des mesures et l'interprétation des données est plus simple. On obtient ainsi des informations complémentaires, qui permettent de dissocier les contraintes intra-granulaires des contraintes résiduelles totales (qui incluent par exemple des contributions dues aux joints de grains).

IV. Etude des contraintes dans la phase β par la méthode des $\sin^2\Psi$

La méthode consiste à mesurer les déformations élastiques d'une phase cristalline à partir de la mesure des paramètres de maille par DRX pour différentes familles de plans orientés selon différentes directions relativement aux plans de croissance. A partir de l'analyse des déformations du réseau cristallin et en utilisant les constantes élastiques appropriées et la loi de Hooke, il est possible de déduire les contraintes de volume et spécifiques à la phase cristalline sondée. On rappelle pour cette section que l'angle Ψ est équivalent à l'angle χ vu précédemment pour les mesures en DRX.

IV.1. Détermination des constantes élastiques

Pour utiliser la méthode des $\sin^2\Psi$, il est nécessaire de connaître les constantes élastiques du matériau caractérisé. Dans le cas d'un cristal de symétrie cubique, il existe trois constantes de rigidité indépendantes C_{11} , C_{12} et C_{44} . La constante C_{44} a été déterminée expérimentalement dans ce travail par la technique de diffusion Brillouin de la lumière (Brillouin Light Scattering, BLS) [Kojima 2022].

La mesure par BLS a été réalisée par Philippe Djemia, Professeur au Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM) de l'Université Sorbonne Paris Nord sur les films Ti-xNb-22Zr d'épaisseur 400 nm. Cette mesure consiste à étudier la diffusion inélastique d'une onde lumineuse par les ondes acoustiques dans un matériau. La lumière détectée est observée à une fréquence légèrement différente de sa fréquence initiale et c'est ce décalage qui est utilisé pour remonter aux propriétés élastiques du matériau et plus particulièrement à la mesure directe de la vitesse de Rayleigh à partir de laquelle on peut en déduire la constante C_{44} du film. En l'absence de mesures indépendantes (par exemple par acoustique picoseconde), les constantes C_{11} et C_{12} peuvent être estimées en ajustant l'ensemble du spectre Brillouin expérimental et en faisant l'hypothèse d'un matériau élastiquement isotrope. Dans cette hypothèse, les constantes C_{11} , C_{12} et C_{44} évaluées à partir des mesures de diffusion Brillouin sont présentées dans le Tableau IV-4.

Cette hypothèse semble cependant peu justifiée, de nombreux résultats dans la littérature ayant montré que les alliages β -Ti sont loin d'être élastiquement isotropes [Tane 2008, Zhang 2011-b]. De plus, dans le cas d'un cristal de structure cubique centrée présentant une texture [110], l'évolution du paramètre de maille en fonction de $\sin^2\Psi$ présente une dépendance en fonction de l'angle azimutal ϕ . Par conséquent, pour modéliser correctement les données, il est nécessaire de considérer soit un matériau anisotrope, soit un modèle de contraintes non équi-biaxiales tel que $\sigma_{11} \neq \sigma_{22}$. Dans le cas d'une texture de fibre on suppose que les contraintes sont équi-axiales dans le plan, impliquant donc que le matériau soit anisotrope.

Tableau IV-4 : Constantes élastiques mesurées par diffusion Brillouin pour les films Ti-xNb-22Zr

Teneur en Nb (% at.)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
0,0	150	70	40
5,3	110	36	37
9,7	100	34	33
12,5	105	35	35
14,9	90	36	27
15,8	85	35	25
22,4	77	29	24
31,7	87	35	26

Le Tableau IV-5 présente les constantes élastiques C_{11} , C_{12} et C_{44} extraites de la littérature pour le Ti pur et pour différents alliages de Ti à l'état massif. L'anisotropie élastique peut être caractérisée à partir du facteur d'anisotropie de Zener, qui est donné par la relation :

$$A_{Zener} = \frac{2 \times C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (IV-2)$$

Tableau IV-5 : Constantes élastiques extraites de la littérature pour le titane et ses différents alliages et celles mesurées par diffusion Brillouin, dans ce travail de thèse, sur le film Ti-31,7Nb-22Zr.

Composition	Constantes élastiques (GPa)			Anisotropie de Zener	Référence	Méthode d'obtention
	C_{11}	C_{12}	C_{44}			
Ti	97,7	82,7	37,5	5	[Ledbetter 2004]	RUS
Ti-Ni	130	98	34	2,12	[Brill 1991]	RUS
Ti-30Nb	137	109,6	33,2	2,24	[Hermann 2012]	RUS
Ti-2448	57,2	36,1	35,9	3,4	[Zhang 2011-b]	RUS
Ti-18.5Nb-22Zr	109,5	102,6	15,2	4,41	[Salvador 2020]	DFT
Ti-29Nb-Ta-Zr	65,1	40,5	32,4	2,63	[Tane 2008]	RUS + EMAR
Ti-31.7Nb-22Zr	87	35	26	1	Ce travail de thèse	Brillouin

RUS correspond à Resonant Ultrasound Spectroscopy [Maynard 1996]

EMAR correspond à Electromagnetic Acoustic Resonance [Ogi 1999]

DFT correspond à des calculs ab initio par Density Functional Theory

Après avoir essayé différents jeux de constantes élastiques, il a été déterminé que les deux jeux de constantes donnant les meilleurs ajustements des mesures expérimentales sont les données de Zhang et al. sur le Ti-2448 [Zhang 2011-b] et celles de Salvador et al. sur l'alliage Ti-18.5Nb-22Zr [Salvador 2020], correspondant à une forte anisotropie ($A \sim 4$). Les deux jeux de constantes présentent cependant des limites. Concernant l'utilisation des constantes élastiques du Ti-2448, l'alliage est assez proche des compositions chimiques étudiées à l'exception de la teneur en Zr bien plus faible (2,6 % at) que dans notre étude (22 % at). Cela peut jouer de façon assez importante sur les constantes élastiques [Wang 2016]. Concernant le jeu de constantes élastiques déterminé par Salvador et al. sur l'alliage Ti-18.5Nb-22Zr, la composition chimique est très proche, mais les résultats ont été obtenus par des calculs DFT, imposant l'utilisation d'hypothèses simplificatrices dont notamment le fait que les calculs ont été effectués à une température de 0 K et sur des alliages cubiques de structure β indépendamment de la composition chimique. La Figure IV-14 présente les valeurs mesurées de la constante C_{44} , dans ce travail, par diffusion Brillouin en fonction de la teneur en Nb dans le film et les valeurs de C_{44} issues de la littérature. Les mesures directes de la constante C_{44} dans

nos films montrent que C_{44} diminue avec la teneur en Nb et se stabilise lorsque la phase β devient majoritaire. On observe que les valeurs obtenues par DFT, qui ne prennent pas en compte les changements de phase, restent stables avec l'évolution de la teneur en Nb. L'ajustement des données expérimentales par la méthode des $\sin^2\Psi$ a été réalisée en utilisant les deux jeux de données issues de la littérature. Les résultats seront présentés simultanément pour chaque échantillon.

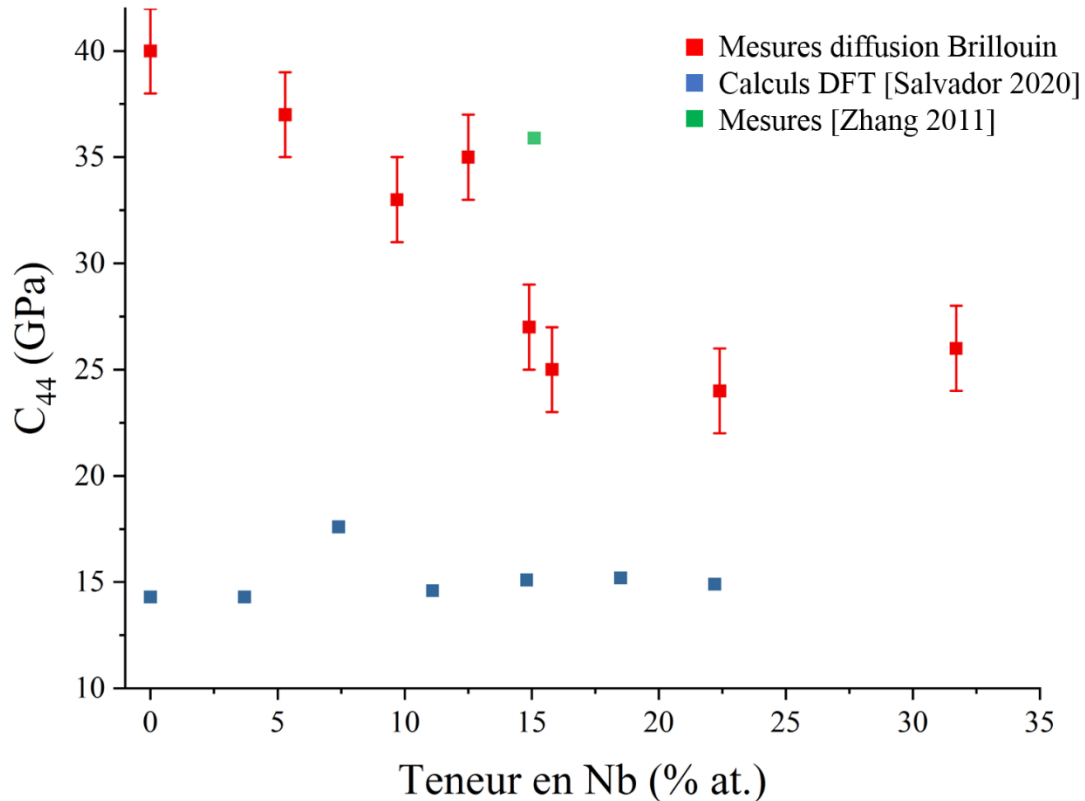


Figure IV-14 : Evolution de la constante élastique C_{44} dans les alliages de titane en fonction de la teneur en Nb : mesurée par diffusion Brillouin dans nos films Ti-xNb-22Zr (en rouge), calculée par DFT selon les travaux de Salvador et al. [Salvador 2020] sur les alliages Ti-xNb-22Zr (en bleu) et mesurée par Zhang et al. [Zhang 2011-b] sur le Ti-2448 (en vert).

IV.2. Résultats

La Figure IV-15 présente les paramètres de maille de la phase β mesurés par DRX dans des directions Ψ et Φ préalablement sélectionnées (Tableau II-6, Chapitre II) afin de sonder une même population de grains pour chaque échantillon testé (section II.1.2, Chapitre II) et les régressions linéaires des données pour chaque direction ϕ sondée. Etant donné que l'étude des contraintes par la méthode des $\sin^2\psi$ se concentre ici sur la phase cubique β , seules les compositions présentant cette phase ont été étudiées. Par conséquent, les mesures ont été réalisées sur 5 compositions : 14,9 – 15,8 – 19,5 – 22,4 – 31,7 % at Nb. Pour les compositions 19,5, 22,4 et 31,7 % at Nb, les données semblent cohérentes : on observe 3 droites, partant d'un même point en $\sin^2\Psi = 0$, avec des pentes différentes selon la direction Φ sondée en raison de l'anisotropie élastique de la phase β . Pour les deux autres compositions à plus basse teneur en

Nb, les données obtenues semblent moins respecter cette attente. On peut penser que cela est lié à la présence de la phase martensitique qui apparait pour ces compositions chimiques. En effet, comme discuté dans le Chapitre III, il y a un risque non négligeable d'observer simultanément les réflexions de la phase β et celles de la phase α'' dans la même zone angulaire (par exemple pour les pics $(110)_\beta$ et $(002)_{\alpha''}$ observés à $\chi = 0^\circ$ et $\phi = 90^\circ$). Par conséquent, on peut s'attendre à ce que les résultats obtenus pour ces deux compositions soient plus difficiles à interpréter.

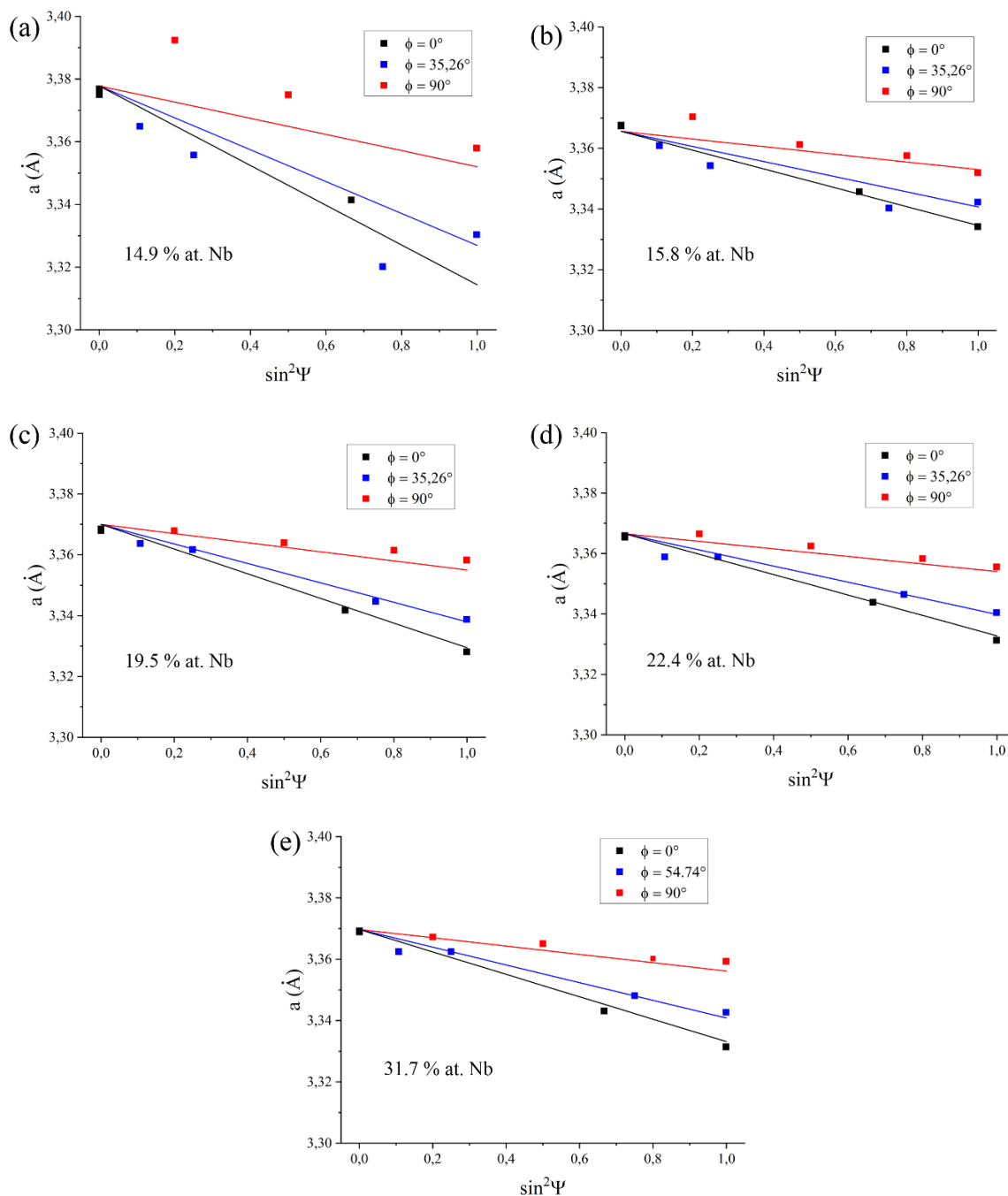


Figure IV-15 : Evolution du paramètre de maille de la phase β mesuré par DRX en fonction du $\sin^2\psi$ pour les différents teneurs en Nb (en % at.) : (a) 14,9 Nb – (b) 15,8 Nb – (c) 19,5 Nb – (d) 22,4 Nb – (e) 31,7 Nb. Les droites tracées sont les données ajustées obtenues par la méthode des $\sin^2\Psi$, pour le jeu de constantes élastiques de Salvador et al. [Salvador 2020]

Dans l'hypothèse d'un matériau anisotrope et d'une contrainte purement biaxiale (dans le plan du film) et équi-biaxiale $\sigma_{11} = \sigma_{22}$, la méthode des $\sin^2\Psi$ consistant à ajuster la loi de Hooke (Equation II-6, Chapitre II) aux données expérimentales nous permet de déterminer les paramètres inconnus que sont la contrainte σ_{11} et le paramètre de maille libre de contrainte a_0 . La Figure IV-16 présente l'évolution du paramètre a_0 en fonction de la composition chimique. Elle est comparée à l'évolution de paramètre de maille a_β obtenu par DRX dans le Chapitre III et par MET dans la section II de ce chapitre.

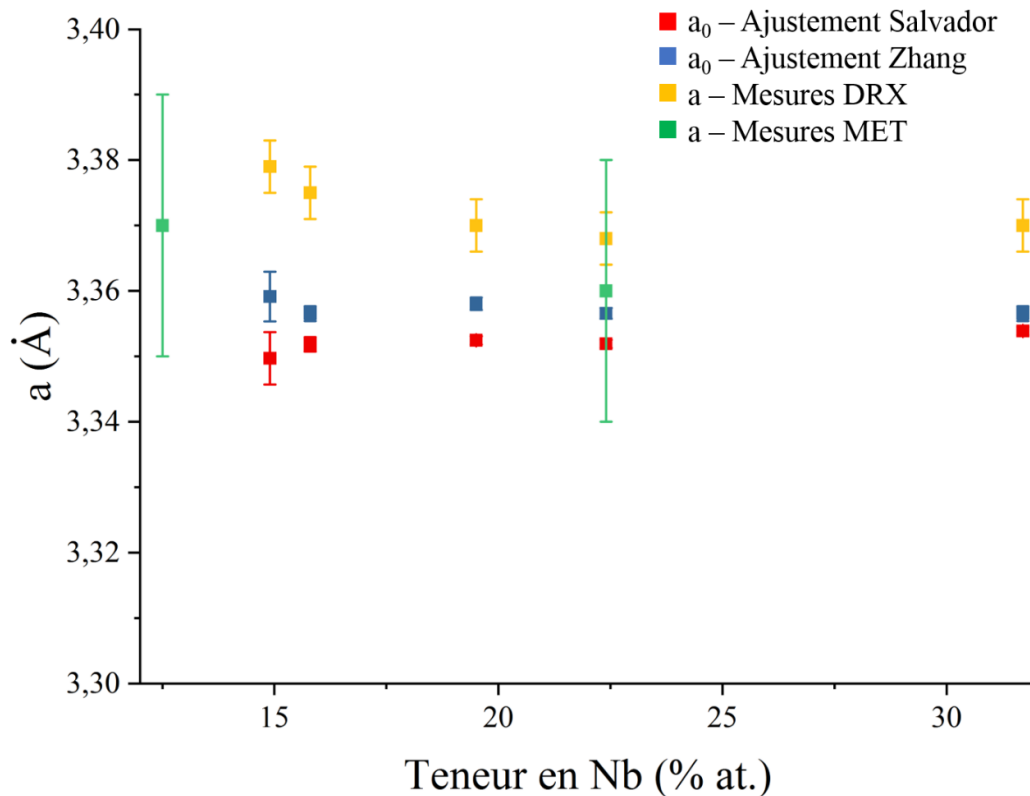


Figure IV-16 : Evolution du paramètre de maille libre de contrainte a_0 en fonction de la teneur en Nb. On compare cette évolution aux différents paramètres de maille mesurés par DRX et MET (Chapitres III et IV).

On observe que le paramètre de maille a_0 varie peu avec la teneur en Nb : pour les deux jeux de données utilisés, l'écart entre les deux extrema est inférieur à $0,005 \text{ \AA}$. On rappelle que a_0 correspond au paramètre de maille affecté uniquement par la composition chimique. Il semble donc que l'effet chimique du Nb sur la variation du paramètre de maille soit quasiment négligeable, comme cela a été observé également dans la littérature [Achache 2015, Kim 2006-a]. Les atomes de Nb s'insèrent dans la maille en substitution des atomes de Ti. Les rayons atomiques du Ti et du Nb sont proches ($R_{\text{Nb}} = 145 \text{ pm}$ et $R_{\text{Ti}} = 140 \text{ pm}$ [Slater 1964]) et cela explique la faible distorsion attendue dans la maille malgré l'introduction d'une quantité importante de Nb. Par conséquent, les effets purement chimiques sur les contraintes mesurées dans nos films Ti-xNb-22Zr sont très limités et d'autres phénomènes, comme l'évolution de la

microstructure, doivent être invoqués pour expliquer l'évolution des contraintes observée avec la teneur en Nb dans nos films.

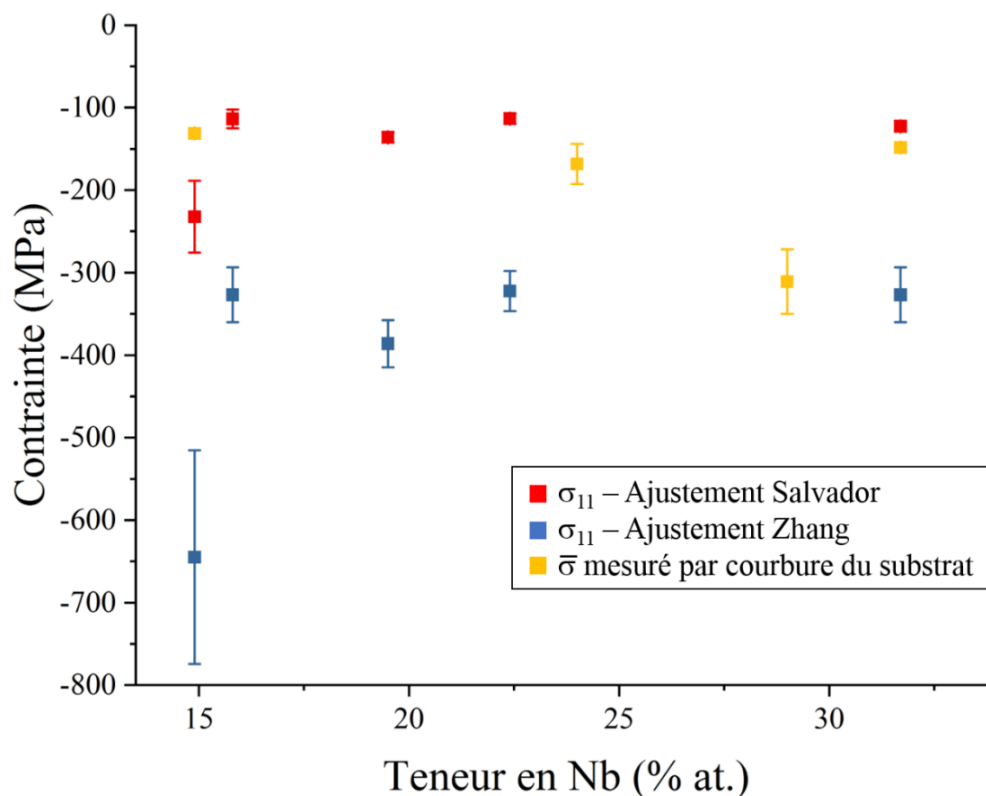


Figure IV-17 : Evolution de la contrainte en fonction de la teneur en Nb. En rouge et bleu, les contraintes σ_{11} mesurées à l'aide des deux jeux de constantes élastiques par la méthode des $\sin^2\Psi$. Pour comparaison, en jaune, la contrainte moyenne $\bar{\sigma}$ mesurée par courbure du substrat.

La Figure IV-17 présente l'évolution des contraintes σ_{11} en fonction de la teneur en Nb pour les ajustements réalisés par la méthode des $\sin^2\Psi$. On obtient des contraintes équiaxiales négatives (donc en compression) pour toutes les compositions étudiées. On observe que celles-ci sont relativement stables pour les deux jeux de constantes utilisées : autour de -100 MPa avec le jeu issu des travaux de Salvador et al. et de -350 MPa avec celui issu des travaux de Zhang et al. Les contraintes de compression semblent augmenter plus fortement seulement pour la composition à 14,9 % at Nb. Comme on l'a dit précédemment, il est nécessaire de prendre du recul sur les résultats pour cette composition, car le film contient également de la martensite, ce qui rend la détermination de la position des pics de diffraction de la phase cubique plus incertaine.

IV.3. Discussion

La comparaison des contraintes mesurées à partir de la méthode des $\sin^2\Psi$ à celles mesurées à partir de la courbure donnent des informations intéressantes car elles permettent de dissocier les différentes contributions à la contrainte totale [Koutsokeras 2012]. On peut noter la contrainte dans les films comme :

$$\sigma_{tot} = \sigma_{intra} + \sigma_{inter} + \sigma_{th} \quad (IV-3)$$

avec σ_{tot} la contrainte totale, σ_{intra} la contrainte intra-granulaire, σ_{inter} la contrainte inter-granulaire (dans les joints de grains) et σ_{th} la contrainte thermique. Par le suivi de la courbure du substrat, on mesure la contrainte totale σ_{tot} dans le film et par la méthode des $\sin^2\Psi$, on mesure la contrainte intra-granulaire σ_{intra} . La contrainte thermique σ_{th} , présentée dans la section III de ce chapitre, est dans notre cas une contrainte de tension, de l'ordre de quelques dizaines de MPa au maximum (il n'y a pas de chauffage intentionnel du substrat).

Dans les films de structure β , pour les deux méthodes de mesures, on mesure une contrainte de compression, à des ordres de grandeurs similaires (comprise entre -100 et -350 MPa par la méthode des $\sin^2\Psi$ et comprise entre -130 et -310 MPa par la courbure). Il en ressort donc que sur ces compositions, l'état de contrainte totale du film est principalement lié à sa composante intra-granulaire, la contrainte inter-granulaire étant très faible. Dans le cas du film Ti-32Nb-22Zr par exemple, on pourrait en déduire une contrainte inter-granulaire de compression de -26 MPa en utilisant la valeur obtenue avec le jeu de constantes élastiques de Salvador. En prenant en compte les incertitudes sur ces mesures, et particulièrement les incertitudes liées aux hypothèses réalisées pour l'étude par $\sin^2\Psi$, il n'est pas possible de conclure sur une contribution en tension ou en compression des contraintes liées aux joints de grains.

Dans les films martensitiques, on a observé par la courbure une contrainte moyenne en tension (66 et 84 MPa respectivement pour les compositions 7,8 et 9,7 % at. Nb, voir Figure IV-11). Ces valeurs peuvent s'expliquer dans un premier temps par la relaxation des contraintes due à la transformation martensitique. Comme Frutos et al. l'ont observé [Frutos 2018], la transformation martensitique permet d'accommoder la déformation et entraîne une forte diminution des contraintes de compression. Si cela peut expliquer la diminution des contraintes de compression, cela ne suffit pas à expliquer la contrainte en tension observée. Par conséquent, les légères contraintes de tension observées par la mesure in situ de la courbure seraient dues à une contribution des contraintes inter-granulaires en tension.

L'influence de la microstructure sur la contrainte étant multifactorielle [Chason 2016], il est difficile de conclure sur la raison de l'évolution de la contrainte vers une contrainte de tension dans nos films. On peut penser que l'un des effets impliqués est l'augmentation de la taille des colonnes avec l'épaisseur du film. En effet, la disparition des joints de grains, qui sont

des zones de faible densité atomique, entraîne la génération de contraintes de tension car le grain essaie d'accommoder un volume plus important [Yu 2014]. Yu et al. proposent que le passage d'une contrainte de compression vers une contrainte de tension au cours de la croissance soit lié à la compétition entre une contrainte de tension générée par l'élargissement des colonnes et une contrainte de compression générée par la migration des atomes vers les joints de grains. En effet, la migration des adatoms vers les joints de grains augmente la densité de ces derniers et entraîne une contrainte de compression [Chason 2002]. Mais avec l'augmentation de la taille de grains, la diffusion des adatoms vers les joints de grains est de plus en plus restreinte et à un certain point d'équilibre, les contraintes de tension prennent le dessus sur les contraintes de compression. Il est possible que le même effet soit présent dans nos films, les analyses MET ayant montré une augmentation de la largeur des colonnes avec l'épaisseur des films (section II).

L'étude des contraintes est à mettre en parallèle avec le mécanisme de formation de la martensite et la sélection des variants. L'étude des contraintes a montré que les grains de phase β subissent une contrainte de compression. On suppose donc que la martensite se forme sous l'effet d'une contrainte de compression.

Les distorsions de réseau induites lors de la transformation de phase $\beta \rightarrow \alpha''$ peuvent être exprimées en utilisant la relation d'orientation et les paramètres de maille des deux phases. La matrice de distorsion peut ainsi être exprimée dans le système de coordonnées du réseau β , pour chaque variant V_i [Kim 2006-b, Tahara 2011]. Les matrices de distorsion de chaque variant sont présentées dans le Tableau IV-6.

Pour un vecteur X , défini dans le système de coordonnées de la phase mère β , transformé en vecteur X' selon la relation : $X'^{(V_i)} = T^{(V_i)}X$ par la transformation martensitique, la déformation $\varepsilon_{\beta \rightarrow \alpha''}^{(V_i)}$, associée à cette transformation pour le variant V_i s'exprime par :

$$\varepsilon_{\beta \rightarrow \alpha''}^{(V_i)} = \frac{|X'^{(V_i)}| - |X|}{|X|} \quad (\text{IV-4})$$

Cette relation permet alors de calculer la déformation pour différentes directions, définies par l'angle θ . Ce dernier définit l'angle entre la direction $[001]_{\beta}$ et la direction étudiée (Figure IV-18-a). A titre d'exemple, la Figure IV-18-b présente les déformations calculées par Ying Zhou lors de sa thèse pour un film en alliage Ti-20Zr-3Mo-3Sn avec le jeu de données suivant sur les paramètres de maille de la martensite : $a_{\alpha''} = 3,219 \text{ \AA}$; $b_{\alpha''} = 5,008 \text{ \AA}$; $c_{\alpha''} = 4,874 \text{ \AA}$ [Zhou 2021-c].

Tableau IV-6 : Matrices de distorsion $T^{(Vi)}$ exprimées dans le système de coordonnées du réseau β pour les six variants de martensite α'' .

$$T^{(V1)} = \begin{pmatrix} \frac{a_{\alpha''}}{a_{\beta}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & \frac{b_{\alpha''} - c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} \\ 0 & \frac{b_{\alpha''} - c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} \end{pmatrix} \quad T^{(V2)} = \begin{pmatrix} \frac{a_{\alpha''}}{a_{\beta}} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & \frac{-b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} \\ 0 & \frac{-b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} \end{pmatrix}$$

$$T^{(V3)} = \begin{pmatrix} \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & 0 & \frac{b_{\alpha''} - c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} \\ 0 & \frac{a_{\alpha''}}{a_{\beta}} & 0 \\ \frac{b_{\alpha''} - c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & 0 & \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} \end{pmatrix} \quad T^{(V4)} = \begin{pmatrix} \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & 0 & \frac{-b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} \\ 0 & \frac{a_{\alpha''}}{a_{\beta}} & 0 \\ \frac{-b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & 0 & \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} \end{pmatrix}$$

$$T^{(V5)} = \begin{pmatrix} \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & \frac{b_{\alpha''} - c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & 0 \\ \frac{b_{\alpha''} - c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a_{\alpha''}}{a_{\beta}} \end{pmatrix} \quad T^{(V6)} = \begin{pmatrix} \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & \frac{-b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & 0 \\ \frac{-b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & \frac{b_{\alpha''} + c_{\alpha''}}{2\sqrt{2}a_{\beta}} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{a_{\alpha''}}{a_{\beta}} \end{pmatrix}$$

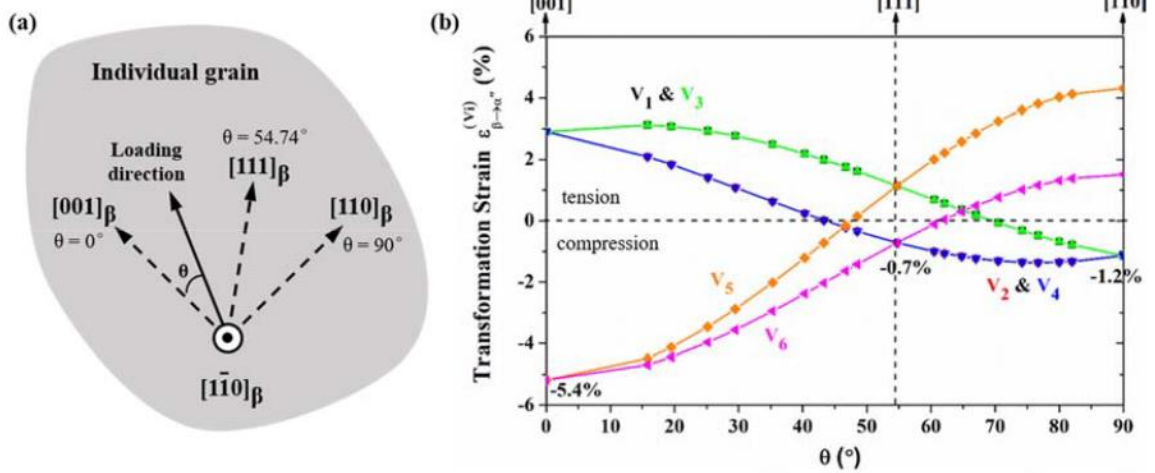


Figure IV-18 : (a) Illustration schématique du système de coordonnées utilisé pour les calculs de la déformation. (b) Déformations $\varepsilon_{\beta \rightarrow \alpha''}^{(Vi)}$ calculées par Ying Zhou [Zhou 2021-c] pour chaque variant en fonction de la direction de sollicitation mécanique.

On observe sur la Figure IV-18-b que, par exemple, dans le cas d'une sollicitation mécanique uniaxiale dans la direction $[110]_{\beta}$, le variant favorisé pour une déformation en tension sera la variant V5 pouvant accommoder jusqu'à 4,2 % de déformation en tension dans cette direction, tandis que dans le cas d'une déformation en compression, les 4 variants V1, V2, V3 et V4 permettent d'accueillir un même niveau de déformation (1,2 %).

Ce modèle présente cependant des limites. En effet, il permet de calculer la déformation théorique dans une direction précise pour chaque variant. Ainsi, il est adapté pour déterminer quel variant est le plus susceptible de se former (d'un point de vue thermodynamique) quand la phase mère β est sollicitée par une contrainte uniaxiale. Or, dans notre cas, la martensite se forme lors de la croissance, et la sollicitation mécanique est une contrainte équibiaxiale dans le plan du film, imposée par le substrat. Pour vérifier quel variant est le plus à même de se former lors du dépôt, sous une contrainte de compression équibiaxiale, il serait nécessaire de réaliser un modèle prenant en compte une telle contrainte. Très peu de travaux portent sur ce sujet. On peut citer deux études récentes qui s'intéressent à la sélection des variants de martensite lorsque la phase mère β est sollicitée dans des conditions de chargement complexes (non-uniaxiales) et s'appuient sur des simulations par éléments finis pour interpréter les variants de martensite détectés lors d'essais de nanoindentation couplés à des observations MET [Xiao 2023] ou lors d'essais de flexion trois points couplés à des observations EBSD [Niessen 2022]. Les travaux s'appuient entre autres sur le critère du travail d'interaction entre le chargement appliqué et la transformation martensitique, proposé par Cullen [Cullen 1985], qui peut être défini comme le travail mécanique ou l'énergie de déformation intervenant pour la transformation martensitique et au regard duquel le variant qui présentera la valeur positive et la valeur la plus élevée de ce travail d'interaction sera le plus à même de se former. Les résultats de ces deux papiers récents montrent que le modèle permet de retrouver les variants détectés dans certaines des situations les plus simples de chargement local sur un grain, mais que dans d'autres situations les variants observés ne sont pas ceux trouvés avec le modèle.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, on s'est concentré sur l'étude du système ternaire Ti-xNb-22Zr. L'étude des phases et de leur orientation cristallographique ainsi que de la microstructure des films a été approfondie par la microscopie électronique en transmission.

L'observation en MET a permis de confirmer la présence de martensite pour une teneur en Nb de 12 % at, tandis qu'elle est absente de l'échantillon contenant 22 % at Nb. Ceci confirme les résultats présentés dans le Chapitre III de ce travail. A l'aide de l'observation des films en vue transverse, on a pu également confirmer la texture $\{110\}_{\beta}$ de la phase cubique et surtout la texture $\{002\}_{\alpha'}$ de la phase martensitique. Si l'analyse des clichés de diffraction ne nous a pas permis de déterminer le variant se formant, elle a tout de même révélée l'existence d'une relation d'orientation entre la phase mère β et la phase martensitique, confirmant que cette dernière se forme sous contrainte lors du dépôt.

On a également étudié les contraintes résiduelles dans le film, tout au long du dépôt grâce à l'étude *in situ* de la courbure du substrat ainsi qu'*ex situ* par DRX en utilisant la méthode des $\sin^2\Psi$. La mesure de la courbure du substrat mesure les contraintes globales dans le film, tandis que la méthode des $\sin^2\Psi$ sonde uniquement l'état de contrainte à l'intérieur des cristallites -dans ce travail limité à la phase cubique β . La combinaison de ces deux méthodes permet donc de dissocier les différentes contributions à la contrainte entre les contraintes inter-granulaires (dus à la microstructure) et intra-granulaires.

Dans les compositions β , on a mesuré des contraintes de compression de l'ordre de quelques centaines de MPa, qui évolue peu en fonction de la teneur en Nb. La contrainte intra-granulaire semble être la contribution principale à la contrainte totale.

Dans les compositions martensitiques, à l'inverse, la contrainte totale mesurée est une contrainte de tension. Il semble que la contrainte de compression dans les grains de phase β est accommodée par la transformation martensitique. De plus, une contribution supplémentaire, que l'on attribue à la microstructure et à son évolution (comme par exemple l'augmentation de la taille de grains), semble être présente et expliquer ainsi la contrainte totale en tension observée.

**Chapitre V : Caractérisation mécanique des
revêtements en alliage Ti-xNb-22Zr et
Ti-xNb-22Zr-3Sn**

I. Introduction

L'objectif de revêtir des dispositifs biomédicaux de Nitinol par un alliage superélastique implique pour les films d'avoir la capacité de s'accommoder aux déformations subies par le dispositif. L'étude des propriétés mécaniques est nécessaire pour évaluer la réponse élastique et superélastique des films. Cette étude est plus complexe à réaliser sur des films que pour des alliages massifs. En effet, la faible épaisseur du film et l'influence du substrat obligent à utiliser des méthodes permettant une sollicitation mécanique localisée ou à établir des protocoles permettant de s'affranchir de l'influence du substrat.

La nanoindentation, qui sera présentée en partie II de ce chapitre est l'une des techniques de caractérisation mécanique des films les plus courantes, car elle permet une étude des propriétés mécaniques localisée en surface et dans une zone en proche surface permettant de minimiser l'influence du substrat. Dans la partie III de ce chapitre, des essais mécaniques de traction ont été réalisés sur des films qui ont été déposés sur des substrats de Kapton de faibles épaisseurs et dont la rigidité est très faible afin de limiter l'influence du substrat sur la réponse mécanique.

II. Etude par nanoindentation des propriétés mécaniques des films

La nanoindentation est une technique de caractérisation mécanique qui permet d'étudier facilement les propriétés mécaniques des films minces. En effet, elle sollicite la surface de l'échantillon et permet ainsi de minimiser l'influence du substrat sur les résultats obtenus. De nombreuses géométries de pointes existent ; dans ce travail, deux pointes différentes ont été utilisées : une pointe Berkovich, qui est de géométrie pyramidale à base triangulaire ($\alpha = 65,31^\circ$) et une pointe de géométrie sphérique, d'un diamètre de 50 μm .

La pointe Berkovich est la pointe standard la plus couramment utilisée pour les essais de nanoindentation reportés dans la littérature. L'utilisation de celle-ci permet ainsi de comparer les résultats obtenus à ceux issus de la littérature. La géométrie pointue de cette pointe entraîne un fort gradient de contraintes dans la zone où se concentrent les déformations. L'indentation par pointe Berkovich entraîne ainsi une déformation équivalente importante, estimée autour de 7 % selon les travaux de Ying Zhou [Min 2004, Zhou 2021-c]. Dans nos films, on cherche à caractériser les propriétés de superélasticité. La pointe Berkovich n'est donc pas la plus adaptée pour notre étude, puisque la déformation générée sous cette pointe est principalement plastique [Ni 2004, Wood 2006]. C'est pourquoi il est intéressant dans ce travail d'utiliser également une pointe sphérique, dont la géométrie entraîne une déformation équivalente plus modérée, comprise entre 1 et 4,3 % [Kumar 2020, Pan 2014, Zhou 2021-a]. Celle-ci est donc beaucoup plus adaptée pour l'étude de la superélasticité, pour laquelle il est souhaitable de contrôler et de minimiser la déformation plastique. L'utilisation des deux pointes présente l'intérêt d'étudier différents aspects des propriétés mécaniques du matériau en sondant des niveaux de déformations équivalents très différents.

Lors des essais de nanoindentation, on cherche à limiter au maximum la contribution du substrat. C'est pourquoi la profondeur d'indentation a été limitée à 10 % de l'épaisseur totale du film, comme préconisé dans la littérature. Dans notre cas, on étudie des films d'une épaisseur de 2 μm , la profondeur maximale d'indentation a donc été fixée à 200 nm. Le système ternaire Ti-xNb-22Zr et le quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn ont été étudiés. Les compositions étudiées ont été choisies en fonction des résultats de l'étude microstructurale dans les gammes de compositions pour lesquelles on a le plus de chance d'obtenir une réponse superélastique. Ainsi, pour le système ternaire, on a étudié quatre compositions dont la teneur en Nb est comprise entre 10 et 19 % at Nb et pour le système quaternaire, cinq compositions dont la teneur en Nb est comprise entre 10 et 20 % at Nb. La composition Ti-2448 a également été étudiée comme référence à des essais antérieurs à cette étude.

Les essais de nanoindentation ont été réalisés à des forces comprises entre 0,5 et 4 mN pour la pointe Berkovich et entre 5 et 40 mN pour la pointe sphérique, la plus haute correspondant à une profondeur d'indentation légèrement inférieure à 200 nm. Pour chaque force, cinq mesures ont été réalisées.

II.1. Caractérisation de la superélasticité

Dans un premier temps, pour l'étude de la superélasticité, les essais de nanoindentation ont été réalisés avec la pointe sphérique de diamètre 50 μm (que l'on notera par la suite Sp50) pour une force maximale appliquée de 40 mN. La Figure V-1 présente les courbes force-pénétration pour les quatre compositions du système ternaire Ti-xNb-22Zr : Ti-10Nb-22Zr, Ti-13Nb-22Zr, Ti-15Nb-22Zr et Ti-19Nb-22Zr.

On observe sur ces courbes que toutes les compositions présentent un certain recouvrement en profondeur à la décharge et plus particulièrement la composition à 15 % at Nb qui présente un recouvrement quasi intégral de la déformation induite par l'essai d'indentation. Des courbes normalisées ont été obtenues en divisant la profondeur de pénétration h par la profondeur maximale h_{max} . Ces courbes, présentées sur la Figure V-2 permettent de visualiser le taux de recouvrement en profondeur (η_h). On remarque une évolution significative des taux de recouvrement entre les différentes compositions chimiques. Avec l'augmentation en Nb, on passe d'un taux de recouvrement d'environ 59 % pour le film contenant 10 % at. Nb à environ 72 % pour celui contenant 13 % at. Nb puis un maximum est observé pour l'échantillon à 15 % at. Nb, avec un taux de recouvrement très élevé de 94 %, suivi d'une diminution à 65 % pour le film à 19 % at Nb.

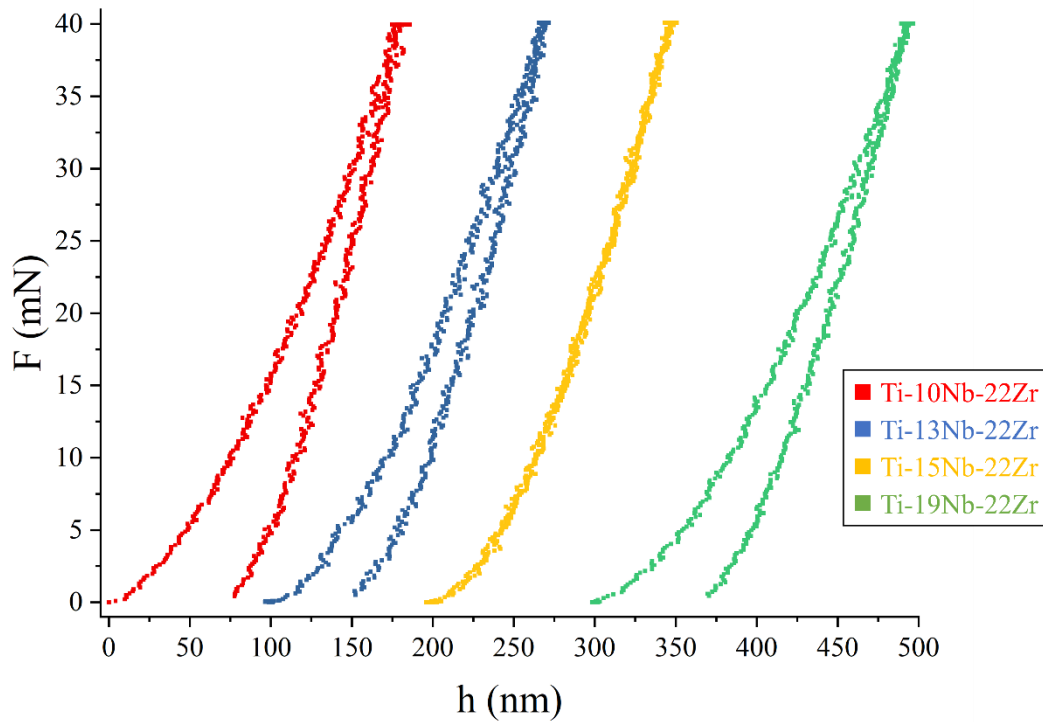


Figure V-1 : Courbes Force-Profondeur de nanoindentation obtenues pour des essais réalisés à une force maximale de 40 mN sur les quatre compositions du système ternaire Ti-xNb-22Zr. Les courbes ont été décalées sur l'axe des abscisses pour faciliter leur lecture.

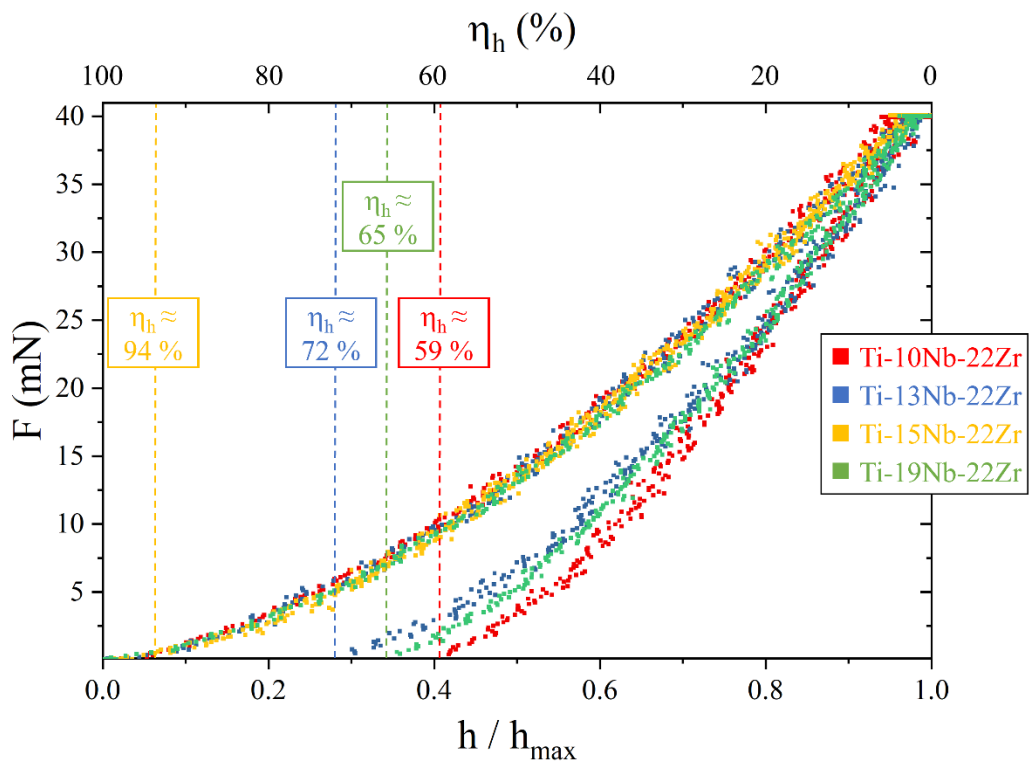


Figure V-2 : Courbe de nanoindentation représentant la force d'indentation en fonction de la profondeur d'indentation normalisée (h/h_{max}) pour les 4 compositions du système Ti-xNb-22Zr. Les valeurs des taux de recouvrement, η_h , sont représentées sur l'échelle supérieure.

Ces évaluations des taux de recouvrement en nanoindentation sont particulièrement efficaces pour sonder le caractère superélastique d'un échantillon. En effet, plus le taux de recouvrement est élevé, plus l'échantillon présente des caractéristiques de superélasticité. On peut considérer que l'échantillon Ti-15Nb-22Zr présente un comportement superélastique. Cela ne signifie pas forcément que les autres échantillons ne présentent pas cet effet, malgré leurs taux de recouvrement inférieurs. En effet, un essai de nanoindentation génère un gradient de contrainte dans le volume sondé de telle façon que les différents régimes de déformation, élastique, plastique, voir superélastique, peuvent coexister simultanément.

Le comportement superélastique d'un alliage est le résultat de la transformation martensitique α'' réversible sous contrainte. Il est fortement dépendant de la microstructure de l'alliage, notamment du degré d'instabilité mécanique de la phase mère β (et donc de sa composition chimique) et il dépend également du niveau de sollicitation mécanique.

Pour aller plus loin dans la caractérisation mécanique sous indentation des différentes compositions étudiées, des essais de nanoindentation ont été réalisés dans un second temps pour différentes charges maximales appliquées (comprises entre 5 et 40 mN) de manière à élargir la gamme de profondeur d'indentation. Les évolutions des taux de recouvrement en fonction de la profondeur d'indentation maximale sont reportées sur la Figure V-3. On retrouve la tendance observée précédemment sur la Figure V-2, à savoir un maximum de recouvrement pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr, effet qui se manifeste quelle que soit la profondeur maximale de pénétration appliquée. On constate également avec ces courbes que plus la profondeur de pénétration est élevée, plus faible est le taux de recouvrement.

Comme déjà indiqué, les réponses mécaniques observées, notamment les taux de recouvrement, sont très dépendantes des propriétés microstructurales des alliages, il faut revenir aux observations des phases cristallographiques réalisées dans les chapitres précédents pour expliquer les différents comportements. La Figure V-4 présente les taux de recouvrement moyens en fonction de la teneur en Nb des alliages étudiés pour les profondeurs d'indentation comprises entre 140 et 170 nm. Cette gamme de profondeur d'indentation a été choisie car c'est à cette dernière que la différence de taux de recouvrement entre les différentes compositions est la plus marquée (tout en présentant des points pour les 4 compositions). Cette figure illustre également les phases présentes identifiées (dans le Chapitre III), à l'aide d'un code couleur qui est un guide visuel.

L'échantillon Ti-10Nb-22Zr qui présente le taux de recouvrement le plus faible de tous est composé principalement de phase martensitique α'' avant la sollicitation mécanique. Lors de l'application d'une contrainte, l'effet superélastique n'est ainsi pas observé, puisque celui-ci nécessite l'activation de la transformation martensitique depuis la phase cubique β vers la phase orthorhombique α'' . Pour la composition à 13 % at de Nb, on observe que le film possède une microstructure biphasée avec présence à la fois des phases α'' et β dans la microstructure. Lors de l'application d'une contrainte, la fraction de phase β peut se transformer en phase α'' pour accommoder la déformation. On observe ainsi en partie un effet superélastique : lors du

retrait de l'indenteur, la transformation martensitique réversible contribue à un taux de recouvrement plus important. La situation est similaire pour l'échantillon à 15 % at. Nb : celui-ci est également biphasé. Cependant, avec l'augmentation du taux de Nb (donc l'augmentation du taux d'éléments bétagènes), la fraction volumique de phase β devient plus importante. Ainsi, lors de l'essai d'indentation, la fraction volumique de phase β pouvant être impliquée dans la transformation martensitique induite sous contrainte est plus importante, ce qui conduit à un effet superélastique nettement plus marqué. Enfin l'échantillon Ti-19Nb-22Zr (le plus chargé en Nb) est constitué de la seule phase β . Avec cet alliage, on pourrait s'attendre à un taux de recouvrement encore plus important, toute la zone sollicitée pouvant théoriquement être transformée en martensite à la charge et redevenir β à la décharge, mais cela n'est pas observé ici. Au contraire, le taux de recouvrement diminue.

L'explication tient au fait qu'avec cette composition, la phase β , trop riche en Nb, est stable et que l'instabilité mécanique nécessaire à la transformation martensitique n'est plus opérante. On retombe ainsi avec cette composition sur un comportement élasto-plastique classique. Ainsi, le comportement de superélasticité ne peut s'obtenir que sur une gamme de compositions chimiques restreinte pour laquelle la phase β métastable doit être présente et suffisamment instable mécaniquement pour pouvoir engendrer la transformation martensitique α'' et réversible, à l'origine de la superélasticité, comme cela a été observé dans les alliages massifs Ti-Nb [Kim 2015].

D'autres observations peuvent être commentées à partir de la Figure V-3. On constate que le taux de recouvrement diminue avec l'augmentation de la profondeur d'indentation (et donc de la charge appliquée). L'augmentation de la charge entraîne un niveau de déformation plus important et une plastification plus importante du matériau. Dans le cas des alliages superélastiques, la prédominance d'une déformation plastique entraîne la non-réversibilité de la transformation martensitique et explique donc cette chute de taux de recouvrement [Zhou 2021-a] C'est pourquoi les paramètres de l'essai, et particulièrement la force appliquée et la géométrie de la pointe sont cruciaux pour étudier l'effet superélastique.

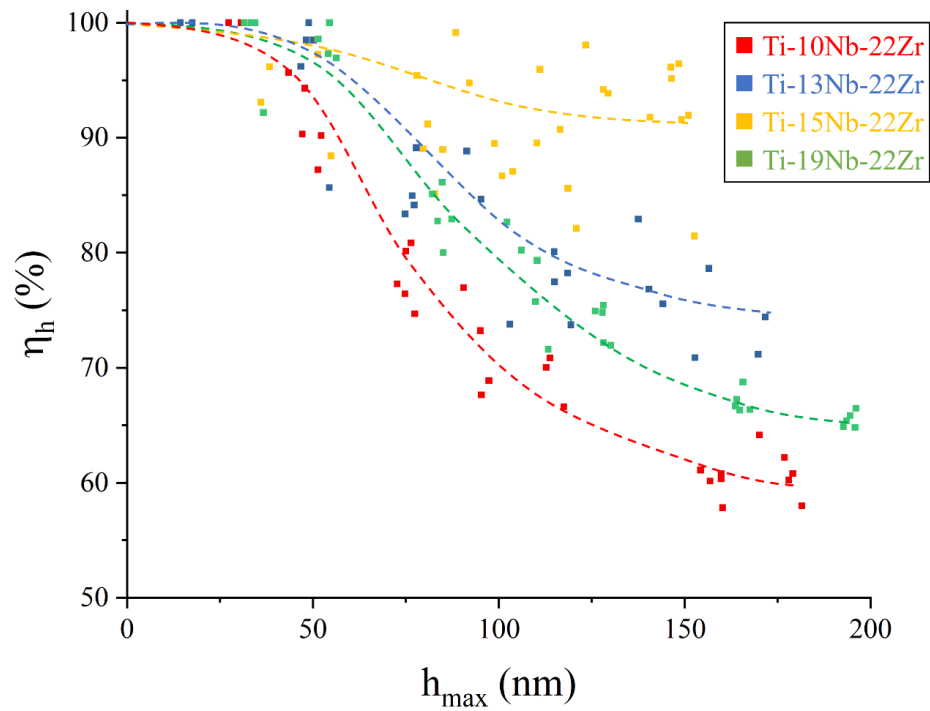


Figure V-3 : Taux de recouvrement en profondeur en fonction de la profondeur d'indentation maximale pour le système Ti-xNb-22Zr. Les lignes en pointillés aident à la visualisation des données

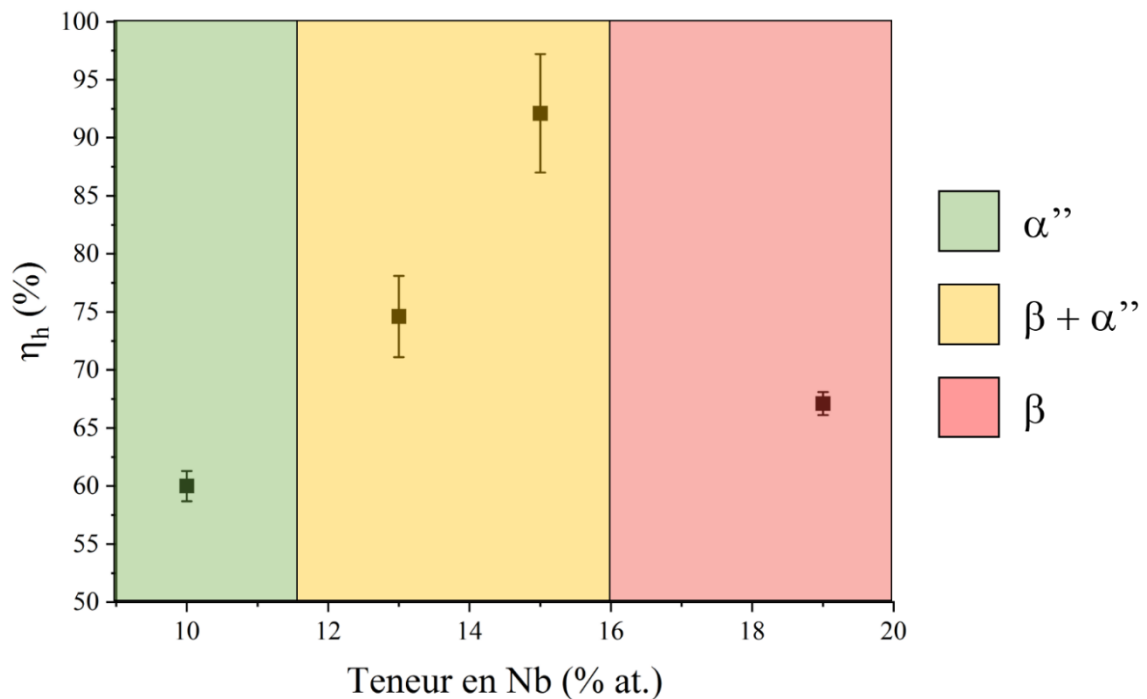


Figure V-4 : Taux de recouvrement moyen pour une profondeur d'indentation maximal comprise entre 140 et 170 nm en fonction de la teneur en Nb pour le système Ti-xNb-22Zr. Les domaines d'existence des différentes phases sont représentés par un visuel en couleur (les frontières représentées ici ne sont évidemment pas aussi nettes dans la réalité)

Des observations similaires ont pu être réalisées sur le système quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn. La Figure V-5 présente les taux de recouvrement en fonction de la profondeur d'indentation maximale pour les compositions étudiées. La Figure V-6 présente les taux de recouvrement moyens en fonction de la teneur en Nb des alliages étudiés pour les profondeurs d'indentation comprises entre 140 et 170 nm. Les phénomènes observés avec les alliages du système ternaire se confirment : les compositions présentant le meilleur taux de recouvrement en profondeur, avec des valeurs mesurées supérieures à 80 % pour toutes les profondeurs d'indentations sondées ici sont les compositions Ti-15Nb-22Zr-3Sn et Ti-17Nb-22Zr-3Sn. Elles correspondent aux compositions présentant les plus fortes fractions volumiques de phase β pouvant se transformer en martensite induite sous contrainte. La composition Ti-13Nb-22Zr-3Sn présente des taux de recouvrement un peu plus faibles (particulièrement pour les profondeurs d'indentations les plus faibles testées) et on peut penser que l'effet superélastique est présent pour cette composition, mais dans une moindre mesure. En effet, dans la gamme de composition 13-17 % at Nb, en augmentant la teneur en Nb, on augmente la fraction volumique de phase β et on diminue l'instabilité mécanique de cette dernière. La composition la plus superélastique est celle présentant le meilleur compromis entre ces deux facteurs.

De manière générale, on remarque que les différences de réponse entre les compositions du système quaternaire sont moins marquées que pour le système ternaire. On peut également constater que le film en alliage Ti-2448, utilisé ici comme alliage superélastique de référence et issu des travaux de la littérature [Hao 2005, Hao 2006, Lopez Pavon 2015] menés sur la forme massive de cet alliage, est le film d'alliage présentant le taux de recouvrement le plus faible de tous ceux testés dans ce travail.

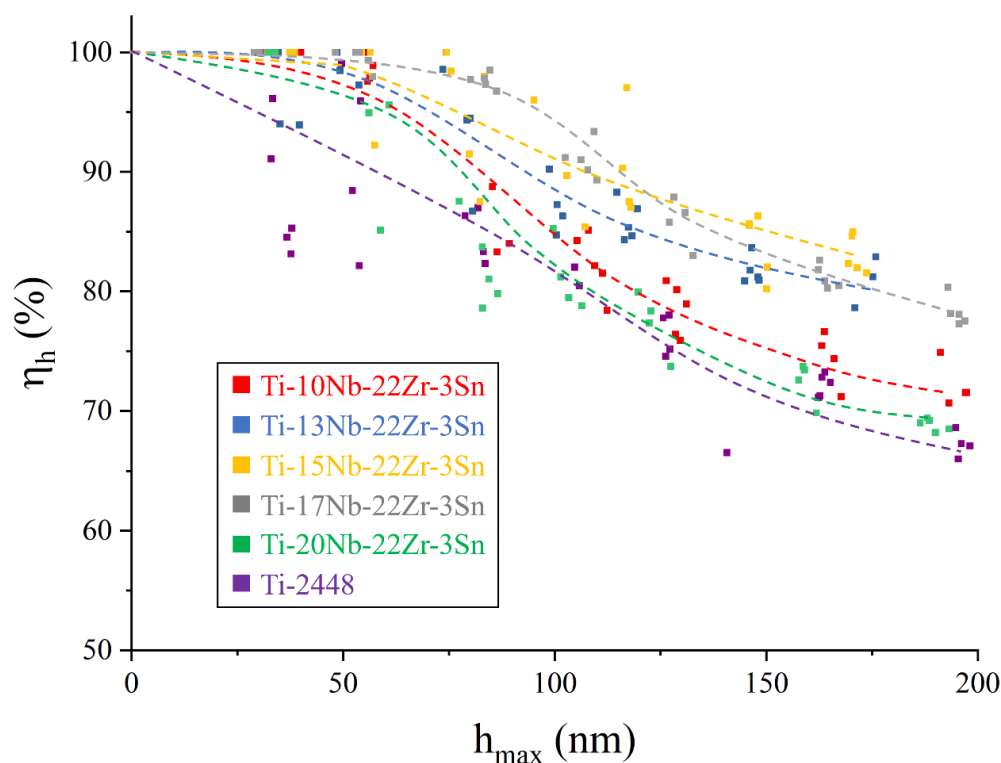


Figure V-5 : Taux de recouvrement en profondeur en fonction de la profondeur d'indentation maximale pour le système quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn. Les lignes en pointillés aident à la visualisation des données

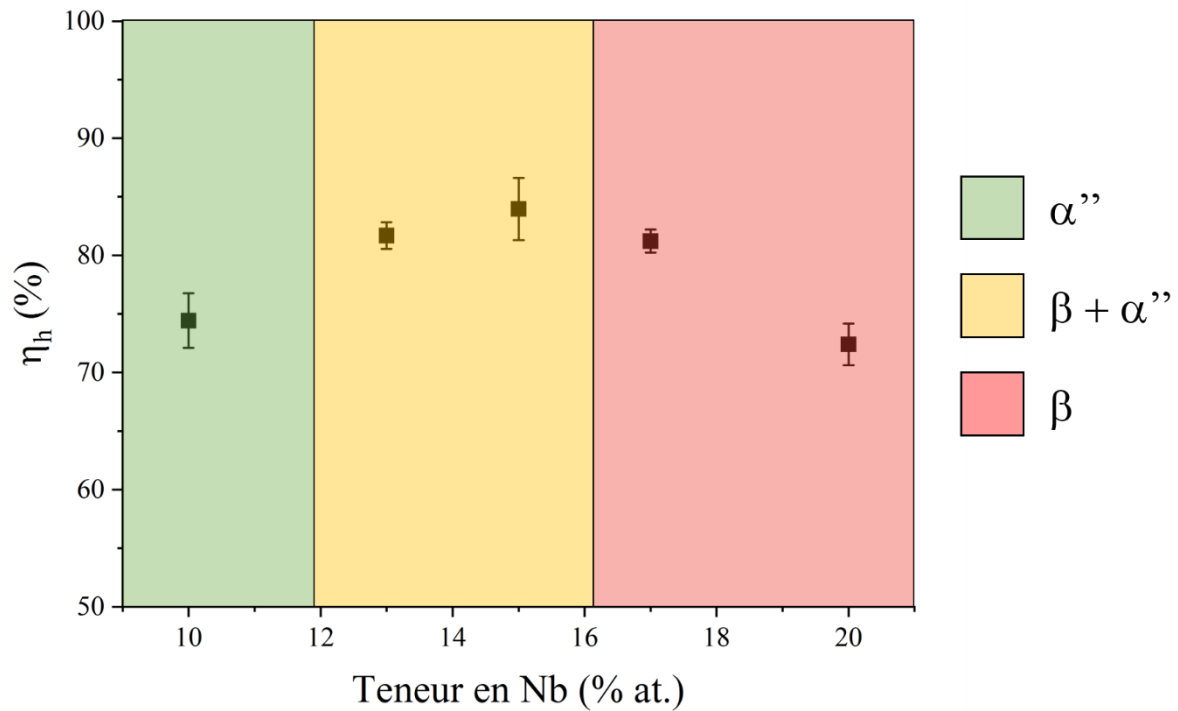


Figure V-6 : Taux de recouvrement moyen pour une profondeur d'indentation maximal comprise entre 140 et 170 nm en fonction de la teneur en Nb pour le système quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn. Les domaines d'existence des différentes phases sont représentés par un visuel en couleur

Les taux de recouvrement en profondeur de films en alliage de titane β -métastable ont été mesurés par Achache et al. lors d'essais de nanoindentation sphérique. Dans le cas de films en alliages binaires Ti-Nb [Achache 2015], le taux de recouvrement le plus élevé obtenu est de 75 % pour la composition Ti-34Nb. Ils ont également réalisé des essais sur des films en alliage TNTZ-O (Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr) [Achache 2018] et ont trouvé un taux de recouvrement compris entre 85 et 90 % pour cette composition, en faisant varier le taux d'oxygène dans leurs films (entre 10 et 37 % at. O). Ce taux de recouvrement est comparable à celui observé dans le cadre de ce travail pour les films en alliages Ti-15Nb-22Zr et Ti-15Nb-22Zr-3Sn.

Dans le but de comparer les deux pointes qui ont été utilisées (Berkovich et sphérique), les taux de recouvrement mesurés avec la pointe Berkovich, sur le système ternaire Ti-xNb-22Zr, sont présentés en fonction de la profondeur d'indentation maximale, en Figure V-7. La composition Ti-10Nb-22Zr n'est pas présentée car les données obtenues par nanoindentation n'ont pas été exploitables.

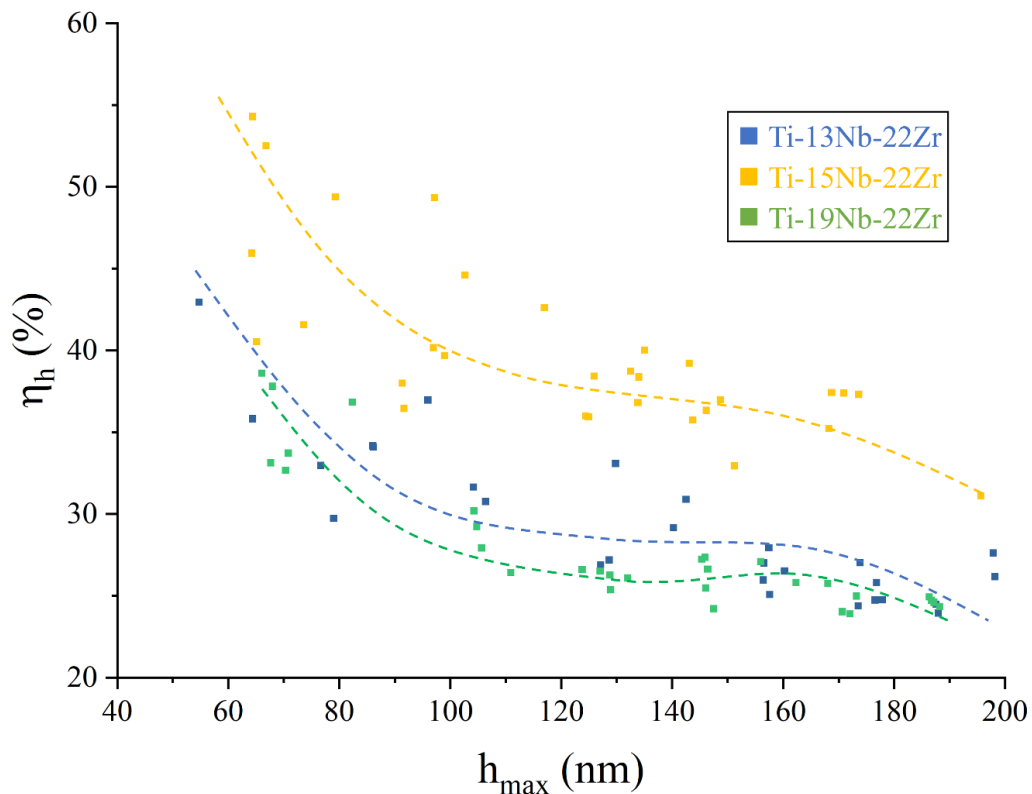


Figure V-7 : Taux de recouvrement en fonction de la profondeur maximale d'indentation obtenus pour le système ternaire Ti-xNb-22Zr indenté par pointe Berkovich. Les lignes en pointillés aident à la visualisation des données.

On observe la même tendance qu'avec la pointe sphérique : les taux de recouvrement les plus hauts sont observés pour le film Ti-15Nb-22Zr, et diminuent pour les films à 13 et 19 % at. Nb. On observe également que, de manière générale, les taux de recouvrement obtenus avec la pointe Berkovich sont beaucoup plus bas que ceux obtenus avec la pointe sphérique, ce qui confirme bien que la géométrie de la pointe exerce une influence importante sur le gradient de contraintes générés dans le matériau et sur la réponse du matériau. La pointe Berkovich, du fait de sa géométrie induit une déformation plastique bien plus importante ce qui a pour effet de masquer l'effet superélastique même sous charge très faible ou de bloquer la réversion de la transformation martensitique par la génération de défauts de type dislocations. Le choix de la pointe sphérique de diamètre 50 μm pour sonder l'effet superélastique est donc pertinent comme l'ont montré les travaux de thèse de Ying Zhou menés au laboratoire C-Met [Zhou 2021-c].

Dans la littérature, Baatarsukh et al. [Baatarsukh 2019] ont également réalisé des mesures de taux de recouvrement à l'aide d'une pointe Berkovich, sur des films en films en alliage Ti-(12,2-35,9)Nb. Ils ont trouvé une valeur maximale de taux de recouvrement de 21 %, ce qui est très faible, mais cohérent avec les valeurs reportées dans notre travail.

II.2. Module d'élasticité et dureté des films

La pointe Berkovich, si elle n'est pas idéale pour sonder la superélasticité, a permis l'étude d'autres caractéristiques mécaniques dans nos films. Notamment, nous l'avons utilisée dans ce travail pour évaluer le module d'élasticité et la dureté. Il faut noter que les valeurs de dureté d'indentation et de module d'indentation ne correspondent pas aux duretés et modules d'Young qui peuvent être mesurés lors d'essais de micro-dureté et de traction. Dans notre cas, les valeurs ont été évaluées à partir des courbes de nanoindentation grâce au modèle d'Oliver et Phaar (voir section III.2 du Chapitre II) [Oliver 1992].

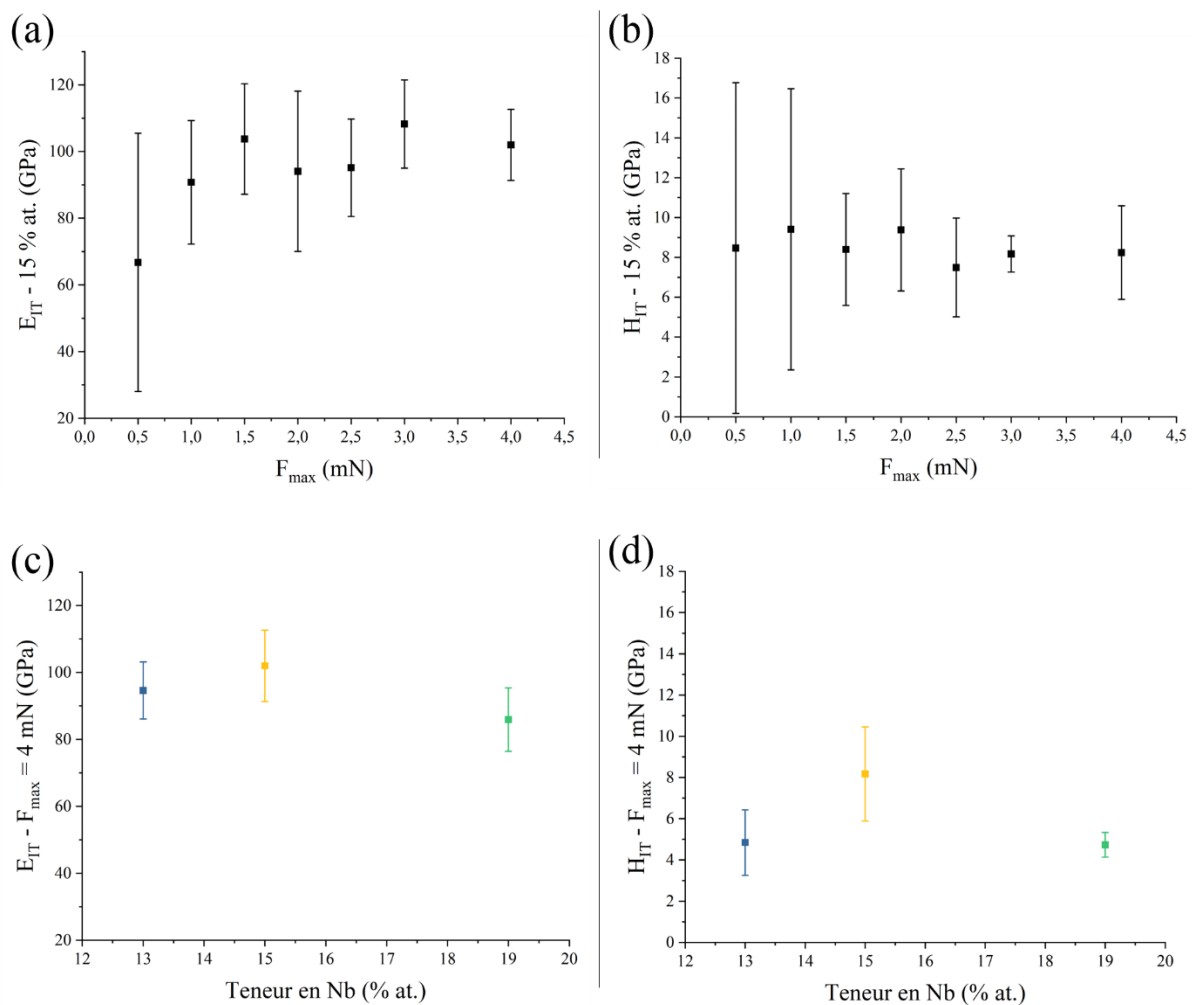


Figure V-8 : Caractéristiques mécaniques obtenues à partir des courbes de nanoindentation
 (a) Module d'élasticité et (b) dureté en fonction de la force maximale appliquée pour la composition Ti-15Nb-22Zr ; (c) Module d'élasticité et (d) dureté en fonction de la teneur en Nb pour une force maximal appliquée de 4 mN

Les Figures V-8-a et V-8-b présentent respectivement les modules d'élasticité et les duretés d'indentation en fonction de la force maximale appliquée pour le film de composition Ti-15Nb-22Zr. On observe sur la Figure V-8-a qu'à faible charge, la mesure est entachée d'une erreur importante du fait de l'influence de la surface et de la faible zone de contact entre la pointe de l'échantillon. Néanmoins, il ne semble pas y avoir d'influence de la charge appliquée sur la valeur du module, qu'on peut estimer autour de 90-100 GPa dans la gamme de force choisie.

Sur la Figure V-8-b, outre le fait que les mesures sont entachées d'une incertitude très importante à faible charge, toutes les duretés sont comprises dans une gamme comprise entre 7,5 et 9,4 GPa. Ces valeurs de dureté sont plus élevées que celles reportées dans la littérature pour les alliages Ti-Nb qui se situent plutôt autour de 5-6 GPa [Achache 2015, Gonzalez 2017]. On peut penser que la présence de Zr dans nos films en plus grande quantité est la raison de cette différence et que, par effet de solution solide, cela contribue à augmenter la dureté de l'alliage. Tallarico et al. [Tallarico 2014] ont également trouvé des valeurs de dureté (8 GPa) du même ordre de grandeur que nous reportons ici dans un film en alliage Ti-18Nb-18Zr, contenant du Zr. A l'inverse, Yang et al. [Yang 2018] trouvent des valeurs de dureté plus basses (entre 2,6 et 3,1 GPa) dans des films Ti-Nb-Zr et notent une baisse de la dureté d'indentation avec l'augmentation de la teneur en Zr, sans toutefois donner d'explication sur une telle variation.

Les résultats sont ensuite présentés en fonction de la teneur en Nb des différents films pour une force maximale appliquée de 4 mN sur les Figures V-8-c et V-8-d. Les mesures en fonction de la force appliquée ayant montré que l'incertitude de mesure diminue avec l'augmentation de la force, on a choisi d'utiliser la plus grande force testée, en l'occurrence 4 mN (ce qui correspond à une profondeur d'indentation comprise entre 160 et 200 nm). La composition Ti-10Nb-22Zr n'est pas présentée

La Figure V-8-c présente l'évolution du module d'élasticité en fonction de la teneur en Nb sous une charge de 4 mN. On observe que celui-ci passe d'une valeur de 94 GPa pour le film à 13 % at Nb à une valeur de 102 GPa pour celui à 15 % at Nb. Puis il diminue à nouveau pour l'échantillon à 19 % at Nb pour atteindre une valeur de 86 GPa. Compte tenu des barres d'erreur proche de 20 GPa pour les 3 compositions, on peut considérer que le module varie peu dans cette gamme de composition, avec une valeur proche de 95 GPa.

Plusieurs groupes ont étudiés les alliages β -métastables en fonction de la teneur en Nb, particulièrement pour les alliages Ti-Nb. Achache et al. [Achache 2015] ont trouvé des valeurs de modules comprises entre 80 et 110 GPa dans les films Ti-Nb, avec un minimum pour l'alliage Ti-22Nb. Ces auteurs expliquent cette variation par l'évolution de la microstructure. Dans un premier temps, par la diminution de la fraction volumique de phase hexagonale α (jusqu'à 22 % at Nb), puis dans un second temps par l'évolution de la texture des films. Le module d'élasticité est en effet sensible à l'orientation cristalline des grains [Zhou 2021-b, Hu 2008]. Le module est plus élevé selon la direction $\langle 111 \rangle$ (observée à plus haute teneur en Nb) que pour la direction $\langle 110 \rangle$. Baatarsukh et al. [Baatarsukh 2019] ont réalisé des observations similaires. Les modules mesurés dans des films Ti-Nb sont compris entre 105 et 125 GPa, avec un minimum pour Ti-30Nb et les explications données pour son évolution sont similaires. Gonzalez et al. [Gonzalez 2017] trouvent des valeurs du module élastique comprises

entre 91 et 96 GPa dans des films Ti-(15-40)Nb avec un maximum pour l'alliage Ti-30Nb. Ils expliquent la variation du module par l'évolution de la texture ($\{110\}_\beta$ vers $\{111\}_\beta$ avec l'augmentation de la teneur en Nb) et par l'évolution du paramètre de maille ($a_\beta = 3,294 \text{ \AA}$ pour l'alliage Ti-40Nb contre $a_\beta = 3,282 \text{ \AA}$ pour l'alliage Ti-15Nb). Dans les alliages ternaires, Yang et al. [Yang 2018] ont, eux, trouvé une valeur de 80 GPa pour un film en alliage ternaire Ti-21Nb-13Zr et Tallarico et al. [Tallarico 2014] trouvent des valeurs de 95 et 100 GPa pour des films Ti-30Nb-20Zr et Ti-16Nb-21Zr respectivement.

Dans notre cas, la faible variation du module d'élasticité s'explique notamment par le fait que toutes les compositions étudiées possèdent la même texture $\{110\}_\beta$. De même, le paramètre de maille a_β de la phase cubique ne varie quasiment pas entre les différentes compositions étudiées. L'écart de 16 GPa sur les modules mesurés entre les alliages à 15 et à 19 % at Nb peut être expliqué par la présence ou non de la phase martensitique α'' .

La Figure V-8-d présente l'évolution de la dureté en fonction de la teneur en Nb des alliages. Les valeurs se situent entre 4,9 et 8,2 GPa, le maximum (8,2 GPa) étant obtenu pour l'alliage à 15 % at Nb. A nouveau, on peut comparer ces valeurs à celles trouvées dans la littérature. En se référant aux études menées par les auteurs cités précédemment pour le module élastique, les valeurs de dureté mesurées sont comprises entre 3,0 et 7,4 GPa [Achache 2015, Gonzalez 2017, Baatarsukh 2019]. Les variations observées sont expliquées tout d'abord par l'évolution de la taille des cristallites : une taille de grains plus petite entraîne une plus haute dureté. De plus, un durcissement structural est observé par un effet de solution solide : l'augmentation de la teneur en Nb augmente ainsi la dureté. Enfin, Gonzalez et al. expliquent également l'augmentation de la dureté par la précipitation de la phase ω dans l'alliage Ti-30Nb.

Dans notre cas, les différences entre les valeurs de dureté peuvent s'expliquer par l'évolution des phases présentes dans les films et au cours de l'essai de nanoindentation. Pour rappel, la dureté d'indentation s'exprime par la relation $H = \frac{F_m}{A_p}$ où F_m est la force appliquée à charge maximale et A_p l'aire de contact projetée (voir la section III.2. du Chapitre II). A force égale (donc dans le cas de la Figure V-8-d), la dureté est donc inversement proportionnelle à l'aire de contact projetée, elle-même liée à la profondeur d'indentation h_{\max} . Or, lors de l'essai, la transformation martensitique qui a lieu dans l'échantillon Ti-15Nb-22Zr vient accommoder en partie la déformation générée à la pointe, et donc la profondeur d'indentation est moins importante. Cela est observée sur la Figure V-3, pour laquelle toutes les données ont été obtenues pour la gamme de forces 5-40 mN et sur laquelle la composition Ti-15Nb-22Zr montre les h_{\max} les plus faibles. On obtient donc une dureté plus importante pour la composition superélastique. Un autre facteur qui peut exercer une influence est la présence de phase martensitique avant l'essai. Dans l'hypothèse où ces derniers sont plus fins que les grains de la phase mère β [Bertrand 2016], ils sont attendus contribuer à une dureté plus élevée.

II.3. Conclusion

Pour conclure, la nanoindentation est une technique facile à mettre en œuvre pour évaluer les caractéristiques mécaniques des films. L'évaluation des taux de recouvrement en profondeur nous permet d'observer des différences notables en fonction de la composition des alliages étudiés. Ces résultats sont cohérents avec les observations microstructurales réalisées précédemment et présentées dans le Chapitre III. En effet, c'est lorsque la phase β est majoritairement présente dans le film et qu'elle est suffisamment instable mécaniquement que le taux de recouvrement est le plus élevé. Ce taux de recouvrement est la conséquence directe de la transformation martensitique induite sous contrainte et réversible qui s'opère lors de l'essai. Les taux de recouvrement les plus élevés pour toutes les profondeurs maximales d'indentation étudiées ont été obtenus pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr (pour le système ternaire) et pour les échantillons Ti-15Nb-22Zr-3Sn et Ti-17Nb-22Zr-3Sn (pour le système quaternaire) ; ce sont ces compositions qui présentent l'effet superélastique le plus marqué. Une différence importante est également notée entre les essais de nanoindentation réalisés à l'aide de la pointe sphérique Sp50 et ceux réalisés avec la pointe Berkovich. En effet, sonder l'effet superélastique à l'aide de la pointe Berkovich est plus difficile car les taux de recouvrement sont plus faibles. Cela s'explique par le fait que cette pointe induit une déformation plastique très importante (par rapport à la pointe sphérique) et qu'elle est beaucoup moins adaptée pour solliciter le régime de déformation superélastique.

La pointe Berkovich a plutôt été utilisée pour l'étude des propriétés mécaniques : le module d'élasticité et la dureté. Les valeurs obtenues dans le cadre de cette étude sont en accord avec les valeurs issues de la littérature pour les mêmes types d'alliages. Les résultats semblent montrer que la dureté et le module d'élasticité sont légèrement plus élevés pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr par rapport aux deux autres compositions testées. Là encore, l'explication tient au fait que c'est cette composition qui présente le maximum de transformation martensitique.

III. Essais de traction sur substrat de Kapton pour l'étude des propriétés mécaniques

L'essai de traction est probablement l'essai mécanique le plus couramment utilisé pour la caractérisation mécanique des matériaux métalliques. Pour les alliages massifs, c'est un essai simple à réaliser et qui permet d'obtenir de nombreuses informations sur le matériau. Pour des films minces cependant, il est difficile de le mettre en œuvre du fait de leurs dimensions réduites. Il est possible de réaliser de tels essais lorsque les films sont déposés sur substrat, auquel cas il est nécessaire de s'affranchir de la contribution du substrat, qui peut être très importante sur la réponse totale de l'échantillon.

Pour limiter au maximum l'influence du substrat, les essais ont été réalisés sur des films déposés sur des substrats de Kapton. Ceux-ci présentent deux avantages :

- Tout d'abord, les substrats de Kapton disponibles que l'on peut utiliser pour ces essais sont d'une épaisseur relativement faible (50 μm). Cela permet ainsi d'obtenir un rapport d'épaisseurs film/substrat relativement haut puisque les films que l'on a testés pour la traction font 2 μm d'épaisseur (soit un rapport d'épaisseurs de 1/25).
- De plus, le module d'Young du Kapton (3,5-4 GPa [He 2016, Yu 2004]) est bien inférieur aux modules des alliages de titane, notamment ceux étudiés dans le cadre de cette thèse qui se situent à environ 50-100 GPa. Ainsi, lors de l'essai de traction, la contribution du film au module d'Young total du système (film + substrat) devrait être prédominante.

Lors des essais de traction, les déformations ont été évaluées à l'aide d'une caméra CCD et d'un mouchetis apposé côté film afin de traiter les données par corrélation d'image avec le logiciel GOM. La méthodologie utilisée est présentée dans la section III.3 du Chapitre II. La déformation a été mesurée à partir de la mesure du déplacement absolue de plusieurs points à la surface du substrat. Les essais de tractions ont été menés jusqu'à la rupture des échantillons (film+substrat) mais on a constaté que le film se détériore bien avant la rupture du substrat. L'observation des fissures qui apparaissent lors de l'essai, notamment sur le film, est également intéressante pour l'étude des propriétés mécaniques du film, en l'occurrence, l'étude de sa fragilité. Les essais de traction ont été réalisés uniquement avec des films en alliages quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn : sur des échantillons de composition Ti-2448 et sur 5 compositions Ti-(10-20)Nb-22Zr-3Sn. On a également réalisé des essais sur des éprouvettes de Kapton non revêtues, utilisées comme référence.

La Figure V-9 présente les courbes de contrainte-déformation obtenues à partir de la corrélation d'images.

On observe une différence nette entre les échantillons revêtus et l'éprouvette de Kapton non revêtue. Cela confirme que le film mince a une influence sur les propriétés de l'ensemble (film+substrat).

A partir des courbes contrainte-déformation, on a représenté sur la Figure V-10 le module d'Young (E) et la limite d'élasticité conventionnelle ($R_{p0,2}$) relevée à une déformation résiduelle de 0,2 %, pour les différentes compositions étudiées, c'est-à-dire pour les différents teneurs en Nb.

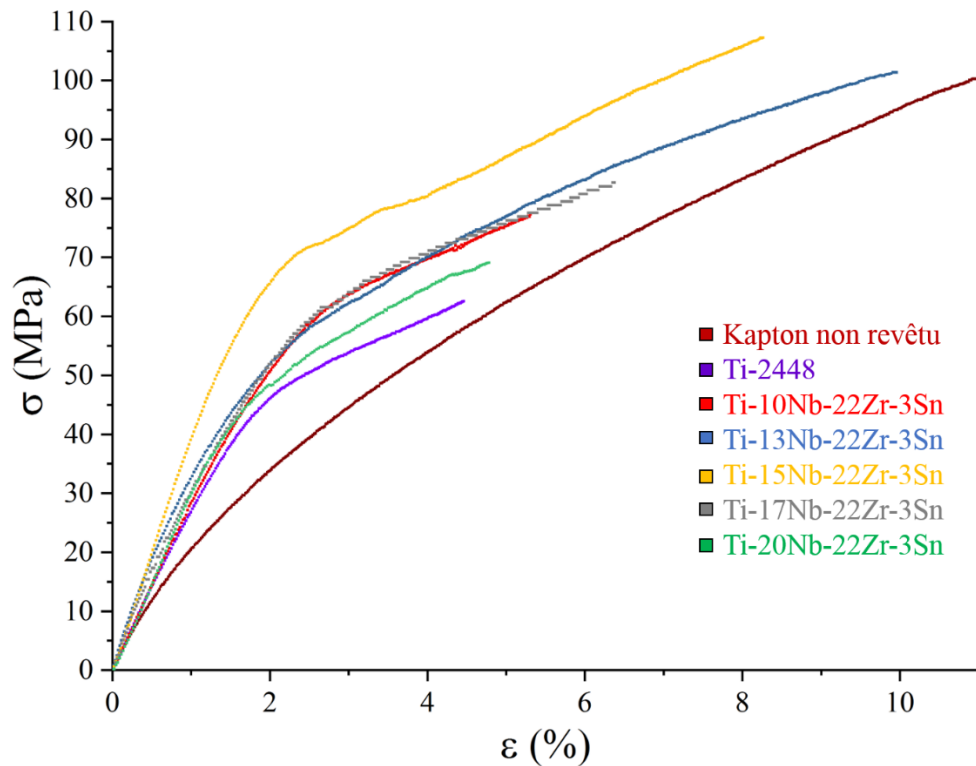


Figure V-9 : Courbes contrainte-déformation obtenues pour différentes compositions d'alliages Ti-xNb-22Zr-3Sn. Pour chaque composition, la courbe la plus représentative a été sélectionnée.

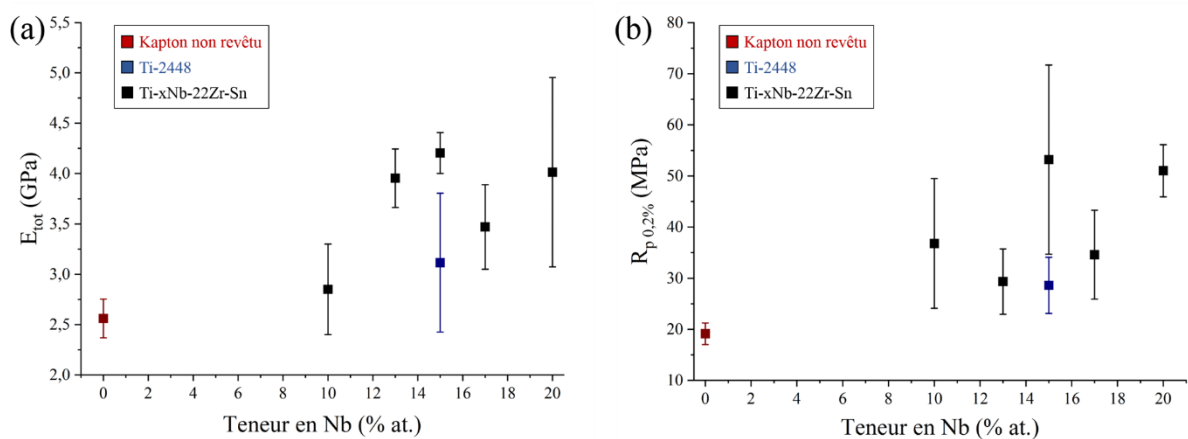


Figure V-10 : (a) Modules d'Young et (b) Limite d'élasticité à 0,2 % de déformation obtenus à partir des courbes de traction en fonction de la teneur des films en Nb. Les points en rouge représentent les éprouvettes de Kapton non revêtues, les points en bleu la composition Ti-2448 et les points en noir les compositions Ti-xNb-22Zr-3Sn

On observe que les données présentent des incertitudes importantes, liées à une faible reproductibilité des essais. Par exemple, pour la composition Ti-2448, on trouve des valeurs du module d'Young comprises entre 2,7 et 4,1 GPa pour les différents essais réalisés.

Cette faible reproductibilité est attribuée notamment à la découpe des substrats en Kapton. Cette découpe a été réalisée dans un premier temps à l'atelier mécanique de l'INSA Rennes mais elle n'a pas été aisée. Les outils de découpe disponibles à l'INSA sont appropriés pour des alliages métalliques massifs mais pas pour des épaisseurs trop faibles. De ce fait, les feuilles de Kapton (de 50 μm d'épaisseur) ont été placées entre deux plaques métalliques de 1 mm d'épaisseur pour tenter de faciliter leur découpe. Cependant, des irrégularités ont été constatées en bordure de plusieurs éprouvettes, signes que la découpe n'a pas été parfaite. Les éprouvettes de Kapton sur lesquelles des fissures ont été constatées en microscopie optique n'ont pas été utilisées pour les essais. Cependant, on peut penser que des microfissures plus petites, non visibles sous microscope optique peuvent être présentes dans les échantillons. Ces dernières, si elles sont présentes, représentent des points fragiles, favorables à des ruptures prématurées.

Pour éviter ces problèmes, les découpes ont été réalisées, dans un second temps, au scalpel (en utilisant des éprouvettes métalliques comme patron). Cela a en effet permis d'améliorer la qualité des bordures des éprouvettes et d'éviter la présence de défauts comme ceux précédemment observés sur les substrats découpés en atelier mécanique (voir Figure II-19, Chapitre II). Néanmoins, les découpes au scalpel n'étaient pas toujours très régulières, ce qui, de nouveau, pose des problèmes sur la reproductibilité des essais. Malheureusement, cette faible reproductibilité des essais rend difficile l'exploitation des courbes et il est difficile de dégager une tendance.

De plus, pour le traitement des données et l'évaluation de la déformation, la corrélation d'images a été rendue difficile par la faible surface observée par la caméra. Celle-ci permet d'observer une zone d'environ $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$, ne permettant donc pas d'évaluer la déformation sur une partie significative de la longueur utile de l'échantillon (15 mm). Pour l'obtenir, on a fait l'hypothèse que la zone observée se situe au milieu de l'échantillon, et donc que le déplacement que l'on peut mesurer à l'aide du logiciel de corrélation d'images correspond à la moitié du déplacement total. On a également fait l'hypothèse d'une déformation homogène sur tout l'échantillon. En considérant que seul le mors supérieur de la machine de traction se déplace, on obtient ainsi la déformation (tracée Figure V-9). Toutes les courbes contrainte-déformation présentées sont donc à prendre avec précaution. On considère cependant qu'elles peuvent être comparées entre elles, ayant toutes été traitées de la même façon.

La Figure V-10 permet tout de même d'observer une influence du film sur les caractéristiques extraites des courbes de traction : lorsque le Kapton est non revêtu, le module d'Young et la limite d'élasticité sont significativement plus faibles que ceux extraits pour toutes les éprouvettes revêtues. On mesure ainsi un module d'Young moyen de 2,5 GPa pour le Kapton seul, une valeur plus faible que celle (3,5-4 GPa) que l'on trouve à partir des résultats de la littérature [He 2016, Yu 2004]. Pour les éprouvettes de Kapton revêtues, les valeurs de module sont comprises entre 2,9 (pour le Ti-10Nb-22Zr-Sn) et 4,2 GPa (pour le Ti-15Nb-22Zr-Sn).

De la même façon, on trouve une limite d'élasticité à 0,2 % de déformation plus faible pour le substrat de Kapton non revêtu ($R_{p0,2} = 19$ MPa) que pour les éprouvettes revêtues (valeurs comprises entre 29 et 53 MPa).

Afin d'estimer le module d'Young du film, et non de l'ensemble (film+substrat), on peut utiliser une simple loi des mélanges. Chen et al. [Chen 2009] ont étudié la pertinence d'une telle méthode pour la détermination des caractéristiques mécaniques dans le cas de films déposés sur un substrat de Kapton. Ils ont étudié plusieurs configurations. Dans notre cas, le film est déposé d'un seul côté du substrat et à la fois le film et le substrat sont soumis à la traction (les mors sont situés sur une zone revêtue). Dans cette configuration, Chen et al. sont arrivés à la conclusion que la loi des mélanges permet d'obtenir des caractéristiques mécaniques proches des valeurs réelles (avec un écart inférieur à 10 %). De plus, on fait l'hypothèse d'une contrainte uniaxiale uniforme dans toute l'épaisseur du film et du substrat.

On utilise par conséquent la loi de mélange suivante pour évaluer le module d'Young des films :

$$E_{tot} = \frac{e_s}{e_{tot}} E_s + \frac{e_f}{e_{tot}} E_f \quad (V-1)$$

avec E_{tot} , E_s et E_f les modules d'Young respectivement du composite (film+substrat), du substrat et du film et e_{tot} , e_s et e_f , les épaisseurs respectivement du composite, du substrat et du film. La Figure V-11 présente les modules d'Young des différents films obtenus par cette méthode.

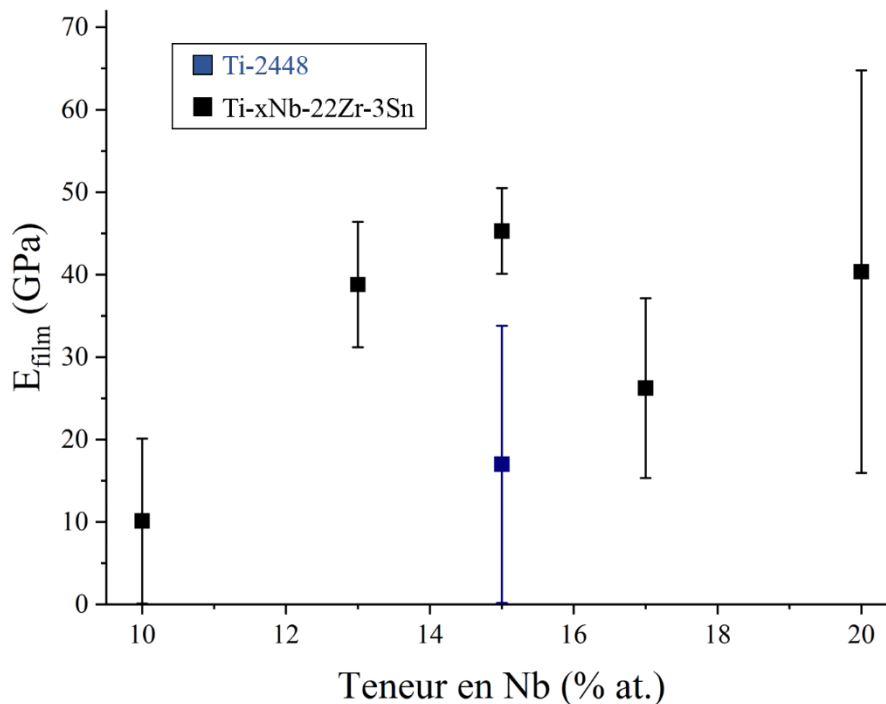


Figure V-11 : Module d'Young des films en fonction de la teneur en Nb des alliages étudiés. Le point en bleu correspond au Ti-2448 et les points en noirs aux alliages Ti-xNb-22Zr-3Sn.

On obtient des valeurs comprises entre 12 et 47 GPa, avec des incertitudes importantes, liées aux difficultés expérimentales décrites précédemment. Les valeurs de module d'Young obtenues sont inférieures aux valeurs obtenues pour des alliages massifs. Par exemple, pour le film Ti-2448, on obtient une valeur de 19 GPa, plus basses que les valeurs comprises entre 42 et 58 GPa pour des alliages massifs [Hao 2006, Héraud 2016, Yang 2015]. De manière générale, pour les alliages de titane β -métastables sous forme massive, les valeurs de module d'Young sont souvent comprises entre 50 et 100 GPa [Geetha 2009].

Si la corrélation d'images a été utilisée dans le but d'évaluer la déformation, l'enregistrement vidéo permet également d'observer l'état du film au cours de l'essai, et particulièrement, d'observer l'apparition des fissures. La Figure V-12 présente à titre d'exemple les images de la caméra CCD obtenues lors d'un essai de traction sur un échantillon Ti-15Nb-22Zr à trois stades d'observation : le début de l'essai (Figure V-12-a), l'apparition des premières fissures (Figure V-12-b) et à un stade de fissuration avancé du film (Figure V-12-c).

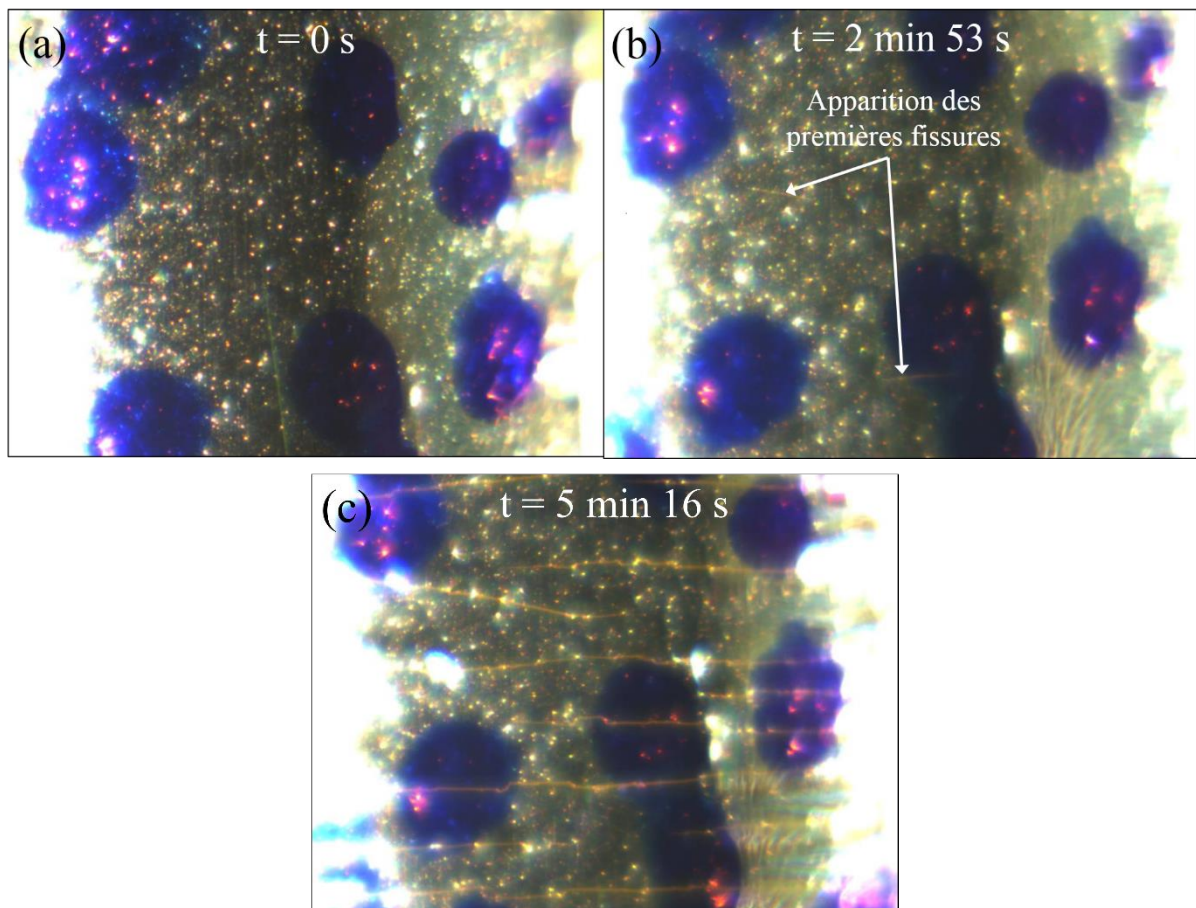


Figure V-12 : Exemples d'images obtenues par la caméra CCD lors de l'essai de traction sur un échantillon Ti-15Nb-22Zr à différents temps : (a) à $t = 0$ s, au début de l'essai ; (b) à $t = 2$ min 53 s, à l'apparition des premières fissures (indiquées par les flèches rouges) ; (c) à $t = 5$ min 16 s, à un stade de fissuration avancé du film. L'axe de traction est vertical.

Pour chaque échantillon, on repère le temps pour lequel la première fissure apparaît et on relève la contrainte et la déformation correspondantes. Les résultats sont présentés sur la Figure V-13. On rappelle que la zone observée sur l'échantillon est de taille limitée. Par conséquent, la première fissure observée dans la zone d'étude ne correspond pas forcément à la première fissure se formant réellement sur le film considéré dans son ensemble.

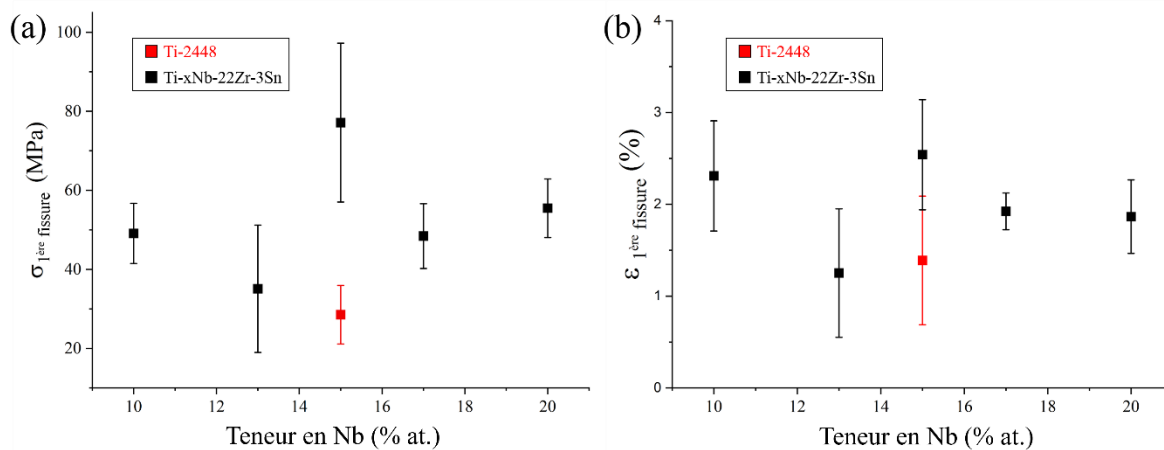


Figure V-13 : Contrainte (a) et déformation (b) pour lesquelles apparaît la première fissure dans la zone d'observation, en fonction de la teneur en Nb des films. Pour les deux graphiques, le point rouge correspond au film en alliage Ti-2448 et les points noirs correspondent aux films de compositions Ti-xNb-22Zr-3Sn.

On observe que la première fissure se développe pour une contrainte comprise entre 29 et 77 MPa et pour une déformation comprise entre 1,3 et 2,5 %. Il semble que l'alliage Ti-15Nb-22Zr-3Sn soit celui pour lequel les fissures apparaissent le plus tardivement. Ce résultat est cohérent avec les mesures réalisées en nanoindentation : l'échantillon à 15 % at de Nb est celui présentant le meilleur taux de recouvrement. On peut par conséquent supposer qu'il est moins susceptible de se fissurer précocement du fait de sa capacité à accommoder la déformation par la transformation martensitique, lorsque l'on applique une contrainte. On observe cependant que pour tous les échantillons, les fissures apparaissent à des taux de déformation assez faibles, compris entre 1 et 3 %. La présence de fissures dès ces faibles déformations questionne sur la fragilité des films en comparaison à la relativement bonne ductilité de ces alliages dans leur forme massive. On remarque par ailleurs que la contrainte à laquelle la 1^{ère} fissure est observée est, pour certains échantillons, très proche de la limite d'élasticité à 0,2 % de déformation, ce qui indiquerait effectivement que le domaine de déformation plastique reste limité. Cet effet sera discuté plus en profondeur dans le Chapitre VI, où seront présentés des essais de traction biaxiaux couplés à des mesures de résistivité électrique permettant de détecter de façon plus précise l'apparition des premières fissures au cours des essais mécaniques.

Le Tableau V-1 rassemble les différentes caractéristiques mécaniques mesurées au cours des essais de traction uniaxiaux réalisés sur substrat de Kapton.

Tableau V-1 : Données mécaniques obtenues par essais de traction sur éprouvette de Kapton uniaxiale

Composition (% at.)	Module d'Young (GPa)		Limite d'élasticité (MPa)	Contrainte 1 ^{ère} fissure (MPa)	Déformation 1 ^{ère} fissure (%)
	(Film+substrat)	Film			
Kapton non revêtu	2,5 ± 0.2	/	/	/	/
Ti-2448	3,1 ± 1.1	17 ± 17	29 ± 8	29 ± 12	1,4 ± 1.1
Ti-10Nb-22Zr-Sn	2,9 ± 0.5	12 ± 12	37 ± 13	49 ± 9	2,3 ± 0.7
Ti-13Nb-22Zr-Sn	4,0 ± 0.4	39 ± 8	29 ± 8	35 ± 17	1,3 ± 0.8
Ti-15Nb-22Zr-Sn	4,2 ± 0.2	45 ± 5	53 ± 21	77 ± 24	2,5 ± 0.7
Ti-17Nb-22Zr-Sn	3,5 ± 0.5	26 ± 11	35 ± 10	48 ± 10	1,9 ± 0.3
Ti-20Nb-22Zr-Sn	4,0 ± 1.1	41 ± 24	51 ± 6	56 ± 9	1,9 ± 0.4

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les différentes caractérisations mécaniques réalisées au laboratoire C-Met de l'INSA de Rennes, sur les films d'alliages Ti-xNb-22Zr et Ti-xNb-22Zr-3Sn.

Des essais de nanoindentation ont été réalisés à différentes forces, en utilisant une pointe sphérique, de 50 µm de diamètre, pour évaluer la réponse superélastique des films et en utilisant une pointe Berkovich pour étudier le module d'indentation et la dureté des films. Ces essais ont montré que la pointe sphérique est bien la plus adaptée pour l'étude de la superélasticité dans les films, la pointe Berkovich entraînant un fort gradient de contrainte sous la pointe et une plastification trop importante de la proche surface du matériau sondé et ceci dès les faibles forces appliquées. L'étude des taux de recouvrement en profondeurs en fonction de la teneur en Nb a montré que les compositions contenant 15 % et 17 % at Nb sont celles présentant le plus haut taux de recouvrement et donc le plus grand retour superélastique. Ces résultats sont en accord avec les propriétés structurales décrites dans les chapitres précédents puisque ces compositions sont celles présentant la plus grande fraction volumique de phase β métastable, susceptible de se transformer en martensite sous l'effet d'une contrainte appliquée. Les essais d'indentation réalisés avec la pointe Berkovich ont été utilisés pour mesurer la dureté et le module d'indentation des films. On a observé que les valeurs obtenues varient peu en fonction de la force appliquée. On a obtenu des valeurs comprises entre 86 et 102 GPa pour le module d'indentation et entre 4,9 et 8,2 GPa pour la dureté, des valeurs qui sont proches de celles données dans la littérature pour les films en alliages de titane β-métastable. De la même façon

que pour le taux de recouvrement, l'échantillon Ti-15Nb-22Zr semble être celui présentant le module d'indentation et la dureté les plus hauts.

Des essais de traction ont également été réalisés, après dépôt des films sur des éprouvettes en substrat de Kapton. Plusieurs difficultés ont été rencontrées dans le cadre de ces essais. La découpe des éprouvettes de Kapton, n'a pas été aisée, du fait de la faible épaisseur de la feuille de Kapton utilisée (50 μm). Les outils de découpe de l'atelier mécanique commun de l'INSA Rennes n'étaient pas adaptés à la découpe de feuille de polyimide si fine et ont entraîné des irrégularités de découpe. Les coupes manuelles au scalpel ont permis de réduire le nombre de défauts de découpe. De plus, les déformations des films ont été obtenues par corrélation d'images à partir d'une zone observée relativement petite (2,5 x 2,5 mm^2). Il a été nécessaire de faire des hypothèses pour remonter à la déformation du film considéré dans son ensemble.

Ces difficultés d'exécution ont limité les conclusions pouvant être tirées des données de ces essais de traction. On a tout de même pu vérifier que les films de 2 μm d'épaisseur déposés sur éprouvette de Kapton de 50 μm d'épaisseur ont une influence mesurable sur la déformation des éprouvettes revêtues. Il a été proposé une estimation des modules d'Young des films, avec des valeurs comprises entre 12 et 47 GPa, malgré d'importantes barres d'erreur. De plus, l'observation de la surface du film au cours des essais de traction, à l'aide de la caméra CCD, dans une petite zone utile, a permis de relever la contrainte et la déformation pour lesquelles les fissures apparaissent dans le film. On a pu observer que le film Ti-15Nb-22Zr-3Sn est celui pour lequel l'apparition des fissures est la plus tardive, ce qui semble cohérent avec les observations réalisées à partir des courbes de nanoindentation obtenues avec la pointe sphérique, montrant que l'effet superélastique permet de retarder l'entrée du film dans le domaine plastique, et donc retarder l'apparition de fissures dans le film.

On observe enfin que les fissures apparaissent à des niveaux de contrainte assez faibles, proches de la limite d'élasticité mesurée. Ces observations posent la question de la fragilité des films, par rapport aux alliages massifs. Cette question sera explorée plus en détails dans le Chapitre VI, lors des essais de traction équibiaxiale couplés à des mesures de résistivité électrique sous rayonnement synchrotron.

**Chapitre VI : Etude couplée des propriétés
structurales et de la sollicitation mécanique par
essai de traction *in situ* sous rayonnement
synchrotron**

I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'obtenir la confirmation de la nature superélastique des films par l'observation directe de la transformation martensitique induite sous contrainte et réversible. De telles observations ont été réalisées dans des alliages massifs [Héraud 2015], mais, à notre connaissance, pas dans des films minces. En effet, les essais de nanoindentation montrent que cet effet est présent, avec un très haut taux de recouvrement, pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr-Sn, cohérent également avec l'étude microstructurale des échantillons. Mais l'observation n'est pas directe : on n'a pas la confirmation que la phase martensitique se forme sous l'effet de la contrainte et disparaît lorsque cette dernière est retirée.

Pour obtenir de telles observations, il est nécessaire de réaliser des essais *in situ*, couplant une sollicitation mécanique (traction, nanoindentation) et une observation microstructurale (DRX, MET). On a fait le choix de réaliser un essai de traction couplé à une mesure de DRX. Un diffractomètre de laboratoire ne permet pas d'obtenir un signal suffisant : les diffractogrammes présentés aux Chapitres III et IV ont souvent nécessité plusieurs heures d'acquisition pour obtenir un signal satisfaisant (pour les scans à un angle Ψ différent de 0° particulièrement). Pour un essai de traction, rester dans une position pendant une durée si longue conduirait nécessairement à des effets de relaxation des contraintes. C'est pourquoi le choix d'utiliser le rayonnement synchrotron s'impose. Nous avons utilisé le dispositif expérimental disponible sur la ligne DiffAbs au synchrotron SOLEIL, décrit de façon détaillée par Geandier et al. [Geandier 2010]. Celui-ci permet de réaliser des essais de traction équilibriaux *in situ*, sous rayonnement synchrotron, couplés à la mesure de la résistivité électrique quatre points. Le détecteur utilisé est un détecteur 2D (XPad), permettant de réaliser en quelques secondes la mesure d'un scan sur une gamme angulaire d'environ 6° selon l'angle 2θ et d'environ 6° selon l'angle Ψ . Pour ce chapitre, on a utilisé la notation de l'angle Ψ , qui correspond à l'angle χ de la Figure II-9 du Chapitre II (afin de respecter la notation utilisée sur la ligne DiffAbs). De plus, pour tout ce chapitre et sauf s'il est fait mention du contraire, on utilise le rayonnement synchrotron à une énergie de 18 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde $\lambda = 0,69351 \text{ \AA}$.

L'analyse des données obtenues au synchrotron demande un travail spécifique en comparaison des diffractogrammes obtenus au laboratoire. La méthode utilisée pour l'obtention des diffractogrammes à partir des clichés obtenus par le détecteur 2D a été présentée dans la section IV.2. du Chapitre II. Une autre spécificité des expériences utilisant le montage expérimental à Diffabs est liée à la mesure de la déformation appliquée. Les échantillons sont déposés sur substrat de Kapton et c'est ce dernier qui est déformé lors de l'essai de traction. Afin d'obtenir une mesure fiable de la déformation appliquée, la déformation est mesurée par corrélation d'images numériques à l'aide d'un mouchetis de peinture blanche appliqué au dos du substrat (sur la partie non revêtue de l'échantillon). La couleur blanche de la peinture est une conséquence de la présence de TiO_2 dans cette dernière, sous forme de petits grains orientés aléatoirement. Sur les diffractogrammes présentés par la suite dans ce chapitre, on observe ainsi de nombreux pics de diffractions correspondants au TiO_2 , qui peuvent rendre la lecture plus difficile. Ces pics sont cependant facilement reconnaissables : étant présents sous la forme de poudre en suspension dans la peinture, leur position n'est influencée, ni par l'angle Ψ

d'observation, ni par la déformation de l'échantillon. Par conséquent, ils ont été utilisés comme des positions de références pour la calibration des positions en 2θ .

En se basant sur les présences de phases obtenues par les études en laboratoire, quatre compositions issues du système quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn ont été étudiés : Ti-10Nb-22Zr-3Sn, Ti-15Nb-22Zr-3Sn, Ti-17Nb-22Zr-3Sn et Ti-20Nb-22Zr-3Sn.

Dans ce chapitre, on commencera par étudier l'état initial de la microstructure des films sur Kapton avant l'essai de traction, et ces résultats seront comparés à ceux présentés dans les précédents chapitres. Puis on étudiera l'évolution des diffractogrammes X au cours de l'essai de traction dans le but d'observer l'effet superélastique. Enfin, on discutera de l'évolution des fissures dans les films au cours des essais de traction.

II. Etat cristallographique initial des films déposés sur Kapton

L'étude par diffraction des rayons X nous permet dans un premier temps de confirmer les phases en présence et la texture déjà observée dans les Chapitres III et IV. La texture principale $\{110\}_\beta$ de la phase β est à nouveau observée. On observe ainsi le pic $\{110\}_\beta$, confirmé par l'obtention de l'ordre 2 $\{220\}_\beta$ à $\Psi = 0^\circ$ et $\Psi = 60^\circ$, le pic $\{200\}_\beta$ à $\Psi = 45^\circ$ et le pic $\{112\}_\beta$ à $\Psi = 30^\circ$ et $\Psi = 75^\circ$. La Figure VI-1 présente l'évolution de l'intensité en fonction de l'angle Ψ pour différentes positions 2θ pour la composition Ti-15Nb-22Zr-Sn. Ces graphiques sont à mettre en parallèle avec les coupes selon l'angle Ψ des figures de pôles vues en Figure III-8 du Chapitre III.

On observe que les pics obtenus selon l'angle Ψ sont moins fins. Cela peut être dû à la méthode d'obtention de ces données, puisqu'on utilise l'intensité intégrée entre $\Psi-3^\circ$ et $\Psi+3^\circ$. Par conséquent, par exemple, à un Ψ de 5° , on observe le pied de pic du pic présent à $\Psi = 0^\circ$, même si celui-ci est assez fin.

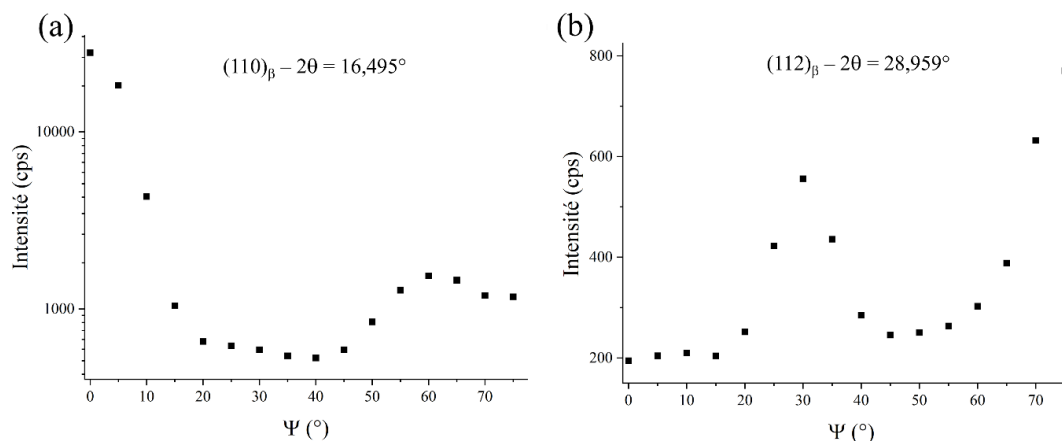


Figure VI-1 : Intensité en fonction de l'angle Ψ pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr-3Sn (a) à l'angle $2\theta = 16,50^\circ$, qui correspond à la position du pic $\{110\}_\beta$ à $\Psi = 0^\circ$, (b) à l'angle $2\theta = 28,96^\circ$ qui correspond à la position du pic $\{112\}_\beta$. Le pic $\{112\}_\beta$ obtenu à $\Psi = 30^\circ$ est cohérent avec la texture $\{110\}_\beta$, et un second pic, non accessible, est attendu à $\Psi = 90^\circ$.

Pour l'échantillon Ti-10Nb-22Zr-Sn, on observe également des pics de la phase martensitique α'' . La Figure VI-2 présente la diffraction des rayons X pour une gamme angulaire 2θ comprise entre 29 et 35° à un angle $\Psi = 60^\circ$. A cette position, comme cela a été observé dans le Chapitre III, on peut observer les pics $(202)_{\alpha''}$ et $(132)_{\alpha''}$.

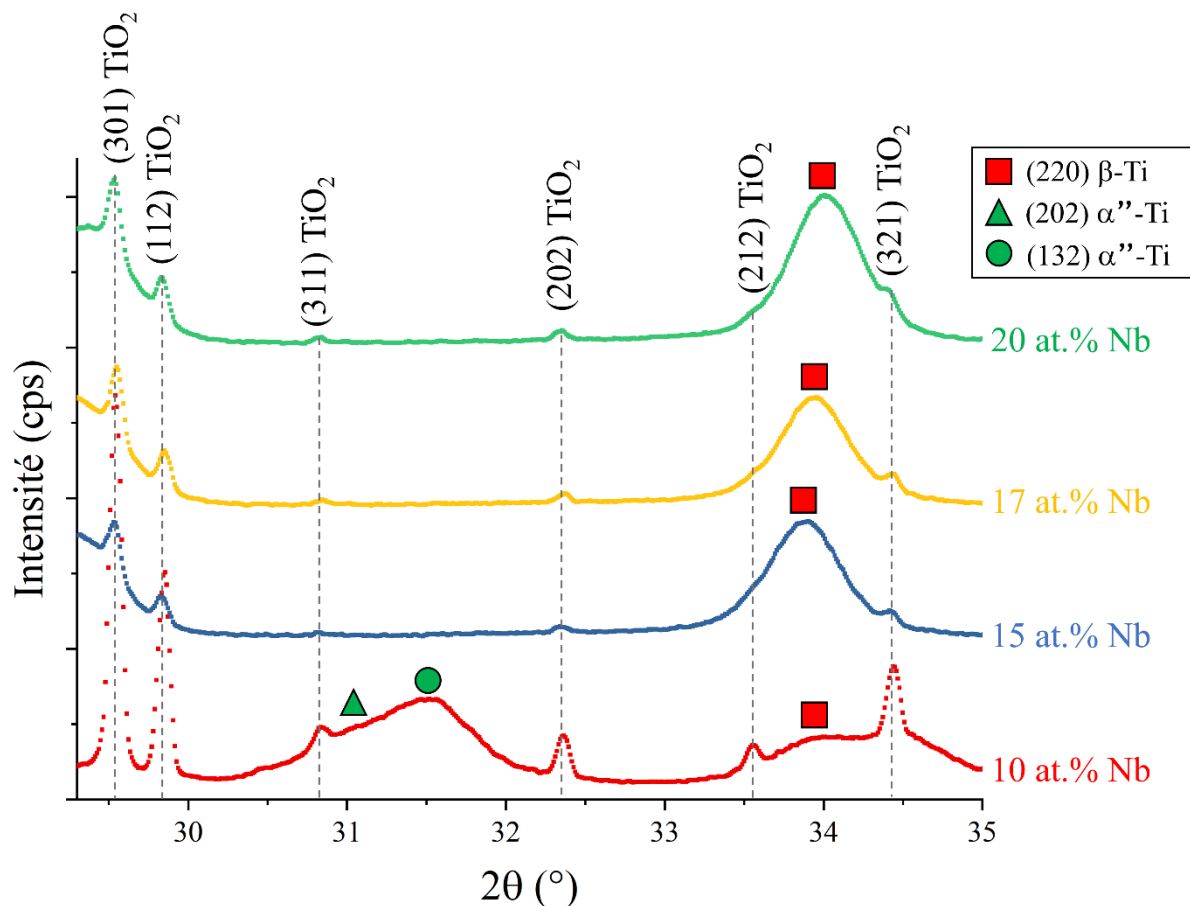


Figure VI-2 : Diffractogrammes X sur la gamme angulaire permettant d'observer les pics $(202)_{\alpha''}$ et $(132)_{\alpha''}$, ainsi que le pic $(220)_{\beta}$ pour les différentes compositions étudiées. Les balayages présentés sont réalisés à un angle $\Psi = 60^\circ$. Les pics d'intérêt pour cette étude sont notés par les symboles, et les pics de TiO_2 dus au mouchetis en face arrière du substrat ont également été indexés.

On observe une évolution des pics, et donc des phases en présence, équivalente à celle observée au diffractomètre de laboratoire. L'échantillon Ti-10Nb-22Zr-Sn présente un mélange de phase β et α'' , puisque l'on observe le pic $\{220\}_{\beta}$ ainsi que les pics $(202)_{\alpha''}$ et $(132)_{\alpha''}$. La phase α'' disparaît aux teneurs en Nb plus importantes, on observe alors uniquement le pic $\{220\}_{\beta}$. On peut donc considérer que l'équilibre des phases et la texture de ces dernières sont les mêmes pour ces dépôts réalisés sur substrat de Kapton que pour les échantillons déposés sur Si étudiés jusqu'ici.

Les dépôts sur substrat de Kapton nous permettent également d'étudier de façon plus précise la texture minoritaire $\{112\}_{\beta}$ qui a été observé précédemment. En effet, pour les études

DRX au laboratoire, les dépôts étaient réalisés sur des substrats de Si monocristallin orienté {001}. Or, les distances interréticulaires des plans $(004)_{\text{Si}}$ et $\{112\}_{\beta}$ sont extrêmement proches. Il n'était donc pas possible d'observer directement le pic $\{112\}_{\beta}$ à $\Psi = 0^{\circ}$; car généralement, pour éviter d'abimer le détecteur, on évitait l'observation de cette zone, le pic du Si étant très intense. Cette texture minoritaire n'a pu être détectée que grâce aux figures de pôles et à l'observation d'un pic $\{110\}_{\beta}$ à un angle Ψ de 30° .

Lors des essais réalisés au synchrotron cependant, les films ont été déposés sur des substrats de Kapton, ce qui permet d'observer le pic $\{112\}_{\beta}$ directement. La Figure VI-3 présente les diffractogrammes X pour des angles 2θ correspondant à ce pic et un angle Ψ de 0° , afin de sonder la direction de croissance, pour les différentes compositions étudiées.

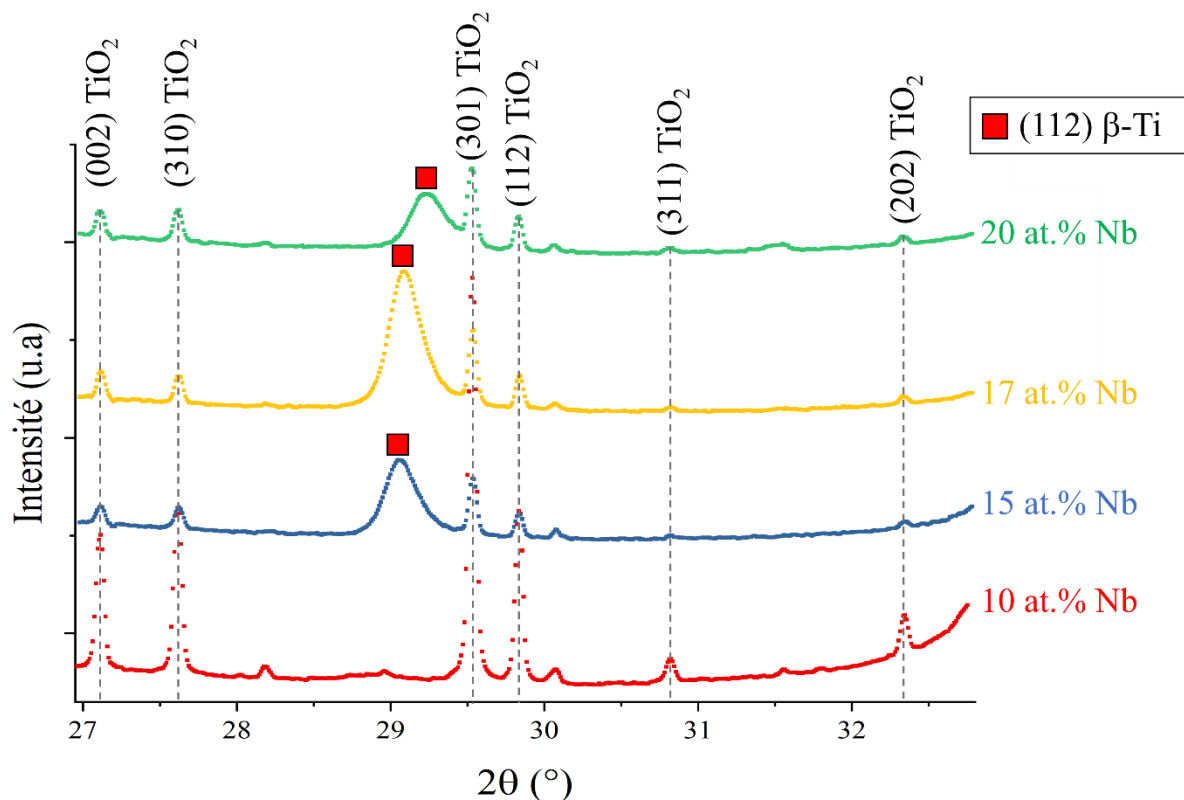


Figure VI-3 : Diffractogrammes centrés sur la gamme angulaire permettant d'observer le pic $\{112\}_{\beta}$ pour les différentes compositions étudiées. Les scans présentés sont réalisés à un angle $\Psi = 0^{\circ}$.

On observe une évolution de la texture minoritaire $\{112\}_{\beta}$ en fonction de la teneur en Nb. A une teneur en 10 % at Nb, elle n'est pas observée, alors qu'il subsiste un pic de la texture majoritaire $\{220\}_{\beta}$ visible en Figure VI-2. Elle est bien présente cependant pour les autres compositions, de 15 à 20 % at Nb. Cela est parfaitement cohérent avec les résultats précédents, puisqu'on l'observait sur les figures de pôle à 20 % at Nb.

On observe également un changement de position du pic $\{112\}_{\beta}$ de cette texture minoritaire en fonction de la teneur en Nb, ce qui n'est pas le cas pour la texture majoritaire

(Figure VI-2). Le paramètre de maille obtenu pour une teneur en 20 % at de Nb est identique pour les pics $\{110\}_\beta$ (texture majoritaire) et $\{112\}_\beta$ (texture minoritaire). Pour les échantillons 15 et 17 % at. Nb, on observe un déplacement vers les petits angles du pic $\{112\}_\beta$. Il n'y a pas d'explication claire pour ce phénomène, peut-être lié à des effets de contrainte dans ce domaine en composition où une coexistence de phases est attendue. Nous écartons l'éventualité de la présence d'un pic α'' , la contribution la plus proche $(131)_{\alpha''}$ étant attendue à des valeurs d'angles 2θ plus faibles.

Dans la suite, nous ne nous intéresserons qu'à la texture majoritaire de la phase β .

III. Exploration de l'effet superélastique

L'objectif de cette campagne est d'observer directement l'effet superélastique, en observant l'apparition de pics de diffraction de la martensite lors de la charge et leur disparition lors de la décharge pendant un essai de traction. L'essai est piloté en déplacement : entre chaque mesure, les moteurs imposent un déplacement au substrat de Kapton et on mesure la force appliquée à l'échantillon dans les deux directions orthogonales dans le plan. La Figure VI-4 illustre la correspondance entre force et déformation : la déformation maximale atteinte est d'environ 4 %, ce qui correspond à une charge de 200 N. La mesure de la déformation, par corrélation d'images numériques, est réalisée deux fois pour chaque position : une fois avant et une fois après les mesures de diffraction. Ainsi, on observe que, à déplacement stable, donc pendant les mesures de DRX, la force évolue : lors de la montée en charge, elle diminue et lors du déchargement, à l'inverse, elle a tendance à augmenter. A une position fixe, l'échantillon se relaxe et la force nécessaire pour le maintenir dans cette position diminue. On note cependant que la déformation reste relativement stable : on fera par la suite l'approximation que les mesures de DRX sont réalisées à déformation fixe entre deux déplacements des moteurs.

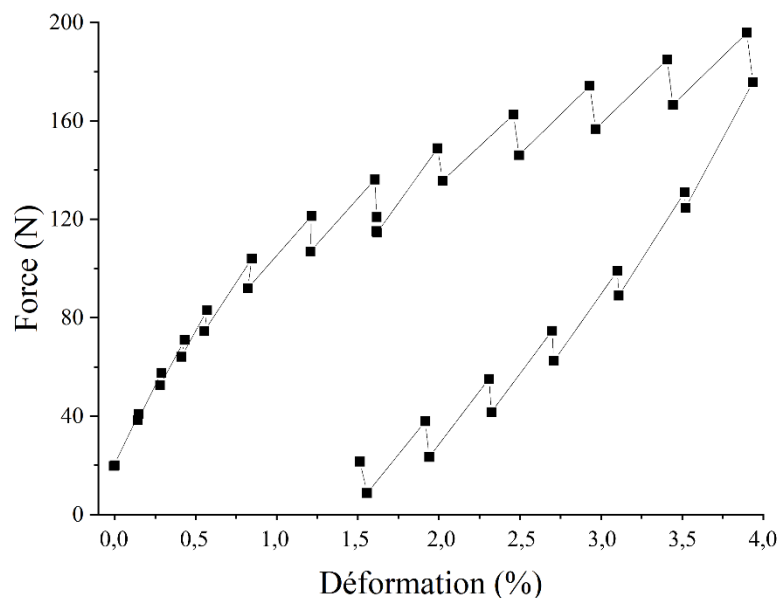


Figure VI-4 : Courbe force-déformation de l'essai de traction équi-biaxiale d'un échantillon Ti-15Nb-22Zr-Sn.

Pour mettre en évidence la transformation martensitique, on observe l'évolution des pics de diffraction en fonction de la force appliquée. Différentes gammes angulaires ont été scrutées : celles-ci ont été choisies pour permettre l'observation de l'évolution de la phase β et pour maximiser les chances d'observer des pics de diffraction de la phase martensite. L'acquisition a été faite sur 5 régions en 2θ (largeur angulaire d'environ 6° fixée par le détecteur), et sur une gamme angulaire Ψ , comprise entre 0 et 75° . Les différentes régions et leurs gammes angulaires correspondantes sont reportées dans le Tableau VI-1. Les 4 premières régions correspondent à l'observation des pics de diffraction $\{110\}$, $\{200\}$, $\{112\}$ et $\{220\}$ de la phase β . La région #5 correspond à la zone d'observation des pics (202) et (132) de la phase martensitique α'' .

Tableau VI-1 : Régions angulaires (positions du détecteur) observées en DRX pour chaque pas en force de l'essai de traction biaxiale.

Zone observée	Famille hkl et phase attendues	2θ ($^\circ$)	Ψ ($^\circ$)
Région #1	$\{110\}_\beta$	14,4 - 20,2	0 - 75
Région #2	$\{200\}_\beta$	21,5 - 27,3	40 - 50
Région #3	$\{112\}_\beta$	27,0 - 32,8	0 - 75
Région #4	$\{220\}_\beta$	31,4 - 37,2	0 - 75
Région #5	$\{202\}_{\alpha''}$ et $\{132\}_{\alpha''}$	29,3 - 35,1	0 - 75

La Figure VI-5 présente la mesure du pic $\{110\}_\beta$ pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr-3Sn au cours de l'essai. On observe une évolution en 3 étapes :

- Dans un premier temps, lors de la charge, jusqu'à une valeur de force de 102 N, on observe un déplacement du pic vers les grands angles, presque sans perte d'intensité.
- Dans un second temps, à partir de 102 N et jusqu'à la charge maximale appliquée de 193 N le pic se déplace vers les petits angles, avec cette fois une perte d'intensité et une augmentation de la largeur du pic.
- Enfin, lors de la décharge, on observe que le pic se déplace de façon accentuée vers les petits angles, mais qu'il regagne en intensité et rediminue en largeur, pour revenir environ à sa position et forme initiale lorsque l'échantillon est complètement déchargé.

Cette évolution en trois étapes se retrouve à l'identique sur le pic $\{220\}_\beta$, l'ordre 2 du pic $\{110\}_\beta$, à l'angle $\Psi = 0^\circ$ (Figure VI-5-d).

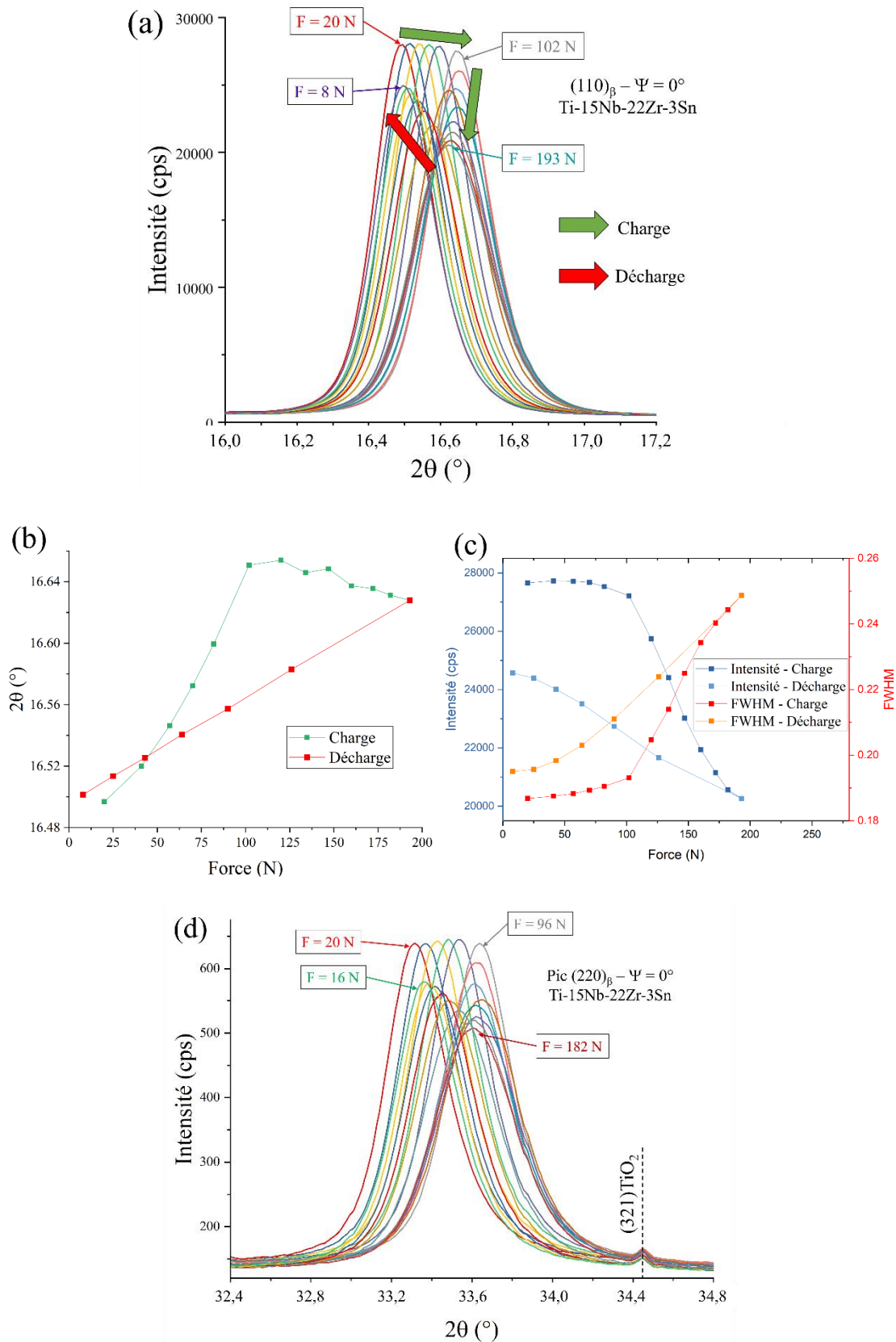


Figure VI-5 : Essai de traction pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr-Sn : (a) Evolution du pic $\{110\}_\beta$; (b) Evolution de la position en 2θ du pic $\{110\}_\beta$ en fonction de la force appliquée ; (c) Evolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur du pic $\{110\}_\beta$ en fonction de la force appliquée ; (d) Evolution du pic $\{220\}_\beta$

La première étape est caractéristique de la déformation élastique de l'échantillon : lorsque l'on applique une contrainte de tension biaxiale dans le plan, la distance interréticulaire d_{hkl} des plans parallèles à la surface diminue et par conséquent la position en 2θ de ces derniers se déplace vers les grands angles. La fraction volumique de phase diffractante est stable et par conséquent l'intensité varie très peu.

La seconde étape de la phase de chargement est plus surprenante, mais également plus difficile à interpréter. Le déplacement du pic vers les petits angles indique que la contrainte appliquée est partiellement relaxée : la déformation n'est sans doute pas purement plastique, car dans ce cas la contrainte aurait plutôt tendance à se stabiliser (de même que la position du pic). On peut donc proposer deux effets possibles. Le premier est la transformation martensitique et l'effet superélastique. La transformation permet d'accommoder une partie des contraintes, ce qui explique leur diminution. De plus, on peut, par ce phénomène, expliquer la diminution d'intensité du pic $\{110\}_\beta$ observée : la fraction volumique de phase β diminue, au profit de la fraction volumique de phase α' . La deuxième explication possible à ces observations est l'apparition de fissures. Lors de la fissuration du film, la contrainte appliquée est relaxée. De plus, la région de l'échantillon participant à la diffraction des rayons X diminue également, expliquant la diminution d'intensité.

La troisième étape enfin, lors du déchargement, correspond à un retour à la position initiale. La décharge entraîne mécaniquement la disparition des contraintes, mais le retour d'intensité de diffraction nous laisse penser que le phénomène observé dans l'étape 2 est réversible. C'est le cas pour la transformation martensitique, ce qui nous laisse penser que c'est cet effet qui est observé. On peut noter que dans le cas de fissures, il a déjà été observé que celles-ci peuvent se « résorber » à la décharge [Peng 2011, Saleh 2014]. Bien que le retour à la position initiale nous semble plus probable pour l'effet superélastique, cette étape ne permet pas de discriminer totalement l'une ou l'autre explication.

Deux autres pics de la phase β ont été observés : les pics $\{200\}_\beta$ et $\{112\}_\beta$. Leur évolution est présentée en Figure VI-6. Pour les pics $\{200\}_\beta$ et $\{112\}_\beta$, on se situe respectivement à un angle Ψ de 44° et 30° . À nouveau, on observe une évolution similaire à celle observée pour le pic $\{110\}_\beta$, en trois étapes.

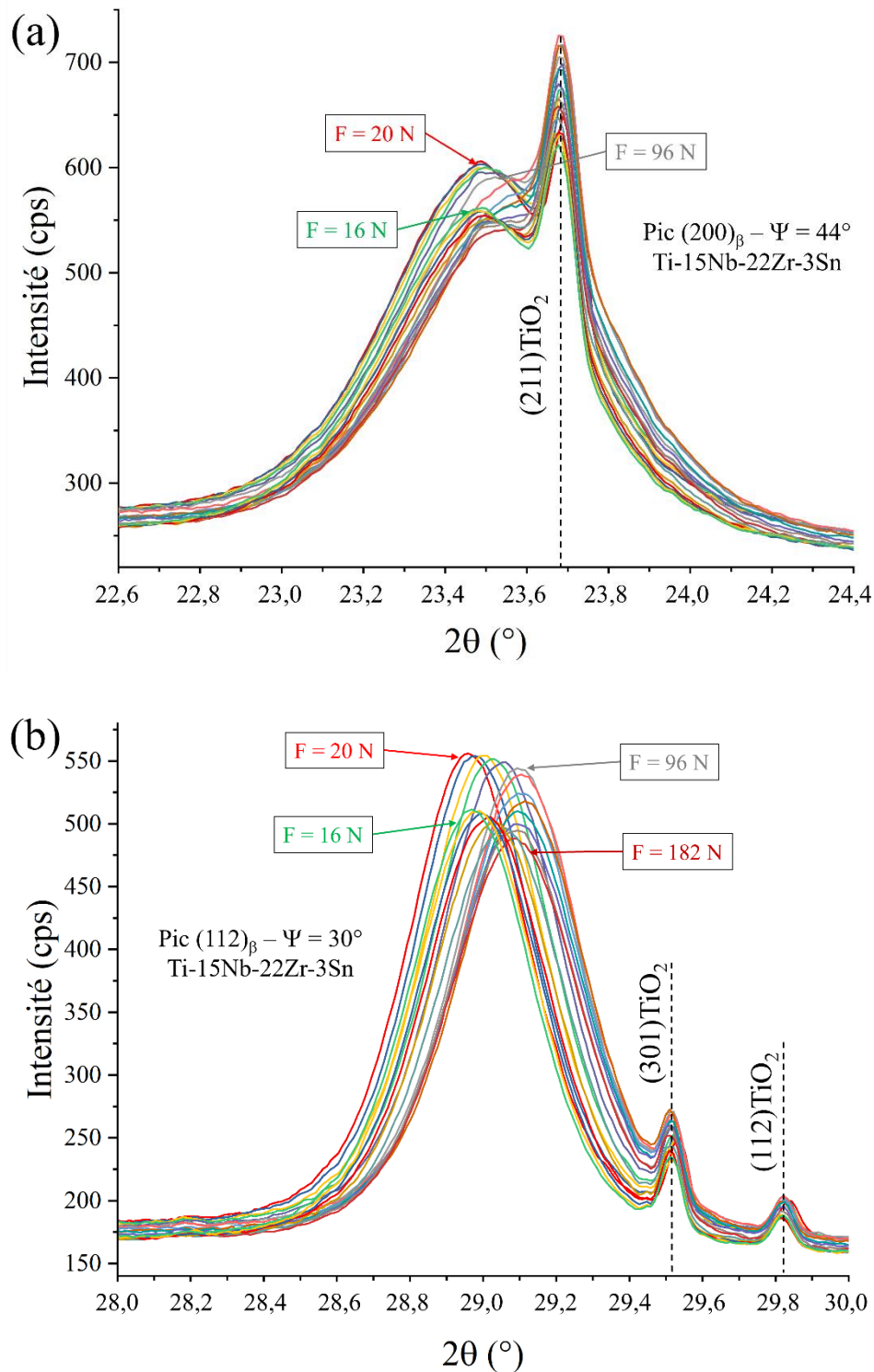


Figure VI-6 : Evolution des diffractogrammes de la phase β pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr-3Sn pour (a) le pic $\{200\}_\beta$ et (b) le pic $\{112\}_\beta$.

Si l'évolution des pics est due à la transformation martensitique sous contrainte, on s'attend à voir apparaître des pics de diffraction correspondant à la martensite lorsque l'on applique une force élevée. Cette observation est attendue particulièrement pour l'échantillon Ti-15Nb-22Zr-3Sn, qui présente le meilleur comportement mécanique en nanoindentation avec

un fort recouvrement en profondeurs. Sur toutes les positions angulaires mesurées, on a comparé les diffractogrammes obtenus à la force initiale et à la force maximale. Aucun pic de diffraction qui correspondrait à l'apparition de la phase martensitique n'a été observé. Dans tous les cas, on observe uniquement le déplacement des pics β .

Il semble donc que l'effet observé sur le déplacement du pic ne soit pas dû à la transformation martensitique. Pour vérifier cela, il est intéressant d'observer les autres compositions étudiées. En effet, si en nanoindentation on considère que la composition Ti-15Nb-22Zr-3Sn est superélastique, on considère que cela n'est pas le cas de la composition Ti-20Nb-22Zr-3Sn, et par conséquent que l'on ne doit pas observer de déplacement de pic si celui-ci est dû à la transformation superélastique. La Figure VI-7 présente le déplacement du pic $\{110\}_\beta$ de l'échantillon Ti-20Nb-22Zr-3Sn au cours de l'essai. On observe le même comportement que pour l'échantillon à 15 % at Nb. Ce même déplacement est également observé pour la composition Ti-17Nb-22Zr-3Sn. La relaxation des contraintes semble donc être provoquée par l'apparition de fissures, plutôt que par la transformation superélastique.

La Figure VI-8 présente l'évolution des pics de martensite observés dans l'échantillon Ti-10Nb-22Zr-3Sn en fonction de la force. On observe que ces derniers n'évoluent pas lors de l'essai.

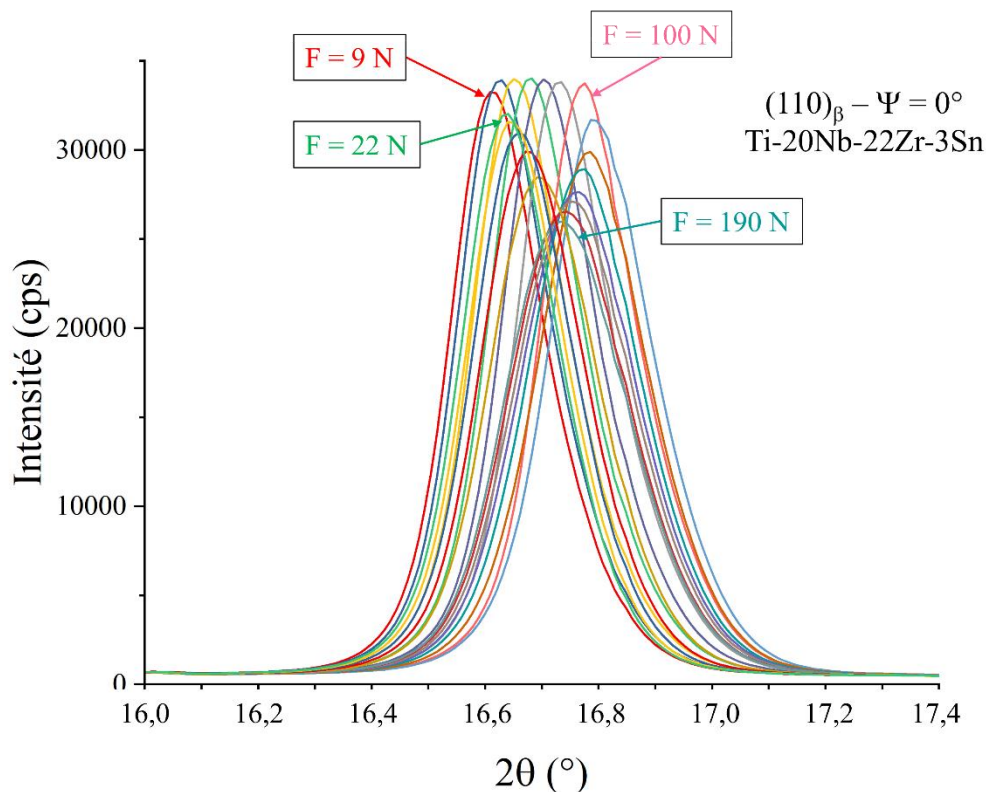


Figure VI-7 : Evolution du pic $\{110\}_\beta$ au cours de l'essai de traction pour l'échantillon Ti-20Nb-22Zr-Sn

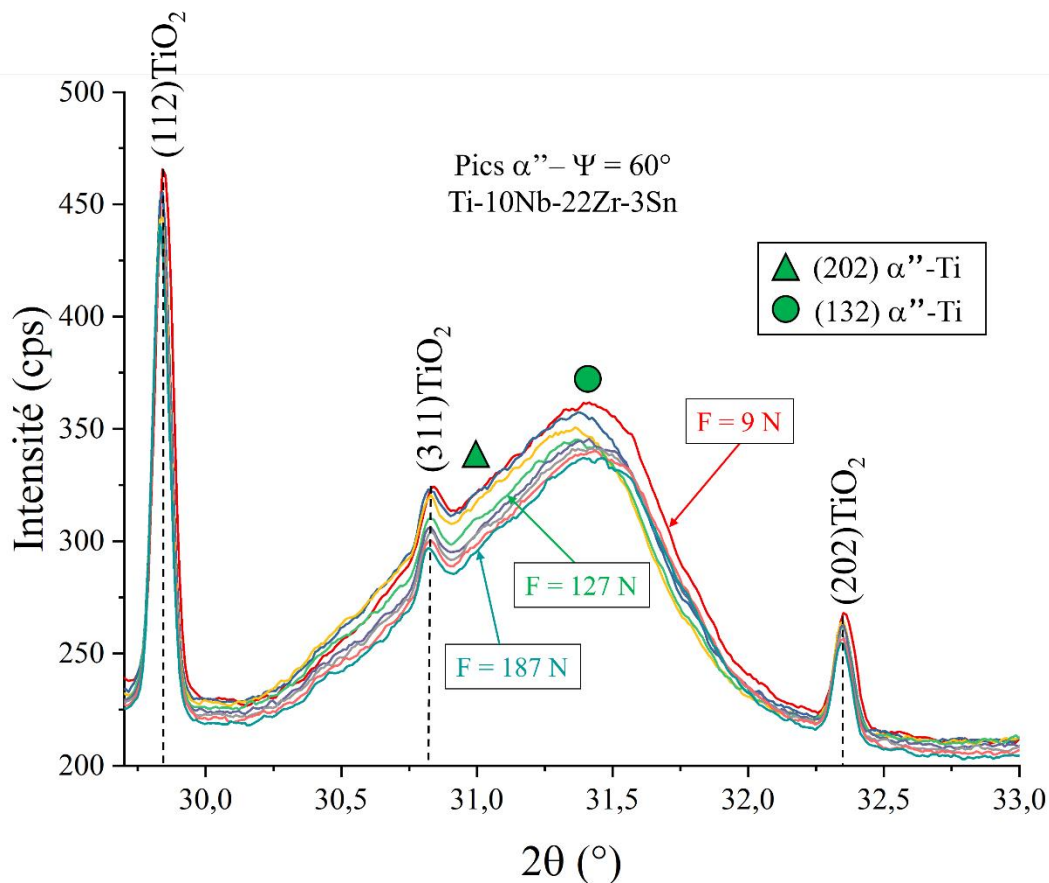


Figure VI-8 : Evolution des pics $(202)_{\alpha''}$ et $(132)_{\alpha''}$ à $\Psi = 60^\circ$ lors de l'essai de traction pour l'échantillon Ti-10Nb-22Zr-3Sn

Pour la transformation martensitique d'un échantillon contenant déjà une certaine fraction volumique de martensite (comme c'est le cas ici), sous l'application d'une contrainte, on s'attend à une évolution en 4 étapes :

- La première étape correspond à la déformation élastique de l'échantillon
- Dans un second temps, lorsqu'une certaine contrainte est atteinte, la transformation martensitique sous contrainte débute : la fraction volumique de phase β existante est transformée en phase α'' . Le variant de martensite (et donc l'orientation de cette dernière) dépend de l'orientation de la contrainte par rapport à la phase mère cubique.
- Dans un troisième temps, lorsque toute la phase β a été transformée, et donc que la transformation martensitique est terminée, la phase martensitique préexistante peut se réorienter, afin, à son tour, d'accommoder au mieux les contraintes appliquées.
- Enfin, lorsque tout l'échantillon est martensitique et orienté, la déformation plastique commence.

Le fait que la martensite existante avant l'essai de traction dans le film Ti-10Nb-22Zr-3Sn n'évolue pas au cours de l'essai est donc un indice supplémentaire que la transformation martensitique ne semble pas avoir lieu lors de ces essais. Il est aussi possible que, par exemple, la non-observation de la phase martensitique au cours de l'essai soit due à la taille de grains trop petite de la phase α'' .

IV. Etude de la fragilité des films

Puisqu'il semble que la transformation martensitique n'a pas eu lieu dans les films lors des essais de traction, il est intéressant d'étudier leur fissuration pour confirmer que l'évolution des pics de diffraction observée est bien liée à cette fissuration. Des mesures de résistivité *in situ* ont été réalisées. Pour cela, 4 points de contact électrique (A, B, C et D) ont été mis en place dans une configuration carrée, puis en injectant le courant entre deux points de contacts adjacents (par exemple B et C), la tension est relevée sur les deux points opposés A et D (configuration de type Van der Pauw, voir la Figure II-12, Chapitre II). Lorsqu'une fissure se forme, le courant passe plus difficilement et la tension relevée augmente. Si la fissure prend toute la largeur de l'échantillon, le courant ne passe plus du tout entre deux points de contact et par conséquent la mesure n'est plus possible. La Figure VI-9 présente l'évolution de la tension mesurée entre deux points de contact (ici les points A et D) en fonction du temps pour l'échantillon Ti-20Nb-22Zr-3Sn, lors de l'essai de traction détaillé dans la section précédente.

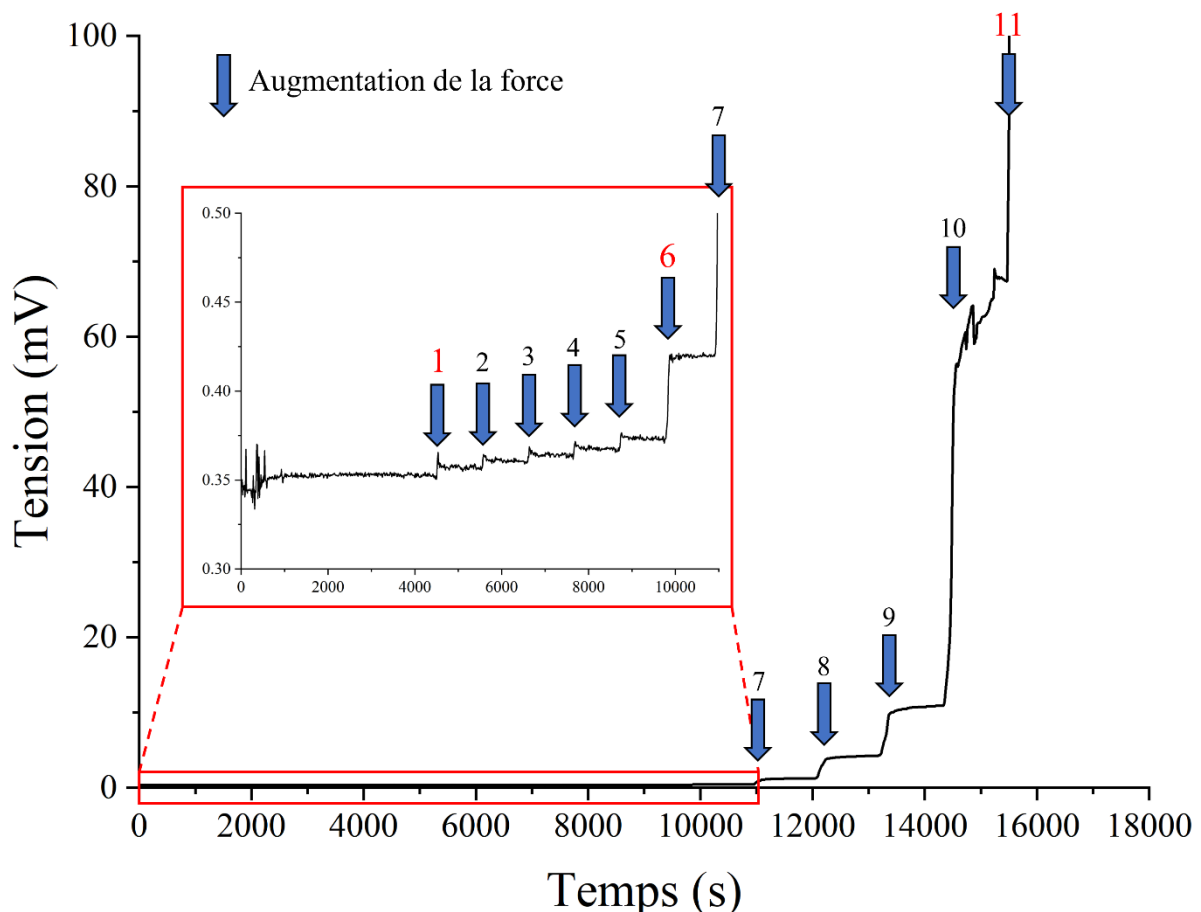


Figure VI-9 : Mesures électriques sur l'échantillon Ti-20Nb-22Zr-3Sn au cours de l'essai de traction: la tension relevée entre deux points de contacts adjacents est reportée en fonction du temps, et l'insert donne une vue agrandie du début de l'essai. Les flèches bleues correspondent aux déplacements des moteurs à chaque incrément de force. L'échelle est coupée à 100 mV, la tension augmente en pic indiquant la perte de tout contact électrique.

On observe l'influence sur la tension électrique de chaque incrément de force/déplacement (signalées par les flèches bleues et numérotées). L'augmentation n°1 correspond au début de l'essai de traction et à l'application d'une force de 20 N. Chaque changement de tension électrique correspond à une variation du déplacement. Dans un premier temps, à chaque incrément de la force appliquée, on a une légère augmentation de la tension électrique (de l'ordre de 0,005 mV). Cette augmentation reste la même pour les 5 premiers incréments de force. On observe au 6^e incrément de force que le saut de la tension associé est plus important. Cette augmentation plus importante est attribuée à la formation des premières fissures. On considère alors que c'est à la déformation associée, que l'on observe les premières fissures. Par la suite, on observe qu'à chaque nouvel incrément de force, la tension augmente davantage, jusqu'à augmenter à l'infini au 11^{ème} incrément. Par conséquent, on peut en déduire que le contact électrique est rompu, donc que les fissures sont traversantes et prennent toute la largeur de l'échantillon.

Pour chaque échantillon où c'est possible, on relève donc la force et la déformation pour lesquelles les fissures commencent à se former et pour lesquelles les fissures deviennent traversantes. Ces caractéristiques sont présentées dans le Tableau VI-2. On ajoute également la force à laquelle le pic de diffraction commence à se déplacer vers les petits angles (noté Début étape 2 DRX) pour comparaison.

Tableau VI-2 : Forces correspondant aux principales étapes relevées, en DRX et en mesures électriques, durant l'essai de traction. Le début de l'étape 2 en DRX correspond au déplacement maximal vers les grands angles du pic de diffraction. La force et la déformation produisant les premières fissures correspondent au premier saut de tension important dans les mesures électriques, enfin la force et la déformation associées aux fissures traversantes correspondent à la perte de contact électrique.

Teneur en Nb (% at)	15	15	15	17	20
Début étape 2 DRX (N)	102	119	107	110	100
Force 1ères fissures (N)	83	103	88	80	100
Déformation 1ères fissures (%)	0,55	/	0,82	0,60	/
Force fissures traversantes (N)	83	134	165	140	168
Déformation fissures traversante (%)	0,55	/	3,0	2,1	/

On note que les premières fissures apparaissent à des forces comprises entre 80 et 100 N, ce qui correspond à des déformations comprises entre 0,5 et 0,8 % environ, alors que les fissures observées en traction au laboratoire (présentées dans le Chapitre V), sont observées à partir de déformations de 1,3 %. On rappelle cependant que les mesures de déformation réalisées au laboratoire sont à prendre avec précautions. On note également que la force à laquelle on observe les premières fissures est légèrement plus faible que la force à laquelle on observe le changement de sens de l'évolution du pic en DRX. En général, la différence observée correspond à une itération de force, ce qui semble confirmer que les deux phénomènes sont liés. Chommaux et al. [Chommaux 2022] expliquent ce décalage par la sensibilité plus importante des mesures électriques. En effet, les mesures électriques sont impactées dès les toutes premières fissures, même si leur densité et/ou leur étendue est très faible. Pour observer un changement de comportement en DRX, la densité de fissures doit être suffisamment importante pour résulter en une relaxation de contraintes macroscopique.

On observe également que les fissures deviennent traversantes à des valeurs de forces comprises entre 83 N (soit juste après l'apparition des 1ères fissures) et 168 N. On peut penser que cela peut dépendre de l'état de surface initiale de l'échantillon et notamment du substrat de Kapton. En effet, d'éventuelles rayures sur le substrat pourraient être des points sensibles pour la formation de fissures. Et si ces dernières se situent sur toute la largeur de l'échantillon, il est possible qu'elles facilitent l'apparition de fissures traversantes.

Ces mesures ne permettent pas de dessiner une tendance en fonction de la composition du film. L'objectif de la campagne étant d'observer l'effet superélastique, les mesures ont été principalement effectuées sur des échantillons Ti-15Nb-22Zr-3Sn, et on a donc peu de mesures sur les autres compositions.

A la fin de certains essais, on remarque qu'on mesure à nouveau une tension (bien qu'elle reste plus élevée que la tension avant l'application d'une force) lors de la décharge. Cela semble indiquer que les fissures se « referment » [Chommaux 2022, Saleh 2014]. Cet effet est dû à l'élasticité du substrat de Kapton, qui permet de remettre en contact les bords des fissures du film en revenant à sa position initiale. Cela semble indiquer que l'adhésion du film au Kapton est très bonne, puisqu'il reste solidaire du substrat malgré les fissures importantes.

L'étude des fissures a également été réalisée sur les éprouvettes post-mortem, par observation au microscope optique. La Figure VI-10 présente les fissures obtenues après l'essai pour quatre échantillons différents.

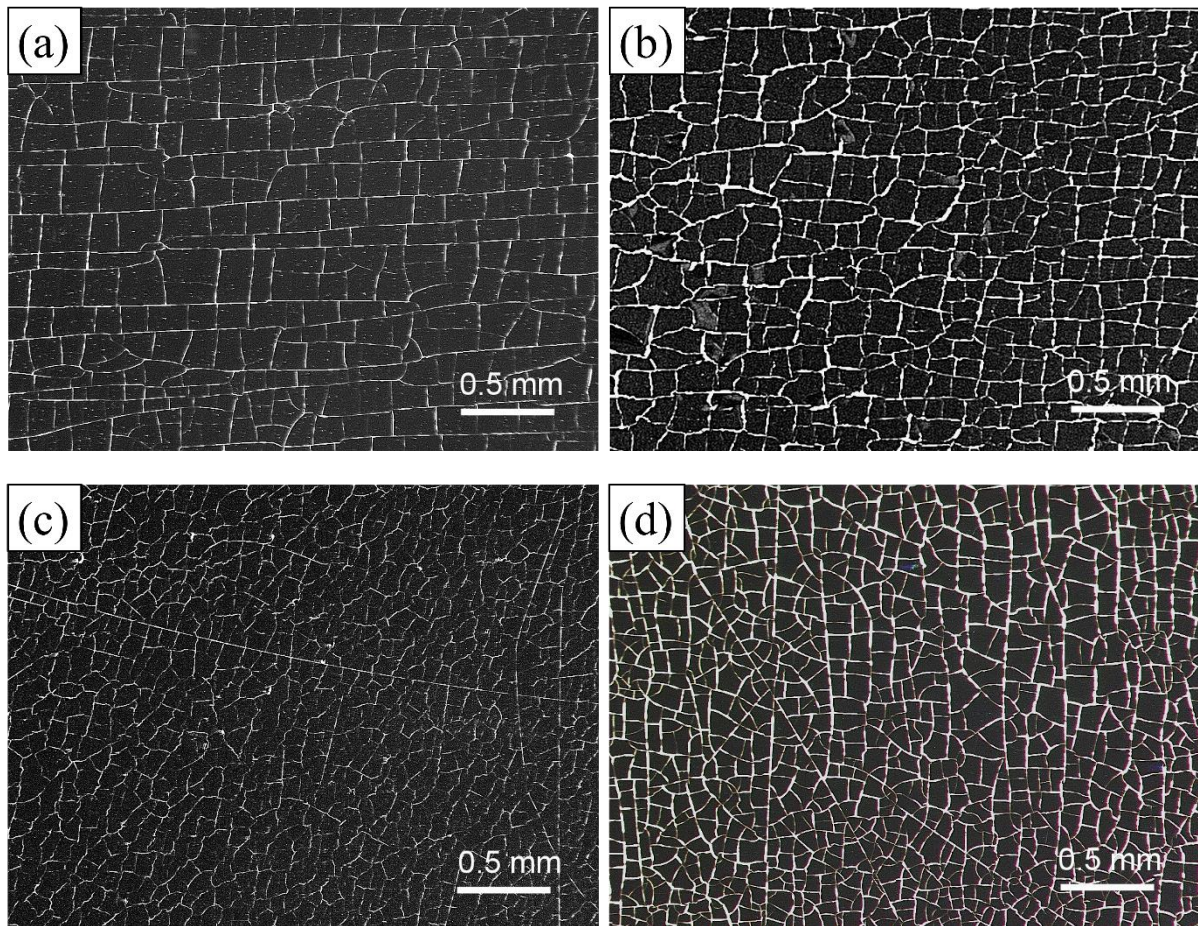


Figure VI-10 : Observations au microscope optique de l'état de surface après essai mécanique des échantillons : (a) Ti-15Nb-22Zr-3Sn – (b) Ti-20Nb-22Zr-3Sn – (c) Ti-15Nb-22Zr-3Sn – (d) Ti-17Nb-22Zr-3Sn

On observe des fissures de morphologies différentes. Sur la Figure VI-10-a, les fissures sont rectilignes, particulièrement dans la direction horizontale. Elles sont moins rectilignes, mais la forme des fissures reste droite dans le cas de la Figure VI-10-b. Il semble que l'on forme dans un premier temps les fissures selon une direction avant de les former dans la direction perpendiculaire. Des observations similaires ont été réalisées dans la littérature [Faurie 2019, Godard 2022], dans le cas d'une traction selon une direction, puis dans l'autre direction (soit deux essais de traction uniaxiale successifs, dans deux directions perpendiculaires). La différence entre les deux échantillons entraînant des fissures plus ou moins rectilignes pourrait être liée à la fragilité/ductilité du film. Cela indiquerait donc que l'échantillon à 20 % at Nb serait plus ductile que l'échantillon à 15 % at Nb.

Dans le cas des Figures VI-10-c et VI-10-d, la direction des fissures semble moins définie, ce qui semble indiquer qu'elles se forment selon plusieurs directions à la fois. Ce type de fissures a également été observé dans la littérature, dans le cas cette fois d'une contrainte équi-biaxiale. On observe tout de même quelques fissures très rectilignes, qui sont sans doute la conséquence de défauts préexistants, comme des rayures sur le film ou sur le substrat.

Ces observations s'expliquent par la façon dont ont été réalisés les essais de traction. Afin d'automatiser le processus, ces derniers ont été piloté par un programme python,

permettant de contrôler les mouvements du diffractomètre et des moteurs de la machine de traction. Mais ce programme ne permettait pas d'actionner simultanément les deux moteurs imposant le déplacement. Dans un premier temps, on a alors réalisé les essais en actionnant le moteur dans une direction, puis le moteur dans la direction perpendiculaire. On obtient alors des fissures qui semblent être issues de deux essais de traction uniaxiaux successifs. Après avoir observé au microscope optique les fissures des Figures VI-10-a et VI-10-b, la procédure d'incrémentation des forces a été modifiée pour éviter cela : des déplacements bien plus faibles sont imposés successivement dans une direction, puis dans la direction perpendiculaire, jusqu'à arriver au déplacement total d'un incrément, afin de s'approcher au maximum d'un essai équi-biaxial réel. L'observation des fissures nous donne donc également des informations sur la nature de la contrainte appliquée.

V. Conclusion

Ce chapitre a présenté les résultats obtenus lors d'une campagne d'essais de traction *in situ* sous rayonnement synchrotron. L'objectif de cette campagne d'essais synchrotron était l'observation de l'effet superélastique directement lors d'un essai de traction. Cette observation n'a pas été réalisée, mais les différents essais réalisés ont permis de soulever de nombreuses questions auxquelles on pourra répondre à l'aide d'une analyse plus fine des données ou d'autres caractérisations.

La première question qui est posée par ces essais est : pourquoi n'observe-t-on pas l'effet superélastique ? Il semblait pourtant qu'il était observable de façon assez claire lors des essais de nanoindentation présentés dans le Chapitre V : lorsque la fraction volumique de phase β -métastable est la plus grande, à une teneur en Nb de 15 % at, le plus grand taux de recouvrement en profondeur est mesuré. Il est donc intéressant de se poser la question de ce qui différencie ces deux essais mécaniques. Dans le cas de la nanoindentation, on applique une contrainte localement à la surface du film uniquement. A l'inverse, lors de l'essai de traction, tout le film est sollicité. On sait que certains éléments microstructuraux, par exemple la taille de grains, peuvent varier dans l'épaisseur du film et il est donc possible que cela soit une piste expliquant cette différence. La nature du substrat et l'adhésion du film (sur silicium ou Kapton) ou l'épaisseur du film (2 μm pour les essais de nanoindentation contre 1 μm pour les essais synchrotron), sont également des pistes à explorer.

Ces essais posent également la question de la fragilité des films. Celle-ci est mise en évidence par les nombreuses fissures qui apparaissent à des taux de déformation assez faibles au cours de l'essai. Il semble en effet que l'on observe assez peu de ductilité et qu'après la déformation élastique, on entre rapidement dans un domaine fragile. Cela est assez différent du comportement des alliages de titane massifs et pose des questions sur la différence de fragilité entre ces derniers et les alliages de titane sous forme de films minces.

Conclusion générale et perspectives

Ce manuscrit de thèse a présenté l'élaboration et la caractérisation de revêtements d'alliages à base Ti-Nb dans l'objectif d'une utilisation dans le domaine du biomédical. Trois systèmes ont été étudiés : les systèmes ternaires Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr et le système quaternaire Ti-xNb-22Zr-3Sn. On s'est attelé à faire le lien entre la composition chimique (et particulièrement la teneur en Nb), la microstructure et les propriétés mécaniques des films obtenus. On a notamment cherché à caractériser l'effet superélastique dans les films, qui est la conséquence d'une transformation martensitique induite sous contrainte et réversible.

Dans un premier temps, on s'est concentré sur l'étude des propriétés microstructurales des films en fonction de leur composition, ce qui fait l'objet du Chapitre III de ce manuscrit. La première partie de ce chapitre présente l'élaboration des films par pulvérisation magnétron ainsi que l'étude de leur morphologie. Pour les systèmes contenant du Zr, on a fixé les teneurs en Zr à 22 ± 1 % at. Pour les deux systèmes ternaires, on a réalisé une dizaine de compositions, contenant des teneurs en Nb comprises entre 0 et 33 % at. Pour le système Ti-xNb-22Zr-3Sn, 5 compositions avec des teneurs en Nb comprises entre 10 et 20 % at ont été élaborées. L'observation au MEB des films, à la fois en vue plane et en vue transverse, a montré que les films obtenus présentent une morphologie colonnaire et dense. Des films de différentes épaisseurs ont été élaborés : des films de 400 nm d'épaisseur, utilisés pour les caractérisations structurales et des films de 2 μm d'épaisseur pour les caractérisations mécaniques.

L'étude première de la microstructure des films a été réalisée par DRX à partir de balayages θ - 2θ classiques qui ont montré que les films présentent une forte texture dans la direction de croissance pour les trois phases en présence : une texture $(002)_\alpha$ pour la phase hexagonale α , une texture $(110)_\beta$ pour la phase cubique centrée β et une texture $(002)_{\alpha'}$ pour la phase orthorhombique α' . Ces trois réflexions étant situées dans une même gamme angulaire restreinte, les balayages à $\chi = 0^\circ$ n'ont pas été suffisants pour différencier les phases présentes dans les films. C'est pourquoi des balayages θ - 2θ supplémentaires à des angles $\chi \neq 0^\circ$ ont permis d'accéder à d'autres réflexions et ainsi de différencier les phases en présence dans les systèmes étudiés. L'évolution des phases en fonction de la teneur en Nb, élément bétagène, a été étudiée. A faible teneur en Nb (< 8 % at), pour les systèmes Ti-xNb-2Sn et Ti-xNb-22Zr, la phase α , qui est la phase stable du Ti à température ambiante, est observée, puis la phase α' martensitique se forme pour des teneurs en Nb comprises entre 7 et 18 % at dans le système Ti-xNb-2Sn et entre 7 et 16 % at pour le système Ti-xNb-22Zr. Enfin, la phase β est observée à partir de 17 % at Nb pour Ti-xNb-2Sn et à partir de 15 % at Nb pour Ti-xNb-22Zr, et devient la seule phase présente dans les films à hautes teneurs en Nb. La comparaison des domaines de stabilité des phases, entre les deux systèmes ternaires, confirme le caractère bétagène du Zr. Les paramètres de maille des phases α et β restent stables avec la teneur en Nb, tandis que les paramètres de maille de la phase α' évoluent de façon linéaire : $a_{\alpha'}$ augmente ($1,59 \cdot 10^{-3}$ nm/%Nb), $b_{\alpha'}$ diminue ($-1,85 \cdot 10^{-3}$ nm/%Nb) et $c_{\alpha'}$, lui, reste stable. Des mesures de résistivité électriques à température ambiante ont été réalisées. La résistivité augmente avec l'apparition

de la phase α'' et diminue avec l'apparition de la phase β . Les mesures confirment les domaines de stabilité des phases obtenus par DRX. Cette étude des domaines de stabilité des phases α , α'' et β en fonction de la teneur en Nb dans les films nous a permis par la suite de faire le lien entre les propriétés microstructurales et le comportement mécanique des films.

Dans le Chapitre IV, une étude plus approfondie des propriétés microstructurales du système Ti-xNb-22Zr a été réalisée à partir d'analyses par MET et à partir des mesures des contraintes internes dans les films. En s'appuyant sur les résultats du chapitre précédent, deux compositions ont été sélectionnées pour l'étude au MET : une composition mixte α''/β , le Ti-12Nb-22Zr et une composition β , le Ti-22Nb-22Zr. Les clichés de diffraction du Ti-22Nb-22Zr, montrent uniquement la présence de la phase β , en accord avec les analyses DRX. La texture $\{110\}_\beta$ est confirmée sur les clichés de diffraction de la vue transverse, alors que les analyses de la vue plane ne permettent pas d'observer cette dernière, ce qui pourrait indiquer que cette texture se développe dans le film entre une épaisseur de 40 et 400 nm. Les clichés de diffraction du Ti-12Nb-22Zr montrent la coexistence des phases α'' et β et les textures $\{110\}_\beta$ de la phase cubique et $(002)_{\alpha''}$ de la martensite.

Dans ce chapitre, les contraintes internes des films Ti-xNb-22Zr ont été mesurées à partir du suivi *in situ* de la courbure du substrat au cours de la croissance et les contraintes résiduelles dans la phase β ont été évaluées par la méthode des $\sin^2\psi$ à partir des mesures DRX des déformations élastiques dans les cristallites β . La mesure de la courbure du substrat au cours du dépôt permet de suivre l'évolution globale des contraintes dans les films de 400 nm d'épaisseur et a permis de différencier 3 régimes de contraintes, en fonction de la teneur en Nb, et donc en fonction des phases en présence. A basse teneur en Nb, pour les compositions présentant la phase hexagonale α donc, les contraintes moyennes sont en légère compression. La formation de martensite (pour les compositions 7,8 et 9,5 % at Nb) s'accompagne de contraintes en tension et enfin les films à hautes teneurs en Nb, pour lesquels c'est la phase β qui est majoritaire sont en compression.

L'évaluation des contraintes résiduelles dans la phase β , par la méthode des $\sin^2\psi$, apporte des informations complémentaires sur les contraintes intra-granulaires dans la phase cubique et permet de différencier les contraintes intra-granulaires des contraintes macroscopiques mesurées par la courbure du substrat. L'étude montre que les grains de phase β sont soumis à des contraintes de compression. Ces résultats sont cohérents avec la contrainte moyenne en compression mesurée par la courbure du substrat, et les deux mesures donnent des valeurs proches pour la phase cubique (écart de 26 MPa par exemple pour la composition Ti-32Nb-22Zr). Il semble donc que, pour les compositions cubiques, les contraintes soient principalement localisées dans les grains. Pour les compositions martensitiques, les contraintes observées en tension sont dues à des variations dans la microstructure : la transformation martensitique contribue à une relaxation des contraintes de compression, et on peut penser que d'autres mécanismes, comme l'augmentation de la taille de grains sont également à l'origine de contraintes de tension.

Le chapitre V porte sur les propriétés mécaniques des films qui ont été étudiées à partir des essais de nanoindentation et de traction uniaxiale. Les essais de nanoindentation ont été

réalisés sur les systèmes Ti-xNb-22Zr et Ti-xNb-22Zr-3Sn avec une pointe Berkovich et une pointe sphérique de diamètre 50 μm qui ont permis d'étudier la réponse des films à l'échelle locale et de solliciter différents régimes de déformation. La pointe Berkovich entraîne une plastification importante et précoce du matériau sondé et a été utilisée pour mesurer le module et la dureté d'indentation en utilisant le modèle d'Oliver et Pharr. L'étude en fonction de la teneur en Nb a montré que les films contenant 15 % at de Nb présentent les modules et les duretés les plus élevés. Les valeurs obtenues sont proches des valeurs répertoriées dans la littérature. La pointe sphérique a permis de caractériser l'effet superélastique des films, à partir de la mesure du taux de recouvrement en profondeur. L'étude en fonction de la teneur en Nb a montré que les films contenant 15 et 17 % at. Nb présentent le plus grand retour superélastique. Ces résultats sont cohérents avec les phases présentes dans les films, puisque c'est à 15% at Nb que la phase β devient majoritaire dans les films tout en restant mécaniquement instable. Les essais de nanoindentation ont permis de montrer la nature superélastique des films dans un domaine restreint de compositions.

Des essais de traction ont été réalisés sur des éprouvettes de Kapton d'épaisseur 50 μm dont un côté a été revêtu d'un film en alliage Ti-xNb-22Zr-3Sn. La découpe des éprouvettes très de Kapton s'est révélée difficile, en raison de la finesse des feuilles de Kapton et de la souplesse du matériau (module d'Young de 4 GPa). La présence de petits accros ou défauts à la périphérie des éprouvettes a contribué à la faible reproductibilité des essais de traction. La faible épaisseur des échantillons compromettant l'utilisation d'un extensomètre, la déformation a été évaluée par corrélation d'images à partir de l'enregistrement vidéo du déplacement d'un mouchetis dans une petite zone centrale de l'éprouvette. En raison des caractéristiques de la caméra utilisée, la taille restreinte de la zone observée a nécessité de faire des hypothèses pour pouvoir évaluer la déformation. Ces difficultés ont entraîné des incertitudes importantes sur les mesures. On a tout de même observé, que les revêtements exerçaient une influence notable sur les courbes contrainte-déformation, par rapport à la courbe obtenue à partir d'une éprouvette de Kapton non revêtue. En utilisant une loi des mélanges, le module d'Young des films a été évalué et les valeurs sont comprises entre 12 et 47 GPa pour les revêtements Ti-xNb-22Zr-3Sn étudiés, ce qui est plus faible que les modules d'Young décrits dans la littérature pour des alliages massifs ($E \approx 40\text{-}60$ GPa pour l'alliage Ti-2448). Nous nous sommes intéressés à l'apparition des fissures au cours de l'essai de traction. Le film Ti-15Nb-22Zr-3Sn est celui pour lequel l'apparition des fissures est la plus tardive, ce qui va à nouveau dans le sens d'une composition pour laquelle le film présente le plus d'effet superélastique permettant d'accommoder davantage la déformation imposée que les autres compositions et de retarder l'apparition des fissures.

Pour aller plus loin dans l'étude de la superélasticité des films, nous avons souhaité réaliser des essais de traction in situ sous rayonnement synchrotron dans le but d'observer directement la transformation martensitique induite sous contrainte et sa réversibilité. Des essais de traction équibiaxiale ont été réalisés au synchrotron Soleil, sur la ligne DiffAbs, sur des éprouvettes de Kapton de 75 μm d'épaisseur, en forme de croix, sur lesquelles ont été déposé un film en alliage Ti-xNb-22Zr-3Sn, 2 μm épais. Les essais mécaniques sont couplés aux mesures DRX sous rayonnement synchrotron, pour obtenir des informations structurales, et à des mesures de résistivité électrique quatre pointes, pour étudier l'apparition des fissures dans le film. L'étude de l'évolution des pics de diffraction de la phase β lors d'un cycle de chargement/déchargement nous a permis de suivre la déformation élastique progressive des

grains β en début de chargement, suivie d'une relaxation de la contrainte, accompagnée d'une baisse d'intensité du signal mesuré, en raison de l'apparition de fissures. Au cours du déchargement, la relaxation des contraintes se poursuit et on a fait l'hypothèse que le retour de l'intensité diffractée des pics β à leur niveau initial est la conséquence de la fermeture des fissures. Malheureusement, l'absence de détection de toute réflexion de phase α' au cours des essais, nous laisse penser que la transformation martensitique n'a pas lieu dans les films (incluant ceux contenant 15 % at Nb) lors de ces essais. L'apparition de fissures pour des taux de déformations assez faibles, inférieurs à 1 %, pose des questions sur la fragilité des films. Malgré un nombre d'essais importants, nous n'avons pas pu dégager de tendance sur l'apparition des fissures en fonction de la composition du film. Ces résultats semblent tout de même confirmer la fragilité des films, les fissures apparaissant précocement, dès la fin du domaine élastique.

Pour conclure de façon générale, on rappelle que l'objectif initial de ce travail de thèse et du projet ANR SuperRev est le développement de revêtements en alliages de titane superélastiques et biocompatibles pour revêtir des dispositifs biomédicaux. La première interrogation par rapport à ces objectifs a porté sur la nature superélastique des films. En effet, dans un premier temps, les essais de nanoindentation réalisés ont permis d'obtenir des résultats très encourageants. Les films Ti-15Nb-22Zr et Ti-15Nb-22Zr-3Sn présentent de très bons taux de recouvrement (supérieurs à 80 % pour toute la gamme de forces appliquées). De plus, ces résultats sont cohérents avec les microstructures observées en DRX, puisque l'on s'attendait à obtenir le meilleur taux de recouvrement pour ces compositions, qui sont celles à partir desquelles les films présentent la fraction volumique de phase β métastable la plus importante. Les essais de traction réalisés en laboratoire n'ont pas permis de confirmer ce comportement. On a notamment observé que le film déposé se fissure très rapidement en cours de d'essai. Cependant, les différents problèmes expérimentaux rencontrés pour la mise en place de ces essais, particulièrement les défauts qui ont été observés en périphérie des éprouvettes de traction avant dépôt, laissent penser que les difficultés rencontrées viennent des moyens utilisés (outil de découpe, caméra avec champ limité). C'est donc pour démontrer la superélasticité des films qu'une campagne d'essais au synchrotron a été réalisée. On cherchait à observer directement la transformation martensitique (et sa réversibilité) lors d'une sollicitation mécanique. Malheureusement, ces essais n'ont pas permis de répondre à notre attente, et l'étude initialement prévue sur la superélasticité de nos films s'est transformée en une étude sur la fragilité des films.

Ces observations posent plusieurs questions, sur l'éventuelle fragilité des films et sur la différence de comportement des films lorsque ceux-ci sont sollicités par des essais de nanoindentation ou bien de traction. Il semble en effet que les films en alliages de titane présentent un comportement fragile, ce qui n'est pas du tout observé pour les alliages massifs. Cet effet n'ayant pas été observé dans le cas des essais de nanoindentation, on pourrait penser qu'il est dû aux effets d'interface entre le film et le substrat. Pour les essais de nanoindentation, on ne sollicite pas mécaniquement l'interface film-substrat. Il serait intéressant d'étudier à la fois l'adhésion des films au substrat, mais également l'influence de la nature du substrat. Les essais de nanoindentation ont en effet été réalisés sur des échantillons déposés sur substrat de Si, tandis que les échantillons de traction ont été déposés sur Kapton. Il pourrait également être intéressant d'étudier l'influence de l'épaisseur sur les essais de traction, afin de voir si une

épaisseur plus grande minimise l'influence de l'interface, ou si, à l'inverse, un film plus épais se désolidarise plus facilement du substrat et donc de l'interface. Des essais tribologiques, des essais de scratch test, ainsi que des essais de traction sur des films déposés sur des éprouvette de Nitinol sont en cours dans le cadre d'un stage au laboratoire C-Met de Rennes.

Le caractère biocompatible des films n'a pas été reporté dans ce travail de thèse. Cela faisait l'objet d'une tâche spécifique dans le cadre du projet ANR, réalisée au laboratoire BMBI de l'Université Technologique de Compiègne. L'Annexe II présente les échantillons qui ont été réalisés dans le cadre de cette thèse pour les tests biologiques. La cytotoxicité et l'hémocompatibilité ont été évaluées sur des films déposés sur pastille de titane, tout comme la réponse cellulaire aux films : la prolifération, la différenciation et la minéralisation des cellules ont été testées. Les essais ont montré que les films sont, globalement, biocompatibles, avec peu de différences en fonction des compositions, mais des différences plus marquées en fonction de la méthode de dépôt (dépôts en incidence normale ou dépôts GLAD). Des essais de biocorrosion sont également en cours avec le Département de Science des Matériaux de l'Université Technologie de Iași en Roumanie.

Pour réaliser des revêtements sur des dispositifs de Nitinol, des premiers prototypes ont été déposés au laboratoire de Rennes, en adaptant le porte substrat du bâti de dépôt afin de permettre une rotation complète du dispositif 3D à recouvrir, placé au-dessus du bouquet confocal des trois cibles magnétron. Des dépôts d'alliages Ti-Nb-Zr-Sn sur fils de NiTi superélastique et sur agrafes de orthopédiques en NiTi superélastique ont été réalisés, et la caractérisation de ces revêtements est en cours. Des tests de biocompatibilité *in vivo* avec implantation sous cutanée dans des rats est en cours sur des fils revêtus au laboratoire de Compiègne.

De tels dépôts posent des questions supplémentaires. Jusqu'ici, dans ce travail de thèse, on s'est concentré sur l'étude des propriétés des films. Pour leur utilisation dans des conditions réelles, il est nécessaire de s'intéresser à l'interaction du film avec le dispositif de NiTi. De nouveau, il est encore ici intéressant d'étudier l'adhésion du film au substrat. De plus, dans le cas d'un dispositif 3D, le dépôt du revêtement peut être plus irrégulier, à cause d'éventuelles zones d'ombrages pendant le dépôt. Il est aussi nécessaire d'étudier l'homogénéité du film, à la fois chimique, mais également selon l'épaisseur. Si on cherche à utiliser le film comme un revêtement biocompatible, il est nécessaire que le dispositif entier soit recouvert. De plus, on cherchera à avoir une épaisseur relativement homogène sur toute la surface du dispositif. Enfin, il est nécessaire que le revêtement soit en capacité de suivre les déformations imposées par le dispositif en fonctionnement. Et dans le cas où ce dernier est en Nitinol, le film devra présenter un comportement superélastique pour être capable d'accommoder les mêmes amplitudes de déformations que celles subies à répétition par le dispositif en fonctionnement, ce qui a été l'objectif principal de cette thèse. Le film devra présenter des propriétés semblables à celles du NiTi (module d'Young, recouvrement superélastique) pour assurer la continuité mécanique et favoriser l'intégrité de l'ensemble du dispositif revêtu pendant toute sa durée de service dans l'organisme.

Références bibliographiques

- [Abadias 2009] G. Abadias, L.E. Koutsokeras, Ph. Guerrin, P. Patsalas. Stress evolution in magnetron sputtered Ti-Zr-N and Ti-Ta-N films studied by *in situ* wafer curvature: Role of energetic particles. *Thin Solid Films* 518, 1532-1537 (2009)
- [Abadias 2014] G. Abadias, A. Fillon, J.J. Colin, A. Michel, C. Jaouen. Real-time stress evolution during early growth stages of sputter-deposited metal films: Influence of adatom mobility. *Vacuum* 100, 36-40 (2014)
- [Abadias 2015] G. Abadias, L. Simonot, J.J. Colin, A. Michel, S. Camelio, D. Babonneau. Volmer-Webber growth stages of polycrystalline metal films probed by *in situ* and real-time optical diagnostics. *Applied Physics Letters* 107, 183105 (2015)
- [Abdel-Hady 2007] M. Abdel-Hady, H. Fuwa, K. Hinoshita, H. Kimura, Y. Shinzato, M. Morinaga. Phase stability change with Zr content in β -type Ti-Nb alloys. *Scripta Materialia* 57, 1000-1003 (2007)
- [Achache 2015] S. Achache, S. Lamri, M. Arab Pour Yazdi, A. Billard, M. François, F. Sanchette. Ni-free superelastic binary Ti-Nb coatings obtained by DC magnetron co-sputtering. *Surface and Coatings Technology* 275, 283-288 (2015)
- [Achache 2016] S. Achache, S. Lamri, A. Alhussein, A. Billard, M. François, F. Sanchette. Gum Metal thin films obtained by magnetron sputtering of a Ti-Nb-Zr-Ta target. *Materials Science and Engineering A*. 673, 492-502 (2016)
- [Achache 2018] S. Achache, A. Alhussein, B. Guelorget, R. Salut, M. François, F. Sanchette. Effect of oxygen addition on microstructure and mechanical properties of quaternary TNTZ superelastic thin films obtained by magnetron sputtering. *Materials Chemistry and Physics* 217, 262-269 (2018)
- [Al-Zain 2010] Y. Al-Zain, H.Y. Kim, H. Hosoda, T.H. Nam, S. Myiazaki. Shape memory properties of Ti-Nb-Mo biomedical alloys. *Acta Materialia* 58, 4212-4223 (2010)
- [Anders 2010] A. Anders. A structure zone diagram including plasma-based deposition and ion etching. *Thin Solid Films*, Vol. 518 Issue 15, 4087-4090 (2010)
- [Angelier 1997] C. Angelier, S. Bein, J. Béchet. Building a Continuous Cooling Transformation Diagram of b-CEZ Alloy by Metallography and Electrical Resistivity Measurements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 28A, 2467-2475 (1997)
- [Baatarsukh 2019] M. Baatarsukh, J. Bae, S. Huh, H. Jeong, B. Choi, G. Cho, T. Nam, J. Noh. Composition Dependence of the β Phase Stability and Mechanical Properties of Ti-Nb Thin Films. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 19, 3627-3630 (2019)
- [Bai 2020] M.Y. Bai, Y.C. Chang, J.P. Chu. Preclinical studies of non-stick thin film metallic glass-coated syringe needles. *Scientific Reports* 10 (2020)

- [Baino 2020] F. Baino, S. Yamaguchi. The Use of Simulated Body Fluid (SBF) for Assessing Materials Bioactivity in the Context of Tissue Engineering: Review and Challenges. *Biomimetics* 5, 57 (2020)
- [Bania 1994] P.J. Bania. Beta titanium alloys and their role in the titanium industry. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 46, 16-19 (1994)
- [Barna 1998] P.B. Barna, M. Adamik. Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. *Thin Solid Films* 317, 27-33 (1998)
- [Berg 1999] S. Berg, I.V. Katardjiev. Preferential sputtering effects in thin film processing. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 17, 1916-1925 (1999)
- [Bertrand 2010] E. Bertrand, T. Gloriant, D.M Gordin, E. Vasilescu, P. Drob, C. Vasilescu, S.I. Drob. Synthesis and characterization of a new superelastic Ti-25Ta-25Nb biomedical alloy. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 3, 559-564 (2010)
- [Bertrand 2011] E. Bertrand. Elaboration et caractéristiques d'alliages biocompatibles Ti-Ta-Nb présentant des propriétés superélastiques et à mémoire de forme. Thèse de doctorat, INSA de Rennes (2011)
- [Bertrand 2016] E. Bertrand, P. Castany, Y. Yang, E. Menou, T. Gloriant. Deformation twinning in the full- α'' martensitic Ti-25Ta-20Nb shape memory alloy. *Acta Materialia* 105, 94-103 (2016)
- [Brill 1991] T. Brill, S. Mittelbach, W. Assmus, W. Müllner, B. Lüthi. Elastic properties of NiTi. *Journal of Physics: Condensed Matter* 3, 9621-9627 (1991)
- [Brown 1964] A.R.G. Brown, D. Clark, J. Eastbrook, K.S. Jepson. The Titanium-Niobium System. *Nature* 201, 914-915 (1964)
- [Buehler 1968] W.J. Buehler, F.E. Wang. A summary of recent research on the nitinol alloys and their potential application in ocean engineering. *Ocean Engineering*, Vol. 1 Issue 1, 105-108 (1968)
- [Burgers 1934] W.G. Burgers. On the process of transition of the cubic-body-centered modification into the hexagonal-close-packed modification of zirconium. *Physica* 1 Issue 7-12, 561-586 (1934)
- [Cabon 2021] G. Cabon. Caractérisations mécanique et microstructurale de nouveaux alliages de titane présentant une transformation martensitique pour la réalisation d'endoprothèses vasculaires. Thèse de doctorat, INSA de Rennes (2021)
- [Cai 2019] S. Cai, L. Wang, J.E. Schaffer, J. Gao, Y. Ren. Influence of Sn on martensitic beta Ti alloys. *Materials Science and Engineering A* 743, 764-772 (2019)
- [Chai 2009] Y.W. Chai, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Self-accommodation in Ti-Nb shape memory alloys. *Acta Materialia* 57, 4054-4064 (2009)
- [Chandra 2005] R. Chandra, A.K. Chawla, D. Kaur, P. Ayyub. Structural, optical and electronic properties of nanocrystalline TiN film. *Nanotechnology* 16, 3053-3056 (2005)

- [Chason 1996] E. Chason, J.A. Floro. Measurements of stress evolution during thin film deposition. MRS Online Proceedings Library 428, Symposium L – Materials Reliability in Microelectronics VI, 499 (1996)
- [Chason 2002] E. Chason, B.W. Sheldon, L.B. Freund, J.A. Floro, S.J. Hearne. Origin of compressive residual stress in polycrystalline thin films. Physical Review Letters 88, 156103 (2002)
- [Chason 2016] E. Chason, P.R. Guduru. Tutorial: Understanding residual stress in polycrystalline thin films through real-time measurements and physical models. Journal of Applied Physics 119, 191101 (2016)
- [Chawla 2009] V. Chawla, R. Jayaganthan, A.K. Chawla, R. Chandra. Microstructural characterizations of magnetron sputtered Ti films on glass substrate. Journal of Materials Processing Technology 209, 3444-3451 (2009)
- [Chen 2007] H.Y. Chen, J.H. Chen, F.H. Lu. Evaluation of Poisson's ratio and Young's modulus of nitride films by combining grazing incidence X-ray diffraction and laser curvature techniques, Thin Solid Films 516 345-348 (2007)
- [Chen 2009] X. Chen, B.L. Kirsch, R. Senter, S.H. Tolbert, V. Gupta. Tensile testing of thin films supported on compliant substrates. Mechanics of Materials 41, 839-848 (2009)
- [Chen 2016] S.H. Chen, S.C. Ho, C.H. Chang, C.C. Chen, W.C. Say. Influence of roughness on in-vivo properties of titanium implant surface and their electrochemical behavior. Surface and Coatings Technology 302, 215-226 (2016)
- [Chik 2018] N. Chik, W.S. Wan Md Zain, A.J. Mohamad, M.Z. Sidek, W.H. Wan Ibrahim, A. Reif, H. Rakebrandt, W. Pfleging, X. Liu. Bacterial Adhesion on the Titanium and Stainless-Steel Surfaces Undergone Two Different Treatment Methods: Polishing and Ultrafast Laser Treatment. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 358, 012034 (2018)
- [Chommaux 2022] T. Chommaux, P.O. Renault, D. Thiaudière, P. Godard, F. Paumier, T. Girardeau, S. Hurand, PH. Goudeau. In situ electrical and mechanical study of Indium Tin Oxide films deposited on polyimide substrate by Xe ion beam sputtering. Thin Solid Films 741, 139035 (2022)
- [Clemens 1992] B.M. Clemens, J.A. Bain. Stress determination in textured thin films using X-ray diffraction. MRS Bulletin July 1992, 46-51 (1992)
- [Combres 2013] Y. Combres, B. Champin. Traitements thermiques des alliages de titane. Edition Techniques Ingénieur (2013)
- [Consonni 2012] V. Consonni, G. Rey, H. Roussel, D. Bellet. Thickness effects on the texture development of fluorine-doped SnO₂ thin films: The role of surface and strain energy. Journal of Applied Physics 111, 033523 (2012)
- [Costa 2019] B.C. Costa, C.K. Tokuhara, L.A. Rocha, R.C. Oliveira, P.N. Lisboa -Filho, J.C. Pessoa. Vanadium ionic species degradation of Ti-6Al-4V metallic implants: In vitro cytotoxicity and speciation evaluation. Materials Science and Engineering C 96, 730-739 (2019)

- [Cotton 2015] J.D. Cotton, R.D. Briggs, R.R. Boyer, S. Tamirisakandala, P. Russo, N. Shchetnikov, J.C. Fanning. State of the Art in Beta Titanium Alloys for Airframe Applications. *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society* 67, 1281-1303 (2015)
- [Cullen 1985] H. Cullen. *Thermodynamics and an introduction to thermostatics*. Willy New York, 131-137 (1985)
- [Doerner 1986] M.F. Doerner et W.D. Nix. A method for interpreting the data from depth-sensing indentation instruments. *Journal of Materials Research*, Vol. 1, Issue 4, 601-609 (1986)
- [Dotter 1983] C.T. Dotter, R.W. Buschmann, M.K. McKinney, J. Rösch. Transluminal expandable nitinol coil stent grafting : preliminary report. *Radiology*, Vol. 147 n°1, 259-263 (1983)
- [Duerig 1990] T.W. Duerig, K.N. Melton, D. Stöckel, C.M. Wayman. *Engineering aspects of shape memory alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd (1990)
- [Duerig 1999] T. Duerig, A. Pelton, D. Stöckel. An overview of nitinol medical applications. *Materials Science and Engineering A*, Volumes 273-275, 149-160 (1999)
- [Endoh 2017] K. Endoh, M. Tahara, T. Inamura, H. Hosoda. Effect of Sn and Zr content on superelastic properties of Ti-Mo-Sn-Zr biomedical alloys. *Materials Science and Engineering A* 704, 72-76 (2017)
- [Etiemble 2017] A. Etiemble, C. Der Loughian, M. Apreutesei, C. Langlois, S. Cardinal, J.M. Pelletier, J.-F. Pierson, P. Steyer. Innovative Zr-Cu-Ag thin film metallic glass deposited by magnetron PVD sputtering for antibacterial applications. *Journal of Alloys and Compounds* 707, 155-161 (2017)
- [Faurie 2019] D. Faurie, F. Zighem, P. Godard, G. Parry, T. Sadat, D. Thiaudière, P-O. Renault. In situ X-ray diffraction analysis of 2D crack patterning in thin films. *Acta Materialia* 165, 177-182 (2019)
- [Fillon 2010] A. Fillon. *Interdépendance entre contraintes, transition de phase et nanostructure lors de la croissance par pulvérisation magnétron de films métalliques : application au système Mo-Si*. Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2010)
- [Frutos 2018] E. Frutos, M. Karlik, J.A. Jimenez, H. Langhansova, J. Lieskovska, T. Polcar. Development of new β/α'' -Ti-Nb-Zr biocompatible coatings with low Young's modulus and high toughness for medical applications. *Materials and Design* 142, 44-55 (2018)
- [Frutos 2021] E. Frutos, M. Karlik, J.A. Jimenez, T. Polcar. Effect of substrate bias voltage on the mechanical properties and deformation mechanisms in the nanostructured Ti-22Nb-10Zr coating. *Surface and Coatings Technology* 405, 126674 (2021)
- [Fu 2015] J. Fu, A. Yamamoto, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Novel Ti-based superelastic alloys with large recovery strain and excellent biocompatibility. *Acta Biomaterialia* 17, 56-67 (2015)
- [Geandier 2010] G. Geandier, D. Thiaudière, R.N. Randriamazaoro, R. Chiron, S. Djaziri, B. Lamongie, Y. Diot, E. Le Bourhis, P.O. Renault, P. Goudeau, A. Bouaffad, O. Castelnau, D. Faurie, F. Hild. Development of a synchrotron biaxial tensile device for in situ characterization of thin films mechanical response. *Review of Scientific Instruments* 81, 103903 (2010)

- [Geetha 2009] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science* 54, 397-425 (2009)
- [Gobbi 2019] S.V. Gobbi, V.J. Gobbi, G. Reinke, Y. Rocha. Orthopedic Implants: Coatings with TiN. *Biomedical Journal of Scientific and Technological Research*, Vol. 16 Issue 1 (2019)
- [Godard 2022] P. Godard, A. Guillot, F. Zighem, D. Thiaudière, D. Faurie, P.O. Renault. Strain ratio and thickness effects on plasticity and crack patterns of Nickel thin films. *Scripta Materialia* 213, 114638 (2022)
- [Gonzalez 2016] E.D. Gonzalez, T.C. Niemeyer, C.R.M. Afonso, P.A.P. Nascente. Ti-Nb thin films deposited by magnetron sputtering on stainless steel. *Journal of Vacuum Science and Technology A* 34, 021511 (2016)
- [Gonzalez 2017] E.D Gonzalez, C.R.M Afonso, P.A.P. Nascente. Influence of Nb content on the structure, morphology, nanostructure and properties of titanium-niobium magnetron sputter deposited coatings for biomedical applications. *Surface and Coatings Technology* 326, 424-428 (2017)
- [Gonzalez 2018] E.D Gonzalez, C.R.M Afonso, P.A.P. Nascente. Nanostructural characterization of sputter deposited Ti-Nb coatings by automated crystallographic orientation mapping. *Thin Solid Film* 661, 92-97 (2018)
- [Gonzalez 2021] E.D Gonzalez, N.K. Fukumasu, C.R.M Afonso, P.A.P. Nascente. Impact of Zr content on the nanostructure, mechanical and tribological behaviors of β -Ti-Nb-Zr ternary alloy coatings. *Thin Solid Films* 721, 138565 (2021)
- [Gutiérrez Moreno 2017] J.J. Gutiérrez Moreno, M. Bönisch, N.T. Panagiotopoulos, M. Călin, D.G. Papageorgiou, A. Gebert, J. Eckert, G.A. Evangelakis, Ch.E. Lekka. Ab-initio and experimental study of phase stability of Ti-Nb alloys. *Journal of Alloys and Compounds* 696, 481-489 (2017)
- [Habib 1998] S.K. Habib, A. Rizk, I.A. Mousa. Physical parameters affecting deposition rates of binary alloys in a magnetron sputtering system. *Vacuum* 49, n°2, 153-160 (1998)
- [Hao 2005] Y.L. Hao, S.J. Li, S.Y. Sun, C.Y. Zheng, Q.M. Hu, R. Yang. Super-elastic titanium alloy with unstable plastic deformation. *Applied Physics Letters* 87, n°9, 091906 (2005)
- [Hao 2006] Y.L. Hao, S.J. Li, S.Y. Sun, R. Yang. Effect of Zr and Sn on Young's modulus and superelasticity of Ti-Nb-based alloys. *Materials Science and Engineering A* 441, 112-118 (2006)
- [Hao 2012] Y.L. Hao, Z.B. Zhang, S.J. Li, R. Yang. Microstructure and mechanical behavior of a Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy processed by warm swaging and warm rolling. *Acta Materialia* 60, 2169-2177 (2012)
- [Hauert 2013] R. Hauert, K. Thorwarth, G. Thorwarth. An overview on diamond-like carbon coatings in medical applications. *Surface and Coatings Technology*, 233, 199-130 (2013)
- [Haük 1997] V. Haük. *Structural and Residual Stress Analysis by Non-destructive Methods*. Elsevier (1997)

- [Hayashi 1989] K. Hayashi, N. Matsuguchi, K. Uenoyama, T. Kanemaru, Y. Sugioka. Evaluation of metal implants coated with several types of ceramics as biomaterials. *Journal of Biomedical Materials Research*, Vol.23 Issue 11, 1247-1259 (1989)
- [He 2016] W. He, P. Goudeau, E. Le Bourhis, P.O. Renault, J.C. Dupré, P. Doumalin, S. Wang. Study on Young's modulus of thin films on Kapton by microtensile testing combined with dual DIC system. *Surface & Coatings Technology* 308, 273-279 (2016)
- [Helmer 1986] J.C. Helmer, C.E. Wickersham. Pressure effects in planar magnetron sputter deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A* 4, 408 (1986)
- [Héraud 2015] L. Héraud, P. Castany, D. Laillé, T. Gloriant. In situ synchrotron X-ray diffraction of the martensitic transformation in superelastic Ti-27Nb and NiTi alloys: a comparative study. *Materials Today: Proceedings* 2S, S917-S920 (2015)
- [Héraud 2016] L. Héraud. Nouveaux alliages de titane superélastiques pour la fabrication de limes endodontiques : du matériau au prototype. Thèse de doctorat, INSA de Rennes (2016)
- [Hermann 2012] R. Hermann, H. Hermann, M. Câlin, B. Büchner, J. Eckert. Elastic constants of single crystalline β -Ti₇₀-Nb₃₀. *Scripta Materialia* 66, Issue 3-4, 198-201 (2012)
- [Hu 2008] Q.M. Hu, S.J Li, Y.L Hao, R. Yang, B. Johansson, L. Vitos. Phase stability and elastic modulus of Ti alloys containing Nb, Zr and/or Sn from first-principles calculations. *Applied Physics Letters* 93, 121902 (2008)
- [Ijaz 2015] M.F. Ijaz, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Superelastic properties of biomedical (Ti-Zr)-Mo-Sn alloys. *Materials Science and Engineering C* 48, 11-20 (2015)
- [Inamura 2004] T. Inamura, Y. Fukui, H. Hosoda, K. Wakashima, S. Miyazaki. Relationship between Texture and Macroscopic Transformation Strain in Severely Cold-Rolled Ti-Nb-Al Superelastic Alloy. *Materials Transaction* Vol. 45, N°4, 1083-1089 (2004)
- [Jabir 2018] H. Jabir. Caractérisation à l'échelle locale des propriétés superélastiques d'alliages de titane massifs et sous forme de revêtements. Thèse de doctorat, INSA de Rennes (2018)
- [Jamnig 2020] A. Jamnig. Thin metal films on weakly-interacting substrates: nanoscale growth dynamics, stress generation and morphology manipulation. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, Linköping Studies in Science and Technology (2020)
- [Jara 2017] A. Jara, B. Fraisse, V. Flaud, N. Fréty, G. Gonzalez. Thin film deposition of Ta, TaN, and Ta/TaN bi-layer on Ti and SS316-LVM substrats by RF sputtering. *Surface and Coatings Technology* 309, 887-896 (2017)
- [Jiang 2008] Q. Jiang, H.M. Lu. Size dependent interface energy and its applications. *Surface Science Reports* 63, 427-464 (2008)
- [Jones 1999] M. Jones, I. McColl, D. Grant, K. Parker, T. Parker. Haemocompatibility of DLC and TiC-TiN interlayers on titanium. *Diamond and Related Materials*, 8-2/5, 457-462 (1999)
- [Kay 1963] E. Kay. Magnetic Field Effects on an Abnormal Truncated Glow Discharge and Their Relation to Sputtered Thin-Film Growth. *Journal of Applied Physics* 34, 760 (1963)

- [Kell 2009] T. Kell, A. Azarpazhooh, O.A. Peters, O. El-Mowafy, B. Tompson, B. Basrani. Torsional Profiles of New and Used 20/06 GT Series X and GT Rotary Endodontic Instruments. *Journal of Endodontics*, Vol. 35 Issue 9, 1278-1281 (2009)
- [Kim 2006-a] H.Y. Kim, Y. Ikehara, J.I. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Martensitic transformation, shape memory effect and superelasticity of Ti-Nb alloys. *Acta Materialia* 54, 2419-2429 (2006)
- [Kim 2006-b] H.Y. Kim, T. Sasaki, K. Okutsu, J.I. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Miyazaki. Texture and shape memory behavior of Ti-22Nb-6Ta alloy. *Acta Materialia* 54, 423-433 (2006)
- [Kim 2015] H.Y. Kim et S. Miyazaki. Martensitic Transformation and Superelastic Properties of Ti-Nb Base Alloys. *Materials Transactions*, Vol. 56, n° 5, 625-634 (2015)
- [Kojima 2022] S. Kojima. 100th Anniversary of Brillouin Scattering: Impact on Materials Science. *Materials* 2022 15, 3518 (2022)
- [Kong 2015] D. Kong, G. Fu. Nanoindentation analysis of TiN, TiAlN, and TiAlSiN coatings prepared by cathode ion plating. *Science China Technological Sciences* 58, 1360-1368 (2015)
- [Korkmaz 2020] S. Korkmaz, I.A. Kariper. Glass formation, production and superior properties of Zr-based thin film metallic glasses (TFMGs): A status review. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 527, 119753 (2020)
- [Köster 2000] R. Köster, D. Vieluf, M. Kiehn, M. Sommerauer, J. Kähler, S. Baldus, T. Meinertz, C.W. Hamm. Nickel and molybdenum contact allergies in patients with coronary in-stent restenosis. *The Lancet*, Vol. 356, 1895-1897 (2000)
- [Koutsokeras 2012] L.E. Koutsokeras, G. Abadias. Intrinsic stress in ZrN thin films: Evaluation of grain boundary contribution from in situ wafer curvature and ex situ X-ray diffraction techniques. *Journal of Applied Physics* 111, 093509 (2012)
- [Krishnan 2002] L. Krishnan, N. Varghese, C. Muraleedharan, G. Bhuvaneshwar, F. Derangère, Y. Sampeur, R. Suryanarayanan. Quantitation of platelet adhesion to Ti and DLC coated Ti in vitro using 125I-labeled platelets. *Biomolecular Engineering*, 19-2/6, 251-253 (2002)
- [Kudoh 1985] Y. Kudoh, M. Tokonami, S. Miyazaki, K. Otsuka. Crystal structure of the martensite in Ti-49.2 at.%Ni alloy analyzed by the single crystal X-ray diffraction method. *Acta Materialia* 33, 2049-2056 (1985)
- [Kumar 2020] S. Kumar S, I.A. Kumar, L. Marandi, I. Sen. Assessment of small-scale deformation characteristics and stress-strain behavior of NiTi based shape memory alloy using nanoindentation. *Acta Materialia* 201, 303-315 (2020)
- [Larsson 1996] C. Larsson, P. Thomsen, B.O. Aronsson, M. Rodahl, J. Lausmaa, B. Kasemo, L. E. Ericson. Bone response to surface-modified titanium implants: studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses. *Biomaterials* 17, 605-616 (1996)
- [Ledbetter 2004] H. Ledbetter, H. Ogi, S. Kai, S. Kim, M. Hirao. Elastic constants of body-centered-cubic titanium monocrystals. *Journal of Applied Physics* 95, 4642 (2004)

- [Lide 2005] D.R. Lide. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 86th Edition. CRC Press; Boca Raton, 2544p (2005)
- [Liebermann 2005] M.A. Liebermann, A.J. Lichtenberg. Principles of plasma discharges and materials processing, Second Edition. Wiley-Interscience (2005)
- [Liu 2017] G. Liu, Y. Yang, X. Luo, B. Huang, Z. Kou, P. Li. Improving the mechanical properties of titanium films by texture strengthening. *Materials Characterization* 127, 365-370 (2017)
- [Lopez Pavon 2015] L. Lopez Pavon, H.Y. Kim, H. Hosoda, S. Miyazaki. Effect of Nb content and heat treatment temperature on superelastic properties of Ti-24Zr-(8-12)Nb-2Sn alloys. *Scripta Materialia* 95, 46-49 (2015)
- [Mahieu 2006] S. Mahieu, P. Ghekiere, D. Depla, R. De Gryse. Biaxial alignment in sputter deposited thin films. *Thin Solid Films*, Vol. 515 Issue 4, 1229-1249 (2006)
- [Mahieu 2009] S. Mahieu et D. Depla. Reactive sputter deposition of TiN layers: modelling the growth by characterization of particle fluxes towards the substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics* 42, 053002 (2009)
- [Mareus 2020] R. Mareus. Croissance de films minces de TiN, ZrN, HfN et TiAlN en incidence oblique : Modélisation multi-échelle et synthèse par pulvérisation magnétron réactive. Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2020)
- [Matthews 1966] J.W. Matthews. Growth of Face-Centered-Cubic Metals on Sodium Chloride Substrates. *Journal of Vacuum Science and Technology* 3, 133-145 (1966)
- [Maynard 1996] J. Maynard. Resonant Ultrasound Spectroscopy. *Physics Today* 49, 26-31 (1996)
- [McSkimin 1964] H.J. McSkimin, P. Andreatch Jr. Elastic Moduli of Silicon vs Hydrostatic Pressure at 25.0 °C and -195.8 °C. *Journal of Applied Physics* 35, 2161 (1964)
- [Meng 2017] X.L. Meng, B. Sun, J.Y. Sun, Z.Y. Gao, W. Cai, L.C. Zhao. Microstructure and Shape Memory Behavior of Ti–Nb Shape Memory Alloy Thin Film. *Shape Memory and Superelasticity* 3, 230-237 (2017)
- [Mereau 2006] T.M. Mereau, T.C. Ford, Nitinol Compression Staples for Bone Fixation in Foot Surgery, *Journal of the American Podiatric Medical Association*, 96 (2006)
- [Messier 1984] R. Messier, A.P. Giri, R.A. Roy, Revised structure zone model for thin film physical structure, *Journal of Vacuum Science and Technology A* Vol. 2 Issue 2, 500-503 (1984)
- [Min 2004] L. Min, C. Wei-Min, L. Nai-Gang, W. Ling-Dong. A numerical study of indentation using indenters of different geometry. *Journal of Material Research* Vol. 19 No. 1, 73-78 (2004)
- [Mitamura 1989] Y. Mitamura, K. Hosooka, T. Mastumoto. Development of a Ceramic Heart Valve. *Journal of Biomaterials Applications*, Vol. 4 Issue 1, 33-55 (1989)
- [Motemani 2015] Y. Motemani, P.M. Kadletz, B. Maier, R. Rynko, C. Somsen, A. Paulsen, J. Frenzel, W.W. Schmahl, G. Eggeler, A. Ludwig. Microstructure, Shape Memory Effect and

- Functionnal Stability of Ti₆₇Ta₃₃ Thin Films. *Advanced Engineering Materials* 17, n°10, 1425-1433 (2015)
- [Morniroli 1973] J.P. Morniroli, M. Gantois. Etude des conditions de formation de la phase omega dans les alliages titane-niobium et titane-molybdène. *Mémoires scientifiques de la Revue de Métallurgie* 11 (1973)
- [Newkirk 1953] J.B. Newkirk, A.H. Geisler. Crystallographic aspects of the beta to alpha transformation in titanium. *Acta Met.* 1 (1953)
- [Ni 2004] W. Ni, Y.T.Cheng, D.S. Grummon. Microscopic shape memory and superelastic effects under complex loading conditions. *Surface and Coatings Technology* 177-178, 512-517 (2004)
- [Niessen 2022] F. Niessen, A. Bhattacharyya, A.A. Gazder, E.V. Pereloma, R.A. Lebensohn. Integrated multi-scale modeling of variant selection during stress-induced martensite formation in metastable β Ti-alloys. *Acta Materialia* 240, 118342 (2022)
- [Nix 1999] W. Nix, B. Clemens. Crystallite coalescence: A mechanism for intrinsic tensile stresses in thin films. *Journal of Materials Research* 14, 3467-3473 (1999)
- [Nkou Bouala 2018] G.I. Nkou Bouala, A. Etiemble, C. Der Loughian, C. Langlois, J.-F. Pierson, P. Steyer. Silver influence on the antibacterial activity of multi-functional Zr-Cu based thin film metallic glasses. *Surface and Coatings Technology*, 34, 108-114 (2018)
- [Noyan 1995] I.C. Noyan, T.C. Huang, B.R. York. Residual stress/strain analysis in thin films by X-ray diffraction. *Critical Reviews in Solid State and Materials Science*, 20 (1995)
- [Oden 1999] M. Oden, C. Ericsson, G. Håkansson, H. Ljungcrantz, Microstructure and mechanical behavior of arc-evaporated Cr–N coatings, *Surface Coatings and Technology* Vol. 114 Issue 1 39–51 (1999)
- [Okamoto 2008] K. Okamoto, T. Nakatani, S. Yamashita, S. Takabayashi, T. Takahagi. Development of surface-functionalized drug-eluting stent with diamond-like carbon nanocoated by using PECVD method, *Surface and Coatings Technology*, 202-22/23, 5750-5752 (2008)
- [Okolo 2004] B. Okolo, P. Lamparter, U. Welzel, E.J. Mittemeijer. Stress, texture and microstructure in niobium thin films sputter deposited onto amorphous substrates. *Journal of Applied Physics* 95-2, 466-476 (2004)
- [Oliver 1992] W.C. Oliver, G.M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7, 1564-1583 (1992)
- [Oliver 2004] W.C. Oliver, G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* 19, 3-20 (2004)
- [Otsuka 2005] K. Otsuka, X. Ren. Physical metallurgy of Ti-Ni-based shape memory alloys. *Progress in Materials Science* 50, 511-678 (2005)

- [Pan 2014] G. Pan, Z. Cao, J. Shi, M. Wei, L. Xu, X. Meng. Different mechanical response of TiNi film induced by the shape of indenter during nanoindentation. *Sensors and Actuators A: Physical* 217, 75-80 (2014)
- [Pangaud 2008] P. Pangaud, S. Basolo, N. Boudet, J-F. Berar, B. Chantepie, J-C. Clemens, P. Delpierre, B. Dinkespiler, K. Medjoubi, S. Hustache, M. Menouni, C. Morel. XPAD3-S: A fast hybrid pixel readout chip for X-ray synchrotron facilities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 591, 159-162 (2008)
- [Peng 2011] C. Peng, Z. Jia, D. Bianculli, T. Li, J. Lou. In situ electro-mechanical experiments and mechanics modelling of tensile cracking in indium tin oxide thin films on polyimide substrates
- [Pfetzing-Miklich 2010] J. Pfetzing-Miklich, M.F-X. Wagner, R. Zarnetta, J. Frenzel, G. Eggeler, A.E. Markaki, J. Wheeler, T.W. Clyne. Nanoindentation of a Pseudoelastic NiTiFe Shape Memory Alloy. *Advanced Engineering Materials*, Vol. 12 Issue 1-2, 13-19 (2010)
- [Photiou 2016] D. Photiou, N.T. Panagiotopoulos, L. Koutsokeras, G.A. Evangelakis, G. Constantinides. Microstructure and nanomechanical properties of magnetron sputtered Ti-Nb films. *Surface and Coatings Technology* 302, 310-319 (2016)
- [Plietsch 1997] R. Plietsch, K. Ehrlich. Strength differential effect in pseudoelastic NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia* 45, 2417-2424 (1997)
- [Rahmoun 2009] K. Rahmoun, A. Iost, V. Keryvin, G. Guillemot, N.E. Chabane Sari. A multilayer model for describing hardness variations of aged porous silicon low-dielectric-constant thin films. *Thin Solid Films* Vol. 518, Issue 1, 213-221 (2009)
- [Saoula 2016] N. Saoula, N. Madaoui, R. Tadjine, R.M. Erasmus, S. Shrivastava, J.D. Comins. Influence of substrate bias on the structure and properties of TiCN films deposited by radio-frequency magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 616, 521–529 (2016)
- [Saleh 2014] M.N. Saleh, G. Lubineau. Understanding the mechanisms that change the conductivity of damaged ITO-coated polymeric films: A micro-mechanical investigation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 130, 199-207 (2014)
- [Salvador 2020] C.A.F. Salvador, B.F. Zornio, C.R. Miranda. Discovery of low-modulus Ti-Nb-Zr alloys based on machine learning and first-principles calculations. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2020 1, 56850-56861 (2020)
- [Scarano 2003] A. Scarano, M. Piattelli, G. Vrespa, S. Caputi, A. Piattelli. Bacterial adhesion on titanium nitride-coated and uncoated implants: an in vivo human study, *Journal of Oral Implantology*, 29-2 (2003)
- [Seifried 2018] F. Seifried, H. Leiste, R. Schwaiger, S. Ulrich, H.J. Seifert, M. Stueber. Structure, morphology and selected mechanical properties of magnetron sputtered (Mo, Ta, Nb) thin films on NiTi shape memory alloys. *Surface and Coatings Technology* 347, 379-389 (2018)
- [Shabalovskaya 1995] S.A. Shabalovskaya. Biological Aspects of TiNi Alloy Surfaces. *Journal de Physique IV* Vol. 05 n°8, C8-1199 – C8-1204 (1995)
- [Slater 1964] J.C. Slater. Atomic radii in crystals. *Journal of Chemical Physics* 41, 3199 (1964)

- [Sovak 2000] G. Sovak, A. Weiss, I. Gotman. Osseointegration of Ti6Al4V alloy implants coated with titanium nitride by a new method, *Journal of Bone and Joint Surgery, British Volume*, Vol. 82-B n°2, 290-296 (2000)
- [Steinemann 1996] S.G. Steinemann. Metal implants and surface reactions. *Injury*, Vol. 27, Supplement 3, S/C16-S/C22 (1996)
- [Stoney 1909] G.G. Stoney. The tension of metallic films deposited by electrolysis. *Proceedings of The Royal Society of London, Series A Mathematical and Physical* 82 (553), 172-175 (1909)
- [Subramanian 2011] B. Subramanian, C.V. Muraleedharan, R. Ananthakumar, M. Jayachandran. A comparative study of titanium nitride (TiN), titanium oxy nitride (TiON) and titanium aluminium nitride (TiAlN), as surface coatings for bio implants. *Surface Coating and Technology* 205, 5014-5020 (2011)
- [Subramanian 2015] B. Subramanian. In vitro corrosion and biocompatibility screening of sputtered Ti₄₀Cu₃₆Pd₁₄Zr₁₀ thin film metallic glasses on steels. *Materials Science and Engineering C* 47, 48-56 (2015)
- [Suliali 2022] N.J. Suliali, W.E. Goosen, A.J. van Vuuren, E.J. Olivier, B. Bakhit, H. Högberg, V. Darakchieva, J.R. Botha. Ti thin films deposited by high-power impulse magnetron sputtering in an industrial system: Process parameters for a low surface roughness. *Vacuum* 195, 110698 (2022)
- [Sun 2010] F. Sun, S. Nowak, T. Gloriant, P. Laheurte, A. Eberhardt, F. Prima. Influence of a short thermal treatment on the superelastic properties of a titanium-based alloy. *Scripta Materialia* 63, 1053-1056 (2010)
- [Tahara 2011] M. Tahara, H.Y. Kim, T. Inamura, H. Hosoda, S. Myiazaki. Lattice modulation and superelasticity in oxygen-added β -Ti alloys. *Acta Materialia* 59, 6208-6218 (2011)
- [Tallarico 2014] D.A. Tallarico, A.L. Gobbi, P.I. Paulin Filho. M.E.H Mai da Costa, P.A.P. Nascente. Growth and surface characterization of TiNbZr thin films deposited by magnetron sputtering for biomedical applications. *Materials Science and Engineering C* 43, 45-49 (2014)
- [Tan 2019] M.H.C Tan, A.D. Baghi, R. Ghomashchi, W. Xiao, R.H. Oskouei. Effect of niobium content on the microstructure and Young's modulus of Ti-xNb-7Zr alloys for medical implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 99, 78-85 (2019)
- [Tane 2008] M. Tane, S. Akita, T. Nakano, K. Hagihara, Y. Umakoshi, M. Niinomi, H. Nakajima. Peculiar elastic behavior of Ti-Nb-Ta-Zr single crystals. *Acta Materialia* 56, 2856-2863 (2008)
- [Teramoto 2010] A. Teramoto. *Sentalloy, the story of superelasticity*. Dentsply GAC, Bohemia, New York, USA. (2010)
- [Thanka Rajan 2016] S. Thanka Rajan, M. Karthika, A. Bendavid, B. Subramanian. Apatite layer growth on glassy Zr₄₈Cu₃₆Al₈Ag₈ sputtered titanium for potential biomedical applications. *Applied Surface Science* 369, 501-509 (2016)
- [Thanka Rajan 2019] S. Thanka Rajan, A. Bendavid, B. Subramanian. Cytocompatibility assessment of Ti-Nb-Zr-Si thin film metallic glasses with enhanced osteoblast differentiation for biomedical applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 173, 109-120 (2019)

- [Thanka Rajan 2022] S. Thanka Rajan, B. Subramanian, A. Arockiarajan. A comprehensive review on biocompatible thin films for biomedical application. *Ceramics International* 48, 4377-4400 (2022)
- [Thorton 1989] J.A. Thornton, D.W. Hoffman. Stress-related effects in thin films. *Thin Solid Films*, Vol. 171 Issue 1, 5-31 (1989)
- [Török 1987] E. Török, A.J. Perry, L. Chollet, W.D. Sproul. Young's modulus of TiN, TiC, ZrN and HfN. *Thin Solid Films* 153, 37-43 (1987)
- [Tsai 2016] P.H. Tsai, T.H. Li, K.T. Hsu, J.W. Chiou, J.S.C. Jang, J.P. Chu. Effect of coating thickness on the cutting sharpness and durability of Zr-based metallic glass thin film coated surgical blades. *Thin Solid Films* 618, 36-41 (2016)
- [Van Aeken 2008] K. Van Aeken, S. Mahieu, D. Depla. The metal flux from a rotating cylindrical magnetron: a Monte Carlo simulation. *Journal of Physics D: Applied Physics* 41, 205307 (2008)
- [Van der Pauw 1958] L.J. Van der Pauw. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. *Phillips Technical Review* 20, 220-224 (1958)
- [Van Hove 2015] R.P. Van Hove, I.N. Sierevelt, B.J van Royen, P.A. Nolte. Titanium-Nitride Coating of Orthopaedic Implants: A Review of Literature. *BioMed Research International*, Vol. 2015 (2015)
- [Vega-Morón 2018] R.C. Vega-Morón, G.A. Rodríguez Castro, D.V. Melo-Máximo, J.V. Méndez-Méndez, L. Melo-Máximo, J.E. Oseguera-Peña, A. Meneses-Amador. Adhesion and mechanical properties of Ti thin films deposited by DC magnetron sputtering. *Surface and Coatings Technology* 349, 1137-1147 (2018)
- [Wang 2015] Q. Wang, C. Dong, P.K. Liaw. Structural stabilities of β -Ti alloys studied using a new Mo-equivalent derived from $[\beta/(\alpha+\beta)]$ phase-boundary slopes. *Metallurgical and Materials Transactions A* 46, 3440-3447 (2015)
- [Wang 2016] X. Wang, L. Zhang, Z. Guo, Y. Jiang, X. Tao, L. Liu. Study of low-modulus biomedical b Ti-Nb-Zr alloys based on single-crystal elastic constants modeling. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials* 62, 310-318 (2016)
- [Waseda 1981] Y. Waseda, K.T. Aust. Corrosion behavior of metallic glasses. *Journal of Materials Science* 16, 2337-2359 (1981)
- [Wen 2017] F. Wen, J. Liu, J. Xue. The studies of diamond-like carbon films as biomaterials: review. *Colloid and Surface Science* 2, 81-95 (2017)
- [Williams 1987] D. Williams. Definitions in biomaterials: proceedings of a consensus conference of the European Society for Biomaterials, Chester, England, March 3-5, 1986 (1987)
- [Williams 2008] D.F. Williams. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, Vol. 29 Issue 20, 2941-2953 (2008)
- [Windecker 2001] S. Windecker, I. Mayer, G. De Pasquale, W. Maier, O. Dirsch, P. DeGroot, Y.P. Wu, G. Noll, B. Leskosek, B. Meier, O.M. Hess. Stent coating with Titanium-Nitride-Oxide for reduction of neointimal hyperplasia. *Circulation* 104-8 (2001)

- [Windischmann 1987] H. Windischmann. An intrinsic stress scaling law for polycrystalline thin films prepared by ion beam sputtering. *Journal of Applied Physics* 62, 1800 (1987)
- [Wolff 1986] J. Wolff. *The law of bone remodeling*. Springer Verlag (1986)
- [Wood 2006] A.M. Wood, T.W. Clyne. Measurement and modelling of the nanoindentation response of shape memory alloys. *Acta Materialia* 54, 5607-5615 (2006)
- [Xiao 2023] J.F. Xiao, X.K. Shang, J.Q. Zhang, Y. Li, B. Wen, Q.W. Guan, B.B. He. Revealing the martensitic variant selection in metastable beta titanium alloy Ti-10V-2Fe-3Al under heterogeneous deformation. *Materials Science and Engineering: A* 876, 145181 (2023)
- [Yamada 1990] Y. Yamada, Y. Kasukabe, K. Yoshida. Cubic crystals in Ti films evaporated on NaCl substrates. *Japanese Journal of Applied Physics Vol. 29, No. 4*, 706-709 (1990)
- [Yan 2019] X.H. Yan, J. Ma, Y. Zhang. High-throughput screening for biomedical applications in a Ti-Nb-Zr alloy system through masking co-sputtering. *Science China-Phys. Mech. Astro.* 62, 996111 (2019)
- [Yang 2011] R. Yang, Y. Hao, S. Li. Development and Application of Low-Modulus Biomedical Titanium Alloy Ti2448. *Biomedical Engineering: Trends in Materials Science*, 225-248 (2011)
- [Yang 2014] Y. Yang, P. Castany, M. Cornen, I. Thibon, F. Prima, T. Gloriant. Texture investigation of the superelastic Ti-24Nb-4Zr-8Sn. *Journal of Alloys and Compounds*, 591, 85-90 (2014)
- [Yang 2015] Y. Yang. Etude de la transformation martensitique et des mécanismes de déformation se produisant dans l'alliage superélastique Ti-24Nb-4Zr-8Sn. Thèse de doctorat, INSA Rennes (2015)
- [Yang 2018] J. Yang, M. Baatarsukh, J. Bae, S. Huh, H. Jeong, B. Choi, T. Nam, J. Noh. Phase Stability and Properties of Ti-Nb-Zr Thin Films and Their Dependence on Zr Addition. *Materials* 2018, 11, 1361 (2018)
- [Yeung 2007] K.W.K. Yeung, R.W.Y. Poon, P.K. Chu, C.Y. Chung, X.Y. Liu, D. Chan, S.C.W. Chan, K.D.K. Luk, K.M.C. Cheung. Surface mechanical properties, corrosion resistance, and cytocompatibility of nitrogen plasma-implanted nickel-titanium alloys: A comparative study with commonly used medical grade materials. *Journal of Biomedical Materials Research*, 82A Issue 2, 403-414 (2007)
- [Yu 2004] D. Yu, F. Spaepen. The yield strength of thin copper films on Kapton. *Journal of Applied Physics Vol. 95, No. 6*, 2991-2997 (2004)
- [Yu 2014] H.Z. Yu, J.S. Leib, S.T. Boles, C.V. Thompson. Fast and slow stress evolution mechanisms during interruptions of Volmer-Webber growth. *Journal of Applied Physics* 115, 043521 (2014)
- [Zarnetta 2010] R. Zarnetta, M. Ehmann, A. Savan, A. Ludwig. Identification of optimized Ti-Ni-Cu shape memory alloy compositions for high-frequency thin film microactuator applications. *Smart Materials and Structure* 19, 065032 (2010)

- [Zhang 1999] J. Zhang, K. Xu. Effects of grain orientation on abnormal grain growth in bcc-polycrystalline thin films on rigid substrates. *Journal of Materials Science Letters* 18, 939-941 (1999)
- [Zhang 2011-a] D.C. Zhang, J.G. Lin, W.J. Jiang, M. Ma, Z.G. Peng. Shape memory and superelastic behavior of Ti-7.5Nb-4Mo-1Sn alloy. *Materials and Design* 32, 4614-4617 (2011)
- [Zhang 2011-b] Y.W. Zhang, S.J. Li, E.G. Obbard, H. Wang, S.C. Wang, Y. L Hao, R. Yang. Elastic properties of Ti-24Nb-4Zr-8Sn single crystals with bcc crystal structure. *Acta Materialia* 59, 3081-3090 (2011)
- [Zhang 2013-a] D.C. Zhang, Y.F. Mao, Y.L. Li, J.J. Li, M. Yuan, J.G. Lin. Effect of ternary alloying elements on microstructure and superelasticity of Ti-Nb alloys. *Materials Science & Engineering A* 559, 706-710 (2013)
- [Zhang 2013-b] J. Zhang, F. Sun, Y. Hao, N. Gozdecki, E. Lebrun, P. Vermaut, R. Portier, T. Gloriant, P. Laheurte, F. Prima. Influence of equiatomic Zr/Nb substitution on superelastic behavior of Ti-Nb-Zr alloy. *Materials Science & Engineering A* 563, 78-85 (2013)
- [Zhang 2019] L.C. Zhang, L.Y. Chen. A review on biomedical titanium alloys: recent progress and prospect. *Advanced Engineering Materials* 21, 1801215 (2019)
- [Zhou 2021-a] Y. Zhou, A. Fillon, H. Jabir, D. Laillé, T. Gloriant. Investigation of the superelastic behavior of a Ti-16Zr-13Nb-2Sn sputtered film by nanoindentation. *Surface and Coatings Technology* 405, 126690 (2021)
- [Zhou 2021-b] Y. Zhou, A. Fillon, D. Laillé, T. Gloriant. Crystallographic anisotropy of the superelastic and mechanical properties of the Ti-20Zr-3Mo-3Sn alloy evidenced by nanoindentation at the grain scale. *Journal of Alloys and Compounds* 892, 162112 (2021)
- [Zhou 2021-c] Y. Zhou. Characterization by nanoindentation of the local mechanical properties of superelastic titanium-based magnetron-sputtered films in connection to their microstructures. Thèse de doctorat, INSA de Rennes, 2021

Annexe I : Fiches ICDD

Pattern : 00-044-1294		Radiation = 1.540598		Quality : High		
Ti		2th	i	h	k	l
Titanium		35.094	25	1	0	0
		38.422	30	0	0	2
		40.171	100	1	0	1
		53.005	13	1	0	2
		62.951	11	1	1	0
		70.662	11	1	0	3
		74.160	1	2	0	0
		76.221	9	1	1	2
		77.370	6	2	0	1
		82.292	1	0	0	4
		86.762	1	2	0	2
		92.732	1	1	0	4
		102.364	2	2	0	3
		105.802	1	2	1	0
		109.046	4	2	1	1
		114.283	3	1	1	4
		119.260	1	2	1	2
Lattice : Hexagonal		Mol. weight = 47.90				
S.G. : P63/mmc (194)		Volume [CD] = 35.30				
a = 2.95050		Dx = 4.506				
c = 4.68260	Z = 2	I/cor = 0.90				
<p>Color: Gray Sample source or locality: Sample was obtained from A.D. Mackay Inc. General comments: Average relative standard deviation in intensity of the ten strongest reflections for three specimen mounts = 6.7%. Additional pattern: Validated by calculated pattern. Additional pattern: To replace 5-682. General comments: Component of pyrotechnic boom powders. Data collection flag: Ambient.</p>						
<p>Sailer, R., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., ICDD Grant-in-Aid (1993) CAS Number: 7440-32-6</p>						
Radiation : CuKα1		Filter : Monochromator crystal				
Lambda : 1.54056		d-sp : Diffractometer				
SS/FOM : F17=387(0.0026,17)		Internal standard : Si				

Pattern : 00-044-1288		Radiation = 1.540598				Quality : Calculated				
β -Ti		2th	i	h	k	l				
Titanium		38.482	100	1	1	0				
		55.543	12	2	0	0				
		69.607	17	2	1	1				
		82.447	4	2	2	0				
		94.927	5	3	1	0				
		107.628	1	2	2	2				
		121.308	6	3	2	1				
		137.462	1	4	0	0				
		162.567	4	4	1	1				
Lattice : Body-centered cubic		Mol. weight = 47.90								
S.G. : Im3m (229)		Volume [CD] = 36.15								
a = 3.30650		Dx = 4.401								
Z = 2		l/cor = 8.68								
General comments : High temperature phase, stable above 1153 K. Data collection flag : Ambient.										
Calvert, L., Lakes Entrance, Victoria, Australia., Private Communication (1993)										
Radiation : CuK α 1		Filter : Not specified								
Lambda : 1.54060		d-sp : Calculated spacings								
SS/FOM : F9= 66(0.0152,9)										

Pattern : 00-017-0102		Radiation = 1.540598		Quality : Indexed		
NbTi ₄		2th	i	h	k	l
Niobium Titanium		33.929	50	1	1	0
		37.042	60	0	2	0
		38.766	60	0	0	2
		39.170	100	1	1	1
		41.969	80	0	2	1
		52.455	20	1	1	2
		54.688	80	0	2	2
		58.357	60	2	0	0
		64.678	20	1	3	0
		68.142	50	1	3	1
		70.419	60	1	1	3
		71.278	20	2	2	0
Lattice : Base-centered orthorhombic		Mol. weight = 284.51				
S.G. : Cmc ₂ (63)		Volume [CD] = 71.02				
a = 3.15200		Dx = 5.322				
b = 4.85400						
c = 4.64200						
a/b = 0.64936						
c/b = 0.95632						
<p>General comments: 20 at % Nb. General comments: Orthorhombic distortion of hexagonal. Unit cell: Reference reports: a=3.166, b=4.854, c=4.652. General comments: Cell parameters generated by least squares refinement. Data collection flag: Ambient.</p>						
Brown et al., Nature (London), volume 201, page 914 (1964)						
Radiation :		Filter : Not specified				
SS/FOM : F12= 30(0.0330,12)		d-sp : Not given				

**Annexe II : Echantillons préparés pour l'étude
de la biocompatibilité des films**

Parmi les tâches définies dans le projet ANR SuperRev, l'étude de la biocompatibilité des films a été réalisée au laboratoire de BioMécanique et Bio-Ingénierie de l'Université de Technologie de Compiègne (UTC). En effet, avec les films en alliages de titane qui ont été élaborés et dont les propriétés structurales et mécaniques ont été présentées dans ce travail de thèse, on vise des applications biomédicales et notamment, on cherche à améliorer la biocompatibilité de dispositifs existants en Nitinol, pour éviter les problèmes d'allergies liés à la présence de Nickel. Le but de cette Annexe II est de présenter les échantillons ayant été élaborés pour cette étude de la biocompatibilité.

Les essais ont été réalisés sur des échantillons du système Ti-xNb-22Zr-3Sn, déposés sur des pastilles de titane pur. D'un point de vue matériau, l'influence de trois paramètres ont été étudiés pour ces essais : la composition chimique du film, la rugosité initiale du substrat et l'angle d'incidence du flux d'atome lors du dépôt. La modification de la composition chimique a été réalisée afin de vérifier que toutes les compositions chimiques étudiées dans ce travail sont biocompatibles. Les modifications de la rugosité initiale du substrat et de l'angle d'incidence de dépôt permettent de modifier la topographie du film et la rugosité de surface. En effet, cette dernière peut avoir un effet sur la réponse cellulaire, en modifiant notamment l'adhésion des cellules à la surface du film [Chen 2016].

- Pour l'étude de la composition chimique, quatre compositions chimiques ont été testées : la composition Ti-2448 (pour rappel, elle correspond à une composition Ti-15Nb-22Zr-4Sn) et les compositions Ti-10Nb-22Zr-3Sn, Ti-17Nb-22Zr-3Sn et Ti-20Nb-22Zr-3Sn. Les compositions ont été choisies à l'aide des caractérisations structurales et mécaniques présentées précédemment dans ce manuscrit afin de sélectionner des compositions d'intérêts, qui peuvent présenter la transformation superélastique pour les films Ti-2448 et Ti-17Nb-22Zr-3Sn, tout en ayant une variété de microstructures avec le film Ti-10Nb-22Zr-3Sn à dominante martensitique et avec le film Ti-20Nb-22Zr-3Sn pour lequel la phase β stable prédomine. On a cherché à vérifier ainsi la biocompatibilité de tous les éléments présents dans les films : Ti, Nb, Zr et Sn. Toutes les compositions étant composées des mêmes éléments, avec des teneurs relativement proches (la plus grande variation étant pour le Zr avec un écart de 20 % at), on ne s'attend pas à des différences importantes de biocompatibilité entre ces compositions.
- Les pastilles de titane pur qui ont été utilisées sont issues de plaques de titane achetées dans le commerce. Pour réaliser les substrats, des pastilles de titane de 13 mm de diamètres ont été poinçonnées. Pour modifier la rugosité du substrat, trois états de surface différents ont été réalisés : des pastilles brutes de laminage (notées brut), des pastilles polies chimiquement à la solution HF/HNO₃ (50/50) (notées polies HF) et des pastilles polies mécaniquement par une succession de papiers abrasifs jusqu'au papier plus fin P4000 (notées polies 4000). Des images MEB de l'état de surface des trois différents polissages sont présentés sur la Figure A2-1.

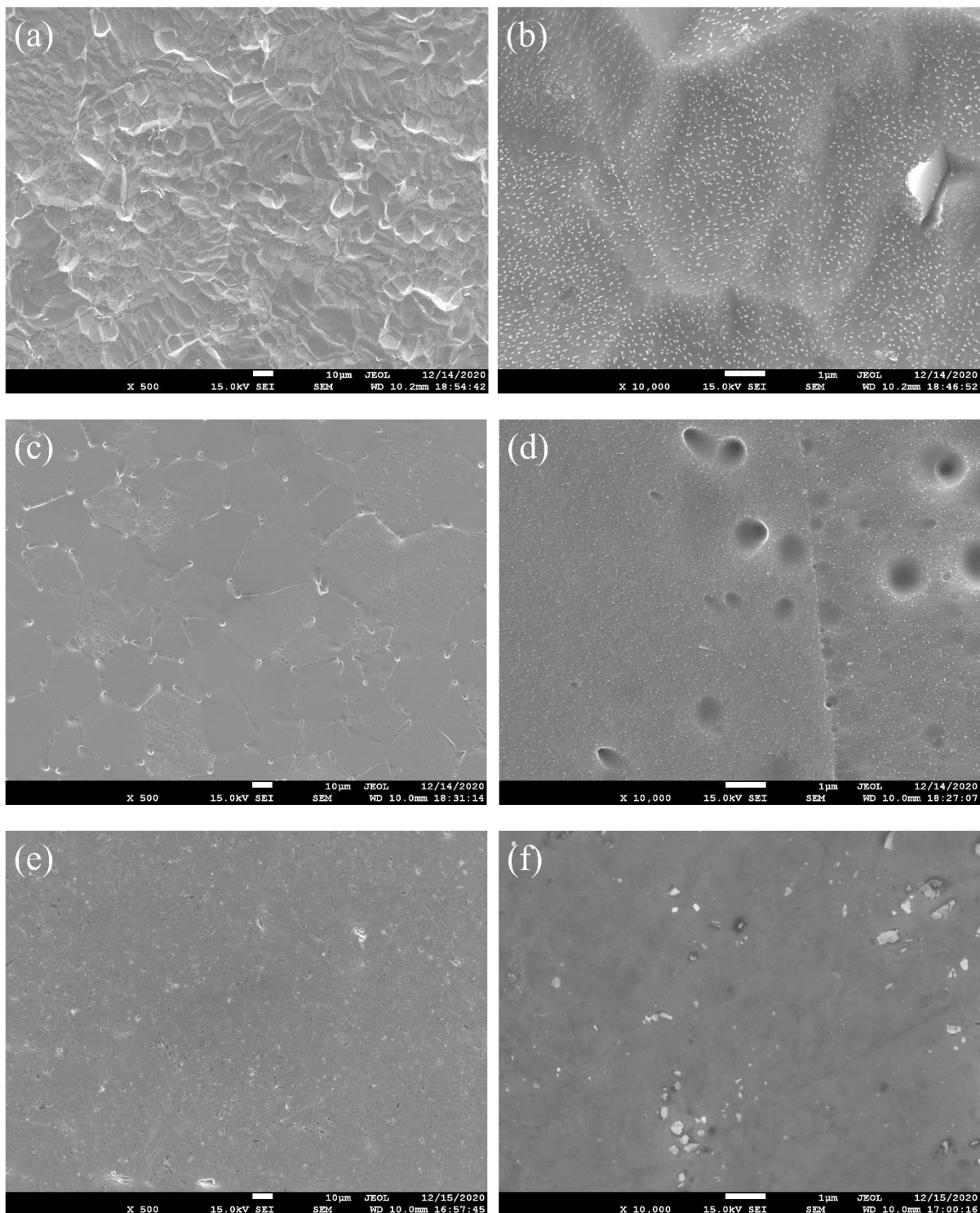


Figure A2-1 : Images MEB de la surface des pastilles de titane utilisées comme substrat. Pastilles brutes de laminage en grossissement (a) $\times 500$ et (b) $\times 10\,000$. Pastilles polies chimiquement à l'aide d'une solution HF/HNO₃ (50/50) en grossissement (c) $\times 500$ et (d) $\times 10\,000$. Pastilles polies mécaniquement jusqu'au papier abrasif P4000 en grossissement (e) $\times 500$ et (f) $\times 10\,000$.

- Afin de modifier la rugosité, l'autre facteur sur lequel on a joué est l'angle d'incidence des atomes sur le substrat lors du dépôt. Les dépôts classiques, en incidence normale, ont été complétés par des dépôts GLAD (GLazing Angle Deposition). Pour ces derniers, on vient incliner le substrat dans la chambre lors du dépôt (voir la section I.3.4 du Chapitre II). Cet angle d'incidence crée des zones d'ombrage pour le dépôt, ce qui modifie plusieurs caractéristiques du film et notamment sa rugosité et sa densité [Mareus 2020]. La Figure A2-2 présente des images MEB en vue plane de pastilles brutes : non revêtue ; revêtue d'un film déposé en incidence normale ; revêtue d'un film déposé en GLAD.

Pour comparer les différents échantillons, les rugosités ont été mesurées pour chaque condition, à l'aide de mesures AFM, sur une zone de $83 \times 83 \mu\text{m}^2$ et à l'aide d'un profilomètre optique confocal, sur une zone $200 \times 200 \mu\text{m}^2$. Le Tableau A2-I présente les rugosités moyennes mesurées des profilomètres optique confocal pour les différentes conditions de dépôt.

Tableau A2-I : Rugosités des échantillons pour les différentes conditions de dépôts, mesurées à l'aide du profilomètre optique confocal.

Etat initial du substrat (pastille Ti)	Type de dépôt	Composition chimique (% at)	RMS (nm)	Ra (nm)
Brut	Non revêtu	/	880	675
Brut	Incidence normale	Ti-2448	882 ± 56	664 ± 28
Brut	Incidence normale	Ti-10Nb-22Zr-3Sn	794 ± 138	588 ± 74
Brut	Incidence normale	Ti-20Nb-22Zr-3Sn	888 ± 36	680 ± 28
Brut	GLAD	Ti-2448	961 ± 78	725 ± 65
Brut	GLAD	Ti-10Nb-22Zr-3Sn	1109 ± 167	830 ± 100
Poli HF	Non déposé	/	309	239
Poli HF	GLAD	Ti2448	319 ± 10	241 ± 2
Poli HF	GLAD	Ti-10Nb-22Zr-3Sn	393 ± 18	302 ± 21
Poli 4000	Non déposé	/	102	71
Poli 4000	Incidence normale	Ti-2448	93 ± 7	66 ± 5
Poli 4000	Incidence normale	Ti-10Nb-22Zr-3Sn	65 ± 12	49 ± 9
Poli 4000	Incidence normale	Ti-20Nb-22Zr-3Sn	77 ± 25	54 ± 14

On observe que la rugosité initiale du substrat est le paramètre qui a le plus grand impact sur la rugosité finale de la pastille revêtue. Les dépôts GLAD augmentent relativement légèrement les rugosités finales. On peut penser que les dépôts GLAD exercent une influence sur la rugosité à une échelle plus petite. La Figure A2-2 présente des images MEB en vue plane de pastilles brutes : non revêtue ; revêtue d'un film déposé en incidence normale ; revêtue d'un film déposé en GLAD.

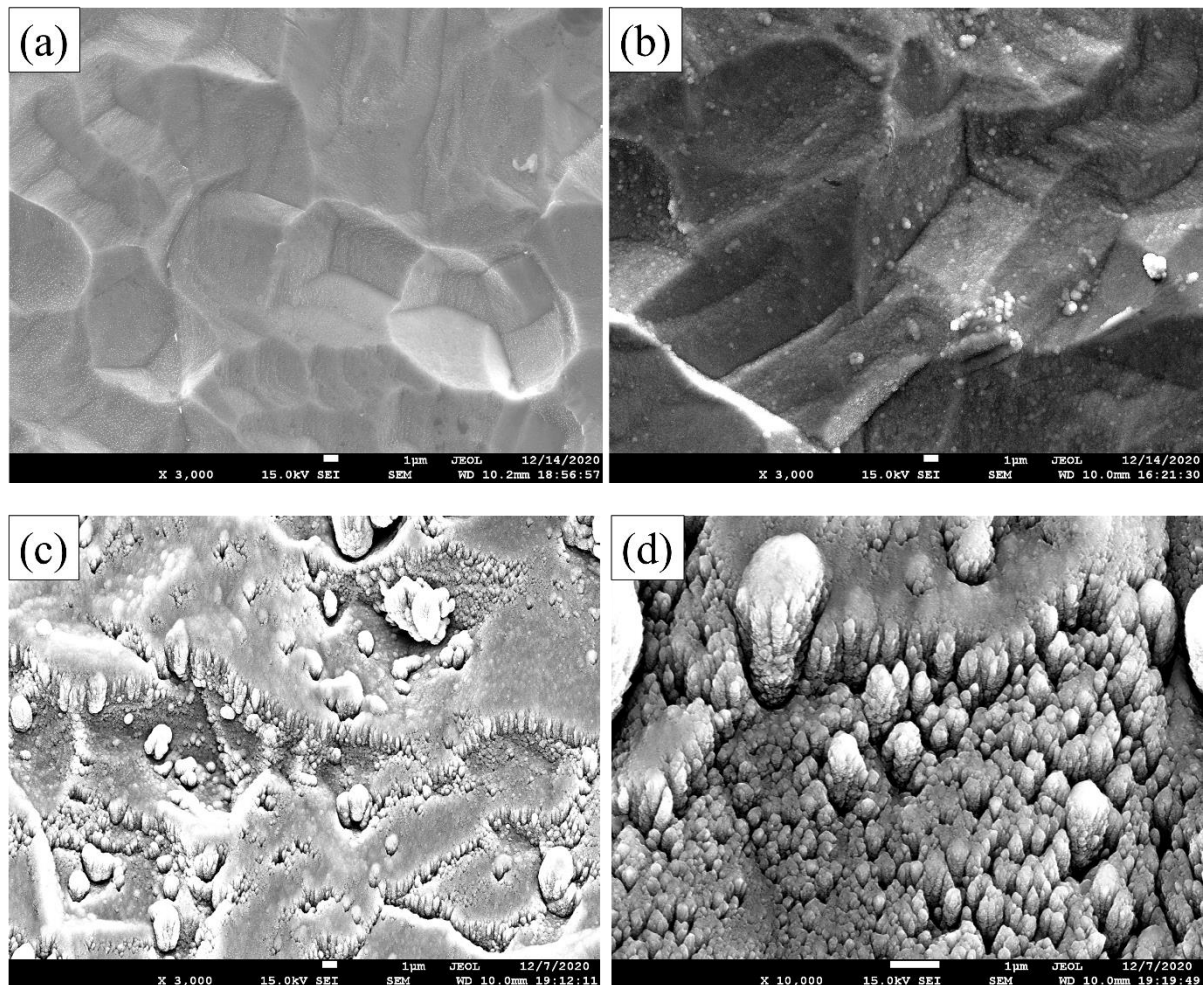


Figure A2-2 : Images MEB des surfaces des différentes pastilles brutes : (a) non revêtue en grossissement $\times 3000$; (b) revêtue en incidence normale en grossissement $\times 3000$; (c) revêtue en GLAD en grossissement $\times 3000$; (d) revêtue en GLAD en grossissement $\times 10\,000$

On observe que la surface des films déposés en incidence normale semble reproduire de façon assez fidèle la topographie de surface de la pastille de titane utilisée en substrat. Au contraire, des rugosités supplémentaires, à très petite échelle, sont induites à la surface du film par le dépôt GLAD. Pour les tests visés, on cherche plutôt à avoir des différences de rugosités à l'échelle micrométrique, pour que celles-ci exercent une influence sur les réponses cellulaires.

Ces échantillons ont été utilisés à Compiègne dans le cadre du projet ANR lors du stage de Cilia Khemici et du post-doctorat de Hiroki Chigama. La cytotoxicité et l'hémocompatibilité des différentes conditions de dépôts ont été évaluées, ainsi que la réponse cellulaire (cellules endothéliales et ostéoblastes) aux films : prolifération, différenciation et minéralisation. Des tests bactériologiques ont également été réalisés. De plus, pour compléter ces essais, d'autres échantillons ont été réalisés sur le bâti de dépôt de Rennes, en utilisant un dispositif permettant le dépôt en 3 dimensions, sur des fils orthodontiques. Ces échantillons ont été utilisés pour des essais de biocompatibilité *in vivo*, après implantation sous-cutanée sur des rats. Ces essais sont actuellement en cours.

Le Tableau A2-II présente un récapitulatif de toutes les conditions de dépôts utilisés.

Tableau A2-I : Paramètres des échantillons utilisés pour l'étude de la biocompatibilité

Type d'échantillon	Substrat	Rugosité RMS (Confocal)	Epaisseur du film	Vitesse de rotation	Composition (%at)				Nombre d'échantillon
					Ti	Zr	Nb	Sn	
Substrat non déposé	/	880 nm	/	/	100	0	0	0	x3
Substrat non déposé	/	309 nm	/	/	100	0	0	0	x4
Substrat non déposé	/	102 nm	/	/	100	0	0	0	x4
Dépôt incidence normale	Ti / Brute	888 nm	2,0 µm	10 tr/min	55	22	20	3	x8
Dépôt incidence normale	Ti / Brute	794 nm	2,0 µm	10 tr/min	65	22	10	3	x8
Dépôt incidence normale	Ti / Brute	882 nm	2,0 µm	10 tr/min	80	2	15	3	x8
Dépôt incidence normale	Ti / Brute	/	2,0 µm	10 tr/min	58	22	17	3	x8
Dépôt incidence normale	Ti / Poli 4000	77 nm	2,0 µm	10 tr/min	55	22	20	3	x4
Dépôt incidence normale	Ti / Poli 4000	65 nm	2,0 µm	10 tr/min	65	22	10	3	x8
Dépôt incidence normale	Ti / Poli 4000	93 nm	2,0 µm	10 tr/min	80	2	15	3	x8
Dépôt incidence normale	Ti / Poli 4000	/	2,0 µm	10 tr/min	58	22	17	3	x8
Dépôt GLAD	Ti / Brute	961 nm	1,5 µm	Statique	80	2	15	3	x3
Dépôt GLAD	Ti / Poli HF	319 nm	1,5 µm	Statique	80	2	15	3	x3
Dépôt GLAD	Ti / Brute	1109 nm	1,5 µm	Statique	65	22	10	3	x3
Dépôt GLAD	Ti / Poli HF	393 nm	1,5 µm	Statique	65	22	10	3	x3
Pastille massive	/	2250 nm	/	/	50 Ni – 50 Ti				x4
Pastille massive	/	566 nm	/	/	65	22	11	2	x4

Pastilles de titane sans dépôts



Dépôts en incidence normale



Dépôts en incidence oblique (GLAD)



Pastilles massives en alliage de titane



Titre : Caractérisations microstructurales et mécaniques de revêtements en alliage à base de Ti-Nb élaborés par pulvérisation magnétron

Mots clés : Alliages de titane, Pulvérisation magnétron, Superélasticité, Microstructure, Transformation martensitique, Contraintes internes, Rayonnement synchrotron

Résumé : Ce travail de thèse porte sur l'élaboration et la caractérisation de revêtements en alliages à base Ti-Nb, pouvant servir de barrière biocompatible sur des dispositifs biomédicaux en Nitinol superélastique. Un des objectifs visés est que les films présentent des propriétés semblables à celles du Nitinol, comme des propriétés de superélasticité qui reposent sur une transformation martensitique induite sous contrainte et réversible. La microstructure des films et l'orientation cristallographique des phases ont été étudiées en fonction de la teneur en Nb par Diffraction des Rayons X (DRX) et par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Cette étude a permis de sélectionner les compositions chimiques les plus prometteuses pour l'obtention du comportement superélastique,

qui a été évalué en mesurant le taux de recouvrement en profondeur lors d'essais de nanoindentation. Les résultats ont montré que les compositions les plus intéressantes sont Ti-15Nb-22Zr et Ti-15Nb-22Zr-3Sn. L'étude de la superélasticité a également été réalisée par des essais de traction biaxiale réalisés *in situ* sous rayonnement synchrotron. Les contraintes internes des films ont été évaluées à partir du suivi *in situ* de l'évolution de la courbure du substrat au cours du dépôt et à partir des déformations élastiques mesurées à posteriori dans les grains de phase cubique β par la méthode des $\sin^2\psi$, afin d'apporter des éléments de compréhension sur le mécanisme de formation de la martensite dans les films.

Title: Microstructural and mechanical characterizations of superelastic magnetron sputtered Ti-Nb-based coatings

Keywords: Titanium alloys, Magnetron sputtering, Superelasticity, Microstructure, Martensitic transformation, Internal stress, Synchrotron facility

Abstract: In the present work, Ti-Nb-based coatings have been elaborated and characterized, in order to use them as a biocompatible barrier for Nitinol biomedical devices. One of the objectives is that the films present similar properties to the Nitinol alloy, one of which being its superelasticity which is the consequence of a stress-induced reversible martensite transformation. The films microstructure and the crystallographic orientation of the phases have been studied with the evolution of the Nb content by X-Ray Diffraction (XRD) and Transmission Electronic Microscopy (TEM). This allowed for the selection of the most promising compositions to obtain superelasticity,

which was evaluated by measuring the depth recovery ratio during nanoindentation tests. The results show that the compositions Ti-15Nb-22Zr and Ti-15Nb-22Zr-3Sn were the most interesting in that regard. Superelasticity has also been studied by biaxial tensile tests, done *in situ* under synchrotron XRD. The internal stress has been evaluated by *in situ* substrate curvature measurements during deposition, and after deposition in the cubic β phase by the $\sin^2\psi$ method. This has provided better understanding of the mechanism responsible for the formation of martensite in the films.