



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Analyse et prise en compte des effets de l'hydrogène sur le comportement thermomécanique des AMF à base NiTi

THÈSE

présentée et soutenue publiquement le 13 décembre 2021

pour l'obtention du

Doctorat de l'Université de Lorraine
(spécialité Mécanique des Matériaux)

par

Nicolas Ulff

Composition du jury

Présidente : Sabine Denis, Professeure, Université de Lorraine

Rapporteurs : Abel Cherouat, Professeur, Université de technologie de Troyes
Ziad Moumni, Professeur, ENSTA Paris, Institut Polytechnique de Paris

Examineurs : Shabnam Arbab Chirani, Professeure, École Nationale d'Ingénieurs de Brest
Tarak Bouraoui, Professeur, Université de Monastir
Jean-Sébastien Lecomte, Ingénieur de recherche CNRS

Encadrants : Céline Bouby, Maître de Conférences, Université de Lorraine, Co-Directrice de thèse
Tarak Ben Zineb, Professeur, Université de Lorraine, Directeur de thèse

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux. Merci à Sabine Denis d'avoir présidé cette soutenance de thèse. Merci également à Abel Cherouat et Ziad Moumni qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, ainsi qu'à Shabnam Arbab Chirani, Tarak Bouraoui et Jean-Sébastien Lecomte pour les échanges intéressants et fructueux qui ont suivi ma soutenance. Ils constitueront des points pertinents à aborder lors de la poursuite de ce projet de recherche.

Je tiens également à remercier mon directeur de thèse Tarak Ben Zineb, et ma co-directrice Céline Bouby pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, puis m'avoir encadré tout au long de ces travaux. Merci pour votre confiance, pour tout ce que j'ai appris à vos côtés, que ce soit sur la modélisation de lois de comportement non-linéaires, les formulations d'éléments finis ou tant d'autres choses.

De manière générale, je remercie toute l'équipe du LEM3 de Polytech Nancy, Valérie Berry-Kromer, Frédéric Thiébaud et Patrice Bacher pour leur gentillesse et leur disponibilité, que soit pour des questions relatives aux enseignements ou pour la partie expérimentale de ma thèse. J'ai eu pendant ma thèse la très belle opportunité de pouvoir enseigner en parallèle de mes activités de recherches. Je souhaite donc remercier Emmanuel Jacquot, Florine Poras, Philippe Dugrain et Joël Landier pour leur aide et leurs précieux conseils que ce soit pour les TD ou les TP en mécanique du solide indéformable et déformable.

Un remerciement tout particulier est adressé à Etienne Bernard et Eric Landfried pour leur aide pour les aspects expérimentaux. Sans eux, le générateur de courant n'aurait jamais pu voir le jour. Un grand merci à l'équipe des techniciens du EIT, en particulier Nicolas Faivre, pour tous nos échanges et leurs savoir-faire. Pour toute la partie "informatique" de ma thèse, merci à Pascal Coulombe du SCI de Polytech Nancy pour avoir résolu avec brio les problèmes. Merci aussi à Boris Piotrowski et Théophile Gross de l'ENSAM de Metz pour tout les aspects liés au centre de calcul.

Je ne serais jamais arrivé au bout de cette thèse sans la bonne ambiance et le soutien dont ont fait preuve tous mes collègues doctorants et stagiaires. Tout d'abord, Yohann Couqueberg et Paul Xolin avec qui j'ai passé d'excellents moments et la majorité de ma thèse. Achref Sallami, je n'oublie pas toutes nos conversations, que ce soit sur le football, la Tunisie ou les modèles en grandes déformations. Enfin Sunija Sukumaran, Rui Xui et Yajun You ont été de très belles rencontres. Je souhaite une bonne continuation à Ihssen Abdelmomen, Samuel Lemaire et Nishant Raj pour la suite de leur thèse respective. Je n'ai aucun doute qu'ils réussiront avec brio leurs travaux !

Le DCCE m'a également permis de rencontrer des doctorants de nombreuses spécialités. Arthur Pascot et Jordan Ledig en font partie, tout comme Alexandre Lecoanet, que j'ai eu la chance de rencontrer au CFM 2019. Grâce à eux, j'ai pu faire la connaissance de César, Léonard, Sam, Carla, Thomas et Elise. Merci à vous pour votre bonne humeur et votre gentillesse.

Un grand merci à ma famille et à ma belle famille pour leur soutien au quotidien, dans les bons comme dans les mauvais moments. Enfin un immense merci à Pauline. Sans elle, ce manuscrit n'aurait jamais vu le jour, et je ne serais pas ingénieur-docteur.

*A ma famille et à ma belle famille,
pour tout le soutien qu'ils m'ont apporté.*

Sommaire

Introduction générale

xvii

Chapitre 1

Synthèse bibliographique du comportement des AMF et diffusion d'hydrogène

1.1	Les alliages à mémoire de forme	2
1.1.1	Présentation des AMF	2
1.1.2	Comportement thermo-mécanique des AMF	5
1.1.3	Applications des AMF	9
1.2	Modélisations du comportement thermomécanique des AMF	12
1.2.1	Modèles microscopiques	13
1.2.2	Modèles micro-macro	17
1.2.3	Modèles macroscopiques	18
1.3	Mécanismes physiques de diffusion d'hydrogène dans les solides	27
1.4	Modélisations du phénomène de diffusion d'hydrogène dans un solide	32
1.4.1	Équation de diffusion macroscopique	32
1.4.2	Méthodes de résolutions analytiques	35
1.4.3	Méthodes de résolutions numériques par différences finis	37
1.4.4	Méthodes de résolutions numériques par éléments finis	39
1.5	Phénomènes de fragilisation par l'hydrogène	42
1.6	Modélisation des effets de l'hydrogène	44

Chapitre 2

Caractérisation expérimentale

2.1	Échantillons étudiés et propriétés à caractériser	48
2.1.1	Présentation des échantillons étudiés	48
2.1.2	Propriétés superélastiques de l'AMF en l'absence d'hydrogène	48
2.2	Protocoles expérimentaux	50
2.2.1	Protocole expérimental en l'absence d'hydrogène	50
2.2.2	Protocole de chargement en hydrogène des fils orthodontiques par électrolyse	51
2.2.3	Protocole expérimental en présence d'hydrogène	54
2.3	Résultats expérimentaux	55
2.3.1	Détermination du module d'Young et de la déformation de transformation	55
2.3.2	Résultats en l'absence de chargement d'hydrogène	56
2.3.3	Résultats en présence de chargement d'hydrogène	58

Chapitre 3

Modélisations des effets de l'hydrogène sur les AMF NiTi

3.1	Équations d'équilibres chimio-thermo-mécanique	66
3.2	Prise en compte de la dépendance des paramètres de transformation à la concen- tration d'hydrogène	67
3.2.1	Cadre thermodynamique	67
3.2.2	Mécanismes de déformations et variables internes	69
3.2.3	Expression de l'enthalpie libre de Gibbs	70
3.2.4	Forces thermodynamiques associées aux variables internes	72
3.2.5	Dissipation et forces critiques	75
3.2.6	Limites de ce premier modèle	76
3.3	Couplage complet et prise en compte de l'hydrogène piégé	78
3.3.1	Nouveau cadre thermodynamique	78
3.3.2	Déformation totale et mécanismes de diffusion	80

3.3.3	Expression modifiée de l'enthalpie libre de Gibbs	81
3.3.4	Forces thermodynamique liées à l'absorption et la désorption	84
3.3.5	Dissipation intrinsèque et forces critiques	87
3.3.6	Dépendance du coefficient de diffusion à la température	88
3.4	Synthèse des lois de comportements	90

Chapitre 4

Formulations éléments finis pour la prédiction de l'hétérogénéité de la distribution d'hydrogène

4.1	Formulation variationnelle commune	94
4.1.1	Forme faible des équations d'équilibres	94
4.1.2	Discrétisation des équations	96
4.1.3	Algorithme de résolution implicite	98
4.2	Formulation d'un élément fini multi-physique bidimensionnel	101
4.2.1	Hypothèse des contraintes planes	101
4.2.2	Définition des fonctions de forme 2D	101
4.2.3	Définition de la matrice jacobienne	102
4.2.4	Définition des dérivées des fonctions de forme	103
4.3	Formulation d'un élément fini multi-physique tridimensionnel	104
4.3.1	Définition des fonctions de forme 3D	105
4.3.2	Définition de la matrice jacobienne	106
4.3.3	Définition des dérivées des fonctions de forme	106
4.4	Schéma d'intégration numérique 2D et 3D	108
4.5	Spécificité de la discrétisation 3D : Méthode de la dilatation volumique constante	109
4.6	Reformulation de la force chimique irréversible	112
4.7	Routine de pré-traitement et de post-traitement d'UEL	113
4.8	Résultats numériques	115
4.8.1	Diffusion d'hydrogène sans piégeage	115

4.8.2	Diffusion d'hydrogène avec piégeage	119
4.8.3	Essais de traction numériques	119
4.8.4	Essais de flexion numériques	127

Conclusion et perspectives	131
-----------------------------------	------------

Annexe A Solution analytique de l'équation de diffusion 2D

Annexe B Schéma d'intégration implicite et échelle de temps
--

Annexe C Modules tangents et discrétisation du gradient de variable interne
--

Bibliographie

Table des figures

1.1	<i>Diagramme de phase pour le système Ni-Ti. Tiré de [Mehrpourya, 2017]</i>	3
1.2	<i>Formation de variantes de martensite dans des grains de CuAlBe au cours d'un chargement en traction-mise en évidence de la formation de variantes permettant d'accommoder les incompatibilités géométriques (clichés A. Eberhardt, LPMM). Issu de [Patoor et al., 1996, 2006] et [Chemisky et al., 2011].</i>	4
1.3	<i>Phénomène d'orientation des variantes de martensite suite à l'application d'une contrainte τ. Tiré de [Duval, 2009].</i>	4
1.4	<i>Transformation de l'austénite en variantes de martensite à l'échelle atomique. Tiré de [Duval, 2009]</i>	5
1.5	<i>Pseudo-diagramme de phase mettant en évidence les conditions expérimentales des phases austénitique et martensitique. Tiré de [Duval, 2009].</i>	5
1.6	<i>Construction du pseudo-diagramme en prenant progressivement en compte les différents phénomènes qui sont : l'hystérésis des températures de transformation, le décalage des températures de début et de fin de transformation, l'orientation des différentes variantes de martensite. Tiré de [Piotrowski, 2010].</i>	6
1.7	<i>Variation de plusieurs températures critiques en fonction de la composition de l'alliage en nickel. Extrait de [Yamauchi et al., 2011].</i>	6
1.8	<i>Courbe contrainte-déformation et chemins du pseudo-diagramme de phase correspondant à l'effet superélastique. Issu de [Duval, 2009].</i>	7
1.9	<i>20 premiers cycles mécaniques d'une sollicitation superélastique d'un AMF NiTi équi-atomique à $T = 70^\circ\text{C}$. Après plusieurs cycles mécaniques, l'hystérésis du comportement de l'AMF se stabilise. Extrait de [Patoor et al., 2006].</i>	8
1.10	<i>Chemins du pseudo-diagramme de phase correspondant à l'effet mémoire de forme. Extrait de [Duval, 2009].</i>	8
1.11	<i>Conception d'une micro-pince pour lentille basée sur l'effet mémoire de forme. La pince est découpée puis éduquée par un cycle thermique avant d'être fonctionnelle. Extrait de [Armattoe, 2014].</i>	10
1.12	<i>Contrôle actif de l'aérodynamisme d'une voiture. L'aile arrière possède une partie mobile déplacée par l'action d'un fil en AMF. L'unité des déplacements obtenus par simulations numériques est le mm. Issu de [Sellitto and Riccio, 2019].</i>	10

1.13	<i>Système de réduction de bruit destiné aux moteurs d'avion. Extrait de [Lagoudas, 2008].</i>	10
1.14	<i>Système de déploiement de panneaux solaires provoqué par des charnières en AMF. Tiré de [Lagoudas, 2008].</i>	11
1.15	<i>Lime endodontique fabriquée en AMF NiTi pour tirer parti de l'important niveau de déformation réversible permis par les AMF. Cela permet de traiter la dent en profondeur sans provoquer de rupture de l'instrument. Extrait de [Duval, 2009].</i>	11
1.16	<i>Pose du fil orthodontique en AMF dans les bagues de l'appareil dentaire. Extrait de [Duval, 2009].</i>	12
1.17	<i>Courbes contrainte-déformation pour un fil en acier inoxydable et un fil en NiTi. Les zones de force optimale et excessive sont également représentées. Extrait de [Yoneyama and Miyazaki, 2008], adapté par [Lachiguer, 2017].</i>	13
1.18	<i>Répartition des forces exercées par un fil en acier inoxydable. Extrait de [Yoneyama and Miyazaki, 2008], adapté par [Lachiguer, 2017].</i>	13
1.19	<i>Répartition des forces exercées par un fil en NiTi. Extrait de [Yoneyama and Miyazaki, 2008], adapté par [Lachiguer, 2017].</i>	13
1.20	<i>Croissance d'une variante de martensite à partir d'une formulation microscopique continue de Ginzburg-Landau. La martensite est induite par un chargement thermique à contrainte nulle. Issue de [Cisse et al., 2016] et [She et al., 2013].</i>	14
1.21	<i>Tracé du potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance entre deux atomes α et β. Tiré de [Kastner, 2012].</i>	15
1.22	<i>Transformation martensitique induite par refroidissement dans un AMF composé de 160 000 atomes. L'emplacement I permet de mettre en évidence les différentes variantes de martensite. Tiré de [Kastner et al., 2011].</i>	16
1.23	<i>Transformation martensitique induite par refroidissement dans un AMF composé de 262 144 atomes. Tiré de [Kastner et al., 2011].</i>	16
1.24	<i>Simulations à température constante de la réponse mécanique d'un système de 90 000 atomes. Tiré de [Mutter and Nielaba, 2013].</i>	17
1.25	<i>Simulations numériques 2D de la flexion d'une poutre en AMF. Tiré de [Cisse et al., 2016].</i>	20
1.26	<i>Comparaisons de la réponse des différents modèles. La figure de gauche met en évidence l'influence de l'expression généralisée de l'énergie d'interaction. La figure de droite montre l'accord entre les résultats expérimentaux de [Wu et al., 2003] et les résultats numériques de [Lagoudas et al., 2012]. Tiré de [Cisse et al., 2016].</i>	22
1.27	<i>Comparaisons des résultats expérimentaux de [Wu et al., 2003] et des résultats numériques de [Zaki and Moumni, 2007a]. Tiré de [Cisse et al., 2016].</i>	25
1.28	<i>Comparaisons des résultats expérimentaux de [Entemeyer, 1996] et des résultats numériques de [Peultier et al., 2006] pour des comportements super-élastique et d'effet mémoire. Tiré de [Cisse et al., 2016].</i>	27

1.29	Schéma d'adsorption gazeuse et d'absorption à la surface de l'alliage, suivie par une diffusion interstitielle. Adapté de [Jeong et al., 2000].	28
1.30	<i>Principaux mécanismes de diffusion dans un solide. Extrait de [Bokstein and Straumal, 2017].</i>	29
1.31	<i>Répartition des sites interstitiels octaédrique et tétraédrique dans le cas d'une structure cubique centrée. Chaque couleur correspond à un type d'atome (nickel ou titane). Adapté de [Mehrer, 2007].</i>	30
1.32	<i>Illustration du mécanisme de saut atomique. Le schéma du bas représente les différents états du réseau cristallin lors d'une diffusion. Le graphique montre l'évolution de l'énergie associée aux trois états. Extrait de [Mehrer, 2007].</i>	30
1.33	<i>Schémas de profils d'énergie potentielle pouvant être rencontrés au sein du réseau cristallin. Tiré de [Ilin, 2014].</i>	31
1.34	<i>Différence d'énergie potentielle pour un piège réversible et un piège irréversible. Tiré de [Ilin, 2014].</i>	31
1.35	<i>Schéma de plusieurs chemins de diffusion préférentiels possibles dans un solide. Tiré de [Mehrer, 2007].</i>	31
1.36	<i>Schéma des différentes microstructures pouvant être présentes dans un réseau cristallin. Il s'agit respectivement des sites interstitielles, en surface, sous la surface, des joints de grains, des zones affectées par le champ de déformation des dislocations et des lacunes. Extrait de [Kirchheim and Pundt, 2014].</i>	32
1.37	<i>Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de plusieurs profils de ruptures de fil en NiTi. L'image (a) est celle d'un fil non-chargé. L'image (c) a été réalisée à la fin du chargement chimique. Les images (f) et (i) correspondent respectivement à 24 h et 240 h après le chargement. Extrait de [Yokoyama et al., 2007a].</i>	44
1.38	<i>Pics de diffraction par rayon X sur des échantillons de NiTi mettant en évidence la formation d'hydrure TiNiH. L'image (a) est celle d'un fil non-chargé. L'image (b) a été réalisée à la fin du chargement chimique. Les images (c) et (d) correspondent respectivement à 24 h et 240 h après le chargement Extrait de [Yokoyama et al., 2007a].</i>	45
2.1	<i>Forme initiale des fils en AMF NiTi utilisés en orthodontie.</i>	48
2.2	<i>Machine de traction LMT1 de ZwickRoell®. L'enceinte thermique permet de caractériser les alliages à mémoire de forme grâce à des chargements thermo-mécaniques.</i>	49
2.3	<i>Schéma de principe de l'électrolyse. Tiré de [Yokoyama et al., 2001].</i>	49
2.4	<i>Protocole expérimental en l'absence d'hydrogène. Les deux graphiques représentent les deux chargements possibles dans ce cadre.</i>	50

2.5	<i>Générateur de courant constant. La valeur du courant est fixée par le potentiomètre à gauche et peut être modifiée pour mettre en évidence l'effet du courant sur l'électrolyse.</i>	53
2.6	<i>Réalisation du générateur de courant décrit précédemment. Le générateur de gauche est destiné à l'alimentation symétrique (-15 V et +15 V) de l'amplificateur opérationnel. Le générateur de droite est le générateur d'entrée du montage de 12 V. Enfin la platine d'essai regroupe les composants électroniques ainsi que la connectique associée.</i>	53
2.7	<i>Évolution de la concentration d'hydrogène à la surface du fil en fonction du temps et de la densité de courant appliquée.</i>	54
2.8	<i>Protocole expérimental en présence d'hydrogène. Les trois graphiques représentent les trois chargements possibles dans ce cadre.</i>	55
2.9	<i>Détermination des grandeurs associées au comportement de l'AMF par l'analyse des tangentes de la courbe contrainte-déformation à température constante.</i>	56
2.10	<i>Pseudo-diagramme de phase construit à partir de plusieurs essais superélastiques.</i>	57
2.11	<i>Courbe contrainte-déformation à température ambiante dans le cas d'un fil partiellement immergé. La densité de courant est de 10 A/m².</i>	58
2.12	<i>Courbe contrainte-déformation à température ambiante dans le cas d'un fil complètement immergé. La densité de courant est de 2,5 A/m².</i>	59
2.13	<i>Évolution du module d'Young apparent en fonction de la durée de l'électrolyse. Les chargements mécaniques et chimiques sont effectués à température ambiante.</i>	60
2.14	<i>Évolution des contraintes critiques de transformation directe en fonction de la durée de l'électrolyse. Les chargements mécaniques et chimiques sont effectués à température ambiante. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche afin de faciliter la lecture.</i>	61
2.15	<i>Évolution des contraintes critiques de transformation inverse en fonction de la durée de l'électrolyse. Les chargements mécaniques et chimiques sont effectués à température ambiante. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche afin de faciliter la lecture.</i>	61
2.16	<i>Évolution de la déformation de transformation maximale en fonction de la durée de l'électrolyse. Les chargements mécaniques et chimiques sont effectués à température ambiante.</i>	62
3.1	<i>Volume Élémentaire Représentatif (VER) d'un AMF NiTi présentant différentes variantes de martensite et de l'hydrogène.</i>	69
3.2	<i>Distributions d'hydrogène normalisées correspondant à plusieurs durées de diffusion.</i>	77
3.3	<i>Évolution de la concentration totale normalisée et de la concentration au centre de la section en fonction du temps pour un modèle de diffusion analogue à celui de la diffusion de la chaleur.</i>	78

3.4	<i>Variation qualitative de l'énergie potentielle d'un système hydrogène-métal. Tiré de [Krom et al., 1999].</i>	79
3.5	<i>Décomposition du champ de contrainte hétérogène $\sigma(r)$ en quatre contributions : contrainte macroscopique Σ, saut de contrainte lié aux incompatibilités géométriques induites par l'activation de la transformation $\delta\sigma_1(r)$, saut de contrainte lié aux incompatibilités d'apparition des variantes $\delta\sigma_2(r)$ et saut de contrainte dû à la présence d'hydrogène $\delta\sigma_3(r)$. Adapté de [Duval, 2009]</i>	83
3.6	<i>Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température, suivant une loi d'Arrhénius. La courbe de droite permet de visualiser la gamme d'utilisation des fils orthodontiques.</i>	89
4.1	<i>Domaine étudié et conditions aux limites du problème chimio-thermo-mécanique (de [Ulff et al., 2019]).</i>	95
4.2	<i>Algorithme de résolution implémenté grâce la sous-routine User EElement d'Abaqus, extrait de [Ulff et al., 2019].</i>	99
4.3	<i>Transformation entre l'élément réel (à gauche) et l'élément de référence (à droite) pour un élément quadrangulaire à quatre noeuds et quatre ddl par noeud.</i>	102
4.4	<i>Transformation entre l'élément réel (à gauche) et l'élément de référence (à droite) pour un élément hexaédrique à huit noeuds et cinq ddl par noeud.</i>	105
4.5	<i>Coordonnées dans l'élément de référence des points d'intégration de Gauss dans le cas 2D.</i>	109
4.6	<i>Coordonnées dans l'élément de référence des points d'intégration de Gauss dans le cas 3D.</i>	110
4.7	<i>Algorithme de pré-traitement des simulations et de post-traitement des résultats. Les blocs rouges correspondent aux fonctionnalités d'Abaqus, les blocs verts sont les programmes développés dans le langage Python.</i>	114
4.8	<i>Distributions de la concentration d'hydrogène obtenues pour différents maillages.</i>	116
4.9	<i>Distributions de la concentration d'hydrogène pour différents champs de température homogène.</i>	117
4.10	<i>Distribution d'hydrogène pour un champ de température hétérogène.</i>	117
4.11	<i>Influence du temps caractéristique t_c.</i>	118
4.12	<i>Distribution d'hydrogène en présence d'un champ de contrainte hétérogène.</i>	118
4.13	<i>Distributions de la concentration d'hydrogène pour différentes forces critiques $F_{max}^{C_i}$. La colonne de gauche représente la concentration totale, celle de droite représente la concentration irréversible. La température est de 20 °C.</i>	120
4.14	<i>Distributions de la concentration d'hydrogène pour différentes forces critiques $F_{max}^{C_i}$. La colonne de gauche représente la concentration totale, celle de droite représente la concentration irréversible. La température est de 40 °C.</i>	121

4.15	<i>Distributions de la concentration d'hydrogène pour différentes forces critiques $F_{max}^{C_i}$. La colonne de gauche représente la concentration totale, celle de droite représente la concentration irréversible. La température est de 20 °C.</i>	122
4.16	<i>Courbes contraintes-déformations pour une simulation à un élément. Toutes les concentrations sont exprimées en $\mu\text{mol}/\text{mm}^3$.</i>	123
4.17	<i>Détail de la distribution d'hydrogène au niveau de l'interface chimique.</i>	124
4.18	<i>Vues en coupe de la répartition d'hydrogène pour différentes abscisses.</i>	124
4.19	<i>Détails de la contrainte équivalente au niveau de l'interface chimique</i>	125
4.20	<i>Vues en coupe de la contrainte équivalente pour différentes abscisses.</i>	125
4.21	<i>Évolution de la contrainte équivalente en fonction de la distance à la fibre neutre, en l'absence et en présence d'hydrogène. Le cas étudié est celui d'une immersion partielle. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche afin de faciliter la lecture.</i>	125
4.22	<i>Distribution d'hydrogène et répartition de la contrainte équivalente pour un fil entièrement immergé.</i>	126
4.23	<i>Évolution de la contrainte équivalente en fonction de la distance à la fibre neutre, en l'absence et en présence d'hydrogène. Le cas étudié est celui d'une immersion totale. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche afin de faciliter la lecture.</i>	126
4.24	<i>Sollicitation mécanique de flexion correspondant à la déformation du fil au cours du traitement orthodontique. Tiré de [Gannoun et al., 2018].</i>	127
4.25	<i>Vues en coupe de la distribution d'hydrogène au niveau de l'extrémité du fil.</i>	128
4.26	<i>Vue d'ensemble de la contrainte équivalente dans le fil orthodontique.</i>	128
4.27	<i>Vues en coupe de la contrainte équivalente au niveau du contact bague-fil.</i>	129
4.28	<i>Évolution de la contrainte équivalente en fonction de la distance à la fibre neutre, en l'absence et en présence d'hydrogène, au niveau du contact bague-fil.</i>	129
4.29	<i>Vue d'ensemble de la fraction de martensite dans le fil orthodontique.</i>	129

Liste des tableaux

1.1	<i>Classification des défauts pouvant être présents au sein d'un solide cristallin. . . .</i>	32
2.1	<i>Valeurs des paramètres matériaux déterminés à partir du diagramme contrainte-température.</i>	57
2.2	<i>Évolution du module d'Young apparent et de la déformation de transformation maximale en fonction de la température.</i>	58
2.3	<i>Déformation résiduelle chimique moyenne mesurée à la fin de l'essai de traction, ainsi que l'écart-type associé.</i>	59
2.4	<i>Nombre de fil restant après les chargements chimique et mécanique.</i>	59
3.1	<i>Récapitulatif des lois de comportement associées aux deux modèles.</i>	90
3.2	<i>Récapitulatif des paramètres matériaux thermo-mécanique communs aux deux modèles. Issu de [Duval, 2009]</i>	91
3.3	<i>Récapitulatif des paramètres matériaux chimiques du premier modèle.</i>	91
3.4	<i>Récapitulatif des paramètres matériaux chimiques du deuxième modèle.</i>	91
4.1	<i>Paramètres matériaux chimiques, thermiques et temps caractéristique.</i>	115
4.2	<i>Paramètres matériaux thermo-mécaniques identifiés lors de la campagne expérimentale.</i>	119
4.3	<i>Paramètres matériaux chimio-thermo-mécaniques identifiés lors de la campagne expérimentale.</i>	122
B.1	<i>Exemples de valeurs de coefficient de diffusion implicite à utiliser dans Abaqus. .</i>	138

Introduction générale

Les progrès des nombreux champs qui composent la médecine possèdent de nombreuses origines, l'une d'entre elles étant l'évolution des matériaux utilisés. En particulier, l'essor des matériaux dit intelligents permet d'envisager de nouvelles solutions techniques, ou bien d'améliorer significativement les dispositifs existants ou leur tenue en service.

La particularité de ces matériaux intelligents est d'abord un comportement qui ne dépend pas uniquement des grandeurs mécaniques que sont la déformation ou la contrainte. D'autres grandeurs rentrent en jeu, qui peuvent être un champ électrique dans le cas des piézoélectriques ou bien une température pour les alliages à mémoire de forme.

Leur comportement mécanique est par conséquent plus complexe par rapport à des matériaux plus connus comme les aciers. Cela permet par exemple d'atteindre un niveau de déformation réversible de l'ordre de plusieurs pourcents, ou bien d'appliquer une force constante sur le long terme.

L'une des premières applications de ces matériaux concerne le domaine de l'orthodontie, avec le développement de fil orthodontique en alliage à mémoire de forme. Son intérêt est de profiter de l'application d'une force quasi-constante au cours du traitement.

Une problématique à laquelle sont confrontés les chirurgiens-dentistes est celle d'une rupture prématurée du fil orthodontique de l'appareil dentaire au cours du traitement. Une littérature abondante aborde ce sujet, nous pouvons par exemple citer les articles de [Harris et al., 1988], [Kaneko et al., 2004], [Walker et al., 2005], [Yadav et al., 2013] ou [Yokoyama et al., 2001]. Ce problème est inattendu, puisque l'étape de dimensionnement lors de la conception devraient permettre de réduire au maximum le risque de défaillance. Le caractère fragile de la rupture est un indice sur l'origine multi-physique de ce problème.

Les avancées théoriques et numériques de ces dernières décennies permettent d'envisager la prise en compte de plusieurs phénomènes de manière simultanée ainsi que les couplages associés. Cela ouvre la voie au développement d'outils de prédiction plus perfectionnés et adaptés à ces nouvelles problématiques. L'objectif de ce travail de thèse est de réaliser ce travail dans le cas d'un couplage chimio-thermo-mécanique, ce qui permettra d'avoir un outil de prédiction chimio-thermo-mécanique destiné aux alliages à mémoire de forme Nickel-Titane. Le comportement d'un fil orthodontique pourra donc être simulé et confronté aux données expérimentales et ainsi permettre un travail en amont pour le dimensionnement et la tenue en service.

Le premier chapitre présente l'état de l'art de tous les champs d'études concernés par ce sujet de thèse. Cela regroupe des domaines variés tel que les alliages à mémoire de forme, la diffusion d'hydrogène et les phénomènes de fragilisation par hydrogène. Chacun de ces trois

domaines sera associé à sa formulation théorique. De cette étape découlera la démarche que nous avons adoptée dans ces travaux.

Le deuxième chapitre est dédié à la caractérisation expérimentale de nos échantillons de fils orthodontiques en alliage à mémoire de forme Nickel-Titane. Cette identification des paramètres matériaux s'effectue en deux temps. C'est tout d'abord uniquement le comportement thermo-mécanique qui est étudié. Dans un second temps, les moyens expérimentaux de chargement en hydrogène sont introduits, ce qui permet de quantifier les conséquences de la présence d'hydrogène sur le comportement multi-physique.

Le troisième chapitre décrit les deux modèles théoriques qui permettent de prendre en compte la diffusion de l'hydrogène au sein du matériau et les modifications que la présence d'hydrogène implique dans les modèles déjà existants. Le premier modèle s'inscrit dans la continuité de la thèse de [Lachiguer, 2017]. Par la suite, les limites de ce premier modèle sont présentées, et sont à l'origine de la création d'un nouveau modèle plus complet. La loi de diffusion deviendra non-linéaire pour correspondre aux distributions d'hydrogène estimées expérimentalement. De plus, le modèle thermo-mécanique possédera de nouvelles dépendances à l'hydrogène, directement intégrées dans les équations de ce second modèle.

Le quatrième chapitre s'attache aux aspects numériques de cette thèse. Le travail théorique variationnel indispensable pour mettre en place une formulation éléments finis est présenté de manière détaillée. La discrétisation des équations est par la suite précisée pour deux éléments. Le premier est un élément quadrangle 2D sous l'hypothèse des contraintes planes. Le deuxième est un élément hexaédrique 3D. Enfin l'implémentation de ces équations est réalisée et fait l'objet d'une discussion des résultats obtenus pour différentes simulations.

Etat de l'art du comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme et diffusion d'hydrogène

Résumé

Ce premier chapitre est dédié à l'état de l'art des différents champs d'études impliqués dans ce sujet de thèse. Le premier point est la présentation des alliages à mémoire de forme, notamment l'alliage Nickel-Titane. Dans un second temps, les différentes stratégies de modélisation du comportement thermo-mécanique de ces matériaux sont présentées, la différence majeure étant l'échelle choisie pour décrire la structure de l'alliage. Par la suite, l'accent est mis sur les mécanismes par lesquels l'hydrogène diffuse au sein du réseau cristallin d'un matériau solide ainsi que sur la modélisation macroscopique de cette diffusion. Pour finir, la complexité des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et la modélisation des effets de l'hydrogène sont détaillées.

Sommaire

1.1	Les alliages à mémoire de forme	2
1.1.1	Présentation des AMF	2
1.1.2	Comportement thermo-mécanique des AMF	5
1.1.3	Applications des AMF	9
1.2	Modélisations du comportement thermomécanique des AMF	12
1.2.1	Modèles microscopiques	13
1.2.2	Modèles micro-macro	17
1.2.3	Modèles macroscopiques	18
1.3	Mécanismes physiques de diffusion d'hydrogène dans les solides	27
1.4	Modélisations du phénomène de diffusion d'hydrogène dans un solide	32
1.4.1	Équation de diffusion macroscopique	32
1.4.2	Méthodes de résolutions analytiques	35
1.4.3	Méthodes de résolutions numériques par différences finis	37
1.4.4	Méthodes de résolutions numériques par éléments finis	39

1.5	Phénomènes de fragilisation par l'hydrogène	42
1.6	Modélisation des effets de l'hydrogène	44

Introduction

Le point de départ de tout travail de recherche est de faire un état de l'art des différents domaines concernés par le sujet. L'étude des fils orthodontiques en alliage à mémoire de forme Nickel-Titane est à la frontière de plusieurs domaines. Chacun d'entre eux comporte sa spécificité dont il est nécessaire de tenir compte. Dans un premier temps, ce sont les alliages à mémoire de forme qui sont introduits. En particulier, les propriétés et les spécificités de l'alliage Nickel-Titane sont détaillées. Les applications possibles de ces matériaux intelligents permettent de présenter les applications concernées par les problèmes causés par la présence d'hydrogène.

La deuxième étape est dédiée aux choix liés à la modélisation du comportement thermo-mécanique des alliages à mémoire de forme. Même si nos travaux ont été réalisés à une échelle macroscopique, la présentation des échelles plus fines permet de mieux appréhender la complexité de ces modèles.

Dans un troisième temps, les mécanismes physiques liés à la diffusion de matière dans les solides sont introduits en détail. Cette présentation générale se spécialise dans le cas particulier de l'hydrogène. La modélisation macroscopique de ce phénomène est également présentée.

Enfin, les phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et la modélisation des effets de l'hydrogène sont évoqués, notamment leurs conséquences sur des alliages à mémoire de forme Nickel-Titane.

1.1 Les alliages à mémoire de forme

1.1.1 Présentation des AMF

La famille de matériaux appelée alliages à mémoire de forme (AMF) regroupe des alliages métalliques ayant une composition précise de plusieurs éléments (généralement entre deux et quatre). D'après les travaux de [LExcellent, 2013], les alliages les plus représentés sont :

- les alliages à base de nickel-titane (NiTi, NiTiCu, NiTiFe) ;
- les alliages à base de cuivre (CuAlBe, CuAlNi, CuAlZn) ;
- les alliages à base de fer (FeMnSi, FeNiCo, FePt).

Le comportement de ces AMF ne dépend pas uniquement des contraintes appliquées, mais possède également un couplage fort avec les phénomènes thermiques (principalement la température). Le terme de mémoire signifie que le comportement à un instant t ne dépend pas uniquement de l'état instantané du matériau, mais également des sollicitations thermo-mécaniques auxquelles il a été soumis. Dans le cas particulier du NiTi, ces propriétés propres aux AMF sont obtenues pour une composition proche de l'équi-atomique. Le fait de s'écarter de cette répartition particulière va permettre de modifier les propriétés en fonction de l'application visée. Le principal verrou technologique à une utilisation plus répandue de ce matériau est lié à la taille du domaine

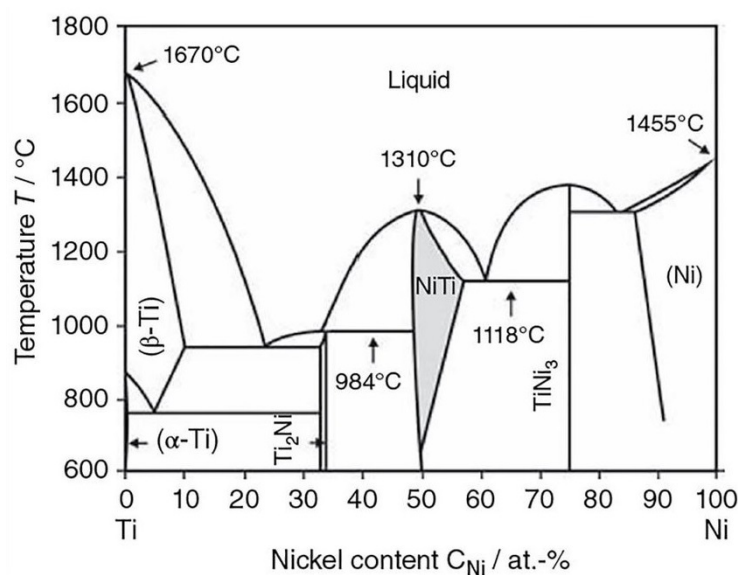


FIGURE 1.1 – Diagramme de phase pour le système Ni-Ti. Tiré de [Mehrpuoya, 2017]

NiTi sur le diagramme de phase (voir figure 1.1), qui impose des conditions précises lors de l'élaboration de l'AMF.

Du point de vue de la structure, notre alliage est dit biphasé, c'est à dire composée de deux phases, la différence étant au niveau de la structure cristallographique. A haute température et faible contrainte, nous obtenons de l'austénite, de structure cubique simple (B2) à l'échelle atomique. La micro-structure correspondante se présente sous la forme de grains de l'ordre de la dizaine de micromètre. A basse température ou à contraintes élevées, nous obtenons de la martensite, de structure monoclinique (B19'), plus complexe à l'échelle atomique. Observée au microscope optique, la micro-structure de la martensite se présente sous la forme d'aiguilles (voir figure 1.2), pouvant être orientées suivant plusieurs directions dans l'espace.

Si la martensite s'est formée après un refroidissement, les variantes seront orientées de manière aléatoire de manière à avoir une déformation totale nulle. Pour une contrainte supérieure à la valeur critique de réorientation, les aiguilles s'orienteront de manière préférentielle dans la direction de la contrainte appliquée (cf figure 1.3). Dans le premier cas il s'agit de martensite auto-accommodée, dans l'autre de martensite orientée. Il existe une limite à la déformation liée à la transformation, qui correspond à la situation de saturation de l'orientation.

Le passage d'une phase à l'autre est gouverné par une transformation de phase de type solide-solide, nommée transformation martensitique. Il ne s'agit pas d'un mouvement d'atomes sur de grandes distances (phénomène de diffusion), mais plutôt d'un déplacement coopératif sur une courte distance (voir figure 1.4). Le réseau cristallin va se déformer de manière réversible et quasi-instantanée, tout cela à volume constant. Chaque frontière entre une phase d'austénite et une phase de martensite est un plan invariant, appelé plan d'habitat.

Dans le cadre de la thermodynamique appliquée aux AMF, le chargement est caractérisé par la température et la contrainte. Ces deux grandeurs peuvent être utilisées pour tracer un pseudo-diagramme de phase qui synthétise les conditions d'existence énoncées précédemment pour les deux phases (voir figure 1.5 et 1.6). Si nous prenons comme point de départ un maté-

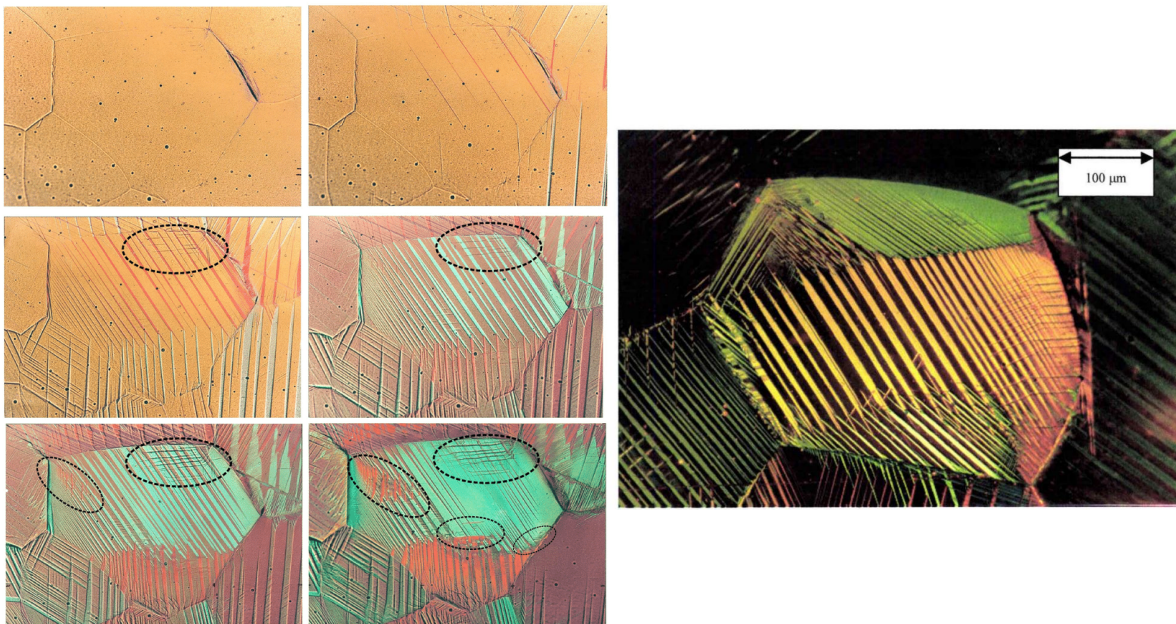


FIGURE 1.2 – Formation de variantes de martensite dans des grains de CuAlBe au cours d'un chargement en traction-mise en évidence de la formation de variantes permettant d'accommoder les incompatibilités géométriques (clichés A. Eberhardt, LPMM). Issu de [Patoor et al., 1996, 2006] et [Chemisky et al., 2011].

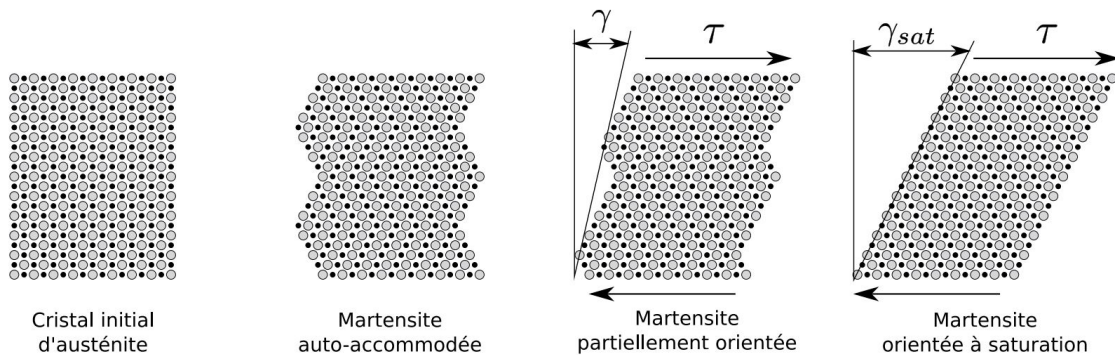


FIGURE 1.3 – Phénomène d'orientation des variantes de martensite suite à l'application d'une contrainte τ . Tiré de [Duval, 2009].

riau uniquement composé d'austénite, à contrainte nulle la transformation directe (austénite vers martensite) va démarrer durant un refroidissement pour une température M_s (martensite start) et se terminer à la température M_f (martensite finish). De façon similaire, la transformation inverse (martensite vers austénite) commencera durant un chauffage pour une température A_s (austenite start) et se finira à la température A_f (austenite finish). Ces températures peuvent être déterminées expérimentalement par plusieurs méthodes, la plus connue étant la calorimétrie différentielle à balayage (voir [Shaw and Kyriakides, 1995]). Elle permet de mesurer les températures à contrainte nulle, notées M_{s0} , M_{f0} , A_{s0} et A_{f0} .

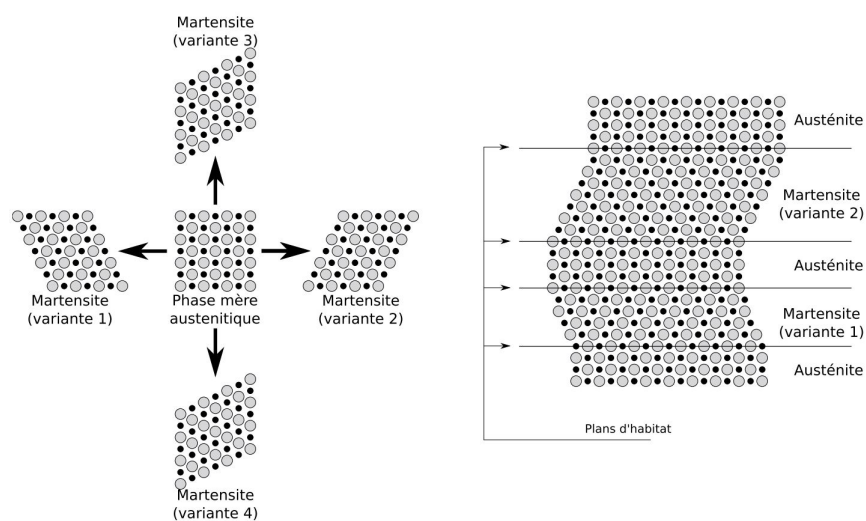


FIGURE 1.4 – Transformation de l'austénite en variantes de martensite à l'échelle atomique. Tiré de [Duval, 2009]

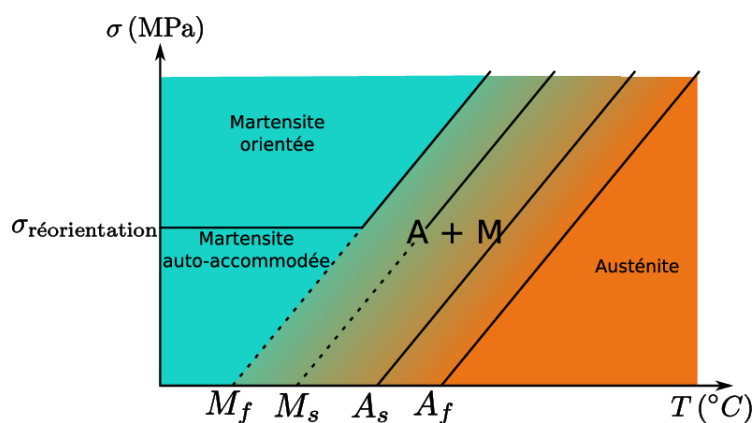


FIGURE 1.5 – Pseudo-diagramme de phase mettant en évidence les conditions expérimentales des phases austénitique et martensitique. Tiré de [Duval, 2009].

Les processus de fabrication des AMF NiTi sont détaillés de manière précise par [Yamauchi et al., 2011]. Par rapport aux températures de transformation, la figure 1.7 met en évidence l'importance de la composition précise de l'alliage.

1.1.2 Comportement thermo-mécanique des AMF

Nous pouvons distinguer plusieurs comportements caractéristiques, qui vont être détaillés dans les paragraphes suivants. Ces présentations s'appuient sur le travail de [Duval, 2009].

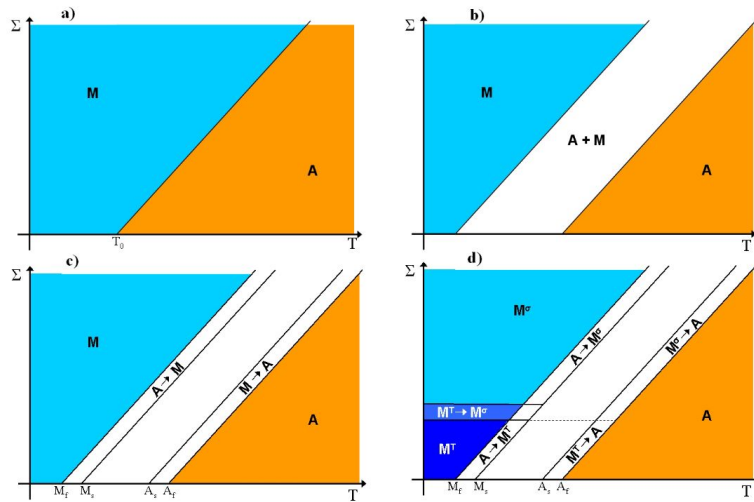


FIGURE 1.6 – Construction du pseudo-diagramme en prenant progressivement en compte les différents phénomènes qui sont : l'hystérésis des températures de transformation, le décalage des températures de début et de fin de transformation, l'orientation des différentes variantes de martensite. Tiré de [Piotrowski, 2010].

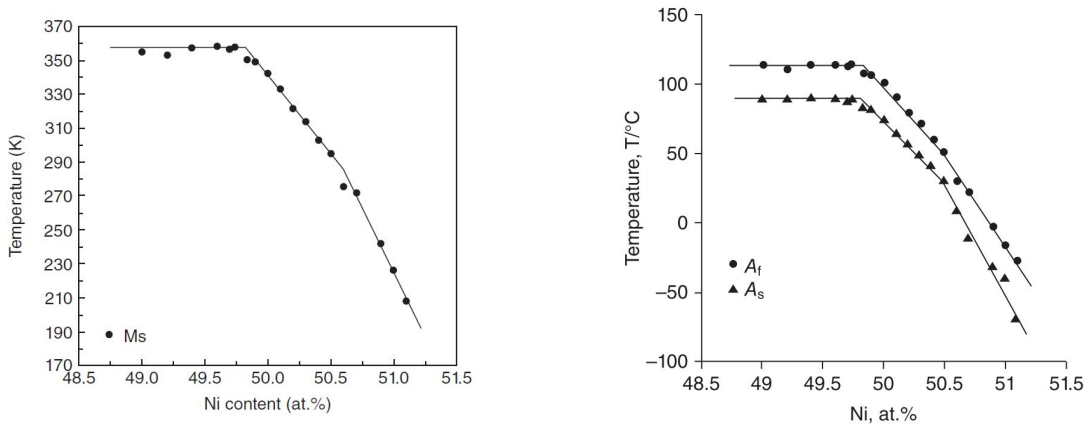


FIGURE 1.7 – Variation de plusieurs températures critiques en fonction de la composition de l'alliage en nickel. Extrait de [Yamauchi et al., 2011].

Effet superélastique

L'effet superélastique est obtenu par un chargement mécanique à une température T constante supérieure à A_f . Dans ce cas, la phase austénitique est la seule présente à l'état initial. L'augmentation de la contrainte va conduire à atteindre et franchir les frontières de la région martensitique M_s et M_f . La martensite formée par ce procédé de transformation directe sera orientée en raison du niveau de contrainte appliqué, comme détaillée par [Brinson, 1993], [Brinson and Lammering, 1993] et [Leclercq and Lexcelent, 1996]. La diminution du chargement mécanique va permettre d'obtenir la transformation inverse entre les seuils A_s et A_f , mais pour une contrainte plus faible, en raison du décalage des températures de transformation. La réponse

globale est nommée superélastique en raison du niveau de déformation réversible pouvant être atteint (de 0,2 % pour un acier à 6 – 8 % pour un AMF polycristallin en NiTi).

Sur une courbe d'essai mécanique classique qui représente la contrainte en fonction de la déformation, la forme obtenue est celle visible sur la figure 1.8. Entre les points 1 et 2, le comportement linéaire est caractéristique de l'élasticité de l'austénite. Le premier palier, celui de la charge entre les points 2 et 3 est celui de la transformation directe. Le phénomène de transformation martensite provoque une augmentation de la déformation, mais pour un niveau de contrainte presque constant. Enfin la dernière partie de la charge mécanique est celle entre les points 3 et 4 et correspond à l'élasticité de la martensite.

Le début de la décharge commence au point 4. La diminution de la contrainte se fait suivant une décharge élastique, jusqu'au point 5, qui se situe à un niveau de contrainte plus faible que le point 3. A partir de ce point, un nouveau palier apparaît, celui lié à la transformation inverse. Ce palier s'arrête au point 6, il est suivi d'une décharge élastique jusqu'au point de départ 1. La figure 1.8 met en évidence le fait que les points de début et de fin des deux paliers correspondent à chaque frontière de domaine, donnée par les températures de transformation. Enfin, la présence d'une hystérésis entre les deux paliers est caractéristique de la réponse superélastique d'un AMF. Il s'identifie à une dissipation d'énergie sous forme de chaleur, la quantité d'énergie étant liée à la surface de l'hystérésis. Ce pouvoir amortissant a notamment été étudié par [Thiébaud et al., 2007, Thiébaud and Ben Zineb, 2014].

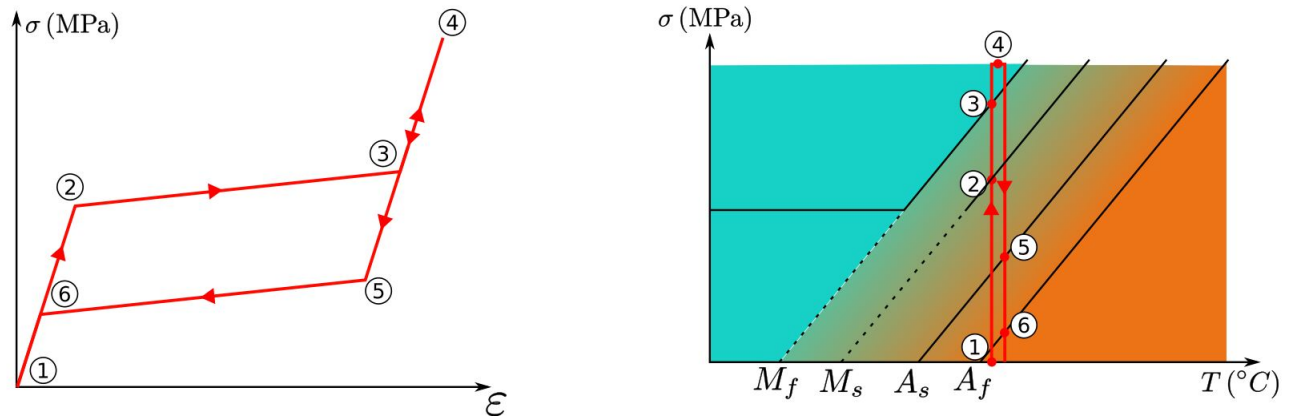


FIGURE 1.8 – *Courbe contrainte-déformation et chemins du pseudo-diagramme de phase correspondant à l'effet superélastique. Issu de [Duval, 2009].*

Pour finir, le dernier point clé de l'effet superélastique est l'influence du nombre de cycle sur la réponse de l'AMF. En effet, pour obtenir un cycle et donc une hystérésis stabilisée, plusieurs cycles doivent être réalisés. La figure 1.9 met en évidence le fait que c'est principalement la transformation directe qui est concernée, ici pour un AMF NiTi sollicité à une température constante de 70 °C. Le nombre de cycles nécessaires est déterminé par des essais expérimentaux.

Effets mémoire de forme simple et double sens

L'effet mémoire de forme correspond à la faculté de l'alliage de revenir à sa forme initiale après un chauffage, malgré une importante déformation. Il a été observé pour la première fois

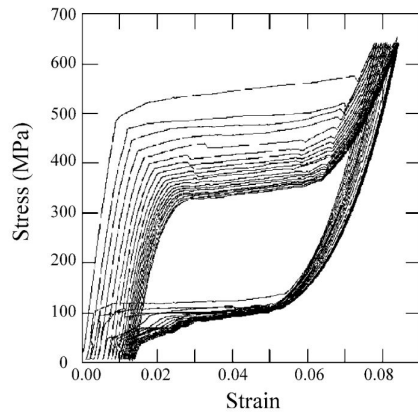


FIGURE 1.9 – 20 premiers cycles mécaniques d'une sollicitation superélastique d'un AMF NiTi équi-atomique à $T = 70^\circ\text{C}$. Après plusieurs cycles mécaniques, l'hystérésis du comportement de l'AMF se stabilise. Extrait de [Patoor et al., 2006].

en 1963 dans les travaux de [Buehler et al., 1963] dans le cas de l'AMF NiTi. Pour le décrire de manière complète, le graphique contrainte-déformation doit être complété par une troisième dimension en représentant également la température, comme illustré par la figure 1.10.

Le point de départ de cet effet est une température $T < M_f$. Le matériau est initialement à l'état martensitique (point 1). Cette martensite auto-accommodée va s'orienter suivant la direction de la contrainte dès que celle-ci dépasse la contrainte critique de réorientation $\sigma_{reorientation}$ (voir point 2 et figure 1.3). La différence avec une sollicitation superélastique est le fait que les variantes de martensite vont rester orientées, y compris après la disparition du chargement mécanique (point 4). Ceci va provoquer une déformation macroscopique rémanente, mais réversible. Le retour à l'état initial est obtenu à partir d'une température $T > A_f$, suivie d'un refroidissement jusqu'à atteindre la température ambiante.

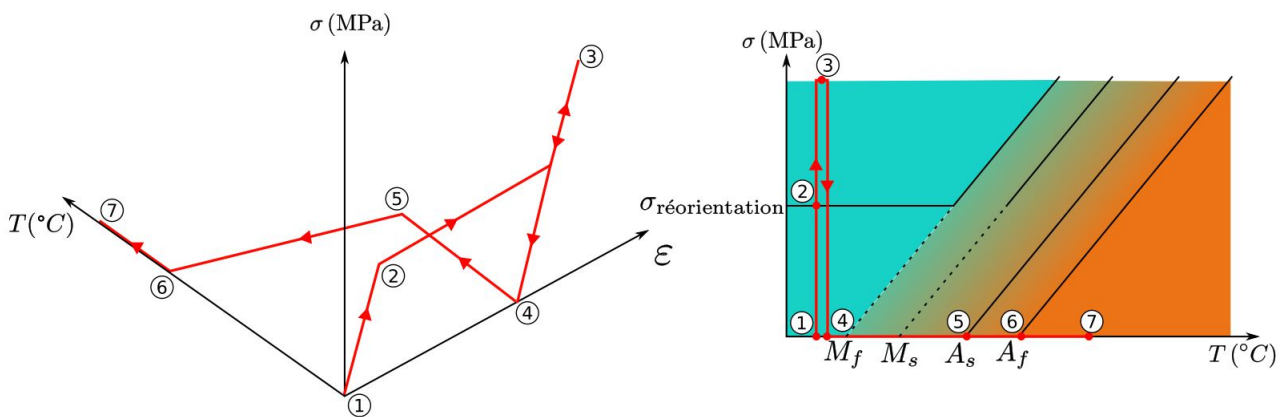


FIGURE 1.10 – Chemins du pseudo-diagramme de phase correspondant à l'effet mémoire de forme. Extrait de [Duval, 2009].

Le retour à l'état initial peut se faire de manière libre, si le chargement est uniquement

thermique. Il peut également être fait sous contraintes, si un dispositif impose une déformation de la structure.

L'effet mémoire évoqué jusqu'à présent est l'effet mémoire simple sens. Il est possible d'obtenir à partir de celui-ci l'effet mémoire double sens. Les premiers articles relatifs à ce sujet sont [Perkins, 1974], [Miyazaki et al., 1981], [Liu and McCormick, 1990], [Rogueda et al., 1991], et [Stalmans et al., 1992]. Le terme d'éducation de l'AMF, évoqué au début de ce chapitre, peut à présent être explicité. Si le trajet de chargement de l'effet simple sens est répété plusieurs fois, la contrainte $\sigma_{reorientation}$ diminue jusqu'à devenir négligeable. Dans ce cas, le passage entre les formes chaude et froide peut se faire en appliquant seulement un chargement thermique. Les mécanismes physiques sont présentés en détail par [Cisse et al., 2016]. Chaque cycle conduit à accumuler une déformation résiduelle, en raison de la formation au sein du matériau de dislocations, de défauts du réseau cristallin et de contraintes internes. Ces modifications vont avoir pour effet de stabiliser les variantes de martensites formées, et qui impliqueront une déformation macroscopique, qui correspond aux formes macroscopiques.

Plusieurs exemples d'applications des deux effets à mémoire de forme sont disponibles dans [Duval, 2009] et vont être détaillés dans la partie suivante.

1.1.3 Applications des AMF

L'intérêt industriel majeur de ces matériaux dits "intelligents" que sont notamment les AMF ainsi que les matériaux piézo-électriques est une simplification non négligeable des actionneurs et des capteurs. En effet, la fonction qui était jusqu'à présent assurée par un assemblage de plusieurs composants est directement prise en compte par l'intermédiaire du matériau. De nombreux exemples existent, dont certains seront présentés ici. Pour approfondir ce sujet, d'autres éléments peuvent être trouvés dans [Chemisky, 2009], [Duval, 2009], [Lagoudas, 2008], [Armattoe, 2014], [Yamauchi et al., 2011] et [Xolin, 2020]

La figure 1.11 illustre la pertinence d'un matériau fonctionnel pour des dispositifs à faible encombrement. Il s'agit d'une pince millimétrique pouvant manipuler une lentille, qui utilise l'effet mémoire de forme double sens. L'éducation est réalisée par l'intermédiaire d'un cyclage thermique lorsqu'une lentille est déjà placée. Ceci va générer une forme froide où la pince est ouverte. La forme chaude, qui correspond à la fermeture du dispositif, est accessible par une résistance électrique de faible épaisseur qui joue le rôle de source de chaleur. Le pilotage du montage complet est donc lié au courant appliqué.

Dans les domaines de l'automobile et de l'aéronautique, [Sellitto and Riccio, 2019] présentent des applications liées au domaine de l'aérodynamisme adaptatif. Le but de ces recherches est d'optimiser les performances aérodynamiques de différents véhicules. L'exemple illustré par la figure 1.12 est celui d'un aileron dont l'extrémité est mobile, ce déplacement étant piloté par un fil en AMF. Ceci induit un poids réduit par rapport à un système électrique ou hydraulique ayant la même fonction.

Les réglementations liées aux nuisances sonores des décollages et des atterrissages ont conduit à trouver des solutions de réduction des bruits. Une solution proposée par [Lagoudas, 2008] est la conception de chevrons déformés par des bandes en AMF fixées sur la structure (cf figure 1.13). Ceci permet de jouer sur la géométrie du réacteur. Les gains portent également sur les performances des moteurs lors du vol en haute altitude.

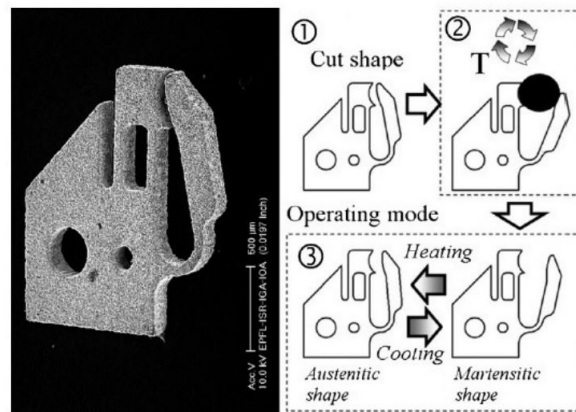


FIGURE 1.11 – Conception d'une micro-pince pour lentille basée sur l'effet mémoire de forme. La pince est découpée puis éduquée par un cycle thermique avant d'être fonctionnelle. Extrait de [Armattoo, 2014].

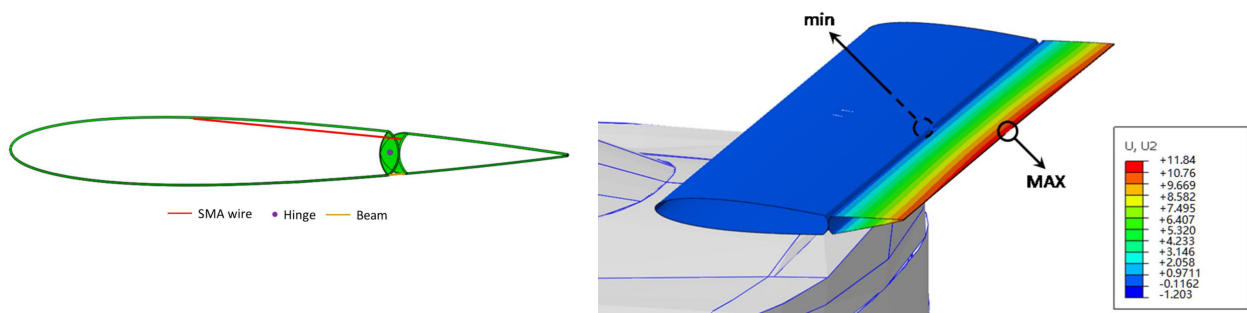


FIGURE 1.12 – Contrôle actif de l'aérodynamisme d'une voiture. L'aile arrière possède une partie mobile déplacée par l'action d'un fil en AMF. L'unité des déplacements obtenus par simulations numériques est le mm. Issu de [Sellitto and Riccio, 2019].

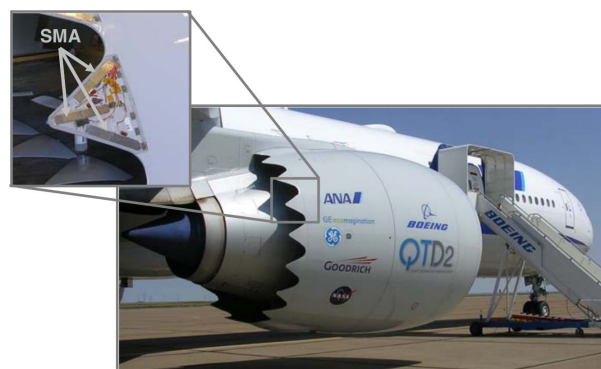


FIGURE 1.13 – Système de réduction de bruit destiné aux moteurs d'avion. Extrait de [Lagoudas, 2008].

Dans le champ de l'aérospatiale, l'effet mémoire de forme est utilisé pour déployer les

panneaux solaires (cf figure 1.14). Les parties de la structure réalisée en AMF sont les charnières. La durée du déploiement est d'environ 30 s.

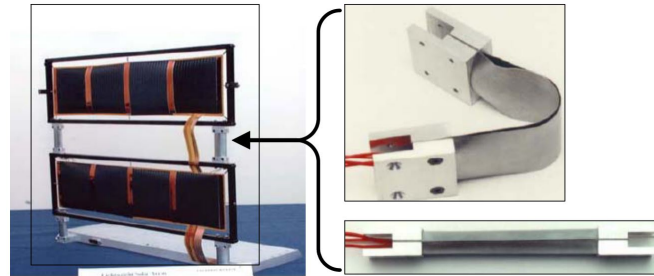


FIGURE 1.14 – *Système de déploiement de panneaux solaires provoqué par des charnières en AMF. Tiré de [Lagoudas, 2008].*

Pour terminer cette partie dédiée aux applications, les limes endodontiques sont un sujet d'intérêt notable. Le traitement des maladies dentaires soumet l'instrument à des sollicitations complexes, visibles sur la figure 1.15. La forme des canaux présents dans chaque dent va induire une flexion de la lime en AMF. De plus, la mise en rotation de cette lime va simultanément provoquer des contraintes de torsion dans l'instrument. L'apport des AMF par rapport aux aciers inoxydables précédemment en service sont une déformation réversible importante et une résistance à la fatigue supérieure. Ce domaine fait toujours l'objet de recherche active, le but étant par exemple de tirer partie des autres propriétés notables des AMF. Ainsi, des limes en CuAlBe ont été étudiées par [Xolin, 2020] pour l'action antimicrobienne apportée par le cuivre. Cela améliore la qualité du traitement endodontique en s'attaquant aux micro-organismes résistants aux solutions d'irrigations désinfectantes.

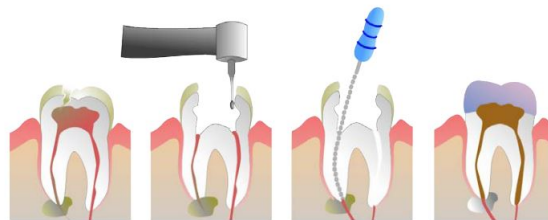


FIGURE 1.15 – *Lime endodontique fabriquée en AMF NiTi pour tirer parti de l'important niveau de déformation réversible permis par les AMF. Cela permet de traiter la dent en profondeur sans provoquer de rupture de l'instrument. Extrait de [Duval, 2009].*

Applications orthodontiques des AMF NiTi

Nos travaux portent plus particulièrement sur une application spécifique, les fils orthodontiques en AMF NiTi (cf figure 1.16). L'état de l'art sur lequel nous allons nous appuyer dans cette partie est celui de [Yoneyama and Miyazaki, 2008].

Pendant la durée d'un traitement d'orthodontie, le but est de générer le déplacement d'une ou de plusieurs dents, en appliquant une force à l'aide d'un appareil orthodontique. Il se compose

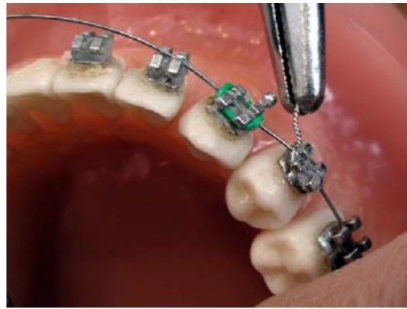


FIGURE 1.16 – Pose du fil orthodontique en AMF dans les bagues de l'appareil dentaire. Extrait de [Duval, 2009].

du fil déjà évoqué, mais également de bagues fixées sur les dents dont la position est à corriger. Les deux sections les plus répandues sont les sections circulaire et rectangulaire. La première permet d'appliquer une force, tout en facilitant l'installation du fil par le dentiste. La deuxième autorise un contrôle plus fin du mouvement, en raison de la surface de contact plus importante. En plus de la force, l'application d'un moment peut permettre de pivoter la dent si le traitement est plus important.

Historiquement, les premiers fils étaient fabriqués à partir d'alliages d'acier inoxydable. La rigidité étant un paramètre intrinsèque au choix du matériau, la gamme de force souhaitée était obtenue en variant la section du fil (voir [Burstone, 1981]).

Les premiers travaux qui se sont intéressés à l'usage du NiTi pour cette application sont ceux de [Andreasen and Hilleman, 1971, Andreasen and Morrow, 1978] et [Edie et al., 1981]. L'apport des AMF par rapport à l'acier inoxydable provient de l'effet superélastique qui induit une force appliquée constante et de faible intensité. Ces deux caractéristiques sont celles recherchées dans le cadre d'un traitement orthodontique. Comme le décrivent [Yoneyama and Miyazaki, 2008], la zone optimale est celle permettant d'obtenir le remodelage osseux le plus efficace (voir figure 1.17, 1.18 et 1.19). Une force trop importante risque d'endommager les tissus de la cavité buccale. L'intervalle de déformation effective ε_{eff} est défini comme les déformation maximale et minimale de la zone optimale. Cet intervalle est plus important pour un AMF NiTi, alors que la décharge élastique de l'acier inoxydable implique un intervalle de taille réduite.

Les figures 1.18 et 1.19 mettent en évidence la présence de deux intervalles de forces secondaires. Si la force appliquée par le fil est modérée, le mouvement de la dent sera moins optimal, ce qui rallonge la durée du traitement. Si la force est trop faible par rapport à la correction souhaitée, le mouvement peut conduire à une position non souhaitée.

1.2 Modélisations du comportement thermomécanique des AMF

La première étape de la modélisation du comportement complexe des alliages à mémoire de forme consiste à fixer l'échelle étudiée. En effet, les phénomènes spécifiques aux AMF sont indépendants de l'échelle choisie, mais la manière de formuler théoriquement ne sera pas la même. L'état de l'art proposé par [Cisse et al., 2016] va permettre de présenter les différents choix possibles.

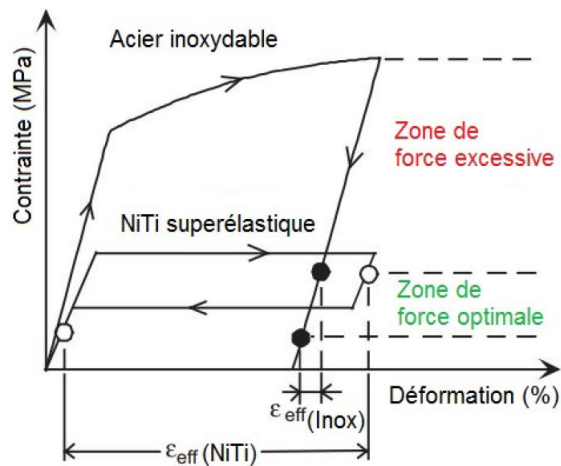


FIGURE 1.17 – Courbes contrainte-déformation pour un fil en acier inoxydable et un fil en NiTi. Les zones de force optimale et excessive sont également représentées. Extrait de [Yoneyama and Miyazaki, 2008], adapté par [Lachiguer, 2017].

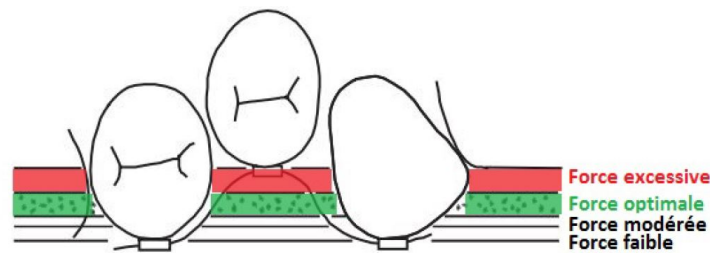


FIGURE 1.18 – Répartition des forces exercées par un fil en acier inoxydable. Extrait de [Yoneyama and Miyazaki, 2008], adapté par [Lachiguer, 2017].

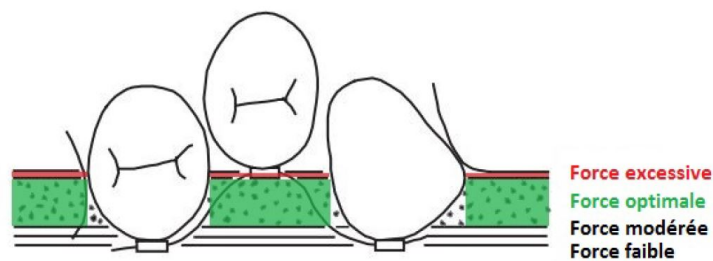


FIGURE 1.19 – Répartition des forces exercées par un fil en NiTi. Extrait de [Yoneyama and Miyazaki, 2008], adapté par [Lachiguer, 2017].

1.2.1 Modèles microscopiques

Les modèles définis à l'échelle microscopique sont principalement dédiés aux mécanismes se déroulant à l'échelle du réseau cristallin ou à l'échelle des grains tels que les conditions d'appari-

tion d'une phase, le mouvement des interfaces et la croissance des variantes de martensite. Deux approches existent, l'une travaille avec une modélisation continue, l'autre utilise un formalisme discret.

Le modèle continu s'appuie sur la théorie de Ginzburg-Landau. Initialement dédiée au matériau ferromagnétique, l'analogie entre les courbes d'essais électromagnétique et les courbes d'essais mécaniques uniaxiaux d'AMF ont conduit à appliquer cette théorie aux AMF. Concrètement, elle consiste à définir une expression de l'énergie du système sous forme de polynôme. Les premiers modèles de ce genre sont ceux de [Falk, 1980] et [Falk, 1983]. Les phénomènes cités dans le paragraphe précédent sont bien décrits par ce type de modèle. La figure 1.20 montre un exemple de transformation de phase. Toutefois, ces résultats ne sont pas applicables à l'échelle macroscopique, en raison de leur durée de simulation et l'échelle des variables considérées (cf l'échelle de temps de la figure 1.20).

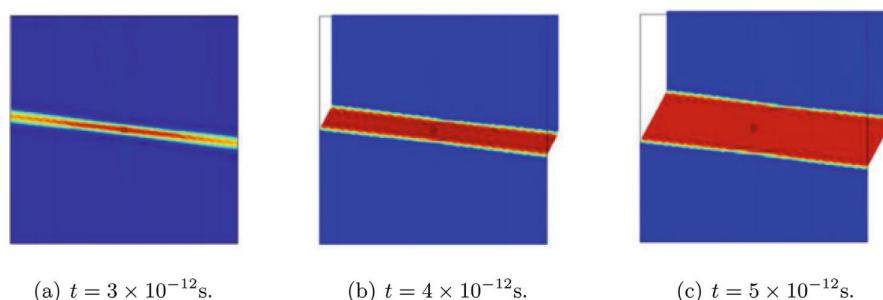


FIGURE 1.20 – Croissance d'une variante de martensite à partir d'une formulation microscopique continue de Ginzburg-Landau. La martensite est induite par un chargement thermique à contrainte nulle. Issue de [Cisse et al., 2016] et [She et al., 2013].

Le modèle discret est quand à lui construit à partir de la dynamique moléculaire. Ce domaine de la physique consiste à utiliser la seconde loi de Newton, pour simuler l'évolution d'un ensemble de N particules, et à se placer dans le cas de forces conservatives. Cette dernière hypothèse permet de ne pas décrire le système en utilisant des forces vectorielles, mais plutôt d'utiliser une énergie potentielle scalaire plus simple d'utilisation :

$$m_i \ddot{r}_i = F_i \quad \rightarrow \quad m_i \ddot{r}_i = -\frac{\partial E}{\partial r_i} \quad (1.1)$$

où m_i est le vecteur des masses de chaque particule, r_i le vecteur des positions, \ddot{r}_i le vecteur des accélérations, F_i le vecteur des forces et E l'énergie potentielle d'interaction entre les particules. Ce système d'équations est résolu à partir d'un schéma d'intégration de Verlet qui possède la propriété de conservation de l'énergie.

Les équations rappelées par l'état de l'art des équations réalisées par [Cisse et al., 2016], permettent de relier les variables microscopiques (nombre de particules, énergie cinétique, position et vitesse) aux variables clés de l'AMF (contrainte, déformation, température). La différence entre les auteurs se fait dans le choix de l'énergie potentielle. Les deux choix les plus utilisés pour simuler un AMF sont le potentiel de Lennard-Jones (LJ) et les potentiels de l'atome immergé (EAM).

Le potentiel de LJ est à la fois le plus simple et le modèle le plus répandu pour la dynamique

moléculaire. Dans ce cas, l'énergie potentielle s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} E_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) \quad (1.2)$$

où α et β représentent deux atomes présents dans la simulation, soit du nickel, soit du titane. L'expression détaillée de l'énergie est :

$$E_{\alpha\beta}(r_{\alpha\beta}) = 4\tilde{\epsilon}_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\tilde{\sigma}_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\tilde{\sigma}_{\alpha\beta}}{r_{\alpha\beta}} \right)^6 \right] \quad (1.3)$$

Elle est représentée sur la figure 1.21. Dans cette équation $\tilde{\epsilon}_{\alpha\beta}$ est la profondeur du puit de potentiel et $\tilde{\sigma}_{\alpha\beta}$ est la distance minimale entre deux atomes α et β . Le terme à la puissance 6 représente la partie attractive du potentiel, s'identifie expérimentalement aux forces de Van der Waals. Le terme positif à la puissance 12 est d'origine empirique et représente la répulsion quand la distance entre deux atomes est trop faible.

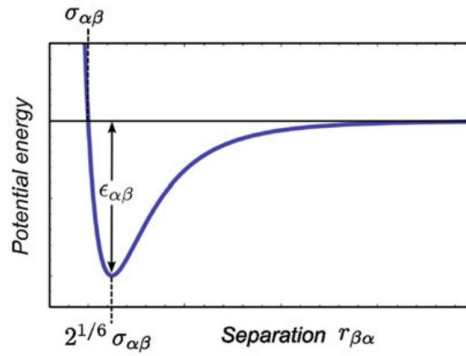


FIGURE 1.21 – Tracé du potentiel de Lennard-Jones en fonction de la distance entre deux atomes α et β . Tiré de [Kastner, 2012].

Les figures 1.22 et 1.23 illustrent le type de résultats pouvant être obtenu par cette méthode, ici dans le cas d'un système composé de 160 000 atomes de nickel et de titane.

Enfin pour les modèles EAM, l'expression de l'énergie potentielle est :

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} E_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i) \quad (1.4)$$

Le premier terme est à nouveau l'énergie potentielle existante entre deux atomes. La différence est que nous ne sommes pas limités à une loi puissance comme pour Lennard-Jones. De plus, le deuxième terme est fonction de la densité électronique ρ_i en un point du réseau. Par exemple, un atome situé en surface ne possède pas autant de voisins qu'un atome présent dans le volume. Dans le cas particulier des NiTi, nous pouvons citer les travaux de [Lai and Liu, 2000]. Des simulations 3D sont également possibles, tel qu'illustré par les travaux de [Mutter and Nielaba, 2013] (figure 1.24), qui utilise un modèle EAM de Finnis-Sinclair [Finnis and Sinclair, 1984].

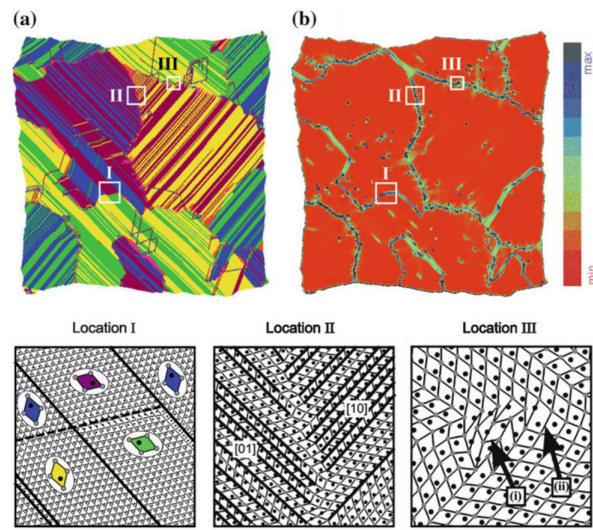


FIGURE 1.22 – Transformation martensitique induite par refroidissement dans un AMF composé de 160 000 atomes. L'emplacement I permet de mettre en évidence les différentes variantes de martensite. Tiré de [Kastner et al., 2011].

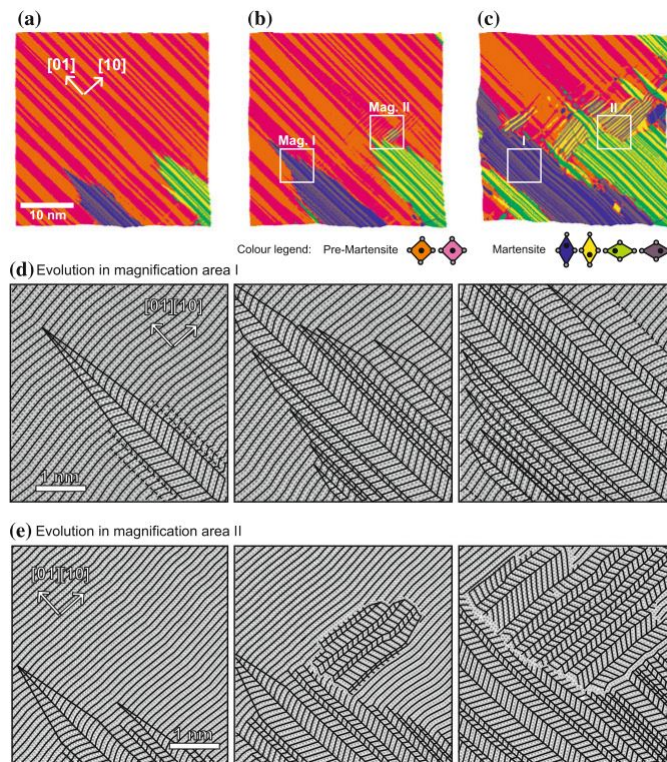
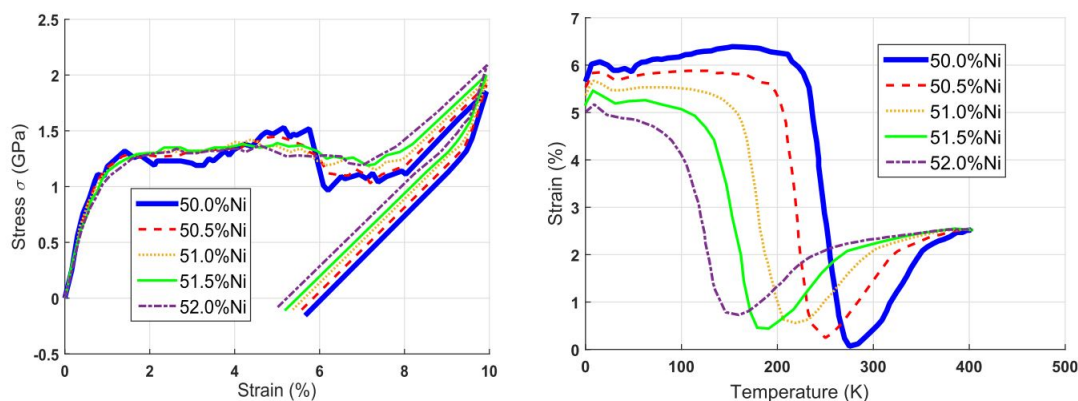


FIGURE 1.23 – Transformation martensitique induite par refroidissement dans un AMF composé de 262 144 atomes. Tiré de [Kastner et al., 2011].



(a) tensile stress-strain curve of the NiTi nanomodel at $T = 1$ K.

(b) heating of the NiTi nanomodel to 400 K.

FIGURE 1.24 – Simulations à température constante de la réponse mécanique d'un système de 90 000 atomes. Tiré de [Mutter and Nielaba, 2013].

Ces résultats montrent l'intérêt que peuvent avoir des méthodes de dynamique moléculaire pour décrire finement des phénomènes se produisant à une échelle microscopique. Néanmoins, le passage à des modèles plus complexes et possédant un nombre d'atomes qui peut être assimilé à un échantillon macroscopique (c'est à dire de l'ordre du nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23}$) n'est pour l'instant pas envisageable. Le facteur limitant est la capacité actuelle des ressources informatiques.

1.2.2 Modèles micro-macro

Les modèles micro-macro sont à mi-chemin entre les échelles microscopique et macroscopique. Le passage de la première à la deuxième s'appuie sur une technique de transition d'échelle au niveau d'un Volume Élémentaire Représentatif (VER) qui contient un grand nombre de grains (environ 500 – 1000). Concrètement, cela consiste à obtenir le comportement macroscopique à partir d'une opération de moyenne du comportement microscopiques des grains. Les principaux schémas sont :

- celui de Mori-Tanaka ;
- celui de Voigt/Taylor d'une déformation uniforme ;
- celui de Reuss/Sachs d'une contrainte uniforme ;
- le schéma autocohérent pour les matériaux polycristallins ;
- le schéma mixte de Voigt-Reuss ;
- le schéma numérique par éléments finis.

Un travail préliminaire cristallographique a été effectué par [Otsuka et al., 1971] et [Matsumoto et al., 1987]. Il est présenté par [Wang et al., 2008] et a permis de quantifier et de caractériser toutes les variantes de martensite possibles. Pour un alliage équiatomique de NiTi, 24 variantes différentes ont été dénombrées. Chaque variante contribue à la déformation de transformation

totale sous la forme suivante :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{tr} = \sum_{k=1}^{24} f_k \boldsymbol{\varepsilon}_k^{tr} \quad (1.5)$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}$ est la déformation de transformation totale, f_k la fraction de martensite de la variante k et $\boldsymbol{\varepsilon}_k^{tr}$ la déformation de transformation induite par la variante k . Ces fractions sont nécessairement inférieures ou égales à 1 d'après la relation :

$$0 < f = \sum_{k=1}^{24} f_k < 1 \quad (1.6)$$

La borne inférieure correspond à un état complètement austénitique, alors que la borne supérieure est une transformation complète.

Enfin la déformation de transformation de chaque variante est définie à partir du glissement g^{tr} , du vecteur unitaire \mathbf{n}_k normal au plan d'habitat et de \mathbf{m}_k le vecteur unitaire de la direction de transformation :

$$\boldsymbol{\varepsilon}_k^{tr} = \frac{1}{2} g^{tr} (\mathbf{n}_k \otimes \mathbf{m}_k + \mathbf{m}_k \otimes \mathbf{n}_k) \quad (1.7)$$

où \otimes désigne le produit tensoriel. Ces deux derniers vecteurs font partie des informations cristallographiques évoquées précédemment.

L'énergie associée aux interactions entre ces 24 variantes est donnée par :

$$\phi_f = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{24} \sum_{j=1}^{24} H_{ij} f_i f_j \quad (1.8)$$

avec H_{ij} la matrice d'interaction dont la dimension est directement liée au nombre de variantes de martensite. Le module de Coulomb de l'austénite G_A est lié aux coefficients I et C par les relations $C = G_A/3000$ et $I = G_A/750$.

Les modèles de transitions d'échelle permettent des simulations construites sur des bases physiques solides. Néanmoins, ils tendent à multiplier le nombre de variables et de paramètres matériaux utilisés pour décrire l'état interne de l'AMF. Ceci peut rendre l'identification complète des paramètres complexe et nécessiter un travail de post-traitement important des résultats numériques.

1.2.3 Modèles macroscopiques

Les modèles macroscopiques décrivent le comportement d'AMF polycristallins en se basant sur des considérations phénoménologiques, des versions simplifiées des termes issus des modèles de transition d'échelle ou bien en se basant directement sur des résultats expérimentaux macroscopiques. L'énergie totale est écrite en utilisant différents potentiels thermodynamiques suivant les auteurs.

Le premier modèle de ce type a été développé par [Tanaka and Nagaki, 1982], et permettait de décrire la transformation martensitique et de prendre en compte la plasticité pour des

chargements mécaniques uniaxiaux. Il a été étendu par [Tanaka, 1986] par l'usage de fonction d'écroutissage exponentielle. Le passage à une loi en cosinus pour l'évolution de la fraction a été réalisé par [Liang and Rogers, 1997]. Les travaux de [Brinson, 1993] et [Brinson and Lammering, 1993] ont précisé l'origine de la martensite en faisant la distinction entre la martensite induite par un changement de température f_T et celle liée à un chargement mécanique f_σ . [Lagoudas et al., 1996] a montré qu'une expression polynomiale de l'énergie était suffisante pour décrire la pseudoélasticité de la martensite. Le tenseur de déformation inélastique introduit par [Boyd and Lagoudas, 1996] permet de prendre en compte la réorientation des variantes de martensite sous l'effet d'une contrainte. Le premier modèle 3D macroscopique est dû à [Bertram, 1982]. Il a été notamment suivi par les modèles de [Raniecki et al., 1992], [Raniecki and Lexcellent, 1994, 1998], [Auricchio and Taylor, 1997] et [Souza et al., 1998]. A partir de ces différents modèles, plusieurs choix de modélisations ont été suivis.

Modèles basés sur la théorie de la plasticité

Dans le premier cas, le comportement non-linéaire des AMF est formalisé à partir de la théorie de la plasticité. Par analogie, la transformation de phase est pilotée par des surfaces de charges et des lois d'écoulements.

Dans le détail, [Souza et al., 1998] ont proposé un modèle 3D phénoménologique pour un AMF polycristallin de CuZnAlMn qui s'appuie sur les travaux expérimentaux de [Sittner et al., 1995]. Le potentiel thermodynamique sélectionné est celui de l'énergie libre de Helmholtz. Ce choix implique que la variable centrale est la déformation totale $\boldsymbol{\varepsilon}$, complétée par les déformations élastique $\boldsymbol{\varepsilon}^{el}$ et de transformation $\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}$ ainsi que par la température T :

$$\phi(\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}, T) = \frac{1}{2}\kappa (Tr(\boldsymbol{\varepsilon}))^2 + G\|\boldsymbol{e}^{el}\|^2 + \tau_m(T)\|\boldsymbol{e}^{tr}\| + \frac{h}{2}\|\boldsymbol{e}^{tr}\|^2 + I_{0,\varepsilon_{max}^{tr}}(\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) \quad (1.9)$$

où \boldsymbol{e}^{el} et \boldsymbol{e}^{tr} sont les parties déviatoriques des déformations élastique et de transformation, κ le module d'élasticité isostatique, G le module de Coulomb, $\|\cdot\|$ est la norme euclidienne et h le paramètre d'écroutissage lié à la transformation. Le terme chimique $\tau_m(T)$ est une fonction croissante de la température :

$$\tau_m(T) = \begin{cases} \beta(T - T_0) & \text{si } 0 \leq \|\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}\| \leq \varepsilon_{max}^{tr} \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.10)$$

$I_{0,\varepsilon_{max}^{tr}}(\boldsymbol{\varepsilon}^{tr})$ est une fonction indicatrice qui traduit mathématiquement le fait que $\|\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}\|$ ne doit pas dépasser ε_{max}^{tr} :

$$I_{0,\varepsilon_{max}^{tr}}(\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) = \begin{cases} 0 & \text{si } 0 \leq \|\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}\| \leq \varepsilon_{max}^{tr} \\ +\infty & \text{sinon} \end{cases} \quad (1.11)$$

La dépendance du comportement global des AMF à la température se traduit mathématiquement par un terme supplémentaire $\phi_T(T)$, ajouté par [Auricchio and Petrini, 2004] :

$$\phi_T(T) = -3\alpha_T\kappa(T - T_0)Tr(\boldsymbol{\varepsilon}) + (u_0 - Ts_0) + c \left[(T - T_0) - T \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \right] \quad (1.12)$$

avec c la capacité thermique de l'AMF, α_T le coefficient de dilatation thermique, u_0 et s_0 l'énergie interne et l'entropie à la température de référence T_0 .

Ce modèle a été complété par de nombreux travaux. Il est notamment possible de signaler l'ajout du phénomène de plasticité par [Auricchio et al., 2007]. Enfin en terme de simulations numériques, il a été sélectionné par [Evangelista et al., 2009] pour simuler la sollicitation en flexion d'une poutre encastree en AMF (voir figure 1.25).

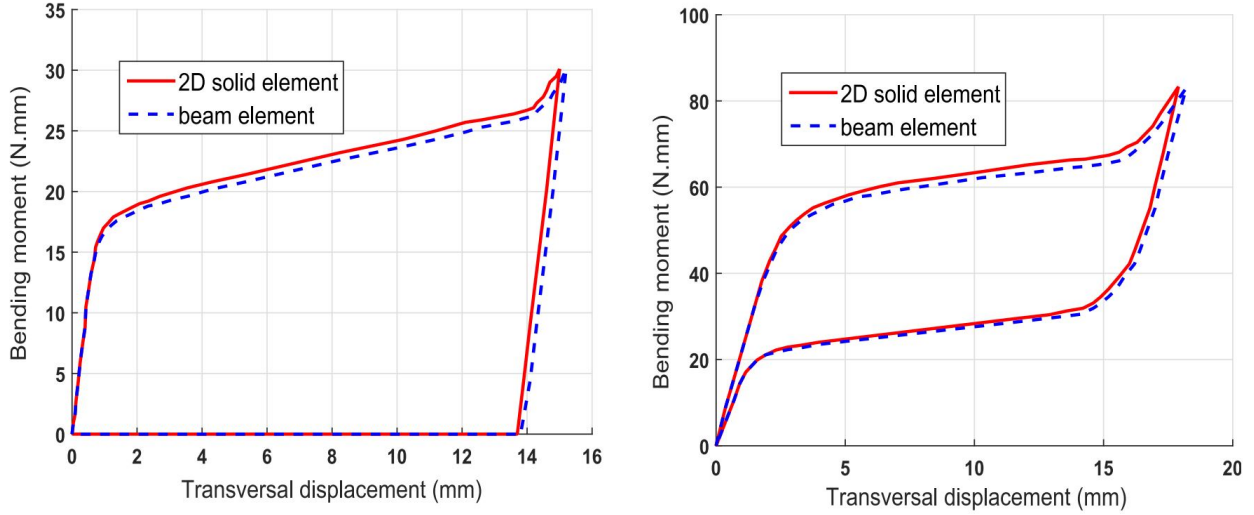


FIGURE 1.25 – Simulations numériques 2D de la flexion d'une poutre en AMF. Tiré de [Cisse et al., 2016].

Le deuxième modèle basé sur la théorie de la plasticité que nous allons évoquer est celui de [Boyd and Lagoudas, 1996]. Le point de départ est le travail expérimental de [Lagoudas et al., 1996], ainsi que l'expression suivante de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$\Psi(\boldsymbol{\sigma}, T, \xi, \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) = (1 - \xi) \Psi_A(\boldsymbol{\sigma}, T) + \xi \Psi_M(\boldsymbol{\sigma}, T) + \Psi^{mix}(\xi, \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) \quad (1.13)$$

où Ψ_A et Ψ_M désignent respectivement l'enthalpie libre de l'austénite et de la martensite, et Ψ^{mix} représentent l'énergie d'interaction entre les deux phases. Ψ_β ($\beta = A, M$) sont définis par :

$$\Psi_\beta(\boldsymbol{\sigma}, T) = -\frac{1}{2\rho} (\boldsymbol{\sigma} : \mathbf{S}^\beta : \boldsymbol{\sigma}) - \frac{1}{\rho} (\boldsymbol{\alpha}_T^\beta : \boldsymbol{\sigma}) (T - T_0) + c^\beta \left[(T - T_0) - T \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] - s_0^\beta T + u_0^\beta \quad (1.14)$$

avec ρ la masse volumique de l'AMF, \mathbf{S}^β le tenseur des souplesses d'ordre 4, $\boldsymbol{\alpha}_T^\beta$ le tenseur de dilatation thermique, c^β la capacité thermique, u_0^β l'énergie interne massique et s_0^β l'entropie massique à la température de référence T_0 . Le passage à l'étape suivante nécessite de préciser l'expression de l'énergie d'interaction. La forme initiale était donnée par :

$$\Psi^{mix}(\xi, \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) = -\frac{1}{\rho} (\boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) + f(\xi) \quad (1.15)$$

où $f(\xi)$ est la fonction d'écroissance liée à la transformation de phase. Elle se décompose elle même en deux sous-fonctions :

$$f(\xi) = \begin{cases} f^M(\xi) & \text{pour } A \rightarrow M \\ f^A(\xi) & \text{pour } M \rightarrow A \end{cases} \quad (1.16)$$

Plusieurs formes ont été proposées pour ces fonctions :

- une loi exponentielle par [Tanaka, 1986] ;
- une loi en cosinus par [Liang and Rogers, 1997] ;
- une loi polynomiale par [Lagoudas et al., 1996] ;
- une loi polynomiale généralisée par [Lagoudas et al., 2012].

Cette dernière loi a été introduite suite aux travaux expérimentaux de [Wu et al., 2003] qui ont mis en évidence la relation non-linéaire entre la contrainte appliquée et la déformation de transformation dans le cas particulier des AMF NiTi.

La loi d'écoulement correspond à l'évolution au cours du temps de la déformation de transformation. Elle s'écrit :

$$\dot{\epsilon}^{tr} = \mathbf{\Lambda}^{tr} \dot{\xi} \quad (1.17)$$

La direction de transformation $\mathbf{\Lambda}^{tr}$ est obtenue en considérant la dissipation maximale de la transformation de phase. Cela se traduit dans le cadre d'une modélisation analogue à celle de la plasticité par :

$$\mathbf{\Lambda}^{tr} = \frac{\partial \Phi}{\partial \boldsymbol{\sigma}} \quad (1.18)$$

avec Φ une fonction de transformation dont l'expression dépend du modèle considéré.

La force thermodynamique associée à ce phénomène est :

$$\pi = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{\Lambda}^{tr} - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} \quad (1.19)$$

Les deux surfaces de charges introduites par [Lagoudas et al., 2006] pour la transformation directe et inverse possèdent les formes suivantes :

$$\begin{aligned} F^F &= \Phi(\boldsymbol{\sigma}) + \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} - Y \quad \text{pour } A \rightarrow M \\ F^R &= -\Phi(\boldsymbol{\sigma}) - \rho \frac{\partial \Psi}{\partial \xi} - Y \quad \text{pour } M \rightarrow A \end{aligned} \quad (1.20)$$

où Y est le paramètre matériau lié à la force critique de début de transformation (directe ou inverse). La figure 1.26 illustre les résultats pouvant être obtenus à partir de cette formulation.

Modèles dérivés d'un potentiel thermodynamique

Pour cette classe de modèle, ce sont des considérations physiques, microscopiques, macroscopiques ou phénoménologiques qui permettent de construire l'expression de l'énergie du

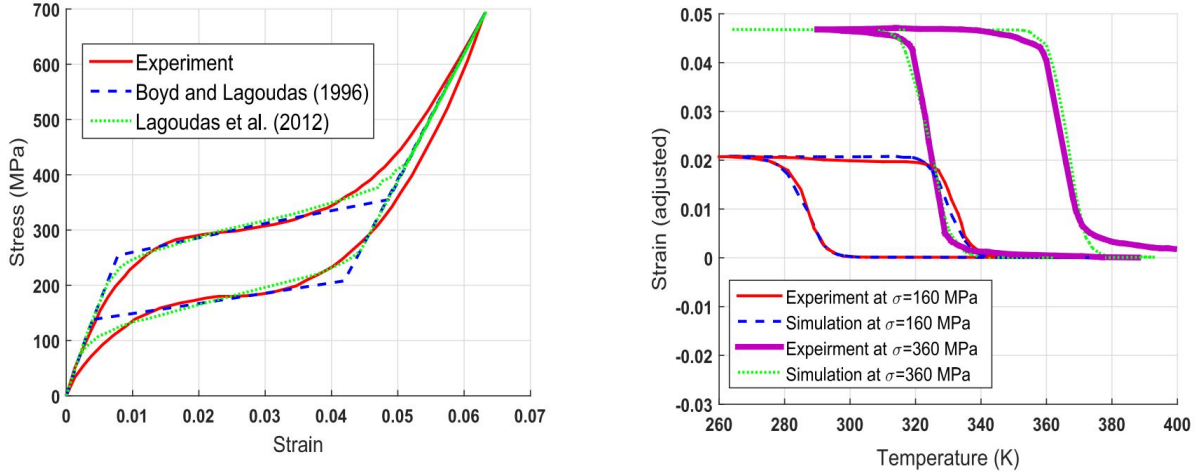


FIGURE 1.26 – Comparaisons de la réponse des différents modèles. La figure de gauche met en évidence l'influence de l'expression généralisée de l'énergie d'interaction. La figure de droite montre l'accord entre les résultats expérimentaux de [Wu et al., 2003] et les résultats numériques de [Lagoudas et al., 2012]. Tiré de [Cisse et al., 2016].

système. Les lois de comportement sont dérivées à partir du cadre thermodynamique des matériaux standards généralisés de [Halphen and Nguyen, 1975]. Les deux potentiels les plus utilisés sont l'énergie libre de Helmholtz et l'enthalpie libre de Gibbs.

Le modèle de [Zaki and Moumni, 2007a,b], [Moumni et al., 2008] suit la démarche proposée par ce cadre. Les variables clés sont la température T , la fraction volumique de martensite z , le tenseur de déformation de transformation local dans l'austénite $\boldsymbol{\varepsilon}_A$, le tenseur de déformation de transformation local dans la martensite $\boldsymbol{\varepsilon}_M$ et le tenseur local de l'orientation de la martensite $\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}$. Le point de départ de ce modèle est l'expression de l'énergie libre de Helmholtz :

$$\Phi(T, \boldsymbol{\varepsilon}_A, \boldsymbol{\varepsilon}_M, \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}, z) = (1 - z)\Phi_A + z\Phi_M + I_{AM} \quad (1.21)$$

Dans l'équation ci-dessus, l'énergie libre de l'austénite Φ_A est définie de la manière suivante :

$$\Phi_A(\boldsymbol{\varepsilon}_A) = \frac{1}{2}\boldsymbol{\varepsilon}_A : \mathbf{K}_A : \boldsymbol{\varepsilon}_A \quad (1.22)$$

où \mathbf{K}_A est le tenseur des rigidités de la phase austénitique. La contribution de la martensite s'écrit :

$$\Phi_M(\boldsymbol{\varepsilon}_M, \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}, T) = \frac{1}{2}(\boldsymbol{\varepsilon}_M - \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) : \mathbf{K}_M : (\boldsymbol{\varepsilon}_M - \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) + C(T) \quad (1.23)$$

avec \mathbf{K}_M est le tenseur des rigidités de la phase martensitique et $C(T)$ la chaleur latente de la transformation de phase, qui est donnée par :

$$C(T) = C_0 + \xi(T - A_f^0) \quad (1.24)$$

où C_0 est la chaleur latente à la température $T = A_f^0$ et pour une contrainte nulle. ξ est un paramètre de contrôle qui pilote l'influence de la température sur la contrainte de transformation.

Le terme d'interaction I_{AM} est composé de trois différents termes :

$$I_{AM} = G \frac{z^2}{2} + b_1 \frac{z^2}{2} \left(\frac{2}{3} \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} \right) + b_2 \frac{z}{2} (1-z) \left(\frac{2}{3} \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} \right) \quad (1.25)$$

avec G , b_1 et b_2 qui sont des paramètres matériaux déterminés expérimentalement. Le premier terme représente les interactions entre les variantes de martensite. La deuxième contribution prend en compte l'augmentation des interactions due au changement d'orientation de la phase martensitique. Enfin le troisième terme est présent pour modéliser les interactions entre l'austénite et la martensite.

Les limitations physiques de z , $\boldsymbol{\varepsilon}_A$, $\boldsymbol{\varepsilon}_M$ et ε_{max}^{tr} sont intégrées dans le modèle par l'intermédiaire de multiplicateurs de Lagrange :

$$\Phi_{KT} = \lambda_1 z + \lambda_2 (1-z) + \lambda_3 \left(\varepsilon_{max}^{tr} - \sqrt{\frac{2}{3} \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}} \right) + \boldsymbol{\lambda} : [(1-z) \boldsymbol{\varepsilon}_A + z \boldsymbol{\varepsilon}_M - \boldsymbol{\varepsilon}] \quad (1.26)$$

où $\boldsymbol{\varepsilon}$ est la déformation macroscopique. Les multiplicateurs de Lagrange λ_1 , λ_2 , λ_3 et $\boldsymbol{\lambda}$ sont associés aux contraintes de Kuhn-Tucker suivantes :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &\geq 0 \quad \text{et} \quad \lambda_1 z = 0 \\ \lambda_2 &\geq 0 \quad \text{et} \quad \lambda_2 (1-z) = 0 \\ \lambda_3 &\geq 0 \quad \text{et} \quad \lambda_3 \left(\varepsilon_{max}^{tr} - \sqrt{\frac{2}{3} \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}} \right) = 0 \end{aligned} \quad (1.27)$$

La détermination des lois de comportement du modèle se ramène à un problème d'optimisation du Lagrangien :

$$L(T, z, \boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\varepsilon}_A, \boldsymbol{\varepsilon}_M, \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}) = (1-z) \Phi_A + z \Phi_M + I_{AM} + \Phi_{KT} \quad (1.28)$$

Le cadre thermodynamique des matériaux standards généralisés définit alors les forces thermodynamiques de transformation A_z et d'orientation \mathbf{A}_{tr} comme étant les dérivées de ce Lagrangien par rapport à la variable associée à chaque phénomène :

$$\begin{aligned} A_z &= -\frac{\partial L}{\partial z} \\ \mathbf{A}_{tr} &= -\frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}} \end{aligned} \quad (1.29)$$

La définition des valeurs critiques, qui correspondent au seuil d'activation de chaque mécanisme s'appuie sur le pseudo-potential de dissipation ci-dessous :

$$D_p = [a_1 (1-z) + a_2 z] |\dot{z}| + z^2 \sigma^{tr} \sqrt{\frac{2}{3} \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} \quad (1.30)$$

avec a_1 et a_2 qui sont deux paramètres matériaux qui pilotent l'hystérésis du comportement superélastique. La contrainte critique d'orientation est notée σ^{tr} . Ce pseudo-potential est

nécessaire pour obtenir par identification les expressions complètes des forces thermodynamiques associées aux surfaces de charge, qui sont :

$$\begin{aligned} F_z^F &= A_z - [a_1(1-z) + a_2z] \\ F_z^R &= -A_z - [a_1(1-z) + a_2z] \\ F_{tr} &= \frac{F_{tr}}{z} = \left\| \frac{\mathbf{A}_{tr}}{z} \right\| - z\sigma^{tr} \quad \text{et } z > 0 \end{aligned} \quad (1.31)$$

Les différents cas d'activation sont :

- si $F_z^F < 0$ et $F_z^R < 0$, il n'y a pas de transformation de phase. Par conséquent $\dot{z} = 0$.
- si $F_z^F = 0$, la surface de charge relative à la transformation directe est atteinte. Dans ce cas soit $\dot{z} = 0$ si $\dot{F}_z^F < 0$, soit \dot{z} est donnée pour respecter la condition de cohérence $\dot{F}_z^F = 0$.
- si $F_z^R = 0$, la surface de charge relative à la transformation inverse est atteinte. Dans ce cas soit $\dot{z} = 0$ si $\dot{F}_z^R < 0$, soit \dot{z} est donnée pour respecter la condition de cohérence $\dot{F}_z^R = 0$.
- si $F_{tr} = 0$, la surface de charge relative à l'orientation est atteinte. Dans ce cas, l'évolution de l'orientation de la martensite est fixée par la condition de normalité ci-dessous :

$$\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} = \eta \frac{\partial F_{tr}}{\partial \mathbf{X}} \quad (1.32)$$

où \mathbf{X} est la partie déviatorique de \mathbf{A}_{tr}/z et η est un multiplicateur plastique qui doit satisfaire les conditions additionnelles de Kuhn-Tucker :

$$\eta \geq 0, F_{tr} \leq 0, \quad \text{et } \eta F_{tr} = 0 \quad (1.33)$$

La figure 1.27 présente plusieurs exemples de courbes contraintes-déformations expérimentales et numériques pour plusieurs températures et montre le bon accord observé.

Le dernier modèle présenté ici est celui de [Peultier et al., 2006]. Contrairement à la formulation précédente, le potentiel thermodynamique choisi est celui de l'enthalpie libre de Gibbs. Les deux premières hypothèses du modèle sont des propriétés élastiques identiques dans les deux phases, ainsi qu'une décomposition additive de la déformation totale :

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \boldsymbol{\varepsilon}^{el} + \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} \quad (1.34)$$

avec $\boldsymbol{\varepsilon}^{el}$ la déformation macroscopique élastique et $\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}$ la déformation due à la transformation. Cette dernière est définie comme étant le produit de la fraction volumique de martensite f et de la déformation moyenne de transformation. Les limites physiques de ces variables sont :

$$\begin{aligned} 0 &\leq f \leq 1 \\ \sqrt{\frac{2}{3}} \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr} &\leq \varepsilon_{max}^{tr} \end{aligned} \quad (1.35)$$

où ε_{max}^{tr} est la déformation maximale de transformation. L'enthalpie libre de Gibbs du matériau est composée de quatre termes :

$$G = G_{pot} - G_{el} - G_{chim} - G_{int} \quad (1.36)$$

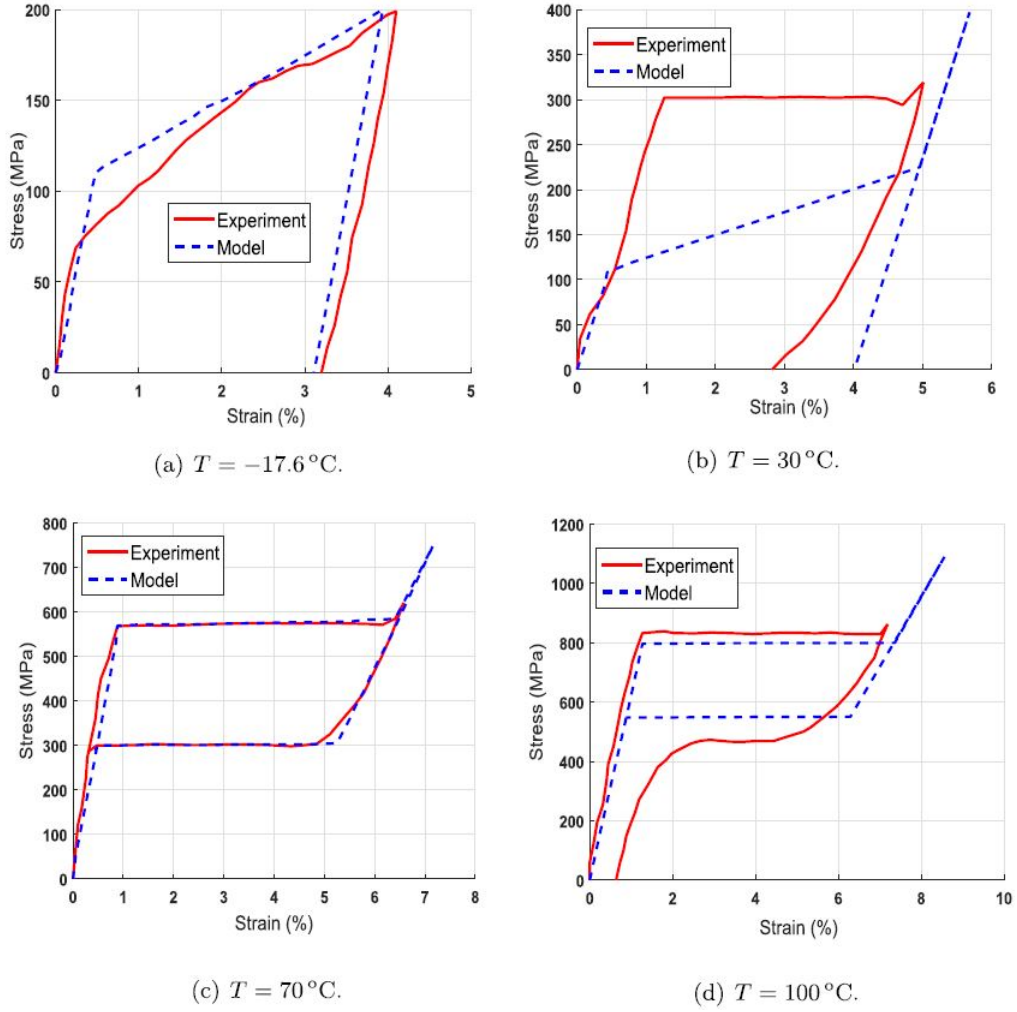


FIGURE 1.27 – Comparaisons des résultats expérimentaux de [Wu et al., 2003] et des résultats numériques de [Zaki and Moumni, 2007a]. Tiré de [Cisse et al., 2016].

La contribution à l'énergie potentielle est notée G_{pot} , l'énergie élastique G_{el} , l'énergie chimique G_{chim} et l'énergie de l'interface austénite-martensite G_{int} . Dans un premier temps, cette dernière est négligée dans ce modèle. L'énergie potentielle dépend simplement de la contrainte et de la déformation :

$$G_{pot} = \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} \quad (1.37)$$

L'énergie élastique se décompose elle-même en trois parties :

$$G_{el} = G_{macro} + G_{intergrain} + G_{intvariant} \quad (1.38)$$

Ces trois termes sont respectivement l'énergie macroscopique G_{macro} , l'énergie d'interaction entre les différents grains du matériau $G_{intergrain}$ et l'énergie d'interaction entre les variantes de martensite $G_{intvariant}$. Ils sont calculés à partir de l'intégration de l'état local sur un volume

élémentaire représentatif :

$$\begin{aligned}
 G_{macro} &= \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{2V} \int_V \boldsymbol{\sigma}^I(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}^{el} \\
 G_{intergrain} &= -\frac{1}{2V} \int_V \boldsymbol{\sigma}^{II}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV = \frac{1}{2} H_{grn} f^2 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} \\
 G_{intervariant} &= -\frac{1}{2V} \int_V \boldsymbol{\sigma}^{III}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV = \frac{1}{2} H_{var} f^2
 \end{aligned} \tag{1.39}$$

où H_{grn} et H_{var} sont deux paramètres matériaux d'interaction scalaires. De plus, $\boldsymbol{\sigma}^I(r)$ est la contrainte moyenne macroscopique et $\boldsymbol{\sigma}^{II}(r)$ représente la variation de contrainte entre chaque grain. Tout ceci est complété par $\boldsymbol{\sigma}^{III}(r)$ qui est la fluctuation des contraintes entre chaque variante de martensite. L'expression complète de l'énergie élastique s'écrit finalement :

$$G_{el} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\varepsilon}^{el} + \frac{1}{2} H_{grn} f^2 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} + \frac{1}{2} H_{var} f^2 \tag{1.40}$$

La contribution chimique G_{chim} est liée à l'évolution de la chaleur latente en fonction de la température :

$$G_{chim} = B(T - T_0) f \tag{1.41}$$

avec T_0 la température d'équilibre thermodynamique et B un paramètre matériau. Le dernier phénomène important à prendre en compte est le fait que la transformation martensitique s'effectue à volume constant. Ceci se traduit mathématiquement en utilisant la partie déviatorique de la contrainte $\boldsymbol{\sigma}^{dev}$ dans les termes liés à la transformation. L'expression finale de l'enthalpie libre de Gibbs est :

$$G(\boldsymbol{\sigma}, f, \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}, T) = \frac{1}{2} \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{S} : \boldsymbol{\sigma} + f \boldsymbol{\sigma}^{dev} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - B(T - T_0) f - \frac{1}{2} H_{grn} f^2 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - \frac{1}{2} H_{var} f^2 \tag{1.42}$$

où \boldsymbol{S} est le tenseur de souplesse d'ordre 4.

La principale amélioration de ce modèle est à mettre au crédit de [Chemisky et al., 2011]. Ce dernier modèle sera détaillé dans le cadre du chapitre 3, puisqu'il sert de point de départ de nos travaux. Par conséquent, la suite de la démarche qui consisterait à déterminer les forces thermodynamiques ainsi que les forces critiques associées ne sera pas détaillée dans ce premier chapitre. Pour plus de détails et d'explications sur ces développements, le lecteur pourra se référer à l'article de [Peultier et al., 2006], ainsi qu'au chapitre 3. Enfin, des exemples de bon accords des résultats numériques ayant été obtenus par cette formulation avec des résultats expérimentaux sont illustrés par la figure 1.28 pour la superélasticité ou l'effet mémoire.

Pour conclure cette partie consacrée aux différentes modélisations, nous pouvons citer l'un des principaux axes d'améliorations à l'heure actuelle, qui est la formulation de modèles dans le cadre plus général des grandes déformations. Plus d'informations à ce sujet peuvent par exemple être trouvées dans l'article de [Sallami et al., 2019].

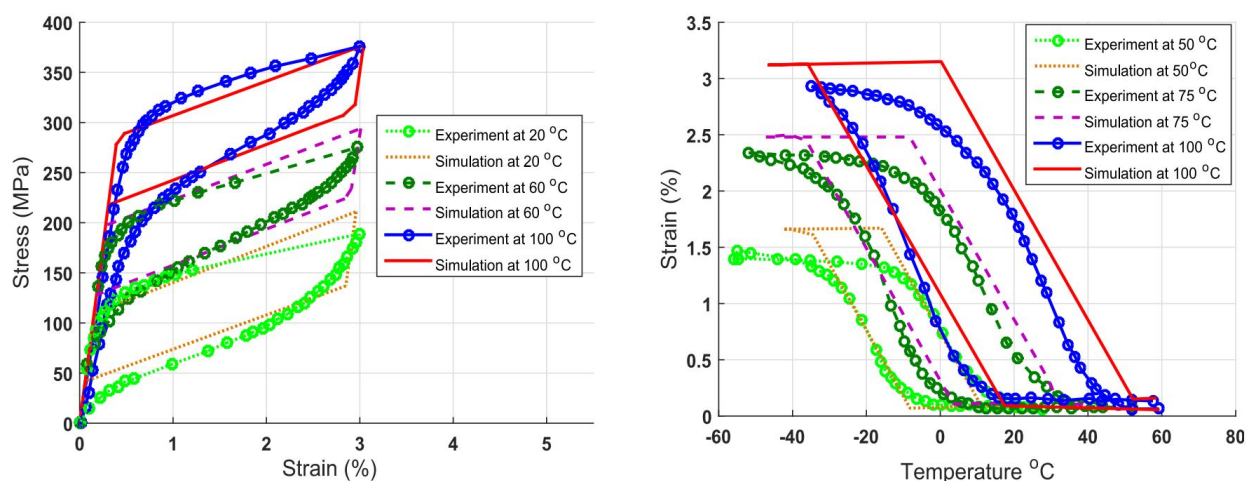


FIGURE 1.28 – Comparaisons des résultats expérimentaux de [Entemeyer, 1996] et des résultats numériques de [Peultier et al., 2006] pour des comportements super-élastique et d'effet mémoire. Tiré de [Cisse et al., 2016].

1.3 Mécanismes physiques de diffusion d'hydrogène dans les solides

Le phénomène de diffusion est défini comme étant le transport de matière d'un point à un autre par le mouvement microscopique d'atomes ou de molécules. Ce mouvement est appelé mouvement brownien, il s'inscrit dans le cadre de la théorie mathématique de la marche aléatoire. Il a lieu dans les milieux gazeux, liquides et solides, la vitesse de diffusion étant dépendante de l'état de la matière. C'est pour les gaz que ce mouvement est le plus rapide, et pour les solides qu'il est le plus lent, la diffusion dans un domaine liquide ayant une vitesse intermédiaire par rapport à ces deux extrêmes.

Dans le cas particulier de la diffusion d'hydrogène dans un solide, les deux premiers mécanismes rencontrés sont celui de l'adsorption et de l'absorption. Les travaux de [Duncan, 2008] et [Ilin, 2014] ont mis en évidence leur importance dans le chargement en hydrogène. La figure 1.29 présente les nombreuses étapes impliquées.

L'origine de l'hydrogène utilisé pour le chargement d'un matériau métallique dépend de la méthode choisie :

- un chargement par phase gazeuse ;
- un chargement par électrochimie.

Dans le premier cas, les molécules diffusent jusqu'à atteindre la surface de l'alliage. A cet instant, la molécule se fixe par physisorption, c'est à dire par des liaisons faibles de type Van der Waals. L'équation chimique correspondante est :



Pour le chargement par électrolyse, les équations chimiques décrivant le phénomène d'ad-

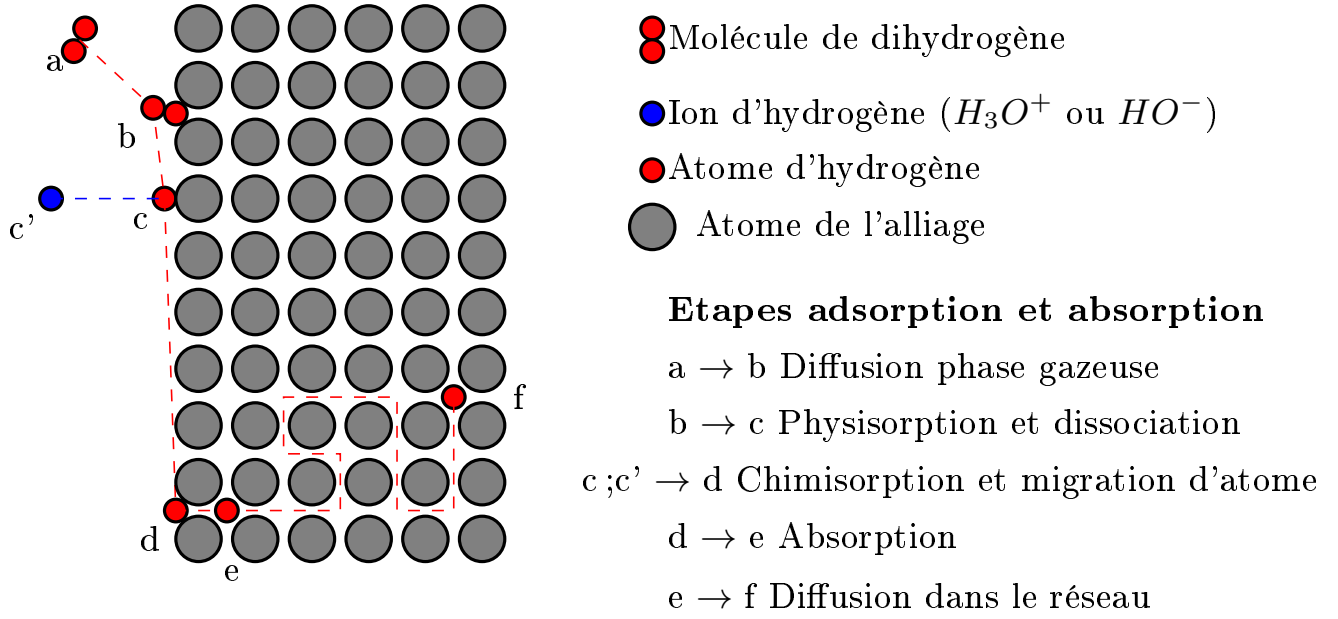
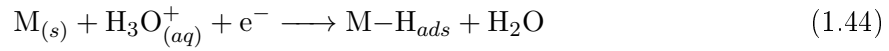
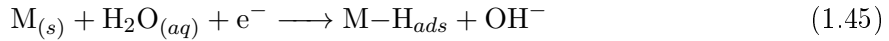


FIGURE 1.29 – Schéma d'adsorption gazeuse et d'absorption à la surface de l'alliage, suivie par une diffusion interstitielle. Adapté de [Jeong et al., 2000].

sorption sont celle de Volmer. Pour un milieu acide :



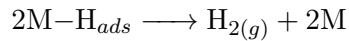
et pour un milieu basique :



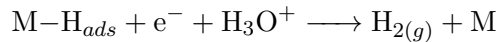
Indépendamment de la méthode choisie, l'étape d'absorption s'écrit très simplement :



En parallèle du phénomène d'absorption, l'hydrogène monoatomique peut se recombiner en dihydrogène, soit par recombinaison chimique (étape de Tafel) :



ou électrochimique (étape d'Heyrovsky) :



L'hydrogène absorbé peut à présent soit diffuser dans le réseau cristallin, soit subir une désorption en surface, et par conséquent sortir du matériau. Les techniques expérimentales de désorption se basent sur une augmentation de la température pour favoriser cette désorption, comme illustré par [Yokoyama et al., 2007b].

Les mécanismes de diffusion dans un solide sont introduits dans [Mehrer, 2007] et illustrés par la figure 1.30. Dans notre cas, les plus pertinents sont :

- le mécanisme interstitiel (4) pour les atomes plus petits que ceux du réseau ;
- le mécanisme d'échange simple (1) ou cyclique (2) ;
- le mécanisme lacunaire (3), basé sur l'absence d'un atome du réseau ;
- le mécanisme d'échange direct (5) ;
- le mécanisme de mouvement collectif (6).

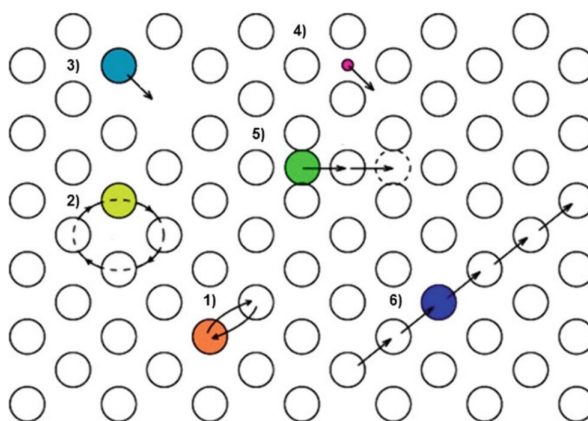


FIGURE 1.30 – Principaux mécanismes de diffusion dans un solide. Extrait de [Bokstein and Straumal, 2017].

Le mécanisme interstitiel étant le principal vecteur de diffusion d'hydrogène, c'est celui qui sera détaillé par la suite.

Dans un réseau cristallin, les atomes n'occupent pas la totalité de l'espace, la compacité théorique maximale n'étant que de 74 %. Il existe donc des sites interstitiels dans lesquels l'hydrogène, sous forme atomique, peut se placer en raison de sa petite taille. En raison de ce critère sur la taille, ce mode de diffusion concerne principalement l'hydrogène H , le carbone C , l'azote N et l'oxygène O . Si nous considérons une phase d'austénite, son réseau est de type cubique centré. La figure 1.31 montre la position des deux types de sites interstitiels possibles. Leurs noms (octaédrique ou tétraédrique) proviennent de la figure géométrique dessinée par les atomes les plus proches. Ces emplacements ont été étudiés par [Ruda and Farkas, 1996], [Kang, 2006] et [Moitra et al., 2011] pour tenter de déterminer lequel possède l'énergie minimale pour contenir de l'hydrogène dans l'alliage NiTi. Si dans un premier temps, les travaux de [Ruda and Farkas, 1996] semblaient désigner les sites tétraédriques, les articles de [Kang, 2006] et [Moitra et al., 2011] ont révélé que ce sont les sites octaédriques qui accueillent les atomes d'hydrogène.

Ensuite, ces atomes peuvent se déplacer sur les sites interstitiels voisins. Ces déplacements sont modélisés par des sauts entre sites (cf figure 1.32), et sont caractérisés par leur fréquence, les paramètres de maille ainsi qu'une énergie d'activation (voir les travaux de [Vineyard, 1957], [Wert, 1950] et [Mehrer, 2007]). Plus cette fréquence est élevée, plus la vitesse de diffusion sera rapide. Plutôt que de travailler dans l'espace 3D, une visualisation équivalente consiste à tracer la variation de l'énergie potentielle dans le réseau cristallin. Le fait que le réseau soit périodique correspond à l'aspect sinusoïdal de la courbe (voir figure 1.33 et 1.34). Le piège physique de la figure 1.33 correspond aux sites interstitiels évoqués précédemment. Les pièges prennent en compte les différentes forces auxquelles l'atome d'hydrogène peut être soumis. Cela inclut un

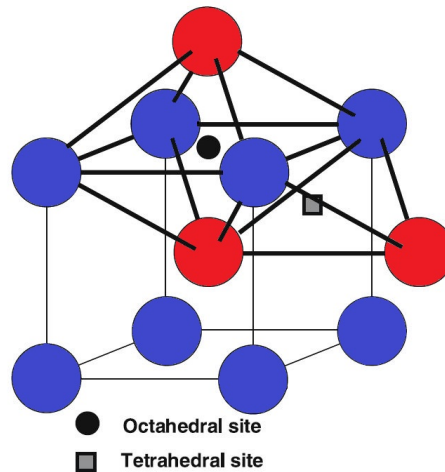


FIGURE 1.31 – Répartition des sites interstitiels octaédrique et tétraédrique dans le cas d'une structure cubique centrée. Chaque couleur correspond à un type d'atome (nickel ou titane). Adapté de [Mehrer, 2007].

éventuel champ électrique, un gradient de contrainte ou de température. Il est également possible de trouver des zones qui seront pas favorables à la présence d'hydrogène.

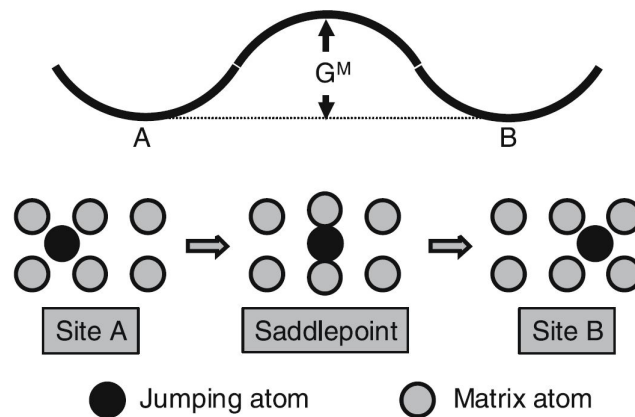


FIGURE 1.32 – Illustration du mécanisme de saut atomique. Le schéma du bas représente les différents états du réseau cristallin lors d'une diffusion. Le graphique montre l'évolution de l'énergie associée aux trois états. Extrait de [Mehrer, 2007].

Concernant les pièges (figure 1.34), ils ne possèdent pas tous la même énergie de piègeage. Si la différence d'énergie ΔE_T est faible par rapport à l'énergie du réseau, le piège est dit réversible. L'hydrogène présent à cet endroit est susceptible de sortir du piège et de continuer sa diffusion. Si la différence d'énergie ΔE_T est grande, l'hydrogène n'aura pas la possibilité de se déplacer, et ne contribuera donc plus au phénomène global de diffusion.

Enfin les écarts à la structure cristallographique théorique, appelés défauts, vont faciliter le déplacement des atomes d'hydrogène. Sur la figure 1.35, le terme \sqrt{Dt} représente la profondeur caractéristique de diffusion (voir section 1.4) dans le cas d'un réseau sans défaut. Le tableau 1.1

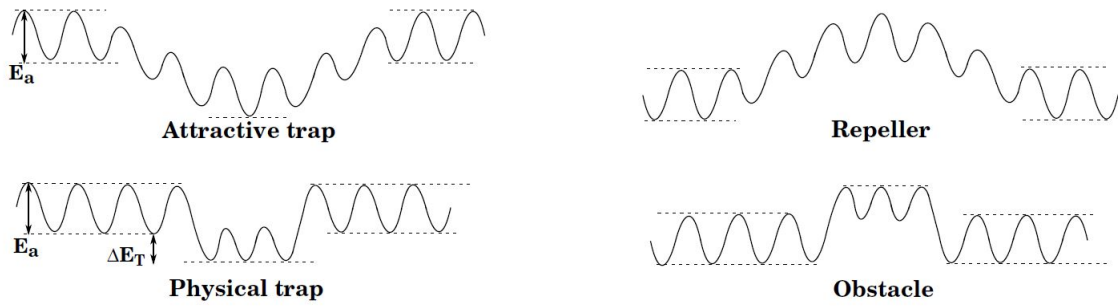


FIGURE 1.33 – Schémas de profils d'énergie potentielle pouvant être rencontrés au sein du réseau cristallin. Tiré de [Ilin, 2014].

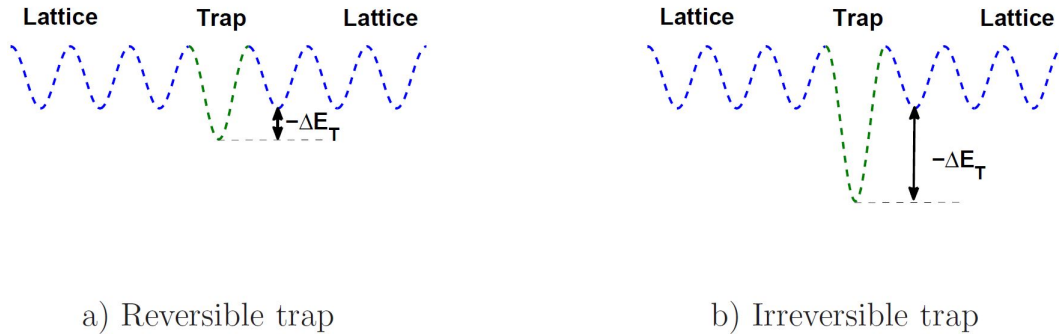


FIGURE 1.34 – Différence d'énergie potentielle pour un piège réversible et un piège irréversible. Tiré de [Ilin, 2014].

résume les défauts pouvant être présent dans un AMF NiTi. Ils vont constituer des chemins de diffusion préférentiels, qui s'ajoutent au mécanisme de diffusion interstitielle. Enfin la figure 1.36 adopte une échelle microscopique pour illustrer les défauts d'un réseau cristallin.

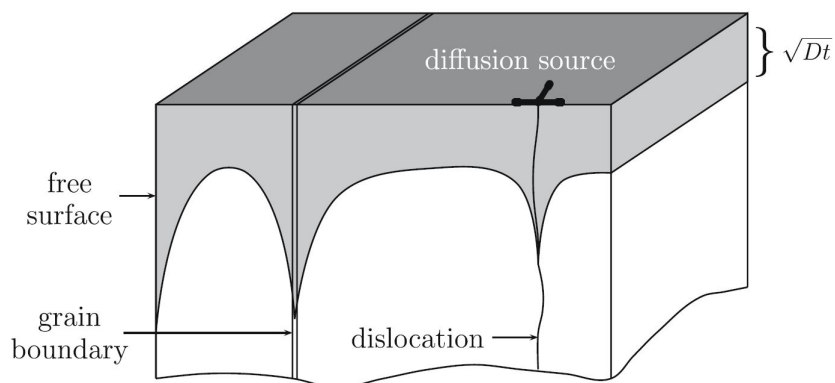


FIGURE 1.35 – Schéma de plusieurs chemins de diffusion préférentiels possibles dans un solide. Tiré de [Mehrer, 2007].

Dimension	Défaut
ponctuel	lacunes
linéaire	dislocations
plan	joints de grains, joints de phase, surface extérieure
volumique	fissures, pores, précipités

TABLE 1.1 – Classification des défauts pouvant être présents au sein d'un solide cristallin.

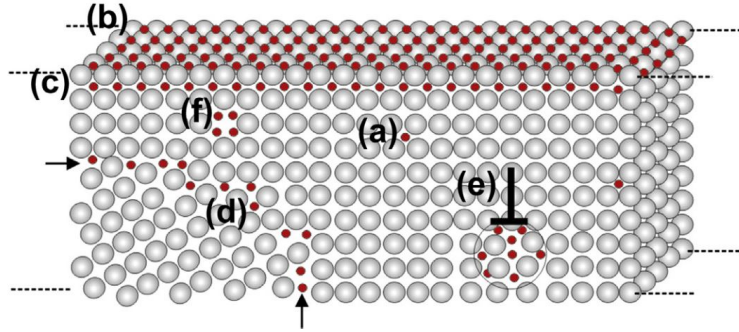


FIGURE 1.36 – Schéma des différentes microstructures pouvant être présentes dans un réseau cristallin. Il s'agit respectivement des sites interstitielles, en surface, sous la surface, des joints de grains, des zones affectées par le champ de déformation des dislocations et des lacunes. Extrait de [Kirchheim and Pundt, 2014].

1.4 Modélisations du phénomène de diffusion d'hydrogène dans un solide

Dans ce qui va suivre, nous allons nous intéresser à des problèmes dépendant à la fois du temps et de la position dans l'espace. Les termes de simulation uni, bi ou tridimensionnels (respectivement 1D, 2D et 3D) font référence aux dimensions spatiales, la dimension temporelle étant toujours présente. La principale source de cette partie est [Crank, 1979].

1.4.1 Équation de diffusion macroscopique

Le premier phénomène de diffusion à avoir été décrit au niveau macroscopique est celui de diffusion de la chaleur par conduction. L'équation de la chaleur, établie par Fourier, relie l'évolution temporelle de la température $T(x, y, z, t)$ (exprimée en $^{\circ}C$ ou en K) et son évolution spatiale. L'équation sans source à une dimension s'écrit, pour un domaine de longueur L :

$$\frac{\partial}{\partial t}T(x, t) = \frac{k}{\rho C_p} \frac{\partial^2}{\partial x^2}T(x, t) \quad (1.47)$$

avec k la conductivité thermique isotrope en $W/(mK)$, ρ la masse volumique du matériau en kg/m^3 et C_p la capacité thermique à pression constante en J/K .

Afin d'avoir un problème bien posé, il est nécessaire de préciser les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} T(x = 0, t) &= a \\ T(x = L, t) &= b \end{aligned} \quad (1.48)$$

ainsi que les conditions initiales :

$$T(x, t = 0) = T_0(x) \quad (1.49)$$

Les constantes a et b fixent la température aux frontières du domaine. La fonction $T_0(x)$ précise la température initiale du domaine complet. Des conditions aux limites fixant la valeur de la dérivée de la température sont également envisageables mais elles ne seront pas traitées ici.

Par analogie, la diffusion de matière au niveau macroscopique peut s'écrire à l'aide des lois de Fick, qui vont décrire l'évolution de la concentration d'une espèce $C(x, y, z, t)$ (exprimée en mol/m^3 ou en ppm) en fonction du temps et de la distance. Dans le cas unidimensionnel, sans source et pour une dimension de longueur L , l'équation correspondante s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x, t) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x, t) \quad (1.50)$$

avec D le coefficient de diffusion isotrope en m^2/s . A nouveau, il est nécessaire de préciser les conditions aux limites $C(x = 0, t) = c$ et $C(x = L, t) = d$ et les conditions initiales $C(x, t = 0) = C_0(x)$. Les constantes c et d fixent la concentration aux frontières du domaine. La fonction $C_0(x)$ précise la concentration initiale du domaine complet. Des conditions aux limites fixant la valeur de la dérivée de la concentration sont également envisageables mais elles ne seront pas traitées ici.

En trois dimensions, l'équation complète est :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (1.51)$$

Où les dépendances de C ont été omises pour simplifier l'écriture. Étant donné que les équations précédentes ont la même structure, il est possible d'utiliser tous les outils qui ont été développés pour la résolution de l'équation de la chaleur.

L'utilisation de l'analyse vectorielle permet de réécrire l'équation (1.51) sous une forme indépendante du système de coordonnées :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \Delta C \quad (1.52)$$

où Δ représente l'opérateur laplacien.

Si la diffusion se fait de manière anisotrope, c'est à dire qu'elle dépend de la direction, l'équation précédente peut être généralisée en considérant que le coefficient de diffusion D n'est plus un scalaire mais un tenseur \mathbf{D} (Les termes notés en gras désignent des vecteurs ou des tenseurs) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \text{div}(\mathbf{D} \cdot \text{grad } C) \quad (1.53)$$

où *div* et **grad** sont les opérateurs divergence et gradient. Enfin l'équation (1.52) permet de mettre en évidence une grandeur qui est le flux de matière :

$$\mathbf{J} = -\mathbf{D} \cdot \mathbf{grad} C \quad (1.54)$$

où \mathbf{J} est exprimé en $mol/(m^2s)$.

Le cas le plus simple, qui correspond à l'hypothèse de Fick, est celui où le flux est proportionnel au gradient de la concentration. L'existence de couplage (par exemple mécanique ou thermique) ou bien une dépendance à la concentration d'un autre élément est prise en compte dans le cadre de la thermodynamique par l'intermédiaire du potentiel chimique μ .

Ce flux de matière est lié au gradient du potentiel chimique μ par les relations de Onsager [Onsager, 1931a,b]. Le coefficient est précisé par la loi de Nernst-Einstein (voir [Barrera et al., 2016] et [Mehrer, 2007]) :

$$\mathbf{J} = -\frac{C}{RT} \mathbf{D} \cdot \mathbf{grad} \mu \quad (1.55)$$

avec R la constante des gaz parfaits. À noter que la température doit nécessairement être exprimée en Kelvin. Ce potentiel chimique peut dépendre de l'espèce considérée C (dans notre cas l'hydrogène), mais également d'autres espèces (par exemple la concentration d'oxygène ou d'azote), de la température T ou bien de la contrainte σ .

Le potentiel chimique d'une solution idéale est le point de départ pour modéliser la présence d'hydrogène dans un métal. Son expression peut être trouvée dans [Mehrer, 2007] ou [Heitjans and Kärger, 2005]. Une démonstration basée sur la physique statistique est détaillée par [Cottrell, 1975] :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{C}{C^{ref}} \right) \quad (1.56)$$

où μ_0 correspond au potentiel chimique dans un état standard de référence et C^{ref} la concentration d'hydrogène de référence.

Il est important de noter que cette grandeur est définie à une constante additive près, de manière identique aux potentiels thermodynamiques. C'est la différence de potentiel $\Delta\mu = \mu - \mu_0$ qui est la force motrice du phénomène de diffusion. Si cette différence est nulle, par exemple en raison d'un potentiel homogène, il n'y aura pas de diffusion.

Si le potentiel de l'équation (1.56) est utilisé dans la définition générale du flux (1.55), nous retrouvons bien la définition du flux correspond à une loi de Fick (voir équation (1.54)).

Un exemple de couplage pouvant être traité par cet outil est illustré par [Barrera et al., 2016]. Dans le cas d'un couplage chimio-mécanique, l'influence de la contrainte sur ce potentiel chimique s'écrit :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln \left(\frac{C}{C^{ref}} \right) - \sigma_H V_H \quad (1.57)$$

où σ_H est la contrainte hydrostatique, qui correspond à la trace du tenseur des contraintes. V_H est le volume molaire partiel de l'hydrogène. Dans ce cas particulier, le flux devient :

$$\mathbf{J} = -D \mathbf{grad} C + \frac{DC}{RT} V_H \mathbf{grad} \sigma_H \quad (1.58)$$

Une différence de concentration peut donc exister sans forcément observer de diffusion, si les autres contributions compensent la différence de potentiel due à la concentration. D'autres exemples de couplage sont disponibles dans les travaux de [Di Leo and Anand, 2013], [Díaz et al., 2016] et [Sofronis and McMeeking, 1989].

Pour conclure, la forme la plus générale de l'équation de diffusion s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}\mathbf{J} \quad (1.59)$$

Dans la suite, nous allons présenter plusieurs méthodes analytiques et numériques permettant de déterminer la répartition de la concentration.

1.4.2 Méthodes de résolutions analytiques

Dans certains cas simplifiés (géométrie et/ou conditions aux limites ou conditions initiales), il est possible de donner une expression analytique de la concentration.

Par exemple, pour l'équation (1.50), pour une concentration initialement ponctuelle, l'expression de la concentration déterminée par [Crank, 1979] est donnée par :

$$C(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (1.60)$$

où A est une constante qui dépend notamment de la concentration à l'état initial.

A partir de cette équation, il est possible de trouver la concentration pour des répartitions plus complexes et réalistes.

L'étape suivante consiste à considérer deux domaines unidimensionnels, la frontière étant placée en $x = 0$. La répartition de concentration à l'instant initial ($t = 0$) est donnée par :

$$\begin{aligned} C &= C_0 \text{ pour } x < 0 \\ C &= 0 \text{ pour } x > 0 \end{aligned} \quad (1.61)$$

Cela pourrait représenter un modèle simplifié d'absorption d'hydrogène dans un solide. L'évolution temporelle est déduite en représentant cette distribution étendue comme étant composée d'une infinité de sources ponctuelles. Cela se traduit mathématiquement par :

$$C(x, t) = \frac{A}{\sqrt{t}} \int_x^\infty \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) dx \quad (1.62)$$

Le calcul de l'intégrale de l'équation (1.62) est détaillé dans [Crank, 1979] et aboutit à :

$$C(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1.63)$$

Où $\operatorname{erf}(y)$ désigne la fonction d'erreur et $\operatorname{erfc}(y)$ la fonction complémentaire définie par $\operatorname{erfc}(y) = 1 - \operatorname{erf}(y)$. Ces deux fonctions permettent de réécrire l'intégrale (1.62) qui n'est pas

soluble de manière classique. Elles possèdent chacune une expression numérique qui est tabulée, et qui rend possible le tracé de la répartition de la concentration.

Enfin il est également possible de déterminer la concentration C en utilisant l'hypothèse de séparation des variables. Dans ce cas, la concentration s'écrit :

$$C(x, t) = X(x)T(t) \quad (1.64)$$

Avec $X(x)$ et $T(t)$ deux fonctions inconnues pour le moment. Nous allons à présent utiliser l'équation (1.64) ci-dessus et la remplacer dans l'équation de diffusion (1.50). Nous obtenons :

$$X \frac{dT}{dt} = DT \frac{d^2X}{dx^2} \quad (1.65)$$

Il est possible de regrouper les différents termes :

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2X}{dx^2} \quad (1.66)$$

À gauche nous avons une fonction qui dépend uniquement du temps, et à droite une fonction qui ne dépend que de la distance. L'égalité (1.66) ne peut être vérifiée que dans le cas où ces deux fonctions sont constantes et ont la même valeur. Pour avoir des solutions qui ne divergent pas, il est possible de montrer que la constante doit valoir $-\lambda^2 D$. Nous aboutissons alors à deux équations différentielles ordinaires :

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D &\implies T(t) = e^{-\lambda^2 D t} \\ \frac{D}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2 D &\implies X(x) = A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x) \end{aligned} \quad (1.67)$$

où A et B sont des constantes déterminées par les conditions aux limites. L'équation (1.64) permet d'écrire :

$$C(x, t) = (A \sin(\lambda x) + B \cos(\lambda x)) e^{-\lambda^2 D t} \quad (1.68)$$

La propriété de linéarité de l'équation de diffusion (1.50) nous indique que la distribution la plus générale est obtenue en sommant les solutions particulières (1.68) :

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} (A_n \sin(\lambda_n x) + B_n \cos(\lambda_n x)) e^{-\lambda_n^2 D t} \quad (1.69)$$

Les constantes A_n , B_n et λ_n sont fixées par les conditions initiales et conditions aux limites correspondant à chaque situation unidimensionnelle étudiée. Une dernière méthode possible consisterait à utiliser la transformée de Laplace pour résoudre l'équation (1.50).

La généralisation de ces travaux aux cas 2D et 3D repose sur l'hypothèse d'un produit de solutions unidimensionnelles. Par exemple en 3D, nous aurions :

$$C(x, y, z, t) = C_x(x, t) C_y(y, t) C_z(z, t) \quad (1.70)$$

Cette relation suppose un découplage complet entre les différentes composantes, ce qui ne sera pas forcément valable dans la pratique, sauf pour certains cas particuliers ayant une forme géométrique simple et des conditions aux limites particulières. L'intérêt des méthodes numériques va être de lever ces restrictions.

1.4.3 Méthodes de résolutions numériques par différences finis

De façon similaire aux méthodes analytiques, il existe plusieurs stratégies pour obtenir la concentration par différences finis.

Tout d'abord, cette méthode permet de donner une solution approchée d'équations aux dérivées partielles. L'intérêt de cette méthode est de remplacer les opérateurs de dérivations partielles par des formules de différences finies par l'intermédiaire des séries de Taylor. Le problème à résoudre devient un système linéaire plus simple à traiter.

Nous allons détailler la procédure pour le cas 1D, la généralisation pour prendre en compte plusieurs dimensions spatiales ne pose pas de problème particulier.

La première étape consiste à discrétiser le domaine étudié. Dans le cas de l'équation (1.50), l'intervalle de distance $[c, d]$ est également remplacé par un ensemble de points x_i ($i = 0, 1, 2, 3, \dots, n$) qui délimite n sous-intervalles de longueur Δx . En utilisant la même méthode, l'intervalle de temps $[0, T]$ est remplacé par un ensemble de points t_j ($j = 0, 1, 2, 3, \dots, m$) qui délimite m sous-intervalles de durée Δt . Par définition :

$$\begin{aligned} x_0 = c \quad x_i = c + i\Delta x \quad x_n = x + n\Delta x = d \\ t_0 = 0 \quad t_j = j\Delta t \quad t_m = m\Delta t = T \end{aligned} \quad (1.71)$$

La concentration $C(x_i, t_j)$ est alors approximée sous la forme $C_{i,j}$ pour chaque couple de points (x_i, t_j) .

La deuxième étape consiste à choisir la discrétisation des dérivées. Dans le cas où la dérivée première temporelle est calculée avec la différence avant d'ordre 1 :

$$\frac{\partial}{\partial t} C(x_i, t_j) \approx \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} \quad (1.72)$$

L'équation de diffusion (1.50) devient :

$$\begin{aligned} \frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = h(C) \\ C_{i,j+1} = C_{i,j} + h(C)\Delta t \end{aligned} \quad (1.73)$$

Où $h(C) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} C(x_i, t_j)$.

Le choix sur l'approximation de $h(C)$ conduira à une méthode numérique explicite ou implicite.

Schéma explicite

Un schéma explicite correspond à l'évaluation du terme $h(C)$ à l'instant t_j . Il est facile à implémenter, mais sa stabilité est conditionnée par le respect de la condition de Courant-Friedrichs-Lewy [Courant et al., 1928]. Pour un problème ayant une dimension spatiale :

$$\frac{D\Delta t}{\Delta x^2} \leq \frac{1}{2} \quad (1.74)$$

Dans ce cas, $h(C)$ s'écrit avec la différence centrée d'ordre 2 :

$$h(C_{i,j}) \approx D \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (1.75)$$

Pour déterminer le système à résoudre, il faut combiner les équations (1.72) et (1.75) ainsi que l'équation de diffusion (1.50) :

$$\frac{C_{i,j+1} - C_{i,j}}{\Delta t} = D \frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta x^2} \quad (1.76)$$

L'évolution temporelle de la concentration pour chaque point est finalement donnée par :

$$C_{i,j+1} = C_{i,j} + \frac{\Delta t D}{\Delta x^2} (C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}) \quad (1.77)$$

La concentration en chaque point dépend donc de sa valeur actuelle au nœud considéré et aux points voisins. Pour obtenir la solution sur le domaine complet, il suffit de répéter l'équation (1.77) pour chaque point et chaque valeur de j . Néanmoins, suivant la valeur de la discrétisation spatiale Δx (nombreux points ou domaine de taille importante), le pas de temps imposé conduit à un temps de calcul important. Si la condition CFL n'est pas respectée, la solution calculée risque d'osciller et donc de fausser la répartition obtenue. Dans le but de supprimer cette limitation inhérente au schéma explicite, nous allons à présent décrire les schémas implicites.

Schéma implicite de Crank-Nicolson

L'usage d'un schéma implicite permet d'avoir une méthode inconditionnellement stable. Le terme $h(C)$ est exprimé à l'instant t_{j+1} . La dérivée spatiale est :

$$h(C_{i,j+1}) \approx D \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} \quad (1.78)$$

Les travaux de [Crank and Nicolson, 1947] ont montré que la stratégie optimale consiste à utiliser le schéma implicite défini à l'instant $t_{j+1/2}$. Cela est équivalent au calcul de la moyenne de $h(C)$ exprimé à l'instant t_j et à l'instant t_{j+1} :

$$\frac{1}{2} [h(C_{i,j}) + h(C_{i,j+1})] \approx \frac{D}{2} \left[\frac{C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j}}{\Delta x^2} + \frac{C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}}{\Delta x^2} \right] \quad (1.79)$$

L'équation (1.73) devient :

$$C_{i,j+1} - C_{i,j} = \frac{\alpha}{2} [C_{i+1,j} - 2C_{i,j} + C_{i-1,j} + C_{i+1,j+1} - 2C_{i,j+1} + C_{i-1,j+1}] \quad (1.80)$$

avec $\alpha = \frac{D\Delta t}{\Delta x^2}$. En réorganisant les termes, la forme finale du schéma est :

$$-C_{i+1,j+1} + \left(\frac{2}{\alpha} + 2\right) C_{i,j+1} - C_{i-1,j+1} = C_{i+1,j} + \left(\frac{2}{\alpha} - 2\right) C_{i,j} + C_{i-1,j} \quad (1.81)$$

Pour accéder à la valeur en chaque point de la concentration $C_{i,j}$, il faut résoudre simultanément l'équation (1.81) dans tout l'espace, et ceci pour chaque pas de temps. Cela conduit à résoudre ce système à $n - 2$ équations (les conditions aux limites en $x = 0$ et $x = L$ imposent la concentration indépendamment du temps) :

$$\begin{aligned}
 & \begin{bmatrix} \left(\frac{2}{\alpha} + 2\right) & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & \left(\frac{2}{\alpha} + 2\right) & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & \left(\frac{2}{\alpha} + 2\right) & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & \left(\frac{2}{\alpha} + 2\right) & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & \left(\frac{2}{\alpha} + 2\right) \end{bmatrix} \begin{pmatrix} C_{1,j+1} \\ C_{2,j+1} \\ C_{3,j+1} \\ \vdots \\ C_{n-2,j+1} \\ C_{n-1,j+1} \end{pmatrix} \\
 & = \begin{pmatrix} C_{0,j+1} + C_{0,j} + \left(\frac{2}{\alpha} - 2\right) + C_{1,j} + C_{2,j} \\ C_{1,j} + \left(\frac{2}{\alpha} - 2\right) + C_{2,j} + C_{3,j} \\ C_{2,j} + \left(\frac{2}{\alpha} - 2\right) + C_{3,j} + C_{4,j} \\ \vdots \\ C_{n-3,j} + \left(\frac{2}{\alpha} - 2\right) + C_{n-2,j} + C_{n-1,j} \\ C_{n-2,j} + \left(\frac{2}{\alpha} - 2\right) + C_{n-1,j} + C_{n,j} + C_{n,j+1} \end{pmatrix} \quad (1.82)
 \end{aligned}$$

La concentration $C_{i,j}$ est donc définie de manière implicite. Ce travail, décrit ici pour des coordonnées cartésiennes, est généralisable pour d'autres systèmes de coordonnées (cylindrique, sphérique) et pour des domaines bi ou tri-dimensionnels.

Le principal désavantage des schémas basés sur les différences finies est qu'ils conviennent pour des géométries simples. De plus, nous avons pour le moment considéré la diffusion d'hydrogène indépendamment des autres phénomènes tel que les contraintes subies par le domaine. La méthode des éléments finis permet de prendre en compte cette complexification du modèle.

1.4.4 Méthodes de résolutions numériques par éléments finis

La méthode des éléments finis est une autre méthode permettant d'obtenir une distribution de la concentration de manière discrète et approchée. Le principe est de décomposer un domaine

quelconque Ω en plusieurs sous-domaines plus simples, généralement de forme polygonale (1D et 2D) ou polyédrique (3D). Elle est basée sur une formulation variationnelle du problème, ce qui nécessite d'exprimer l'équation aux dérivées partielles sous forme faible. Avec cette méthode, il est possible de traiter le cas de couplage multi-physique, notamment l'influence de la contrainte et de la température sur le processus de diffusion.

Dans le cadre du phénomène de diffusion, la formulation forte correspond à l'équation (1.51). Pour trouver la forme faible de ce problème, nous allons nous appuyer sur la formulation de Galerkin détaillée par [Chandrupatla and Belegundu, 2012] et [Zienkiewicz, 2000]. Pour la première étape nous reprenons l'équation (1.51), que nous multiplions par un champ arbitraire C^* puis nous intégrons sur le domaine Ω :

$$\int_{\Omega} C^* \left(\frac{\partial C}{\partial t} + \text{div} \mathbf{J} \right) dV = 0 \quad \forall C^* \quad (1.83)$$

L'analyse vectorielle nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \text{div}(f\mathbf{v}) &= f \text{div} \mathbf{v} + \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad} f \\ f \text{div} \mathbf{v} &= \text{div}(f\mathbf{v}) - \mathbf{v} \cdot \mathbf{grad} f \end{aligned} \quad (1.84)$$

où f est un scalaire et \mathbf{v} un vecteur.

La relation (1.83) devient :

$$\int_{\Omega} C^* \frac{\partial C}{\partial t} dV + \int_{\Omega} \text{div}(C^* \mathbf{J}) dV - \int_{\Omega} \mathbf{grad} C^* \cdot \mathbf{J} dV = 0 \quad (1.85)$$

L'intégrale portant sur la divergence peut être transformée grâce au théorème d'Ostrogradski :

$$\int_{\Omega} \text{div}(C^* \mathbf{J}) dV = \int_{\partial\Omega_J} C^* \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} dS = \int_{\partial\Omega_J} C^* \Phi_J dS \quad (1.86)$$

où \mathbf{n} représente la normale extérieure au domaine et $\partial\Omega$ est la frontière du domaine. $\partial\Omega_J$ désigne la partie de la frontière sur laquelle le flux est imposé.

Nous obtenons alors la forme faible du problème de diffusion :

$$\int_{\Omega} C^* \frac{\partial C}{\partial t} dV + \int_{\partial\Omega_J} C^* \Phi_J dS - \int_{\Omega} \mathbf{grad} C^* \cdot \mathbf{J} dV = 0 \quad (1.87)$$

Il faut compléter cette équation avec les conditions aux limites :

$$\begin{aligned} C &= C_{imp} \text{ sur } \partial\Omega_C \\ \Phi_J &= \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} \text{ sur } \partial\Omega_J \end{aligned} \quad (1.88)$$

Ici, $\partial\Omega_J$ désigne la partie de la frontière sur laquelle la concentration est imposée. De plus la décomposition de la frontière en plusieurs sous-domaines doit respecter les conditions suivantes $\partial\Omega = \partial\Omega_C \cup \partial\Omega_J$ et $\partial\Omega_C \cap \partial\Omega_J = \emptyset$, et la condition initiale :

$$C(x, y, z, t = 0) = C_0(x, y, z) \quad (1.89)$$

L'étape suivante de la méthode est la discrétisation du problème défini par les équations (1.87), (1.88) et (1.89) lors du maillage.

Le domaine complet Ω est discrétisé en plusieurs sous-domaines Ω_e , de forme géométrique simple, qui sont appelés les éléments. Les points situés sur la frontière des éléments et auxquelles la concentration est exprimée sont appelés les nœuds.

Le problème s'écrit maintenant à l'échelle de l'élément. Les intégrales seront calculées dans le volume de l'élément Ω_e ou par rapport aux frontières de l'élément $\partial\Omega_e$.

Le champ de concentration $C(x, y, z, t)$ doit également être discrétisé. Dans une simulation par éléments finis, la concentration n'est connue qu'aux nœuds. Pour un élément, les valeurs aux nœuds peuvent être regroupées dans un vecteur $\{C\}_t$. Le lien entre le champ continu $C(x, y, z, t)$ dans l'élément et le vecteurs des valeurs nodales $\{C\}_t$ est donné par les fonctions de formes (ou fonctions d'interpolation) $N(x, y, z)$:

$$C(x, y, z, t) = [N(x, y, z)] \{C\}_t \text{ et } C^*(x, y, z, t) = [N(x, y, z)] \{C^*\}_t \quad (1.90)$$

La matrice $[N(x, y, z)]$ est la matrice construite à partir des fonctions de formes relatives à chaque nœud de l'élément. Les fonctions de formes $N(x, y, z)$ contiennent les informations liées à l'élément de base choisi et dépendent notamment de :

- la dimension de l'élément (1D, 2D, 3D) ;
- la géométrie de l'élément (triangulaire ou quadrilatéraux en deux dimensions, tétraédrique, hexaédrique ou prismatique en trois dimensions) ;
- la méthode d'interpolation (linéaire, quadratique, cubique).

La dérivée temporelle s'écrit grâce à la différence arrière d'ordre 1 :

$$\frac{\partial C}{\partial t} \approx [N] \frac{\{C\}_t - \{C\}_{t-1}}{\Delta t} \quad (1.91)$$

Pour la discrétisation des termes en **grad** C , il est nécessaire de définir la matrice des dérivées des fonctions de forme $[B(x, y, z)]$:

$$\mathbf{grad} C(x, y, z, t) = [B(x, y, z)] \{C\}_t \text{ et } \mathbf{grad} C^*(x, y, z, t) = [B(x, y, z)] \{C^*\}_t \quad (1.92)$$

La matrice $[B(x, y, z)]$ est calculée en reprenant la définition de l'opérateur vectoriel impliqué (ici le gradient) et en appliquant les dérivées spatiales aux fonctions d'interpolation $N(x, y, z)$.

Des exemples détaillés des expressions de $[N(x, y, z)]$ et $[B(x, y, z)]$ en deux et trois dimensions seront donnés dans le chapitre 4 consacré à la formulation par éléments finis.

L'équation (1.87) devient :

$$\int_{\Omega_e} \{C^*\}_t^T [N]^T [N] \frac{\{C\}_t - \{C\}_{t-1}}{\Delta t} dV + \int_{\partial\Omega_{eJ}} \{C^*\}_t^T [N]^T \Phi_J dS - \int_{\Omega_e} \{C^*\}_t^T [B]^T \{J\} dV = 0 \quad (1.93)$$

où la version discrète du flux est $\{J\} = -[D][B]\{C\}_t$.

Après avoir factorisé et éliminé le vecteur de concentration virtuel $\{C^*\}_t$, nous pouvons définir le résidu discret $\{R_e\}$:

$$\{R_e\} = \int_{\Omega_e} [N]^T [N] \frac{\{C\}_t - \{C\}_{t-1}}{\Delta t} dV + \int_{\partial\Omega_{e,J}} [N]^T \Phi_J dS - \int_{\Omega_e} [B]^T \{J\} dV \quad (1.94)$$

Le système (1.93) à résoudre dans le cas d'une simulation par éléments finis peut se réécrire sous la forme :

$$\{R_e\} = \{0\} \quad (1.95)$$

Ce système, linéaire ou non linéaire suivant l'expression du flux utilisée, est résolu par la méthode de Newton-Raphson. Nous devons donc définir la matrice de rigidité équivalente K_e pour chaque élément. Elle est composée des dérivées premières par rapport aux degrés de liberté. Dans notre cas il s'agit de la concentration :

$$\{K_e\} = \frac{\partial\{R_e\}}{\partial\{C\}_t}$$

Dans une simulation par la méthode des éléments finis, les grandeurs $\{R_e\}$ et $\{K_e\}$ sont celles qui ont besoin d'être calculées et transmises au logiciel.

Nous sommes maintenant en mesure de déterminer la répartition d'hydrogène dans un domaine à partir d'une loi de diffusion donnée, en régime transitoire ou permanent. La partie suivante est dédiée au couplage entre le comportement thermomécanique de l'AMF et la diffusion d'hydrogène.

1.5 Phénomènes de fragilisation par l'hydrogène

La fragilisation des pièces métalliques par l'hydrogène a été étudiée pour la première fois en 1875. Elle conduit à une rupture prématurée par rapport au dimensionnement et à la durée de vie prévue. Malgré les travaux menés jusqu'à présent, il subsiste toujours une incertitude concernant les mécanismes impliqués. [Robertson et al., 2015] ont proposé une liste des mécanismes possibles dont les principaux sont :

- une pression interne exercée par l'hydrogène sous forme de solution solide interstitielle ou bien sous forme gazeuse après recombinaison ;
- une diminution de l'énergie de surface associée à la création et à la propagation des fissures.
- une plasticité locale favorisée par la présence d'hydrogène ;
- une augmentation de la production de lacunes au sein du réseau ;
- une activation par l'hydrogène de la transition ductile-fragile ;
- la formation d'hydrure.

Le premier mécanisme s'intéresse aux effets de la présence d'hydrogène dans le réseau cristallin. Pour définir la déformation chimique associée, nous reprenons la démarche présentée

dans [Peisl, 1978]. La dissolution de ΔN_H atomes d'hydrogène dans le volume V du domaine complet provoque une variation relative du volume total :

$$\frac{\Delta V_{ch}}{V} = \frac{\Delta N_H}{N_{NiTi}} \frac{v_H}{v_{NiTi}} \quad (1.96)$$

où N_{NiTi} est le nombre d'atomes de nickel et de titane dans le matériau, v_H est le volume moyen occupé par un atome d'hydrogène et v_{NiTi} le volume moyen d'un atome de la structure cristalline (nickel ou titane).

L'expression macroscopique associée s'en déduit en introduisant dans cette déformation le nombre d'Avogadro :

$$\frac{\Delta V_{chim}}{V} = \Delta C V_m \quad (1.97)$$

où V_m est le volume molaire moyen de l'hydrogène en mm^3/mol (avec $V_m = N_A v_H$).

De plus, dans le cadre des petites perturbations, la variation de volume est reliée au tenseur des déformations $\frac{\Delta V_{chim}}{V} = \text{tr}(\mathbf{E}^{ch})$. Enfin [Runciman et al., 2008], [Pelton et al., 2003] et [Kirchheim, 1986] ont montré le caractère isotrope de la dilatation volumique, ce qui se traduit mathématiquement par $\text{tr}(\mathbf{E}^{ch}) = E^{ch} \text{tr}(\boldsymbol{\delta}) = 3E^{ch}$. Finalement la déformation chimique s'écrit :

$$\mathbf{E}^{ch} = \frac{1}{3} V_m \Delta C \boldsymbol{\delta} \quad (1.98)$$

Ceci permet également de préciser l'unité de la concentration qui est utilisée dans cette thèse. En effet, pour avoir une déformation sans dimension, la concentration est nécessairement une concentration volumique en mol/mm^3 . D'après [Peisl, 1978], la taille occupée par un atome d'hydrogène semble indépendante du métal considéré et de la structure cristallographique associée. Le volume moyen vaudrait $v_H = 2,9 \times 10^{-3} nm^3$, ce qui nous donne un coefficient de proportionnalité de $V_m = 1746 mm^3/mol$.

Le deuxième mécanisme concerne la création de fissure. La théorie de Griffith, notamment étudiée par [Mattoni et al., 2005] et [Weertman, 1978], indique que la contrainte nécessaire pour créer une fissure est proportionnelle à la racine carrée de l'énergie de surface. Par conséquent, l'effet de l'hydrogène va provoquer un abaissement de cette contrainte et donc faciliter la création de fissure.

Concernant la transition ductile fragile, [Gamaoun et al., 2011], [Gamaoun et al., 2014] et [Yokoyama et al., 2007a] ont utilisé la microscopie électronique à balayage pour étudier les profils de rupture fragile de fils en NiTi. Le profil (a) de la figure 1.37 montre le profil de rupture de forme conique caractéristique d'une rupture ductile. Les détails révèlent des creux profonds dans l'alliage. L'image (c) réalisée juste après le chargement en hydrogène montre une zone plate proche de la surface, alors que le centre de l'échantillon possède des creux moins prononcés. La surface de rupture montre une réduction de section négligeable. Cette zone plate semble être le point de départ de la rupture d'après [Yokoyama et al., 2007a].

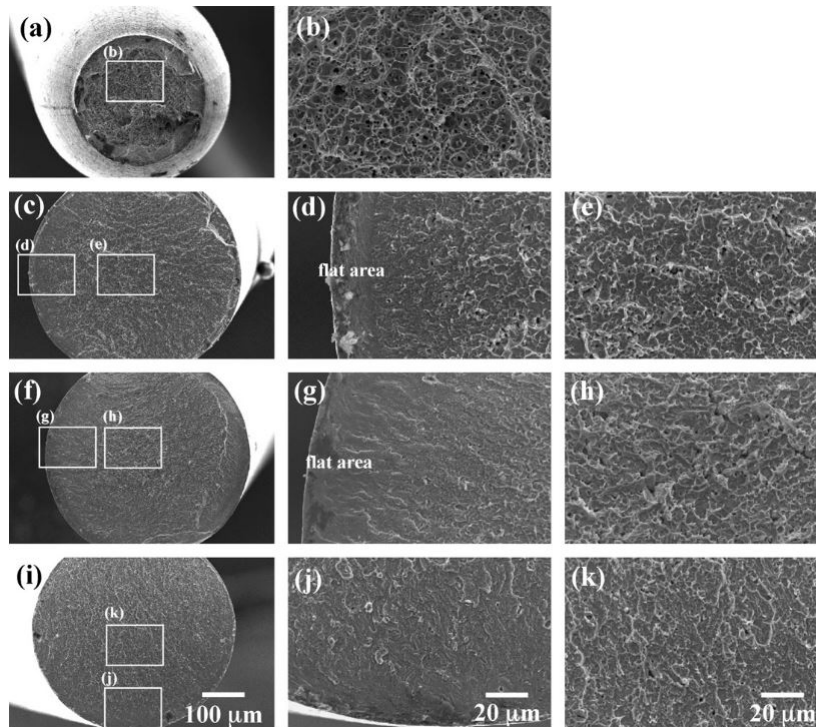


FIGURE 1.37 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) de plusieurs profils de ruptures de fil en NiTi. L'image (a) est celle d'un fil non-chargé. L'image (c) a été réalisée à la fin du chargement chimique. Les images (f) et (i) correspondent respectivement à 24 h et 240 h après le chargement. Extrait de [Yokoyama et al., 2007a].

La formation de nouvelles phases contenant de l'hydrogène peut être détectée par la méthode de diffraction des rayons X. Cette technique a par exemple été utilisée par [Yokoyama et al., 2007a] et [Yokoyama et al., 2009]. L'analyse des pics de diffraction sur un échantillon non chargé va permettre de mettre en évidence les pics caractéristiques de l'alliage NiTi (cf l'image (a) de la figure 1.38). D'autres essais ont été menés après le chargement chimique, puis 24 h et 240 h après ce chargement. Sur les diffractogrammes (b) et (c), la présence de nouveaux pics sont une preuve de la formation d'hydrures au sein de l'AMF. Ils permettent de préciser la composition chimique de ces hydrures, dont la formule est TiNiH. Enfin, la comparaison des trois derniers diagrammes de diffraction semble appuyer le fait que cette formation d'hydrure est réversible. En effet, la hauteur des pics apparus suite au chargement en hydrogène diminue dès 24 h d'attente, pour disparaître après 240 h.

1.6 Modélisation des effets de l'hydrogène

Les effets de la diffusion d'hydrogène sur le comportement mécanique ont principalement été modélisés dans le cas des aciers. Ces travaux de modélisation ont commencé avec les travaux de [McNabb and Foster, 1963] et [Oriani, 1970] qui ont introduit la notion de piégeage d'hydrogène dans les modèles. Par la suite [Sofronis and McMeeking, 1989], [Di Leo and Anand, 2013], [Barrera

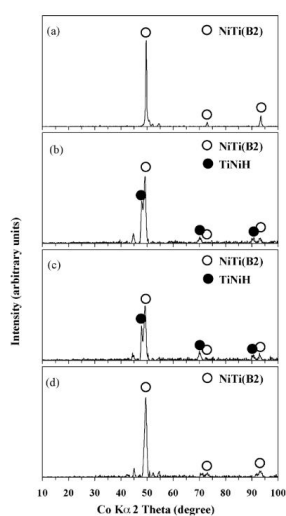


FIGURE 1.38 – Pics de diffraction par rayon X sur des échantillons de $NiTi$ mettant en évidence la formation d'hydrure $TiNiH$. L'image (a) est celle d'un fil non-chargé. L'image (b) a été réalisée à la fin du chargement chimique. Les images (c) et (d) correspondent respectivement à 24 h et 240 h après le chargement Extrait de [Yokoyama et al., 2007a].

et al., 2016] et [Díaz et al., 2016] représentent les principales avancées dans ce processus de modélisation.

La limitation la plus fréquemment rencontrée, notamment dans les deux dernières références, est l'analogie entre les phénomènes de diffusion de chaleur et la diffusion de matière suivant les lois de Fick. Lors de l'implémentation numérique de ces modèles, cette analogie permet de tirer profit des outils informatiques mis en place pour les phénomènes thermiques. Malheureusement, cela ne permet pas de simuler de manière simultanée les champs thermiques et chimiques. Par conséquent, l'hypothèse sous-jacente associée est que l'un de ces deux champs doit nécessairement être constant et avoir une répartition homogène. Ce point constitue un problème majeur dans le cadre d'un modèle chimio-thermo-mécanique d'un AMF.

De plus, pour la prise en compte du piégeage d'hydrogène, [Di Leo and Anand, 2013] ont montré l'équivalence des deux approches qui sont :

- le postulat d'Oriani de l'équilibre local entre la concentration libre de diffuser dans le réseau et la concentration piégée ;
- le formalisme de la thermodynamique des processus irréversibles, à travers la définition d'une force thermodynamique chimique et de la force critique (ou surface de charge) associée.

Dans le cas particulier des AMF $NiTi$, les premiers modèles développés conjointement avec les premières caractérisations expérimentales s'appuyaient sur les lois de Fick. La simplicité des équations ouvrait la voie à des solutions analytiques des répartitions d'hydrogène, tel que les articles de [Schmidt et al., 1989] et [Pelton et al., 2003]. Ce travail a notamment permis de déterminer les coefficients de diffusion pour les alliages $NiTi$ pour un intervalle de température de $400\text{ }^{\circ}C$ à $950\text{ }^{\circ}C$.

La modélisation complète du comportement thermo-mécanique complétée par la contribu-

tion chimique de l'hydrogène n'a jusqu'à présent pas été formulée dans le cas général. [Elkhal Letaief et al., 2018] et [Sarraj et al., 2019] ont introduit une influence de l'hydrogène sur le comportement thermo-mécanique. Néanmoins, les applications de ces modèles n'ont été réalisées que pour une température constante et sans le phénomène de diffusion d'hydrogène. [Lachiguer et al., 2016] ont proposé un modèle thermo-mécanique où l'hydrogène affecte la transformation martensitique, à travers une variation des paramètres matériaux (tel que les températures de transformation), mais uniquement à travers une concentration moyenne homogène.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'établir un état de l'art des différents domaines impliqués dans ces travaux, qui concernent les alliages à mémoire de forme, en particulier l'alliage NiTi, mais également les phénomènes de diffusion dans un solide et la fragilisation par hydrogène.

L'application centrale est celle de la tenue en service de fils orthodontiques en AMF NiTi. En s'appuyant sur le comportement thermo-mécanique de cet alliage, ces dispositifs ont été dimensionnés pour appliquer une force optimale sur les dents dont la position doit être corrigée. Néanmoins, il s'avère que l'aspect chimique possède une influence non négligeable sur la durée de vie. Dans les cas les plus défavorables, cela peut conduire à la rupture fragile du fil.

Compte tenu des modèles existants, il existe donc un besoin pour une modélisation complète des effets de l'hydrogène sur le comportement thermo-mécanique des AMF NiTi ainsi que la prédiction de la répartition hétérogène de l'hydrogène dans un fil orthodontique au cours du temps. Devant la complexité de la problématique ainsi que son aspect multi-physique, une démarche complète (expérimentale, théorique et numérique) doit être mise en oeuvre.

La première étape de ces travaux va consister à étudier de manière expérimentale la réponse chimio-thermo-mécanique des ces fils orthodontiques afin d'identifier les effets macroscopiques de la présence d'hydrogène.

Caractérisation expérimentale du comportement mécanique d'un AMF en NiTi en présence d'hydrogène

Résumé

Ce deuxième chapitre est dédié aux aspects expérimentaux de l'étude des effets de l'hydrogène sur les AMF NiTi, en particulier sur le comportement superélastique. La première partie présente les échantillons utilisés. Dans un second temps, le protocole expérimental thermomécanique est défini, permettant une caractérisation des propriétés mécaniques de l'AMF sans hydrogène. Par la suite, le protocole est complété par un chargement chimique, ce qui permet de mettre en évidence l'influence de la présence d'hydrogène sur les différentes grandeurs impliquées. Enfin l'exploitation et la discussion des résultats obtenus par rapport à ceux de la littérature permettent de conclure ce chapitre.

Sommaire

2.1	Échantillons étudiés et propriétés à caractériser	48
2.1.1	Présentation des échantillons étudiés	48
2.1.2	Propriétés superélastiques de l'AMF en l'absence d'hydrogène	48
2.2	Protocoles expérimentaux	50
2.2.1	Protocole expérimental en l'absence d'hydrogène	50
2.2.2	Protocole de chargement en hydrogène des fils orthodontiques par électrolyse	51
2.2.3	Protocole expérimental en présence d'hydrogène	54
2.3	Résultats expérimentaux	55
2.3.1	Détermination du module d'Young et de la déformation de transformation	55
2.3.2	Résultats en l'absence de chargement d'hydrogène	56
2.3.3	Résultats en présence de chargement d'hydrogène	58

Introduction

Le point de départ de notre démarche est la caractérisation expérimentale de nos échantillons. Cela permet de poser le cadre de l'étude et d'identifier les valeurs qui seront utilisées dans les chapitres suivants dédiés aux modélisations théorique et numérique. Cette démarche fait suite aux travaux de [Lachiguer et al., 2016], qui avait réalisé une étude composée d'essais de traction caractérisant le comportement superélastique et d'essais de nano-indentation. L'essai de traction permet d'accéder au comportement global du matériau, là où la nano-indentation est plutôt destinée à obtenir des informations locales tel que la dureté. La caractérisation globale va être approfondie, en précisant notamment les conditions de chargement en hydrogène des fils orthodontiques. Enfin l'exploitation et la discussion des résultats expérimentaux permettront d'identifier les paramètres matériaux nécessaires aux modèles développés dans les chapitres suivants.

2.1 Échantillons étudiés et propriétés à caractériser

2.1.1 Présentation des échantillons étudiés

Les échantillons utilisés proviennent de l'entreprise Forestadent[©] sous la référence *Titanol[®] Superelastic*. Ils se présentent sous la forme d'un arc orthodontique de 150 mm de longueur, ayant une section rectangulaire de $0,43 \times 0,64 \text{ mm}^2$. Ce fil est déjà mis en forme (voir figure 2.1), dans le but de faciliter son installation sur la dentition du patient. En raison du rayon de courbure important, deux échantillons de 60 mm de longueur seront préparés à partir de la découpe de chaque arc. La masse de chaque échantillon est de 0,1 g.

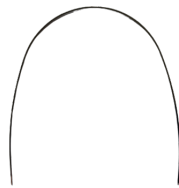


FIGURE 2.1 – *Forme initiale des fils en AMF NiTi utilisés en orthodontie.*

La composition chimique annoncée est celle d'un alliage de Nickel-Titane proche de l'équiatomique, qui contient aussi des traces de fer, de carbone, d'aluminium et d'oxygène. La présence d'hydrogène n'est pas exclue, à hauteur de moins de 0,01 % massique.

2.1.2 Propriétés superélastiques de l'AMF en l'absence d'hydrogène

Pour pouvoir caractériser de manière exhaustive le phénomène de superélasticité de l'AMF, la méthode de caractérisation choisie est l'essai de traction à température constante. Le couplage

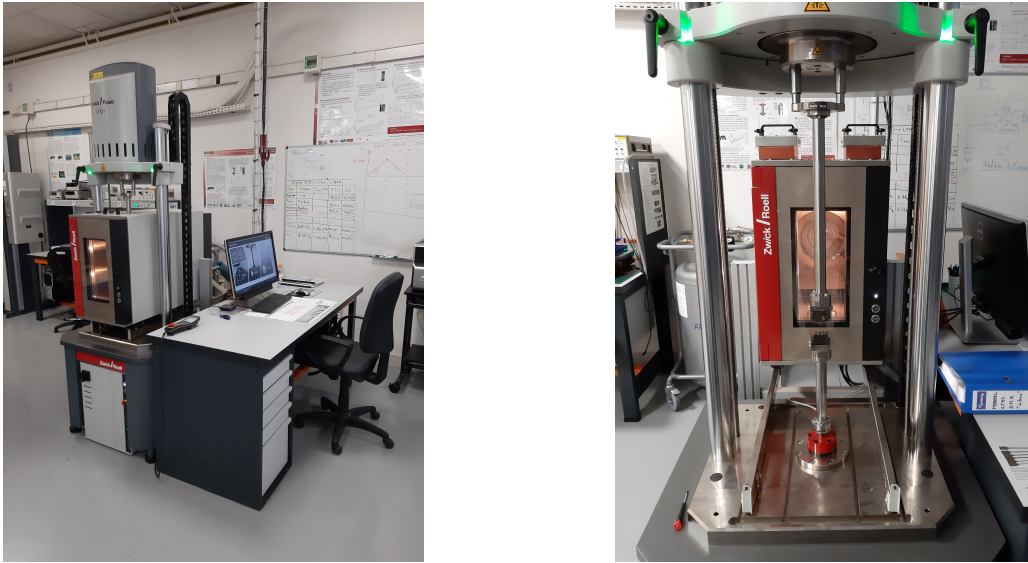


FIGURE 2.2 – Machine de traction LMT1 de ZwickRoell[®]. L'enceinte thermique permet de caractériser les alliages à mémoire de forme grâce à des chargements thermo-mécaniques.

thermo-mécanique étant central pour étudier ce matériau, notre choix s'est porté sur une machine de traction dotée d'une enceinte thermique (cf figure 2.2). La force maximale est de 950 N, la température peut quant à elle être comprise dans l'intervalle $[-80; 250]$ °C.

Pour pouvoir mettre en place le chargement en hydrogène, le schéma de principe du montage est présenté sur la figure 2.3. Il se compose d'un générateur de courant, de deux électrodes et d'une solution électrolytique. La géométrie cylindrique de l'anode recouverte de platine permet d'obtenir une répartition isotrope du courant dans la solution. Le chargement sera contrôlé par l'intermédiaire du courant appliqué.

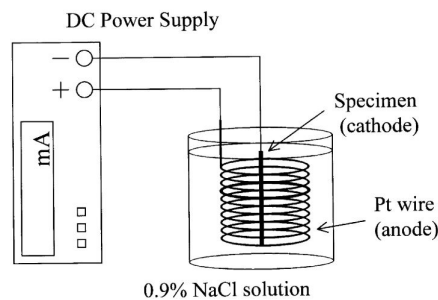


FIGURE 2.3 – Schéma de principe de l'électrolyse. Tiré de [Yokoyama et al., 2001].

A partir des courbes de contraintes-déformations obtenues, certains paramètres matériaux tel que le module d'Young ou bien la déformation de transformation maximale pourront être directement identifiés. D'autres paramètres pourront être déterminés de manière indirecte dans le cas de plusieurs essais superélastiques à température constante, en utilisant le diagramme contrainte-température. Il s'agit des températures de transformation (A_s, A_f, M_s, M_f) et des pentes de transformation associées ($b_{A_s}, b_{A_f}, b_{M_s}, b_{M_f}$) (voir figure 1.5). Ces pentes correspondent aux limites des domaines austénitique et martensitique du pseudo-diagramme de phase.

2.2 Protocoles expérimentaux

2.2.1 Protocole expérimental en l'absence d'hydrogène

L'étude chimio-thermo-mécanique de la réponse d'un fil en AMF NiTi va nécessiter de définir les grandeurs étudiées ainsi que les protocoles associés. Les variables clés de notre étude expérimentale sont :

- la contrainte appliquée ;
- la température de l'échantillon, constante au cours de l'essai ;
- la durée d'immersion de l'échantillon dans le bain ;
- la densité de courant à la surface immergée de l'échantillon.

De plus, la vitesse de déformation est fixée à $\dot{\epsilon} = 2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ et la vitesse de chauffage est de $\dot{T} = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Des essais préliminaires ont été menés pour déterminer l'intervalle d'étude de chaque variable.

Dans le cadre de la caractérisation des fils sans hydrogène, la température appliquée prendra 4 valeurs différentes, fixées à $[22; 38; 50; 60] \text{ }^\circ\text{C}$ pour prendre en compte la dépendance à la température du comportement. Le niveau de contrainte à appliquer pour observer une transformation martensitique complète est d'environ 600 MPa à la température ambiante et pour $T = 38 \text{ }^\circ\text{C}$, d'environ 650 MPa pour $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$ et enfin de 700 MPa pour $T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le protocole d'essai sans hydrogène est présenté sur la figure 2.4, il sera donc constitué de :

- 5 cycles mécaniques entre 0 et 600 MPa pour obtenir le comportement stabilisé ;
- 1 cycle supplémentaire pour obtenir la réponse stabilisée de l'échantillon ;
- une alternance de chargement thermique et de chargement mécanique jusqu'à $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

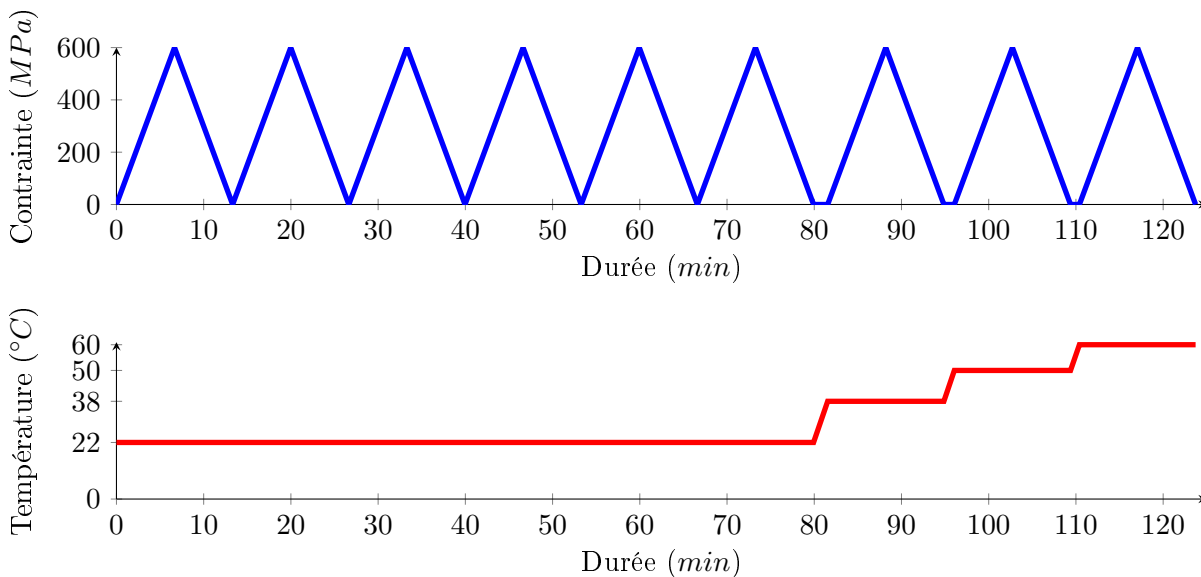


FIGURE 2.4 – Protocole expérimental en l'absence d'hydrogène. Les deux graphiques représentent les deux chargements possibles dans ce cadre.

2.2.2 Protocole de chargement en hydrogène des fils orthodontiques par électrolyse

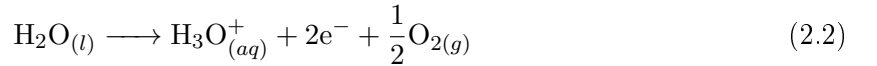
La durée d'un traitement orthodontique se situe à l'échelle de plusieurs mois. [Fink and Smith, 1992] considère une durée moyenne de 23,1 mois, [Robb et al., 1998] indique une durée moyenne de 30,6 mois pour des adultes et 29,4 mois pour des adolescents. L'état de l'art de [Mavreas and Athanasiou, 2008], dédié à cette problématique de la durée, confirme ces ordres de grandeurs.

Une étude en condition réelle d'utilisation du chargement en hydrogène impliquerait une durée d'expérience de plusieurs mois. Pour contourner cette difficulté, plusieurs auteurs ([Wade et al., 1990], [Yokoyama et al., 2004], [Ota et al., 2009], [Gamaoun et al., 2011], [Lachiguer et al., 2016]) ont proposé d'utiliser le phénomène d'électrolyse de l'eau pour charger plus rapidement un échantillon en hydrogène.

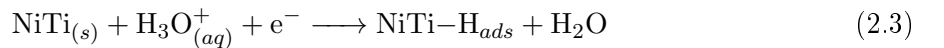
Le principe de cette méthode est de séparer les molécules d'eau en dihydrogène et dioxygène. Cette séparation n'étant pas thermodynamique favorable (pour les conditions standard de température et de pression c'est à dire $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ et $P = 1\text{ bar}$), elle nécessite un apport d'énergie extérieur, ici sous la forme d'une tension ou d'un courant électrique. Cette réaction s'écrit :



Cette réaction est globale, elle se décompose en deux demi-réactions. La première prend place au niveau de l'anode, dans notre cas il s'agit de l'électrode métallique recouverte de platine :



L'autre demi-réaction a lieu à la surface de la cathode, qui est notre échantillon en NiTi. C'est cet échange qui est le plus intéressant, puisqu'il nous permet d'adsorber de l'hydrogène à la surface de notre fil :



Comme présenté dans la partie 1.3, consacrée aux mécanismes physiques de diffusion de l'hydrogène, soit l'hydrogène est absorbé, soit il se recombine en dihydrogène gazeux.

L'eau pure est un isolant électrique, elle est donc complétée par des solutés qui vont amener les ions responsables du passage du courant. Pour le cas particulier de la charge en hydrogène des AMF Nickel-Titane, plusieurs solvants ont été proposés. Une étude approfondie de la composition chimique de la salive est proposée dans [Egloff, 2009]. [Yokoyama et al., 2001], [Tomita et al., 2008], [Lachiguer et al., 2016] et [Gamaoun et al., 2011] utilisent une solution de NaCl 0,9 % (qui correspond à une concentration massique de 9 g/L). Dans le but de maximiser la quantité d'hydrogène présente, une solution d'acide chlorhydrique HCl de 0,1 mol/L a été utilisée dans [Yokoyama et al., 2003]. [Yokoyama et al., 2008] et [Ota et al., 2009] ont étudié l'influence des ions en solution en utilisant une solution de fluorure de sodium NaF . Enfin deux mélanges de NaF et d'acide phosphorique H_3PO_4 ont été testés dans [Yokoyama et al., 2005].

Dans le cadre de notre étude, c'est la solution physiologique de NaCl 0,9 % qui a été choisie, pour sa similarité avec les conditions d'utilisation de nos fils. Elle permet également de nous placer dans la continuité des travaux précédents de [Lachiguer et al., 2016].

Grâce à la loi de Faraday de l'électrochimie, nous pouvons quantifier la quantité de dihydrogène synthétisée à la surface de l'alliage de NiTi :

$$n_H = \frac{Q}{Fz} \quad (2.4)$$

où n_H est la quantité de matière exprimée en mole d'hydrogène formée à la cathode, Q est la charge électrique totale en coulomb (noté C), F la constante de Faraday qui vaut $96485 C/mol$ et z le nombre d'électrons échangés dans la réaction. Pour la demi-réaction qui nous intéresse, nous avons $z = 1$.

Dans le cas d'un courant constant nous pouvons écrire $Q = It$, où t désigne la durée de l'expérience. Ainsi, cette équation devient :

$$n_H = \frac{It}{Fz} \quad (2.5)$$

Les protocoles expérimentaux, pour s'affranchir de la géométrie du fil étudié, utilisent la densité de courant j plutôt que le courant I . Le lien entre ces deux grandeurs est donné par l'intermédiaire de la surface immergée S de l'échantillon :

$$I = jS \quad (2.6)$$

Le calcul de la surface immergée pour un fil de section rectangulaire dépend de la longueur immergée L , de la base b et de la hauteur h :

$$S = 2L(b + h) + bh \quad (2.7)$$

Dans le cas de nos échantillons, le deuxième terme de la surface est négligeable car $L \gg b$ et $L \gg h$. Pour la suite de ces travaux, les dimensions considérées sont de $L = 55 \text{ mm}$, $b = 0,43 \text{ mm}$ et $h = 0,64 \text{ mm}$.

Pour pouvoir garantir un courant constant, un travail de conception d'un générateur de courant à été mené en collaboration avec Étienne Bernard, enseignant à Polytech Nancy. Le montage présenté sur les figures 2.5 et 2.6 permet de convertir aisément un générateur de tension de laboratoire en générateur de courant. Il n'utilise que des composants de base, ce qui permet de le déployer rapidement, tout en permettant de régler de manière précise le courant voulu.

La première partie est un pont diviseur de tension, qui permet de fixer la tension en entrée de la deuxième partie. Elle se compose d'un amplificateur opérationnel (par exemple un $\mu A741$) utilisé en boucle fermée. Cela permet la contre-réaction qui nous assure un courant constant. La résistance de $1 \text{ k}\Omega$ est utilisée pour limiter le courant passant dans l'électrolyse.

La version actuelle du générateur permet d'obtenir un courant constant compris entre $0 - 1,9 \text{ mA}$. Dans notre cas, cela revient à appliquer une densité de courant entre $0 - 19 \text{ A/m}^2$. Il est tout à fait envisageable de diminuer la résistance de $1 \text{ k}\Omega$ pour atteindre une densité de 200 A/m^2 . Dans ce cas, le facteur limitant devient le courant de sortie de l'amplificateur opérationnel, qui est de 25 mA .

Pour conclure, l'expression finale de la loi de Faraday est :

$$n_H = \frac{jS}{Fz}t \quad (2.8)$$

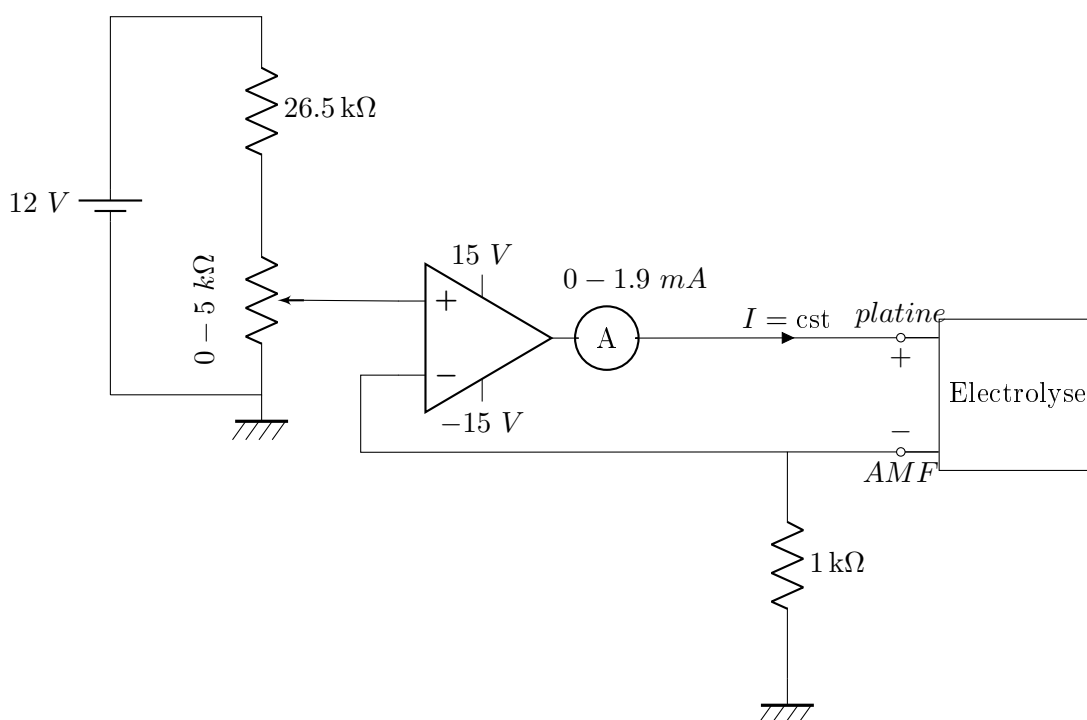


FIGURE 2.5 – Générateur de courant constant. La valeur du courant est fixée par le potentiomètre à gauche et peut être modifiée pour mettre en évidence l'effet du courant sur l'électrolyse.

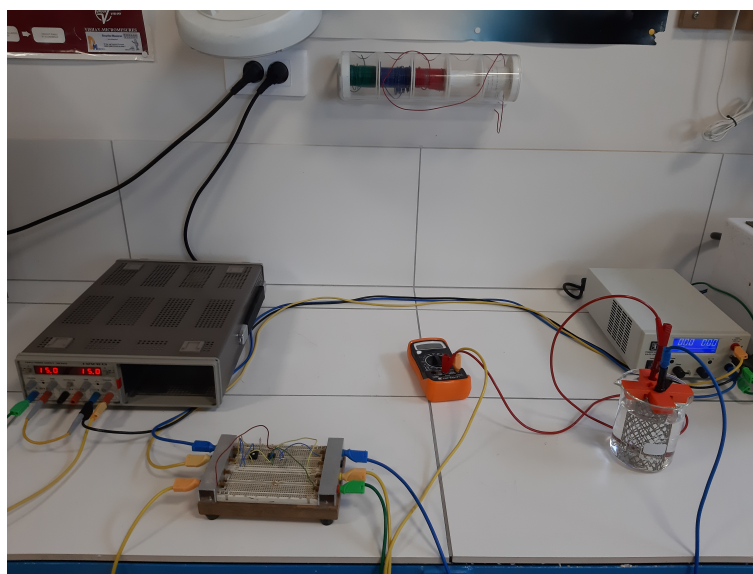


FIGURE 2.6 – Réalisation du générateur de courant décrit précédemment. Le générateur de gauche est destiné à l'alimentation symétrique (-15 V et $+15\text{ V}$) de l'amplificateur opérationnel. Le générateur de droite est le générateur d'entrée du montage de 12 V . Enfin la platine d'essai regroupe les composants électroniques ainsi que la connectique associée.

Enfin, la concentration en hydrogène dans l'échantillon, exprimée en mol/mm^3 est obtenue

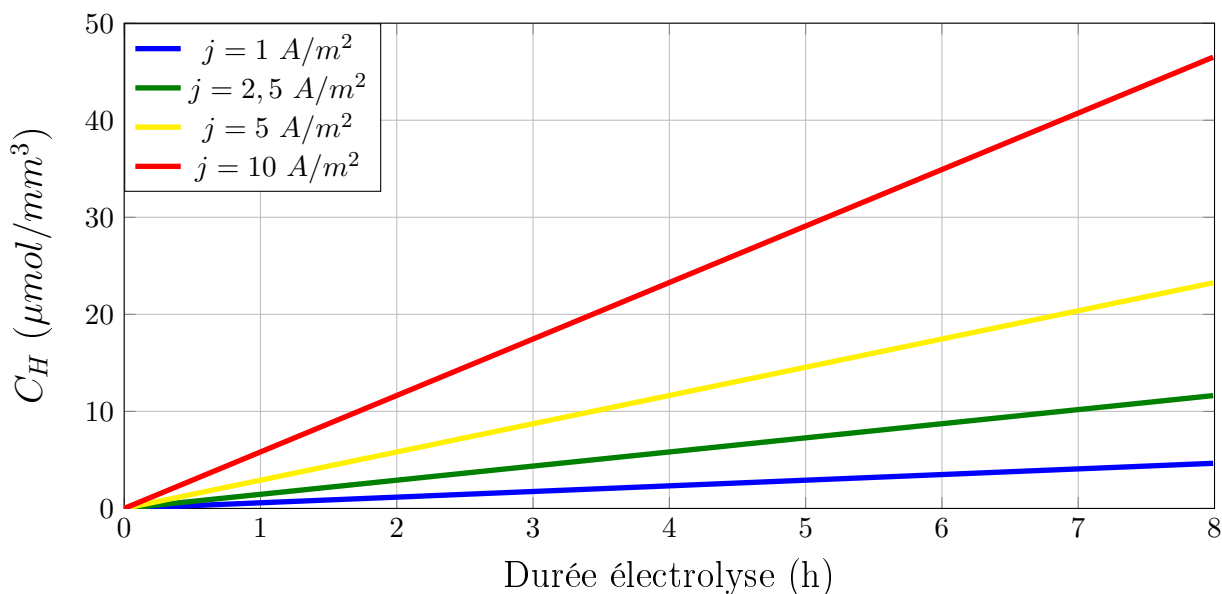


FIGURE 2.7 – Évolution de la concentration d'hydrogène à la surface du fil en fonction du temps et de la densité de courant appliquée.

en divisant cette quantité de matière par le volume V de l'échantillon :

$$C_H = \frac{n_H}{V} \quad (2.9)$$

La figure 2.7 permet de visualiser les concentrations pouvant être générées par notre montage.

2.2.3 Protocole expérimental en présence d'hydrogène

Dans un premier temps, nos expérimentations sur des fils chargés en hydrogène ont été menées à température ambiante. Par conséquent, la contrainte imposée est de 600 MPa . La densité de courant était initialement de 10 A/m^2 , comme pour les travaux précédents de [Lachiguer et al., 2016]. En raison de plusieurs ruptures dès le premier chargement mécanique, après un chargement en hydrogène pendant 6 h , elle a été progressivement diminuée à $2,5 \text{ A/m}^2$. De plus, cela permet de s'approcher au plus près des conditions réelles d'utilisation. En effet, l'introduction d'amalgames pour combler les dents après un soin ou bien la présence d'un appareil dentaire peut provoquer l'apparition de courant de faibles valeurs, aussi appelé électrolyse buccal (voir par exemple [Walker et al., 2003]). Ce courant est lié à la présence de métaux à la composition différente, et par conséquent à un potentiel d'oxydoréduction différent, mais également à la présence d'un électrolyte, ici la salive. La densité de courant associée est estimée à 2 A/m^2 d'après les travaux de [Yokoyama et al., 2001].

De manière similaire, la durée de chargement en hydrogène était de $[6; 24; 48; 72] \text{ h}$. Des ruptures ayant été constatées dès 24 h , cela nous a conduit à ramener le temps de charge à $[0; 2; 4; 6; 8] \text{ h}$.

Le protocole d'essai avec hydrogène est présenté sur la figure 2.8, il sera donc constitué

de :

- 5 cycles mécaniques entre 0 et 600 MPa pour obtenir le comportement stabilisé ;
- 1 cycle supplémentaire pour obtenir la réponse sans hydrogène de l'échantillon ;
- une alternance de chargement chimique de 2 h et de chargement mécanique jusqu'à 8 h d'électrolyse.

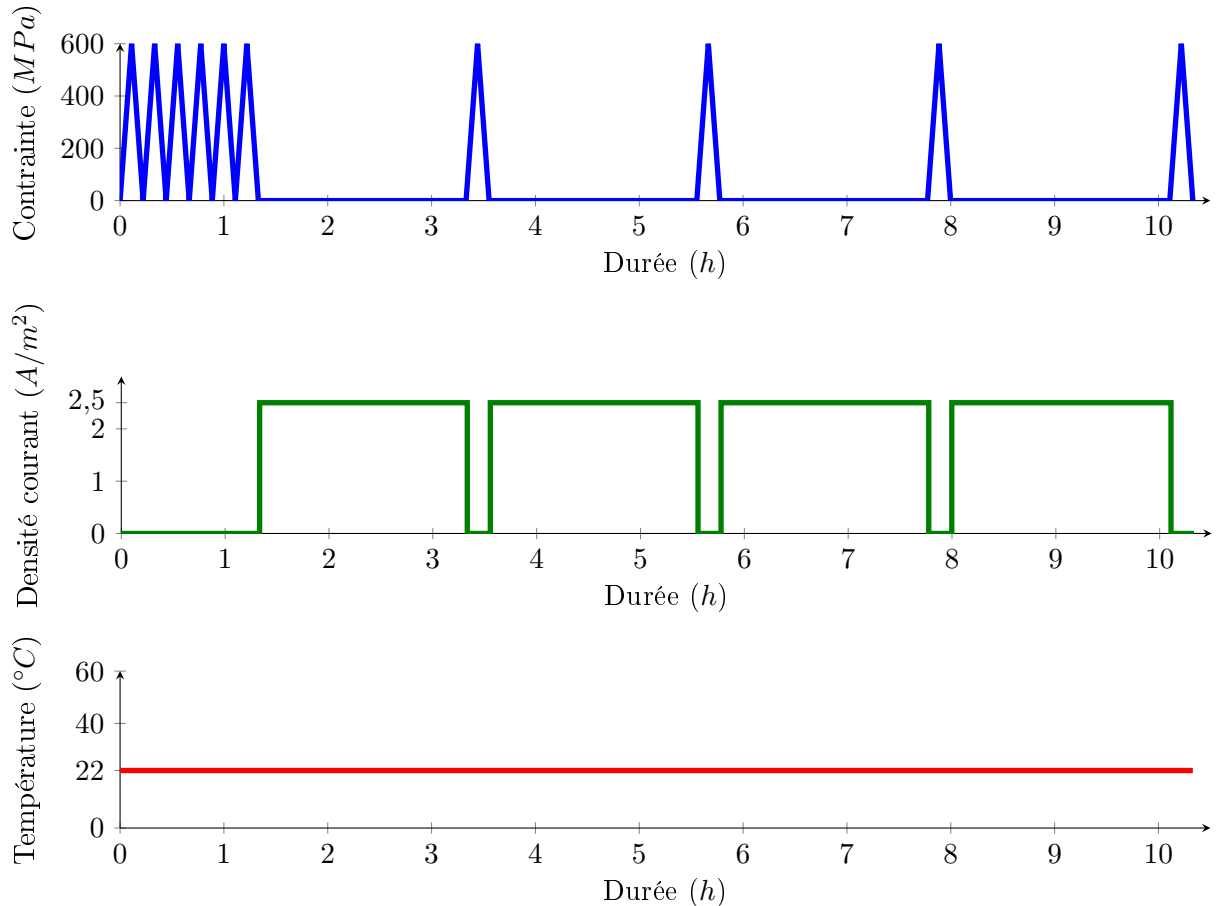


FIGURE 2.8 – *Protocole expérimental en présence d'hydrogène. Les trois graphiques représentent les trois chargements possibles dans ce cadre.*

En terme d'organisation pratique, ce protocole peut être découpé en deux parties. La première est constituée des cycles de stabilisation, la deuxième des chargements chimiques et mécaniques.

2.3 Résultats expérimentaux

2.3.1 Détermination du module d'Young et de la déformation de transformation

L'exploitation des courbes expérimentales est basée sur le tracé des 6 tangentes, tel que présenté sur la figure 2.9. La première tangente permettra de déterminer le module d'Young E

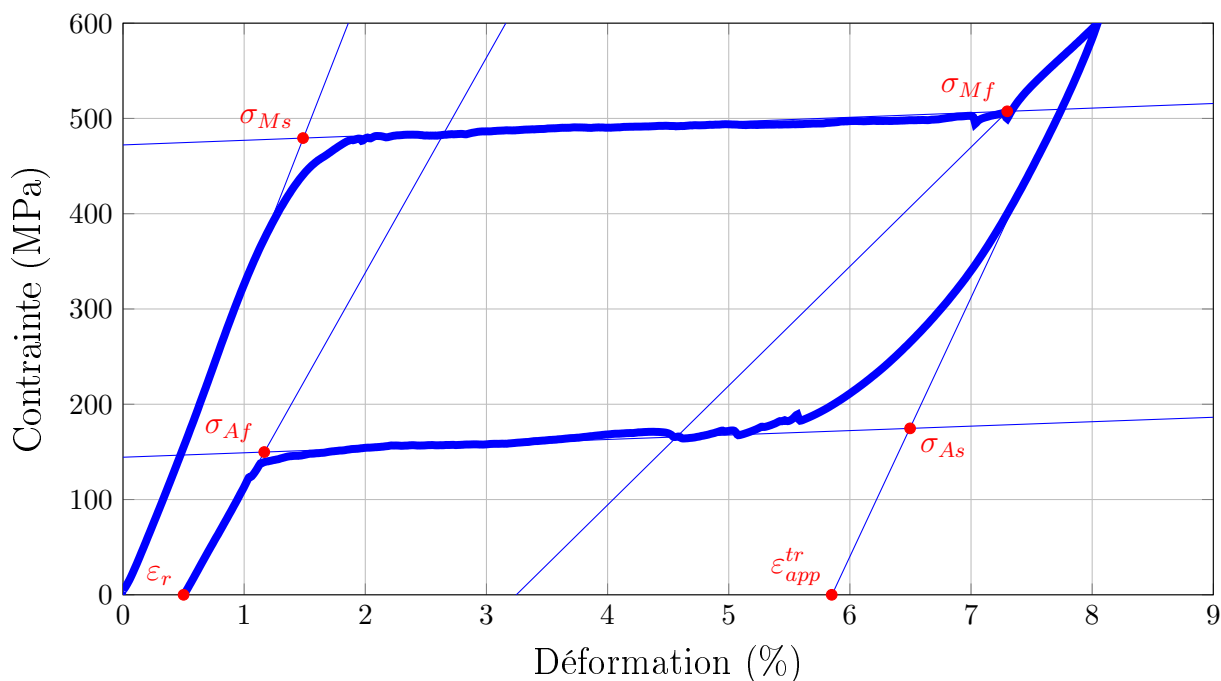


FIGURE 2.9 – Détermination des grandeurs associées au comportement de l'AMF par l'analyse des tangentes de la courbe contrainte-déformation à température constante.

de l'échantillon. Les intersections entre les tangentes successives correspondront aux contraintes critiques de transformation directe (σ_{Ms} et σ_{Mf}) et inverse (σ_{As} et σ_{Af}). Enfin les tangentes lors des phases de décharges donneront la déformation de transformation apparente ε_{app}^{tr} et la déformation résiduelle ε_r lorsqu'elle existe. La déformation de transformation maximale ε_{max}^{tr} est ensuite calculée par :

$$\varepsilon_{max}^{tr} = \varepsilon_{app}^{tr} - \varepsilon_r \quad (2.10)$$

A noter que les mesures des modules d'Young effectuées ici ne correspondent pas aux modules vrais. En effet, la déformation n'est pas mesurée de manière directe, elle est calculée à partir du déplacement de la traverse de la machine de traction. La rigidité de l'assemblage complet de la machine doit par conséquent être prise en compte¹. Le modèle théorique correspondant à cette situation est la disposition en série de deux ressorts de raideurs différentes (voir par exemple [Timco and Frederking, 1984]).

2.3.2 Résultats en l'absence de chargement d'hydrogène

Le point de départ de la caractérisation thermo-mécanique sans hydrogène est la détermination du pseudo diagramme de phase, présenté précédemment sur la figure 1.5. Pour cela, nous utilisons les contraintes critiques déterminées par plusieurs essais de traction, réalisés pour les températures choisies dans le protocole sans hydrogène. La première étape consiste à reporter les contraintes critiques sur la figure 2.10. Dans un second temps, les régressions linéaires nous

1. Accéder de manière directe à cette grandeur, par exemple par l'intermédiaire d'un extensomètre, dispensera de prendre en compte la rigidité de la machine de traction

permettent d'accéder aux pentes de transformation. Pour finir, l'intersection de ces courbes de tendance avec l'axe des abscisses donne une estimation des températures de transformation².

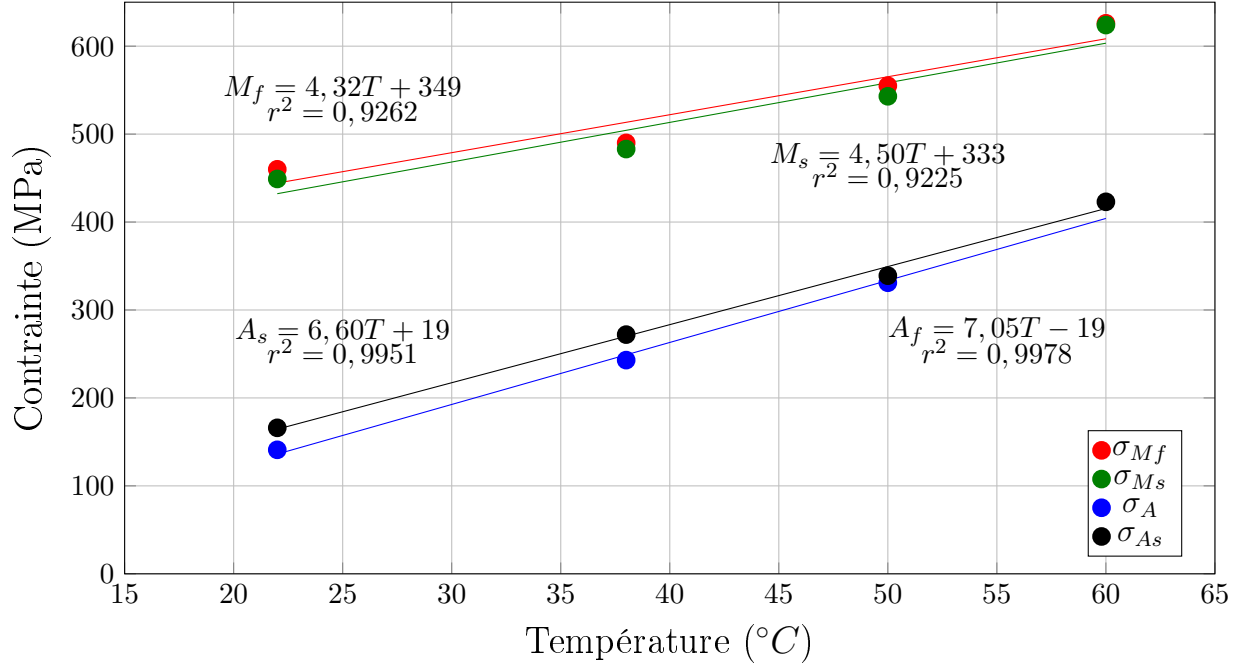


FIGURE 2.10 – Pseudo-diagramme de phase construit à partir de plusieurs essais superélastiques.

Les résultats obtenus sont synthétisés dans le tableau 2.1. L'ordre de grandeur des différents paramètres est cohérent avec les résultats précédents de [Chemisky, 2009] et [Duval, 2009]. Les valeurs particulièrement basses de M_s et M_f ont déjà été observées par [Spini et al., 2014], qui s'intéressaient également à des fils orthodontiques en AMF.

b_{M_f} (MPa/°C)	4,32
b_{M_s} (MPa/°C)	4,50
b_{A_s} (MPa/°C)	6,60
b_{A_f} (MPa/°C)	7,05
M_f (°C)	-81
M_s (°C)	-74
A_s (°C)	-2,9
A_f (°C)	2,7

TABLE 2.1 – Valeurs des paramètres matériaux déterminés à partir du diagramme contrainte-température.

Les propriétés mécaniques que sont le module d'Young apparent et la déformation de transformation maximale ont également été étudiées. Le tableau 2.2 permet de mettre en évidence l'influence significative de la température, y compris pour les températures proches de celles mesurées dans la cavité buccale.

2. Au vu de la portabilité et de l'encombrement réduit du montage de charge en hydrogène, une campagne de mesures à proximité d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage donnerait des mesures directes et plus précises des températures de transformation et de leurs évolutions au cours des charges chimiques.

Température (°C)	22	38	50	60
\bar{E} (MPa)	35 163	48 449	53 703	53 512
écart-type (MPa)	1692	5949	1753	2630
$\bar{\varepsilon}_{max}^{tr}$ (%)	6,0	5,8	6,7	6,1
écart-type (%)	0,4	0,2	0,2	0,7

TABLE 2.2 – Évolution du module d'Young apparent et de la déformation de transformation maximale en fonction de la température.

2.3.3 Résultats en présence de chargement d'hydrogène

La première observation expérimentale concerne la longueur immergée de l'échantillon. Si la longueur soumise à l'essai de traction n'est pas la même que la longueur immergée, le plateau de transformation directe montre un décrochement, comme cela est mis en évidence sur la figure 2.11. Cette observation confirme ce qui a été constaté par [Elkhal Letaief et al., 2017]. La rupture a lieu à l'interface des deux régions. L'hydrogène semble donc diffuser de manière négligeable dans la partie exposée à l'air, malgré l'électrolyse.

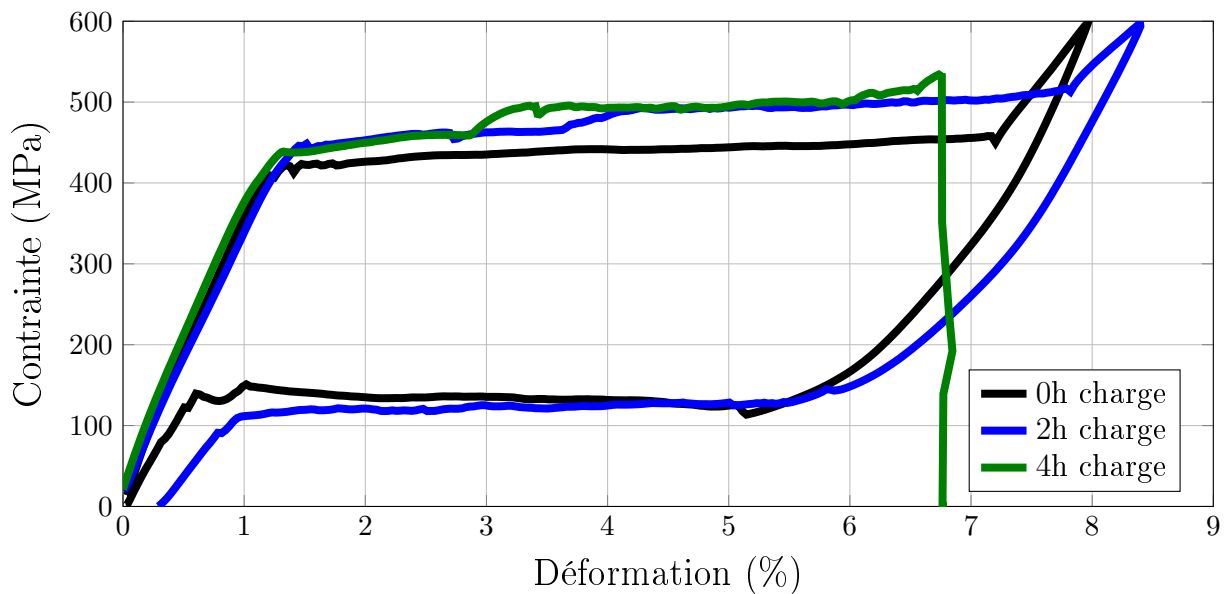


FIGURE 2.11 – Courbe contrainte-déformation à température ambiante dans le cas d'un fil partiellement immergé. La densité de courant est de 10 A/m².

Pour comparer à ce qui est constaté lorsque le fil est complètement immergé, un exemple de résultat complet pour un fil est présenté sur la figure 2.12.

La deuxième remarque est relative à l'apparition d'une déformation résiduelle, d'origine chimique. Sa présence a également été constatée par [Tomita et al., 2008] et [Elkhal Letaief et al., 2017]. A partir de l'équation (1.98) et des durées d'immersion (cf figure 2.7), il est possible d'estimer l'ordre de grandeur de la contribution de la dilatation du réseau cristallin sur cette déformation résiduelle. Pour rappel, la composante dans la direction de la déformation chimique s'écrit $E^{ch} = \frac{1}{3}V_m\Delta C$.

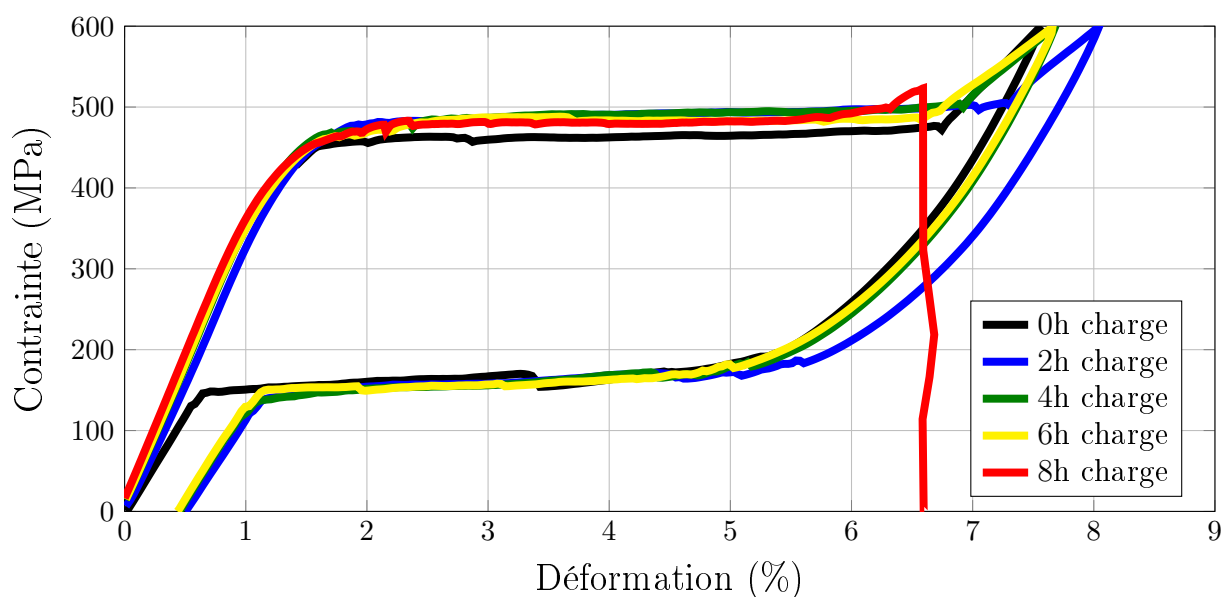


FIGURE 2.12 – Courbe contrainte-déformation à température ambiante dans le cas d'un fil complètement immergé. La densité de courant est de $2,5 \text{ A/m}^2$.

La figure 2.7 permet de quantifier la concentration d'hydrogène générée en 2 h d'électrolyse, c'est à dire $C_H = 1,45 \times 10^{-6} \text{ mol/mm}^3$. En considérant un volume molaire de l'hydrogène de $V_m = 1746 \text{ mm}^3/\text{mol}$ (cf [Peisl, 1978]), la déformation due à la dilatation est estimée à $E^{ch} = 0,25 \%$ pour 2h de chargement.

durée (h)	2	4	6	8
$\bar{\varepsilon}_r$ (%)	0,48	0,46	0,45	0,39
écart-type (%)	0,13	0,09	0,10	0,06

TABLE 2.3 – Déformation résiduelle chimique moyenne mesurée à la fin de l'essai de traction, ainsi que l'écart-type associé.

A partir des valeurs reportées dans le tableau 2.3, nous pouvons donc constater que le mécanisme de dilatation n'est donc pas le seul impliqué dans cette déformation résiduelle. Les autres phénomènes sont supposés provenir de l'interaction entre les variantes de martensite et l'hydrogène présent dans la structure cristalline.

Le troisième phénomène est celui de la rupture des échantillons lors des sollicitations mécaniques. En effet, malgré un protocole expérimental qui a notamment été choisi pour maximiser le nombre de sollicitations avant la rupture fragile, le tableau 2.4 montre l'évolution du nombre d'échantillons restant après chaque cycle de sollicitation chimique et mécanique.

durée (h)	0	2	4	6	8
n_{fil}	16	16	15	13	8

TABLE 2.4 – Nombre de fil restant après les chargements chimique et mécanique.

Ces ruptures, indépendamment de la durée de chargement, ont eu lieu de manière systématique après la transformation complète de l'échantillon en martensite. Cela est un point notable

en raison des conditions peu sévères auxquelles chaque échantillon de l'étude a été soumis.

Il est à présent temps de passer à l'analyse détaillée de l'évolution de chaque grandeur mesurée par la méthode des tangentes, en fonction de la durée de chargement en hydrogène. Concernant le module d'Young apparent, une diminution d'environ 10 % en fonction de la durée d'électrolyse suivie d'un palier est observée sur la figure 2.13. Au vue de notre état de l'art, ce phénomène ne semble pas avoir été observé précédemment.

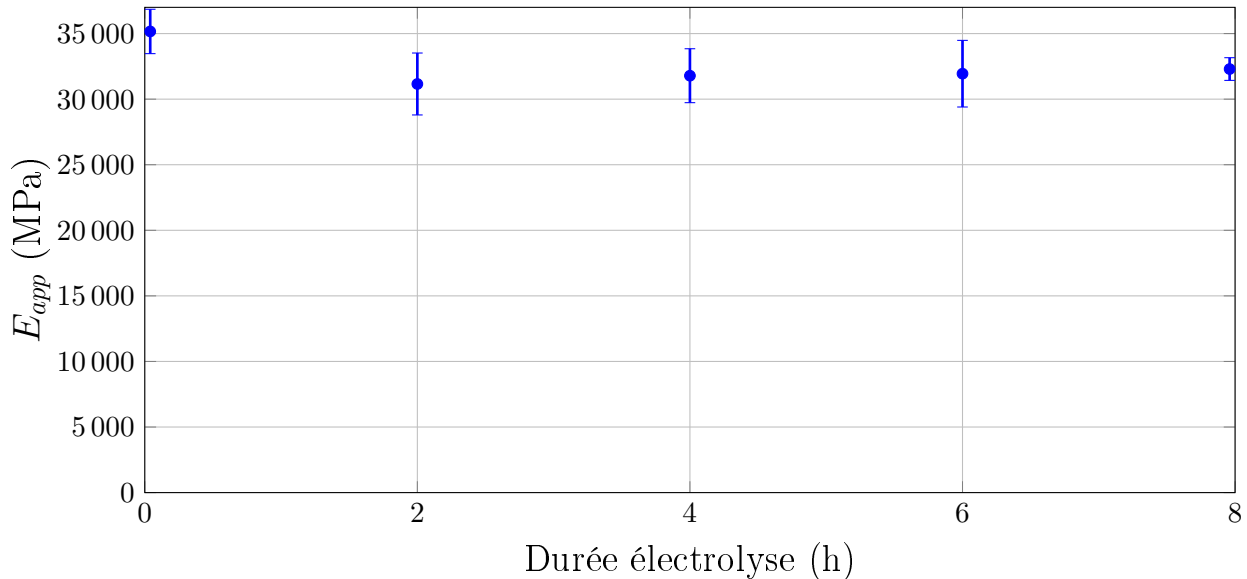


FIGURE 2.13 – Évolution du module d'Young apparent en fonction de la durée de l'électrolyse. Les chargements mécaniques et chimiques sont effectués à température ambiante.

Concernant les contraintes critiques directes, [Yokoyama et al., 2012], [Gamaoun et al., 2011] et [Elkhal Letaief et al., 2020] ont constaté une augmentation de ces deux grandeurs. Nos résultats confirment un accroissement de l'ordre de 4 %, mis en évidence sur la figure 2.14. Toutefois, cette augmentation ne peut pas être considérée comme monotone, puisqu'elle semble saturer dès le premier chargement chimique. Si les deux premières références semblent indiquer une contrainte maximale liée à la présence d'hydrogène, ce n'est pas le cas dans les travaux de [Elkhal Letaief et al., 2020].

Les contraintes critiques de transformation inverse ne montrent pas de dépendance statistiquement significative en fonction de la durée de chargement d'hydrogène sur la figure 2.15. En effet, l'évolution des valeurs moyennes est inférieure aux écart-types associés à chaque mesure. Cela conforte un résultat déjà obtenu par [Tomita et al., 2008] et [Yokoyama et al., 2012]. Dans ce dernier article, le protocole est légèrement différent. En effet, leur protocole d'essai mécanique ne comporte pas de phase de cyclage mécanique pour atteindre le cycle stabilisé avant la charge chimique en hydrogène.

Enfin la déformation de transformation maximale montre une diminution d'environ 0,5 % sur la figure 2.16. Ces résultats confirment ceux présentés par [Lachiguer et al., 2016]. Un phénomène de palier semble se mettre en place entre 6 et 8 h, mais cette observation doit être nuancée par le nombre d'échantillons n'ayant pas subi de rupture à la fin du protocole.

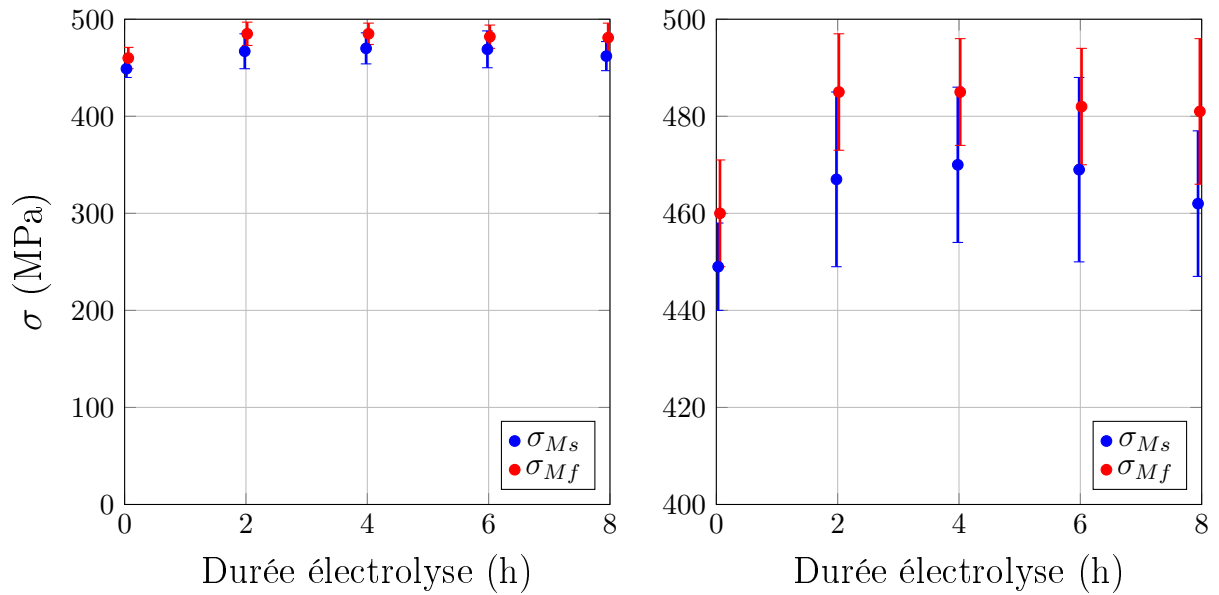


FIGURE 2.14 – Évolution des contraintes critiques de transformation directe en fonction de la durée de l'électrolyse. Les chargements mécaniques et chimiques sont effectués à température ambiante. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche afin de faciliter la lecture.

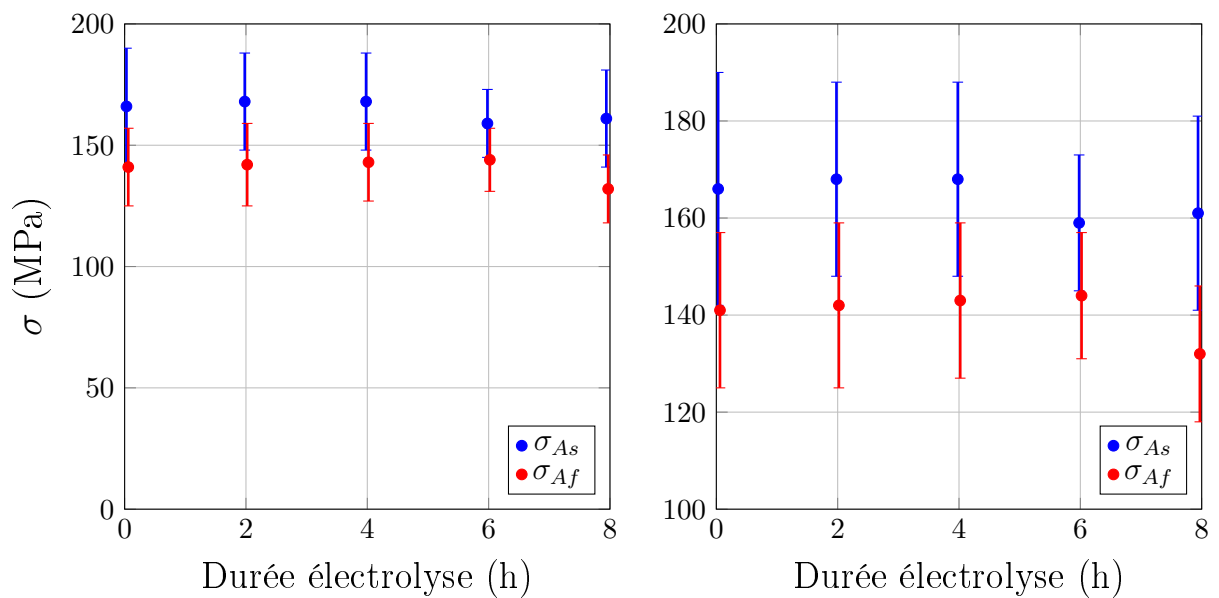


FIGURE 2.15 – Évolution des contraintes critiques de transformation inverse en fonction de la durée de l'électrolyse. Les chargements mécaniques et chimiques sont effectués à température ambiante. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche afin de faciliter la lecture.

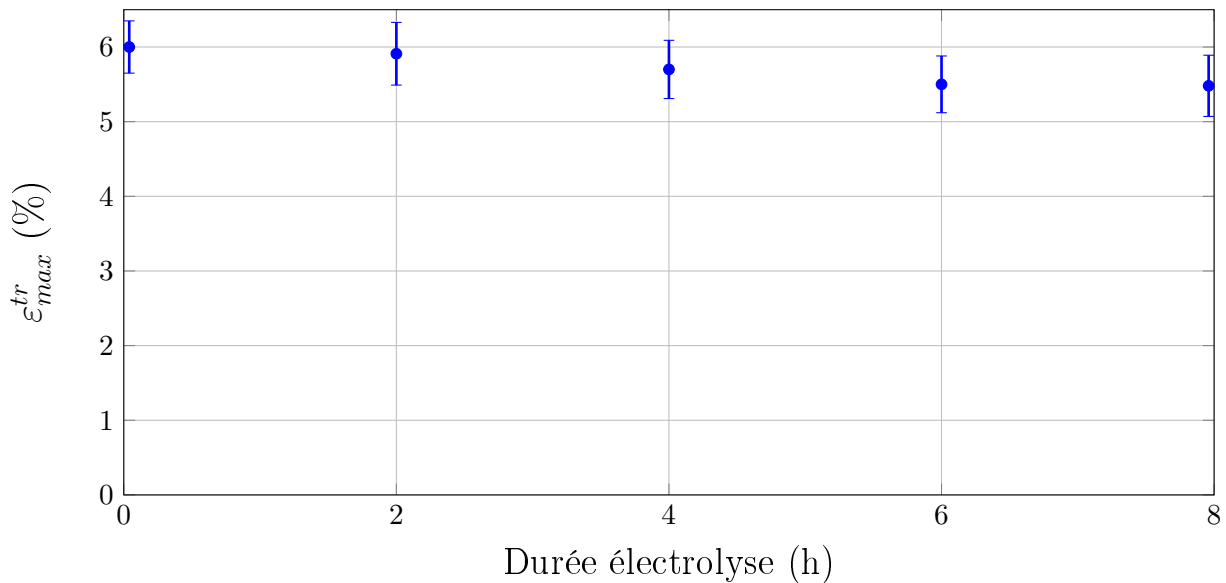


FIGURE 2.16 – Évolution de la déformation de transformation maximale en fonction de la durée de l'électrolyse. Les chargements mécaniques et chimiques sont effectués à température ambiante.

Conclusion

Ce chapitre a permis d'étudier de manière expérimentale l'effet de la présence d'hydrogène au sein d'un fil orthodontique en NiTi. Une présentation détaillée des moyens expérimentaux met en évidence l'intérêt de la méthode d'électrolyse pour contrôler précisément la quantité d'hydrogène générée. Plusieurs protocoles expérimentaux ont été mis en place, ce qui permet une caractérisation rigoureuse du comportement superélastique.

Les principaux aspects de ces résultats sont l'évolution des grandeurs clés du comportement thermo-mécanique, en fonction de la durée de chargement en hydrogène, la présence d'une déformation chimique irréversible et les ruptures fragiles. Une évolution asymptotique est constatée pour le module d'Young apparent, les contraintes critiques directes et la déformation maximale de transformation. Néanmoins, les contraintes critiques de transformation inverse, qui représentent la zone d'utilisation des fils orthodontiques, ne montrent aucune évolution statistiquement significative. De même, aucune corrélation permettant de prévoir la rupture n'a été mise en évidence. Toutefois, l'interaction entre l'AMF et l'hydrogène est plus prononcée avec la phase martensitique. En effet, nous pouvons citer le mécanisme de rupture qui intervient dans le cas d'échantillons entièrement transformés.

Il serait également pertinent de poursuivre les travaux de nano-indentation initiés par [Lachiguer et al., 2016], en tirant partie des équipements du campus de Metz du LEM3. Ces mesures locales indirectes de la concentration pourront être complétées par des mesures directes par spectrométrie de masse des ions secondaires. Une mesure chimique globale, correspondant à la concentration totale contenue dans l'échantillon est accessible par la spectrométrie de masse.

Enfin, nos résultats cohérents avec la littérature ont permis de valider la pertinence de notre démarche. Par conséquent, un nouveau protocole contenant l'ensemble des sollicitations possibles (mécanique, thermique et chimique) peut être proposé et déterminera un éventuel

couplage chimique et thermique qui n'a pas été étudié dans ces travaux. Il pourrait également être intéressant de compléter ces résultats expérimentaux par des essais de désorption thermique tel qu'utilisés par [Yokoyama et al., 2007b].

L'étape suivante de ces travaux consiste à présent à améliorer les modèles théoriques existants pour pouvoir prendre en compte les phénomènes qui viennent d'être constatés expérimentalement.

Modélisations macroscopiques du comportement thermo-mécanique des AMF intégrant les effets de l'hydrogène

Résumé

Dans ce chapitre, deux lois de comportement macroscopiques dédiées aux alliages à mémoire de forme Nickel-Titane sont présentées. Le comportement thermo-mécanique est complété par la contribution chimique due à l'hydrogène. La forme de cette contribution dépend du modèle considéré.

Sommaire

3.1	Équations d'équilibres chimio-thermo-mécanique	66
3.2	Prise en compte de la dépendance des paramètres de transformation à la concentration d'hydrogène	67
3.2.1	Cadre thermodynamique	67
3.2.2	Mécanismes de déformations et variables internes	69
3.2.3	Expression de l'enthalpie libre de Gibbs	70
3.2.4	Forces thermodynamiques associées aux variables internes	72
3.2.5	Dissipation et forces critiques	75
3.2.6	Limites de ce premier modèle	76
3.3	Couplage complet et prise en compte de l'hydrogène piégé	78
3.3.1	Nouveau cadre thermodynamique	78
3.3.2	Déformation totale et mécanismes de diffusion	80
3.3.3	Expression modifiée de l'enthalpie libre de Gibbs	81
3.3.4	Forces thermodynamique liées à l'absorption et la désorption	84
3.3.5	Dissipation intrinsèque et forces critiques	87
3.3.6	Dépendance du coefficient de diffusion à la température	88
3.4	Synthèse des lois de comportements	90

Introduction

Le choix de formulations macroscopiques s'explique par le fait que les approches micro-mécaniques sont appropriées pour identifier et décrire finement les mécanismes responsables des phénomènes physiques observés. Toutefois, ces modèles ne sont pas pertinents pour le calcul de structures compte tenu du nombre trop important de variables internes et donc d'un temps de calcul prohibitif. Ce sont alors les approches macroscopiques thermodynamiques, empiriques ou phénoménologiques, qui permettent de considérer les effets macroscopiques des phénomènes physiques mis en jeu tout en limitant le temps de calcul.

3.1 Équations d'équilibres chimio-thermo-mécanique

Le point de départ de la modélisation est la définition des champs que nous souhaitons prendre en compte. Dans ces travaux, il s'agit des déplacements \mathbf{U} , de la température T ainsi que la concentration totale d'hydrogène C . Pour chacun de ces champs, nous devons écrire l'équation d'équilibre associée. Nous nous plaçons dans un domaine quelconque tridimensionnel noté Ω .

L'équation d'équilibre mécanique est donnée par :

$$\mathbf{div} \boldsymbol{\Sigma} + \mathbf{f}_v = \mathbf{0} \quad \text{dans } \Omega \quad (3.1)$$

où $\boldsymbol{\Sigma}$ est le tenseur des contraintes de Cauchy et \mathbf{f}_v sont les forces volumiques auxquelles est soumis Ω .

L'équation de conservation de la chaleur sans terme source est :

$$\mathbf{div} \mathbf{Q} + \rho C_p \dot{T} = 0 \quad \text{dans } \Omega \quad (3.2)$$

où \mathbf{Q} est le flux de chaleur, ρ la masse volumique de l'AMF NiTi, C_p la capacité calorifique (aussi appelé capacité thermique) à pression constante. La dérivée temporelle est représentée par la notation de Newton ($\dot{\quad}$).

Pour la diffusion d'hydrogène, l'équilibre chimique sans terme source prend la forme suivante :

$$\mathbf{div} \mathbf{J} + \dot{C} = 0 \quad \text{dans } \Omega \quad (3.3)$$

où \mathbf{J} est le flux de matière (ici d'hydrogène).

Afin de finir de bien poser ce problème multi-physique, il est nécessaire de préciser les expressions de $\boldsymbol{\Sigma}$, \mathbf{Q} et \mathbf{J} .

La contrainte est définie à partir du tenseur des déformations linéarisées \mathbf{E} et en particulier du tenseur des déformations élastiques \mathbf{E}^{el} :

$$\boldsymbol{\Sigma} = \mathbb{C} : \mathbf{E}^{el} \quad (3.4)$$

où \mathbb{C} est le tenseur d'élasticité du 4^e ordre.

Pour le flux de chaleur, c'est la loi de Fourier qui est utilisée, en considérant les propriétés thermiques homogènes et isotropes :

$$\mathbf{Q} = -k \mathbf{grad} T \quad (3.5)$$

avec k la conductivité thermique. Dans le cas d'une conductivité anisotrope, cette relation se généralise en utilisant le tenseur \mathbf{k} .

Enfin, comme évoqué précédemment dans le chapitre 1, le flux de matière est lié au gradient du potentiel chimique μ par les relations de Onsager [Onsager, 1931a,b]. Le coefficient est précisé par la loi de Nernst-Einstein (voir [Barrera et al., 2016] et [Mehrer, 2007]) :

$$\mathbf{J} = -\frac{DC}{RT} \mathbf{grad} \mu \quad (3.6)$$

De manière analogue à la conductivité thermique, le coefficient de diffusion est considéré homogène et isotrope. A nouveau si une anisotropie est présente, ce coefficient est remplacé par son équivalent tensoriel.

Ce sont les lois de comportements chimio-thermo-mécanique, qui sont introduites dans les parties qui suivent, qui vont nous permettre de déterminer \mathbf{E}^{el} et μ . Le couplage entre les différents phénomènes va notamment se traduire par les dépendances existantes entre ces grandeurs.

3.2 Prise en compte de la dépendance des paramètres de transformation à la concentration d'hydrogène

La loi de comportement pour AMF décrite dans cette partie a été originellement développée par Peultier et al. (voir [Peultier et al., 2006, 2008]) et enrichie par Chemisky, Duval et al. dans [Chemisky et al., 2011]. La formulation d'un premier modèle prenant en compte les effets de l'hydrogène a été initiée dans [Lachiguer et al., 2016] et [Lachiguer, 2017]. C'est donc ces travaux qui constituent le point de départ de notre contribution.

Les prochaines sections vont rappeler les principales équations du modèle de Chemisky et Duval. L'accent sera mis sur les modifications nécessaires pour prendre en compte les effets de l'hydrogène. Cette démarche sera réalisée à l'échelle d'un point matériel en utilisant l'hypothèse des petites perturbations. Les vecteurs et tenseurs utilisés sont identifiés par la typographie en gras.

3.2.1 Cadre thermodynamique

Pour assurer la cohérence de la démarche et du comportement, un cadre thermodynamique adapté à notre matériau est utilisé. Le premier principe de la thermodynamique lie la dérivée temporelle et les contributions des effets mécanique, thermique et chimique. D'après les travaux de [Lemaitre et al., 2009], l'expression locale du premier principe est donnée par :

$$\dot{U} = r + \boldsymbol{\Sigma} : \dot{\mathbf{E}} - \mathit{div} \mathbf{Q} - \mathit{div} (\mu \mathbf{J}) \quad (3.7)$$

où U est l'énergie interne volumique, r le terme de source volumique (dans le cas d'une production de chaleur interne). Enfin le produit doublement contracté entre deux tenseurs du second ordre s'écrit $\mathbf{X} : \mathbf{Y} = X_{ij}Y_{ij}$ en utilisant la convention de sommation d'Einstein. A noter que le vecteur du flux d'énergie est formé à partir de deux contributions, thermique $div \mathbf{Q}$ et chimique $div(\mu \mathbf{J})$.

Les variables de contrôle seront la contrainte, la température et la concentration d'hydrogène. L'enthalpie libre de Gibbs, qui est le potentiel thermodynamique correspondant à ces variables, est défini de manière classique par :

$$G = U - TS - \boldsymbol{\Sigma} : \mathbf{E} \quad (3.8)$$

où S est l'entropie du système.

Le calcul de la dérivée de G par rapport au temps donne :

$$\dot{G} = \dot{U} - \dot{T}S - T\dot{S} - \dot{\boldsymbol{\Sigma}} : \mathbf{E} - \boldsymbol{\Sigma} : \dot{\mathbf{E}} \quad (3.9)$$

Le terme d'énergie interne de l'équation (3.9) est précisé à l'aide de l'équation (3.7) et amène à l'expression suivante de la conservation de l'énergie :

$$\dot{G} = r - \dot{T}S - T\dot{S} - \dot{\boldsymbol{\Sigma}} : \mathbf{E} - div \mathbf{Q} - div(\mu \mathbf{J}) \quad (3.10)$$

La prochaine étape consiste à obtenir l'inégalité de Clausius-Duhem. Le point de départ est l'expression locale du second principe de la thermodynamique :

$$\dot{S} + div \frac{\mathbf{Q}}{T} - \frac{r}{T} \geq 0 \quad (3.11)$$

Le terme de source r est remplacé par son expression obtenue par l'intermédiaire de l'équation (3.10) :

$$div \left(\frac{\mathbf{Q}}{T} \right) - \frac{1}{T} \left(\dot{G} + \dot{T}S + \dot{\boldsymbol{\Sigma}} : \mathbf{E} + div \mathbf{Q} + div(\mu \mathbf{J}) \right) \geq 0$$

Grâce à l'analyse vectorielle qui permet d'écrire :

$$T div \left(\frac{\mathbf{Q}}{T} \right) = div \mathbf{Q} - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T}$$

l'inégalité de Clausius-Duhem s'écrit finalement :

$$-\dot{G} - \dot{T}S - \dot{\boldsymbol{\Sigma}} : \mathbf{E} - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} - div(\mu \mathbf{J}) \geq 0 \quad (3.12)$$

La prochaine étape consiste à préciser l'enthalpie libre de Gibbs en fonction des mécanismes décrits par le modèle. Ici il s'agit de l'élasticité, de la transformation de phase, de la réorientation de la martensite et de la diffusion d'hydrogène.

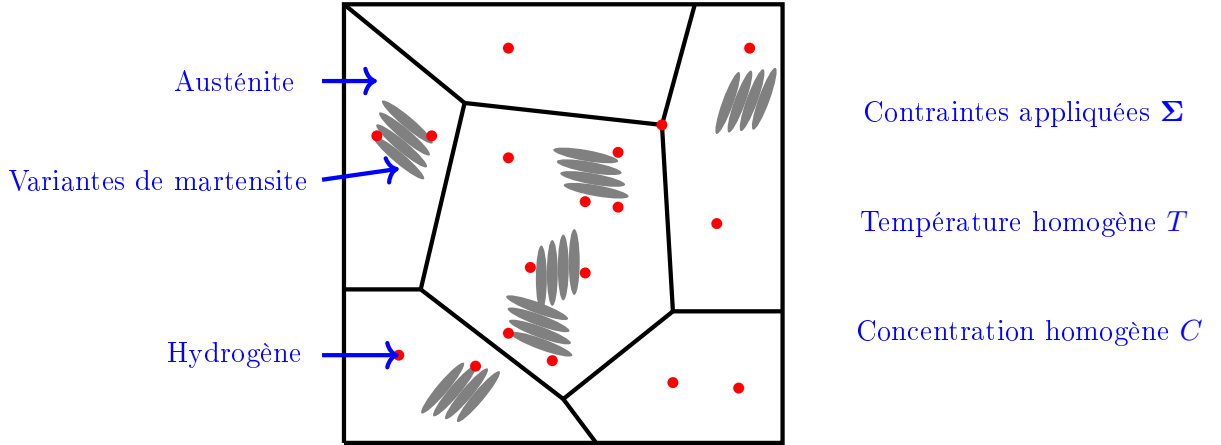


FIGURE 3.1 – Volume Élémentaire Représentatif (VER) d'un AMF NiTi présentant différentes variantes de martensite et de l'hydrogène.

3.2.2 Mécanismes de déformations et variables internes

Nous considérons un Volume Élémentaire Représentatif (VER) d'un AMF NiTi polycristallin (voir figure 3.1). Ce VER est défini à l'échelle mésoscopique, c'est à dire une échelle intermédiaire entre macroscopique et microscopique. Dans le cas de l'alliage NiTi, l'ordre de grandeur est la centaine de grains. Cette taille du VER permet de considérer la température et la concentration comme étant homogènes dans ce VER. En effet, ce volume reste très petit par rapport au volume du domaine complet Ω .

Initialement, il est entièrement composé d'austénite, dans laquelle des variantes de martensite peuvent se développer à cause de chargements thermo-mécaniques. De plus, le VER contient également des atomes d'hydrogène qui migrent en s'accumulant à proximité des joints de grains et des joints de phases. Dans cette description, les déformations et contraintes microscopiques (ϵ et σ) ainsi que les variables macroscopiques associées (\mathbf{E} et Σ) sont introduites.

Le modèle de Chemisky-Duval est construit sur deux hypothèses majeures. La première concerne la déformation macroscopique totale du VER qui est supposée se décomposer de manière additive en plusieurs contributions :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{el} + \mathbf{E}^{th} + \mathbf{E}^{in}$$

avec \mathbf{E}^{th} et \mathbf{E}^{in} qui représentent respectivement les déformations thermique et inélastique. La deuxième hypothèse est celle de constantes thermoélastiques identiques pour les deux phases.

La contribution élastique de la déformation totale est directement reliée à la contrainte :

$$\mathbf{E}^{el} = \mathbb{S} : \Sigma$$

où \mathbb{S} est le tenseur des souplesses du 4^e ordre et Σ est la contrainte moyenne de Cauchy définie sur l'ensemble du VER considéré.

La déformation thermique est définie sous l'hypothèse d'une dilatation volumique isotrope :

$$\mathbf{E}^{th} = \alpha^{th} \Delta T = \alpha^{th} \Delta T \delta$$

où α^{th} est le coefficient de dilatation thermique, ΔT est l'écart de température entre la température actuelle du VER et la température de référence T^{ref} . Ce modèle fait l'hypothèse d'un coefficient de dilatation thermique identique pour les deux phases.

Dans ce modèle, la déformation inélastique \mathbf{E}^{in} se réduit à la déformation liée à la transformation martensitique et à la réorientation des variantes \mathbf{E}^{tr} . Cette déformation macroscopique \mathbf{E}^{tr} représente la moyenne de la déformation locale de transformation $\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r)$, calculée dans le VER. La relation entre les déformations locales et macroscopiques s'écrit :

$$\mathbf{E}^{tr} = \frac{1}{V} \int_V \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV \quad (3.13)$$

avec V le volume du VER. Cette contribution est reliée au volume de martensite V_M produit durant la transformation de phase. L'équation (3.13) peut être reformulée :

$$\mathbf{E}^{tr} = \frac{V_M}{V} \frac{1}{V_M} \int_{V_M} \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV = f \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}$$

où f représente la fraction volumique de martensite et la variable tensorielle $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}$ est l'orientation moyenne de l'ensemble des variantes de martensite.

Pour résumer, deux variables internes ont été introduites :

- la fraction volumique de martensite f ;
- la déformation de transformation moyenne macroscopique $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}$.

3.2.3 Expression de l'enthalpie libre de Gibbs

L'enthalpie libre de Gibbs permet de prendre en compte toutes les contributions dans un seul cadre multi-physique, en utilisant notamment les termes définis dans [Peultier et al., 2006] et [Chemisky et al., 2011] :

- G^{init} correspond à un AMF entièrement composé d'austénite à une température initiale T^{init} ;
- G^A la contribution de la phase austénitique ;
- G^M la contribution de la phase martensitique ;
- G^{ext} la contribution du chargement mécanique ;
- G^{int} la contribution des incompatibilités de déformation au sein du VER, due aux variantes et aux grains.

Pour un état initial G^{init} uniquement composé d'austénite, l'enthalpie libre est :

$$G^{init} = U^A - T^{init} S^A - \boldsymbol{\Sigma}^{init} : \mathbf{E}^{init} - C_p^A \left[(T^{init} - T^{ref}) - T^{init} \log \left(\frac{T^{init}}{T^{ref}} \right) \right] \quad (3.14)$$

avec U^A l'énergie volumique interne de l'austénite, S^A l'entropie volumique de l'austénite, C_p^A la capacité calorifique de l'austénite et T^{ref} la température de référence.

A l'état initial, nous considérons qu'il n'y a pas de chargement mécanique ou thermique. Cela se traduit par :

- $T^{init} = T^{ref}$
- $\Sigma^{init} : \mathbf{E}^{init} = 0$

L'enthalpie libre initiale se simplifie alors en :

$$G^{init} = U^A - T^{init} S^A \quad (3.15)$$

Durant un chargement thermo-mécanique, la phase austénitique va se transformer en plusieurs variantes de martensite. La contribution de l'austénite est donc pondérée par la quantité d'austénite encore présente, c'est à dire $1 - f$:

$$G^A = (1 - f) \left(U^A - T S^A - C_p^A \left[(T - T^{ref}) - T \log \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \right) \quad (3.16)$$

De manière similaire, la contribution de la phase de martensite s'écrit :

$$G^M = f \left(U^M - T S^M - C_p^M \left[(T - T^{ref}) - T \log \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \right) \quad (3.17)$$

où U^M , S^M et C_p^M sont les mêmes variables que celles définies précédemment, mais relatives à la phase martensitique.

Le chargement mécanique contribue également à l'enthalpie libre totale :

$$G^{ext} = -\Sigma : \mathbf{E} = -\Sigma : (\mathbf{E}^{el} + \mathbf{E}^{th} + \mathbf{E}^{tr}) \quad (3.18)$$

L'enthalpie libre liée aux incompatibilités de déformations dues aux variantes et aux grains est représentée par le terme G^{int} . Elle prend en compte de manière moyenne les interactions aux différentes échelles, sous l'hypothèse que les propriétés thermoélastiques sont identiques pour les deux phases. Son expression, proposée par [Chemisky et al., 2011] est :

$$G^{int} = \frac{1}{2} \Sigma : \mathbb{S} : \Sigma + \frac{1}{2} H_\epsilon f \bar{\epsilon}^{tr} : \bar{\epsilon}^{tr} + \frac{1}{2} H_f f^2 \quad (3.19)$$

où H_ϵ et H_f sont deux paramètres scalaires de pseudo-écrouissage.

Enfin la contribution de l'hydrogène prend la forme donnée dans [Cottrell, 1975] :

$$G^{ch} = \mu_0 C + RTC \ln(C) \quad (3.20)$$

où μ_0 est le potentiel chimique de référence de la solution solide d'hydrogène. Dans ce modèle, la concentration d'hydrogène utilisée est une concentration adimensionnelle.

Toutes ces contributions sont rassemblées et forment l'expression complète de l'enthalpie libre de Gibbs :

$$G^{biphase} = G^A + G^M + G^{ext} + G^{int} + G^{ch}$$

qui s'écrit de manière détaillée :

$$\begin{aligned}
 G^{biphase} = & \frac{1}{2} \boldsymbol{\Sigma} : \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} - \boldsymbol{\Sigma} : \left(\mathbf{E}^{el} + \mathbf{E}^{th} + \mathbf{E}^{tr} \right) \\
 & + (1 - f) (U^A - T^{init} S^A) + f (U^M - T^{init} S^M) \\
 & - C_p \left[(T - T^{ref}) - T \log \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \\
 & + \frac{1}{2} H_\epsilon f \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{tr} + \frac{1}{2} H_f f^2 \\
 & + U_0 C + RTC \ln(C)
 \end{aligned} \tag{3.21}$$

en ayant de nouveau utilisé l'hypothèse de constantes thermoélastiques identiques dans les deux phases, ce qui conduit à prendre une capacité thermique C_p unique.

Pour le VER d'AMF NiTi, les développements se basant sur le potentiel thermodynamique ne se feront pas sur un potentiel absolu mais sur un potentiel relatif. Il est défini comme étant la différence entre l'état actuel de l'AMF et l'état initial :

$$\Delta G = G^{biphase} - G^{init}$$

Plusieurs grandeurs découlent de cette opération, particulièrement les variations volumiques d'énergie interne ($\Delta U = U^M - U^A$) et d'entropie ($\Delta S = S^M - S^A$). L'expression complète de l'enthalpie libre de Gibbs est finalement :

$$\begin{aligned}
 \Delta G (\boldsymbol{\Sigma}, T, C, f, \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{tr}) = & - \frac{1}{2} \boldsymbol{\Sigma} : \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} - \alpha^{th} \Delta T \boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\delta} - f \boldsymbol{\Sigma} : \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{tr} \\
 & - \Delta T S^A + B (T - T_0) f - C_p \left[(T - T^{ref}) - T \log \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \\
 & + \frac{1}{2} H_\epsilon f \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{tr} + \frac{1}{2} H_f f^2 \\
 & + \mu_0 C + RTC \ln(C)
 \end{aligned} \tag{3.22}$$

où $T_0 = -\frac{\Delta U}{\Delta S}$ est la température d'équilibre de la transformation de phase et $B = -\Delta S$ est la variation linéaire d'entropie autour de cette température d'équilibre. Ces deux grandeurs sont considérées comme des paramètres matériaux déterminés expérimentalement. Le produit $\boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\delta}$ fait apparaître la trace du tenseur des contraintes, qui sera notée $\text{tr}(\boldsymbol{\Sigma})$ dans la suite.

L'équation (3.22) dépend donc des variables de contrôles $(\boldsymbol{\Sigma}, T, C)$, des variables internes $(f, \bar{\boldsymbol{\epsilon}}^{tr})$ et des paramètres matériaux intrinsèques $(\mathbb{S}, \alpha^{th}, B, T_0, C_p, H_\epsilon, H_f)$.

Cette enthalpie libre de Gibbs va être utilisée dans l'inégalité de Clausius-Duhem pour permettre la détermination des forces thermodynamiques.

3.2.4 Forces thermodynamiques associées aux variables internes

L'expression complète du potentiel thermodynamique ΔG permet d'accéder à la dérivée totale $\Delta \dot{G}$, qui est présente dans l'inégalité du Clausius-Duhem (3.12). Compte tenu des différentes

dépendances du potentiel, la dérivée temporelle est donnée par :

$$\Delta \dot{G}(\boldsymbol{\Sigma}, T, C, f, \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}) = \frac{\partial \Delta G}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} + \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial \Delta G}{\partial C} \dot{C} + \frac{\partial \Delta G}{\partial f} \dot{f} + \frac{\partial \Delta G}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} \quad (3.23)$$

L'étape suivante consiste à combiner l'équation (3.23), l'inégalité de Clausius-Duhem (3.12) et la formule $div(\mu \mathbf{J}) = \mu div \mathbf{J} + \mathbf{J} \cdot \mathbf{grad} \mu$, ce qui donne :

$$\begin{aligned} & - \frac{\partial \Delta G}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} - \dot{\boldsymbol{\Sigma}} : \mathbf{E} - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \dot{T} - S \dot{T} - \frac{\partial \Delta G}{\partial f} \dot{f} - \frac{\partial \Delta G}{\partial C} \dot{C} - \frac{\partial \Delta G}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} \\ & - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} - \mathbf{J} \cdot \mathbf{grad} \mu - \mu div \mathbf{J} \geq 0 \end{aligned}$$

Du point de vue macroscopique, la concentration d'hydrogène C est reliée au flux d'hydrogène \mathbf{J} par l'équation (3.3). En tenant compte de cette équation d'équilibre chimique, l'inégalité précédente devient :

$$\begin{aligned} & - \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \Delta G}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \right) : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} - \left(S + \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \dot{T} - \frac{\partial \Delta G}{\partial f} \dot{f} - \left(-\mu + \frac{\partial \Delta G}{\partial C} \right) \dot{C} \\ & - \frac{\partial \Delta G}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} - \mathbf{J} \cdot \mathbf{grad} \mu \geq 0 \end{aligned}$$

Connaissant l'expression complète du potentiel $\Delta G(\boldsymbol{\Sigma}, T, C, f, \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr})$, les dérivées partielles sont calculées et introduites dans l'équation ci-dessus, ce qui mène à :

$$\begin{aligned} & \left[-\mathbf{E} + \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \alpha^{th} \Delta T \boldsymbol{\delta} + f \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} \right] : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} \\ & + \left[-S + S^A - Bf + \alpha^{th} \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}) - C_p \log\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) + RC \ln(C) \right] \dot{T} \\ & + [-\mu + \mu_0 + RT \ln(C) + RT] \dot{C} \\ & + \left[\boldsymbol{\Sigma} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - B(T - T_0) - \frac{1}{2} H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - H_f f \right] \dot{f} \\ & + \left[f \boldsymbol{\Sigma}^{dev} - f H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} \right] : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} \\ & - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} - \mathbf{J} \cdot \mathbf{grad} \mu \geq 0 \end{aligned} \quad (3.24)$$

où $\boldsymbol{\Sigma}^{dev}$ est la partie déviatorique du tenseur des contraintes de Cauchy (liée au caractère isochore de la déformation de transformation décrit dans [Runciman et al., 2008] et [Pelton et al., 2003]).

Grâce à cette dernière inégalité, les forces thermodynamiques peuvent être identifiées :

- La force mécanique :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\Sigma &= - \left(\mathbf{E} + \frac{\partial \Delta G}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \right) \\ \mathbf{F}^\Sigma &= -\mathbf{E} + \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \alpha^{th} \Delta T \boldsymbol{\delta} + f \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} \end{aligned}$$

- La force thermique :

$$\begin{aligned} F^T &= - \left(S + \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right) \\ F^T &= -S + S^A - Bf + \alpha^{th} \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}) + C_p \log\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) + RC \ln(C) \end{aligned}$$

- La force chimique :

$$F^{ch} = - \left(-\mu + \frac{\partial \Delta G}{\partial C} \right)$$

$$F^{ch} = \mu - \mu_0 - RT \ln(C) - RT$$

- La force de transformation de phase :

$$F^f = - \frac{\partial \Delta G}{\partial f}$$

$$F^f = \boldsymbol{\Sigma} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - B(T - T_0) - \frac{1}{2} H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - H_f f$$

- La force d'orientation des variantes de martensite :

$$\mathbf{F}^{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} = - \frac{\partial \Delta G}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}}$$

$$\mathbf{F}^{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} = f \boldsymbol{\Sigma}^{dev} - f H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}$$

L'équilibre chimio-thermo-mécanique est considéré comme instantané, ce qui impose :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\Sigma &= \mathbf{0} \\ F^T &= 0 \\ F^{ch} &= 0 \end{aligned} \tag{3.25}$$

Les équations constitutives du premier modèle AMF sont finalement issues des relations (3.25). Pour la partie mécanique :

$$\mathbf{E} = \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \alpha^{th} \Delta T \boldsymbol{\delta} + f \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}$$

Dans notre cas, le tenseur des souplesses correspond à la loi de comportement élastique isotrope, qui est caractérisée par le module d'Young E exprimé en MPa et le coefficient de Poisson ν . L'évolution de l'entropie est définie de la manière suivante :

$$S = S^A - Bf + \alpha^{th} \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}) + C_p \log\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + RC \ln(C)$$

Enfin, le potentiel chimique μ est donné par :

$$\mu = \mu_0 + RT [1 + \ln(C)] = \mu'_0(T) + RT \ln(C)$$

où le terme $\mu'_0(T)$ regroupe le potentiel chimique de référence ainsi que la contribution thermique indépendante de la concentration. Pour rappel cette réécriture est possible en raison de la définition du potentiel chimique, qui est une grandeur définie à une constante additive près, de manière identique aux potentiels thermodynamiques. Les forces thermodynamiques permettent donc de trouver les équations constitutives associées à chaque champ. Pour les variables internes, ces forces gouvernent l'évolution suivant les chargements appliqués.

3.2.5 Dissipation et forces critiques

La prise en compte de l'équilibre chimio-thermo-mécanique instantané conduit à une expression simplifiée de l'inégalité de Clausius-Duhem :

$$F^f \dot{f} + \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\epsilon}}^{tr} - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} - \mathbf{J} \cdot \mathbf{grad} \mu \geq 0 \quad (3.26)$$

L'équation (3.26) devient une fonction de l'évolution des variables internes, de la température, la concentration d'hydrogène, des flux de chaleur et de matière et des forces thermodynamiques. Cette expression met l'accent sur trois contributions au processus de dissipation (voir [Lemaitre et al., 2009]). Il s'agit de la dissipation mécanique ou intrinsèque ϕ_m , de la dissipation thermique ϕ_T et de la dissipation chimique ϕ_C :

$$\phi_m + \phi_T + \phi_C \geq 0$$

avec :

$$\begin{aligned} \phi_m &= F^f \dot{f} + \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\epsilon}}^{tr} \\ \phi_T &= -\frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} \\ \phi_C &= -\mathbf{J} \cdot \mathbf{grad} \mu \end{aligned}$$

La dissipation intrinsèque provient à la fois des mécanismes de transformation et de réorientation. Le phénomène d'hystérésis observé expérimentalement pour ces deux mécanismes est pris en compte par l'introduction de forces critiques. La dissipation mécanique devient :

$$\phi_m = F^f \dot{f} + \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\epsilon}}^{tr} = F_{max}^f \dot{f} + \mathbf{F}_{max}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\epsilon}}^{tr} \quad (3.27)$$

Afin de simplifier la formulation, le critère tensoriel de l'orientation de la martensite est remplacé par une condition équivalente scalaire, de façon analogue à la théorie classique de la plasticité :

$$F_{eq}^{\bar{\epsilon}^{tr}} = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}}}$$

D'après les travaux de Lachiguer et al. [Lachiguer et al., 2016], F_{yield}^f est alors considéré comme une fonction de la concentration d'hydrogène C . La prise en compte de cette dépendance et du critère scalaire donne une expression modifiée de l'équation (3.27) :

$$\phi_m = F^f \dot{f} + F_{eq}^{\bar{\epsilon}^{tr}} \dot{\bar{\epsilon}}_{eq}^{tr} = F_{max}^f(C) \dot{f} + f F_{max}^{\bar{\epsilon}^{tr}} \dot{\bar{\epsilon}}_{eq}^{tr} \quad (3.28)$$

où la vitesse de déformation moyenne équivalente due à la transformation est définie par $\dot{\bar{\epsilon}}_{eq}^{tr} = \sqrt{\frac{2}{3} \dot{\bar{\epsilon}}^{tr} : \dot{\bar{\epsilon}}^{tr}}$. De plus, la dépendance à la concentration se base sur des approximations exponentielles des contraintes critiques de la forme $\sigma_i = \alpha_i \exp(\beta_i C)$. Les coefficients α_i et β_i sont déterminés par la courbe de tendance exponentielle associée à chaque paramètre (voir [Lachiguer et al., 2016]).

Une partie du modèle, spécifique aux développements réalisés pour les AMF, n'a pas été détaillée ici. Il s'agit par exemple :

- des limitations physiques des variables internes ;
- des effets de boucles internes ;
- de l'asymétrie de comportement pour des sollicitations de traction et de compression ;
- de la saturation de réorientation de la martensite.

Pour plus de détails et d'explications sur ces développements, le lecteur pourra se référer à l'article de [Chemisky et al., 2011], et aux thèses de [Chemisky, 2009] et [Duval, 2009].

Cette première loi de comportement est maintenant capable de prendre en compte les différents couplages possibles dans le contexte d'un chargement chimio-thermo-mécanique. Chaque VER possède une concentration homogène, mais à l'échelle de la structure complète, une hétérogénéité de la distribution d'hydrogène est possible et induit une modification des propriétés mécaniques pour chaque point considéré.

3.2.6 Limites de ce premier modèle

Ce premier modèle est fonctionnel, mais il ne permet pas de prendre en compte plusieurs aspects constatés expérimentalement.

En effet, en utilisant le potentiel chimique de ce modèle, l'équation de la diffusion chimique est complètement analogue à l'équation de diffusion de la chaleur. Dans le cas de conditions aux limites constituées d'une concentration imposée sur la frontière extérieure, une expression analytique de la répartition d'hydrogène est présentée dans l'annexe A, basée sur la méthode détaillée par [Crank, 1979]. En particulier, plusieurs distributions sont présentées sur la figure 3.2. De plus les évolutions de la concentration normalisée au centre de la section et de la concentration totale sont présentées sur la figure 3.3.

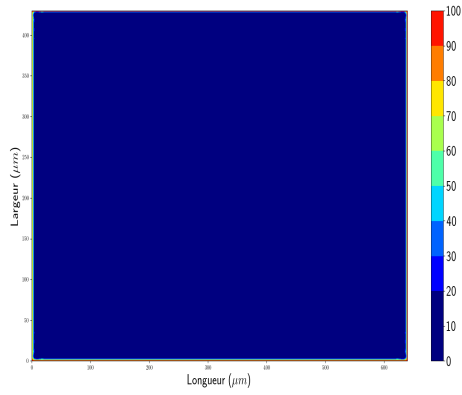
Ces éléments permettent de constater que si les conditions aux limites ne sont imposées que sur la frontière extérieure, le régime permanent sera une répartition homogène. Après 150 jours, le fil est rempli à 97 %. Ainsi, pour obtenir une répartition hétérogène, corrélée aux résultats expérimentaux de nano-indentation de [Lachiguer, 2017], une condition aux limites additionnelle doit être imposée à l'intérieur du domaine.

Un autre aspect est le fait que cette loi de comportement chimique ne se limite qu'au phénomène de diffusion. Or une description complète du problème nécessite de prendre en compte les phénomènes d'absorption et de désorption. L'hydrogène, s'il peut être présent de manière naturelle, n'a pas un effet significatif dans l'AMF avant son utilisation. Ces phénomènes montrent également une dépendance, notamment vis à vis de la température, comme illustré par les méthodes expérimentales de désorption thermique de [Tal-Gutelmacher et al., 2007].

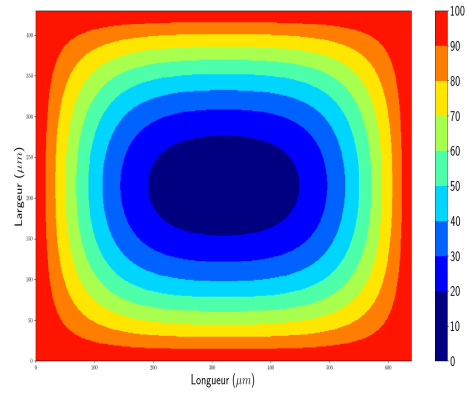
Enfin, le couplage entre le comportement chimique et le comportement thermo-mécanique de l'AMF n'est que partiel. Le flux d'hydrogène est indépendant de la température et de la contrainte. Pour la loi de comportement thermo-mécanique, l'influence de la concentration n'apparaît pas de manière directe dans les forces thermodynamiques. Elle s'exprime uniquement de manière indirecte, au niveau des paramètres matériaux.

Ce sont ces limites qui nous conduisent à définir un modèle plus complet qui prendra en compte toutes ces remarques.

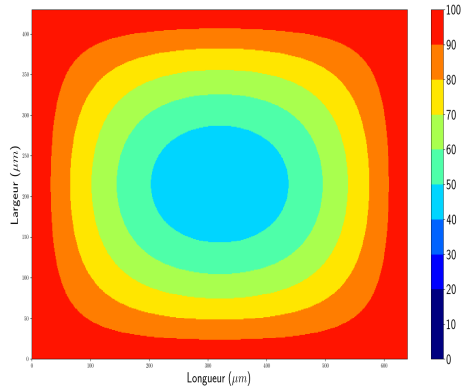
3.2. *Prise en compte de la dépendance des paramètres de transformation à la concentration d'hydrogène*



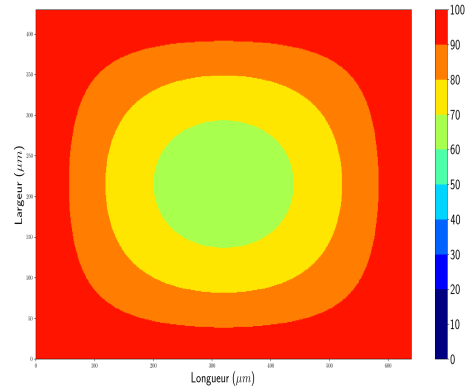
(a) *Temps = 1 jour*



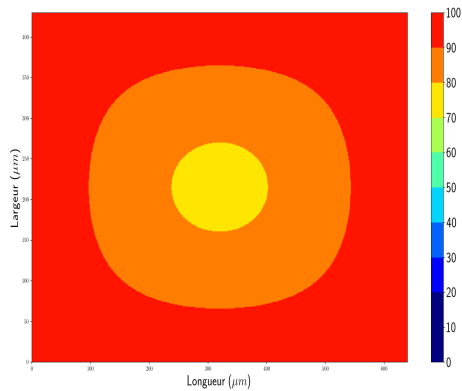
(b) *Temps = 25 jours*



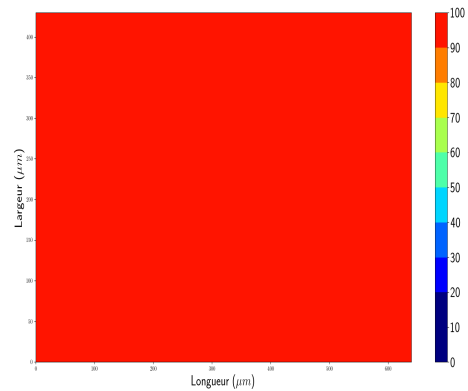
(c) *Temps = 50 jours*



(d) *Temps = 75 jours*



(e) *Temps = 100 jours*



(f) *Temps = 150 jours*

FIGURE 3.2 – *Distributions d'hydrogène normalisées correspondant à plusieurs durées de diffusion.*

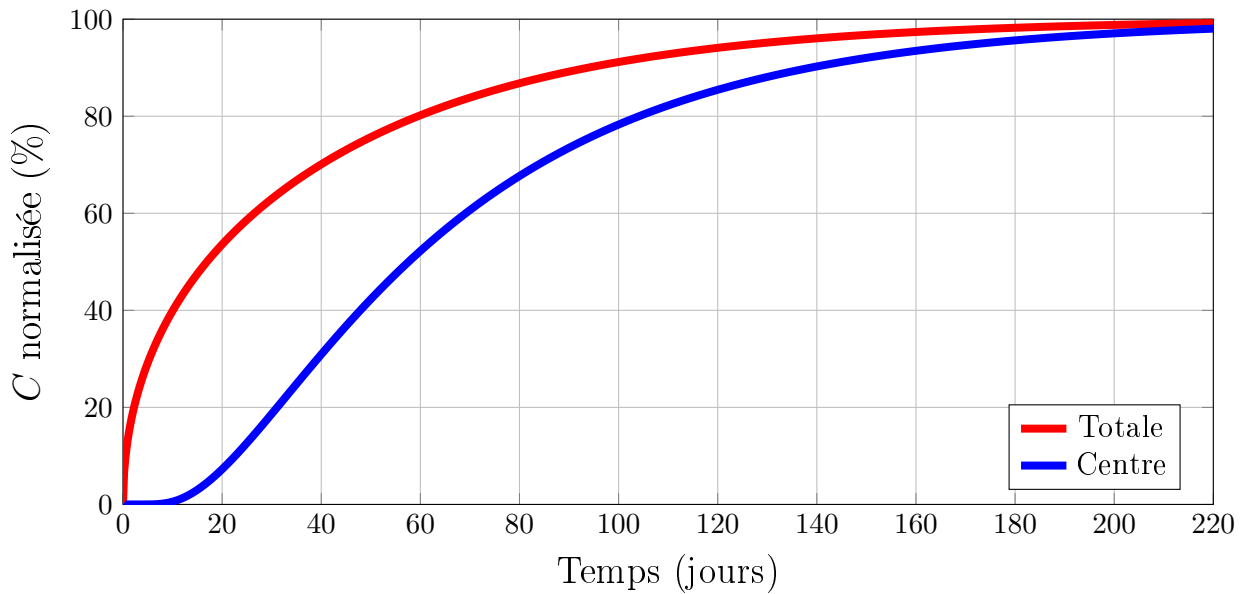


FIGURE 3.3 – Évolution de la concentration totale normalisée et de la concentration au centre de la section en fonction du temps pour un modèle de diffusion analogue à celui de la diffusion de la chaleur.

3.3 Couplage complet et prise en compte de l'hydrogène piégé

La loi de comportement chimio-thermo-mécanique d'un AMF NiTi se base initialement sur les travaux de [Chemisky et al., 2011] pour la partie thermo-mécanique. Pour la contribution chimique, il s'agit de l'approfondissement des travaux présentés dans [Ulff et al., 2019]. Le couplage fort sera directement intégré dans le modèle au lieu d'être introduit par l'intermédiaire d'une dépendance de certains paramètres matériaux à la concentration d'hydrogène. Ce modèle est formulé dans le cadre des petites perturbations. Pour les vecteurs et tenseurs, la notation en gras est à nouveau utilisée.

3.3.1 Nouveau cadre thermodynamique

La principale différence entre le modèle précédent et celui qui va être présenté est la prise en compte du phénomène de piégeage d'hydrogène. Ce mécanisme limite la propagation de l'hydrogène au sein du réseau cristallin, puisque l'hydrogène est supposé être piégé de manière irréversible. Ce mécanisme est difficile à prendre en compte, notamment à cause de son aspect non-linéaire (voir [Yokoyama et al., 2007b] et [Barrera et al., 2016]). Pour décrire au mieux ce phénomène de manière qualitative, il est nécessaire d'utiliser l'échelle microscopique.

Le caractère périodique du réseau cristallin implique une variation périodique de l'énergie potentielle à laquelle est soumis l'hydrogène présent dans l'alliage (voir figure 3.4). Les sites qui peuvent piéger l'hydrogène correspondent à des minimums de cette énergie potentielle. Suivant la valeur de ce minimum, plusieurs types de sites peuvent être distingués. Dans ces travaux, notre modèle considère deux types de sites. Pour des minimums de faibles valeurs, le piégeage d'hydrogène est réversible, ce qui correspond au cas classique de la diffusion. Si la profondeur du

piège est trop importante, il s'agit d'un piège irréversible. A cet instant, l'hydrogène est présent dans l'alliage mais ne contribue plus à la diffusion globale.

Tout ceci est pris en compte dès le début de la démarche thermodynamique, en décomposant la concentration totale C en une partie réversible C_r et une partie irréversible C_i :

$$C = C_r + C_i \quad (3.29)$$

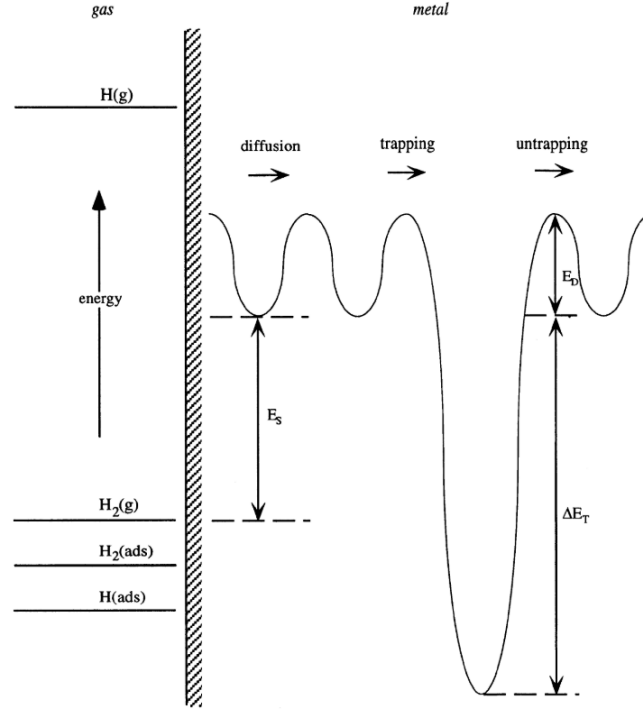


FIGURE 3.4 – Variation qualitative de l'énergie potentielle d'un système hydrogène-métal. Tiré de [Krom et al., 1999].

Pour rappel, le point de départ de la formulation est l'expression du potentiel thermodynamique G . Il s'agit de l'enthalpie libre de Gibbs qui est définie par l'équation (3.8).

Les grandeurs impliqués dans ce potentiel sont définies à l'échelle du Volume Élémentaire Représentatif (VER), qui représentera un point matériel (introduit dans la figure 3.1). Les variables de contrôles sont toujours la contrainte, la température ainsi que la concentration totale d'hydrogène.

A nouveau, en suivant la méthode exposée dans [Lemaitre et al., 2009], le premier et le second principe de la thermodynamique doivent être complétés pour prendre en compte les contributions chimiques. D'après cette référence, la définition locale du premier principe est alors :

$$\dot{U} = \Sigma : \dot{\mathbf{E}} + r - \text{div}\mathbf{Q} - \text{div}(\mu_r \mathbf{J}_r) - \text{div}(\mu_i \mathbf{J}_i) \quad (3.30)$$

où μ_r est le potentiel chimique réversible, μ_i le potentiel chimique irréversible, \mathbf{J}_r le vecteur flux d'hydrogène réversible et \mathbf{J}_i le vecteur flux d'hydrogène irréversible. A noter que le vecteur

flux d'énergie est formé à partir de trois contributions, thermique $div\mathbf{Q}$ et chimiques $div(\mu_r \mathbf{J}_r) + div(\mu_i \mathbf{J}_i)$.

Comme précédemment, l'étape suivante consiste à calculer la dérivée temporelle de (3.8), ce qui permet de préciser l'expression de \dot{U} dans l'équation (3.30). Cela conduit à exprimer la conservation de l'énergie en fonction du potentiel thermodynamique G :

$$\dot{G} = r - \dot{T}S - T\dot{S} - \dot{\Sigma} : \mathbf{E} - div\mathbf{Q} - div(\mu_r \mathbf{J}_r) - div(\mu_i \mathbf{J}_i) \quad (3.31)$$

Pour s'assurer de respecter l'inégalité de Clausius-Duhem, il faut repartir de la définition du second principe, c'est à dire l'équation (3.11), où r est remplacé grâce à l'équation (3.31) :

$$div\left(\frac{\mathbf{Q}}{T}\right) - \frac{1}{T}\left(\dot{G} + \dot{T}S + \dot{\Sigma} : \mathbf{E} + div\mathbf{Q} + div(\mu_r \mathbf{J}_r) + div(\mu_i \mathbf{J}_i)\right) \geq 0$$

Finalement, l'inégalité de Clausius-Duhem peut s'écrire :

$$-\dot{G} - S\dot{T} - \dot{\Sigma} : \mathbf{E} - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} - \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{grad} \mu_r - \mu_r div \mathbf{J}_r - \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{grad} \mu_i - \mu_i div \mathbf{J}_i \geq 0 \quad (3.32)$$

La définition de l'enthalpie libre nécessite de préciser quels sont les phénomènes physiques qui sont pris en compte dans le modèle. Maintenant, il s'agit de l'élasticité, la transformation de phase, la réorientation de la martensite auxquelles s'ajoutent la diffusion réversible et irréversible de l'hydrogène.

3.3.2 Déformation totale et mécanismes de diffusion

Ce deuxième modèle 3D phénoménologique est à nouveau basé sur le volume élémentaire représentatif d'AMF soumis à un chargement chimio-thermo-mécanique (voir la figure 3.1). Pour rappel, l'état initial est constitué d'un polycristal d'austénite qui peut se transformer en variantes de martensite. A nouveau, la distinction entre variables microscopiques ($\boldsymbol{\varepsilon}$ et $\boldsymbol{\sigma}$) et macroscopiques (\mathbf{E} et $\boldsymbol{\Sigma}$) est utilisée. L'hypothèse de décomposition additive de la déformation est complétée par la nouvelle contribution chimique :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{el} + \mathbf{E}^{th} + \mathbf{E}^{in} + \mathbf{E}^{ch} \quad (3.33)$$

\mathbf{E}^{el} est la déformation élastique, \mathbf{E}^{th} la déformation thermique, \mathbf{E}^{in} la déformation inélastique et \mathbf{E}^{ch} est la déformation chimique. Les expressions de \mathbf{E}^{el} et \mathbf{E}^{th} peuvent être écrites de manière explicite :

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{el} &= \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} \\ \mathbf{E}^{th} &= \boldsymbol{\alpha}^{th} \Delta T = \boldsymbol{\alpha}^{th} \Delta T \boldsymbol{\delta} \end{aligned} \quad (3.34)$$

De manière identique au premier modèle, la déformation inélastique \mathbf{E}^{in} correspond à la déformation de transformation \mathbf{E}^{tr} . Son expression est :

$$\mathbf{E}^{tr} = f \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}$$

Une contribution chimique supplémentaire vient s'ajouter via une déformation chimique due à la dilatation de la structure cristalline par les atomes d'hydrogène présents. Son expression a

été donnée dans le chapitre 1 par l'équation (1.98). Pour rappel, elle s'écrit sous forme tensorielle :

$$\mathbf{E}^{ch} = \frac{1}{3} V_m \Delta C \boldsymbol{\delta} \quad (3.35)$$

La différence de concentration ΔC est définie entre l'état actuel du VER et l'état initial.

La concentration totale à l'échelle du VER est traitée comme une variable de contrôle. Compte tenu de la décomposition (3.29), il suffit de ne considérer qu'une seule des deux concentrations (réversible ou irréversible) en tant que variable interne. L'autre concentration peut être calculée en utilisant la relation (3.29).

En résumé, ce modèle contient trois variables internes :

- Comme précédemment la fraction volumique de martensite f ;
- la déformation moyenne due à la transformation $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}$;
- ainsi que la concentration d'hydrogène piégée C_i .

3.3.3 Expression modifiée de l'enthalpie libre de Gibbs

Toutes les contributions sont rassemblées dans l'enthalpie libre de Gibbs. Cela va nous permettre de déterminer les équations correspondant à la loi de comportement chimio-thermo-mécanique. L'expression introduite dans [Chemisky et al., 2011] doit être complétée, à partir de la décomposition suivante :

$$\Delta G = G^A + G^M + G^{ext} + G^{ch} + G^{int} - G^{init} \quad (3.36)$$

où

- G^A est la contribution de la phase d'austénite ;
- G^M la contribution de la phase de martensite ;
- G^{ext} la contribution du chargement mécanique ;
- G^{ch} la contribution de la diffusion chimique ;
- G^{init} l'enthalpie libre de Gibbs associé à l'état initial de l'AMF.

L'enthalpie libre de diffusion G^{ch} liée à la diffusion réversible est analogue à celle de [Ulff et al., 2019] et s'écrit maintenant :

$$G^{ch} = \mu_0 C_r + RT C_r \ln \left(\frac{C_r}{C^{ref}} \right) \quad (3.37)$$

où C^{ref} est la concentration d'hydrogène de référence.

Le terme additionnel G^{int} correspond à l'énergie d'interaction. Il est lié aux interactions au niveau microscopique, des mécanismes de déformation induits par des incompatibilités entre les variantes de martensite, entre les grains mais aussi maintenant par les effets de l'hydrogène sur le réseau cristallin. Pour obtenir son expression, le point de départ est l'énergie élastique dans laquelle la décomposition additive de la déformation totale est introduite :

$$G^{int} = \frac{1}{2V} \int_V \boldsymbol{\sigma}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{el}(r) dV = \frac{1}{2V} \int_V \boldsymbol{\sigma}(r) : \left(\boldsymbol{\varepsilon}(r) - \boldsymbol{\varepsilon}^{th}(r) - \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) - \boldsymbol{\varepsilon}^{ch}(r) \right) dV \quad (3.38)$$

Le lemme de Hill-Mandel [Hill, 1963] permet d'écrire :

$$G^{int} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\Sigma} : \mathbf{E} - \frac{1}{2V} \int_V \boldsymbol{\sigma}(r) : \left(\boldsymbol{\varepsilon}^{th}(r) + \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) + \boldsymbol{\varepsilon}^{ch}(r) \right) dV \quad (3.39)$$

Pour permettre de décrire plus précisément les différentes contributions, la contrainte locale $\boldsymbol{\sigma}$ va être décomposée en une valeur moyenne $\boldsymbol{\Sigma}$ et une fluctuation locale $\delta\boldsymbol{\sigma}(r)$:

$$\boldsymbol{\sigma}(r) = \boldsymbol{\Sigma} + \delta\boldsymbol{\sigma}(r) \quad (3.40)$$

Les déformations thermique et chimique sont sorties de l'intégrale sous l'hypothèse que les coefficients de dilatation sont identiques dans les deux phases :

$$G^{int} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\Sigma} : \mathbf{E} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\Sigma} : \mathbf{E}^{th} - \frac{1}{2} \boldsymbol{\Sigma} : \mathbf{E}^{ch} - \frac{1}{2V} \int_V \boldsymbol{\sigma}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV \quad (3.41)$$

Ensuite, la décomposition (3.40) du tenseur de contraintes est utilisée sur le terme relatif à la transformation. G^{int} devient :

$$G^{int} = \frac{1}{2} \boldsymbol{\Sigma} : \left(\mathbf{E} - \mathbf{E}^{th} - \mathbf{E}^{tr} - \mathbf{E}^{ch} \right) - \frac{1}{2V} \int_V \delta\boldsymbol{\sigma}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV \quad (3.42)$$

La dernière intégrale de (3.42) correspond aux phénomènes physiques internes, où $\delta\boldsymbol{\sigma}(r)$ se compose lui même de trois termes tel que :

$$\delta\boldsymbol{\sigma}(r) = \delta\boldsymbol{\sigma}_1(r) + \delta\boldsymbol{\sigma}_2(r) + \delta\boldsymbol{\sigma}_3(r) \quad (3.43)$$

Comme dans [Chemisky et al., 2011], $\delta\boldsymbol{\sigma}_1(r)$ représente la variation de contraintes entre chaque grain. $\delta\boldsymbol{\sigma}_2(r)$ est la fluctuation des contraintes entre chaque variante de martensite. Tout ceci est complété par $\delta\boldsymbol{\sigma}_3(r)$ qui est la fluctuation de contrainte due à l'accumulation d'hydrogène au niveau des zones d'interphases. Cet ajout aux travaux précédents permet de prendre en compte les effets de l'hydrogène piégé dans chacune des deux phases. Tout ceci est illustré par la figure 3.5.

Les trois intégrales sont approximées par des lois polynomiales. Des coefficients de proportionnalités représentent les interactions moyennes à l'échelle du VER. Notre modèle étant défini à l'échelle macroscopique, ces coefficients sont uniquement scalaires. Cela permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \frac{1}{2V} \int_V \delta\boldsymbol{\sigma}_1(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV &= -\frac{1}{2} f H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} \\ \frac{1}{2V} \int_V \delta\boldsymbol{\sigma}_2(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV &= -\frac{1}{2} H_f f^2 \\ \frac{1}{2V} \int_V \delta\boldsymbol{\sigma}_3(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r) dV &= -K_A(f, C_i) - K_M(f, C_i) \end{aligned} \quad (3.44)$$

K_A et K_M représentent respectivement les interactions entre les phases austénitique et martensitique et l'hydrogène piégé, et sont définis de la façon suivante :

$$\begin{aligned} K_A(f, C_i) &= \frac{1}{n_A + 1} H_A \left[(1 - f) \frac{C_i}{C_{ref}} \right]^{n_A + 1} \\ K_M(f, C_i) &= \frac{1}{n_M + 1} H_M \left[f \frac{C_i}{C_{ref}} \right]^{n_M + 1} \end{aligned} \quad (3.45)$$

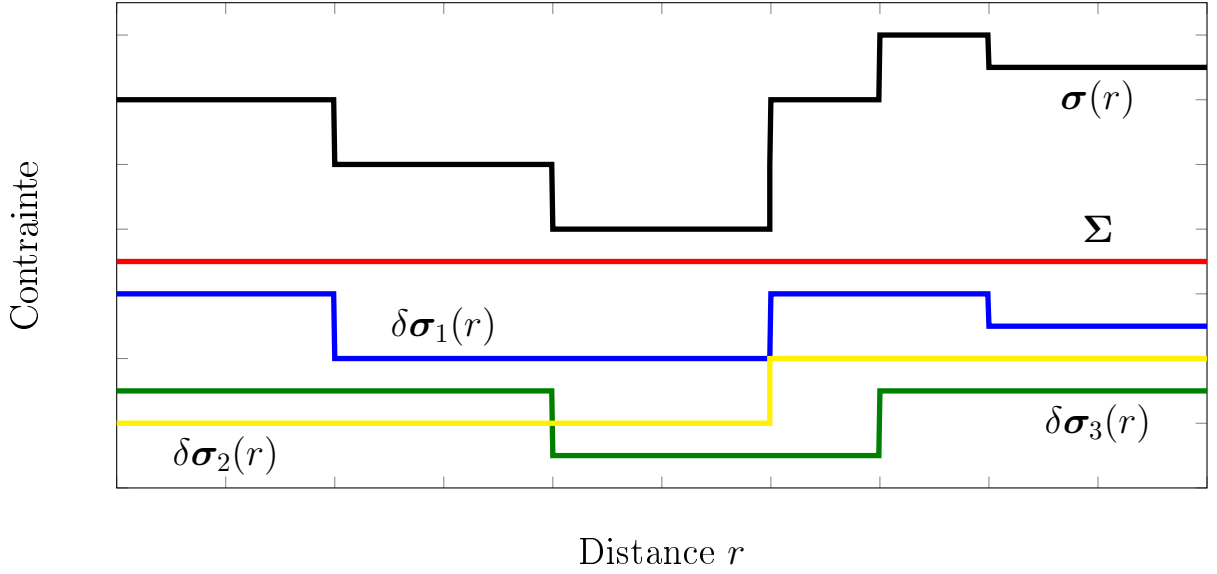


FIGURE 3.5 – Décomposition du champ de contrainte hétérogène $\sigma(r)$ en quatre contributions : contrainte macroscopique Σ , saut de contrainte lié aux incompatibilités géométriques induites par l'activation de la transformation $\delta\sigma_1(r)$, saut de contrainte lié aux incompatibilités d'apparition des variantes $\delta\sigma_2(r)$ et saut de contrainte du à la présence d'hydrogène $\delta\sigma_3(r)$. Adapté de [Duval, 2009]

H_A et H_M sont les paramètres scalaires d'interactions. n_A et n_M sont deux paramètres qui représentent le comportement non-linéaire associé au couplage entre hydrogène et transformation de phase, expérimentalement mis en évidence par [Lachiguer et al., 2016] et [Runciman et al., 2008] mais également par les résultats du chapitre 2.

S'il n'y a pas d'hydrogène piégé dans le matériau (équivalent à $C_i = 0$), les interactions sont les mêmes que dans [Chemisky et al., 2011]. Si la transformation n'a pas débutée ($f = 0$), l'effet de l'hydrogène se réduit à celui sur l'austénite.

Ainsi, l'expression complète de l'enthalpie libre de Gibbs devient :

$$\begin{aligned}
 \Delta G(\Sigma, T, C_r, f, \bar{\epsilon}^{tr}, C_i) = & -\frac{1}{2}\Sigma : \mathbb{S} : \Sigma - \alpha^{th} \Delta T \Sigma : \delta - f \Sigma : \bar{\epsilon}^{tr} - \frac{1}{3} V_m (\Delta C_r + \Delta C_i) \Sigma : \delta \\
 & - S^A \Delta T + B(T - T_0) f - C_p \left[\Delta T - T \log \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) \right] \\
 & + \frac{1}{2} f H_\epsilon \bar{\epsilon}^{tr} : \bar{\epsilon}^{tr} + \frac{1}{2} H_f f^2 \\
 & + \mu_0 C_r + R T C_r \ln \left(\frac{C_r}{C_r^{ref}} \right) + K_A(f, C_i) + K_M(f, C_i)
 \end{aligned} \tag{3.46}$$

Par rapport au premier modèle, le terme de diffusion est toujours présent, même s'il est simplifié. La première ligne met en évidence l'apparition du terme de dilatation due à l'hydrogène. Enfin les termes d'interactions entre hydrogène et transformation de phase sont identifiables sur la dernière ligne.

Il est important de noter que l'expression complète de l'enthalpie libre de Gibbs du VER de

l'AMF est une fonction des variables de contrôles ($\Sigma, T, C = (C_r + C_i)$) ainsi que des variables internes ($f, \bar{\varepsilon}^{tr}, C_i$).

A présent, le potentiel thermodynamique est remplacé par un lagrangien, pour pouvoir prendre en compte les limites physiques de plusieurs variables du modèle. Plus de détails concernant les limites physiques de la fraction volumique de martensite (les multiplicateurs de Lagrange λ_0 et λ_1) et la déformation maximale de transformation (le terme λ_2) peuvent être trouvés dans [Chemisky et al., 2011].

L'expression complète du lagrangien est :

$$L(\Sigma, T, C_r, f, \bar{\varepsilon}^{tr}, C_i) = \Delta G - \lambda_0 f - \lambda_1(1 - f) - \lambda_2 (\bar{\varepsilon}_{MAX}^{tr} - \bar{\varepsilon}_{eq}^{tr}) \quad (3.47)$$

où $\bar{\varepsilon}_{eq}^{tr} = \sqrt{\frac{2}{3} \bar{\varepsilon}^{tr} : \bar{\varepsilon}^{tr}}$ et $\bar{\varepsilon}_{MAX}^{tr}$ est le paramètre matériau représentant la déformation de transformation maximale de l'AMF.

Le dernier effet significatif de l'hydrogène sur le comportement de l'AMF est la diminution de $\bar{\varepsilon}_{MAX}^{tr}$ comme indiqué dans [Lachiguer et al., 2016], et mis en évidence dans le chapitre 2. Par analogie avec la modélisation de la plasticité, cet effet peut être vu comme un adoucissement (par opposition à l'écrouissage). Par conséquent, dans notre modèle, une dépendance d'origine phénoménologique à la concentration piégée d'hydrogène est introduite, en suivant l'exemple du chapitre 6 de [Lemaitre et al., 2009] consacré à l'élasto-plasticité :

$$\bar{\varepsilon}_{MAX}^{tr}(C_i) = \bar{\varepsilon}_{MAX}^{tr} + \bar{\varepsilon}_{MH}^{tr} (1 - \exp(-\gamma C_i)) \quad (3.48)$$

où $\bar{\varepsilon}_{MH}^{tr}$ est la nouvelle déformation maximale de transformation due à la présence d'hydrogène. Le coefficient γ est fixé en imposant la condition $\bar{\varepsilon}_{MAX}^{tr}(C_i^*) = \bar{\varepsilon}_{MH}^{tr}$, c'est à dire que la nouvelle déformation maximale est atteinte pour une concentration irréversible particulière C_i^* . Son expression est :

$$\gamma = \frac{1}{C_i^*} \ln \frac{\bar{\varepsilon}_{MH}^{tr}}{\bar{\varepsilon}_{MAX}^{tr}} \quad (3.49)$$

3.3.4 Forces thermodynamique liées à l'absorption et la désorption

Le lagrangien défini dans la section précédente (équation (3.47)) remplace l'expression de l'enthalpie libre de Gibbs. Pour pouvoir l'utiliser dans l'inégalité de Clausius-Duhem, ce qui nous permettra de définir les forces thermodynamiques, il faut tout d'abord définir sa dérivée totale :

$$\dot{L}(\Sigma, T, C_r, f, \bar{\varepsilon}^{tr}, C_i) = \frac{\partial L}{\partial \Sigma} : \dot{\Sigma} + \frac{\partial L}{\partial T} \dot{T} + \frac{\partial L}{\partial C_r} \dot{C}_r + \frac{\partial L}{\partial f} \dot{f} + \frac{\partial L}{\partial \bar{\varepsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\varepsilon}}^{tr} + \frac{\partial L}{\partial C_i} \dot{C}_i \quad (3.50)$$

Le fait de combiner les équations (3.32) et (3.50) mène à :

$$\begin{aligned} & - \frac{\partial L}{\partial \Sigma} : \dot{\Sigma} - \dot{\Sigma} : \mathbf{E} - \frac{\partial L}{\partial T} \dot{T} - S \dot{T} - \frac{\partial L}{\partial f} \dot{f} - \frac{\partial L}{\partial C_r} \dot{C}_r - \frac{\partial L}{\partial \bar{\varepsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\varepsilon}}^{tr} - \frac{\partial L}{\partial C_i} \dot{C}_i \\ & - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} - \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{grad} \mu_r - \mu_r \text{div} \mathbf{J}_r - \mathbf{J}_i \cdot \mathbf{grad} \mu_i - \mu_i \text{div} \mathbf{J}_i \geq 0 \end{aligned} \quad (3.51)$$

L'équation de conservation de la masse relie la concentration totale d'hydrogène C et le flux d'hydrogène \mathbf{J} :

$$\dot{C} + \text{div } \mathbf{J} = \left(\dot{C}_r + \dot{C}_i \right) + \text{div} (\mathbf{J}_r + \mathbf{J}_i) = 0 \quad (3.52)$$

Comme expliqué dans [Díaz et al., 2016], le coefficient de diffusion irréversible peut être considéré comme négligeable. Ceci est lié au fait que l'hydrogène piégé possède une énergie potentielle qui empêche toute diffusion dans le réseau cristallin (voir figure 3.4). Par conséquent, le flux irréversible d'hydrogène est également considéré comme négligeable :

$$\dot{C} + \text{div } \mathbf{J} = \left(\dot{C}_r + \dot{C}_i \right) + \text{div } \mathbf{J}_r = 0 \quad (3.53)$$

En utilisant cette équation d'équilibre, l'équation (3.51) devient finalement :

$$\begin{aligned} & - \left(\mathbf{E} + \frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \right) : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} - \left(S + \frac{\partial L}{\partial T} \right) \dot{T} - \frac{\partial L}{\partial f} \dot{f} - \left(-\mu_r + \frac{\partial L}{\partial C_r} \right) \dot{C}_r - \frac{\partial L}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} \\ & - \left(-\mu_r + \frac{\partial L}{\partial C_i} \right) \dot{C}_i - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad } T}{T} - \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{grad } \mu_r \geq 0 \end{aligned} \quad (3.54)$$

Le fait de substituer chaque dérivée partielle par son expression conduit à la forme finale de l'inégalité de Clausius-Duhem :

$$\begin{aligned} & \left[\mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \alpha^{th} \Delta T \boldsymbol{\delta} + f \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} + \frac{1}{3} V_m (\Delta C_r + \Delta C_i) \boldsymbol{\delta} - \mathbf{E} \right] : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} \\ & + \left[S^A - Bf + \alpha^{th} \text{tr} (\boldsymbol{\Sigma}) - C_p \log \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) - RC_r \ln \left(\frac{C_r}{C_{ref}} \right) - S \right] \dot{T} \\ & + \left[-\mu_r + \mu_0 + RT + RT \ln \left(\frac{C_r}{C_{ref}} \right) - \frac{1}{3} V_m \text{tr} (\boldsymbol{\Sigma}) \right] \dot{C}_r \\ & + \left[-B(T - T_0) + \boldsymbol{\Sigma} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - H_f f - \frac{1}{2} H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - \frac{\partial K_A}{\partial f} - \frac{\partial K_M}{\partial f} + \lambda_0 - \lambda_1 \right] \dot{f} \\ & + \left[f \boldsymbol{\Sigma}^{dev} - f H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - \lambda_2 \frac{2 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}}{3 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_{eq}^{tr}} \right] : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} \\ & + \left[-\mu_r - \frac{1}{3} V_m \text{tr} (\boldsymbol{\Sigma}) + \frac{\partial K_A}{\partial C_i} + \frac{\partial K_M}{\partial C_i} - \lambda_2 \gamma \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_{MH}^{tr} \exp(-\gamma C_i) \right] \dot{C}_i \\ & - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad } T}{T} - \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{grad } \mu_r \geq 0 \end{aligned} \quad (3.55)$$

Cela permet d'identifier les expressions de toutes les forces motrices thermodynamiques.

Pour la force mécanique :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\Sigma &= - \left(\mathbf{E} + \frac{\partial L}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \right) \\ \mathbf{F}^\Sigma &= \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \alpha^{th} \Delta T \boldsymbol{\delta} + f \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} + \frac{1}{3} V_m (\Delta C_r + \Delta C_i) \boldsymbol{\delta} - \mathbf{E} \end{aligned} \quad (3.56)$$

Pour la force thermique :

$$\begin{aligned} F^T &= - \left(S + \frac{\partial L}{\partial T} \right) \\ F^T &= S^A - Bf + \alpha^{th} \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}) - C_p \log \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) - RC_r \ln \left(\frac{C_r}{C^{ref}} \right) - S \end{aligned} \quad (3.57)$$

Pour la force chimique réversible :

$$\begin{aligned} F^{C_r} &= - \left(-\mu_r + \frac{\partial L}{\partial C_r} \right) \\ F^{C_r} &= \mu_r - \mu_0 - RT - RT \ln \left(\frac{C_r}{C^{ref}} \right) + \frac{1}{3} V_m \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}) \end{aligned} \quad (3.58)$$

Pour la force de transformation de phase :

$$\begin{aligned} F^f &= - \frac{\partial L}{\partial f} \\ F^f &= \boldsymbol{\Sigma} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - B(T - T_0) - H_f f - \frac{1}{2} H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - \frac{\partial K_A}{\partial f} - \frac{\partial K_M}{\partial f} + \lambda_0 - \lambda_1 \end{aligned} \quad (3.59)$$

où

$$\begin{aligned} \frac{\partial K_A}{\partial f} &= -H_A (1 - f)^{n_A} \left(\frac{C_i}{C^{ref}} \right)^{n_A+1} \\ \frac{\partial K_M}{\partial f} &= H_M f^{n_M} \left(\frac{C_i}{C^{ref}} \right)^{n_M+1} \end{aligned} \quad (3.60)$$

Pour la force d'orientation de la martensite :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} &= - \frac{\partial L}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} \\ \mathbf{F}^{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} &= \boldsymbol{\Sigma}^{dev} f - f H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - \lambda_2 \frac{2 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}}{3 \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_{eq}^{tr}} \end{aligned} \quad (3.61)$$

Pour la force chimique irréversible :

$$\begin{aligned} F^{C_i} &= - \left(-\mu_r + \frac{\partial L}{\partial C_i} \right) \\ F^{C_i} &= \mu_r + \frac{1}{3} V_m \text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}) - \frac{\partial K_A}{\partial C_i} - \frac{\partial K_M}{\partial C_i} + \lambda_2 \gamma \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}_{MH}^{tr} \exp(-\gamma C_i) \end{aligned} \quad (3.62)$$

où

$$\begin{aligned} \frac{\partial K_A}{\partial C_i} &= H_A (1 - f)^{n_A+1} \left(\frac{1}{C^{ref}} \right)^{n_A+1} C_i^{n_A} \\ \frac{\partial K_M}{\partial C_i} &= H_M f^{n_M+1} \left(\frac{1}{C^{ref}} \right)^{n_M+1} C_i^{n_M} \end{aligned} \quad (3.63)$$

L'équilibre chimio-thermo-mécanique est supposé instantané, ce qui permet d'écrire :

$$\begin{aligned} \mathbf{F}^\Sigma &= \mathbf{0} \\ \mathbf{F}^T &= 0 \\ \mathbf{F}^{C_r} &= 0 \end{aligned} \quad (3.64)$$

Par conséquent, les équations constitutives pour la déformation, l'entropie et le potentiel chimique sont :

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbb{S} : \Sigma + \alpha^{th} \Delta T \delta + f \bar{\epsilon}^{tr} + \frac{1}{3} V_m (\Delta C_r + \Delta C_i) \delta \\ S &= S^A - Bf + \alpha^{th} \text{tr}(\Sigma) - C_p \log\left(\frac{T}{T^{ref}}\right) - RC_r \ln\left(\frac{C_r}{C^{ref}}\right) \\ \mu_r &= \mu'_0 + \overbrace{RT \ln\left(\frac{C_r}{C^{ref}}\right)}^{\mu_r^C} - \overbrace{\frac{1}{3} V_m \text{tr}(\Sigma)}^{\mu_r^\sigma} \end{aligned} \quad (3.65)$$

Il est possible de distinguer deux contributions dans l'expression du potentiel chimique :

- μ_C est le terme de diffusion réversible classique ;
- μ_σ est le terme de couplage chimio-mécanique.

Ce potentiel chimique est tout à fait cohérent par rapport à la littérature (voir par exemple [Di Leo and Anand, 2013], [Barrera et al., 2016], [Díaz et al., 2016], [Sofronis and McMeeking, 1989] et [Kirchheim, 1986]).

La transformation de phase et l'orientation des variantes de martensite étant des mécanismes dissipatifs, ils sont associés à des hystérésis du comportement. C'est également le cas pour la partie irréversible de la diffusion d'hydrogène comme le montrent [Qian and Northwood, 1988].

Leurs variations au cours du temps seront définies dans la partie suivante à partir de l'expression de la dissipation.

3.3.5 Dissipation intrinsèque et forces critiques

La prise en compte de l'équilibre (3.64) ainsi que la décomposition additive de la concentration (3.29) permet de simplifier l'inégalité de Clausius-Duhem :

$$\mathbf{F}^f \dot{f} + \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\epsilon}}^{tr} + F^{C_i} \dot{C}_i - \frac{\mathbf{Q} \cdot \mathbf{grad} T}{T} - \mathbf{J}_r \cdot \mathbf{grad} \mu_r \geq 0 \quad (3.66)$$

La dissipation complète ϕ peut être réécrite de la manière suivante :

$$\phi_f + \phi_{\bar{\epsilon}^{tr}} + \phi_{C_i} + \phi_{th} + \phi_{C_r} \geq 0 \quad (3.67)$$

où les trois premiers termes constituent la dissipation intrinsèque ϕ_m . Une des conséquences notables de la décomposition de la concentration est la décomposition de la dissipation chimique en deux contributions ϕ_{C_r} et ϕ_{C_i} .

Dans le cadre de ce modèle la diffusion thermique est un phénomène totalement réversible. En outre, le potentiel chimique est considéré comme constant à l'échelle du VER. Les cinétiques des chargements et des processus chimique et thermique sont supposés suffisamment lents, conduisant à un état stationnaire dans le VER. Par conséquent, les dissipations thermiques ϕ_{th} et chimique réversible ϕ_{C_r} sont négligeables.

La dissipation totale se réduit à la dissipation intrinsèque qui provient des mécanismes de transformation martensitique, de réorientation des variantes de martensite et de piégeage irréversible d'hydrogène :

$$F^f \dot{f} + \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\epsilon}}^{tr} + F^{C_i} \dot{C}_i \geq 0 \quad (3.68)$$

L'hystérésis associée avec chacun de ces trois phénomènes est prise en compte par l'utilisation de plusieurs surfaces de charge. Comme décrit dans [Qian and Northwood, 1988], les dépendances pertinentes pour la force critique liée au piégeage sont la température et la pression, ici prise en compte par l'intermédiaire de la contrainte hydrostatique. L'équation (3.68) devient :

$$F_{max}^f \dot{f} + \mathbf{F}_{max}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \dot{\bar{\epsilon}}^{tr} + F_{max}^{C_i} (\text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}), T) \dot{C}_i \geq 0 \quad (3.69)$$

De manière analogue aux formulations classiques de la plasticité, les surfaces de charge tensorielles sont remplacées par des équivalents scalaires. Dans ce modèle, cela s'applique à l'orientation de la martensite, pour cela, la force scalaire équivalente peut s'écrire $F_{eq}^{\bar{\epsilon}^{tr}} = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}} : \mathbf{F}^{\bar{\epsilon}^{tr}}}$. Cela conduit à l'expression modifiée de (3.69) :

$$F_{max}^f \dot{f} + f F_{max}^{\bar{\epsilon}^{tr}} \dot{\bar{\epsilon}}_{eq}^{tr} + F_{max}^{C_i} (\text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}), T) \dot{C}_i \geq 0 \quad (3.70)$$

Encore une fois, de manière similaire à ce qui est fait pour les transformations directe et inverse, deux cas doivent être considérés pour la concentration d'hydrogène piégé. Il s'agit de l'absorption ou de la désorption de l'hydrogène. Pour cette raison deux grandeurs scalaires $F_{max a}^{C_i}$ et $F_{max d}^{C_i}$ sont spécifiées, qui correspondent à la force critique pour l'absorption et la désorption. La condition de cohérence chimique s'écrit :

$$d(F^{C_i} - F_{max}^{C_i} (\text{tr}(\boldsymbol{\Sigma}), T)) = 0 \quad (3.71)$$

Dans la version actuelle du modèle, $F_{max}^{C_i}$ ne dépend pas de la température et de la pression hydrostatique. Cela conduit directement à :

$$d(F^{C_i} - F_{max}^{C_i}) = 0 \quad (3.72)$$

Finalement, l'activation du comportement de concentration d'hydrogène piégé peut être résumé par :

$$\begin{aligned} &\text{pour l'absorption } F_{max}^{C_i} = F_{max a}^{C_i} \text{ et } dF^{C_i} = 0 \\ &\text{pour la désorption } F_{max}^{C_i} = F_{max d}^{C_i} \text{ et } dF^{C_i} = 0 \end{aligned} \quad (3.73)$$

3.3.6 Dépendance du coefficient de diffusion à la température

[Schmidt et al., 1989] et [Pelton et al., 2003] ont expérimentalement mis en évidence une variation importante du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans l'AMF NiTi en fonction de

la température. L'intervalle étudié est respectivement de $500\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 950\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le premier article et $400\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T \leq 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le deuxième. Ces hautes températures ont été utilisées car pour de petites échelles de temps, la diffusion à la température ambiante est difficile à mesurer. Tout ceci est illustré par la figure 3.6.

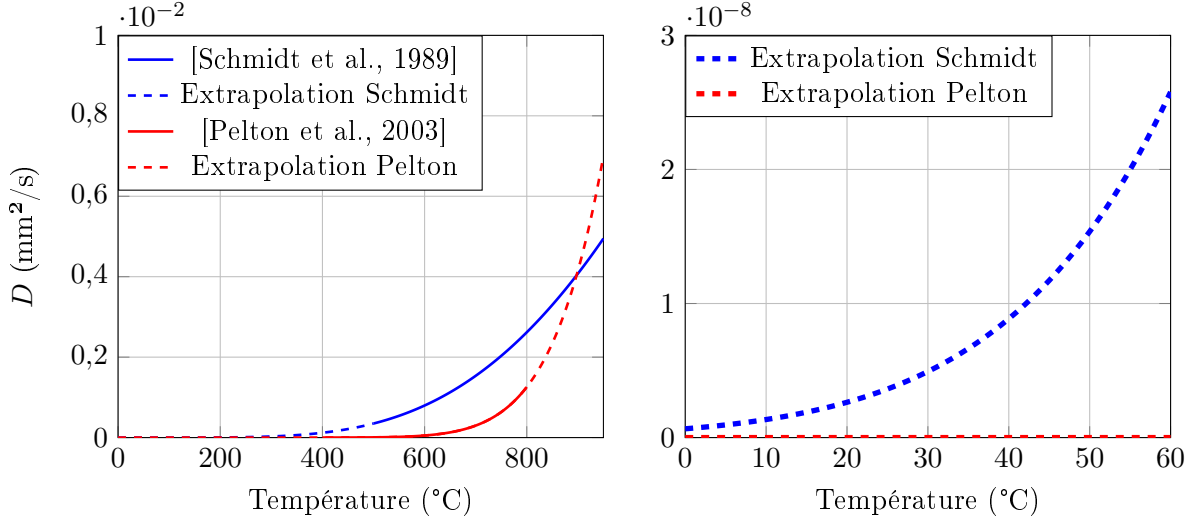


FIGURE 3.6 – Évolution du coefficient de diffusion en fonction de la température, suivant une loi d'Arrhénius. La courbe de droite permet de visualiser la gamme d'utilisation des fils orthodontiques.

Il est donc nécessaire d'inclure dans le modèle cette variation suivant la température du coefficient de diffusion. Cette dépendance se met sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$D(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (3.74)$$

où D_0 est le facteur pré-exponentiel et E_0 est l'énergie d'activation du phénomène de diffusion. Les coefficients sont respectivement de $D_0 = 0,47\text{ }mm^2/s$ et $E_0 = 4,631 \times 10^7\text{ }mJ/mol$ pour [Schmidt et al., 1989] et de $D_0 = 1510\text{ }mm^2/s$ et $E_0 = 124,9 \times 10^6\text{ }mJ/mol$ pour [Pelton et al., 2003].

Pour l'implémentation dans un programme d'éléments finis nous aurons également besoin de la dérivée de cette loi par rapport à la température :

$$\frac{d}{dT}D(T) = D_0 \frac{E_0}{RT^2} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) \quad (3.75)$$

Pour obtenir les valeurs correspondant à la cavité buccale ($T \approx 35\text{ }^{\circ}\text{C}$ d'après [Gannoun et al., 2018]) ou bien à la température ambiante, nous sommes donc contraints d'extrapoler l'équation (3.74). La valeur obtenue à la température ambiante de $3 \times 10^{-9}\text{ }mm^2/s$ en extrapolant l'expression de [Schmidt et al., 1989] est cohérente avec l'estimation expérimentale de $9 \times 10^{-9}\text{ }mm^2/s$ proposée par [Asaoka et al., 2002]. L'extrapolation de [Pelton et al., 2003] ne sera pas considérée puisqu'elle induit un coefficient de diffusion négligeable sur l'intervalle de température $[0; 60]\text{ }^{\circ}\text{C}$.

L'ordre de grandeur du coefficient de diffusion pour des températures proches de l'ambiante peut sembler négligeable. Toutefois, comme démontré dans l'annexe B, sur une longue période (de l'ordre de plusieurs mois) une diffusion non négligeable est à prendre en compte.

3.4 Synthèse des lois de comportements

Deux modèles permettant de prendre en compte de manière théorique les effets de l'hydrogène sur le comportement de l'AMF ont été présentés. Leurs paramètres matériaux respectifs sont donnés par les tableaux 3.2, 3.3 et 3.4. Chacun des modèles avait pour but de déterminer la contrainte et les flux thermique et chimique. Elles correspondent aux équations (3.4), (3.5) et (3.6). Les expressions détaillées de ces trois grandeurs sont récapitulées dans le tableau 3.1.

A noter que pour anticiper l'implémentation par éléments finis du deuxième modèle, la concentration réversible est exprimée en fonction de la concentration totale et de la concentration irréversible à partir de l'équation (3.29).

Comportement	Couplage faible	Couplage fort
mécanique	$\Sigma(\mathbf{E}, T) = \mathbb{C} : (\mathbf{E} - \mathbf{E}^{th} - \mathbf{E}^{tr})$	$\Sigma(\mathbf{E}, T, C) = \mathbb{C} : (\mathbf{E} - \mathbf{E}^{th} - \mathbf{E}^{tr} - \mathbf{E}^{ch})$
thermique	$\mathbf{Q}(T) = -k \mathbf{grad} T$	
chimique	$\mathbf{J}(C) = -D \mathbf{grad} C$	$\mathbf{J}(C, C_{irr}, \Sigma, T) = \mathbf{J}_{chim} + \mathbf{J}_{meca}$
$\mathbf{J}_{chim} = -D(T) \mathbf{grad} (C - C_{irr}) \quad \mathbf{J}_{meca} = D(T) \frac{1}{3} \frac{V_m}{RT} (C - C_{irr}) \mathbf{grad} (\text{tr}(\Sigma))$		

TABLE 3.1 – Récapitulatif des lois de comportement associées aux deux modèles.

La principale caractéristique de ces équations est leurs expressions multi-physiques. Le flux de chaleur est invariant quelque soit le modèle considéré, mais la contrainte et le flux d'hydrogène dépendent des champs mécaniques, thermiques et chimiques. Dans le cas de la contrainte, la différence se fait sur l'ajout de la déformation chimique, mais également par les contributions de la concentration dans les forces thermodynamiques de transformation et d'orientation. Pour le flux chimique, les principales modifications sont la contribution de la concentration irréversible et l'influence de la pression hydrostatique. L'effet de la température sur le phénomène de diffusion se manifeste dans la variation du coefficient de diffusion mais également dans le couplage chimio-mécanique lié à la trace du tenseur des contraintes.

Paramètre	Unité	Signification
E	MPa	Module d'Young
ν		Coefficient de Poisson
α^{th}	$^{\circ}C^{-1}$	Coefficient de dilatation thermique
ε_{trac}^{tr}		Déformation de transformation maximale en traction
ε_{comp}^{tr}		Déformation de transformation maximale en compression
$b_d\ trac$	$MPa/^{\circ}C$	Pente de transformation directe en traction dans le diagramme $\sigma - T$
$b_r\ trac$	$MPa/^{\circ}C$	Pente de transformation inverse en traction dans le diagramme $\sigma - T$
M_s	$^{\circ}C$	Température de début de transformation austénite \rightarrow martensite
A_f	$^{\circ}C$	Température de fin de transformation martensite \rightarrow austénite
r_f		Coefficient d'amplitude des boucles internes
$F_{max}^{\varepsilon^{tr}}$	MPa	Contrainte de réorientation des variantes de martensite
H_f	MPa	Coefficient de pseudo-écrouissage de la transformation de phase
H_{ε}	MPa	Coefficient de pseudo-écrouissage de réorientation
H_s	MPa	Coefficient de stabilisation de la martensite

TABLE 3.2 – Récapitulatif des paramètres matériaux thermo-mécanique communs aux deux modèles. Issu de [Duval, 2009]

Paramètre	Unité	Signification
D_0	mm^2/s	Facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion
$\alpha_{Ms}; \beta_{Ms}$	$MPa;$	Coefficients de l'approximation exponentielle de $\sigma_{Ms}(C)$
$\alpha_{Af}; \beta_{Ms}$	$MPa;$	Coefficients de l'approximation exponentielle de $\sigma_{Af}(C)$
$\alpha_{\varepsilon}; \beta_{\varepsilon}$		Coefficient de l'approximation exponentielle de $\varepsilon_{max}^{tr}(C)$

TABLE 3.3 – Récapitulatif des paramètres matériaux chimiques du premier modèle.

Paramètre	Unité	Signification
D_0	mm^2/s	Facteur pré-exponentiel du coefficient de diffusion
E_0	mJ/mol	Énergie d'activation du phénomène de diffusion
V_m	mm^3/mol	Volume molaire moyen de l'hydrogène
$F_{max}^{C_i}$	mJ/mol	Énergie d'activation du phénomène de piégeage d'hydrogène
H_A	MPa	Coefficient de pseudo-écrouissage du à l'hydrogène dans l'austénite
n_A		Coefficient de couplage chimique dans l'austénite
H_M	MPa	Coefficient de pseudo-écrouissage du à l'hydrogène dans la martensite
n_M		Coefficient de couplage chimique dans la martensite
$\bar{\varepsilon}_{MH}^{tr}$		Déformation maximale de transformation en présence d'hydrogène

TABLE 3.4 – Récapitulatif des paramètres matériaux chimiques du deuxième modèle.

Conclusion

Dans ce chapitre, deux lois de comportement dédiées aux alliages à mémoire de forme Nickel-Titane ont été présentées. Le comportement thermo-mécanique de l'AMF est complété par la contribution chimique due à l'hydrogène. La forme de cette contribution dépend du modèle considéré.

Le premier modèle possède déjà ces dépendances complexes, mais il s'est révélé limité,

principalement sur le phénomène de diffusion d'hydrogène. Toutefois, il reste intéressant dans le cadre d'une première analyse d'un dispositif réalisé en AMF, puisque qu'il constitue une borne supérieure de la distribution de la concentration en hydrogène. Il possède également un avantage en terme de vitesse de calcul, lié à sa diffusion chimique complètement analogue à la diffusion thermique.

Le deuxième modèle permet quand à lui de s'approcher plus finement des phénomènes constatés expérimentalement. Cela se traduit par exemple par l'influence plus poussée du champ chimique sur les paramètres thermo-mécaniques. Le mécanisme de diffusion a également été amélioré pour prendre en compte le phénomène de piégeage, ce qui permet d'obtenir des distributions d'hydrogène plus cohérentes sur le long terme.

L'étape suivante de ces travaux consiste à présent à intégrer ces modèles dans un code de calcul par éléments finis pour pouvoir étudier des domaines de forme arbitraire en AMF NiTi et soumis à des chargements multi-physiques.

Formulations éléments finis pour la prédiction de l'hétérogénéité de la distribution d'hydrogène

Résumé

Le quatrième chapitre est dédié aux aspects numériques de ce sujet de thèse. La première partie est la formulation variationnelle théorique lors de laquelle les champs étudiés seront présentés. Dans un second temps, notre démarche est illustrée par les définitions successives d'un élément fini 2D sous l'hypothèse des contraintes planes, puis d'un élément fini 3D. Ensuite, les dernières précisions sont apportées à propos du schéma d'intégration nécessaire à la résolution des équations et de son implémentation avec une attention particulière pour la force thermodynamique chimique irréversible. Pour finir, les outils numériques sont validés sur des situations de référence, puis appliqués sur le cas particulier des fils orthodontiques en AMF NiTi.

Sommaire

4.1	Formulation variationnelle commune	94
4.1.1	Forme faible des équations d'équilibres	94
4.1.2	Discrétisation des équations	96
4.1.3	Algorithme de résolution implicite	98
4.2	Formulation d'un élément fini multi-physique bidimensionnel	101
4.2.1	Hypothèse des contraintes planes	101
4.2.2	Définition des fonctions de forme 2D	101
4.2.3	Définition de la matrice jacobienne	102
4.2.4	Définition des dérivées des fonctions de forme	103
4.3	Formulation d'un élément fini multi-physique tridimensionnel . . .	104
4.3.1	Définition des fonctions de forme 3D	105
4.3.2	Définition de la matrice jacobienne	106
4.3.3	Définition des dérivées des fonctions de forme	106
4.4	Schéma d'intégration numérique 2D et 3D	108
4.5	Spécificité de la discrétisation 3D : Méthode de la dilatation volumique constante	109

4.6	Reformulation de la force chimique irréversible	112
4.7	Routine de pré-traitement et de post-traitement d'UEL	113
4.8	Résultats numériques	115
4.8.1	Diffusion d'hydrogène sans piégeage	115
4.8.2	Diffusion d'hydrogène avec piégeage	119
4.8.3	Essais de traction numériques	119
4.8.4	Essais de flexion numériques	127

Introduction

Ce quatrième chapitre, consacré aux travaux numériques de cette thèse, se compose de quatre parties. La première partie permet de poser les bases de la formulation variationnelle commune aux deux formulations. Les deux parties suivantes détaillent la formulation d'éléments finis bidimensionnel puis tridimensionnel. Le schéma d'intégration ainsi que les spécificités liées à la discrétisation des équations d'un problème mécanique tridimensionnel et à la force chimique irréversible sont précisées. Enfin la dernière partie présente l'étendue des capacités des modèles proposés dans cette thèse. Les formulations sont tout d'abord validées sur des cas tests de référence, avant d'être appliquées sur des simulations représentant des situations rencontrées lors de nos travaux expérimentaux.

En particulier, la mise en relation des lois de comportement du chapitre précédent avec les formulations de ce chapitre va permettre de prendre en compte la distribution complexe de la concentration d'hydrogène en plus des champs de contraintes, de déformations et de température.

4.1 Formulation variationnelle commune

Afin de pouvoir déterminer numériquement les trois champs (déplacements \mathbf{U} , température T , concentration totale d'hydrogène C), liés au comportement multi-physique de l'AMF NiTi, il est nécessaire de formuler des éléments spécifiques. L'utilisation de la bibliothèque d'éléments déjà implémentés dans Abaqus n'est pas possible. En effet, il n'y a pas d'éléments disponibles permettant de considérer simultanément les phénomènes de diffusion de la chaleur, de diffusion de la matière en plus de l'aspect thermo-mécanique de la transformation de phase. Le choix a donc été de développer nos propres éléments pour lever ces limitations. Des différences entre ces éléments se feront au niveau de la dimension de l'élément de base (bidimensionnel ou tridimensionnel) et des champs considérés. Dans cette partie, la notation $\{A\}$ désignera un vecteur sous forme discrète et $[A]$ représentera une matrice.

4.1.1 Forme faible des équations d'équilibres

De manière classique, la méthode de Galerkin nous permet d'établir la forme faible à partir de la formulation forte, c'est à dire les équations (3.1), (3.2) et (3.3). Chaque équation d'équilibre est multipliée par le champ virtuel correspondant (\mathbf{U}^*, T^*, C^*) puis intégrée sur le

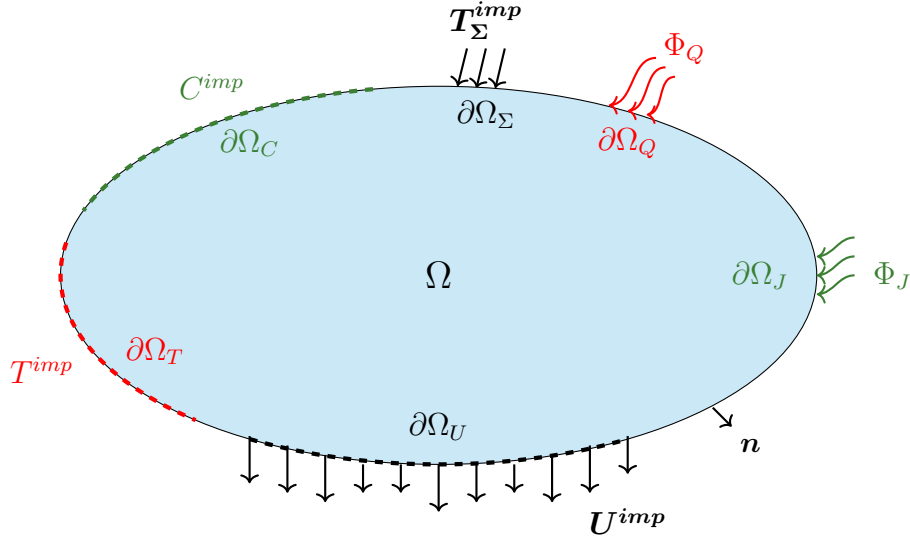


FIGURE 4.1 – *Domaine étudié et conditions aux limites du problème chimio-thermo-mécanique (de [Ulff et al., 2019]).*

domaine complet :

$$\begin{aligned}
 \int_{\Omega} (\mathbf{div} \Sigma + \mathbf{f}_v) \cdot \mathbf{U}^* dV &= 0 \\
 \int_{\Omega} (\mathbf{div} \mathbf{Q} + \rho C_p \dot{T}) T^* dV &= 0 \\
 \int_{\Omega} (\mathbf{div} \mathbf{J} + \dot{C}) C^* dV &= 0
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

L'étape suivante consiste à utiliser l'intégration par parties des équations (4.1) pour les termes en divergence, puis à prendre en compte les conditions aux limites correspondantes ainsi que la symétrie du tenseur des contraintes. Cela nous mène à :

$$\begin{aligned}
 - \int_{\Omega} \mathbf{E}^* : \Sigma dV + \int_{\partial\Omega_{\Sigma}} \mathbf{U}^* \cdot \mathbf{T}_{\Sigma}^{imp} dS + \int_{\Omega} \mathbf{U}^* \cdot \mathbf{f}_v dV &= 0 \\
 - \int_{\Omega} \mathbf{grad} T^* \cdot \mathbf{Q} dV + \int_{\partial\Omega_Q} T^* \Phi_Q dS + \int_{\Omega} T^* \rho C_p \dot{T} dV &= 0 \\
 - \int_{\Omega} \mathbf{grad} C^* \cdot \mathbf{J} dV + \int_{\partial\Omega_J} C^* \Phi_J dS + \int_{\Omega} C^* \dot{C} dV &= 0
 \end{aligned} \tag{4.2}$$

où la contrainte ainsi que les flux thermiques et chimiques sont précisés à l'aide de la loi

de comportement choisie. Les conditions aux limites associées sont (voir figure 4.1) :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{U} &= \mathbf{U}^{imp} \text{ sur } \partial\Omega_U; \\
 \boldsymbol{\Sigma} \cdot \mathbf{n} &= \mathbf{T}_\Sigma^{imp} \text{ sur } \partial\Omega_\Sigma; \\
 T &= T^{imp} \text{ sur } \partial\Omega_T; \\
 T(x, y, z, t = 0) &= T_0 \quad \forall (x, y, z) \in \Omega; \\
 \mathbf{Q} \cdot \mathbf{n} &= \Phi_Q \text{ sur } \partial\Omega_Q;
 \end{aligned} \tag{4.3}$$

$$\begin{aligned}
 C &= C^{imp} \text{ sur } \partial\Omega_C; \\
 C(x, y, z, t = 0) &= C_0 \quad \forall (x, y, z) \in \Omega; \\
 \mathbf{J} \cdot \mathbf{n} &= \Phi_J \text{ sur } \partial\Omega_J.
 \end{aligned}$$

\mathbf{n} étant la normale extérieure au domaine.

Pour l'aspect mécanique, nous pouvons imposer soit une force \mathbf{T}_Σ^{imp} , soit un déplacement \mathbf{U}^{imp} . Sur la frontière $\partial\Omega$ nous avons $\partial\Omega = \partial\Omega_\Sigma \cup \partial\Omega_U$ et $\partial\Omega_\Sigma \cap \partial\Omega_U = \emptyset$.

Pour la partie thermique, nous pouvons imposer soit un flux de chaleur \mathbf{Q} , soit une température T^{imp} . Sur la frontière $\partial\Omega$ nous avons $\partial\Omega = \partial\Omega_Q \cup \partial\Omega_T$ et $\partial\Omega_Q \cap \partial\Omega_T = \emptyset$.

Pour l'aspect chimique, nous pouvons imposer soit un flux de matière \mathbf{J} , soit une concentration C^{imp} . Sur la frontière $\partial\Omega$ nous avons $\partial\Omega = \partial\Omega_J \cup \partial\Omega_C$ et $\partial\Omega_J \cap \partial\Omega_C = \emptyset$.

4.1.2 Discrétisation des équations

L'étape suivante consiste à discrétiser le système non-linéaire (4.2). Dans une simulation par éléments finis, les informations fournies par le logiciel en début d'incrément sont les valeurs nodales des degrés de libertés (ddl). Ces données sont fournies sous forme d'un vecteur. Il est donc possible de définir le vecteur des déplacements $\{U\}_t$, de la température $\{T\}_t$ et de la concentration $\{C\}_t$.

Le lien entre ces valeurs nodales et les grandeurs continues est donné par les matrices des fonctions de forme $[N^u]$, $[N^{th}]$ et $[N^{ch}]$. De manière analogue, les grandeurs dérivées sont déduites par l'intermédiaire des matrices des dérivées des fonctions de forme $[B^u]$, $[B^{th}]$, $[B^{ch}]$. L'expression de ces matrices sera précisée dans les parties suivantes pour un cas bidimensionnel et un cas tridimensionnel.

Mathématiquement, cela se traduit par :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{U} &= [N^u] \{U\}_t \text{ et } \mathbf{U}^* = [N^u] \{U^*\}_t \\
 T &= [N^{th}] \{T\}_t \text{ et } T^* = [N^{th}] \{T^*\}_t \\
 C &= [N^{ch}] \{C\}_t \text{ et } C^* = [N^{ch}] \{C^*\}_t
 \end{aligned}$$

et :

$$\begin{aligned}\mathbf{E} &= [B^u] \{U\}_t \text{ et } \mathbf{E}^* = [B^u] \{U^*\}_t \\ \mathbf{grad} T &= [B^{th}] \{T\}_t \text{ et } \mathbf{grad} T^* = [B^{th}] \{T^*\}_t \\ \mathbf{grad} C &= [B^{ch}] \{C\}_t \text{ et } \mathbf{grad} C^* = [B^{ch}] \{C^*\}_t\end{aligned}$$

Les dérivées temporelles s'écrivent grâce à la différence arrière d'ordre 1 :

$$\dot{T} \approx [N^{th}] \frac{\{\Delta T\}_t}{\Delta t} = [N^{th}] \frac{\{T\}_t - \{T\}_{t-1}}{\Delta t} \quad (4.4)$$

$$\dot{C} \approx [N^{ch}] \frac{\{\Delta C\}_t}{\Delta t} = [N^{ch}] \frac{\{C\}_t - \{C\}_{t-1}}{\Delta t} \quad (4.5)$$

Ces définitions servent à la discrétisation du système (4.2), qui nous donne :

$$\begin{aligned}- \int_{\Omega_e} \{U^*\}_t^T [B^u]^T \{\Sigma\}_t dV + \int_{\partial\Omega_{e\Sigma}} \{U^*\}_t^T [N^u]^T \{T_{\Sigma}^{imp}\} dS + \int_{\Omega_e} \{U^*\}_t^T [N^u]^T \{f_v\} dV &= \{0\} \\ - \int_{\Omega_e} \{T^*\}_t^T [B^{th}]^T \{Q\}_t dV + \int_{\partial\Omega_{eQ}} \{T^*\}_t^T [N^{th}]^T \{\Phi_Q\} dS + \int_{\Omega_e} \{T^*\}_t^T [N^{th}]^T \rho C_p [N^{th}] \frac{\{\Delta T\}_t}{\Delta t} dV &= \{0\} \\ - \int_{\Omega_e} \{C^*\}_t^T [B^{ch}]^T \{J\}_t dV + \int_{\partial\Omega_{eJ}} \{C^*\}_t^T [N^{ch}]^T \{\Phi_J\} dS + \int_{\Omega_e} \{C^*\}_t^T [N^{ch}]^T [N^{ch}] \frac{\{\Delta C\}_t}{\Delta t} dV &= \{0\}\end{aligned}$$

où $\{\Sigma\}_t$, $\{Q\}_t$ et $\{J\}_t$ sont les versions discrètes des grandeurs dérivées et $\{T_{\Sigma}^{imp}\}$, $\{\Phi_Q\}$ et $\{\Phi_J\}$ les conditions aux limites discrétisées. Il est également important de noter que les domaines d'intégration sont définis à présent à l'échelle de l'élément. Enfin lors de la discrétisation, les différents produits tensoriel et scalaire se traduisent sous la forme de produits matriciels.

Dans le système ci-dessus, il est possible de factoriser les champs virtuels dans chaque équation, et ainsi de définir les résidus mécanique $\{R_e^u\}$, thermique $\{R_e^{th}\}$ et chimique $\{R_e^{ch}\}$:

$$\begin{aligned}\{R_e^u\} &= - \int_{\Omega_e} [B^u]^T \{\Sigma\}_t dV + \int_{\partial\Omega_{e\Sigma}} [N^u]^T \{T_{\Sigma}^{imp}\} dS + \int_{\Omega_e} [N^u]^T \{f_v\} dV = \{0\} \\ \{R_e^{th}\} &= - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \{Q\}_t dV + \int_{\partial\Omega_{eQ}} [N^{th}]^T \{\Phi_Q\} dS + \int_{\Omega_e} \rho C_p [N^{th}]^T [N^{th}] \frac{\{\Delta T\}_t}{\Delta t} dV = \{0\} \\ \{R_e^{ch}\} &= - \int_{\Omega_e} [B^{ch}]^T \{J\}_t dV + \int_{\partial\Omega_{eJ}} [N^{ch}]^T \{\Phi_J\} dS + \int_{\Omega_e} [N^{ch}]^T [N^{ch}] \frac{\{\Delta C\}_t}{\Delta t} dV = \{0\}\end{aligned} \quad (4.6)$$

Actuellement, la gestion des conditions aux limites de type flux n'est pas implémentée. Seuls des déplacements, des températures ou des concentrations sont imposés. De plus, les forces volumiques ne sont pas prises en compte à ce stade. Le système se simplifie alors en :

$$\begin{aligned}\{R_e^u\} &= - \int_{\Omega_e} [B^u]^T \{\Sigma\}_t dV = \{0\} \\ \{R_e^{th}\} &= - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \{Q\}_t dV + \int_{\Omega_e} \rho C_p [N^{th}]^T [N^{th}] \frac{\{\Delta T\}_t}{\Delta t} dV = \{0\} \\ \{R_e^{ch}\} &= - \int_{\Omega_e} [B^{ch}]^T \{J\}_t dV + \int_{\Omega_e} [N^{ch}]^T [N^{ch}] \frac{\{\Delta C\}_t}{\Delta t} dV = \{0\}\end{aligned} \quad (4.7)$$

Le changement de variable permettant de passer de l'élément réel à l'élément de référence est donné par une transformation géométrique. Deux exemples de cette transformation sont illustrés par les figures 4.3 et 4.4. Cette transformation est caractérisée par sa matrice jacobienne $[Jac]$. Elle est définie comme étant la matrice des dérivées premières des coordonnées dans l'élément réel par rapport aux coordonnées dans l'élément de référence. Par exemple, en trois dimensions, les coordonnées (x, y, z) deviennent (ξ, η, ζ) , la matrice s'écrit alors :

$$[Jac] = \begin{bmatrix} \frac{\partial x}{\partial \xi} & \frac{\partial y}{\partial \xi} & \frac{\partial z}{\partial \xi} \\ \frac{\partial x}{\partial \eta} & \frac{\partial y}{\partial \eta} & \frac{\partial z}{\partial \eta} \\ \frac{\partial x}{\partial \zeta} & \frac{\partial y}{\partial \zeta} & \frac{\partial z}{\partial \zeta} \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Concernant les dérivées partielles, les notations $\frac{\partial x}{\partial \xi}$ et $x_{,\xi}$ sont équivalentes, mais la deuxième sera privilégiée par la suite pour ne pas alourdir les expressions.

Les calculs ne seront pas conduits dans l'élément réel, mais dans un élément de référence. Pour pouvoir passer du repère associé à l'élément standard au repère de l'élément de référence, nous avons besoin du jacobien de cette transformation qui relie ces deux espaces. Il correspond au déterminant de la matrice jacobienne.

Enfin l'inverse de $[Jac]$ est également défini et permet de revenir au repère initial.

Pour résumer cette partie, le choix de l'élément va permettre de préciser :

- les matrices des fonctions de formes $[N^u]$, $[N^{th}]$, $[N^{ch}]$, qui dépendent de la géométrie, du nombre de nœuds et de l'interpolation choisie (linéaire, quadratique, ...);
- les matrices des dérivées des fonctions de formes $[B^u]$, $[B^{th}]$, $[B^{ch}]$;
- la matrice jacobienne $[Jac]$ et son déterminant.

4.1.3 Algorithme de résolution implicite

Nous allons à présent détailler les étapes de l'algorithme permettant de résoudre le système discret à l'aide du logiciel d'éléments finis Abaqus. La résolution numérique des lois de comportement nécessite de choisir le schéma d'intégration le plus adapté, le but étant de trouver de meilleur compromis entre la précision, le temps de calcul tout en garantissant la stabilité. En se basant sur les travaux de [Duval, 2009] et [Chemisky, 2009] nous faisons le choix de l'intégration implicite, dont les principales étapes vont être détaillées.

Nous utilisons ici la sous-routine User ELeMent (UEL) qui nous permet d'implémenter notre propre élément multi-physique. Cette démarche est résumée dans la figure 4.2.

A chaque début d'incrément, le logiciel commence une nouvelle itération de la méthode de Newton-Raphson. Abaqus transmet à la sous-routine UEL les valeurs nodales en fin d'incrément des déplacements $\{U\}_{t+1}$, de la température $\{T\}_{t+1}$ et de la concentration $\{C\}_{t+1}$. Leurs variations pendant l'incrément ($\{\Delta U\}$, $\{\Delta T\}$, $\{\Delta C\}$) sont également connues. Le fait d'avoir des valeurs exprimées en fin d'incrément signifie que le vecteur des degrés de liberté contient déjà la variation. Par exemple, dans le cas de la concentration, cela se traduit par $\{C\}_{t+1} = \{C\}_t + \{\Delta C\}$.

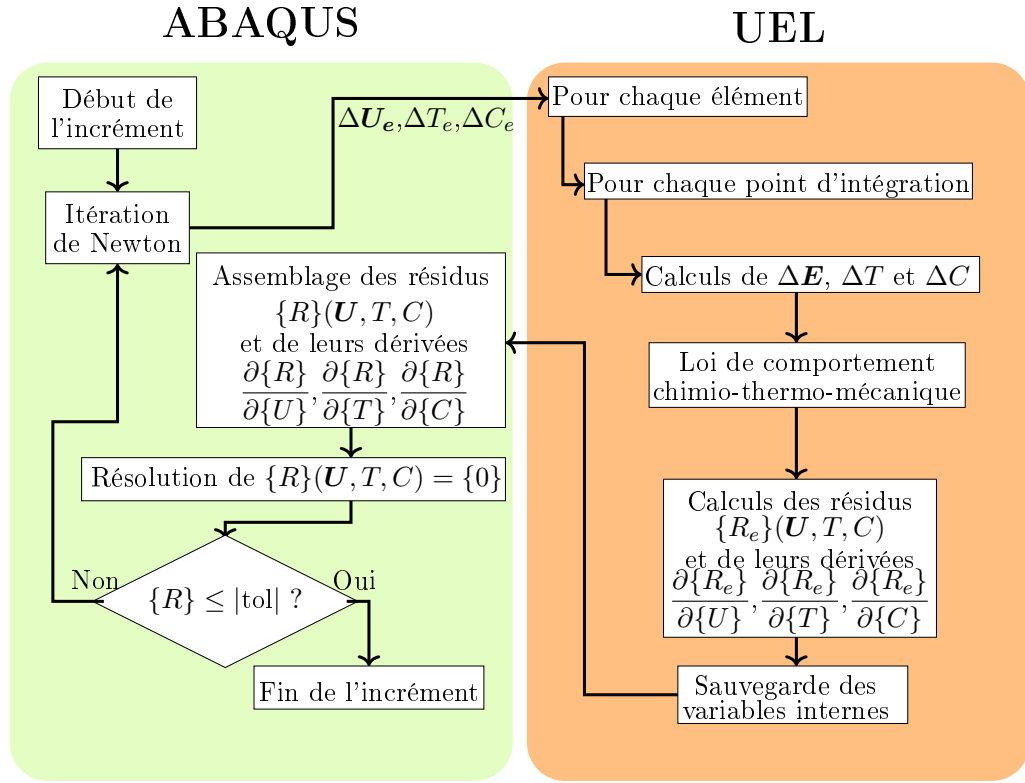


FIGURE 4.2 – *Algorithme de résolution implémenté grâce la sous-routine User Element d'Abaqus, extrait de [Ulff et al., 2019].*

L'UEL est ensuite appelée pour chaque élément. Lors de l'étape suivante, il faut calculer à chaque point d'intégration de Gauss les inconnues et les grandeurs constituant le résidu ainsi que leurs dérivées telles que la déformation $\{E\}_t$, l'incrément de déformation $\{\Delta E\}_t$ ainsi que les gradients de température et de concentration.

Il est important de préciser que pour les précédentes sous-routines User MATériel (UMAT), ces grandeurs dérivées étaient données par le logiciel en début d'incrément. Afin de conserver la compatibilité avec ces UMAT, il faut veiller à bien définir les grandeurs dérivées en début d'incrément. La déformation s'écrit par exemple :

$$\{E\}_t = [B^u] \{U\}_t = [B^u] (\{U\}_{t+1} - \{\Delta U\}) \quad (4.9)$$

Toutes ces informations sont utilisées dans la loi de comportement de l'AMF NiTi. Cela permet d'accéder à l'évolution des variables internes, à l'incrément de contrainte et à l'opérateur tangent mécanique. Dans un second temps, les flux thermique, chimique et les opérateurs tangents correspondants sont également calculés. Il est maintenant possible de trouver la valeur des résidus et leurs dérivées pour l'élément considéré.

Par la suite, la méthode de Newton-Raphson est utilisée pour résoudre ce système non-linéaire. Les inconnues sont les valeurs en fin d'incrément des trois résidus.

L'état d'équilibre initial de la structure est décrit par :

$$\begin{aligned}\{R_e^u\}_t(\{U\}, \{T\}, \{C\}) &= \{0\} \\ \{R_e^{th}\}_t(\{U\}, \{T\}, \{C\}) &= \{0\} \\ \{R_e^{ch}\}_t(\{U\}, \{T\}, \{C\}) &= \{0\}\end{aligned}\tag{4.10}$$

Ce système est alors déséquilibré par les variations pendant l'incrément des variables :

$$\begin{aligned}\{R_e^u\}_{t+1}(\{U\} + \{\Delta U\}, \{T\} + \{\Delta T\}, \{C\} + \{\Delta C\}) &\neq \{0\} \\ \{R_e^{th}\}_{t+1}(\{U\} + \{\Delta U\}, \{T\} + \{\Delta T\}, \{C\} + \{\Delta C\}) &\neq \{0\} \\ \{R_e^{ch}\}_{t+1}(\{U\} + \{\Delta U\}, \{T\} + \{\Delta T\}, \{C\} + \{\Delta C\}) &\neq \{0\}\end{aligned}\tag{4.11}$$

L'étape clé de la méthode de Newton-Raphson est la linéarisation des résidus, par rapport à chaque degré de liberté :

$$\begin{aligned}\{R_e^u\}_{t+1} &\approx \{R_e^u\}_t + \frac{\partial\{R_e^u\}_t}{\partial\{U\}_t}\{\Delta U\}_t + \frac{\partial\{R_e^u\}_t}{\partial\{T\}_t}\{\Delta T\}_t + \frac{\partial\{R_e^u\}_t}{\partial\{C\}_t}\{\Delta C\}_t \approx \{0\} \\ \{R_e^{th}\}_{t+1} &\approx \{R_e^{th}\}_t + \frac{\partial\{R_e^{th}\}_t}{\partial\{U\}_t}\{\Delta U\}_t + \frac{\partial\{R_e^{th}\}_t}{\partial\{T\}_t}\{\Delta T\}_t + \frac{\partial\{R_e^{th}\}_t}{\partial\{C\}_t}\{\Delta C\}_t \approx \{0\} \\ \{R_e^{ch}\}_{t+1} &\approx \{R_e^{ch}\}_t + \frac{\partial\{R_e^{ch}\}_t}{\partial\{U\}_t}\{\Delta U\}_t + \frac{\partial\{R_e^{ch}\}_t}{\partial\{T\}_t}\{\Delta T\}_t + \frac{\partial\{R_e^{ch}\}_t}{\partial\{C\}_t}\{\Delta C\}_t \approx \{0\}\end{aligned}\tag{4.12}$$

La matrice de rigidité équivalente $[K_e]$ associée à chaque élément apparait et peut être décomposée en plusieurs sous-matrices :

$$\begin{aligned}[K_e^{uu}] &= \frac{\partial\{R_e^u\}_t}{\partial\{U\}_t} & [K_e^{uT}] &= \frac{\partial\{R_e^u\}_t}{\partial\{T\}_t} & [K_e^{uC}] &= \frac{\partial\{R_e^u\}_t}{\partial\{C\}_t} \\ [K_e^{Tu}] &= \frac{\partial\{R_e^{th}\}_t}{\partial\{U\}_t} & [K_e^{TT}] &= \frac{\partial\{R_e^{th}\}_t}{\partial\{T\}_t} & [K_e^{TC}] &= \frac{\partial\{R_e^{th}\}_t}{\partial\{C\}_t} \\ [K_e^{Cu}] &= \frac{\partial\{R_e^{ch}\}_t}{\partial\{U\}_t} & [K_e^{CT}] &= \frac{\partial\{R_e^{ch}\}_t}{\partial\{T\}_t} & [K_e^{CC}] &= \frac{\partial\{R_e^{ch}\}_t}{\partial\{C\}_t}\end{aligned}\tag{4.13}$$

Les termes diagonaux $[K_e^{uu}]$, $[K_e^{TT}]$ et $[K_e^{CC}]$ représentent respectivement le comportement mécanique, thermique et chimique. Les autres termes expriment tous les couplages possibles entre les différents phénomènes.

Dès que ces grandeurs sont déterminées pour tous les éléments composant le domaine, elles sont transmises à Abaqus, ce dernier se charge de l'assemblage à l'échelle de la structure pour trouver les résidus globaux et les matrices tangentes globales. La connaissance des grandeurs essentielles que sont :

- les résidus mécanique $\{R_e^u\}$, thermique $\{R_e^{th}\}$ et chimique $\{R_e^{ch}\}$;
- la matrice rigidité équivalente $[K_e]$ composée de ses multiples sous-matrices.

va permettre à Abaqus de déterminer l'évolution des degrés de liberté à travers leur variations ($\{\Delta U\}$, $\{\Delta T\}$, $\{\Delta C\}$).

Le dernier point essentiel à préciser est celui de l'échelle de temps dans un calcul implicite. En effet, le temps utilisé par Abaqus est un temps virtuel, dont la valeur est fixée par l'utilisateur. La présence de dérivées temporelles dans les équations d'équilibres thermique et chimique est due à la prise en compte du cas instationnaire, qui est le plus général. La démarche complète est décrite dans l'annexe B. De manière concise, elle nécessite d'introduire un temps caractéristique t_c dans l'expression des résidus thermique et chimique.

Après la résolution du système des résidus, un test est fait sur la valeur des résidus afin de déterminer si nous pouvons passer à l'incrément suivant ou bien si une itération supplémentaire est nécessaire. Le processus d'itération s'arrête lorsque la valeur du résidu devient inférieure à une tolérance fixée, considérée comme un zéro numérique.

4.2 Formulation d'un élément fini multi-physique bidimensionnel

Nous allons à présent détailler la conception d'un élément bidimensionnel permettant de résoudre le système (4.7) (cf [Ulf et al., 2019]). Il permet de prendre en compte des distributions hétérogènes de déplacements, de température et d'hydrogène. Nous considérons le cas d'un élément 2D ayant 4 nœuds, 4 degrés de liberté par nœud et une méthode d'interpolation linéaire. Les deux premières composantes sont les déplacements U et V dans le plan. La troisième composante est dédiée à la température T . Enfin la dernière composante est utilisée pour la concentration d'hydrogène C .

4.2.1 Hypothèse des contraintes planes

Si le problème considéré est indépendant d'une des coordonnées, il est possible de se ramener à un problème plan. Il existe deux types de problèmes plans, nous nous placerons dans le cas de l'hypothèse des contraintes planes. Cette hypothèse est valable pour des plaques (corps plans et minces), les sollicitations étant dans le même plan. Le comportement est supposé être constant suivant l'épaisseur, ce qui permet de simplifier le calcul des intégrales.

Les intégrales volumiques se réécrivent alors :

$$\iiint_{\Omega_e} f(x, y, z) \, dx dy dz = e \iint_{S_e} f(x, y) \, dx dy \quad (4.14)$$

avec e l'épaisseur de la plaque et S_e la surface de l'élément.

4.2.2 Définition des fonctions de forme 2D

La discrétisation des champs mécanique, thermique et chimique dans l'élément de référence s'écrit dans le cas 2D :

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(\xi, \eta) &= [N^u(\xi, \eta)] \{U\} \text{ et } \mathbf{U}^*(\xi, \eta) = [N^u(\xi, \eta)] \{U^*\} \\ T(\xi, \eta) &= [N^{th}(\xi, \eta)] \{T\} \text{ et } T^*(\xi, \eta) = [N^{th}(\xi, \eta)] \{T^*\} \\ C(\xi, \eta) &= [N^{ch}(\xi, \eta)] \{C\} \text{ et } C^*(\xi, \eta) = [N^{ch}(\xi, \eta)] \{C^*\} \end{aligned} \quad (4.15)$$

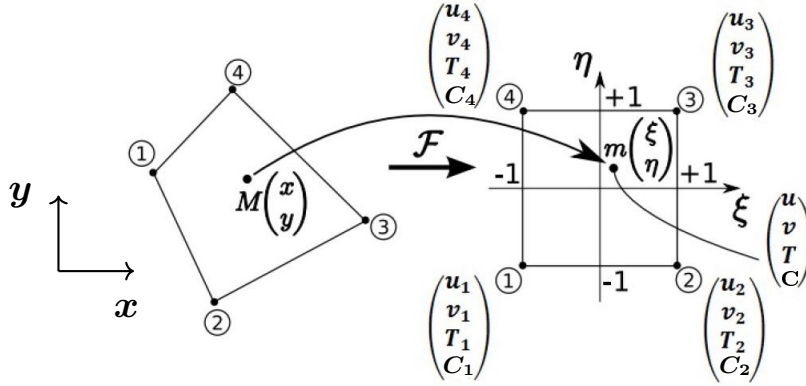


FIGURE 4.3 – Transformation entre l'élément réel (à gauche) et l'élément de référence (à droite) pour un élément quadrangulaire à quatre noeuds et quatre ddl par noeud.

où (ξ, η) sont les coordonnées d'un point m de l'élément de référence associé à un point matériel $M(x, y)$ de l'élément réel (voir figure 4.3). Les vecteurs des degrés de liberté sont donnés par :

$$\begin{aligned} \{U\} &= \{U_1 \ V_1 \ U_2 \ V_2 \ U_3 \ V_3 \ U_4 \ V_4\}^T \\ \{T\} &= \{T_1 \ T_2 \ T_3 \ T_4\}^T \\ \{C\} &= \{C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4\}^T \end{aligned}$$

et les matrices des fonctions de forme par :

$$\begin{aligned} [N^u(\xi, \eta)] &= \begin{bmatrix} N_1 & 0 & N_2 & 0 & N_3 & 0 & N_4 & 0 \\ 0 & N_1 & 0 & N_2 & 0 & N_3 & 0 & N_4 \end{bmatrix} \\ [N^{th}(\xi, \eta)] &= [N^{ch}(\xi, \eta)] = [N_1 \ N_2 \ N_3 \ N_4] \end{aligned}$$

Concernant les fonctions de forme, le choix d'une interpolation linéaire suivant ξ et η implique les expressions suivantes, issues de [Batoz and Dhatt, 1990] :

$$\begin{aligned} N_1(\xi, \eta) &= \frac{1}{4}(1 - \xi)(1 - \eta) & N_2(\xi, \eta) &= \frac{1}{4}(1 + \xi)(1 - \eta) \\ N_3(\xi, \eta) &= \frac{1}{4}(1 + \xi)(1 + \eta) & N_4(\xi, \eta) &= \frac{1}{4}(1 - \xi)(1 + \eta) \end{aligned}$$

4.2.3 Définition de la matrice jacobienne

La matrice jacobienne est définie comme étant la matrice des dérivées premières des coordonnées :

$$[Jac] = \begin{bmatrix} x, \xi & y, \xi \\ x, \eta & y, \eta \end{bmatrix} \quad (4.16)$$

La première étape consiste à écrire le lien entre les coordonnées continues (x, y) et les

coordonnées nodales (x_i, y_i) :

$$\begin{aligned} x &= \sum_{n=1}^4 N_n x_n \\ y &= \sum_{n=1}^4 N_n y_n \end{aligned} \quad (4.17)$$

On peut obtenir l'expression détaillée de la matrice jacobienne à l'aide des équations ci-dessous qui lient les dérivées de x et y aux fonctions d'interpolation et aux coordonnées nodales :

$$\begin{aligned} x_{,\alpha} &= \sum_{n=1}^4 N_{n,\alpha} x_n \quad \text{avec } \alpha = \xi, \eta \\ y_{,\alpha} &= \sum_{n=1}^4 N_{n,\alpha} y_n \quad \text{avec } \alpha = \xi, \eta \end{aligned} \quad (4.18)$$

Par conséquent :

$$[Jac] = \begin{bmatrix} N_{1,\xi} & N_{2,\xi} & N_{3,\xi} & N_{4,\xi} \\ N_{1,\eta} & N_{2,\eta} & N_{3,\eta} & N_{4,\eta} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \\ x_3 & y_3 \\ x_4 & y_4 \end{bmatrix} \quad (4.19)$$

4.2.4 Définition des dérivées des fonctions de forme

Le passage de la forme continue des équations (4.2) dans le cas d'un élément 2D vers la forme discrète nécessite d'exprimer les grandeurs dérivées grâce aux matrices des dérivées des fonctions de formes $[B^u]$, $[B^{th}]$, $[B^{ch}]$. Elles sont respectivement liées à la déformation \mathbf{E} , au gradient de température $\mathbf{grad} T$ et au gradient de concentration $\mathbf{grad} C$:

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{,x} \\ V_{,y} \\ U_{,y} + V_{,x} \end{pmatrix} = [B^u(\xi, \eta)] \{U\} \\ \mathbf{grad} T &= \begin{pmatrix} T_{,x} \\ T_{,y} \end{pmatrix} = [B^{th}(\xi, \eta)] \{T\} \\ \mathbf{grad} C &= \begin{pmatrix} C_{,x} \\ C_{,y} \end{pmatrix} = [B^{ch}(\xi, \eta)] \{C\} \end{aligned} \quad (4.20)$$

où $\gamma_{12} = 2\varepsilon_{12}$. La détermination des matrices $[B^{th}(\xi, \eta)]$ et $[B^{ch}(\xi, \eta)]$ est faite en deux temps. Tout d'abord, il faut re-exprimer les dérivées dans l'élément de référence, à l'aide de la matrice jacobienne et de son inverse. Ainsi, pour le gradient de température, cela amène à écrire :

$$\begin{pmatrix} T_{,\xi} \\ T_{,\eta} \end{pmatrix} = [Jac] \begin{pmatrix} T_{,x} \\ T_{,y} \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad \begin{pmatrix} T_{,x} \\ T_{,y} \end{pmatrix} = [Jac]^{-1} \begin{pmatrix} T_{,\xi} \\ T_{,\eta} \end{pmatrix} \quad (4.21)$$

Ensuite, nous utilisons les équations (4.15) reliant les champs de déplacements, de température et de concentration chimique continus aux valeurs nodales des degrés de liberté :

$$\begin{pmatrix} T_{,x} \\ T_{,y} \end{pmatrix} = [Jac]^{-1} \begin{bmatrix} N_{1,\xi} & N_{2,\xi} & N_{3,\xi} & N_{4,\xi} \\ N_{1,\eta} & N_{2,\eta} & N_{3,\eta} & N_{4,\eta} \end{bmatrix} \{T\} \quad (4.22)$$

En comparant les équations (4.20) et (4.22), nous trouvons par identification que :

$$[B^{th}(\xi, \eta)] = [Jac]^{-1} \begin{bmatrix} N_{1,\xi} & N_{2,\xi} & N_{3,\xi} & N_{4,\xi} \\ N_{1,\eta} & N_{2,\eta} & N_{3,\eta} & N_{4,\eta} \end{bmatrix} \quad (4.23)$$

Les matrices $[N^{th}(\xi, \eta)]$ et $[N^{ch}(\xi, \eta)]$ étant identiques, les matrices $[B^{th}(\xi, \eta)]$ et $[B^{ch}(\xi, \eta)]$ le sont également.

Pour la déformation, il faut introduire une matrice permettant de calculer toutes les composantes de la déformation à partir du vecteur contenant les dérivées des déplacements :

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \gamma_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{,x} \\ V_{,y} \\ U_{,y} + V_{,x} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} U_{,x} \\ U_{,y} \\ V_{,x} \\ V_{,y} \end{pmatrix} \quad (4.24)$$

En utilisant la même méthode que pour les autres champs, les dérivées sont exprimées dans l'élément de référence puis calculées par l'intermédiaire des fonctions de forme mécanique $[N^u]$. La matrice $[B^u]$ s'écrit alors de la manière suivante :

$$[B^u(\xi, \eta)] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} [Jac]^{-1} & [0] \\ [0] & [Jac]^{-1} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} N_{1,\xi} & 0 & N_{2,\xi} & 0 & N_{3,\xi} & 0 & N_{4,\xi} & 0 \\ N_{1,\eta} & 0 & N_{2,\eta} & 0 & N_{3,\eta} & 0 & N_{4,\eta} & 0 \\ 0 & N_{1,\xi} & 0 & N_{2,\xi} & 0 & N_{3,\xi} & 0 & N_{4,\xi} \\ 0 & N_{1,\eta} & 0 & N_{2,\eta} & 0 & N_{3,\eta} & 0 & N_{4,\eta} \end{bmatrix} \quad (4.25)$$

Toutes les matrices nécessaires à une simulation par éléments finis sont à présent définies dans le cas d'un élément 2D en contraintes planes. Dans la partie suivante, cet élément va être généralisé au cas 3D.

4.3 Formulation d'un élément fini multi-physique tridimensionnel

Le but est toujours de résoudre le système (4.7), mais cette fois dans le cas d'un domaine 3D. La prise en compte des distributions hétérogènes des déplacements, de température et d'hydrogène sera permise à l'aide d'un élément 3D à 8 nœuds, 5 degrés de liberté par nœud et une méthode d'interpolation linéaire. Pour les degrés de liberté, la troisième composante W du déplacement a été ajoutée, les autres ddl sont identiques à ceux de l'élément 2D présenté dans le paragraphe précédent. Pour le cas 3D, aucune hypothèse n'est nécessaire sur la répartition des contraintes dans le domaine.

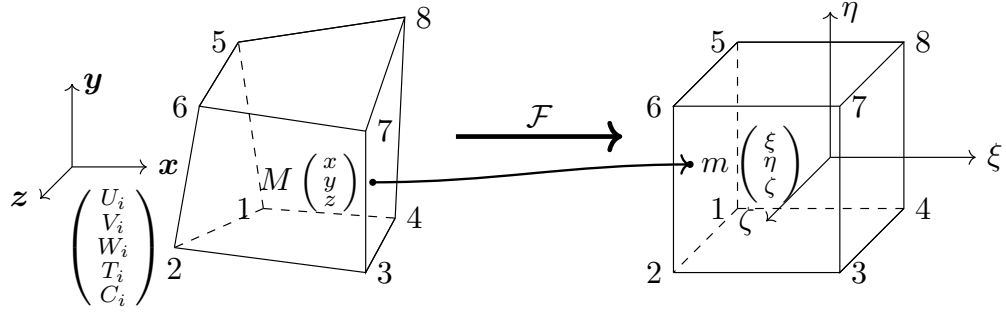


FIGURE 4.4 – Transformation entre l'élément réel (à gauche) et l'élément de référence (à droite) pour un élément hexaédrique à huit noeuds et cinq ddl par noeud.

4.3.1 Définition des fonctions de forme 3D

L'ajout d'une composante au vecteur des déplacements conduit à une dimension supplémentaire dans l'élément de référence, notée ζ . La nouvelle approximation des champs mécanique, thermique et chimique dans l'élément de référence devient :

$$\begin{aligned} \mathbf{U}(\xi, \eta, \zeta) &= [N^u(\xi, \eta, \zeta)] \{U\} \text{ et } \mathbf{U}^*(\xi, \eta, \zeta) = [N^u(\xi, \eta, \zeta)] \{U^*\} \\ T(\xi, \eta, \zeta) &= [N^{th}(\xi, \eta, \zeta)] \{T\} \text{ et } T^*(\xi, \eta, \zeta) = [N^{th}(\xi, \eta, \zeta)] \{T^*\} \\ C(\xi, \eta, \zeta) &= [N^{ch}(\xi, \eta, \zeta)] \{C\} \text{ et } C^*(\xi, \eta, \zeta) = [N^{ch}(\xi, \eta, \zeta)] \{C^*\} \end{aligned} \quad (4.26)$$

où (ξ, η, ζ) correspondent aux coordonnées d'un point m de l'élément de référence associé à un point matériel $M(x, y, z)$ de l'élément réel (voir figure 4.4).

Les modifications à apporter aux vecteurs des ddl $\{U\}$, $\{T\}$ et $\{C\}$ sont relatives aux nombres de noeuds, qui sont au nombre de 8, et à la composante supplémentaire W dans le vecteur des déplacements :

$$\begin{aligned} \{U\} &= [U_1 \ V_1 \ W_1 \ U_2 \ V_2 \ W_2 \ \dots \ U_8 \ V_8 \ W_8]^T \\ \{T\} &= [T_1 \ T_2 \ T_3 \ T_4 \ T_5 \ T_6 \ T_7 \ T_8]^T \\ \{C\} &= [C_1 \ C_2 \ C_3 \ C_4 \ C_5 \ C_6 \ C_7 \ C_8]^T \end{aligned} \quad (4.27)$$

Les expressions des matrices d'interpolation ($[N^u]$, $[N^{th}]$, $[N^{ch}]$) prennent alors la forme suivante :

$$\begin{aligned} [N^u(\xi, \eta, \zeta)] &= \begin{bmatrix} N_1 & 0 & 0 & N_2 & 0 & 0 & \dots & N_8 & 0 & 0 \\ 0 & N_1 & 0 & 0 & N_2 & 0 & \dots & 0 & N_8 & 0 \\ 0 & 0 & N_1 & 0 & 0 & N_2 & \dots & 0 & 0 & N_8 \end{bmatrix} \\ [N^{th}(\xi, \eta, \zeta)] &= [N_1 \ N_2 \ N_3 \ N_4 \ N_5 \ N_6 \ N_7 \ N_8] \\ [N^{ch}(\xi, \eta, \zeta)] &= [N_1 \ N_2 \ N_3 \ N_4 \ N_5 \ N_6 \ N_7 \ N_8] \end{aligned} \quad (4.28)$$

De manière classique, tel qu'introduit par [Batoz and Dhatt, 1990], les fonctions de forme

$N_i(\xi, \eta, \zeta)$ s'écrivent pour une interpolation 3D linéaire :

$$\begin{aligned}
 N_1(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{8} (1 - \xi) (1 - \eta) (1 - \zeta) & N_5(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{8} (1 - \xi) (1 - \eta) (1 + \zeta) \\
 N_2(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{8} (1 + \xi) (1 - \eta) (1 - \zeta) & N_6(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{8} (1 + \xi) (1 - \eta) (1 + \zeta) \\
 N_3(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{8} (1 + \xi) (1 + \eta) (1 - \zeta) & N_7(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{8} (1 + \xi) (1 + \eta) (1 + \zeta) \\
 N_4(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{8} (1 - \xi) (1 + \eta) (1 - \zeta) & N_8(\xi, \eta, \zeta) &= \frac{1}{8} (1 - \xi) (1 + \eta) (1 + \zeta)
 \end{aligned}$$

4.3.2 Définition de la matrice jacobienne

La matrice jacobienne $[Jac]$ associée à la transformation entre l'élément réel et l'élément de référence est notamment complétée par la coordonnée réelle z et les dérivées par rapport à la coordonnée de référence ζ :

$$[Jac] = \begin{bmatrix} x_{,\xi} & y_{,\xi} & z_{,\xi} \\ x_{,\eta} & y_{,\eta} & z_{,\eta} \\ x_{,\zeta} & y_{,\zeta} & z_{,\zeta} \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

L'inverse de cette matrice représentera la transformation inverse. Les dérivées des coordonnées réelles x, y, z sont calculées à partir des fonctions de formes N_i et coordonnées nodales x_i, y_i, z_i :

$$\begin{aligned}
 x_{,\alpha} &= \sum_{n=1}^8 N_{i,\alpha} x_i & \text{avec } \alpha &= \xi, \eta, \zeta \\
 y_{,\alpha} &= \sum_{n=1}^8 N_{i,\alpha} y_i & \text{avec } \alpha &= \xi, \eta, \zeta \\
 z_{,\alpha} &= \sum_{n=1}^8 N_{i,\alpha} z_i & \text{avec } \alpha &= \xi, \eta, \zeta
 \end{aligned} \quad (4.30)$$

4.3.3 Définition des dérivées des fonctions de forme

Comme précédemment, la dernière étape de la formulation 3D nécessite de déterminer les matrices des dérivées des fonctions de forme ($[B^u]$, $[B^{th}]$, $[B^{ch}]$). Elle commence par la définition des grandeurs dérivées, avec le tenseur des déformations qui est écrit sous forme vectorielle dans

le cas d'un élément 3D :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{E} &= \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{12} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{23} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{,x} \\ V_{,y} \\ W_{,z} \\ U_{,y} + V_{,x} \\ U_{,z} + W_{,x} \\ V_{,z} + W_{,y} \end{pmatrix} = [B^u(\xi, \eta, \zeta)] \{U\} \\
 \mathbf{grad} T &= \begin{pmatrix} T_{,x} \\ T_{,y} \\ T_{,z} \end{pmatrix} = [B^{th}(\xi, \eta, \zeta)] \{T\} \\
 \mathbf{grad} C &= \begin{pmatrix} C_{,x} \\ C_{,y} \\ C_{,z} \end{pmatrix} = [B^{ch}(\xi, \eta, \zeta)] \{C\}
 \end{aligned} \tag{4.31}$$

où $\gamma_{ij} = 2\varepsilon_{ij}$ pour $i \neq j$. Le calcul des matrices $[B^{th}(\xi, \eta, \zeta)]$ et $[B^{ch}(\xi, \eta, \zeta)]$ suit le même raisonnement que dans le cas 2D. Les dérivées sont transformées dans l'élément de référence, par l'intermédiaire de la matrice jacobienne. Par exemple, pour la température nous obtenons :

$$\begin{pmatrix} T_{,\xi} \\ T_{,\eta} \\ T_{,\zeta} \end{pmatrix} = [Jac] \begin{pmatrix} T_{,x} \\ T_{,y} \\ T_{,z} \end{pmatrix} \tag{4.32}$$

L'introduction des matrices $([N^u], [N^{th}], [N^{ch}])$ mènent à :

$$\begin{pmatrix} T_{,x} \\ T_{,y} \\ T_{,z} \end{pmatrix} = [Jac]^{-1} \begin{bmatrix} N_{1,\xi} & N_{2,\xi} & N_{3,\xi} & N_{4,\xi} & N_{5,\xi} & N_{6,\xi} & N_{7,\xi} & N_{8,\xi} \\ N_{1,\eta} & N_{2,\eta} & N_{3,\eta} & N_{4,\eta} & N_{5,\eta} & N_{6,\eta} & N_{7,\eta} & N_{8,\eta} \\ N_{1,\zeta} & N_{2,\zeta} & N_{3,\zeta} & N_{4,\zeta} & N_{5,\zeta} & N_{6,\zeta} & N_{7,\zeta} & N_{8,\zeta} \end{bmatrix} \{T\} \tag{4.33}$$

En comparant les équations (4.31) et (4.33), nous trouvons par identification que :

$$[B^{th}(\xi, \eta, \zeta)] = [Jac]^{-1} \begin{bmatrix} N_{1,\xi} & N_{2,\xi} & N_{3,\xi} & N_{4,\xi} & N_{5,\xi} & N_{6,\xi} & N_{7,\xi} & N_{8,\xi} \\ N_{1,\eta} & N_{2,\eta} & N_{3,\eta} & N_{4,\eta} & N_{5,\eta} & N_{6,\eta} & N_{7,\eta} & N_{8,\eta} \\ N_{1,\zeta} & N_{2,\zeta} & N_{3,\zeta} & N_{4,\zeta} & N_{5,\zeta} & N_{6,\zeta} & N_{7,\zeta} & N_{8,\zeta} \end{bmatrix} \tag{4.34}$$

A nouveau, l'égalité $[B^{ch}(\xi, \eta, \zeta)] = [B^{th}(\xi, \eta, \zeta)]$ est valable car $[N^{ch}(\xi, \eta, \zeta)] = [N^{th}(\xi, \eta, \zeta)]$.

Pour le tenseur symétrique des déformations, les 6 composantes sont exprimées en fonction des différentes dérivées de la manière suivante :

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \gamma_{12} \\ \gamma_{13} \\ \gamma_{23} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} U_{,x} \\ V_{,y} \\ W_{,z} \\ U_{,y} + V_{,x} \\ U_{,z} + W_{,x} \\ V_{,z} + W_{,y} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} U_{,x} \\ U_{,y} \\ U_{,z} \\ V_{,x} \\ V_{,y} \\ V_{,z} \\ W_{,x} \\ W_{,y} \\ W_{,z} \end{pmatrix} \tag{4.35}$$

L'expression complète de la matrice de dérivées des fonctions de formes mécanique $[B^u(\xi, \eta, \zeta)]$ est :

$$[B^u(\xi, \eta, \zeta)] = [A][Jacobian][M] \quad (4.36)$$

Où les différentes sous-matrices sont :

$$[A] = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$$

$$[Jacobian] = \begin{bmatrix} [Jac]^{-1} & [0] & [0] \\ [0] & [Jac]^{-1} & [0] \\ [0] & [0] & [Jac]^{-1} \end{bmatrix}$$

$$[M] = \begin{bmatrix} N_{1,\xi} & 0 & 0 & N_{2,\xi} & 0 & 0 & N_{8,\xi} & 0 & 0 \\ N_{1,\eta} & 0 & 0 & N_{2,\eta} & 0 & 0 & N_{8,\eta} & 0 & 0 \\ N_{1,\zeta} & 0 & 0 & N_{2,\zeta} & 0 & 0 & N_{8,\zeta} & 0 & 0 \\ 0 & N_{1,\xi} & 0 & 0 & N_{2,\xi} & 0 & 0 & N_{8,\xi} & 0 \\ 0 & N_{1,\eta} & 0 & 0 & N_{2,\eta} & 0 & \dots & 0 & N_{8,\eta} & 0 \\ 0 & N_{1,\zeta} & 0 & 0 & N_{2,\zeta} & 0 & 0 & 0 & N_{8,\zeta} & 0 \\ 0 & 0 & N_{1,\xi} & 0 & 0 & N_{2,\xi} & 0 & 0 & 0 & N_{8,\xi} \\ 0 & 0 & N_{1,\eta} & 0 & 0 & N_{2,\eta} & 0 & 0 & 0 & N_{8,\eta} \\ 0 & 0 & N_{1,\zeta} & 0 & 0 & N_{2,\zeta} & 0 & 0 & 0 & N_{8,\zeta} \end{bmatrix}$$

Dans l'équation (4.36), la matrice $[A]$ sélectionne les dérivées des déplacements nécessaires pour construire chaque composante du tenseur de déformation. Le terme $[Jacobian]$ applique la transformation inverse à chaque composante du déplacement. Enfin $[M]$ contient les dérivées des fonctions de forme, qui sont exprimées dans l'élément de référence.

Les formulations 2D et 3D sont à présent complètes. Néanmoins, conserver la forme 3D actuelle conduirait à des erreurs numériques. En particulier, le phénomène de verrouillage numérique amène à une sous-estimation du champ des contraintes présent dans le domaine. Une solution possible à ce problème est présentée dans la partie 4.5.

4.4 Schéma d'intégration numérique 2D et 3D

Les formulations présentées précédemment nécessitent l'évaluation de nombreuses intégrales multiples. La méthode d'intégration numérique choisie est celle des quadratures de Gauss à 2 points, le nombre de points devant être multiplié par la dimension de l'intégrale à remplacer. Elle présente l'intérêt de limiter le nombre de points auxquels les grandeurs internes doivent être déterminées. Cela permet d'atteindre une grande précision tout en limitant le temps de calcul. De plus, elle intègre de manière exacte les fonctions polynomiales jusqu'au degré 3. Ces quadratures n'étant définies que sur l'intervalle de référence $[-1; 1]$, une étape préalable de changement de variable est réalisée grâce au jacobien.

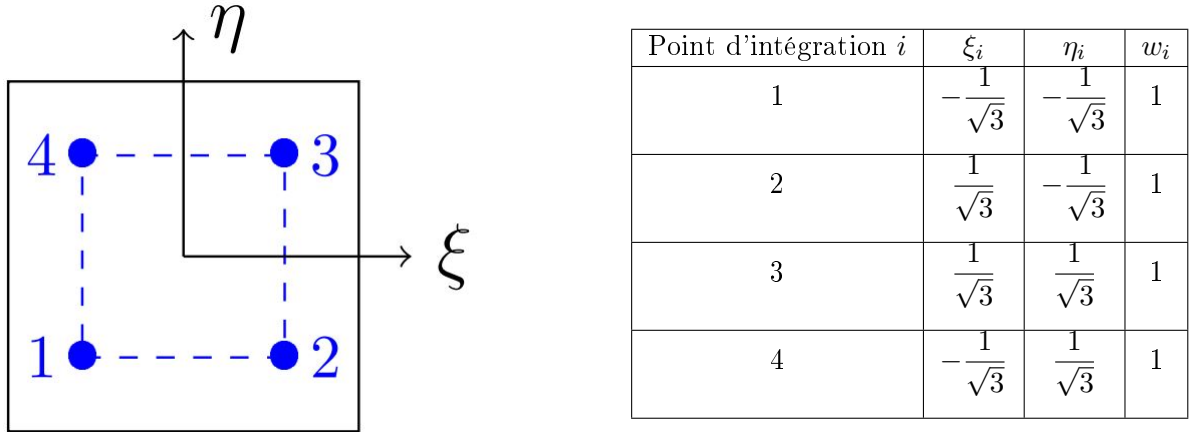


FIGURE 4.5 – Coordonnées dans l'élément de référence des points d'intégration de Gauss dans le cas 2D.

Ce schéma consiste à remplacer les intégrales par une somme pondérée :

$$\iiint_{\Omega_e} f(x, y, z) \, dx dy dz = \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 g(\xi, \eta, \zeta) \det(Jac) \, d\xi d\eta d\zeta \approx \sum_{i=1}^n w_i g(\xi_i, \eta_i, \zeta_i) \det(Jac) \quad (4.37)$$

où w_i désigne le poids d'intégration du point i . Dans le cas de l'élément 2D à épaisseur constante, le calcul de l'une des trois intégrales est fait de manière analytique. La formulation associée est :

$$e \iint_{S_e} f(x, y) \, dx dy = e \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 g(\xi, \eta) \det(Jac) \, d\xi d\eta \approx e \sum_{i=1}^n w_i g(\xi_i, \eta_i) \det(Jac) \quad (4.38)$$

Les figures 4.5 et 4.6 ainsi que les tables associées présentent respectivement les coordonnées des points et les poids associés à la méthode des quadratures de Gauss à 2 points. Ces informations sont fournies pour nos deux éléments, 2D et 3D, à interpolation linéaire.

4.5 Spécificité de la discrétisation 3D : Méthode de la dilatation volumique constante

Dans le cadre d'une simulation par éléments finis, l'usage d'élément tétraédrique à interpolation linéaire représente un bon compromis précision/temps de calcul. Néanmoins, plusieurs erreurs d'origine numérique sont susceptibles de fausser les résultats. Nous pouvons notamment citer le phénomène de verrouillage volumique (volumetric locking) décrit dans [Simula, 2016].

Il apparaît dans le cas de déformations à volume constant (ou de manière équivalente à trace nulle). Nous pouvons notamment citer :

- les déformations plastiques ;
- les déformations liées à la transformation martensitique.

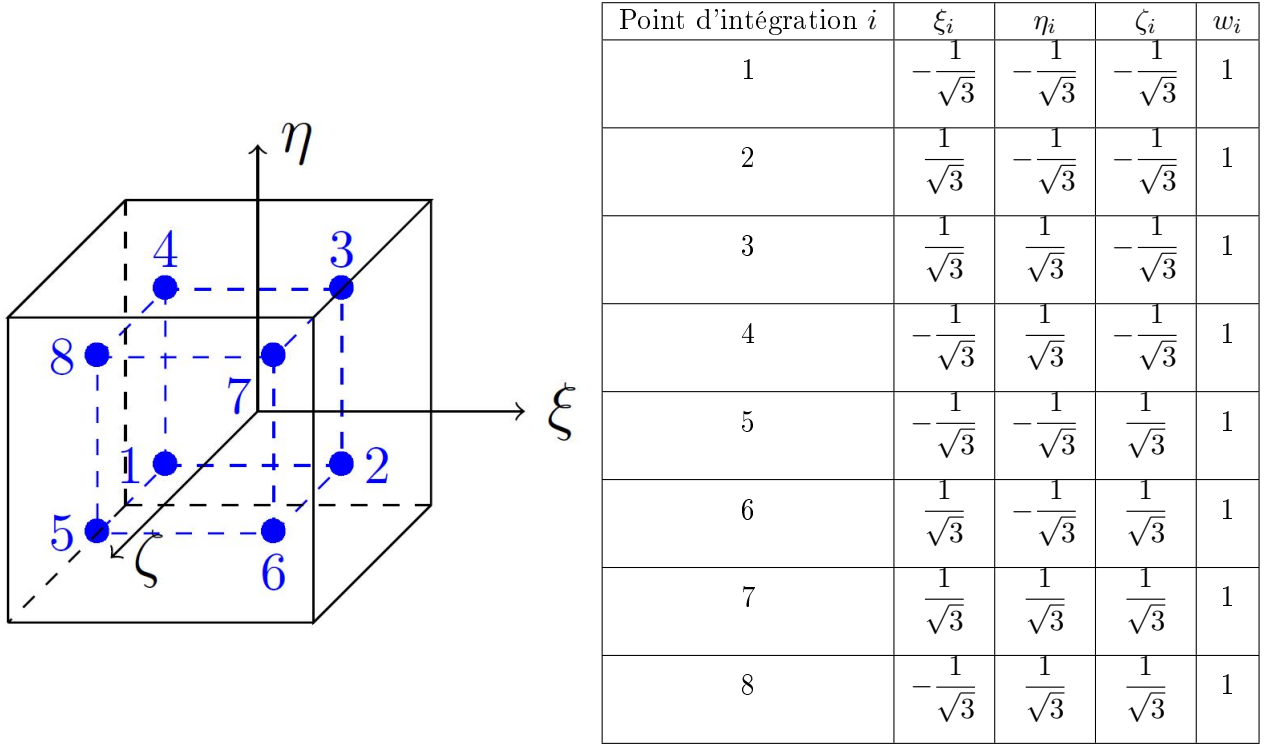


FIGURE 4.6 – Coordonnées dans l'élément de référence des points d'intégration de Gauss dans le cas 3D.

La prise en compte de l'incompressibilité du matériau ajoute une condition à l'équilibre de l'élément. Cette condition devrait théoriquement imposer à chaque point de Gauss une variation de volume constante et identique en chaque point. Il a été constaté numériquement que cette dernière condition amène l'élément à être sur-contraint, c'est à dire que l'algorithme n'arrive pas à vérifier toutes les conditions de manière simultanée. Le verrouillage se traduit sous la forme d'une variation rapide de pression hydrostatique entre les points d'intégration d'un même élément. D'un point de vue plus global, la rigidité de la structure sera sur-estimée, ce qui ne reflètera pas le comportement réel du matériau.

Pour limiter cet effet, le but est d'imposer une variation de volume identique en chaque point de Gauss. Le principe de cette méthode, aussi appelée \bar{B} -méthode, est détaillée dans [Hughes, 2000]. Elle consiste à décomposer la matrice des dérivées des fonctions de forme mécanique $[B^u(\xi, \eta, \zeta)]$ en une partie sphérique et une partie déviatorique. Pour chaque partie, une matrice de projection sera définie.

La première étape consiste à définir le vecteur de déformation sphérique $\{E_{sph}\}$ à partir de la déformation volumique moyenne :

$$\{E_{sph}\} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} \text{tr}(\mathbf{E}) \\ \text{tr}(\mathbf{E}) \\ \text{tr}(\mathbf{E}) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = [P_{sp}] \{E\} \quad (4.39)$$

où le projecteur sphérique $[P_{sph}]$ est défini par :

$$[P_{sph}] = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.40)$$

La matrice $[B_{sph}^u(\xi, \eta, \zeta)]$ est à présent calculée, à partir du lien entre $\{E_{sph}\}$ et $\{U\}$:

$$\{E_{sph}\} = [P_{sph}] \{E\} = [P_{sph}] [B^u(\xi, \eta, \zeta)] \{U\} = [B_{sph}^u(\xi, \eta, \zeta)] \{U\} \quad (4.41)$$

La dernière étape pour cette partie sphérique est le calcul de la valeur moyenne $[\overline{B}_{sp}^u]$ dans l'élément de $[B_{sp}^u(\xi, \eta, \zeta)]$. Cela permet d'avoir une valeur constante en chaque point de Gauss :

$$[\overline{B}_{sp}^u] = \frac{1}{V_e} \int_{V_e} [B_{sp}^u(\xi, \eta, \zeta)] d\Omega_e \quad (4.42)$$

avec V_e le volume de l'élément de référence.

La déformation déviatorique $\{E_{dev}\}$ est construite à partir de la définition suivante :

$$\{E_{dev}\} = \{E\} - \{E\}_{sp} = ([I_6] - [P_{sp}]) \{E\} = [P_{dev}] \{E\} \quad (4.43)$$

avec $[I_6]$ la matrice identité de dimension 6×6 . Le projecteur déviatorique devient :

$$[P_{dev}] = \frac{1}{3} \begin{bmatrix} 2 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 2 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 \end{bmatrix} \quad (4.44)$$

La matrice $[B_{dev}^u]$ est introduite à partir des déformations totale et sphérique :

$$\{E_{dev}\} = [P_{dev}] \{E\} = [P_{dev}] [B^u(\xi, \eta, \zeta)] \{U\} = [B_{dev}^u(\xi, \eta, \zeta)] \{U\} \quad (4.45)$$

Finalement, la nouvelle matrice des dérivés des fonctions de forme mécanique $[\overline{B}^u(\xi, \eta, \zeta)]$ est :

$$[\overline{B}^u(\xi, \eta, \zeta)] = [\overline{B}_{sp}^u] + [B_{dev}^u(\xi, \eta, \zeta)] \quad (4.46)$$

Les autres matrices des dérivés des fonctions de forme (thermique et chimique) ne sont pas modifiées par cette méthode. Le reste de l'algorithme de résolution est inchangé.

4.6 Reformulation de la force chimique irréversible

Les simulations numériques menées avec le couplage complet ont révélé une faiblesse de la formulation chimique. La principale contribution de la force chimique irréversible (3.62) provient du logarithme, fonction de la concentration totale C et de la concentration d'hydrogène piégée C_i :

$$F^{C_i}(T, C, C_i, f) = RT \ln(C - C_i) - H_A(1 - f)^{n_A+1} C_i^{n_A} - H_M f^{n_M+1} C_i^{n_M} + \lambda_2 \gamma \bar{\varepsilon}_{MH}^{tr} \exp(-\gamma C_i) \quad (4.47)$$

L'argument du logarithme est correctement défini dans le cas de l'absorption, qui correspond au cas où $C \geq C_i$. Néanmoins, une divergence se produira au début de la désorption, lorsque $C \leq C_i$. De plus, la valeur absolue de la dérivée par rapport à C_i tend vers zéro quand la concentration augmente.

Le fait que la fonction exponentielle soit bijective et monotone permet de la considérer pour transformer la force chimique et ainsi corriger les problèmes rencontrés. Le point de départ de la reformulation est l'expression de la surface de charge chimique :

$$\begin{aligned} F^{C_i} - F_{max}^{C_i} &= 0 \\ RT \ln(C - C_i) - H_A(1 - f)^{n_A+1} C_i^{n_A} - H_M f^{n_M+1} C_i^{n_M} + \lambda_2 \gamma \bar{\varepsilon}_{MH}^{tr} \exp(-\gamma C_i) &= F_{max}^{C_i} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Le logarithme est isolé dans le premier membre de l'équation. Ensuite, la transformation exponentielle est appliquée à l'équation (4.48) :

$$\begin{aligned} C - C_i &= \exp\left(\frac{1}{RT} \left[F_{max}^{C_i} + H_A(1 - f)^{n_A+1} C_i^{n_A} + H_M f^{n_M+1} C_i^{n_M} - \lambda_2 \gamma \bar{\varepsilon}_{MH}^{tr} \exp(-\gamma C_i) \right]\right) \\ C - C_i &= \exp\left(\frac{F_{max}^{C_i}}{RT}\right) \exp\left(\frac{H_A}{RT} (1 - f)^{n_A+1} C_i^{n_A}\right) \exp\left(\frac{H_M}{RT} f^{n_M+1} C_i^{n_M}\right) \exp\left(\frac{-\lambda_2}{RT} \gamma \bar{\varepsilon}_{MH}^{tr} \exp(-\gamma C_i)\right) \end{aligned} \quad (4.49)$$

Enfin cette dernière équation peut s'écrire :

$$(C - C_i) K_H - \exp\left(\frac{F_{max}^{C_i}}{RT}\right) = 0 \quad (4.50)$$

où le terme $K_H = \exp\left(\frac{-H_A}{RT} (1 - f)^{n_A+1} C_i^{n_A}\right) \exp\left(\frac{-H_M}{RT} f^{n_M+1} C_i^{n_M}\right) \exp\left(\frac{\lambda_2}{RT} \gamma \bar{\varepsilon}_{MH}^{tr} \exp(-\gamma C_i)\right)$ contient les effets du couplage chimio-mécanique.

Par identification, une surface de charge chimique équivalente est définie :

$$F_{exp}^{C_i} - F_{max\ exp}^{C_i} = 0 \quad (4.51)$$

La nouvelle condition de cohérence est :

$$d(F_{exp}^{C_i} - F_{max\ exp}^{C_i}) = 0 \quad (4.52)$$

La nouvelle formulation du comportement chimique irréversible s'écrit finalement :

$$\begin{aligned} \text{pour l'absorption } F_{max\ exp}^{C_i} &= F_{max\ a\ exp}^{C_i} \text{ et } dF_{exp}^{C_i} = 0 \\ \text{pour la désorption } F_{max\ exp}^{C_i} &= F_{max\ d\ exp}^{C_i} \text{ et } dF_{exp}^{C_i} = 0 \end{aligned} \quad (4.53)$$

Pour finir, la comparaison des équations (4.50) et (3.74) permet de mettre en évidence le sens physique de la force critique $F_{max}^{C_i}$. En effet, elle s'identifie comme étant la valeur absolue de l'énergie liée au phénomène de piégeage.

4.7 Routine de pré-traitement et de post-traitement d'UEL

L'exploitation des résultats d'une simulation basée sur une UEL est une tâche complexe, puisque Abaqus ne propose qu'une visualisation limitée. En effet, les valeurs des degrés de libertés aux nœuds ainsi que les forces de réaction associées sont les seules informations disponibles. Abaqus fournit une alternative au fichier habituel de résultats au format *odb*, la contre-partie étant que le post-traitement est à la charge de l'utilisateur. Un travail important a donc été réalisé pour disposer d'un outil polyvalent de pré et post-traitement pour UEL s'approchant au plus près des capacités de visualisation d'Abaqus. Il a été réalisé grâce au langage Python.

L'algorithme détaillé est présenté dans la figure 4.7. Le point de départ est constitué par la liste des simulations souhaitées (sous forme de fichiers au format *inp*) et par la liste des champs à considérer. Le programme se charge ensuite de récupérer les informations initiales (maillage et pas de temps), de lancer la simulation, et vérifie automatiquement à intervalle régulier la fin de la simulation. Quand cette condition est remplie, le programme appelle la fonction *ascfil* d'Abaqus. Elle permet de convertir le fichier résultat du format binaire (d'extension *.fil*) au format texte (d'extension *.fin*). Une étape supplémentaire est nécessaire à ce stade. En effet le fichier texte obtenu n'est pas directement exploitable, il ne possède aucune mise en page et suit un formatage Fortran 77. Un programme développé en Python permet de convertir ce document en un fichier *txt* exploitable dont la lecture sera par conséquent simplifiée.

Le cœur du post-traitement s'articule en deux parties. La première consiste à lire et mettre en mémoire les valeurs au noeuds (degrés de libertés et forces associées), ainsi que les valeurs aux points d'intégration, ceci pour chaque step, chaque incrément et chaque élément. Les champs calculés aux points d'intégrations sont transportés aux noeuds par l'intermédiaire des matrices jacobiniennes. La deuxième partie est composée de l'écriture des données dans un fichier texte au format *VTK*. Ce format est l'un de ceux utilisés par le logiciel de visualisation de données ParaView.

Ce logiciel va permettre de visualiser des domaines de formes quelconques en une, deux ou trois dimensions. Les capacités de visualisation sont très proches de celles d'Abaqus. Cela correspond à l'affichage de la distribution spatiale de tout les champs souhaités, ainsi que leurs évolutions au cours du temps. Grâce aux options supplémentaires, des vues en coupe ou bien l'intégration des champs sont accessibles (nécessaire pour calculer la quantité d'hydrogène présente dans un domaine de forme arbitraire).

Chaque fichier au format *VTK* correspond à un incrément de la simulation. Ce fichier contient plusieurs listes :

- les coordonnées de l'ensemble des noeuds du maillage ;
- la composition de chaque élément ;
- les valeurs en chaque noeuds des différents champs demandés lors du pré-traitement ;
- les champs additionnels déterminés à partir des autres champs (contrainte équivalente, volume de l'élément).

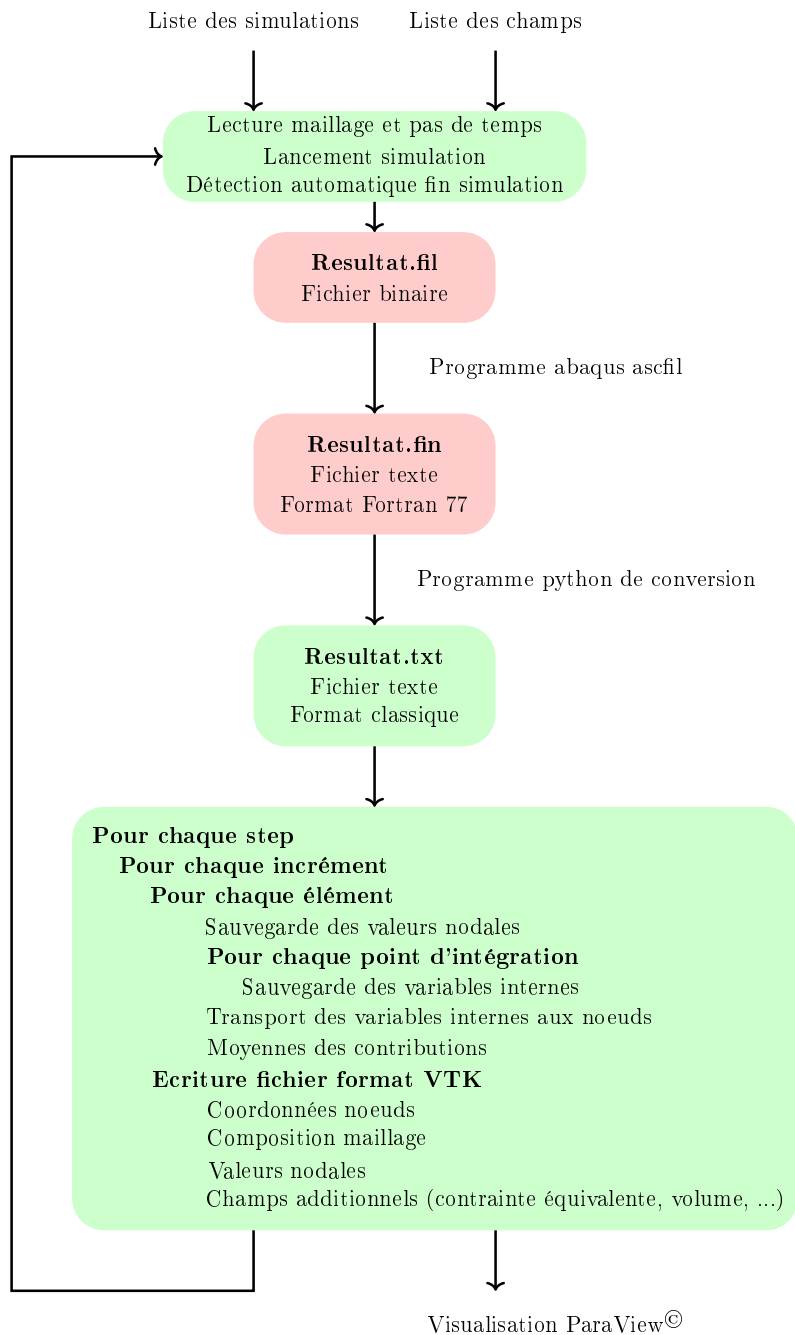


FIGURE 4.7 – *Algorithme de pré-traitement des simulations et de post-traitement des résultats. Les blocs rouges correspondent aux fonctionnalités d'Abaqus, les blocs verts sont les programmes développés dans le langage Python.*

Dès que l'ensemble des résultats associés à une simulation est traité, l'algorithme va lancer la simulation suivante de la liste. En parallèle, il est possible de visualiser les simulations déjà traitées dans ParaView.

4.8 Résultats numériques

Le but de cette partie va être de démontrer les capacités de notre outil de prédiction numérique pour plusieurs domaines et différentes sollicitations. Les conditions aux limites imposées seront soit des déplacements, une température ou bien une concentration. Elles pourront être appliquées sur une partie du domaine ou bien sur le domaine complet.

4.8.1 Diffusion d'hydrogène sans piégeage

Cette partie est dédiée à l'étude de la diffusion d'hydrogène et des facteurs ayant une influence non négligeable, le phénomène de piégeage n'étant pas activé pour l'instant. Le cas permettant d'illustrer cette partie est celui d'une plaque carrée de dimensions $1 \times 1 \times 0,1 \text{ mm}^3$. Pour simuler le phénomène de diffusion, nous avons besoin d'une condition aux limites chimique et d'une condition aux limites thermique. Les différents paramètres sont donnés par le tableau 4.1. Le temps caractéristique t_c est la grandeur introduite dans l'annexe B pour tenir compte de l'échelle de temps dans un schéma de résolution implicite.

D_0 (mm^2/s)	E_0 (mJ/mol)	t_c (s)
0,47	$4,631 \times 10^7$	$4,73 \times 10^7$
k ($\text{mW}/(\text{mm } ^\circ\text{C})$)	ρ (tonne/mm^3)	C_p ($\text{mJ}/(\text{tonne } ^\circ\text{C})$)
18	$6,5 \times 10^{-9}$	440×10^6

TABLE 4.1 – Paramètres matériaux chimiques, thermiques et temps caractéristique.

Dans un premier temps, l'influence du maillage est étudiée. Pour avoir une répartition complexe d'hydrogène, une concentration de $12 \mu\text{mol}/\text{mm}^3$ a été appliquée sur les faces supérieure et gauche du domaine. Cette valeur correspond aux résultats expérimentaux du chapitre 2 pour une densité de courant de $2,5 \text{ A}/\text{m}^2$ et une durée de charge de 8 h . Concernant l'aspect thermique, il s'agit d'une température homogène de $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats regroupés sur la figure 4.8 ont été obtenus pour quatre maillages de 100, 200, 400 et 1024 éléments.

L'observation principale est que la distribution d'hydrogène dépend peu de la densité du maillage, ce qui sera une propriété intéressante lors des simulations chimio-thermo-mécanique. En effet, le maillage utilisé fera nécessairement l'objet d'un compromis pour ne pas avoir un temps de calcul trop important.

Par la suite, l'effet de la température sur la diffusion est mis en évidence. Une température homogène est appliquée simultanément au chargement en hydrogène, dont la valeur va dépendre du cas traité. Pour une répartition homogène, la figure 4.9 montre les conséquences de l'augmentation de la température sur le coefficient de diffusion. De manière générale, la diffusion est favorisée par l'augmentation de la température. Ainsi la zone de concentration maximale, qui reste proche de la surface à 20°C , s'étend malgré une durée de diffusion identique. Des champs thermiques plus complexes peuvent être envisagés, comme le gradient de température de la figure 4.10, qui a pour conséquence de favoriser la diffusion suivant une direction (ici verticale). Enfin une phase de chauffage ou de refroidissement est également possible, étant donné que l'équation d'équilibre thermique prend en compte le cas instationnaire.

La suite de l'étude porte sur le temps caractéristique t_c . Une concentration de $12 \mu\text{mol}/\text{mm}^3$ a été appliquée sur les faces supérieure et gauche du domaine. La température est homogène et

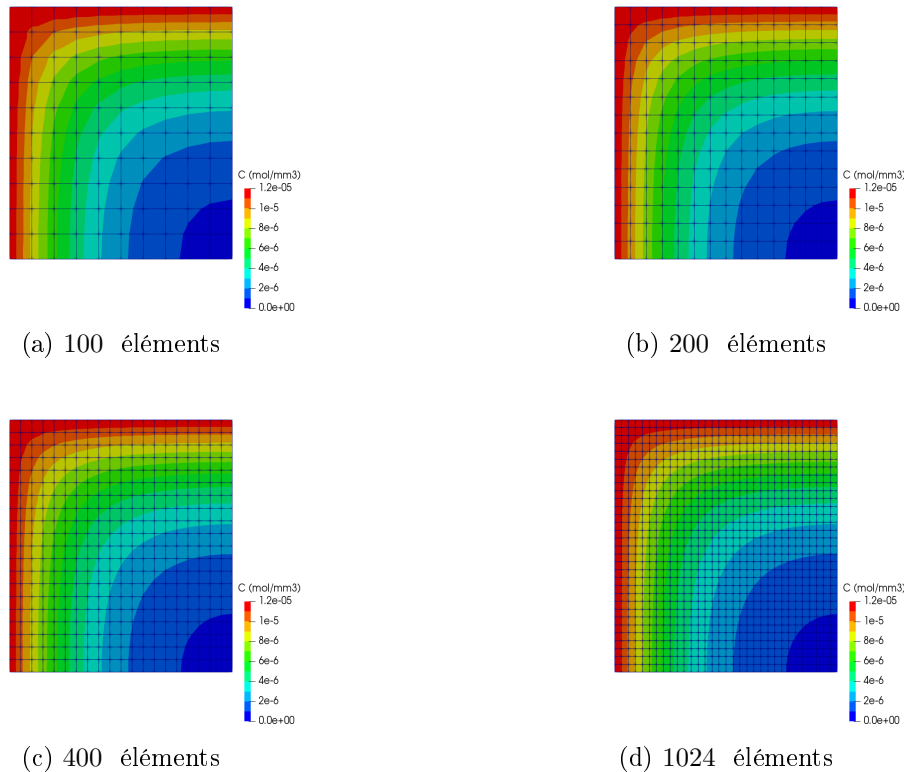


FIGURE 4.8 – Distributions de la concentration d'hydrogène obtenues pour différents maillages.

constante à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'influence de cette grandeur est mise en avant par la figure 4.11. Les résultats correspondent au comportement attendu, qui est celui d'une concentration totale croissante en fonction de la durée de diffusion. Ils illustrent aussi l'ordre de grandeur du coefficient de diffusion à $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sa faible valeur implique d'avoir un temps caractéristique important pour observer une diffusion notable, malgré la taille du domaine de l'ordre du millimètre.

Enfin nous avons également testé le couplage chimio-mécanique, représenté par l'effet du gradient de pression sur le flux d'hydrogène. Pour cela, plusieurs simulations d'une plaque carrée de $2 \times 2 \times 0,05\text{ mm}^3$ ont été effectuées. Le perçage au centre possède un rayon de $0,6\text{ mm}$. La symétrie du problème permet de ne considérer qu'un quart de la plaque, ce qui représente 1450 éléments. Les conditions au limites sont une température constante de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, une concentration de $12\text{ }\mu\text{mol}/\text{mm}^3$ appliquée sur la face supérieure suivie d'un déplacement de $0,01\text{ mm}$ de la face supérieure.

La valeur du déplacement a été fixée pour rester dans un premier temps dans la partie élastique du comportement superélastique de notre AMF. Par conséquent, les paramètres matériaux mécaniques se résument au module de Young ($E = 35000\text{ MPa}$) ainsi qu'au coefficient de Poisson ($\nu = 0,3$).

Une première simulation sans le chargement mécanique révèle que la distribution d'hydrogène est homogène. Une deuxième simulation possédant toutes les conditions aux limites donne les champs présentés sur la figure 4.12, qui montrent une répartition d'hydrogène plus complexe que celle attendue. L'expression du flux chimique du deuxième modèle du tableau 3.1 indique que

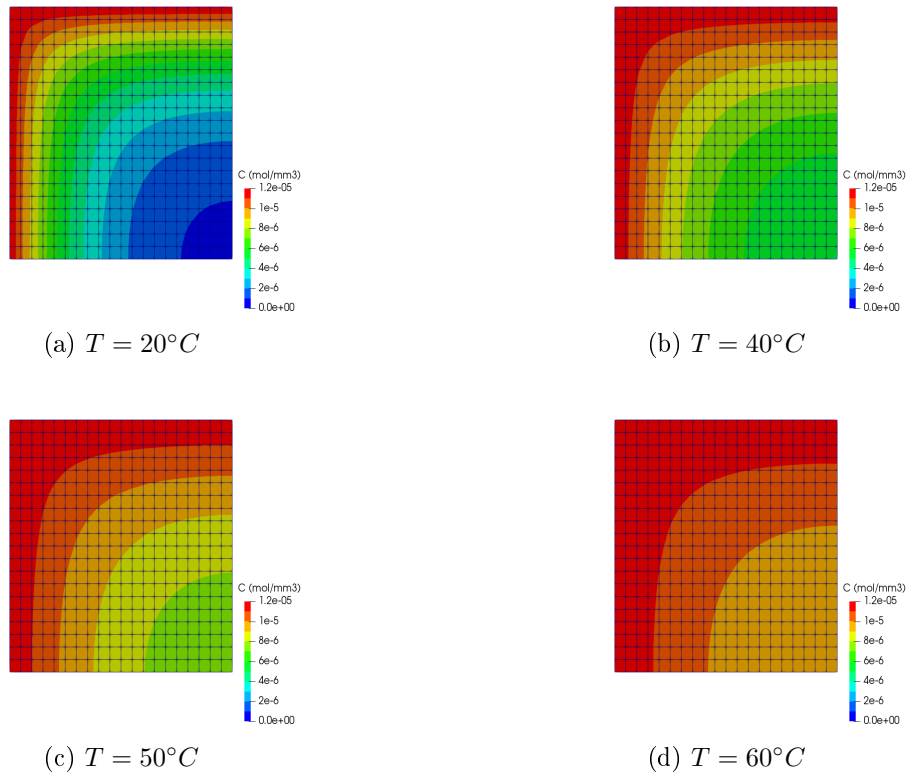


FIGURE 4.9 – Distributions de la concentration d'hydrogène pour différents champs de température homogène.

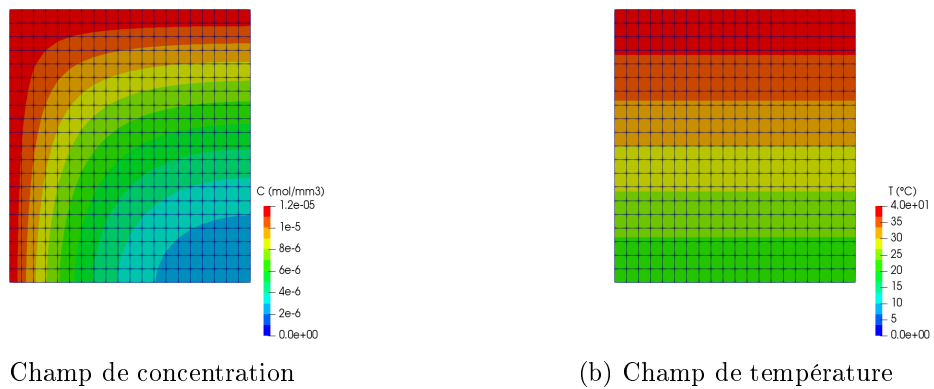


FIGURE 4.10 – Distribution d'hydrogène pour un champ de température hétérogène.

les zones possédant un gradient important de pression ont un effet défavorable sur la diffusion d'hydrogène. La zone près du perçage possède effectivement moins d'hydrogène, mais les zones loin de ce perçage ne sont pas toutes affectées de la même façon. Ces résultats constituent donc une première étape qu'il est nécessaire de d'affiner.

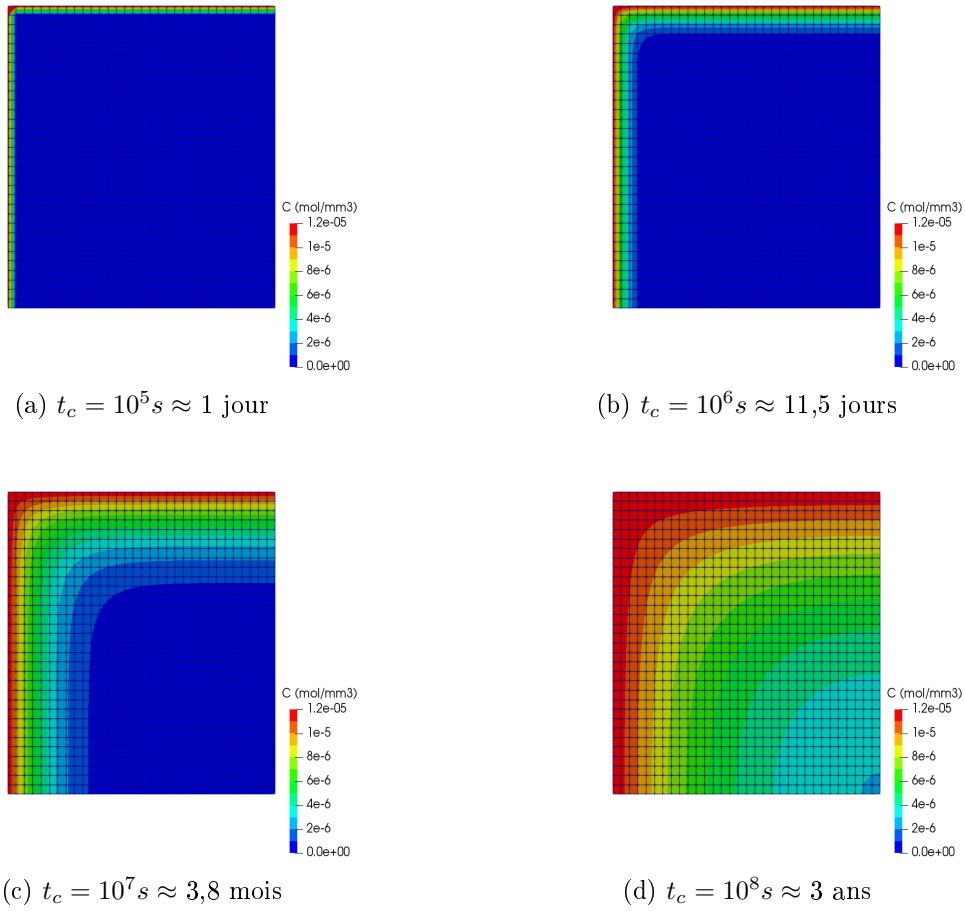


FIGURE 4.11 – Influence du temps caractéristique t_c .

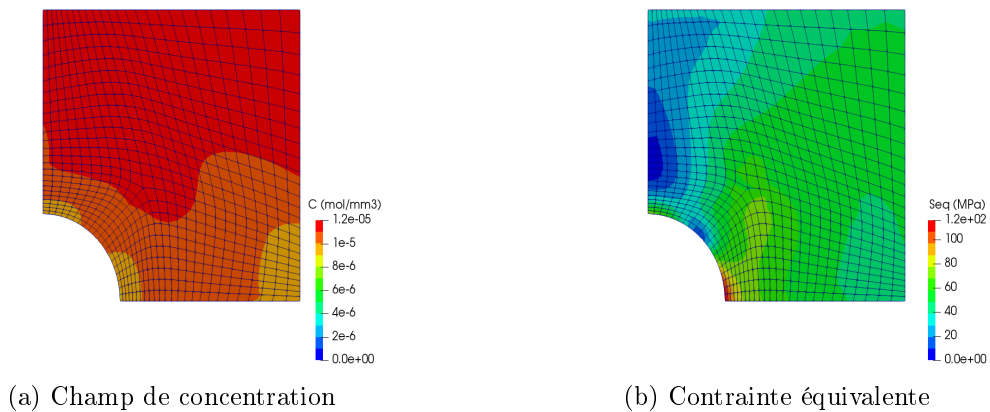


FIGURE 4.12 – Distribution d'hydrogène en présence d'un champ de contrainte hétérogène.

4.8.2 Diffusion d'hydrogène avec piégeage

Dans cette partie, le mécanisme de piégeage est activé. La grandeur associée est celle de la force chimique critique irréversible $F_{max}^{C_i}$, qui pour rappel s'identifie à l'énergie du phénomène de piégeage. De plus, le tracé des champs chimiques nécessite de tracer deux champs pour avoir l'information complète. Il s'agit de la concentration totale, déjà tracée précédemment, et de la concentration irréversible, due au piégeage des atomes d'hydrogène dans le réseau.

Le cas étudié est à nouveau celui de la plaque carrée de longueur unitaire. Les résultats des figures 4.13 et 4.14 ont été obtenus pour les mêmes chargements que la partie précédente, c'est à dire une concentration de $12 \mu\text{mol}/\text{mm}^3$ sur les faces supérieure et gauche du domaine et une température homogène et constante de 20°C puis 40°C .

Quand $F_{max}^{C_i} = -2,7 \times 10^7 \text{ mJ/mol}$, l'énergie est inférieure en valeur absolue au seuil d'activation, ce qui permet d'avoir un point de comparaison avec les cas où le mécanisme n'est pas activé. Dès que cette valeur est dépassée, le phénomène de piégeage va provoquer l'augmentation de la concentration irréversible. Par la suite, cet hydrogène piégé diminue la quantité d'hydrogène qui contribue à la diffusion, ce qui induit une répartition hétérogène stationnaire, y compris sur le long terme. La distance de pénétration de l'hydrogène est donc pilotée par cette force critique. A nouveau, la température accélère la diffusion.

Un dernier exemple est relatif à nos fils orthodontiques. Pour cela, la moitié de la section de $0,43 \times 0,64 \text{ mm}^2$ est représentée. Pour anticiper les simulations chimio-thermo-mécaniques, une adaptation du maillage de 96 éléments est utilisée. Elle permet de décrire précisément les zones proches de la surface, tout en limitant le nombre d'éléments nécessaire au centre de la section. Les conditions aux limites correspondent à notre protocole expérimental chimique, c'est à dire une concentration de $12 \mu\text{mol}/\text{mm}^3$ appliquée sur toute la frontière extérieure du fil, ainsi qu'une température constante de 20°C . La prise en compte du piégeage change complètement la répartition de la concentration, comme illustré par la figure 4.15. En effet sous le seuil, la section est proche de la saturation en hydrogène, alors qu'après le passage du seuil, nous pouvons noter que la concentration ne s'étend pas dans la totalité de la section. Cela montre bien la prise en compte du piégeage.

4.8.3 Essais de traction numériques

Dans cette partie, le but est de simuler les essais de traction du chapitre 2. Les paramètres matériaux thermo-mécaniques ont été obtenus par identification entre une simulation à un élément et les courbes de tractions expérimentales. Ils sont résumés par le tableau 4.2.

E (MPa)	ν	α^{th} ($^\circ\text{C}^{-1}$)	ε_{trac}^{tr}	ε_{comp}^{tr}	$b_{d \text{ trac}}$ (MPa/ $^\circ\text{C}$)	$b_{r \text{ trac}}$ (MPa/ $^\circ\text{C}$)
35000	0,3	8×10^{-6}	0,06	0,05	4,50	7,05
M_s ($^\circ\text{C}$)	A_f ($^\circ\text{C}$)	r_f	$F_{max}^{\varepsilon^{tr}}$ (MPa)	H_f (MPa)	H_ε (MPa)	H_s (MPa)
-74	2,7	0,6	120	1	1500	50

TABLE 4.2 – Paramètres matériaux thermo-mécaniques identifiés lors de la campagne expérimentale.

Lorsque les chargements impliquent également des conditions aux limites chimiques, les paramètres matériaux chimio-thermo-mécaniques sont donnés par le tableau 4.3.

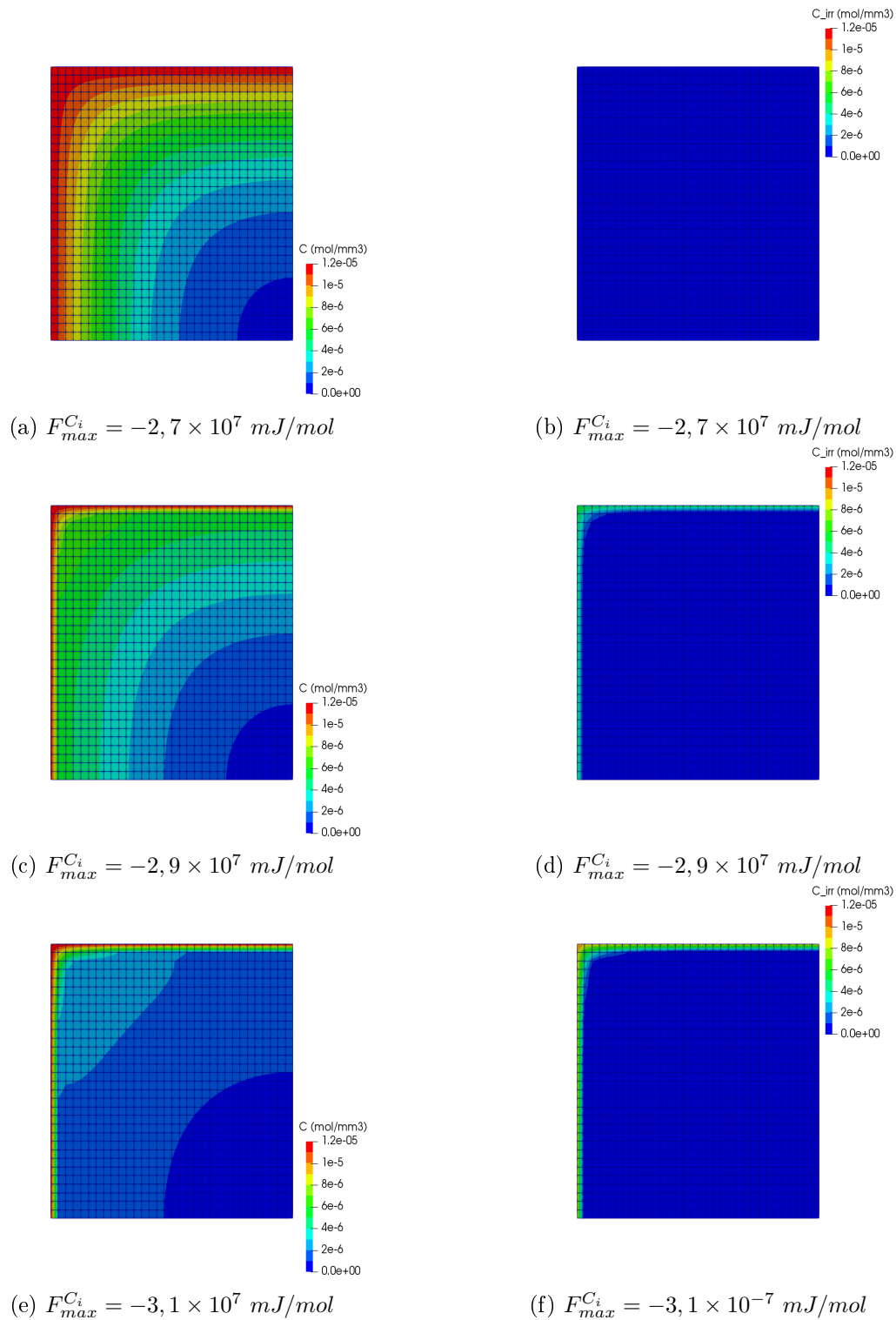


FIGURE 4.13 – Distributions de la concentration d'hydrogène pour différentes forces critiques $F_{max}^{C_i}$. La colonne de gauche représente la concentration totale, celle de droite représente la concentration irréversible. La température est de 20 °C.

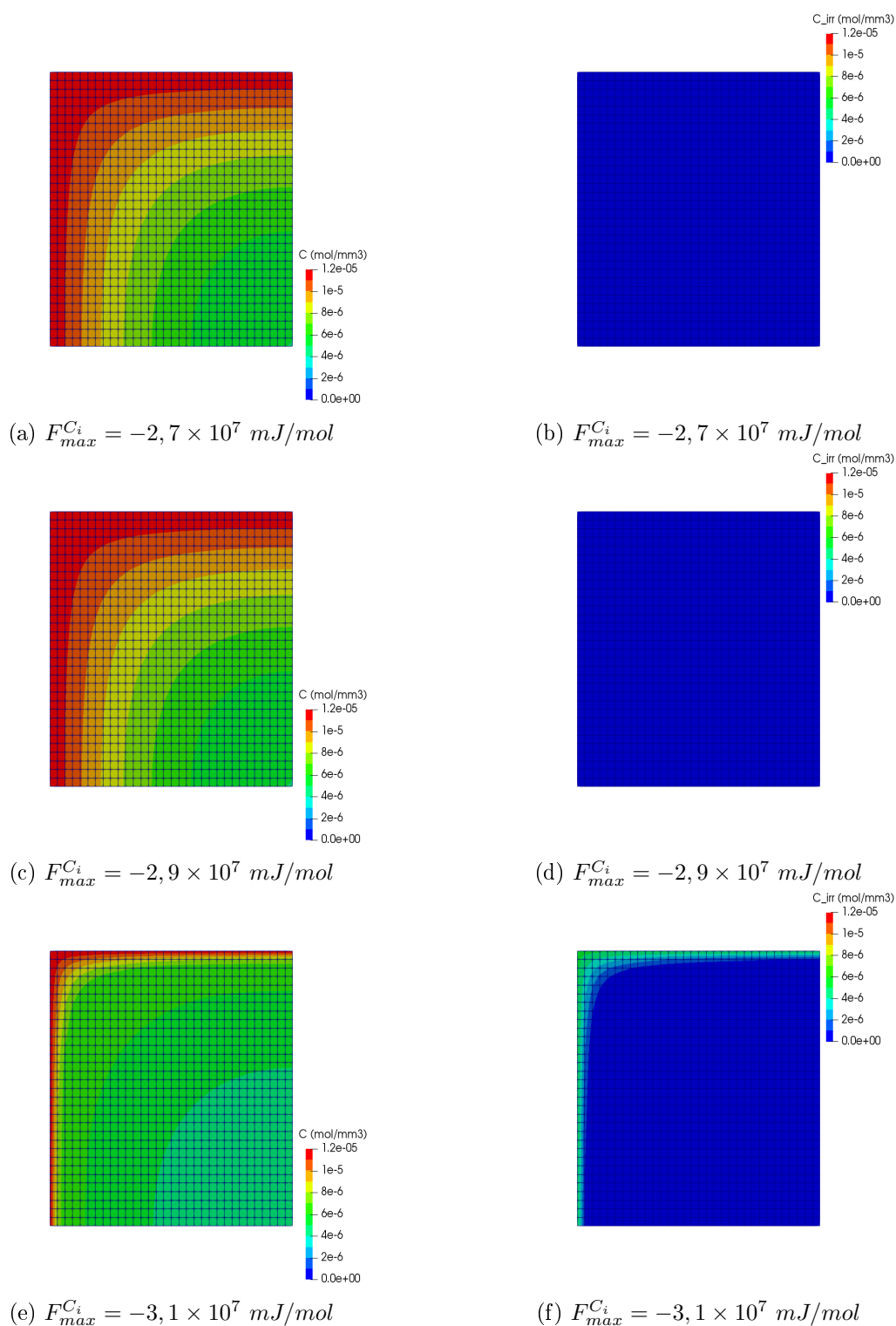


FIGURE 4.14 – Distributions de la concentration d'hydrogène pour différentes forces critiques $F_{max}^{C_i}$. La colonne de gauche représente la concentration totale, celle de droite représente la concentration irréversible. La température est de 40 °C.

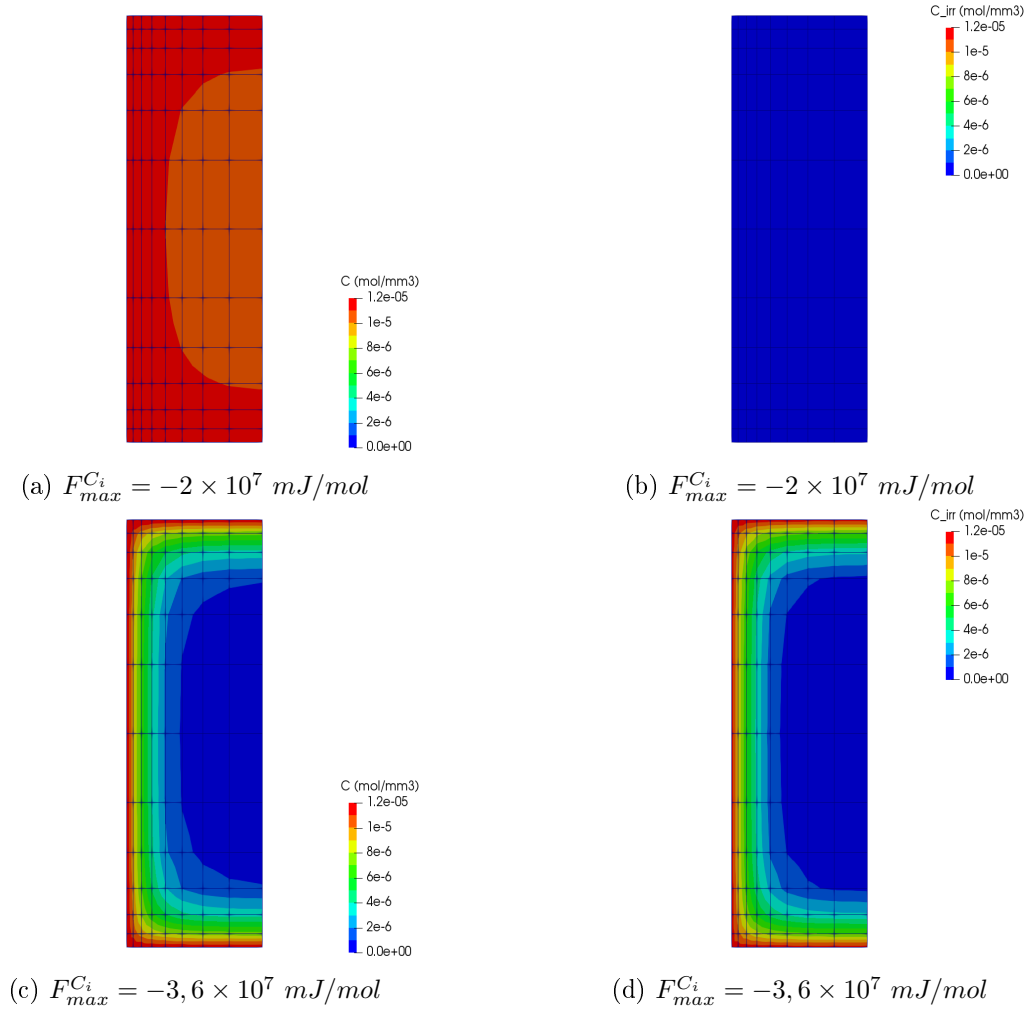


FIGURE 4.15 – Distributions de la concentration d'hydrogène pour différentes forces critiques $F_{max}^{C_i}$. La colonne de gauche représente la concentration totale, celle de droite représente la concentration irréversible. La température est de 20 °C.

D_0 (mm^2/s)	E_0 (mJ/mol)	t_c (s)	V_m (mm^3/mol)	$F_{max}^{C_i}$ (mJ/mol)
0,47	$4,631 \times 10^7$	$4,73 \times 10^7$	0	-3×10^7
H_A (MPa)	n_A	H_M (MPa)	n_M	$\bar{\varepsilon}_{MH}^{tr}$
0	0	9×10^5	0,1	0,055

TABLE 4.3 – Paramètres matériaux chimio-thermo-mécaniques identifiés lors de la campagne expérimentale.

Des simulations portant sur un élément ont été réalisées à 22 °C pour différents champs de concentration homogène. Elles permettent de mettre en évidence les effets de l'hydrogène sur le comportement mécanique que nous avons introduit dans le modèle ayant un couplage fort. Les résultats sont données par la figure 4.16. Les principales conséquences sont l'augmentation de la contrainte critique lors de la transformation directe, mais également la diminution de la déformation de transformation maximale. Ces deux phénomènes contribuent tout les deux à modifier le niveau de contrainte local.

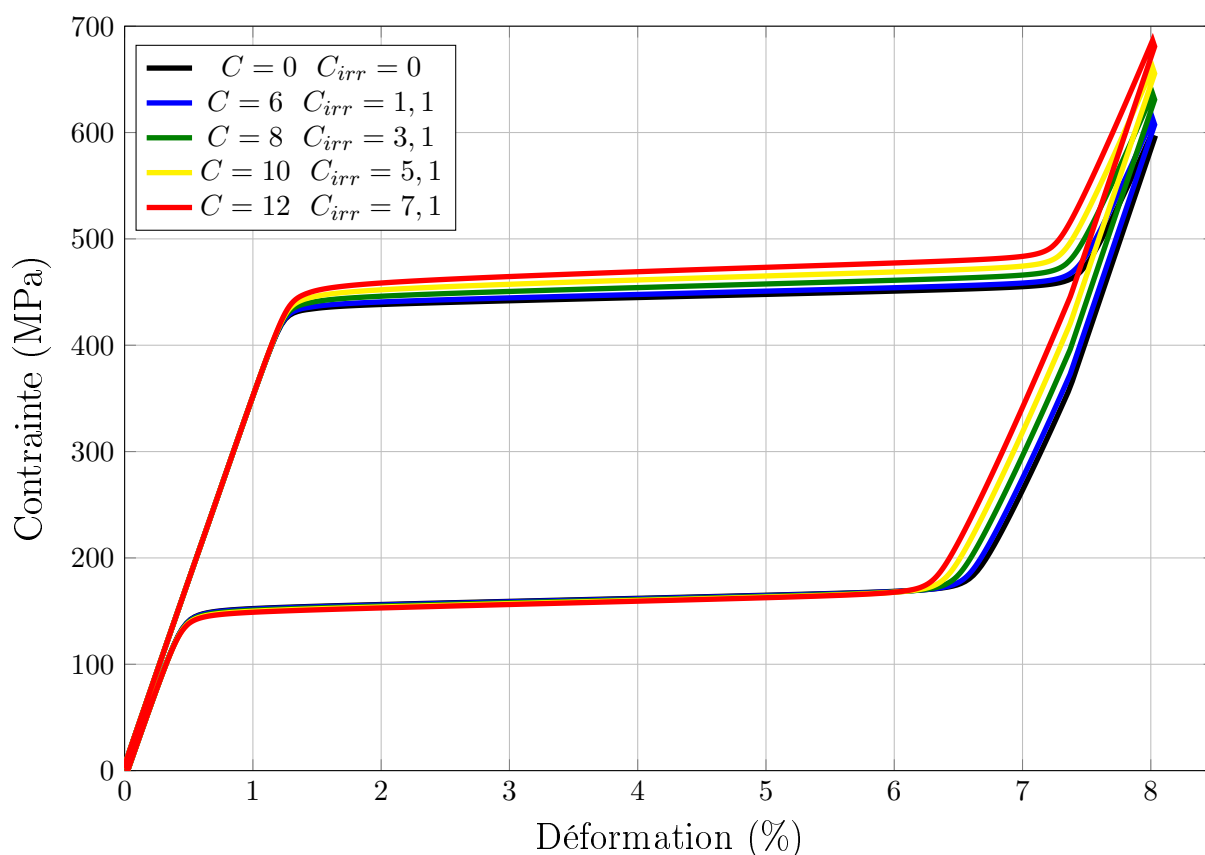


FIGURE 4.16 – Courbes contraintes-déformations pour une simulation à un élément. Toutes les concentrations sont exprimées en $\mu\text{mol}/\text{mm}^3$.

Dans la suite de cette partie, le domaine simulé correspond à notre fil orthodontique, qui est représenté par une poutre de section rectangulaire dont les dimensions seront de $0,43 \times 0,64 \times 55 \text{ mm}^3$. Les conditions aux limites sont une température homogène et constante de 22°C ainsi qu'une sollicitation de traction dans le sens de la longueur. Pour obtenir cela, un déplacement de $3,925 \text{ mm}$ est appliqué sur la face supérieure, alors que la face opposée est bloquée. Le chargement mécanique suit un profil triangulaire pour simuler à la fois la charge ainsi que la décharge. La valeur du déplacement correspond à une contrainte en fin de charge de 600 MPa .

Fil semi-immergé

La situation étudiée ici est celle d'un fil immergé sur la moitié de sa longueur. La concentration de $12 \mu\text{mol}/\text{mm}^3$ étant appliquée sur la surface extérieure, il est possible de ne considérer qu'un quart de la section aux vues des symétries du problème. Néanmoins, le fait que la concentration d'hydrogène ne soit imposée que sur la moitié de la longueur implique de posséder un maillage dans toute la longueur. L'ordre des conditions aux limites suit le même ordre que le protocole expérimental avec hydrogène, c'est à dire un chargement chimique suivi d'un chargement mécanique. La taille du modèle est de 7680 éléments.

La figure 4.17 est un agrandissement de la zone proche de l'interface entre les zones immer-

gée et non-immersée. L'observation principale est que la diffusion est négligeable dans la zone non-chargée chimiquement. Cette observation est corroborée par la figure 4.18, qui regroupe trois vues en coupe. Elles sont placées au niveau de l'interface chimique, à 1 mm dans la zone immergée et à 1 mm dans la zone non-immersée. Dans le détail, la distance entre l'interface et la zone ayant une concentration nulle la plus proche est d'environ 0,5 mm. Par conséquent, la moitié du fil ne sera pas affectée par les effets de l'hydrogène. Du point de vue mécanique, cette situation serait équivalente au collage parfait de deux poutres ayant des propriétés différentes.

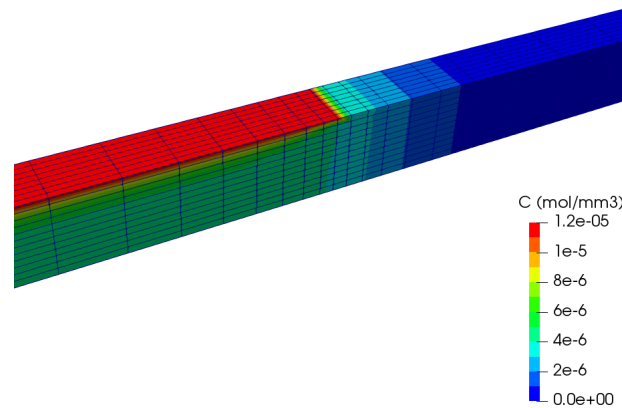


FIGURE 4.17 – *Détail de la distribution d'hydrogène au niveau de l'interface chimique.*

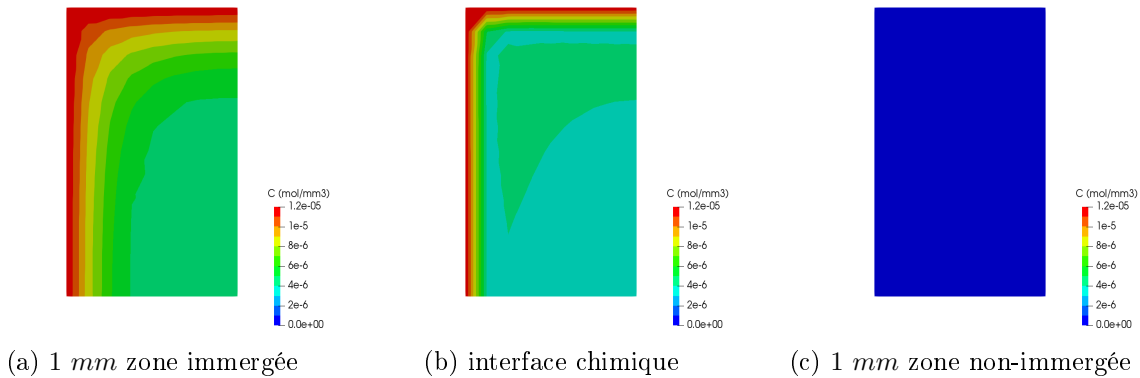


FIGURE 4.18 – *Vues en coupe de la répartition d'hydrogène pour différentes abscisses.*

La contrainte équivalente est représentée de la même manière, avec des agrandissements disponibles sur la figure 4.19, complétés par les vues en coupe de la figure 4.20. Enfin, l'évolution de la contrainte équivalente en fonction de la distance à la fibre neutre a été tracée sur la figure 4.21. Elle correspond à la vue en coupe à 1 mm dans la zone immergée.

La présence d'hydrogène provoque une augmentation de la contrainte au niveau de la surface sur toute la longueur immergée. Mais cet effet est amplifié au niveau de l'interface chimique, avec une concentration de contrainte maximale à cette abscisse du fil. Ceci est à lier avec nos

constatations expérimentales d'une rupture systématique au niveau de l'interface pour un fil partiellement immergé.

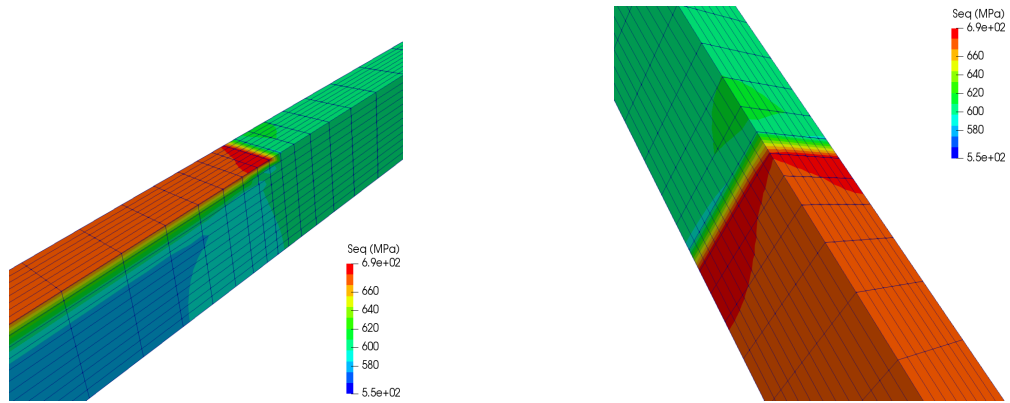


FIGURE 4.19 – Détails de la contrainte équivalente au niveau de l'interface chimique

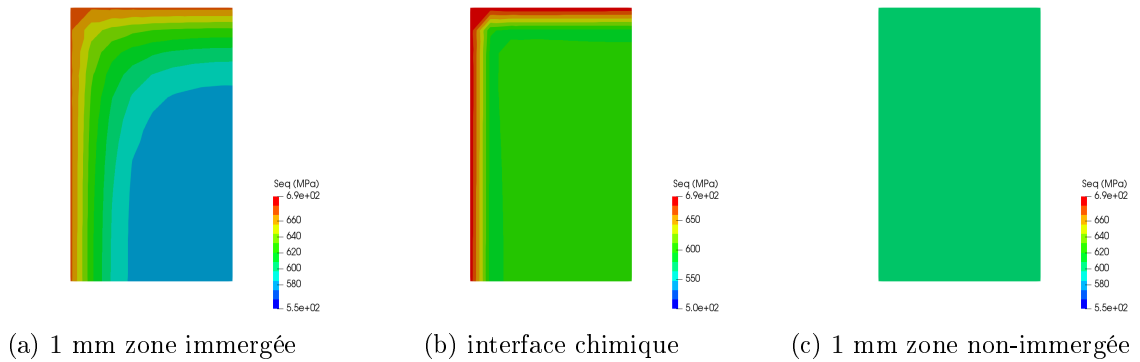


FIGURE 4.20 – Vues en coupe de la contrainte équivalente pour différentes abscisses.

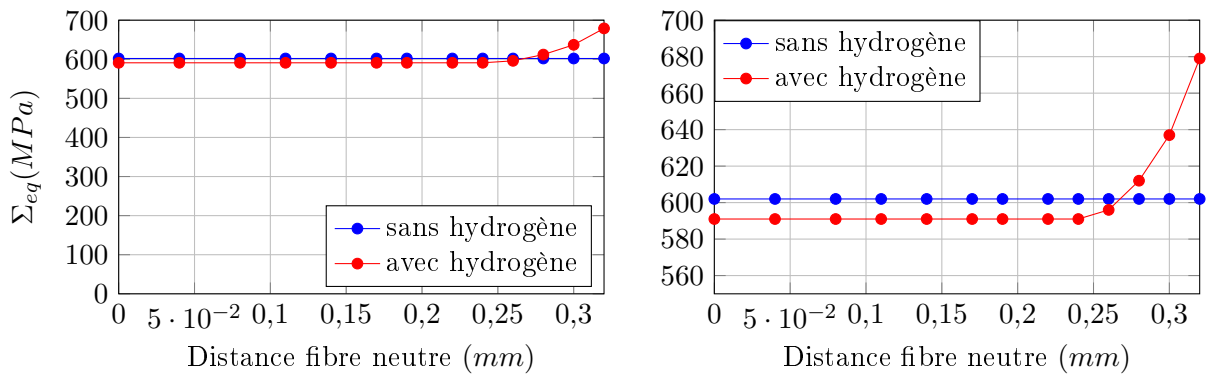


FIGURE 4.21 – Évolution de la contrainte équivalente en fonction de la distance à la fibre neutre, en l'absence et en présence d'hydrogène. Le cas étudié est celui d'une immersion partielle. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche afin de faciliter la lecture.

Fil entièrement immergé

Dans le cas d'un fil complètement immergé, le problème possède une symétrie supplémentaire suivant la longueur. Pour une taille de maille équivalente, ceci permet de réduire la taille de la simulation, sans provoquer de pertes d'informations. La taille du modèle est de 4800 éléments. La seule modification des conditions aux limites concerne la concentration d'hydrogène, qui est à présent appliquée sur la totalité de la surface extérieure.

Les résultats obtenus sont indépendants de la longueur, ce qui permet d'accéder à l'ensemble des informations grâce à une vue en coupe. La concentration totale ainsi que la contrainte équivalente de Von Mises sont disponibles sur la figure 4.22. De plus, l'évolution de la contrainte équivalente en fonction de la distance à la fibre neutre a été tracée sur la figure 4.23. Elle correspond à la vue en coupe au milieu du domaine simulé.

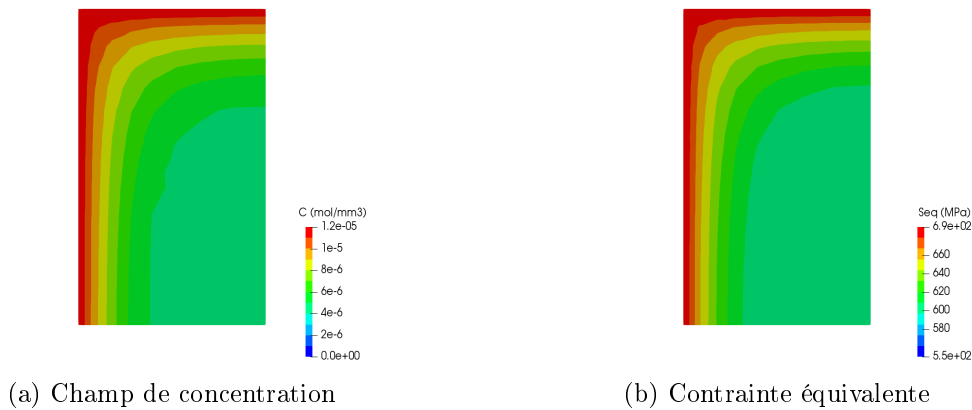


FIGURE 4.22 – Distribution d'hydrogène et répartition de la contrainte équivalente pour un fil entièrement immergé.

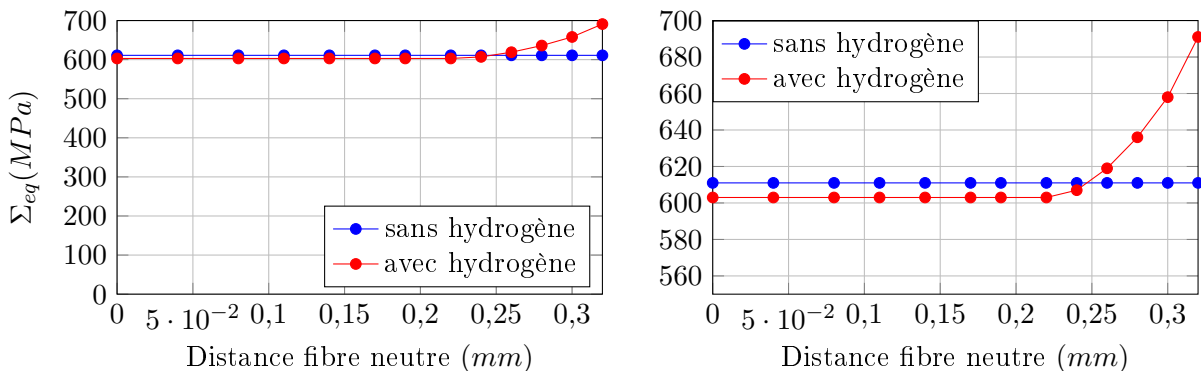


FIGURE 4.23 – Évolution de la contrainte équivalente en fonction de la distance à la fibre neutre, en l'absence et en présence d'hydrogène. Le cas étudié est celui d'une immersion totale. La figure de droite est un agrandissement de la figure de gauche afin de faciliter la lecture.

Concernant la répartition d'hydrogène, les conclusions sont identiques à celle de la zone immergée de la partie précédente. Pour la contrainte équivalente, nous pouvons observer une augmentation générale du niveau de contrainte, à l'exception d'une zone proche de la fibre neutre

du fil. En plus du gradient de contrainte, la concentration de contrainte la plus élevée est située proche de la surface. Qualitativement, cela pourrait correspondre aux profils de rupture de [Yokoyama et al., 2007a], où le point de départ de la rupture est situé en surface.

4.8.4 Essais de flexion numériques

Les essais de flexion menés dans cette partie ont pour but de s'approcher des conditions réelles d'utilisation du fil orthodontique. Il sont basés sur les travaux de [Gannoun et al., 2018] qui comparaient les prédictions fournies par trois différents modèles d'AMF. La force exercée par le fil va avoir pour conséquence de déplacer la bague de serrage, ainsi que la dent sur laquelle est fixée la bague (voir figure 4.24). Du point de vue mécanique, ceci peut être vu comme un essai de flexion ayant une charge répartie. A noter que dans le cadre de notre étude, la bague et la dent ont été considérées comme des corps rigides. De plus, la gestion du contact entre la bague et le fil est mise en place par la méthode de pénalisation associée à un coefficient de frottement de 0,03.

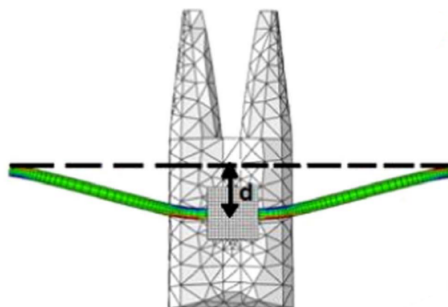


FIGURE 4.24 – Sollicitation mécanique de flexion correspondant à la déformation du fil au cours du traitement orthodontique. Tiré de [Gannoun et al., 2018].

La section est identique aux essais de traction, mais la longueur de la portion de fil est de 25 mm. La concentration de $12 \mu\text{mol}/\text{mm}^3$ sera appliquée sur la surface du fil, de manière similaire aux parties précédentes. Le déplacement vertical de 6 mm sera quand à lui appliqué sur la bague. La température est de 22 °C. De plus, étant donné les symétries du problème, seulement la moitié de la section est simulée ainsi que la moitié de la longueur du fil. La taille du modèle est de 15 072 éléments pour le fil et de 18 756 éléments pour la bague. Contrairement aux simulations précédentes, il n'est pas possible de prendre seulement en compte le quart de la section en raison des efforts de traction et de compression non symétriques dans la section. Enfin pour alléger la visualisation, seul le fil sera représenté. L'étude portera sur la comparaison entre une simulation uniquement thermo-mécanique et une simulation complète chimio-thermo-mécanique.

Les distributions de la concentration totale d'hydrogène et de la concentration irréversible montrent des profils déjà observés dans les parties précédentes (voir figure 4.25). Les effets notables sont notamment observables sur la répartition de la contrainte équivalente. Dans le cas classique, en l'absence d'hydrogène, le centre de la partie simulée du fil n'est pas sous contrainte (cf figure 4.26). Deux concentrations de contraintes sont présentes aux extrémités du fil, ainsi qu'aux points de discontinuités du contact aux extrémités de la bague. L'hydrogène va provoquer une augmentation globale de la contrainte, que ce soit en surface ou bien dans la section

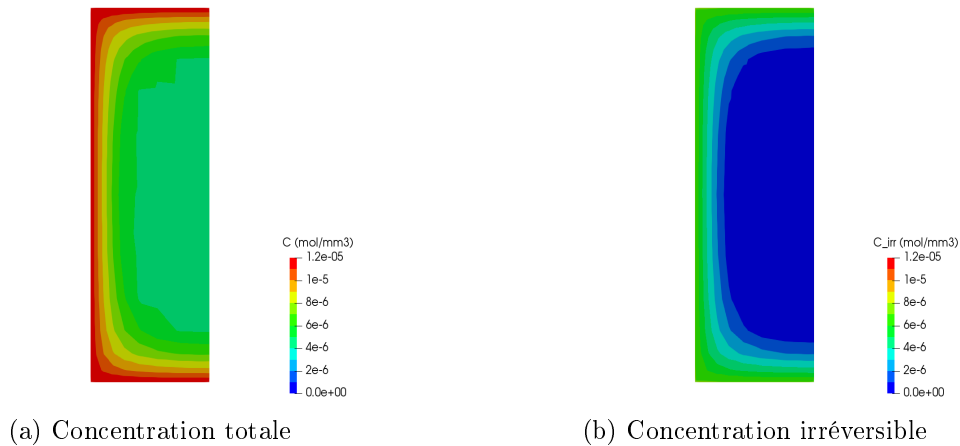


FIGURE 4.25 – Vues en coupe de la distribution d'hydrogène au niveau de l'extrémité du fil.

du fil (voir les figures 4.27 et 4.28). Ce dernier effet va provoquer une diminution de la zone sans contrainte.

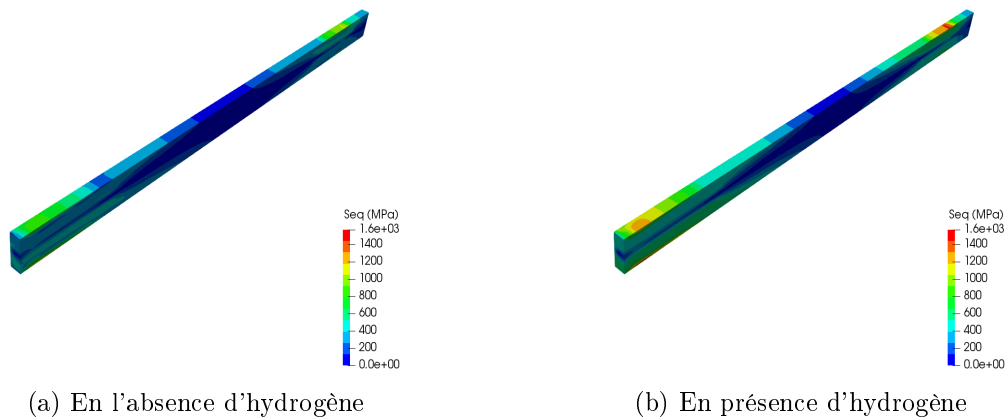


FIGURE 4.26 – Vue d'ensemble de la contrainte équivalente dans le fil orthodontique.

Enfin la dernière observation à noter est liée à la distribution de la fraction de martensite. La présence d'hydrogène va favoriser la transformation de l'austénite en martensite. Les zones transformées vont s'étendre, même si l'effet est moins marqué que celui noté pour la contrainte équivalente. Cette transformation ne se propage pas de manière uniforme dans toutes les directions, puisque la zone non transformée proche de la fibre neutre est toujours présente même après l'application du chargement en hydrogène.

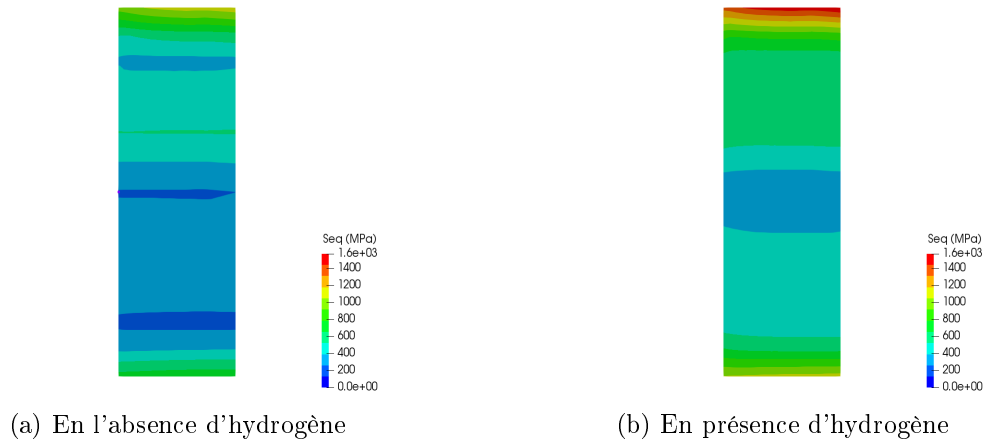


FIGURE 4.27 – Vues en coupe de la contrainte équivalente au niveau du contact bague-fil.

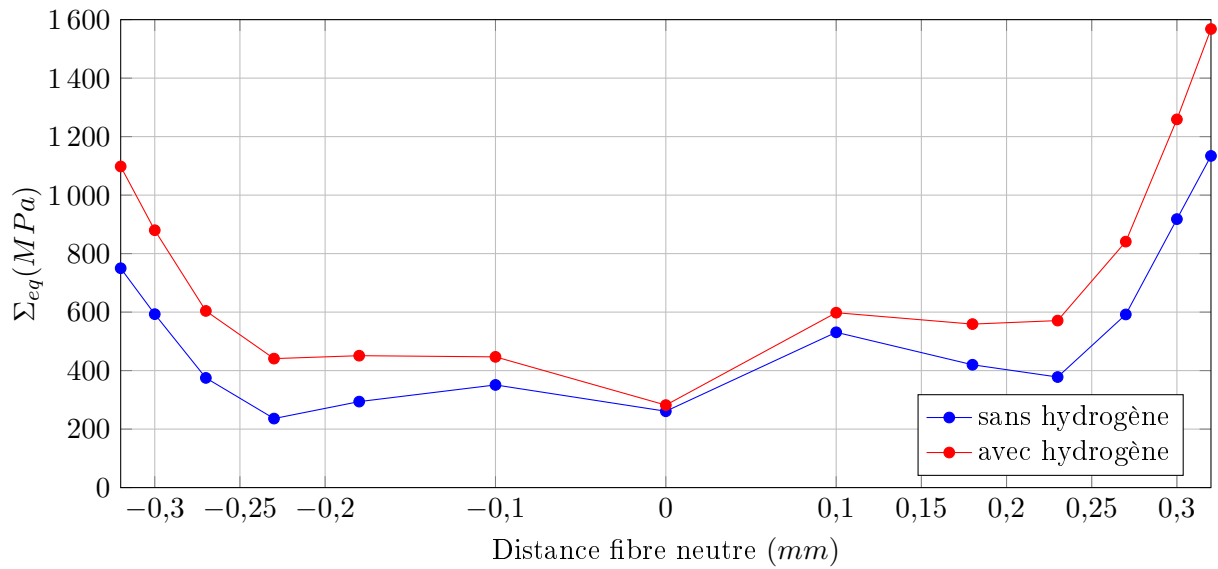


FIGURE 4.28 – Évolution de la contrainte équivalente en fonction de la distance à la fibre neutre, en l'absence et en présence d'hydrogène, au niveau du contact bague-fil.



FIGURE 4.29 – Vue d'ensemble de la fraction de martensite dans le fil orthodontique.

Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en place deux formulations chimio-thermo-mécaniques adaptées pour des calculs de structures, et ayant la capacité à prédire la réponse de ces structures en AMF NiTi tout en intégrant les effets de l'hydrogène. La formulation théorique commune est mise en place pour un problème multi-physique. Cette formulation est ensuite spécialisée pour définir deux éléments finis, l'un 2D et l'autre 3D. Dans chacun des cas, les matrices nécessaires à la discrétisation des équations sont définies, ainsi que le schéma d'intégration numérique associé. Les spécificités de la formulation 3D et de la force chimique irréversible concluent le travail préparatoire. Ces outils numériques sont par la suite appliqués sur plusieurs cas soumis à diverses sollicitations.

Les résultats numériques obtenus ont tout d'abord souligné les capacités des lois de comportement et des formulations d'éléments finis développées dans le cadre de cette thèse. Il ont également permis de mettre en évidence plusieurs caractéristiques clés :

- la répartition hétérogène de la concentration d'hydrogène, due à la prise en compte du phénomène de piégeage ;
- les concentrations de contraintes que subissent les domaines étudiés, principalement en surface de la section, ainsi qu'à l'interface chimique dans le cas d'une immersion partielle.
- l'augmentation de la contrainte équivalente de manière globale dans les sections, qui induit également un gradient de contrainte.

Il reste encore du travail pour identifier les valeurs des paramètres chimiques, notamment celui de la force critique chimique liée au piégeage d'hydrogène. La concentration chimique à appliquer pourra être déterminée par une méthode inverse basée sur le calcul de la quantité d'hydrogène. Celle-ci peut être mesurée expérimentalement, mais également calculée numériquement par l'intermédiaire des capacités d'intégration des champs de Paraview. De plus, le phénomène de désorption n'est pour l'instant pas utilisé, en raison d'instabilités numériques apparues lors de son implémentation.

Conclusion et perspectives

L'objectif principal de ce travail de thèse était de mettre à disposition des concepteurs un outil de prédiction multi-physique d'une structure en AMF NiTi. La principale application susceptible de mettre à profit cet outil est le fil orthodontique d'un appareil dentaire. Ceci permettra de progresser sur la compréhension du phénomène de rupture fragile constatée au cours du traitement.

La partie expérimentale de ces travaux a débuté par la caractérisation expérimentale de nos échantillons. Une campagne d'essais sans hydrogène a constitué le point de départ pour les paramètres matériaux thermo-mécaniques. La conception d'un générateur de courant polyvalent, portable et fiable a permis de contrôler précisément la quantité d'hydrogène à la surface de notre échantillon. La définition d'un protocole chimio-thermo-mécanique proche des conditions d'utilisation du dispositif dentaire a été adaptée pour l'étude d'un AMF. De plus, la conception d'un outil de post-traitement a amélioré les mesures de grandeurs clés de l'AMF en systématisant le tracé des différentes tangentes. Les essais réalisés ont confirmé des tendances déjà observées par la littérature, telles que la rupture fragile ou bien l'effet lors d'une immersion partielle du fil. Des résultats inédits ont également été observés, concernant la diminution du module d'Young, ou encore la nature de la déformation chimique. En effet, en connaissant la concentration maximale pouvant être présente (qui va correspondre dans notre cas à la concentration en surface), un calcul d'ordre de grandeur montre que la dilatation volumique n'explique à elle seule que la moitié de la déformation chimique résiduelle.

Le travail théorique de modélisation a donné lieu à deux modèles multi-physiques. Le premier considère un couplage partiel de certains paramètres matériaux ainsi qu'une loi de diffusion parfaitement analogue à celle de la chaleur. Une partie dédiée aux limites de ce modèle montre qu'une loi de comportement chimique aussi simple conduit à une répartition homogène d'hydrogène dans un laps de temps très inférieur au temps nécessaire pour constater une rupture. De plus, cela contredit les résultats expérimentaux obtenus par nano-indentation et constatés par [Lachiguer, 2017]. Par conséquent, un nouveau modèle plus complet a été développé. La dépendance des contraintes critiques à la concentration d'hydrogène est directement intégrée dans les forces thermodynamiques. De plus, l'expression du flux d'hydrogène tient à présent compte du phénomène de piégeage, de la dépendance à la température du coefficient de diffusion et à l'influence du gradient de la pression.

Enfin la partie numérique a permis de décrire et de mettre en place les équations nécessaires pour un calcul de structure soumise à des champs chimio-thermo-mécaniques. La démarche préliminaire commune se spécialise en deux formulations d'éléments finis, l'un 2D et l'autre 3D. Ces formulations sont par la suite utilisées dans différentes simulations de complexités croissantes. La prise en compte du phénomène de piégeage induit un modèle de diffusion non linéaire où

l'hydrogène se concentre en surface, puis décroît vers le centre de la section. Cette répartition hétérogène, cohérente avec les essais de nano-indentation cités dans la partie expérimentale de cette thèse, est également fortement dépendante de la température.

Pour un fil sollicité en traction, ce qui correspond à notre protocole expérimental, des concentrations de contraintes dues à la présence d'hydrogène sont observées. Si le fil est complètement immergé, cette augmentation est plus importante près de la surface, ce qui est cohérent avec les profils de rupture observés par [Yokoyama et al., 2007a]. De plus, si le fil n'est que partiellement immergé, une concentration de contraintes additionnelle apparaît également à la frontière des deux zones immergées ou non. En effet, la diffusion d'hydrogène est de fait limitée dans la zone laissée à l'air libre.

Pour un fil sollicité en flexion, qui correspond au cas d'utilisation du fil orthodontique placé dans les bagues d'un appareil dentaire, en plus des remarques précédentes, une augmentation globale du niveau de contraintes est constatée. Ceci a également un effet sur la distribution de la fraction de martensite.

Il existe plusieurs pistes d'améliorations pour ces travaux :

- Sur le plan expérimental, le protocole chimio-thermo-mécanique peut aisément considérer plusieurs températures d'essais. Concernant l'étude de la répartition d'hydrogène, des mesures locales (concentration ponctuelle) et globales (concentration totale) permettraient d'approfondir les travaux qui ont débuté par la détermination indirecte de la répartition d'hydrogène par nano-indentation. Nous pouvons par exemple respectivement citer les techniques de spectrométrie de masse des ions secondaires et de désorption thermique ;
- Pour la partie théorique, la suite logique de cette thèse serait de considérer les phénomènes d'endommagement, dans le but d'arriver à une description de la rupture fragile. Enfin, un travail théorique et numérique pour poursuivre l'enrichissement du modèle est encore nécessaire. Nous pouvons en particulier citer la prise en charge du phénomène de désorption.

A

Solution analytique de l'équation de diffusion 2D

Pour pouvoir accéder au champ de concentration $C(x, y, t)$ dans la section d'un fil, il est nécessaire de résoudre l'équation de la diffusion sur une section rectangulaire de dimension $a \times b$. L'expression utilisée pour le flux chimique est celle du premier modèle du chapitre 3, c'est à dire :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (\text{A.1})$$

Les conditions aux limites sont une concentration constante, la même sur les 4 faces, elle sera noté C_{face} . La condition initiale dans tout le domaine est $C(x, y, 0) = f(x, y) = 0$.

La solution analytique détaillée dans cette annexe se base sur la méthode de séparation des variables et les séries de Fourier, présentée par [Crank, 1979].

La première condition à remplir est celle de conditions aux limites homogènes, c'est à dire nulle sur les faces. Il est donc préférable d'introduire un champ intermédiaire $U(x, y, t)$ défini par :

$$U(x, y, t) = C(x, y, t) - C_{face} \quad (\text{A.2})$$

Cela permet d'avoir $U(0, y, t) = U(a, y, t) = U(x, 0, t) = U(x, b, t) = 0$. La condition initiale devient $U(x, y, 0) = g(x, y) = -C_{face}$.

La séparation des variables correspond à l'hypothèse que ce nouveau champ s'écrit sous la forme suivante :

$$U(x, y, t) = X(x)Y(y)T(t) \quad (\text{A.3})$$

L'expression (A.3) est remplacé dans (A.1). Cela amène à résoudre trois équations différentielles.

La solution générale est la combinaison linéaire des solutions de chacune des équations différentielles. Elle s'écrit :

$$U(x, y, t) = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} A_{mn} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) e^{-\lambda_{mn}^2 t} \quad (\text{A.4})$$

$$\text{où } \lambda_{mn}^2 = D \left[\left(\frac{m\pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{n\pi}{b} \right)^2 \right]$$

et

$$A_{mn} = \frac{4}{ab} \int_0^a \int_0^b g(x, y) \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) dy dx \quad (\text{A.5})$$

Le calcul détaillé du coefficient donne :

$$\begin{aligned} A_{mn} &= -\frac{4}{ab} \int_0^a \int_0^b C_{face} \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) dy dx \\ &= -\frac{4}{ab} C_{face} \int_0^a \sin\left(\frac{m\pi}{a}x\right) dx \int_0^b \sin\left(\frac{n\pi}{b}y\right) dy \\ A_{mn} &= -\frac{4}{\pi^2 mn} C_{face} (1 - \cos(\pi m)) (1 - \cos(\pi n)) \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

En raison des termes en cosinus, dès qu'un des deux indices est pair, le coefficient A_{mn} est nul.

Finalement :

$$A_{mn} = \begin{cases} -\frac{16C_{face}}{\pi^2} \frac{1}{mn} & \text{si } m \text{ et } n \text{ sont impairs} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad (\text{A.7})$$

Par conséquent les sommes ne contiennent que des indices impairs :

$$U(x, y, t) = -\frac{16C_{face}}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2m+1)(2n+1)} \sin\left(\frac{(2m+1)\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{b}y\right) e^{-t\lambda_{mn}^2} \quad (\text{A.8})$$

Dans le but d'alléger les notations, $(2m+1)$ et $(2n+1)$ sont respectivement remplacés par les indices i et j :

$$U(x, y, t) = -\frac{16C_{face}}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{ij} \sin\left(\frac{i\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{j\pi}{b}y\right) e^{-t\lambda_{ij}^2} \quad (\text{A.9})$$

La concentration est obtenue à partir de l'équation (A.2) :

$$C(x, y, t) = C_{face} + U(x, y, t) \quad (\text{A.10})$$

L'expression complète est :

$$C(x, y, t) = C_{face} \left[1 - \frac{16}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{ij} \sin\left(\frac{i\pi}{a}x\right) \sin\left(\frac{j\pi}{b}y\right) e^{-tD \left(\left(\frac{i\pi}{a} \right)^2 + \left(\frac{j\pi}{b} \right)^2 \right)} \right] \quad (\text{A.11})$$

Pour simplifier, il est possible de découpler les deux sommes :

$$C(x, y, t) = C_{face} \left[1 - \frac{16}{\pi^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i} \sin\left(\frac{i\pi}{a}x\right) e^{-tD \left(\frac{i\pi}{a} \right)^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j} \sin\left(\frac{j\pi}{b}y\right) e^{-tD \left(\frac{j\pi}{b} \right)^2} \right] \quad (\text{A.12})$$

La connaissance du champ de concentration en chaque point et en chaque instant permet également de déterminer la concentration totale :

$$C_{tot}(t) = \int \int \int C(x, y, t) dV \quad (\text{A.13})$$

Ainsi, la concentration intérieure volumique est :

$$\frac{C_{tot}(t)}{V} = C_{face} \left[1 - \frac{64}{\pi^4} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{1}{i^2} e^{-tD \left(\frac{i\pi}{a} \right)^2} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{j^2} e^{-tD \left(\frac{j\pi}{b} \right)^2} \right] \quad (\text{A.14})$$

B

Schéma d'intégration implicite et échelle de temps

La résolution des équations de diffusion (thermique et chimique) dans le cas général fait apparaître des dérivées temporelles. Toute la démarche présentée ici s'applique aux deux équations. Pour l'illustrer, nous repartons de l'équilibre chimique sans terme de source, pour un domaine Ω :

$$\mathbf{div} \mathbf{J} + \frac{\partial C}{\partial t} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Cette équation fait apparaître le temps réel t exprimé en seconde. Dans le même temps, l'usage du schéma d'intégration implicite dans le logiciel Abaqus impose de travailler avec un temps virtuel t^* sans dimension. Il est donc nécessaire de relier ces deux temps pour être capable de travailler avec l'échelle de temps souhaitée.

Pour cela, il faut utiliser les outils de l'analyse dimensionnelle, et en particulier l'adimensionnement. Il s'agit de définir un temps caractéristique t_c , ayant la dimension d'une seconde. Ces trois grandeurs sont liées par :

$$\frac{t}{t_c} = t^* \quad (\text{B.2})$$

Si nous remplaçons cette expression dans l'équation (B.1), nous obtenons

$$t_c \mathbf{div} \mathbf{J} + \frac{\partial C}{\partial t^*} = 0 \quad (\text{B.3})$$

Cela permet d'obtenir l'équation de l'équilibre chimique en fonction du temps virtuel et du temps caractéristique. Par rapport aux dimensions physiques, l'équation est identique, mais elle est à présent valable quelque soit l'échelle de temps.

La dernière étape consiste à détailler l'expression du flux chimique \mathbf{J} . Ainsi, pour le premier modèle du chapitre 3 :

$$\mathbf{J}(C) = -D \mathbf{grad} C \quad (\text{B.4})$$

D'où

$$-t_c D \mathbf{div}(\mathbf{grad} C) + \frac{\partial C}{\partial t^*} = 0 \quad (\text{B.5})$$

Finalement, nous voyons apparaître un coefficient de diffusion implicite :

$$D^{imp} = t_c D \tag{B.6}$$

A partir de la valeur expérimentale du coefficient de diffusion D et du temps caractéristique, il est possible de donner la valeur du coefficient de diffusion implicite, qui est celui utilisé dans la méthode des éléments finis.

Le tableau B.1 regroupe toute une gamme de valeurs du coefficient implicite, en prenant comme point de départ un coefficient de diffusion de $D = 3,62 \times 10^{-9} \text{ mm}^2/\text{s}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui correspond à l'extrapolation des résultats de [Schmidt et al., 1989] :

Échelle de temps	t_c (s)	D_{imp}
1 semaine	$6,05 \times 10^5$	0,002
1 mois	$2,63 \times 10^6$	0,009
6 mois	$1,58 \times 10^7$	0,055
1 an	$3,15 \times 10^7$	0,110
18 mois (durée minimum traitement)	$4,73 \times 10^7$	0,165
3 ans (durée maximum traitement)	$9,46 \times 10^7$	0,329

TABLE B.1 – Exemples de valeurs de coefficient de diffusion implicite à utiliser dans Abaqus.

C

Modules tangents et discrétisation du gradient de variable interne

Les modules tangents du second modèle, définis par l'équation (4.13), nécessitent notamment de discrétiser les contraintes ainsi que les flux. La forme continue de ces trois grandeurs est disponible dans le tableau 3.1. La version discrète s'écrit :

$$\begin{aligned}
 \{\Sigma\}(\mathbf{E}, T, C) &= \mathbb{C} : \left(\{E\} - \{E\}^{tr} - \{E\}^{th} - \{E\}^{ch} \right) \\
 \{Q\}(T) &= -k [B^{th}] \{T\} \\
 \{J\}(C, C_{irr}, \Sigma, T) &= -D(T) \left([B^{ch}] \{C\} - [B^{VI}] \{C_i\} \right) + A [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\}
 \end{aligned} \tag{C.1}$$

où :

$$A = \frac{D(T)V_m}{3R} \frac{1}{[N^{th}] \{T\}} \left([N^{ch}] \{C\} - [N^{VI}] \{C_i\} \right) \tag{C.2}$$

et :

$$[N^{VI}(\xi, \eta, \zeta)] = [N_1^{VI} \quad N_2^{VI} \quad N_3^{VI} \quad N_4^{VI} \quad N_5^{VI} \quad N_6^{VI} \quad N_7^{VI} \quad N_8^{VI}] \tag{C.3}$$

Les nouvelles fonctions $N_i^{VI}(\xi, \eta, \zeta)$ correspondent à une interpolation linéaire en 3D des différentes variables internes. Cet ajout est nécessaire car les variables internes sont exprimées aux points de Gauss, contrairement à la concentration totale et à la température qui sont des valeurs nodales. La figure 4.6 permet de représenter le cube délimité par les 8 points de Gauss. Il est équivalent à une homothétie de centre O (l'origine du repère) et de rapport $\frac{1}{\sqrt{3}}$ de l'élément de référence. Par conséquent, la définition des nouvelles fonctions est :

$$\begin{aligned}
 N_1^{VI}(\xi, \eta, \zeta) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \xi\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \eta\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \zeta\right) & N_5^{VI}(\xi, \eta, \zeta) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \xi\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \eta\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \zeta\right) \\
 N_2^{VI}(\xi, \eta, \zeta) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \xi\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \eta\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \zeta\right) & N_6^{VI}(\xi, \eta, \zeta) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \xi\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \eta\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \zeta\right) \\
 N_3^{VI}(\xi, \eta, \zeta) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \xi\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \eta\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \zeta\right) & N_7^{VI}(\xi, \eta, \zeta) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \xi\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \eta\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \zeta\right) \\
 N_4^{VI}(\xi, \eta, \zeta) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \xi\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \eta\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \zeta\right) & N_8^{VI}(\xi, \eta, \zeta) &= \left(\frac{\sqrt{3}}{2}\right)^3 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} - \xi\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \eta\right) \left(\frac{1}{\sqrt{3}} + \zeta\right)
 \end{aligned} \tag{C.4}$$

De plus, nous avons également besoin de définir le gradient d'une variable interne scalaire (en prenant ici comme exemple la trace de la contrainte). Il se calcule de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{grad} \, tr \Sigma &= \begin{bmatrix} (tr \Sigma)_{,x} \\ (tr \Sigma)_{,y} \\ (tr \Sigma)_{,z} \end{bmatrix} \\
 &= [Jac]^{-1} \begin{bmatrix} N_{1,\xi}^{VI} & N_{2,\xi}^{VI} & N_{3,\xi}^{VI} & N_{4,\xi}^{VI} & N_{5,\xi}^{VI} & N_{6,\xi}^{VI} & N_{7,\xi}^{VI} & N_{8,\xi}^{VI} \\ N_{1,\eta}^{VI} & N_{2,\eta}^{VI} & N_{3,\eta}^{VI} & N_{4,\eta}^{VI} & N_{5,\eta}^{VI} & N_{6,\eta}^{VI} & N_{7,\eta}^{VI} & N_{8,\eta}^{VI} \\ N_{1,\zeta}^{VI} & N_{2,\zeta}^{VI} & N_{3,\zeta}^{VI} & N_{4,\zeta}^{VI} & N_{5,\zeta}^{VI} & N_{6,\zeta}^{VI} & N_{7,\zeta}^{VI} & N_{8,\zeta}^{VI} \end{bmatrix} \{tr \Sigma\} \\
 \mathbf{grad} \, tr \Sigma &= [B^{VI}(\xi, \eta, \zeta)] \{tr \Sigma\}
 \end{aligned} \tag{C.5}$$

Il est à présent possible de définir les modules tangents, à partir des équations (4.7) et (4.13). L'indice t sera omis pour alléger les notations :

$$\boxed{[K_e^{uu}] = \frac{\partial \{R_e^u\}}{\partial \{U\}} = - \int_{\Omega_e} [B^u]^T \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{U\}} d\Omega_e} \tag{C.6}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{U\}} &= \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{E\}} \frac{\partial \{E\}}{\partial \{U\}} \\
 \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{U\}} &= \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{E\}} [B^u]
 \end{aligned} \tag{C.7}$$

$$\boxed{[K_e^{uT}] = \frac{\partial \{R_e^u\}}{\partial \{T\}} = - \int_{\Omega_e} [B^u]^T \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{T\}} d\Omega_e} \tag{C.8}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{T\}} &= \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \{T\}} \\
\frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{T\}} &= \left(\frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{E\}} \frac{\partial \{E\}}{\partial T} + \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial R_f} \frac{\partial R_f}{\partial T} \right) [N^{th}] \\
\frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{T\}} &= \left(\alpha^{th} \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{E\}} : \delta + \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial R_f} B \right) [N^{th}]
\end{aligned} \tag{C.9}$$

$$\boxed{[K_e^{uC}] = \frac{\partial \{R_e^u\}}{\partial \{C\}} = - \int_{\Omega_e} [B^u]^T \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{C\}} d\Omega_e} \tag{C.10}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{C\}} &= \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial \{C\}} \\
\frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{C\}} &= \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{E\}} \frac{\partial \{E\}}{\partial C} [N^{ch}] \\
\frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{C\}} &= \left(\frac{V_m}{3} \frac{\partial \{\Sigma\}}{\partial \{E\}} : \delta \right) [N^{ch}]
\end{aligned} \tag{C.11}$$

$$\boxed{[K_e^{Tu}] = \frac{\partial \{R_e^{th}\}}{\partial \{U\}} = - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \frac{\partial \{Q\}}{\partial \{U\}} d\Omega_e = - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \frac{\partial \{Q\}}{\partial \{E\}} [B^u] d\Omega_e = \{0\}} \tag{C.12}$$

$$\boxed{[K_e^{TT}] = \frac{\partial \{R_e^{th}\}}{\partial \{T\}} = - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \frac{\partial \{Q\}}{\partial \{T\}} d\Omega_e = \int_{\Omega_e} k [B^{th}]^T [B^{th}] d\Omega_e} \tag{C.13}$$

$$\boxed{[K_e^{TC}] = \frac{\partial \{R_e^{th}\}}{\partial \{C\}} = - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \frac{\partial \{Q\}}{\partial \{C\}} d\Omega_e = \{0\}} \tag{C.14}$$

$$\boxed{[K_e^{Cu}] = \frac{\partial \{R_e^{ch}\}}{\partial \{U\}} = - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \frac{\partial \{J\}}{\partial \{U\}} d\Omega_e = - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \frac{\partial \{J\}}{\partial \{E\}} [B^u] d\Omega_e} \tag{C.15}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \{J\}}{\partial \{E\}} &= A [B^{VI}] \frac{\partial}{\partial \{E\}} \{\text{tr } \Sigma\} \\
\frac{\partial \{J\}}{\partial \{E\}} &= A [B^{VI}] \frac{\partial}{\partial \{E\}} \{\Sigma_{11} + \Sigma_{22} + \Sigma_{33}\} \\
\frac{\partial \{J\}}{\partial \{E\}} &= A [B^{VI}] \left(\frac{\partial \{\Sigma_{11}\}}{\partial \{E\}} + \frac{\partial \{\Sigma_{22}\}}{\partial \{E\}} + \frac{\partial \{\Sigma_{33}\}}{\partial \{E\}} \right) \\
\frac{\partial \{J\}}{\partial \{E\}} &= A [B^{VI}] \begin{pmatrix} \frac{\partial \Sigma_{11G1}}{\partial \{E\}} + \frac{\partial \Sigma_{22G1}}{\partial \{E\}} + \frac{\partial \Sigma_{33G1}}{\partial \{E\}} \\ \vdots \\ \frac{\partial \Sigma_{11G8}}{\partial \{E\}} + \frac{\partial \Sigma_{22G8}}{\partial \{E\}} + \frac{\partial \Sigma_{33G8}}{\partial \{E\}} \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial \{J\}}{\partial \{E\}} = A [B^{VI}] \begin{pmatrix} \frac{\partial \Sigma_{11G1}}{\partial E_{11}} + \frac{\partial \Sigma_{22G1}}{\partial E_{11}} + \frac{\partial \Sigma_{33G1}}{\partial E_{11}} & \frac{\partial \Sigma_{11G1}}{\partial E_{23}} + \frac{\partial \Sigma_{22G1}}{\partial E_{23}} + \frac{\partial \Sigma_{33G1}}{\partial E_{23}} \\ \vdots & \dots \\ \frac{\partial \Sigma_{11G8}}{\partial E_{11}} + \frac{\partial \Sigma_{22G8}}{\partial E_{11}} + \frac{\partial \Sigma_{33G8}}{\partial E_{11}} & \frac{\partial \Sigma_{11G8}}{\partial E_{23}} + \frac{\partial \Sigma_{22G8}}{\partial E_{23}} + \frac{\partial \Sigma_{33G8}}{\partial E_{23}} \end{pmatrix} \quad (\text{C.16})$$

$$\boxed{[K_e^{CT}] = \frac{\partial \{R_e^{ch}\}}{\partial \{T\}} = - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \frac{\partial \{J\}}{\partial \{T\}} d\Omega_e} \quad (\text{C.17})$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \{J\}}{\partial \{T\}} &= - \frac{dD}{dT} \left([B^{ch}] \{C\} - [B^{VI}] \{C_i\} \right) [N^{th}] \\ &+ \frac{dD}{dT} \frac{V_m}{3R} \frac{1}{[N^{th}] \{T\}} \left([N^{ch}] \{C\} - [N^{VI}] \{C_i\} \right) [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} [N^{th}] \\ &- [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} \frac{DV_m}{3R} \frac{[N^{th}]}{([N^{th}] \{T\})^2} \left([N^{ch}] \{C\} - [N^{VI}] \{C_i\} \right) \\ &+ A [B^{VI}] \frac{\partial \{\text{tr } \Sigma\}}{\partial \{T\}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \{J\}}{\partial \{T\}} &= - \frac{dD}{dT} \left([B^{ch}] \{C\} - [B^{VI}] \{C_i\} \right) [N^{th}] \\ &+ \frac{dD}{dT} \frac{V_m}{3R} \frac{1}{[N^{th}] \{T\}} \left([N^{ch}] \{C\} - [N^{VI}] \{C_i\} \right) [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} [N^{th}] \\ &- [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} \frac{DV_m}{3R} \frac{[N^{th}]}{([N^{th}] \{T\})^2} \left([N^{ch}] \{C\} - [N^{VI}] \{C_i\} \right) \\ &+ A [B^{VI}] \frac{\partial \{\text{tr } \Sigma\}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial \{T\}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \{J\}}{\partial \{T\}} &= - \frac{dD}{dT} \left([B^{ch}] \{C\} - [B^{VI}] \{C_i\} \right) [N^{th}] \\ &+ \frac{dD}{dT} \frac{V_m}{3R} \frac{1}{[N^{th}] \{T\}} \left([N^{ch}] \{C\} - [N^{VI}] \{C_i\} \right) [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} [N^{th}] \\ &- [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} \frac{DV_m}{3R} \frac{[N^{th}]}{([N^{th}] \{T\})^2} \left([N^{ch}] \{C\} - [N^{VI}] \{C_i\} \right) \\ &+ A [B^{VI}] \left(\frac{\partial \{\Sigma_{11}\}}{\partial T} + \frac{\partial \{\Sigma_{22}\}}{\partial T} + \frac{\partial \{\Sigma_{33}\}}{\partial T} \right) [N^{th}] \end{aligned} \quad (\text{C.18})$$

$$\boxed{[K_e^{CC}] = \frac{\partial\{R_e^{ch}\}}{\partial\{C\}} = - \int_{\Omega_e} [B^{th}]^T \frac{\partial\{J\}}{\partial\{C\}} d\Omega_e} \quad (C.19)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\{J\}}{\partial\{C\}} &= -D(T) [B^{ch}] + [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} \frac{D(T)V_m}{3R} \frac{1}{[N^{th}]\{T\}} [N^{ch}] + A [B^{VI}] \frac{\partial\{\text{tr } \Sigma\}}{\partial\{C\}} \\ \frac{\partial\{J\}}{\partial\{C\}} &= -D(T) [B^{ch}] + [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} \frac{D(T)V_m}{3R} \frac{1}{[N^{th}]\{T\}} [N^{ch}] + A [B^{VI}] \frac{\partial\{\text{tr } \Sigma\}}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial\{C\}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\{J\}}{\partial\{C\}} &= -D(T) [B^{ch}] + [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} \frac{D(T)V_m}{3R} \frac{1}{[N^{th}]\{T\}} [N^{ch}] \\ &\quad + A [B^{VI}] \left(\frac{\partial\{\Sigma_{11}\}}{\partial C} + \frac{\partial\{\Sigma_{22}\}}{\partial C} + \frac{\partial\{\Sigma_{33}\}}{\partial C} \right) [N^{ch}] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial\{J\}}{\partial\{C\}} &= -D(T) [B^{ch}] + [B^{VI}] \{\text{tr } \Sigma\} \frac{D(T)V_m}{3R} \frac{1}{[N^{th}]\{T\}} [N^{ch}] \\ &\quad + A [B^{VI}] \begin{pmatrix} \frac{\partial\Sigma_{11G1}}{\partial C} + \frac{\partial\Sigma_{22G1}}{\partial C} + \frac{\partial\Sigma_{33G1}}{\partial C} \\ \vdots \\ \frac{\partial\Sigma_{11G8}}{\partial C} + \frac{\partial\Sigma_{22G8}}{\partial C} + \frac{\partial\Sigma_{33G8}}{\partial C} \end{pmatrix} [N^{ch}] \end{aligned} \quad (C.20)$$

Bibliographie

- G. F. Andreasen and T. B. Hilleman. An evaluation of 55 cobalt substituted Nitinol wire for use in orthodontics. *Journal of the American Dental Association*, 82(6) :1373–1375, 1971.
- G. F. Andreasen and R. E. Morrow. Laboratory and clinical analyses of nitinol wire. *American Journal of Orthodontics*, 73(2) :142–151, 1978.
- K. M. Armattoe. *Modélisation non-locale du comportement thermomécanique d'Alliages à Mémoire de Forme (AMF) avec prise en compte de la localisation et des effets de la chaleur latente lors de la transformation de phase : Application aux sutrctures minces en AMF*. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- K. Asaoka, K. Yokoyama, and M. Nagumo. Hydrogen embrittlement of nickel-titanium alloy in biological environment. *Metallurgical and Materials Transactions A : Physical Metallurgy and Materials Science*, 33(3) :495–501, 2002.
- F. Auricchio and L. Petrini. A three-dimensional model describing stress-temperature induced solid phase transformations : Solution algorithm and boundary value problems. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 61(6) :807–836, 2004.
- F. Auricchio and R. L. Taylor. Shape-memory alloys : modelling and numerical simulations of the superelastic behavior. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 143(1-2) : 175–194, 1997.
- F. Auricchio, A. Reali, and U. Stefanelli. A three-dimensional model describing stress-induced solid phase transformation with permanent inelasticity. *International Journal of Plasticity*, 23 (2) :207–226, 2007.
- O. Barrera, E. Tarleton, H. W. Tang, and A. C. F. Cocks. Modelling the coupling between hydrogen diffusion and the mechanical behaviour of metals. *Computational Materials Science*, 122 :219–228, 2016.
- J. L. Batoz and G. Dhatt. *Modélisation des structures par éléments finis*. Éditions HERMES, 1990.
- A. Bertram. Thermo-mechanical constitutive equations for the description of shape memory effects in alloys. *Nuclear Engineering and Design*, 74 :173–182, 1982.
- B. S. Bokstein and B. B. Straumal. Diffusion in materials science and technology. In *Diffusive Spreading in Nature, Technology and Society*, pages 261–275. 2017.

- J. G. Boyd and D. C. Lagoudas. A thermodynamical constitutive model for shape memory materials. Part I. The monolithic shape memory alloy. *International Journal of Plasticity*, 12 (6) :805–842, 1996.
- L. C. Brinson. One-dimensional constitutive behavior of shape memory alloys : Thermomechanical derivation with non-constant material functions and redefined martensite internal variable. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 4(2) :229–242, 1993.
- L. C. Brinson and R. Lammering. Finite element analysis of the behavior of shape memory alloys and their applications. *International Journal of Solids and Structures*, 30(23) :3261–3280, 1993.
- W. J. Buehler, J. V. Gilfrich, and R. C. Wiley. Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi. *Journal of Applied Physics*, 34 (5) :1475–1477, 1963.
- C. J. Burstone. Variable-modulus orthodontics. *American Journal of Orthodontics*, 80(1) :1–16, 1981.
- T. R. Chandrupatla and A. D. Belegundu. *Introduction to finite elements in engineering*. Prentice Hall, 4th edition, 2012.
- Y. Chemisky. *Modélisation macroscopique des alliages à mémoire de forme - Application aux matériaux composites*. PhD thesis, Université Paul Verlaine Metz, 2009.
- Y. Chemisky, A. Duval, E. Patoor, and T. Ben Zineb. Constitutive model for shape memory alloys including phase transformation, martensitic reorientation and twins accommodation. *Mechanics of Materials*, 43(7) :361–376, 2011.
- C. Cisse, W. Zaki, and T. Ben Zineb. A review of constitutive models and modeling techniques for shape memory alloys. *International Journal of Plasticity*, 76 :244–284, 2016.
- A. Cottrell. *An introduction to metallurgy*. 2nd edition, 1975.
- R. Courant, K. Friedrichs, and H. Lewy. Über die partiellen Differenzgleichungen der mathematischen Physik. *Mathematische Annalen*, 100 :32–74, 1928.
- J. Crank. *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, second edition, 1979.
- J. Crank and P. Nicolson. A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat-conduction type. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 43(1) :50–67, jan 1947.
- C. V. Di Leo and L. Anand. Hydrogen in metals : A coupled theory for species diffusion and large elastic-plastic deformations. *International Journal of Plasticity*, 43 :42–69, 2013.
- A. Díaz, J. M. Alegre, and I. I. Cuesta. Coupled hydrogen diffusion simulation using a heat transfer analogy. *International Journal of Mechanical Sciences*, 115-116 :360–369, 2016.
- H. Duncan. *Etude de l'adsorption et de l'absorption de l'hydrogène dans les couches minces de palladium*. PhD thesis, Université de Sherbrooke, 2008.
- A. Duval. *Modélisation du comportement thermomécanique d'alliages à mémoire de forme. Application au dimensionnement de microsystèmes et extension en non local*. PhD thesis, 2009.

- J. W. Edie, G. F. Andreasen, and M. P. Zaytoun. Surface corrosion of NiTinol and Stainless steel under clinical conditions. *The Angle Orthodontist*, 51(4) :319–323, 1981.
- B. Egloff. *Etude des salives artificielles utilisées pour les tests de corrosion des alliages orthodontiques*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2009.
- W. Elkhail Letaief, T. Hassine, and F. Gamaoun. Tensile behaviour of superelastic NiTi alloys charged with hydrogen under applied strain. *Materials Science and Technology*, 33(13) :1533–1538, 2017.
- W. Elkhail Letaief, A. Fathallah, T. Hassine, and F. Gamaoun. Finite element analysis of hydrogen effects on superelastic NiTi shape memory alloys : Orthodontic application. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 29(16) :3188–3198, 2018.
- W. Elkhail Letaief, T. Hassine, F. Gamaoun, R. Sarraj, and N. Ben Kahla. Coupled Diffusion-Mechanical Model of NiTi Alloys Accounting For Hydrogen Diffusion and Ageing. *International Journal of Applied Mechanics*, 12(4) :1–20, 2020.
- D. Entemeyer. *Etude micromécanique du comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme*. PhD thesis, Université Paul Verlaine de Metz, 1996.
- V. Evangelista, S. Marfia, and E. Sacco. Phenomenological 3D and 1D consistent models for shape-memory alloy materials. *Computational Mechanics*, 44(3) :405–421, 2009.
- F. Falk. Model free energy, mechanics, and thermodynamics of shape memory alloys. *Acta Metallurgica*, 28(12) :1773–1780, 1980.
- F. Falk. Ginzburg-Landau theory of static domain walls in shape-memory alloys. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 51(2) :177–185, 1983.
- D. F. Fink and R. J. Smith. The duration of orthodontic treatment. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 102(1) :45–51, 1992.
- M. W. Finnis and J. E. Sinclair. A simple empirical N-body potential for transition metals. *Philosophical Magazine A : Physics of Condensed Matter, Structure, Defects and Mechanical Properties*, 50(1) :45–55, 1984.
- F. Gamaoun, M. Ltaief, T. Bouraoui, and T. Ben Zineb. Effect of hydrogen on the tensile strength of aged Ni-Ti superelastic alloy. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 22(17) :2053–2059, 2011.
- F. Gamaoun, I. Skhiri, T. Bouraoui, and T. Ben Zineb. Hydrogen effect on the austenite-martensite transformation of the cycled Ni-Ti alloy. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 25(8) :980–988, 2014.
- M. Gannoun, M. L. Hellara, C. Bouby, T. Ben Zineb, and T. Bouraoui. Numerical simulation of the force generated by a superelastic NiTi orthodontic archwire during tooth alignment phase : Comparison between different constitutive models. *Materials Research Express*, 5(4), 2018.
- B. Halphen and Q. S. Nguyen. Sur les matériaux standards généralisés. *Journal de Mécanique*, 14(1) :39–63, 1975.

- E. F. Harris, S. M. Newman, and J. A. Nicholson. Nitinol arch wire in a simulated oral environment. Changes in mechanical properties. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 93(6) :508–513, 1988.
- P. Heitjans and J. Kärger. *Diffusion in Condensed Matter*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2nd edition, 2005.
- R. Hill. Elastic properties of reinforced solids : Some theoretical principles. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 11(5) :357–372, 1963.
- T. J. R Hughes. *The finite element method : linear static and dynamic finite element analysis*. Mineola, NY : Dover Publications, 2000.
- D. Ilin. *Simulation of hydrogen diffusion in fcc polycrystals. Effect of deformation and grain boundaries : effect of deformation and grain boundaries*. PhD thesis, Université de Bordeaux, 2014.
- Y. H. Jeong, B. K. Choi, J. H. Baek, D. Y. Hwang, B. S. Choi, and D. J. Lee. Hydrogen Embrittlement and Galvanic Corrosion of Titanium Alloys. Technical report, Daejeon, 2000.
- K. Kaneko, K. Yokoyama, K. Moriyama, K. Asaoka, and J. Sakai. Degradation in performance of orthodontic wires caused by hydrogen absorption during short-term immersion in 2.0% acidulated phosphate fluoride solution. *Angle Orthodontist*, 74(4) :487–495, 2004.
- D. B. Kang. The bonding of interstitial hydrogen in the NiTi intermetallic compound. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 27(12) :2045–2050, 2006.
- O. Kastner. *First Principles Modelling of Shape Memory Alloys*. 2012.
- O. Kastner, G. Eggeler, W. Weiss, and G. J. Ackland. Molecular dynamics simulation study of microstructure evolution during cyclic martensitic transformations. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 59(9) :1888–1908, 2011.
- R. Kirchheim. Interaction of hydrogen with external stress fields. *Acta Metallurgica*, 34(1) : 37–42, 1986.
- R. Kirchheim and A. Pundt. Hydrogen in Metals. In *Physical Metallurgy : Fifth Edition*, volume 1, chapter 25, pages 2597–2705. Elsevier B.V., fifth edition edition, 2014.
- A. H.M. Krom, R.W.J. Koeurs, and A. Bakker. Hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 47 :971–992, 1999.
- A. Lachiguer. *Effet de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement thermomécanique des Alliages à Mémoire de Forme (AMF) à base nickel-titane : caractérisation, mosélisation et simulation numérique*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2017.
- A. Lachiguer, C. Bouby, F. Gamaoun, T. Bouraoui, and T. Ben Zineb. Modeling of hydrogen effect on the superelastic behavior of Ni-Ti shape memory alloy wires. *Smart Materials and Structures*, 25(11) :1–11, 2016.
- D. Lagoudas, D. Hartl, Y. Chemisky, L. MacHado, and P. Popov. Constitutive model for the numerical analysis of phase transformation in polycrystalline shape memory alloys. *International Journal of Plasticity*, 32-33 :155–183, 2012.

- D. C. Lagoudas. *Shape memory alloys : Modeling and Engineering Applications*. Springer US, 2008.
- D. C. Lagoudas, Z. Bo, and M. A. Qidwai. A unified thermodynamic constitutive model for sm a and finite element analysis of active metal matrix composites. *Mechanics of Composite Materials and Structures*, 3(2) :153–179, 1996.
- D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, P. Popov, E. Patoor, L. C. Brinson, and X. Gao. Shape memory alloys, Part II : Modeling of polycrystals. *Mechanics of Materials*, 38(5-6) :430–462, 2006.
- W. S. Lai and B. X. Liu. Lattice stability of some Ni-Ti alloy phases versus their chemical composition and disordering. *Journal of Physics Condensed Matter*, 12(5) :53–60, 2000.
- S. Leclercq and C. LExcellent. A general macroscopic description of the thermomechanical behavior of shape memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 44(6) :953–957, 1996.
- J. Lemaitre, J. L. Chaboche, A. Benallal, and R. Desmorat. *Mécanique des matériaux solides*. Dunod, 3ème edition, 2009.
- C. LExcellent. *Les alliages à mémoire de forme*. 2013.
- C. Liang and C. A. Rogers. One-dimensional thermomechanical constitutive relations for shape mememory materials. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 8 :285–302, 1997.
- Y. Liu and P. G. McCormick. Factors influencing the development of two-way shape memory in NiTi. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 38(7) :1321–1326, 1990.
- O. Matsumoto, S. Miyazaki, K. Otsuka, and H. Tamura. Crystallography of martensitic transformation in TiNi single crystals. *Acta Metallurgica*, 35(8) :2137–2144, 1987.
- A. Mattoni, L. Colombo, and F. Cleri. Atomic scale origin of crack resistance in brittle fracture. *Physical Review Letters*, 95(11) :1–4, 2005.
- D. Mavreas and A. E. Athanasiou. Factors affecting the duration of orthodontic treatment : A systematic review. *European Journal of Orthodontics*, 30(4) :386–395, 2008.
- A. McNabb and P. K. Foster. A New Analysis of the Diffusion of Hydrogen in Iron and Ferritic Steels. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 227(June) :618, 1963.
- H. Mehrer. *Diffusion in solids*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1st edition, 2007.
- M. Mehrpouya. *Laser welding of NiTi shape memory sheets : Experimental analysis and numerical modeling*. PhD thesis, Sapienza University of Rome Department, 2017.
- S. Miyazaki, K. Otsuka, and Y. Suzuki. Transformation pseudoelasticity in NiTi. *Scripta Metallurgica*, 15(4) :287–292, 1981.
- A. Moitra, K. N. Solanki, and M. F. Horstemeyer. The location of atomic hydrogen in NiTi alloy : A first principles study. *Computational Materials Science*, 50(3) :820–823, 2011.
- Z. Moumni, W. Zaki, and Q. S. Nguyen. Theoretical and numerical modeling of solid-solid phase change : Application to the description of the thermomechanical behavior of shape memory alloys. *International Journal of Plasticity*, 24(4) :614–645, 2008.

- D. Mutter and P. Nielaba. Simulation of the shape memory effect in a NiTi nano model system. *Journal of Alloys and Compounds*, 577 :83–87, 2013.
- L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Phys. Rev.*, 37 :237–241, 1931a.
- L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes. II. *Physical Review*, 37(4) :405–426, 1931b.
- R. A. Oriani. The diffusion and trapping of hydrogen steel. *Acta Metallurgica*, 18(1) :147–157, 1970.
- A. Ota, Y. Yazaki, K. Yokoyama, and J. Sakai. Hydrogen Absorption and Thermal Desorption Behavior of Ni-Ti Superelastic Alloy Immersed in Neutral NaCl and NaF Solutions under Applied Potential. *Materials Transactions*, 50(7) :1843–1849, 2009.
- K. Otsuka, T. Sawamura, and K. Shimizu. Crystal structure and internal defects of equiatomic TiNi martensite. *Physica Status Solidi (a)*, 5(2) :457–470, 1971.
- E. Patoor, A. Eberhardt, and M. Berveiller. Micromechanical modelling of superelasticity in shape memory alloys. *Journal De Physique. IV*, 6(1), 1996.
- E. Patoor, D. C. Lagoudas, P. B. Entchev, L. C. Brinson, and X. Gao. Shape memory alloys, Part I : General properties and modeling of single crystals. *Mechanics of Materials*, 38(5-6) : 391–429, 2006.
- H. Peisl. *Lattice strains due to hydrogen in metals*. 1978.
- A. R. Pelton, C. Trépanier, X. Y. Gong, A. Wick, and K. C. Chen. Structural and Diffusional Effects of Hydrogen in TiNi. In *SMST-2003 - Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, 2003.
- J. Perkins. Residual stresses and the origin of reversible (two-way) shape memory effects. *Scripta Metallurgica*, 8(12) :1469–1476, 1974.
- B. Peultier, T. Ben Zineb, and E. Patoor. Macroscopic constitutive law of shape memory alloy thermomechanical behaviour. Application to structure computation by FEM. *Mechanics of Materials*, 38(5-6) :510–524, 2006.
- B. Peultier, T. Ben Zineb, and E. Patoor. A simplified micromechanical constitutive law adapted to the design of shape memory applications by finite element methods. *Materials Science and Engineering A*, 481-482(1-2 C) :384–388, 2008.
- B. Piotrowski. *Analyse numérique et expérimentale du comportement d'un alliage à mémoire de forme avec précipités ($Ni_{47}Ti_{44}Nb_9$) : application à la connectique*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2010.
- S. Qian and D. O. Northwood. Hysteresis in metal-hydrogen systems : a critical review of the experimental observations and theoretical models. *International Journal of Hydrogen Energy*, 13(1) :25–35, 1988.
- B. Raniecki and C. Lexcellent. Rl-models of pseudoelasticity and their specification for some shape memory solids. *European Journal of Mechanics, A/Solids*, 13(1) :21–50, 1994.

- B. Raniecki and C. Lexcellent. Thermodynamics of isotropic pseudoelasticity in shape memory alloys. *European Journal of Mechanics, A/Solids*, 17(2) :185–205, 1998.
- B. Raniecki, C. Lexcellent, and K. Tanaka. Thermodynamic models of pseudoelastic behaviour of shape memory alloys. *Archives of Mechanics*, 44(3) :261–284, 1992.
- S. I. Robb, C. Sadowsky, B. J. Schneider, and E. A. BeGole. Effectiveness and duration of orthodontic treatment in adults and adolescents. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 114(4) :383–386, 1998.
- I. M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross, and K. E. Nygren. Hydrogen Embrittlement Understood. *Metallurgical and Materials Transactions B : Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 46(3) :1085–1103, 2015.
- C. Rogueda, P. Vacher, C. Lexcellent, L. Contardo, and G. Guenin. Pseudoelastic behaviour and two way memory effect in Cu-Zn-Al alloys. *Journal de Physique IV*, 1 :409–414, 1991.
- M. Ruda and D. Farkas. Embedded-atom interatomic potentials for hydrogen in metals and intermetallic alloys. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 54(14) :9765–9774, 1996.
- A. Runciman, K. C. Chen, A. R. P., and C. Trépanier. Effects of hydrogen on the phases and transition temperatures of NiTi. *SMST-2006 - Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, pages 185–196, 2008.
- A. Sallami, W. Khalil, T. Bouraoui, and T. Ben Zineb. A finite-strain thermomechanical behavior model for iron-based shape memory alloys accounting for coupling between phase transformation and plastic slip. *International Journal of Plasticity*, (May) :1–21, 2019.
- R. Sarraj, W. Elkhail Letaief, L. Tarek, H. Fehmi, M. Hechmi, and E. Ouni. Modeling of Hydrogen Diffusion Towards a NiTi Arch Wire Under Cyclic Loading. *Metals and Materials International*, (0123456789), 2019.
- R. Schmidt, M. Schlereth, H. Wipf, W. Assmus, and M. Mullner. Hydrogen solubility and diffusion in the shape-memory alloy NiTi. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 1(14) :2473–2482, 1989.
- A. Sellitto and A. Riccio. Overview and future advanced engineering applications for morphing surfaces by Shape Memory Alloy Materials. *Materials*, 12(5), 2019.
- J. A. Shaw and S. Kyriakides. Thermomechanical aspects of NiTi. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43(8) :1243–1281, 1995.
- H. She, Y. Liu, B. Wang, and D. Ma. Finite element simulation of phase field model for nanoscale martensitic transformation. *Computational Mechanics*, 52(4) :949–958, 2013.
- Simula. *Getting Started with Abaqus/CAE V. 6.16 - section 4.1*. 2016.
- P. Sittner, Y. Hara, and M. Tokuda. Experimental study on the thermoelastic martensitic transformation in shape memory alloy polycrystal induced by combined external forces. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 26(11) :2923–2935, 1995.
- P. Sofronis and R. M. McMeeking. Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 37(3) :317–350, 1989.

- A. C. Souza, E. N. Mamiya, and N. Zouain. Three-dimensional model for solids undergoing stress-induced phase transformations. *European Journal of Mechanics, A/Solids*, 17(5) :789–806, 1998.
- T. S. Spini, F. P. Valarelli, R. H. Cançado, K. M. S. de Freitas, and D. J. Villarinho. Transition temperature range of thermally activated nickel-titanium archwires. *Journal of Applied Oral Science*, 22(2) :109–117, 2014.
- R. Stalmans, J. Van Humbeeck, and L. Delaey. The two way memory effect in copper-based shape memory alloys - thermodynamics and mechanisms. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 40(11) :2921–2931, 1992.
- E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, and E. Abramov. Thermal desorption spectroscopy (TDS)- Application in quantitative study of hydrogen evolution and trapping in crystalline and non-crystalline materials. *Materials Science and Engineering A*, 445-446 :625–631, 2007.
- K. Tanaka. A thermomechanical sketch of shape memory effect : one-dimensional tensile behavior. *Res. Mech.*, 18 :251–263, 1986.
- K. Tanaka and S. Nagaki. A thermomechanical description of materials with internal variables in the process of phase transitions. *Ingenieur-Archiv*, 51(5) :287–299, 1982.
- F. Thiébaud and T. Ben Zineb. Experimental and finite element analysis of superelastic behaviour of shape memory alloy for damping applications. *Mechanics and Industry*, 15(5) :371–376, 2014.
- F. Thiébaud, C. Lexcellent, M. Collet, and E. Foltete. Implementation of a model taking into account the asymmetry between tension and compression, the temperature effects in a finite element code for shape memory alloys structures calculations. *Computational Materials Science*, 41(2) :208–221, 2007.
- G. W. Timco and R. M. W. Frederking. A Procedure to Account for Machine Stiffness in Uni-Axial Compression Tests. *Proc. 7-th Intern. Symposium on Ice, Hamburg, W. Germany*, 1 (January 1984) :1–12, 1984.
- M. Tomita, K. Yokoyama, and J. Sakai. Effects of potential, temperature and pH on hydrogen absorption and thermal desorption behaviors of Ni-Ti superelastic alloy in 0.9solution. *Corrosion Science*, 50(7) :2061–2069, 2008.
- N. Ulf, C. Bouby, A. Lachiguer, T. Bouraoui, and T. Ben Zineb. Modeling of hydrogen effects on the thermomechanical behavior of niti-based shape memory alloys. *Shape Memory and Superelasticity*, 5(3) :206–217, Sep 2019.
- G. H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 3(1-2) :121–127, 1957.
- N. Wade, Y. Adachi, and Y. Hosoi. A role of hydrogen in shape memory effect of Ni-Ti alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24 :1051–1055, 1990.
- M. P. Walker, R. J. White, and K. S. Kula. Effect of fluoride prophylactic agents on the mechanical properties of nickel-titanium-based orthodontic wires. *American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics*, 127(6) :662–669, 2005.

- R. S. Walker, A. G. Wade, G. Iazzetti, and N. K. Sarkar. Galvanic interaction between gold and amalgam : Effect of zinc, time and surface treatments. *Journal of the American Dental Association*, 134(11) :1463–1467, 2003.
- X. M. Wang, B. X. Xu, and Z. F. Yue. Micromechanical modelling of the effect of plastic deformation on the mechanical behaviour in pseudoelastic shape memory alloys. *International Journal of Plasticity*, 24(8) :1307–1332, 2008.
- J. Weertman. Fracture mechanics : A unified view for Griffith-Irwin-Orowan cracks. *Acta Metallurgica*, 26(11) :1731–1738, 1978.
- C. A. Wert. Diffusion coefficient of C in α -iron. *Physical Review*, 79(4) :601–605, 1950.
- X. D. Wu, G. J. Sun, and J. S. Wu. The nonlinear relationship between transformation strain and applied stress for nitinol. *Materials Letters*, 57(7) :1334–1338, 2003.
- P. Xolin. *Contribution au développement d'une nouvelle génération de limes endodontiques en alliage à mémoire de forme monocristallin cuivreux*. PhD thesis, Université de Lorraine, 2020.
- S. K. Yadav, V. Sehgal, and S. Mittal. Effects of Fluoride on NiTi Orthodontic Archwires : An X-ray Diffraction Study. *Journal of Indian Orthodontic Society*, 47(4) :357–361, 2013.
- K. Yamauchi, I. Ohkata, K. Tsuchiya, and S. Miyazaki. *Shape memory and superelastic alloys, Technologies and applications*. 1st edition edition, 2011.
- K. Yokoyama, K. Hamada, K. Moriyama, and K. Asaoka. Degradation and fracture of Ni-Ti superelastic wire in an oral cavity. *Biomaterials*, 22(16) :2257–2262, 2001.
- K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Asaoka, J. Sakai, and M. Nagumo. Degradation of tensile strength of Ni-Ti superelastic alloy due to hydrogen absorption in methanol solution containing hydrochloric acid. *Materials Science and Engineering A*, 360(1-2) :153–159, 2003.
- K. Yokoyama, K. Kaneko, Ke. Moriyama, K. Asaoka, J. Sakai, and M. Nagumo. Delayed fracture of Ni-Ti superelastic alloys in acidic and neutral fluoride solutions. *Journal of Biomedical Materials Research - Part A*, 69(1) :105–113, 2004.
- K. Yokoyama, K. Kaneko, T. Ogawa, K. Moriyama, K. Asaoka, and J. Sakai. Hydrogen embrittlement of work-hardened Ni-Ti alloy in fluoride solutions. *Biomaterials*, 26(1) :101–108, 2005.
- K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Takashima, K. Asaoka, and J. Sakai. Hydrogen embrittlement of Ni-Ti superelastic alloy aged at room temperature after hydrogen charging. *Materials Science and Engineering A*, 466(1-2) :106–113, 2007a.
- K. Yokoyama, M. Tomita, K. Asaoka, and J. Sakai. Hydrogen absorption and thermal desorption behaviors of Ni-Ti superelastic alloy subjected to sustained tensile-straining test with hydrogen charging. *Scripta Materialia*, 57(5) :393–396, 2007b.
- K. Yokoyama, K. Takashima, and J. Sakai. Susceptibility to hydrogen absorption and hydrogen thermal desorption of titanium alloys immersed in neutral fluoride solution under applied potential. *Materials Transactions*, 49(7) :1661–1666, 2008.
- K. Yokoyama, M. Tomita, and J. Sakai. Hydrogen embrittlement behavior induced by dynamic martensite transformation of Ni-Ti superelastic alloy. *Acta Materialia*, 57(6) :1875–1885, 2009.

- K. Yokoyama, A. Nagaoka, and J. Sakai. Effects of the hydrogen absorption conditions on the hydrogen embrittlement behavior of Ni-Ti superelastic alloy. *ISIJ International*, 52(2) :255–262, 2012.
- T. Yoneyama and S. Miyazaki. *Shape memory alloys for biomedical applications*. Woodhead Publishing, 2008.
- W. Zaki and Z. Moumni. A three-dimensional model of the thermomechanical behavior of shape memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(11) :2455–2490, 2007a.
- W. Zaki and Z. Moumni. A 3D model of the cyclic thermomechanical behavior of shape memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(11) :2427–2454, 2007b.
- O. C. Zienkiewicz. *The finite element method volume 1 : the basis*. Butterworth-Heinemann, 5th edition, 2000.

Résumé

Les progrès des nombreux champs qui composent la médecine possèdent de nombreuses origines, l'une d'entre elles étant l'évolution des matériaux utilisés. En particulier, l'essor des matériaux dit intelligents permet d'envisager de nouvelles solutions techniques, ou bien d'améliorer significativement les dispositifs existants ou leur tenue en service. Les alliages à mémoire de forme font partie de cette famille des matériaux intelligents, en raison de leur comportement dépendant de la température. Leur comportement mécanique est par conséquent plus complexe par rapport à des matériaux plus connus comme les aciers. Cela permet par exemple d'atteindre un niveau de déformation réversible de l'ordre de plusieurs pourcents. L'une des premières applications de ces matériaux concerne le domaine de l'orthodontie, avec le développement de fil orthodontique en alliage à mémoire de forme NiTi. Son intérêt est de profiter de l'application d'une force quasi-constante au cours du traitement. Une problématique à laquelle sont confrontés les chirurgiens-dentistes est celle due à la présence d'hydrogène qui conduit à une rupture prématurée et d'une dégradation des propriétés mécaniques de fils en NiTi lors des traitements orthodontiques. Le caractère fragile de la rupture est un indice sur l'origine multi-physique de ce problème. Ce sujet de thèse propose d'analyser ces effets de l'hydrogène sur le comportement pour ensuite prendre en compte les phénomènes prépondérants dans un modèle élément fini. Pour cela, on s'appuiera sur des résultats expérimentaux pour développer un modèle de comportement couplé chimio-thermo-mécanique adapté. Deux éléments finis (2D et 3D) à degrés de liberté chimio-thermo-mécanique seront formulés en considérant la loi de comportement développée. Ils seront ensuite implémentés dans Abaqus via une UEL pour étudier les effets de la diffusion de l'hydrogène et son absorption sur le comportement ainsi que ses répercussions, par exemple sur le piégeage de martensite. Les prédictions par éléments finis des effets de l'hydrogène sur les performances des arches dentaires en AMF NiTi seront confrontées aux observations expérimentales.

Mots-clés: applications orthodontiques, éléments finis, modélisation du comportement, diffusion d'hydrogène.

Abstract

Advances in the many fields that form medicine have many origins, one of them being the evolution of the materials used. In particular, the rise of the intelligent materials enables to consider new technical solutions, or to significantly improve existing devices. Shape memory alloys belong to this family of intelligent materials, due to their temperature dependent behavior. Their mechanical behavior is therefore more complex compared to more well-known materials such as steels. This allows, for example, to achieve a level of reversible deformation of the order of several percent. One of the first applications of these materials concerns the field of orthodontics, with the development of orthodontic wire in NiTi shape memory alloy. Its interest is to take advantage of the application of an almost constant force during the treatment. One problem with which dentists are confronted is due to the presence of hydrogen which leads to premature rupture and degradation of NiTi wires mechanical properties during orthodontic treatments. The brittle nature of the rupture is an indication of the multi-physical origin of this issue. This PhD proposal will focus on the analysis of these hydrogen effects on the thermomechanical behavior of Shape Memory Alloys (SMAs) in order to develop a finite element model. For that end, experimental characterizations will be carried out and analysis of obtained results will allow to formulate an adapted coupled chemo-thermo-mechanical constitutive model. This behavior model will be integrated in two special finite elements (2D and 3D) with coupled degrees of freedom (thermal, mechanical and chemical degrees of freedom). These elements will be implemented in the Abaqus code via the subroutine UEL. The obtained numerical tool will allow to analyze the effect of hydrogen diffusion on the performance of SMA-based orthodontic arches. These finite element predictions will be confronted with experimental observations.

Keywords: orthodontic applications, finite elements, constitutive models, hydrogen diffusion.