Effet de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme (AMF) à base nickel-titane : caractérisation, modélisation et simulation numérique

Amani Lachiguer

▶ **To cite this version:**

Amani Lachiguer. Effet de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme (AMF) à base nickel-titane : caractérisation, modélisation et simulation numérique. Matériaux. Université de Lorraine; École nationale d'Ingénieurs de Monastir (Tunisie), 2017. Français. NNT : 2017LORR0384 . tel-01902615

HAL Id: tel-01902615
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01902615

Submitted on 7 May 2019

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

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

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

École doctorale EMMA

École Nationale d'Ingénieurs de Monastir
École doctorale Sciences et Techniques pour l'Ingénieur

EFFET DE LA DIFFUSION DE L'HYDROGÈNE SUR LE COMPORTEMENT THERMOMÉCANIQUE DES ALLIAGES À MÉMOIRE DE FORME (AMF) À BASE NICKEL-TITANE : CARACTÉRISATION, MODÉLISATION ET SIMULATION NUMÉRIQUE

THÈSE

en cotutelle présentée le 5 mai 2017 pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine et de l'Université de Monastir

(Spécialité Mécanique et Energétique)

présentée par

Amani LACHIGUER

Composition du jury :

Rapporteurs :	M. Abel CHEROUAT, Professeur à l'Université de Technologie de Troyes M. Mohamed KHARRAT, Professeur à l'Université de Sfax
Examinateurs :	Mme Shabnam ARBAB CHIRANI, Professeur à l'ENI de Brest Mme Sophie BERVEILLER, Maître de Conférences aux Arts et Métiers ParisTech M. Tarak BOURAOUI, Professeur à l'Université de Monastir, Directeur de thèse-Tunisie M. Tarak BEN ZINEB, Professeur à l'Université de Lorraine, Directeur de thèse-France
Invités :	Mme Céline BOUBY, Maître de Conférences à l'Université de Lorraine M. Jean-Sébastien LECOMTE, Ingénieur de recherche CNRS au LEM3

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée — UMR 7563
Laboratoire de Génie Mécanique LGM — ENIM

Mis en page avec la classe thesul.

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à monsieur Tarak BEN ZINEB, professeur à l'Université de Lorraine pour son excellent encadrement, son soutien permanent, ses conseils judicieux ainsi que sa serviabilité durant mes passages au Laboratoire Énergétique et Mécanique Théorique et Appliquée (LEMTA) à l'école supérieure des sciences et technologies de l'ingénieur de Nancy (ESSTIN).

J'adresse également de vifs remerciements à monsieur Tarak BOURAOUI, professeur à l'université de Monastir pour ses critiques pertinentes et judicieuses, sa bonne humeur et sa gentillesse et pour tous les conseils scientifiques qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail de thèse.

Je remercie également monsieur Mohamed KHARRAT, professeur à l'Université de Sfax, et monsieur Abel CHEROUET, professeur à l'Université de Technologie de Troyes, de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs. Je tiens à remercier madame Sophie BERVEILLER, maitre de conférences aux arts et métiers ParisTech, d'avoir acceptée de participer au jury de thèse.

Je tiens à remercier madame Céline BOUBY, maitre de conférences à l'université de Lorraine, pour sa disponibilité et ses apports scientifiques notamment sur le modèle des alliages à mémoire de forme qui m'ont beaucoup aidés dans l'avancement de cette thèse.

Mes remerciements vont également à monsieur Fehmi GAMAOUN pour l'intérêt manifesté envers ce travail et pour nos multiples échanges d'idées qui m'ont permis de progresser dans la partie liée à la caractérisation expérimentale de l'alliage Nickel-Titane.

Je tiens à remercier monsieur Jean-Sébastien LECOMTE, ingénieur de recherche CNRS au laboratoire d'étude des microstructures et de mécanique des matériaux (LEM3), pour son accueil au sein du laboratoire et pour m'avoir assisté aux essais de nanoindentation.

Merci à Paul et Yohann pour la bonne ambiance qui régnait dans le bureau ; et à tous les autres membres du laboratoire, aussi bien à l'ESSTIN qu'à l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Monastir (ENIM). Mes remerciements s'adresse aussi aux anciens post-doctorants de l'équipe notamment Raja Jayendiran et Kodjo Armattoe avec qui j'ai apprécié nos échanges scientifiques. ·

Un grand merci à ceux qui ont assuré le soutien affectif de ce travail de recherche : ma famille ainsi que la famille GADDOUR.

Je veux clore ces remerciements en adressant une pensée particulière à tous ceux qui m'ont aidés de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Bonne lecture.

À cette mère bienveillante et courageuse,
qui m'inspire depuis toujours.
À cette mère ambitieuse et exigeante,
qui est à l'origine de toutes mes réussites.
À ma mère Bakhta MISSAOUI.

Sommaire

Introduction générale **ix**

Table des figures **xi**

Liste des tableaux **xv**

Chapitre 1
État de l'art sur l'effet de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement des AMF

1.1 Introduction . . . 2
1.2 À propos des alliages à mémoire de forme . . . 2
1.2.1 Transformation martensitique . . . 2
1.2.2 Comportement thermomécanique des AMF . . . 5
1.2.3 Applications biomédicales des AMF . . . 7
1.3 Effet de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement des AMF à base NiTi . . 11
1.3.1 Phénomène de dégradation de l'alliage NiTi dans le domaine orthodontique 11
1.3.2 Conséquences de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement de l'alliage NiTi . . . 13
1.4 Modélisation du comportement thermomécanique des AMF . . . 19
1.4.1 Modèles micromécaniques . . . 20
1.4.2 Modèles macroscopiques phénoménologiques . . . 21
1.4.3 Modèles utilisant la dynamique moléculaire . . . 21
1.5 Quelques notions pour la modélisation du phénomène de diffusion de l'hydrogène 22
1.5.1 Modélisation micromécanique . . . 23
1.5.2 Approche multi-échelle . . . 25
1.5.3 Modélisation de la diffusion couplée . . . 27
1.6 Conclusion . . . 28

Chapitre 2
Caractérisation expérimentale du comportement de l'alliage NiTi après chargement par hydrogène

2.1 Introduction . . . 30
2.2 Matériau et méthodes expérimentales . . . 30
2.2.1 Matériau étudié . . . 30
2.2.2 Procèdure expérimentale de chargement par hydrogène . . . 30
2.3 Mesure des Températures de transformation par DSC . . . 31
2.4 Effet de l'hydrogène sur le comportement global : essais de traction . . . 33
2.4.1 Résultats des essais de traction . . . 34
2.4.2 Analyse expérimentale de l'effet de l'hydrogène sur le bilan énergétique . . . 37
2.5 Effet de l'hydrogène sur le comportement local : essais de nanoindentation . . . 38
2.5.1 La technique de nanoindentation . . . 39
2.5.2 Protocole expérimental . . . 39
2.5.3 Résultat des essais de nanoindentation : effets des paramètres expérimentaux 46
2.5.4 Résultat des essais de nanoindentation : effets de l'hydrogène . . . 46
2.6 Conclusion . . . 48

Chapitre 3
Prise en compte de l'effet de l'hydrogène dans un modèle dédié aux alliages NiTi

3.1 Introduction . . . 52
3.2 Méthodologie . . . 52
3.3 Concentration moyenne normalisée d'hydrogène . . . 53
3.4 Intégration de l'effet d'hydrogène dans la modélisation du comportement thermomécanique des AMF . . . 56
3.5 Résultats numériques et discussion . . . 62
3.5.1 Validation du modèle de comportement sur un cas de traction simple . . . 62
3.5.2 Confrontation résultats expérimentaux et numériques . . . 63
3.6 Conclusion . . . 64

Chapitre 4
Analyse par éléments finis des effets de la distribution spatiale de l'hydrogène sur la réponse des AMF

4.1 Introduction . . . 66
4.2 Cadre de travail thermodynamique . . . 66
4.2.1 Équations d'équilibre . . . 66
4.2.2 Lois de conservation, premier principe de la thermodynamique . . . 66

4.2.3 Second principe de la thermodynamique 68
4.3 Modélisation du couplage thermomécanochimique dans le comportement des AMF 69
4.3.1 Mécanisme de déformation et choix des variables internes 69
4.3.2 Définition du potentiel thermodynamique 71
4.3.3 Forces thermodynamiques 74
4.3.4 Potentiel de dissipation 76
4.3.5 Transformation de phase 78
4.3.6 Orientation des variantes de martensite 78
4.4 Développement d'un élément fini 2D à contraintes planes pour le comportement thermo-mécano-chimique des AMF 79
4.4.1 Équations du modèle pour le couplage thermo-mécano-chimique dans les AMF 79
4.4.2 Formulation faible de l'équilibre 81
4.4.3 Discrétisation spatiale 82
4.5 Conclusion 85

Conclusion générale **87**

Annexes **89**

Annexe A Calcul de la matrice tangente élémentaire **89**

Annexe B Résultats des essais de nanoindentation : effet des paramètres expérimentales **91**

Bibliographie **97**

Introduction générale

Les alliages à mémoire de forme présentent des propriétés intéressantes comme une déformation inélastique réversible importante allant jusqu'à 7%, l'asservissement d'une force quasi constante à déformation importante et la génération d'une force importante du serrage. Ces propriétés sont dues à la transformation de phase. Les alliages à mémoire de forme, particulièrement les alliages binaires NiTi, sont aujourd'hui reconnus pour avoir une excellente biocompatibilité pour les applications biomédicales comme les arcs dentaires et les limes endodontiques aux stents.

Le titane et ses alliages connaissent un développement grandissant, depuis les années 60. De l'aéronautique au loisir, le titane est en effet exploité dans de nombreuses applications industrielles. C'est un métal également très utilisé dans le domaine médical car il allie des propriétés physiques et mécaniques intéressantes à une excellente biocompatibilité.

Lors d'un traitement orthodontique, les arcs sont soumis à des sollicitations mécaniques (la mastication, les mouvements des dents), à un environnement corrosif (salive, solutions fluorées de rinçage), et à une variation de température (liée principalement aux aliments chaud ou froid). Cet environnement participe à la dégradation des performances de ces arcs durant le traitement, cela est dû en partie à une absorption d'hydrogène. Des essais expérimentaux ont montré que la présence de l'hydrogène dans les alliages à mémoire de forme à base NiTi réduit la superélasticité et participe à la perte de l'effet mémoire. C'est qui nous mène à étudier la dégradation du comportement superélastique après un chargement cathodique en hydrogène des alliages NiTi et l'effet de la quantité de l'hydrogène absorbé sur les propriétés mécaniques en général et les températures de transformation martensitiques en particulier.

Il n'existe pas à notre connaissance un modèle dédié à la description du comportement des AMF prenant en compte l'effet de la diffusion de l'hydrogène. Une grande partie de ce manuscrit portera donc sur le développement d'une loi thermomécanique décrivant le comportement des AMF à base Ni-Ti en prenant en considération l'effet de la diffusion de l'hydrogène.

Le premier chapitre présente un état de l'art sur l'étude du comportement des alliages à mémoire de forme en présence d'hydrogène et est scindé en quatre parties. La première partie détaille le comportement des AMF, leurs propriétés ainsi que des exemples d'applications biomédicales exploitant la superélasticité et l'effet mémoire de forme. L'accent a été mis sur l'application des fils superélastiques en NiTi dans les traitements orthodontiques principalement considérés dans la suite. La deuxième partie est dédiée à la présentation des différentes approches proposées dans la littérature en vue de modéliser le comportement superélastique des AMF. La troisième partie de ce premier chapitre décrit l'effet de l'hydrogène sur le comportement des alliages à mémoire de forme à base NiTi, et est suivi dans la quatrième partie d'une synthèse sur les différentes approches adoptées en vue de modéliser l'effet de la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage NiTi. Un accent particulier est mis sur l'aspect multi-échelle des différentes approches présentes dans la littérature pour l'étude du phénomène de diffusion de l'hydrogène.

Dans le deuxième chapitre, le comportement de l'alliage NiTi après chargement par hydrogène sera d'abord considéré du point de vue expérimental. Dans un premier temps, le matériel utilisé

lors des expérimentations ainsi que la méthodologie et les techniques employées lors du chargement en hydrogène par voie cathodique, lors de la caractérisation du comportement mécanique global par des essais de tractions. Dans un second temps, la technique de nanoindentation est brièvement exposée. Les tests mécaniques spécifiques réalisés sur les fils orthodontiques chargés en hydrogène font l'objet d'une description plus détaillée. L'objectif des essais expérimentaux est double : une partie contribuera au modèle de comportement de l'alliage présenté dans le chapitre suivant, l'autre partie permettant l'identification de paramètres matériau.

Le troisième chapitre présente une méthodologie qui vise à établir une relation entre quelques propriétés mécaniques de la transformation martensitique et la concentration de l'hydrogène. Les courbes contrainte-déformation obtenues dans le second chapitre permettent en particulier d'étudier l'influence de l'hydrogène sur les contraintes critiques de transformation martensitique directe et inverse. A l'aide de la deuxième loi de Fick, les évolutions des températures de transformation directe et inverse en fonction de la concentration moyenne d'hydrogène absorbé sont alors déduites et intégrées dans une loi de comportement dédiée aux alliages Ni-Ti. Celle-ci est ensuite implémentée dans le code éléments finis Abaqus et permet alors une comparaison avec les observations expérimentales.

Ces premiers résultats ne permettant pas de prendre en compte la distribution spatiale de l'hydrogène, le quatrième chapitre est consacré au développement du problème thermo-mécano-chimique pour la prédiction du comportement des alliages NiTi après un chargement par hydrogène. En utilisant les principes de la thermodynamique des processus irréversibles, les lois de comportement et les équations d'évolution sont clairement exposées et séparées dans la formulation de sorte que les comportements couplés puissent être implantés plus facilement dans un code par éléments finis. Cela permet ensuite de formuler un élément fini spécifique où la concentration d'hydrogène est un degré de liberté supplémentaire et de l'introduire dans ABAQUS via une subroutine UEL.

Nous concluons ce travail dans une dernière partie, et proposons en perspectives, quelques axes de recherche qui pourraient permettre de répondre à certaines questions encore ouvertes.

Table des figures

1.1 Représentation schématique de l'évolution de la fraction volumique d'austénite transformée en fonction de la température [3]. 3
1.2 Pseudo-diagramme de phase d'un alliage à mémoire de forme [67]. 4
1.3 a) Diagramme d'état : chargement thermomécanique permettant d'obtenir l'effet superélastique b) Courbe contrainte-déformation en superélasticité. 5
1.4 a) Effet mémoire simple sens dans le pseudo-diagramme de Clapeyron b) Chargement thermomécanique permettent l'obtention de l'effet mémoire simple sens pour un NiTi. 6
1.5 Schéma de l'effet caoutchoutique.[58] 7
1.6 Implants endovasculaires (stents). 8
1.7 Agrafes d'ostéotomie. 8
1.8 lime dentaire endodontique. 9
1.9 Arc orthodontique en NiTi. 9
1.10 Courbes contrainte déformation schématiques représentant les caractéristiques des fils orthodontiques en NiTi superélastique et en acier inoxydable. La déformation effective correspondante à la zone de force optimale est plus grande chez les fils superélastique en NiTi que chez les fils en acier inoxydable [103]. 10
1.11 Un fil orthodontique élastique avec un module d'élasticité faible. La zone de force optimale est petite. 10
1.12 Un fil en NiTi superélastique avec une zone de force optimale plus grande que celle d'un fil élastique. 11
1.13 Quantité d'hydrogène obtenue par l'analyse différentielle thermique(TDA) [100]. . 12
1.14 Courbes contrainte-déformation de l'alliage NiTi après chargement en hydrogène pendant 24 heures et pour différentes densités de courant [95]. 14
1.15 Quantité d'hydrures mesurée après un chargement de 4 heures pour différentes densités de courant. [14]. 15
1.16 Diagrammes de diffraction par rayons X des surfaces latérales :(a) un échantillon non chargé en hydrogène et des échantillons chargés en hydrogène à l'aide (b) d'une solution H_2SO_4 et (c) d'une solution H_3PO_4 pendant 18 heures. [96]. . . . 15
1.17 Courbes de contrainte déformation pour l'alliage NiTi superélastique après 24 heures de chargement en hydrogène pour différentes densités de courants 5, 10 et 20 A/m^2 [29]. 16
1.18 Profil en profondeur des échantillons non chargés et chargé en hydrogène pendant 24 heures avec des densités de courant 5, 10 et 20 A/m^2[29]. 17
1.19 Images typiques des surfaces de rupture des échantillons non chargés et chargés en hydrogène. [98]. 18

1.20 Evolution de la concentration de l'hydrogène en fonction de la distance à partir de la surface de l'échantillon pour 3 types d'éprouvettes observées : juste après chargement, après 24 heures et après 240 heures. [98]. 19
1.21 Approches multi-échelles et ses méthodes de calcul. Les cases de gauche correspondent à l'échelle des milieux continus tandis que les cases de droite sont liées à l'échelle atomique [22]. 24

2.1 Arc orthodontique en NiTi superélastique 30
2.2 Montage de chargement en hydrogène des arcs orthodontiques NiTi par voie cathodique. 31
2.3 Courbe DSC d'un alliage NiTi. 32
2.4 Courbes de DSC obtenues pour des échantillons de NiTi non chargés en hydrogène et pour des échantillons de NiTi chargés pendant 6 heures. 32
2.5 Machine de traction de type INSTRON 5966 de charge maximale 10 KN équipée par des mors de serrage plats pour les fils orthodontiques lors de l'essai de traction. 33
2.6 Courbe d'un seul cycle de traction d'un fil Ni-Ti non chargé avec une vitesse de déformation $10^{-4}\ s^{-1}$. 34
2.7 Courbes contrainte déformation après un chargement en hydrogène à $10A/m^2$ pendant 6, 24, 48 et 72 heures. 35
2.8 Evolution des contraintes critiques de transformation après chargement en hydrogène. 36
2.9 Evolution de la déformation maximale de transformation après chargement en hydrogène. 36
2.10 Evolution de la déformation résiduelle de transformation après chargement en hydrogène. 37
2.11 Variation des différentes densités d'énergie en fonction de la durée de chargement en hydrogène. 38
2.12 Variation des rapports énergétiques en fonction de la durée de chargement en hydrogène. 38
2.13 Échantillon en NiTi superélastique enrobé en résine thermodurcissable Mécaprex. 39
2.14 Machine de polissage mécanique. 40
2.15 Machine de polissage par vibration. 40
2.16 a) Plateforme de Nano-indentation de CSM instruments, de droite à gauche : module de microscopie optique, d'indentation et de force atomique (AFM). b) Schéma du module de nanonidentation NHT2 de CSM instruments. 41
2.17 Courbe force profondeur obtenue par un essai de nanoindentation. La partie (AB) correspond à la charge et la partie (BC) correspond à la courbe de décharge [31]. 42
2.18 Schéma représentant les différents types de pointes [31]. 42
2.19 Représentation schématique de l'évolution de la surface d'un échantillon lors de l'indentation. 43
2.20 Courbes charge-profondeur typique d'indentation sphérique pour a) un AMF à effet mémoire de forme dont le déchargement consiste en un retour élastique du biphasé (austénite et martensite) ; b) un AMF superélastique dont le déchargement se fait en trois étapes : le déchargement élastique d'un mélange de phases austénite et martensite, la transformation inverse et de déchargement élastique de l'austénite [36]. 44
2.21 Paramètres nécessaires pour le calcul de l'air de contact. CSM instrument 45

2.22 Points d'indentation réalisés sur la section rectangulaire d'un fil orthodontique en NiTi superélastique. 46
2.23 Courbes charge profondeur issues des essais de nanoindentation de l'échantillon NiTi. 47
2.24 Courbes charge-profondeur pour un NiTi superélastique a) non chargé en hydrogène b) chargé en hydrogène pendant 3 heures avec une densité de courant de $10A/m^2$ c) chargé en hydrogène pendant 3 heures avec une densité de courant $20A/m^2$ d) chargé en hydrogène pendant 6 heures avec une densité de $10A/m^2$ e) chargé en hydrogène pendant 6 heures avec une densité de courant $20A/m^2$. f) Évolution du plateau de profondeur en fonction des conditions de chargement en hydrogène. 49
2.25 Profil de la dureté pour une section d'un fil NiTi superélastique a) non chargé en hydrogène b) chargé en hydrogène pendant 3 heures avec une densité de courant de $10A/m^2$ c) chargé en hydrogène pendant 3 heures avec une densité de courant $20A/m^2$ d) chargé en hydrogène pendant 6 heures avec une densité de $10A/m^2$ e) chargé en hydrogène pendant 6 heures avec une densité de courant $20A/m^2$. . . . 50

3.1 Méthodologie de détermination d'une dépendance des paramètres matériaux en fonction de la concentration normalisée de l'hydrogène. 53
3.2 Conditions aux limites pour la résolution de la deuxième loi de Fick. 54
3.3 Évolution de la concentration normalisée d'hydrogène en fonction de la distance à partir de la surface pour différents temps d'immersion d'hydrogène 3, 6, 12, 18, 24, 48, 72 et 96 heures. 55
3.4 Évolution de la concentration moyenne normalisée d'hydrogène en fonction des différents temps d'immersion. 56
3.5 Les diagrammes de phase issues des simulations des essais de traction isotherme [11]. 59
3.6 a) Contraintes critiques de transformation à partir des courbes contrainte déformation b) Évolution des contraintes critiques de transformation en fonction du temps de chargement par hydrogène c) Évolution des contraintes critiques de transformation en fonction de la concentration moyenne normalisée d'hydrogène d) Températures de transformation déduites à partir des contraintes critiques de transformation et tracées en fonction de la concentration moyenne normalisée d'hydrogène. 60
3.7 Algorithme de résolution des équations par la méthode des éléments finis. 61
3.8 Courbes numériques contrainte-déformation pour différentes concentrations normalisées d'hydrogène. 62
3.9 Confrontation entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques. . . 63

4.1 Volume élémentaire représentatif d'un AMF chargé en hydrogène. 69
4.2 Décomposition du champ de contrainte hétérogène $\sigma(r)$ en trois contributions : contrainte macroscopique $\sigma^I(r)$, saut de contrainte lié aux incompatibilités géométriques induites par l'activation de la transformation $\sigma^{II}(r)$, saut de contrainte liée au incompatibilités d'apparition des variantes $\sigma^{III}(r)$ et saut de contrainte induit par la diffusion de l'hydrogène $\sigma^{IV}(r)$. 73
4.3 Équilibre du domaine matériel Ω : notations. 80
4.4 Élément fini quadrangulaire développé avec les quatre degrés de liberté retenus. . 82
4.5 Algorithme de résolution implanté dans ABAQUS à l'aide de la sous routine UEL 85

B.1 Courbes charge-profondeur issues des essais de Nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi à taux de chargement constant. 91
B.2 Courbes charge-profondeur issues des essais de nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi pour des faibles valeurs de charge maximale et taux de chargement. 92
B.3 Courbes charge-profondeur issues des essais de nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi pour une charge maximale de 2,5 mN. 93
B.4 Courbes charge-profondeur issues des essais de nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi à taux de chargement constant. 95
B.5 Courbes charge-profondeur issues des essais de nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi pour une force maximale de 5 mN. 96

Liste des tableaux

2.1 Températures des transformations de phase obtenues par DSC. 33

3.1 Constantes issues de l'approximation exponentielle décrivant l'évolution des contraintes critiques de transformation et de l'évolution de la déformation maximale en fonction de la concentration moyenne normalisée. 61
3.2 Valeurs des paramètres matériaux identifiés pour une concentration nulle en hydrogène. 62

4.1 Analogie entre la mécanique, le transfert thermique et le transfert de masse. . . . 82
4.2 Récapitulatif des paramètres du modèle liés à la diffusion de l'hydrogène. 86

B.1 Détermination des valeurs de dureté et du module d'Young par la méthode d'Oliver et Pharr pour des charges maximales 2.5 ; 5 ; 7.5 et 10 nm et à taux de chargement constant 3 mN/min. 92
B.2 Valeurs de dureté et du module d'Young par la méthode d'Oliver et Pharr pour des charges maximales 1 et 0.5 à taux de chargement constant 0.3 mN/min. . . . 93
B.3 Valeurs de dureté et du module d'Young déterminés par la méthode d'Oliver et Pharr pour des taux de chargement 0.5 ; 1 et 3 mN/min à une charge maximale constante 2.5 nm. 94
B.4 Valeurs de dureté et du module d'Young déterminés par la méthode d'Oliver et Pharr pour des charges maximales 0.5 ; 1 et 2 nm à taux de chargement constant 3 mN/min. 95
B.5 Valeurs de dureté et du module d'Young déterminés par la méthode d'Oliver et Pharr pour des charges maximales 0.5 ; 1 et 2 nm à taux de chargement constant 3 mN/min. 96

1

État de l'art sur l'effet de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement des AMF

Sommaire

1.1 Introduction 2

1.2 À propos des alliages à mémoire de forme 2

1.2.1 Transformation martensitique 2

1.2.2 Comportement thermomécanique des AMF 5

1.2.3 Applications biomédicales des AMF 7

1.3 Effet de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement des AMF à base NiTi 11

1.3.1 Phénomène de dégradation de l'alliage NiTi dans le domaine orthodontique 11

1.3.2 Conséquences de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement de l'alliage NiTi 13

1.4 Modélisation du comportement thermomécanique des AMF 19

1.4.1 Modèles micromécaniques 20

1.4.2 Modèles macroscopiques phénoménologiques 21

1.4.3 Modèles utilisant la dynamique moléculaire 21

1.5 Quelques notions pour la modélisation du phénomène de diffusion de l'hydrogène 22

1.5.1 Modélisation micromécanique 23

1.5.2 Approche multi-échelle 25

1.5.3 Modélisation de la diffusion couplée 27

1.6 Conclusion 28

1.1 Introduction

Ce chapitre comporte quatre parties. La première partie introduit le comportement thermomécanique des alliages à mémoire de forme, en particulier celui des alliages à base Nickel-Titane (NiTi), et ses applications dans le domaine biomédical. La description du rôle de l'hydrogène dans la dégradation des fils orthodontiques en NiTi superélastique est détaillée dans la deuxième partie. La troisième partie présente les différentes approches de modélisation du comportement thermomécanique des AMF. Elle est suivie, dans la dernière partie de ce chapitre, d'un résumé des approches présentes dans la littérature en vue de modéliser la dégradation mécanique induite par la présence et la diffusion de l'hydrogène.

1.2 À propos des alliages à mémoire de forme

Les alliages à mémoire de forme (AMF) font partie des matériaux intelligents qui se distinguent par leur capacité intrinsèque à produire des propriétés extraordinaires en exploitant la réponse thermomécanique du matériau aux stimuli externes. La demande industrielle a suscité un intérêt significatif pour les AMF avec l'espoir que ces matériaux fonctionnels puissent être utilisés pour créer des solutions au design innovant. À ce jour, plusieurs familles d'AMF existent ; cependant, le Nickel-Titane (NiTi), également connu sous le nom de Nitinol, a obtenu la plus grande attention en raison d'une excellente biocompatibilité et de ses propriétés mécaniques comparativement supérieures résultant d'un changement de phase appelé "transformation martenstique".

1.2.1 Transformation martensitique

Les propriétés des AMF sont liées à l'existence d'une transformation de phase à l'état solide appelée la transformation martensitique. Le passage de la phase austénitique vers la phase martensitique puis de la phase martensitique à la phase austénitique constitue le cycle de transformation martensitique. Cette transformation possède un caractère thermoélastique. La croissance des variantes de martensite peut être contrôlée par l'évolution de la température. Le passage d'une phase cristallographique à l'autre est fonction de la température et permet de définir des températures de transition. Lors du refroidissement de l'austénite, la martensite apparait à partir d'une certaine température. Il y alors coexistence de l'austénite et de martensite. Puis l'échantillon devient exclusivement composé de martensite. Au du composé d'un mélange de martensite et d'austénite à partir d'une température donnée avant d'être exclusivement sous forme d'austénite. Ces températures de transition peuvent être ajustées par le fabriquant en modifiant soit la composition des alliages, soit le traitement thermomécanique subi par les fils. La superélasticité et l'effet mémoire de forme vont ainsi dépendre de la relation de ces températures de transformation avec celle de la cavité buccale. La température buccale n'est pas en moyenne celle du corps humain, mais demeure proche de 35^oC. Des écarts thermiques de l'ordre de 50^oC ont été constatés en bouche lors d'ingestion de boissons chaudes ou glacées, ou de glaces. Ces variations de température engendrent d'importantes modifications sur le comportement mécanique des fils à base NiTi. Le lien entre la variation de la température intra-buccale et les caractéristiques mécaniques des alliages de type NiTi est loin cependant d'être pris en compte à ce jour.

La transformation martensitique est une transformation se produisant par germination et croissance, dans un intervalle de température où coexistent les phases austénitique et martensitique. Les deux phases sont nettement différenciées au cours de la transformation par la présence

des interfaces (austénite/martensite). Les plans séparent les variantes de martensite de l'austénite sont dits plans limites ou d'habitat et sont considérés comme invariants lors du changement de phase. Les variantes martensitiques peuvent être définies par leurs orientations relatives par rapport à un plan limite.

La transformation martensitique modifie les caractéristiques physiques du matériau. Ces modifications peuvent être détectées par différentes techniques : résistivité électrique, calorimétrie, dilatométrie et autres. A partir de ces mesures, les paramètres caractéristiques de la transformation peuvent être représentés par une courbe donnant le pourcentage de la martensite en fonction de la température comme l'illustre la figure 1.1

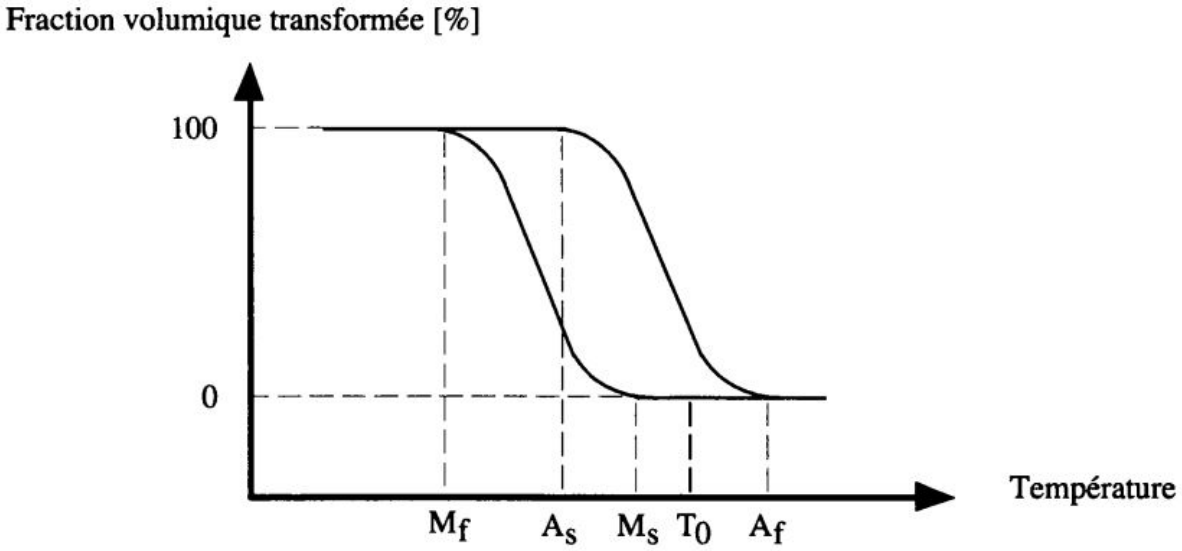

FIGURE 1.1 – Représentation schématique de l'évolution de la fraction volumique d'austénite transformée en fonction de la température [3].

Les notations introduites sur la figure 1.1 représentent respectivement :

- M_f température de fin de la transformation martensitique directe (Martensite finish) ;
- A_s température de début de la transformation martensitique inverse (Austénite Start) ;
- M_s température de début de la transformation martensitique directe (Martensite Start) ;
- A_f température de fin de la transformation martensitique inverse (Austénite Finish) ;
- T_0 est la température d'équilibre chimique entre l'austénite et la martensite.

Les différences de température (M_s- M_f) ou (A_f - A_s) qui caractérisent les étalements de la transformation sont l'expression d'une énergie élastique stockée au cours de la transformation. Les différences entre les températures de début et de fin de transformation (A_s-M_f) et (A_f - M_s) sont dues à l'existence d'une certaine énergie dissipée, qui est à l'origine de l'hystérésis de transformation (voir figure 1.1).

L'hystérésis est définie par la différence (A_s - M_f) ou (A_f - M_s). Lorsque l'hystérésis est très grande ($> 300^oC$), cas des alliages FeNi, on n'observe pas ou peu d'effet mémoire. Par contre, les alliages CuZnAl, NiTi ou CuAlNi, sont caractérisés par des hystérésis faibles de l'ordre de 15

à 40^oC. Les points caractéristiques sont très sensibles aux concentrations des différents éléments d'alliages. Dans le cas de l'alliage équiatomique NiTi, une variation de $0,1\%$ atomique de Ni entraine un écart de 15^oC sur les points de transformation.

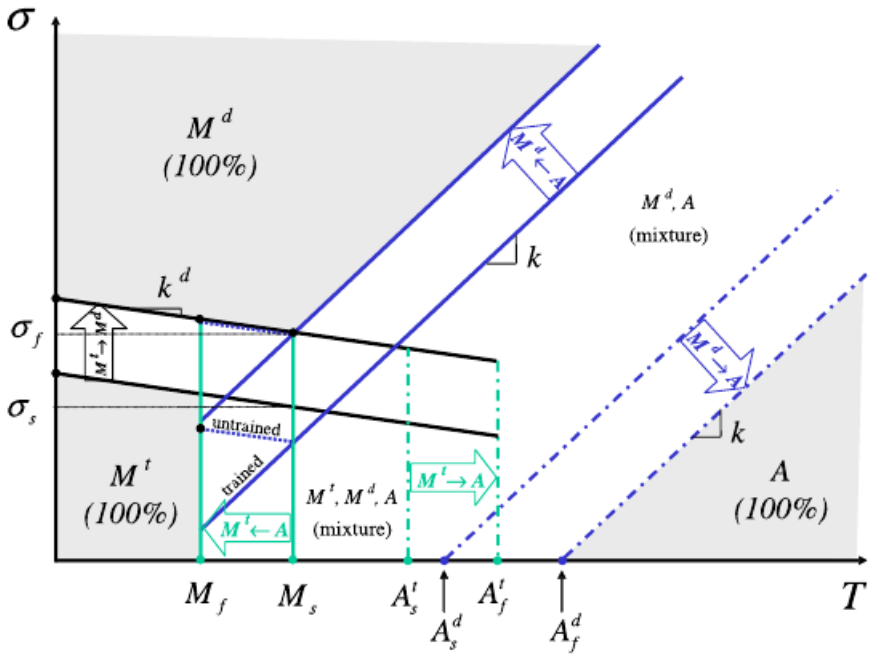

FIGURE 1.2 – Pseudo-diagramme de phase d'un alliage à mémoire de forme [67].

Les alliages à mémoire de forme peuvent être regroupés dans trois grandes familles :

- **les AMF à base de nickel-titane** : Ni-Ti, Ni-Ti-X(X= Cu, Fe, Al, Hf, Nb, Pd,...), etc. L'alliage NiTi est le binaire le plus étudié. Sa popularité est due à ses bonnes performances, en superélasticité et en effet mémoire de forme simple sens, malgré son coût qui est élevé par rapport aux autres AMF. En plus de ces propriétés thermomécaniques, cet alliage est connu par sa résistance à la corrosion et sa biocompatibilité. Pour des intérêts technologiques ou industriels, un troisième élément métallique peut être ajouté au système nickel-titane en faible quantité. Cet ajout permet d'apporter des modifications sur les propriétés de la transformation martensitique : modifier les températures de transformation, contrôler la largeur de l'hystérésis, faire disparaitre la phase R et augmenter les limites élastiques de l'austénite et de la martensite. Actuellement, ces alliages se présentent comme bons de candidats dans plusieurs travaux et développements dans le domaine du biomédical, de la robotique et de l'aérospatial.

- **les AMF à base de cuivre** : Cu-Zn-X(X= Sn, Al, Si,...),Cu-Al, Cu-Al-X(X= Be, Ni, Mn), Cu-Sn, etc.
  Les AMF cuivreux ont des avantages dans la conductivité thermique et électrique et une déformabilité comparable à celle des alliages à base NiTi. Les AMF cuivreux sont économiques par rapport aux alliages à base NiTi. Cette relation coût/bénéfice les rend très compétitifs pour les applications industrielles utilisant l'effet mémoire de forme [19].

- **les AMF à base de fer** : Fe-Pt, Fe-Pd, Fe-Mn-Si, etc.
  Ces dernières années, les AMF ferreux, en particulier, l'alliage Fe-Mn-Si suscite un intérêt

croissant grâce à leurs propriétés pour l'effet mémoire et un coût bas, contrairement aux alliages Fe-Pt et Fe-Pd. L'alliage Fe-Mn-Si est principalement pour des applications telles que les manchons d'accouplement dans les applications de fixation [6].

Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse uniquement au binaire équiatomique NiTi utilisé pour les applications dans le domaine biomédical.

1.2.2 Comportement thermomécanique des AMF

Le diagramme d'état (σ, T) d'un alliage à mémoire de forme détermine suivant les valeurs de la contrainte et de la température, si l'alliage est à l'état austénitique ou martensitique ou biphasé (voir figure 1.2). Suivant le trajet de chargement ou le traitement thermomécanique subi par le matériau, ce dernier présente des propriétés mécaniques exceptionnelles [58] :

- Effet superélastique,
- Effet mémoire de forme simple sens,
- Effet mémoire de forme double sens,
- Effet caoutchoutique,
- Effet amortissant,

qui vont être détaillées dans la suite de ce paragraphe.

Superélasticité

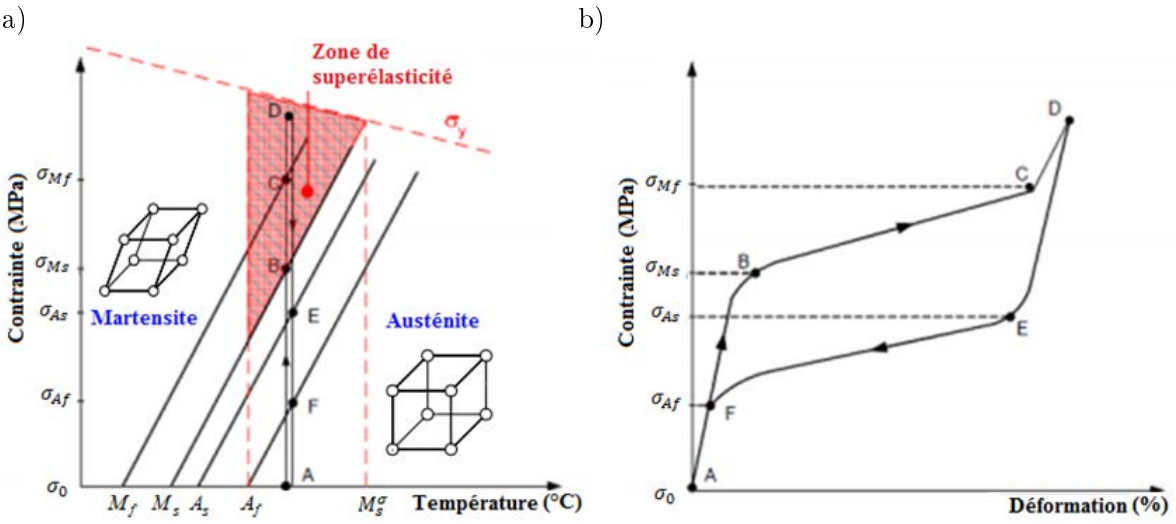

FIGURE 1.3 – a) Diagramme d'état : chargement thermomécanique permettant d'obtenir l'effet superélastique b) Courbe contrainte-déformation en superélasticité.

Quand un alliage à mémoire de forme NiTi subit une contrainte à une température supérieure à A_f, le matériau affiche un comportement de superélasticité, comme montré sur la figure 1.3, qui est souvent défini par la capacité du matériau à revenir à sa forme initiale au moment du déchargement, après une déformation importante. En effet, ce comportement provient de la formation de la martensite induite sous contrainte. Lorsque la contrainte appliquée est libérée, la martensite se transforme de nouveau en austénite.

Effet mémoire de forme

L'effet mémoire de forme simple sens décrit l'effet de la restauration de la forme d'origine d'un échantillon déformé par un simple chauffage. Ce phénomène résulte également de la transformation de phase. Pour des températures inférieures aux températures de transformation martensitique, l'alliage AMF est à l'état martensitique. Dans ces conditions, la martensite est caractérisée par l'auto-accommodation des mâcles ce qui la rend moins rigide. Par chauffage au-dessus de la température de transformation, on récupère la forme originale de l'échantillon (voir figure 1.4).

a) b)

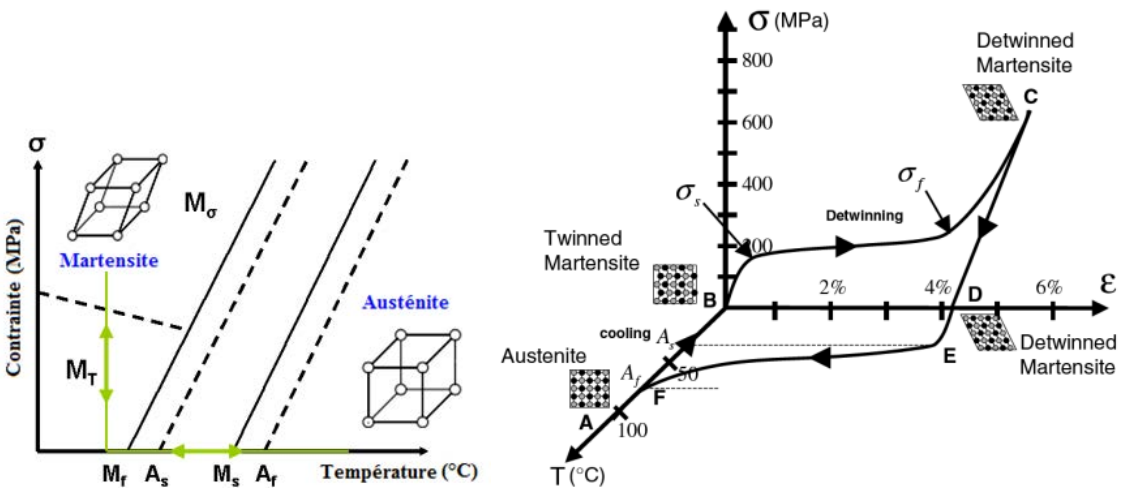

FIGURE 1.4 – a) Effet mémoire simple sens dans le pseudo-diagramme de Clapeyron b) Chargement thermomécanique permettent l'obtention de l'effet mémoire simple sens pour un NiTi.

Effet caoutchoutique

Ce comportement, caractéristique de la phase martensitique ($T < M_f$), est similaire à la superélasticité mais en absence de changement de phase. Le mécanisme de base est le mouvement d'interfaces entre domaines martensitiques d'orientations différentes. Ces interfaces étant très mobiles, une contrainte même faible permet de les déplacer. Ce déplacement n'est en général que partiellement réversible.

L'application d'une contrainte mécanique sur les variantes, comme le montre la figure 1.5, assure la croissance de celles dont l'orientation est préférentielle au détriment de leurs voisines afin d'adapter la microstructure à la contrainte externe. Au relâchement de la contrainte, la déformation réversible obtenue est supérieure à la déformation élastique classique. Cet effet est lié au déplacement des interfaces entre variantes.

Effet amortissant

L'amortissement mécanique (ou frottement interne) est le résultat d'une transformation irréversible d'énergie mécanique en énergie thermique dissipée. Cette propriété est importante pour plusieurs applications dont le but est d'absorber des vibrations mécaniques et amortir des chocs. Les alliages à mémoire de forme se distinguent par une capacité d'amortissement plus grande que les matériaux usuels. Le frottement interne dépend de la température, de la nature du matériau et de son état interne. L'hystérésis observée en superélasticité est une manifestation de

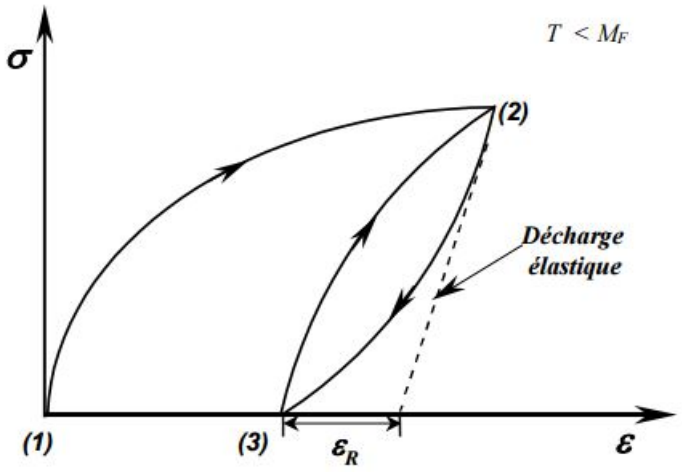

FIGURE 1.5 – Schéma de l'effet caoutchoutique.[58]

cette dissipation d'énergie. Les AMF présentent trois domaines différents d'amortissement où le frottement interne prend des valeurs très différentes.

- A l'état austénitique, le frottement interne qui est le résultat du mouvement réversible des dislocations et des défauts ponctuels reste faible.
- A l'état martensitique, la capacité d'amortissement est nettement plus importante, liée à la grande quantité d'interfaces présentes en phase basse température.
- L'amortissement maximal est obtenu pour des températures proches des températures de transformation. Il est associé à la formation et au déplacement des interfaces austénite/martensite.

1.2.3 Applications biomédicales des AMF

Les propriétés des AMF en font un matériau de choix dans divers domaines d'application [38] allant de l'aérospatiale [34] et naval [70] aux instruments chirurgicaux et implants médicaux [90]. Le biomédical est le domaine où les applications des AMF, en particulier les alliages NiTi, sont les plus utilisées et les plus développées ([64], [46]). De nos jours, en raison de leur bonne biocompatibilité ([73], [26]), les AMF Ni-Ti sont de plus en plus utilisés dans le domaine biomédical [103]. Un aperçu des dispositifs médicaux utilisant la superélasticité et l'effet mémoire des AMF en NiTi [23] est fourni par la liste suivante :

- Arcs en NiTi superélastique utilisés lors du traitement orthodontique. Ces arcs présentent une adaptation meilleure à la denture du patient en les comparant aux arcs en acier inoxydable. Les arcs en NiTi assure une répartition homogène des efforts appliqués sur la dentition du patient ce qui permet de réduire le nombre de visite chez l'orthodontiste pour contrôler la tension de l'arc.
- Stents vasculaires, œsophagiens et biliaires [71] ces instruments en NiTi aident les personnes ayant des problèmes vasculaires : une fois déployés dans le corps humain, ils permettent d'éviter l'obstruction d'une artère ou d'un vaisseau (figure 1.6).
- Instruments dédié à la chirurgie : Crochets chirurgicaux de localisation.

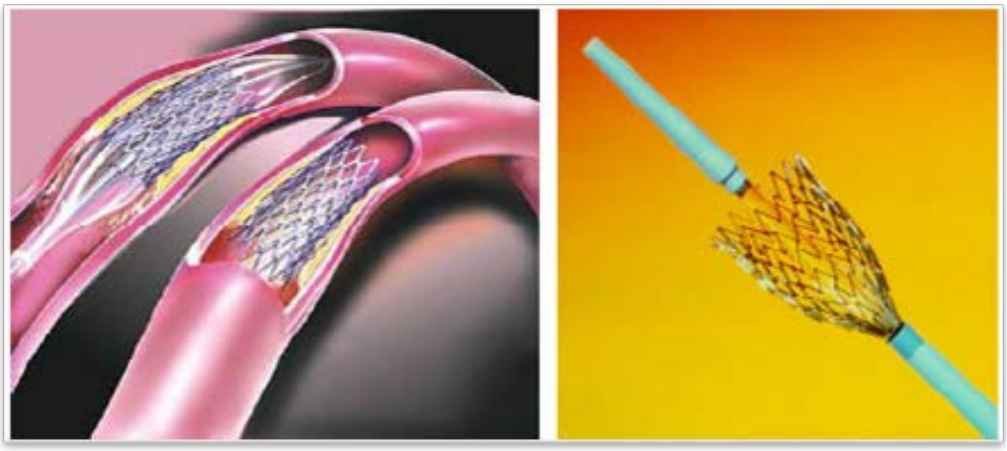

FIGURE 1.6 – Implants endovasculaires (stents).

- Instruments de chirurgie laparoscopique.
- Agrafes chirurgicales pour consolidation de fracture osseuse (figure 1.7).

FIGURE 1.7 – Agrafes d'ostéotomie.

- Instruments d'endodontie (figure 1.8) ; Fils de guidage.

Comme il s'agit des applications qui seront considérées en priorité dans la suite, nous allons donner quelques détails supplémentaires sur les arcs orthodontiques.

Arcs orthodontiques en NiTi superélastique

Les arcs à base NiTi (figure 1.9) firent leur apparition en orthodontie au début des années 70 et connurent dès lors un grand succès, en raison de leur superélasticité et de leur mémoire de forme. Les fils orthodontiques en Ni-Ti permettent de déplacer les dents, au moyen d'attaches fixées sur la couronne des dents, sous une force constante le long du traitement. Des déplacements assez importants peuvent être atteints après des interventions réalisées par le dentiste. Les arcs en NiTi superélastiques ont révolutionné le traitement orthodontique en améliorant l'efficacité

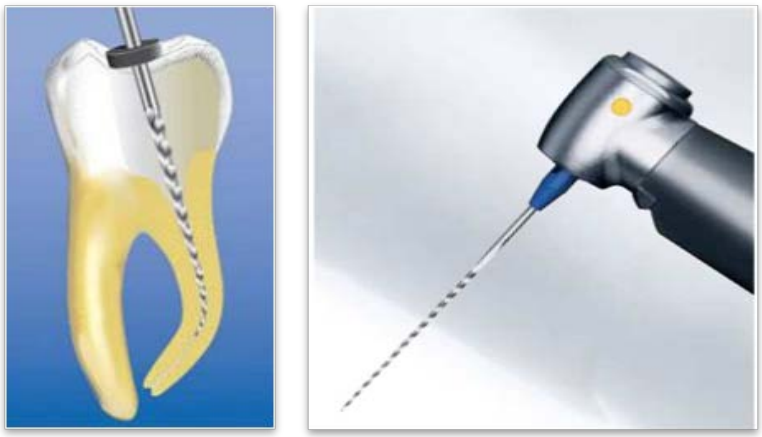

FIGURE 1.8 – lime dentaire endodontique.

FIGURE 1.9 – Arc orthodontique en NiTi.

du traitement, le confort du patient, la qualité du traitement, et la sécurité des patients. Dans ce paragraphe, on fera une brève description du traitement orthodontique et de la philosophie intrinsèques à l'utilisation des fils en NiTi. Les propriétés mécaniques, les caractéristiques de frottement, la résistance à la corrosion et la biocompatibilité des appareils orthodontiques en NiTi superélastique sont examinées et discutées. Le rôle de l'effet mémoire et des effets superélastiques dans les techniques de traitement orthodontique en utilisant des appareils NiTi sont examinés.

La large utilisation que connaissent ces fils AMF à base NiTi en orthodontie, repose sur les hypothèses ci-dessous :

- Contrairement aux arcs d'acier inoxydables, les arcs AMF, de section rectangulaire ou circulaire élevée, génèrent des forces faibles sur la denture du patient ce qui permet de les introduire dès les premières phases du traitement orthodontique (voir figure 1.10).
- Dès le début du traitement, les arcs NiTi assurent un contrôle tridimensionnel des dents grâce au faible jeu entre le fil et la gorge de l'attache.
- La superélasticité des fils NiTi assure l'application des forces et des moments constants au cours du traitement orthodontique.

- Dans la cavité buccale, ces arcs essayent de retrouver leur forme initiale tout en appliquant une force sur la denture du patient.

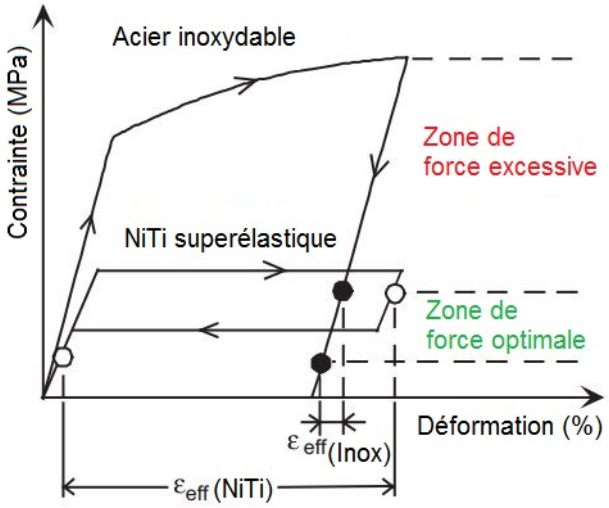

FIGURE 1.10 – Courbes contrainte déformation schématiques représentant les caractéristiques des fils orthodontiques en NiTi superélastique et en acier inoxydable. La déformation effective correspondante à la zone de force optimale est plus grande chez les fils superélastique en NiTi que chez les fils en acier inoxydable [103].

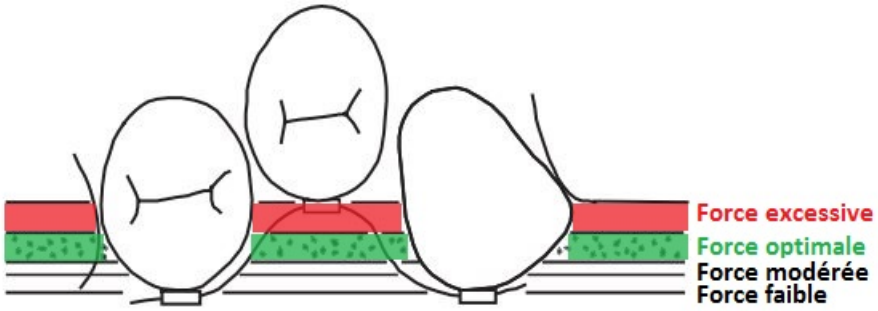

FIGURE 1.11 – Un fil orthodontique élastique avec un module d'élasticité faible. La zone de force optimale est petite.

Il est évident que la superélasticité apporte aux orthodontistes de meilleures caractéristiques mécaniques par rapport aux matériaux élastiques classiques. La comparaison entre les caractéristiques d'un matériau élastique classique et d'un alliage superélastique de NiTi réalisée sur les figures 1.11 et 1.12. Cependant, même pour le fil superélastique, il y a encore quelques petites plages de déformation qui correspondent à l'application de forces excessives et suboptimales / subliminaires, qui sont associées aux étapes initiales et finales de la désactivation, respectivement. Afin d'éliminer ces gammes de contrainte, les deux approches cliniques suivantes sont proposées pour les orthodontistes, sur la base du principe de l'activation (1) de la force guidée et (2) la superposition.

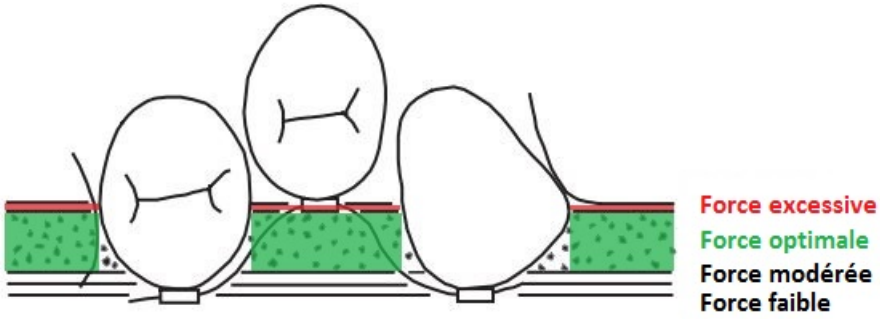

FIGURE 1.12 – Un fil en NiTi superélastique avec une zone de force optimale plus grande que celle d'un fil élastique.

1.3 Effet de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement des AMF à base NiTi

1.3.1 Phénomène de dégradation de l'alliage NiTi dans le domaine orthodontique

Bien que le NiTi soit généralement considéré comme un matériau biocompatible et très résistant à la corrosion, les dentistes ont été témoins de ruptures d'arcs NiTi superélastiques au cours du traitement orthodontique ([95], [33], [37], [93], [94]).

Dans le domaine médical, les composants en NiTi sont souvent soumis à des traitements qui peuvent conduire à des concentrations élevées en hydrogène dans le matériau tels que le nettoyage cathodique avec NaOH, le polissage électrolytique dans l'acide, des traitements thermiques dans des environnements contenant de l'hydrogène gazeux, la galvanisation et les procédures de soudures. Le corps humain est un système électrochimique complexe qui constitue un environnement corrosif et agressif. L'acidité élevée de certains fluides corporels est particulièrement hostile pour les implants métalliques. Ces liquides organiques constituent une source d'introduction d'hydrogène pour les alliages NiTi, son introduction facile dans la microstructure des alliages à base NiTi peuvent ensuite entrainer des modifications majeurs du coportement.

Comme la mesure exacte de la quantité d'hydrogène absorbé dans l'alliage après chargement est difficile à effectuer, on fait appel à la technique d'analyse de désorption thermique (TDA) ([88], [53],[78], [89]) qui permet de procéder à la mesure dans différentes conditions expérimentales de chargement.

Selon les conditions de chargement, à savoir la densité de courant, la durée, et la solution de chargement, la quantité d'hydrogène absorbée est concentrée sur quelques dizaines de microns de profondeur à partir de la surface de l'éprouvette et peut atteindre plusieurs milliers de ppm sans qu'il n'y ait rupture. Ainsi, l'absorption de l'hydrogène peut être due à un facteur cristallographique qui résultait de sites de piégeage d'hydrogène. La génération des dislocations qui pourrait induire ceci. Le transport de l'hydrogène vers le cœur de l'échantillon se fait par le mouvement des dislocations. L'hydrogène se déplace sur de longues distances par l'intermédiaire de la transformation austénite martensite ou au cours de la déformation de la martensite. Ce transport est limité par la densité de courant, le temps de chargement et aussi par la formation d'hydrure à la surface de l'échantillon.

D'autres critères peuvent avoir influence sur l'absorption de l'hydrogène [28] et sur le comportement superélastique [20], comme la vitesse de déformation durant l'essai de traction mais

aussi le niveau de chargement et le type de comportement de l'alliage [50] (voir figure 1.13)

Pour une même durée de chargement d'un échantillon en NiTi, l'absorption de l'hydrogène dépend de la microstructure du matériau. En effet, la quantité d'hydrogène absorbée est remarquablement accentuée durant la phase de transformation austénite martensite. Cependant, dans les deux autres phases, tel que le domaine de déformation de l'austénite ou de la martensite, cette quantité est quasi-identique. Ceci montre que la phase de transformation présente plus de sites de piégeage d'hydrogène que les deux autres phases.

La contrainte appliquée est aussi à prendre en compte lors de l'absorption de l'hydrogène dans le NiTi. Ce point est illustré dans les travaux de Yokoyama et al [100], menés sur un alliage de type NiTi à différents niveaux de contraintes dans les phases de l'essai de contrainte. Ce chargement est réalisé dans une solution de $0,9$ % NaCl, avec une densité de courant de 10 A/m^2 et le dosage de la quantité d'hydrogène est effectué grâce à la technique de désorption thermique (TDA).

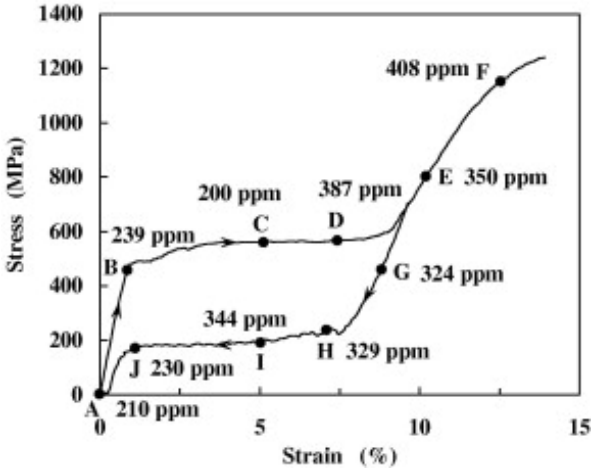

FIGURE 1.13 – Quantité d'hydrogène obtenue par l'analyse différentielle thermique(TDA) [100].

D'après la figure 1.13, en absence de contrainte, la quantité d'hydrogène absorbée ne dépasse pas 10 *ppm*. Au point B, après application d'une charge mécanique, on remarque un saut important de la quantité absorbé en hydrogène. Cette quantité diminue jusqu'au point C. Au point D, l'alliage possède une capacité assez importante d'absorption d'hydrogène, en effet on peut observer une augmentation remarquable de la quantité d'hydrogène absorbée. Cette évolution est due à l'augmentation du nombre des sites de piégeage de l'hydrogène. En poursuivant le chargement jusqu'au point E, la quantité d'hydrogène absorbée devient comparable à celle observée au point B.

Au cours du déchargement mécanique, on observe une diminution de la quantité absorbée en hydrogène. Du point G au point I, bien que la contrainte soit inférieure à la contrainte critique pour la transformation martensitique, la quantité absorbée de l'hydrogène au point G est supérieure à celle au point C. Pour le reste du déchargement, l'hydrogène est présent dans la microstructure avec une intensité de l'ordre de 230 *ppm*.
Mais malgré cette désorption, la quantité d'hydrogène absorbé reste toujours supérieure à celle du point de départ. Comme commentaire de cette étude, l'auteur suggère que l'absorption en hydrogène est accentuée par l'existence de la phase martensite et non par le niveau de contrainte appliquée.

A 25^oC pour une structure B2, Schmidt et al. [74] rapporte que le coefficient de diffusion est

de l'ordre de $3,6\ 10^{15}\ m^2/s$. Les propriétés mécaniques de l'échantillon lors de l'essai de traction se dégradent probablement à cause de l'enrichissement d'hydrogène aux alentours de la surface de l'échantillon. Cet enrichissement gène aussi que la transformation martensitique induite sous contrainte. Il peut être également la cause de l'apparition d'hydrures, rapportée dans les travaux de Biscarini et al. [5].

Après chargement, l'hydrogène absorbé par l'éprouvette disparait et les propriétés peuvent partiellement s'améliorer. Mais, ces modifications successives jouent probablement un rôle assez important dans la fragilisation par hydrogène. On note la également que la fragilisation par hydrogène de la surface de l'échantillon détermine en général les propriétés de déformation de l'échantillon entier de l'alliage NiTi.

Les propriétés mécaniques sont influencées non seulement par la concentration de l'hydrogène ou sa distribution dans l'échantillon d'étude, mais aussi par l'état de l'hydrogène, en particulier, la formation des hydrures qui peut affecter directement les propriétés. La fragilisation par hydrogène du NiTi est également fortement dépendante de la dynamique de changement d'état de l'hydrogène par la transformation martensitique. Cette fragilisation est étroitement liées aux sites de piégeages et/ou de l'état de l'hydrogène en plus de la concentration en hydrogène. Elle affecte le comportement de la transformation martensitique ou le mouvement des dislocations durant la transformation. D'après Yokoyama et al. [102], l'hydrogène gazeux généré par électrolyse diffuse dans l'alliage. La couche superficielle du fil est la première affectée par l'hydrogène. D'une manière spécifique, l'absorption d'hydrogène et l'apparition des hydrures affectent la fragilisation par hydrogène qui est reliée à la réduction des propriétés mécaniques du matériau en traction, principalement la ductilité. Cette réduction est accompagnée par une faible diminution de l'aire des faciès de rupture. C'est une confirmation que la rupture n'est pas sensible aux impuretés et aux gravures, ces derniers ayant un effet négligeable.

Le mécanisme le plus probable pour l'absorption d'hydrogène, dans ce type d'alliage, est la diffusion interatomique de la surface vers le cœur de l'éprouvette. Les joints de grains, les dislocations aux alentours des impuretés et des précipités sont les endroits où s'accumule l'hydrogène. Lors du chargement de l'alliage, l'absorption est accélérée suite à l'augmentation de l'espace interatomique. Cette augmentation va engendrer en conséquence celle de la densité des dislocations et des sites de piégeage de l'hydrogène. De ce fait, on peut conclure que la durée du chargement en hydrogène a un effet sur la dégradation des propriétés mécanique de l'alliage.

La figure 1.14 montre que pour une même durée de chargement en hydrogène, l'augmentation de la densité de courant accentue la fragilisation de l'alliage. En effet, la contrainte limite de rupture passe de 1200 MPa, sans chargement en hydrogène, à 400 MPa après un chargement de densité de courant de 10 A/m^2. Sur cette figure 1.14, on remarque aussi que la contrainte critique de début de transformation augmente, puisqu'elle passe de 200 MPa à 400 MPa. Le chargement en hydrogène engendre donc une dégradation de la ductilité de l'alliage NiTi.

1.3.2 Conséquences de la diffusion de l'hydrogène sur le comportement de l'alliage NiTi

La formation des hydrides dans les alliages NiTi au cours d'un chargement en hydrogène par électrolyse a été confirmée dans plusieurs études ([92], [14], [35]).

La figure 1.15 illustre l'augmentation de la quantité d'hydrures formés avec la densité de courant de chargement par électrolyse. Ce phénomène peut être expliqué comme suit : les atomes

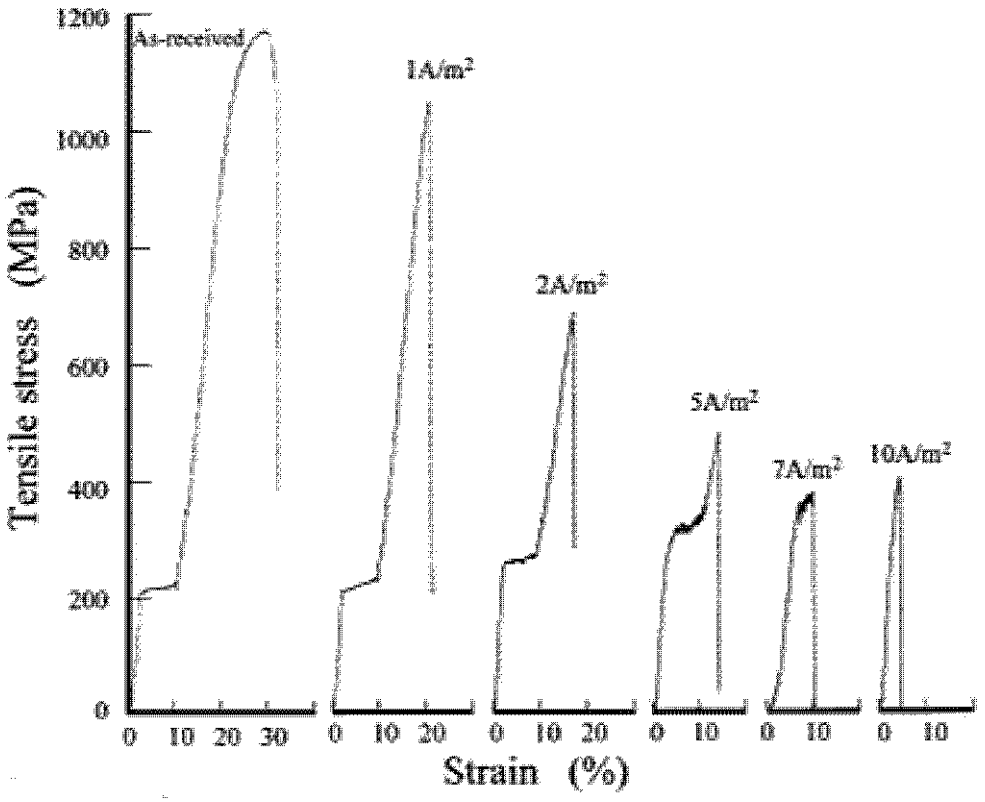

FIGURE 1.14 – Courbes contrainte-déformation de l'alliage NiTi après chargement en hydrogène pendant 24 heures et pour différentes densités de courant [95].

d'hydrogène qui sont entrés dans l'échantillon peuvent être piégés dans des sites interstitiels, ou dans les défauts tels que des dislocations et des joints de grain. Les joints des grains contiennent une forte concentration de défauts, cela favorise l'accumulation des atomes d'hydrogène et donc la formation d'hydrures. On peut constater que la quantité d'hydrure a augmenté plus rapidement à des densités de courant de charge plus élevées, car le taux d'accumulation d'hydrogène au niveau des joints de grains augmente avec les densités de courant.

Selon les résultats présentés sur la figure 1.16, l'hydrure identifié par la diffraction des rayons X n'est pas directement lié à la désorption d'hydrogène à des températures élevées car la dissociation des hydrures formés dans l'alliage NiTi superélastique peut se produire même à la température ambiante [89].

En ce qui concerne les effets de l'hydrure sur la fragilisation par hydrogène, l'équipe de Yokoyama a montré que c'est le changement dynamique des états d'hydrogène induit par la transformation martensitique plutôt que l'hydrure qui joue un rôle important dans le comportement de la fragilisation par hydrogène [101].

Effet de la densité de courant

La figure 1.17 montre des courbes de contrainte-déformation pour des échantillons non chargés et chargés en hydrogène pendant 24 heures avec des densités de courant de 5, 10 et 20 A/m^2. On peut constater que le chargement par hydrogène permet d'augmenter la contrainte critique de transformation austénite-martensite et on assiste à la rupture de l'échantillon pendant ou au début de la transformation martensitique, ce qui a été expliqué par le durcissement de la solution

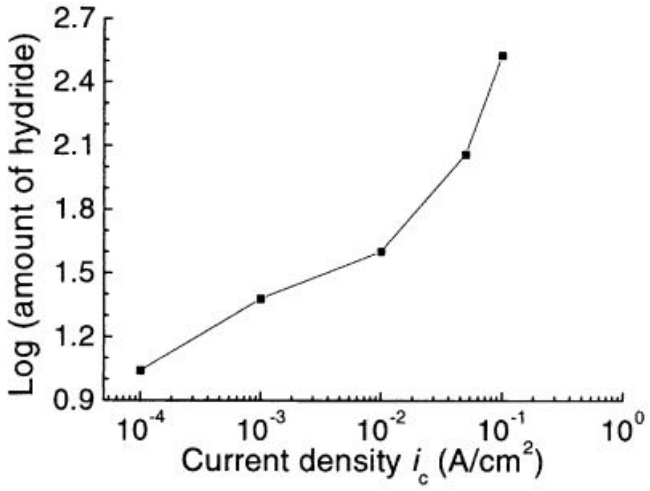

FIGURE 1.15 – Quantité d'hydrures mesurée après un chargement de 4 heures pour différentes densités de courant. [14].

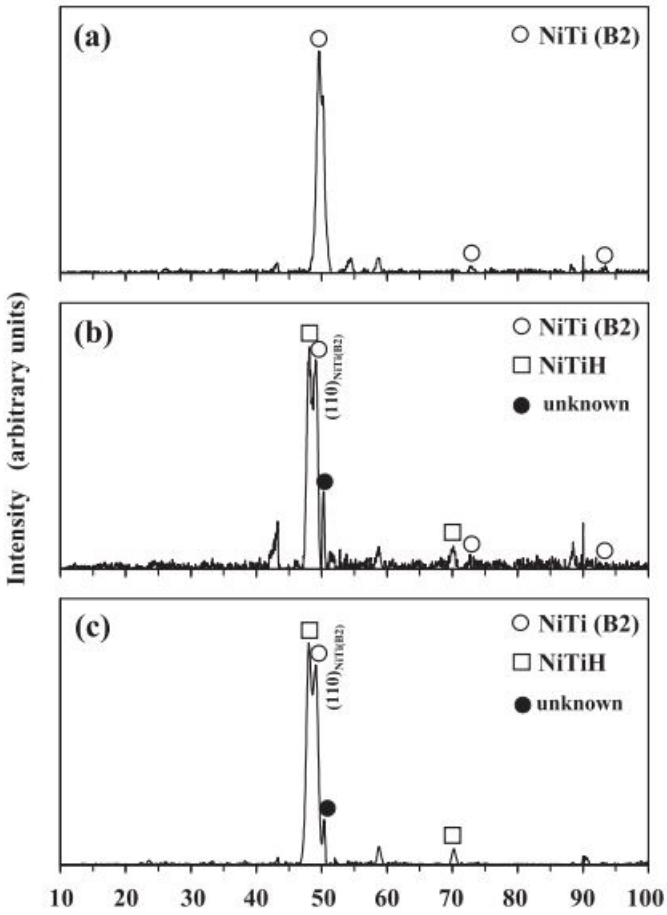

FIGURE 1.16 – Diagrammes de diffraction par rayons X des surfaces latérales :(a) un échantillon non chargé en hydrogène et des échantillons chargés en hydrogène à l'aide (b) d'une solution H_2SO_4 et (c) d'une solution H_3PO_4 pendant 18 heures. [96].

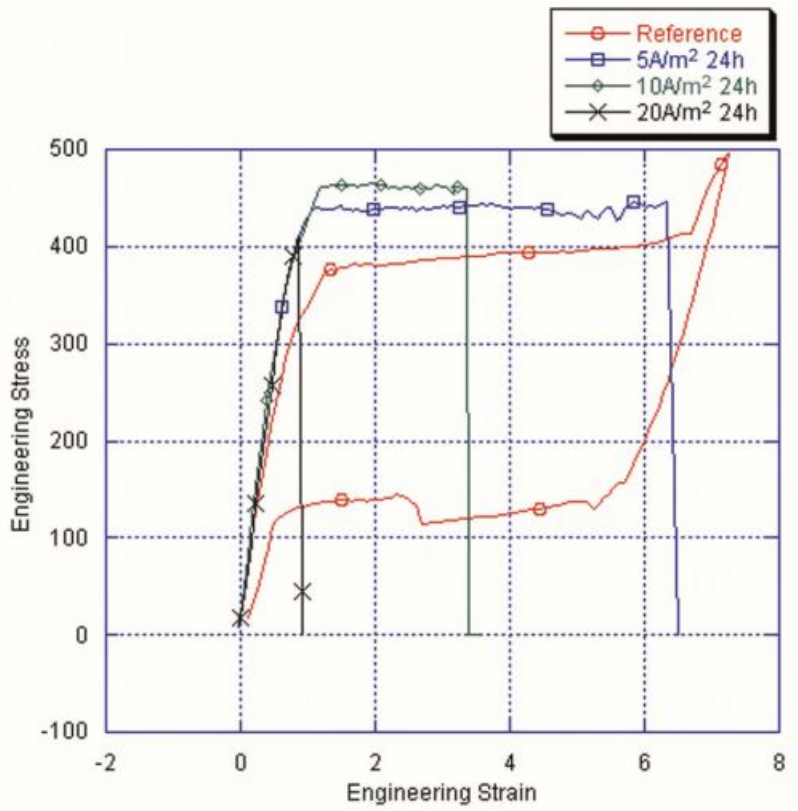

FIGURE 1.17 – Courbes de contrainte déformation pour l'alliage NiTi superélastique après 24 heures de chargement en hydrogène pour différentes densités de courants 5, 10 et 20 A/m^2 [29].

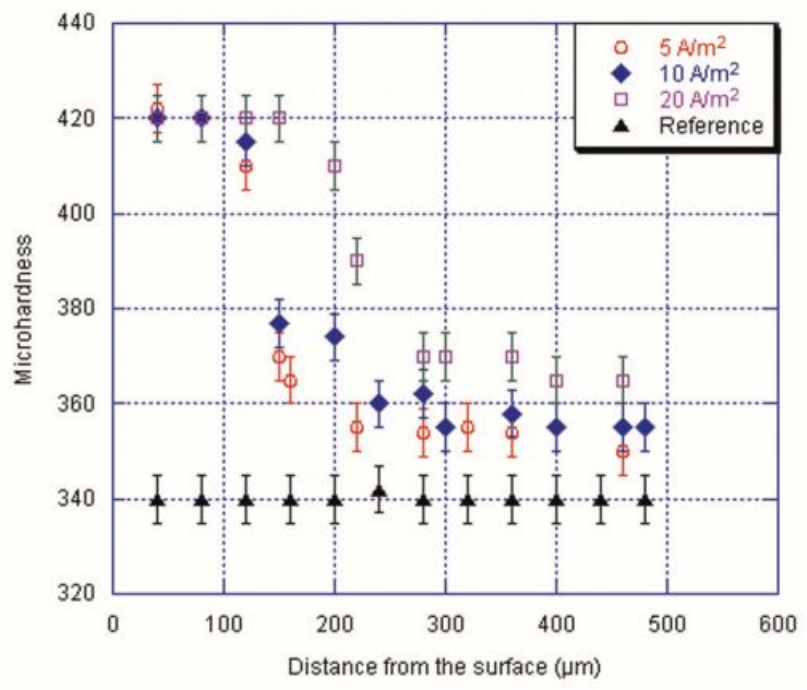

FIGURE 1.18 – Profil en profondeur des échantillons non chargés et chargé en hydrogène pendant 24 heures avec des densités de courant 5, 10 et 20 A/m^2[29].

solide durant le chargement en hydrogène.

Le profil en profondeur sur la figure 1.18 montre que la dureté pour les échantillons chargés en hydrogène est supérieure à celle de l'échantillon non chargé, qui est d'environ 340 HV. La dureté à la surface est d'environ 420 HV et diminue progressivement jusqu'à une valeur de 355 HV au centre.

Avec ces tests de microdureté, on peut déduire l'existence une relation entre l'intensité de la densité de courant et les résultats des essais de traction. En effet, plus la densité de courant augmente, plus grand sera le volume de NiTi qui sera affectée par la diffusion de l'hydrogène et plus la probabilité que la fragilisation se produise pendant le plateau de la transformation austénite-martensite ou même celui-ci augmente. En conséquence, on suppose que pendant une longue période de charge, la quantité d'hydrogène piégé dans la solution solide et/ou les défauts du réseau cristallin semble être suffisante pour inhiber la transformation martensitique et agir comme barrière pour la transformation martensitique après 24 heures de chargement en hydrogène et avec une densité de courant supérieures à 5 A/m^2.

La fragilisation induit la rupture de l'éprouvette

Quand les sites de piégeage de l'hydrogène et/ou l'état de l'hydrogène changent au cours de la transformation, l'hydrogène piégé dans ces sites est probablement la cause de la perte de plasticité de l'alliage et la rupture se produit alors avant la déformation plastique de la martensite.

Les faciès de rupture donnent généralement une idée sur le mécanisme de rupture : ductile ou fragile. La figure 1.19 montre que la variation de la topographie de la partie extérieure de la surface de rupture (près du bord) est affectée par la concentration d'hydrogène. Cette fragilisation pourrait être due à la diffusion d'hydrogène sous forme atomique ou sous forme d'hydrure. Ces

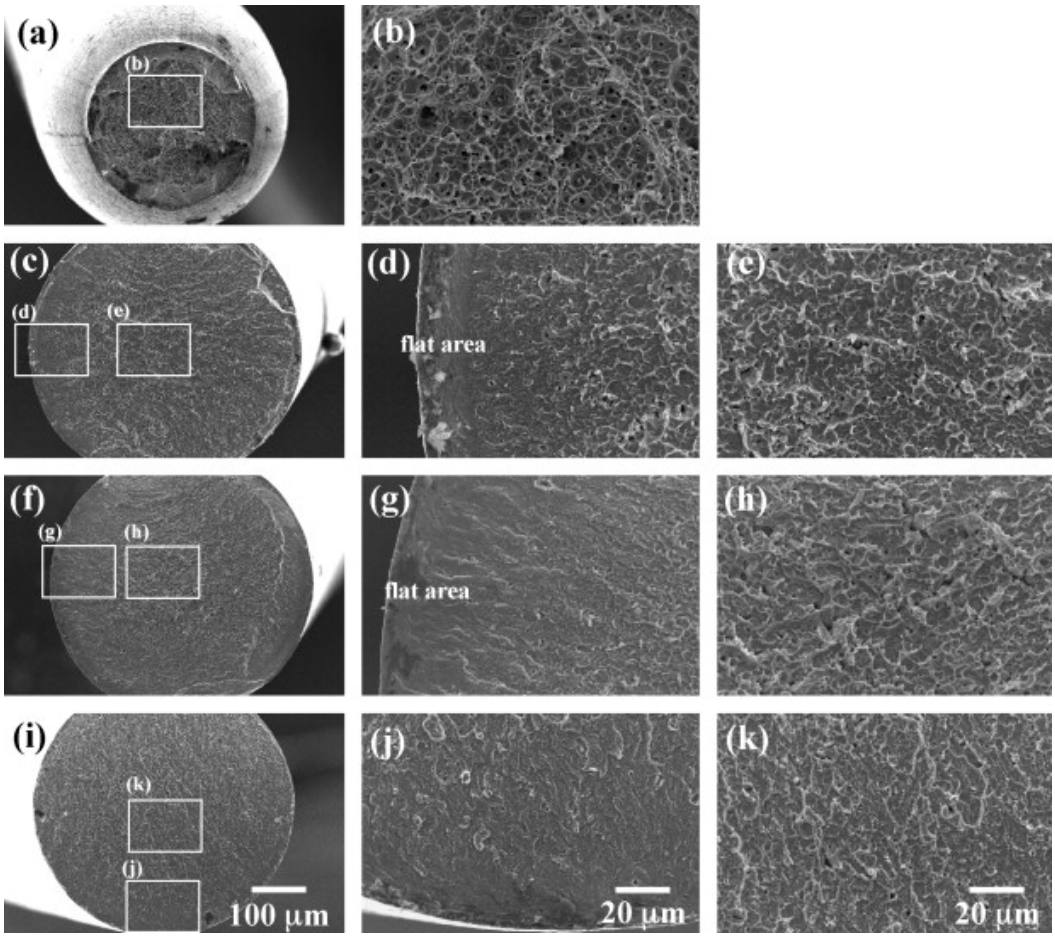

FIGURE 1.19 – Images typiques des surfaces de rupture des échantillons non chargés et chargés en hydrogène. [98].

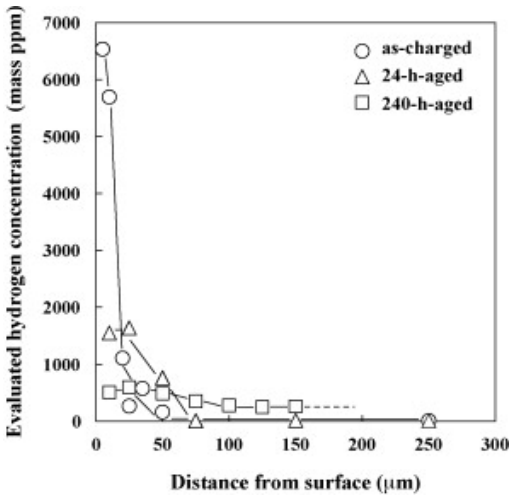

FIGURE 1.20 – Evolution de la concentration de l'hydrogène en fonction de la distance à partir de la surface de l'échantillon pour 3 types d'éprouvettes observées : juste après chargement, après 24 heures et après 240 heures. [98].

hydrures se forment généralement au voisinage de la surface de l'éprouvette. Comme l'épaisseur de la couche d'hydrure n'est pas uniforme, des fissures pourraient se former à la surface des éprouvettes. En conséquence, ces hydrures peuvent favoriser la propagation des fissures dans l'alliage au cours de l'essai. Ces fissures constituent des espaces préférentiels pour l'hydrogène et favorisent l'apparition des hydrures qui à leur tour favorisent la propagation des fissures dans l'alliage. Les alliages de titane sont connus par leur affinité à l'hydrogène. De plus, l'absorption de cette espèce peut avoir lieu, non pas uniquement dans une solution qui contient de l'hydrogène, mais aussi dans l'air ambiant où l'hydrogène continue à diffuser dans le matériau.

La figure 1.19 montre que l'aire des faciès de rupture diminue en augmentant la durée de chargement en hydrogène. Cette constatation est vraie quelle que soit la densité de courant appliquée lors du chargement. Le taux de diffusion à la surface est élevé, l'hydrogène y est donc aisément concentré au bout des fissures et forme les hydrures. Cela engendre le développement des fissures dans l'alliage et accélère leur propagation, ce qui est confirmé aussi par Chen et al. [12, 13]. Ainsi, l'adsorption de l'hydrogène peut être un facteur déterminant pour la durée de vie en service dans le domaine biologique.

La figure 1.20 montre que l'hydrogène se concentre à la surface de l'échantillon. Cette concentration est répartie sur une épaisseur de 75 μm à partir de la surface. La figure 1.20 confirme aussi que l'hydrogène continue à diffuser lors du vieillissement de l'échantillon à l'air libre et à température ambiante.

1.4 Modélisation du comportement thermomécanique des AMF

Cette description du comportement peut être abordée à plusieurs échelles, différentes approches existent allant du microscopique au macroscopique dépendant des objectifs que l'on cherche à atteindre.

- Compréhension de la physique et analyse des mécanismes responsables des propriétés mécaniques observées.

- Identification des propriétés des matériaux ou des paramètres de traitement qui peuvent produire les effets souhaités en termes de superélasticité, effet mémoire de forme, ce qui aide ensuite au développement du matériau souhaité.
- Prédire la réponse du matériau en adéquation avec le dispositif ou le système intelligent qui est en cours d'étude, ce qui aide aux améliorations des applications existantes et au développement d'autres applications.

Ces différents approches sont donc complémentaires et chacune adaptée à la recherche d'un objectif. Ainsi les approches micromécaniques sont appropriées pour identifier et décrire finement les mécanismes responsables des phénomènes physiques observés. Toutefois, ces modèles ne sont pas pertinent pour le calcul de structures compte tenu du nombre important de variables internes et donc du temps de calcul prohibitifs. 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.

Dans le paragraphe suivant, ces aspects sont mis en évidence, en classant les modèles de comportement des AMF en trois grandes familles :

- Les modèles macroscopiques phénoménologiques qui s'intéressent à la description macroscopique du comportement des alliages à mémoire de forme.
- Les modèles micromécaniques qui participent à la compréhension des phénomènes physiques responsables de la transformation martensique au sein de l'alliage à mémoire de forme.
- Les modèles utilisant la dynamique moléculaire

1.4.1 Modèles micromécaniques

Les modèles micromécaniques des alliages à mémoire de forme offrent une description du comportement mécanique à l'échelle cristalline. Le comportement global est déterminé à partir de la description du comportement local à l'aide d'une technique de transition d'échelle. Les modèles micromécaniques ont vu le jour dans les années 1990, on peut citer les modèles de Patoor et al. [59], [60], [62], [61] qui introduisent les mécanismes élémentaires pour modéliser la microstructure du volume élémentaire représentatif (ensemble de grains d'orientation différentes). Patoor et al. proposent trois niveaux de mécanismes élémentaires : le premier niveau, l'approche biphasée, est basé sur les lois d'évolution des variables internes. Le deuxième niveau propose la description des interfaces entre la phase mère (l'austénite) et la phase fille (la martensite) et des interfaces entre les variantes martensitiques. Cette approche est la plus proche des mécanismes physiques mis en jeu, mais la difficulté réside dans la définition de la vitesse des interfaces. Le troisième niveau définit, à l'échelle du grain, la fraction volumique de l'austénite et martensite. Le comportement au niveau du grain est déterminé à l'aide des données cristallographiques des deux phases. L'étape suivante consiste à définir les énergies d'interaction présentes au sein du grain. Le passage des grandeurs macroscopiques imposées au niveau du VER à celles définies au niveau du grain est assuré par une loi de localisation. A l'aide d'une homogénéisation, les grandeurs macroscopiques sont déterminées à partir des grandeurs définies à l'échelle granulaire.

Il existe d'autres modèles comme ceux développés par Thamburaja et son équipe. Les premiers modèles ([82], [83], [84]) étudient l'influence de la texture cristalline et son rôle dans l'amélioration de l'effet mémoire de forme des AMF. La réorientation de la martensite et l'accomodation des mâcles font l'objet d'études ultérieures ([81], [86]).

Les derniers articles ([85], [87]) présentent un modèle de comportement d'un AMF ainsi qu'une implémentation en éléments finis.

Ces modèles ont un grand pouvoir prédictif. Ces modèles permettent de prédire la transformation d'un cristal en phase austénitique en variantes martensitiques au cours d'une sollicitation mécanique de traction par exemple, mais nécessitent des temps de calcul trop importantes pour faire du calcul de structures.

1.4.2 Modèles macroscopiques phénoménologiques

Ces dernières décennies ont vu des avancées majeures dans les modèles macroscopiques dédiés aux comportements des alliages à mémoire de forme. Depuis les années 80, les premiers modèles unidimensionnels dédiés au comportement superélastiques des alliages à mémoire de forme sont apparus avec Tanaka [80].

Dès les années 90, les modèles décrivant l'effet mémoire et la réorientation des variantes ont vu le jour par Raniecki et Lexcellent [68],[40],[69]. Ces modèles ont permis de simuler des trajets de chargement thermomécaniques en se basant sur des diagrammes de phase simplifiés. Les modèles tridimensionnels , introduits avec Boyd et Lagoudas Tanaka [79] présentent les équations thermodynamiques constitutives et les lois décrivant la cinétique de la transformation martensitique.

[8], [9]

Au début des années 2000, les modèles tridimensionnels sont implémentés dans des codes éléments finis. [7] Les modèles de Lagoudas et son équipe [39], [57]

Peultier et son équipe [65], [66] ont développé un modèle phénoménologique à variables internes qui permet de décrire les comportements spécifiques d'un alliage à mémoire de forme polycristallin à l'échelle macroscopique. Le modèle de Chemisky [11] a enrichi le modèle de Peultier pour prendre en compte les spécificités liées aux alliages à mémoire de forme à base NiTi. Ce modèle permet de simuler différents trajets de chargement thermomécaniques

Le modèles de Zaki et Moumni [105] [104]

1.4.3 Modèles utilisant la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire assure la modélisation de l'évolution d'un système virtuel d'atomes en interaction. L'évolution est contrôlée par le principe fondamental de la dynamique. Le choix du type d'atomes, le choix des conditions initiales qui les animent et du type d'interaction qui les relie formera le modèle choisi pour un système physique donné.

Plusieurs études se sont intéressées à caractériser la transformation martensitique par dynamique moléculaire, en particulier l'alliage NiTi, à l'échelle atomique ([107], [15], [49]).

Comme dans de nombreux autres cas, les progrès de la puissance de calcul et les techniques numériques et statistiques ont conduit à l'incorporation d'effets d'échelle nanométrique et à l'accumulation du niveau complexité dans la réponse du matériau. Un des aspects critiques de la modélisation à l'échelle microscopique est d'avoir des techniques expérimentales normalisées pour obtenir des données pertinentes sur le matériau à la fois pour le développement et la validation du modèle. Dans le cas des alliages à mémoire de forme, les procédures standard ne sont actuellement disponibles que pour quelques types de tests et pour quelques caractérisations macroscopiques.

Après cette présentation synthétique des différentes approches utilisées pour la modélisation du comportement des AMF, nous pouvons faire le point sur l'avancée des recherches et des enjeux à venir sur les études des AMF. Les modèles sont tous construits globalement sur le même schéma afin d'assurer un cadre thermodynamique solide : une définition d'énergie libre, l'application de

l'inégalité de Clausius Duhem, (premier et second principes de thermodynamique), le calcul des forces thermodynamiques, la distinction entre les modélisations macroscopiques s'opère dans le choix :

- des variables internes
- de l'énergie d'interaction intervenant dans la définition de l'énergie libre.

Un facteur de choix des différents modèles est le nombre de paramètres nécessaires et la facilité liée à leur identification. En effet, les lois de comportement sont développées en vue de leur intégration dans un logiciel de simulation pour des études de cas.

Jusqu'à maintenant la quête des AMF n'a emmené personne vers une prédiction complète de tous leurs effets et particularités. Parmi les derniers enjeux des AMF courants on trouve la prédiction du :

- Comportement en fatigue des AMF
- Couplage plasticité transformation de phase
- Phénomène de localisation des contraintes pour les structures minces en AMFs
- Phénomène de fragilisation par hydrogène des AMF

Tous les aspects du comportement si particulier des AMF n'ont pas encore pu être regroupés dans une modélisation unique, bien que beaucoup de modèles parviennent à très bien reproduire une majorité de ces aspects. La variété d'alliages à mémoire de forme existant, leurs applications ainsi que les questions soulevées laissent un champ d'investigation aussi vaste dans la modélisation que dans le monde expérimental.

Touts ces modèles sont dédiés à la modélisation des comportements liés à la transformation martensitique des alliages à mémoire de forme, mais ils ne prennent pas en compte la diffusion de l'hydrogène et l'interaction de ce dernier avec la transformation de phase.

1.5 Quelques notions pour la modélisation du phénomène de diffusion de l'hydrogène

Dans la littérature, l'interaction matériau-hydrogène est classiquement divisée en deux parties : les phénomènes de transport (absorption et diffusion) et les mécanismes d'endommagement. Les deux phénomènes sont liés mais dans cette étude, on s'intéresse aux modèles mathématiques qui essayent d'établir des lois de comportement pour la diffusion [22]. Le but ultime de la modélisation de la diffusion est d'obtenir des profils de concentration pour prédire où et comment la rupture débutera. Ainsi la prise en compte de l'influence des champs de contrainte-déformation sur la diffusion produira non seulement des profils de concentration plus précis, mais elle aboutira à une meilleure compréhension des micro-mécanismes d'endommagement.

L'objectif de ce paragraphe est de développer un modèle simplifié à partir des fondamentaux de la physique générale. Tout d'abord, le caractère multi-échelle et multidisciplinaire de la science des matériaux est souligné et en particulier celui de la fragilisation par l'hydrogène (voir figure 1.21).

Plus loin, le transport de masse est physiquement expliqué et le mécanisme de diffusion interstitielle est interprété comme un mouvement aléatoire au niveau atomique.

Ensuite, l'importance de caractériser le paysage énergétique du réseau métallique est montrée ainsi que les facteurs qui influencent l'état d'énergie d'un atome d'hydrogène sont mis en évidence.

Les variations spatiales de cette énergie potentielle libre sont discutées comme force motrice. Ceci conduit à définir et à caractériser le potentiel chimique en tant que fonction continue. Afin de considérer tous les effets dans une seule force motrice, il faut savoir comment le potentiel chimique change avec la variation de concentration et l'état de contrainte.

Ces fonctions peuvent être obtenues en utilisant les propriétés thermodynamiques et la physique statistique. L'équilibre chimique ou les relations cinétiques entre les composants ou entre les sites sont également discutée.

Ensuite, par des simplifications appropriées, les concepts physiques exposés sont liés aux modèles de diffusion les plus couramment utilisés des simulations par éléments finis. Ce sont des modèles qui ne considèrent que deux types de sites pour l'hydrogène : les sites interstitiels et les pièges micro-structuraux.

Enfin, la nature couplée de la diffusion est brièvement présentée d'un point de vue numérique. Les équations présentées sont liées aux micro-mécanismes d'endommagement. En ce sens, la fragilisation de l'hydrogène est expliquée par un grand nombre de théories, mais deux d'entre elles sont les plus développées : HEDE (Hydrogen Enhanced DEcohesion) dans laquelle l'hydrogène dilate la matrice et ainsi la cohésion et l'énergie de rupture sont réduites. HELP (Hydrogen Locally Enhanced Plasticity) dans lequel l'hydrogène favorise la mobilité des dislocations qui peut impliquer une plasticité locale même s'il y a une rupture macroscopiquement fragile.

De plus, l'hydrogène atomique dissous peut établir des liaisons avec les composants de l'alliage. Ainsi, les hydrures résultants peuvent également produire une fragilisation. Mais ces considérations dépassent le cadre de cette étude où seules les situations dans lesquelles l'hydrogène est en solution sont considérées.

1.5.1 Modélisation micromécanique

Dans ce qui suit, nous présentons un modèle qui permet de tenir compte de la diffusion et de l'accumulation de l'hydrogène pour déterminer l'état de déformation du matériau. L'équation de base qui décrit les processus de diffusion et d'accumulation de l'hydrogène

Dans les travaux de Sofronis et ses collaborateurs [76], [75], [77], les auteurs supposent que l'hydrogène est présent principalement dans les sites interstitiels et dans les sites de piégeage. Dans les distributions, l'hydrogène est en équilibre déterminé par la relation suivante :

$$\frac{\Theta_P}{\Theta_P - 1} = K.\frac{\Theta_I}{\Theta_I - 1} \tag{1.1}$$

avec Θ_P est le taux d'occupation des sites de piégeages, Θ_I est le taux d'occupation des sites interstitiels, $K = exp(W/RT)$ désigne la constante d'équilibre et W l'énergie de liaison de l'hydrogène dans le piège. La concentration de l'hydrogène dans les sites de piégeage C_P est déterminée par la relation suivante :

$$C_P = \Theta_P \ \alpha \ N_P \tag{1.2}$$

avec α est le nombre de place dans un piège, N_P est la densité des pièges dans le matériau. C_I est la concentration d'hydrogène dans les sites interstitiels qui est déterminée par l'expression suivante :

$$C_I = \Theta_I \ \beta \ N_I \tag{1.3}$$

avec β est le nombre de place dans un site interstitiel, N_I est le nombre d'atomes dans un volume unitaire d'un réseau cristallin. Si le nombre de places dans les pièges trouvés dans un volume

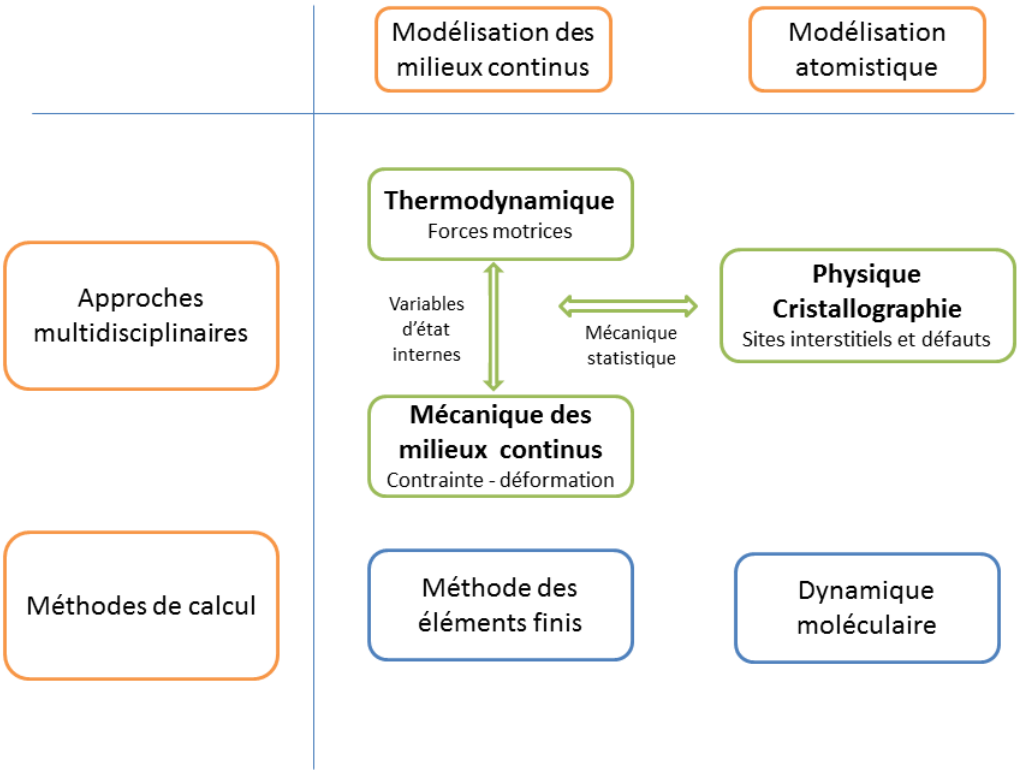

FIGURE 1.21 – Approches multi-échelles et ses méthodes de calcul. Les cases de gauche correspondent à l'échelle des milieux continus tandis que les cases de droite sont liées à l'échelle atomique [22].

unitaire αN_P est négligeable par rapport au nombre de place dans les sites interstitiels βN_L, dans ce cas, on peut écrire :

$$N_P = \frac{N_A}{V_M} \tag{1.4}$$

avec N_A est le nombre d'Avogadro égale à $6,022110^{23}$ atomes/mole, V_M est le volume molaire. En utilisant les équations (1.1), (1.2), (1.3) et (1.4) on obtient l'expression de la concentration d'hydrogène dans les sites de piégeage.

$$C_P = \frac{K\ C_I}{N_I\ \beta + (K-1)\ C_I} \alpha\ N_P \tag{1.5}$$

La concentration de l'hydrogène C dans le matériau est la somme des concentrations de l'hydrogène présent dans les pièges et les sites interstitiels.

1.5.2 Approche multi-échelle

Ces dernières années, le besoin d'une approche multi-échelle dans la modélisation a été souligné (voir par exemple [52]) incluant la modélisation de la diffusion de l'hydrogène et la fragilisation par hydrogène. En ce qui concerne le transport de l'hydrogène, la diffusion a toujours été une science phénoménologique basée sur les lois de Fick et d'Arrhenius [63].

Comme les théories classiques et la physique quantique conviennent à ces comportements, on peut trouver moins fructueux de suivre une approche quantique. Cependant, en raison de la nature des métaux, la physique quantique et la physique des solides sont devenues de plus en plus importantes dans le domaine de la métallurgie et dans la prédiction des propriétés de ces matériaux. En outre, en ce qui concerne la diffusion d'hydrogène, les effets ne sont pas toujours négligeables car la petite taille et la masse de l'atome d'hydrogène ne peuvent pas être traitées comme une particule classique. Dans ce cas, la diffusion n'est pas activée thermiquement et donc une approche basée sur Arrhenius serait erronée.

Au niveau atomique, les propriétés de liaisons métalliques varient en raison de l'insertion d'hydrogène. En outre, à l'échelle microscopique, l'interaction de l'hydrogène avec certains défauts comme les dislocations doit également être considérée.

Flux et forces motrices

La loi de Fick pour la diffusion de masse suppose que le flux J_i de particules d'un composant i est proportionnel au gradient de concentration ∇C_i. Cette proportionnalité permet de définir le coefficient de diffusivité ou de diffusion D. Le signe négatif indique que le transport est produit à partir des concentrations élevées vers les concentrations faibles.

$$J_i = -D\nabla C_i \tag{1.6}$$

Un échange de matière se produira jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. Cet équilibre est caractérisé par l'absence de variations dans les différentes grandeurs thermodynamiques. Cette condition ne signifie pas toujours une absence de gradients de concentration [30]. Onsager [54], [55] utilise ce fait pour inclure la diffusion dans le cadre de la thermodynamique de non-équilibre :

$$J_i = \sum_j L_{ij} F_j \tag{1.7}$$

où le composant i subit un flux dû aux différentes forces motrices F_j. La matrice L_{ij} contient les coefficients correspondants. De plus, chaque force motrice définit un potentiel scalaire dans la forme classique

$$F_j = -\nabla V_j \tag{1.8}$$

En d'autres termes, l'équilibre thermodynamique peut être défini comme l'absence de gradients sur le potentiel de ces forces. Habituellement, les forces d'entraînement sont causées par des variations dans le potentiel chimique μ_k des composants, de la température T, de la pression P, et d'autres potentiels extérieurs. Par exemple, le transport dû à des gradients de température est appelé effet Soret ou thermophorèse ; l'osmose est expliquée par le gradient de pression ; ou si le potentiel externe est dû à des forces électrostatiques, l'expression obtenue est l'équation de Nernst-Planck.

Potentiel chimique

Dans le but de modéliser le phénomène de diffusion, il faut trouver l'expression adéquate du potentiel chimique μ et un flux qui tend à égaliser les potentiels chimiques jusqu'à ce que l'équilibre soit établi. Il existe une approche thermodynamique différente qui explique les phénomènes aléatoires comme le mouvement brownien en prenant un gradient d'entropie pour la force principale motrice. Les atomes d'hydrogène ont tendance à rester dans des endroits à faible potentiel d'énergie libre.

A partir des relations thermodynamiques fondamentales, le potentiel chimique est défini comme une énergie libre molaire. Considérant l'énergie libre de Gibbs :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_{i\neq j}} \tag{1.9}$$

Ce potentiel énergétique caractérise la diffusion au niveau atomique. En faisant les corrections nécessaires, les propriétés microscopiques du réseau doivent être traduites en caractéristiques macroscopiques (potentiels thermodynamiques). L'outil qui comble l'écart entre les deux échelles est fourni par la mécanique statistique. Alternativement, par une approche atomique Venturini et al. [91] définissent un potentiel chimique de particules qui peut varier d'une particule à l'autre, le champ n'est alors plus uniforme. Dans ce cas, les forces motrices et les cinétiques linéaires sont considérées discrètes. L'objectif principal à ce stade est de trouver une relation entre l'activité chimique, exprimée par le potentiel chimique, et la concentration.

Mécanique statistique

L'entropie peut être divisée en une partie configurationnelle S^c, dépendant de "l'ordre" des particules, et une partie non configurationnelle S^{nc}. L'entropie configurationnelle suit la loi de Boltzmann en fonction du nombre de micro-états possibles W :

$$S^c = k_B \; ln \; W \tag{1.10}$$

Les micro-états possibles sont calculés à l'aide de l'analyse combinatoire en fonction du nombres de particules n et du nombre de sites possibles N :

$$W = \frac{N!}{n!\,(N-n)!} \tag{1.11}$$

En utilisant, comme on le fait habituellement en physique statistique, l'approximation de Stirling, une expression pour le potentiel chimique est obtenue [27] en définissant une concentration adimensionnelle appelée l'occupation $\theta = \frac{n}{N}$:

$$\mu = \mu^{nc} + k_B T ln\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \tag{1.12}$$

Si seule l'entropie configurationnelle est considérée, le modèle est appelé solution quasi-régulière. Dans ce cas $\mu^{nc} = \mu^0$ est l'enthalpie molaire.

Discussion

Bien que la fragilisation de l'hydrogène dans différents matériaux ait été documentée et étudiée pendant un siècle, les mécanismes introduits ne sont pas entièrement clairs. Par conséquent, l'interaction hydrogène-alliage doit être mieux décrite pour élucider ces mécanismes et prédire les échecs possibles. La diffusion est un phénomène aléatoire au niveau atomique lorsque les potentiels thermodynamiques sont uniformes. Néanmoins, lorsqu'il existe un chargement imposé, par exemple, ou lorsque les défauts du réseau cristallin agissent comme des sites de rétention, les lois de Fick habituelles doivent être modifiées.

Dans cette approche, le gradient du potentiel chimique est considéré comme la force motrice de la diffusion. Son expression qui dépend de l'occupation de l'hydrogène peut être trouvée par la fonction de partition dans le contexte de la mécanique statique. De plus, les études thermodynamiques des solides sollicités définissent comment le potentiel chimique est modifié par un état de contrainte donné. Les équations du bilan de masse représentant la seconde loi de Fick modifiée sont obtenues. Chaque modèle doit considérer une relation cinétique entre les pièges et les sites interstitiels, de sorte que tous les modèles examinés ici sont appelés modèles à deux niveaux. Lorsque l'équilibre d'Oriani n'est pas applicable, la formulation cinétique générique de McNabb et Foster [47] doit être utilisée.

Comme introduction à la diffusion couplée, on note un double effet de l'hydrogène : l'adoucissement local et la dilatation du réseau. Bien que les équations constitutives ne soient pas développées dans le contexte de la mécanique des milieux continus, cette approche peut être intéressante pour la simulation par éléments finis d'un composant ou d'un échantillon soumis à la fois à l'environnement hydrogène et à un certain état de contrainte.

En résumé, la diffusion de l'hydrogène dans la matériau et son effet sur le comportement est un phénomène multidisciplinaire et multi-échelle. Dans cette étude, on a essayé de récapituler les fondamentaux de la physique et de les traduire en quelques équations constitutives qui permettront une simulation numérique plus précise et plus cohérente.

1.5.3 Modélisation de la diffusion couplée

La modélisation des dégâts produits par l'hydrogène et sa relation entre la plasticité et la décohésion localisée sont au-delà de la portée de cette étude. Cependant, il est essentiel de garder à l'esprit que les phénomènes de diffusion sont déterminés par l'état de contrainte-déformation. Cela peut aussi être observée dans une approche multi-échelles : au niveau mircostructural, le réseau cristallin est modifié en raison de l'état des contraintes et donc les états d'énergie et les forces d'interaction microscopiques dérivent de la diffusion ; au niveau continu, les variables thermodynamiques qui décrivent les phénomènes de diffusion sont influencées par l'élasticité et la plasticité. Sur la base du cadre théorique développé par Coleman et Noll [16], certains auteurs [21], [32] décrivent l'influence du transport de masse dans la mécanique des milieux continus à

travers quelques variables internes d'état. L'équilibre énergétique et le déséquilibre de l'entropie conduira à des expressions de dissipation pour décrire l'évolution du système d'une manière thermodynamiquement cohérente. Cependant, ici, le couplage de la diffusion est décrit de manière simplifiée : d'une part, avec la modification du potentiel chimique par déformation et d'autre part en modifiant l'équation du comportement élasto-plastique présentant une concentration d'hydrogène. En ce sens, les travaux de Sofronis et al. [4], [45], [42], [43] et [77] considèrent généralement le double effet de l'hydrogène :

Dilatation du réseau

L'hydrogène produit une dilatation du réseau ([45], [42], [43] et [77]), qui peut être exprimée par addition d'un terme D_{ij}^{ch} au tenseur des vitesses de déformation total D_{ij} (en plus de la partie plastique et la partie élastique) :

$$D_{ij} = D_{ij}^{e} + D_{ij}^{p} + D_{ij}^{ch} \tag{1.13}$$

Ce terme peut être écrit en terme de déformations E^{ch} associées à cette dilatation et le coefficient de Kronecker δ_{ij}

$$D_{ij}^{ch} = \frac{dE^{ch}}{dt}\delta_{ij} \tag{1.14}$$

$$e_{vol}^{ch} = (c - c_0)\frac{\Delta v}{\Omega} \tag{1.15}$$

La formation d'hydrures n'est pas considérée ici. En outre Δv est le changement de volume pour chaque atome d'hydrogène introduit (lié au volume molaire partiel $\Delta v = \frac{V_H}{N_A}$ avec N_A le nombre d'Avogadro) et Ω le volume moyen d'un atome de métal. La déformation volumique e_{vol}^{ch} doit être transformée en une déformation linéaire. Considérant que la dilatation produit une déformation égale dans les trois directions principales, on obtient finalement :

$$D_{ij}^{ch} = \frac{d}{dt}\left\{ln\left[1 + \frac{(c - c_0)}{3}\frac{\Delta v}{\Omega}\right]\right\}\delta_{ij} \tag{1.16}$$

Zhang et Hack [106] discutent des situations où la déformation est non seulement due à la dilatation, mais aussi due à une distorsion tétragonale, considérant ce double effet de l'hydrogène, et son remplacement par les expressions trouvées pour D_{ij}^{p} et D_{ij}^{t} en fonction de la concentration.

1.6 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons réalisé une étude bibliographique au sujet de comportement thermomécanique des AMF en présence de l'hydrogène. Les deux premières parties de ce chapitre ont été consacrées respectivement à la description des AMF et à un état de l'art sur les différents modèles de leur comportement présents dans la littérature. La troisième partie décrit le phénomène de fragilisation par hydrogène dans les alliages AMF à base NiTi ; suivi dans la quatrième partie d'une synthèse des différentes approches pouvant être envisagées en vue de modéliser l'effet de la diffusion de l'hydrogène dans l'alliage NiTi.

Pour pouvoir alimenter physiquement la modélisation, nous allons commencer, dans le second chapitre qui suit, par présenter une caractérisation expérimentale de l'alliage NiTi après chargement par hydrogène.

2

Caractérisation expérimentale du comportement de l'alliage NiTi après chargement par hydrogène

Sommaire

2.1 Introduction 30
2.2 Matériau et méthodes expérimentales 30
2.2.1 Matériau étudié 30
2.2.2 Procèdure expérimentale de chargement par hydrogène 30
2.3 Mesure des Températures de transformation par DSC 31
2.4 Effet de l'hydrogène sur le comportement global : essais de traction 33
2.4.1 Résultats des essais de traction 34
2.4.2 Analyse expérimentale de l'effet de l'hydrogène sur le bilan énergétique 37
2.5 Effet de l'hydrogène sur le comportement local : essais de nanoindentation 38
2.5.1 La technique de nanoindentation 39
2.5.2 Protocole expérimental 39
2.5.3 Résultat des essais de nanoindentation : effets des paramètres expérimentaux 46
2.5.4 Résultat des essais de nanoindentation : effets de l'hydrogène 46
2.6 Conclusion 48

2.1 Introduction

Ce chapitre décrit, dans un premier temps, le protocole utilisé lors des essais expérimentaux. La méthodologie et les techniques employées pour le chargement par hydrogène par voie cathodique et pour la caractérisation mécanique par des essais de traction seront détaillées. Dans un second temps, on exposera les effets du temps de chargement par hydrogène sur le comportement en traction. Des essais complémentaires de nanoindentation avec l'alliage chargé en hydrogène seront présentés pour détecter la distribution spatiale de l'hydrogène et ainsi pouvoir prendre en compte son effet sur les caractéristiques mécaniques locales de l'alliage NiTi superélastique.

2.2 Matériau et méthodes expérimentales

2.2.1 Matériau étudié

Le matériau étudié est un alliage à mémoire de forme de type NiTi équiatomique (Ti 50 %, Ni 50 %). Il est présenté sur la figure 2.1 sous forme d'un arc orthodontique de section rectangulaire $0.43 \times 0.64\ mm^2$. Le comportement de cet alliage est superélastique à la température ambiante.

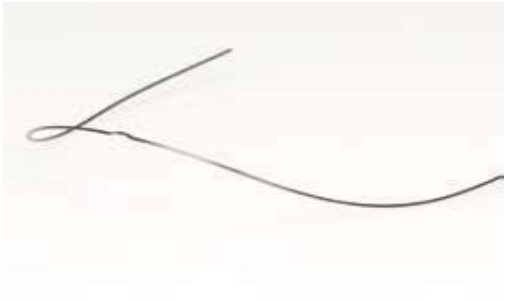

FIGURE 2.1 – Arc orthodontique en NiTi superélastique

2.2.2 Procèdure expérimentale de chargement par hydrogène

Le montage de chargement en hydrogène des arcs orthodontiques NiTi superélastique est présenté sur la figure 2.2. Le chargement par hydrogène est assuré par voie cathodique dans une solution NaCl avec une concentration 0.9%.

Un générateur de courant continu est utilisé pour le chargement en hydrogène. L'électrode en platine platiné, constituant l'anode, et l'échantillon en NiTi, constituant la cathode, sont plongés dans une solution NaCl à $0,9\%$. L'hydrogène généré à la surface de l'échantillon sous forme gazeuse est contrôlé par la densité de courant. Toutefois, les conditions de chargement cathodique diffèrent d'une étude à l'autre par l'intermédiaire de la densité de courant, du temps de chargement et de la solution d'immersion.

Yokoyama et ses coauteurs [95] ont tenté de caractériser finement l'entrée de l'hydrogène dans des échantillons en titane et ses alliages. Ils ont utilisé principalement une polarisation cathodique dans une solution fluorée ([78], [99], [97]) ou dans une solution saline NaCl 0.9% ([56], [89]).

La solution NaCl 0.9% est une solution physiologique qui peut être l'un des environnements fondamentaux où la probabilité que l'absorption d'hydrogène conduise à la fragilisation est très faible. En effet, cette une solution minimise les effets de corrosion et ne favorise pas l'apparition

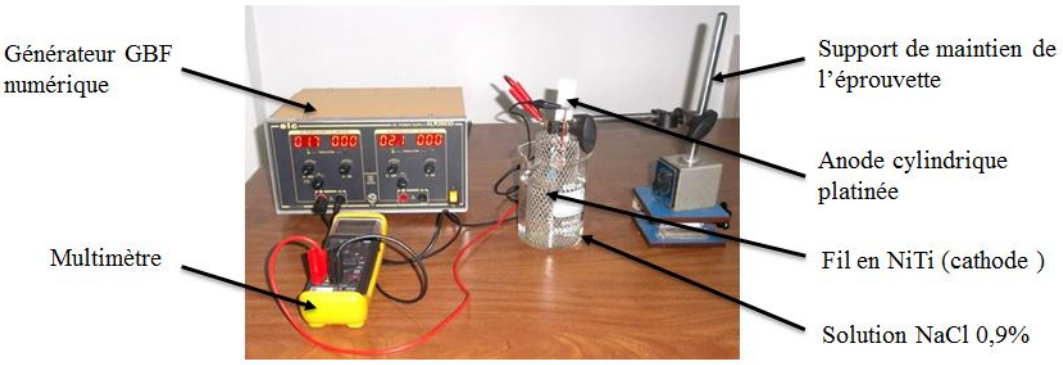

FIGURE 2.2 – Montage de chargement en hydrogène des arcs orthodontiques NiTi par voie cathodique.

de piqûres. De plus, les fluides corporels sont constitués d'une solution saline aérée NaCl 0.9% et de faibles quantités de composants organiques. De ce fait, la plupart des études réalisées pour étudier l'effet de l'hydrogène sur les AMF utilisent cet environnement comme solution d'immersion. Toutefois, d'autres solutions peuvent être utilisées telles que la solution d'acide chlorhydrique 0.1% et les solutions contenant le fluorure comme NaF. Les études ont montré une grande absorption d'hydrogène dans ces solutions, ce qui conduit généralement à la modification des propriétés de transformation martensitique allant jusqu'à la fragilisation et la rupture du matériau lors de l'utilisation.

2.3 Mesure des Températures de transformation par DSC

La calorimétrie différentielle à balayage ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) est une méthode précise pour déterminer les valeurs de température de transformation à une contrainte nulle. La DSC donne un tracé tel que celui de la figure 2.3 en mesurant la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par un petit échantillon de l'alliage lorsqu'il est refroidi ou chauffé par ses transformations de phase. La DSC est une des méthodes classiques de caractérisation expérimentale des matériaux. Elle permet de déterminer :

- la température vitreuse (T_g),
- les températures de fusion, de cristallisation, et de changement de phase,
- et les enthalpies de réaction.

Les essais de DSC ont été réalisés au laboratoire d'étude des microstructures et de mécanique des matériaux (LEM3) avec l'assistance de Laurent PELTIER. Les échantillons d'étude ont été prélevés dans la portion rectiligne des arcs orthodontiques NiTi. Ils ont été ensuite placés dans un creuset en aluminium et pesés (40 à 45 mg) puis mis dans la chambre du calorimètre.

Ils ont été soumis au cycle thermique suivant : un passage de la température ambiante à la température -80^oC suivi par un cycle de chauffage de -80^oC à $+80^oC$. Un cycle de refroidissement de la température $+80^oC$ à la température -80^oC est effectué avant un retour à la température ambiante. Les vitesses de chauffage ou de refroidissement ont été fixées à + ou - $10^oC/min$

Les transformations sont visualisées sous forme de pics sur les spectres. Dans le cas des AMF à base NiTi, les transformations sont exothermiques au refroidissement et endothermiques

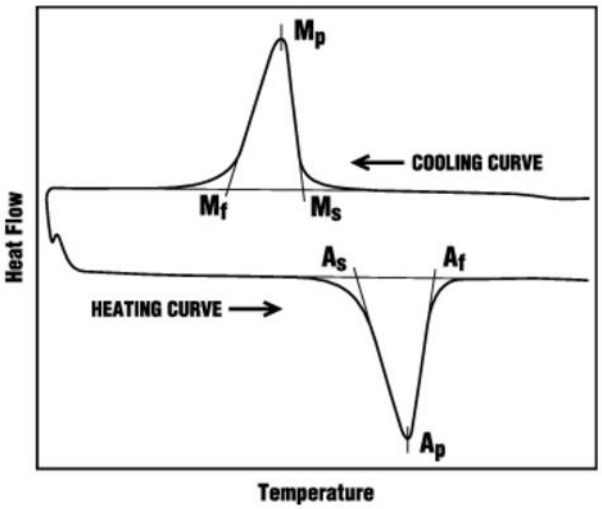

FIGURE 2.3 – Courbe DSC d'un alliage NiTi.

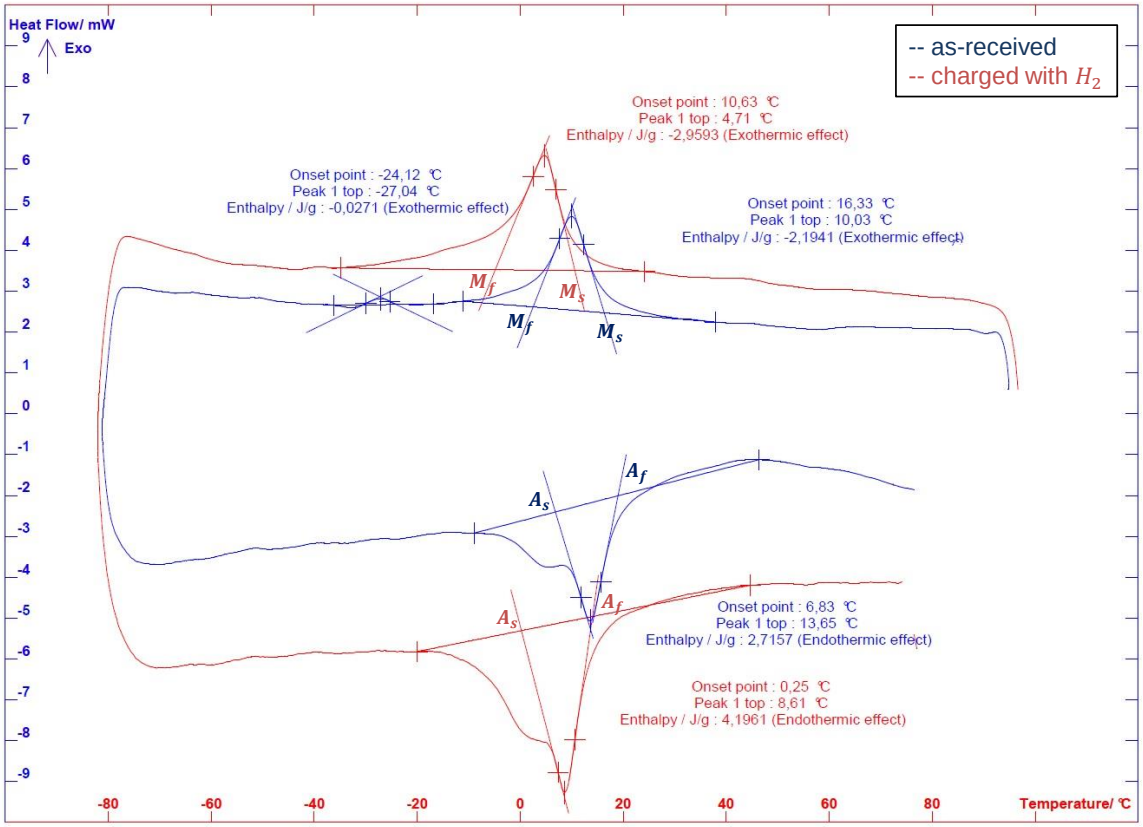

FIGURE 2.4 – Courbes de DSC obtenues pour des échantillons de NiTi non chargés en hydrogène et pour des échantillons de NiTi chargés pendant 6 heures.

TABLE 2.1 – Températures des transformations de phase obtenues par DSC.

Valeurs (^oC)	M_f	M_s	A_s	A_f
Non chargé en hydrogène	4	16	7	21
Chargé pendant 6 heures en hydrogène	-2	10	0	17

au chauffage. Les températures de début et fin de transformation ont été déterminées grâce à l'abscisse de l'intersection de tangentes aux pics et à la ligne de base DSC (voir figure 2.4).

Les températures de transformation d'un arc orthodontique superélastique sont obtenues à partir de la DSC et présentées dans le tableau 2.1. L'incertitude de mesure est estimée à 0.5 ^oC. Les résultats des analyses de DSC montre que la présence de l'hydrogène dans le NiTi influe sur les températures de transformation de phase. Les températures ont baissé approximativement de 6 ^oC après un chargement de 6 heures en hydrogène avec une densité de courant constante de 10 A/m^2. Ces résultats sont en accord avec l'étude de Runciman et al. [72] sur l'effet de l'hydrogène sur les températures de transformation des AMF.

2.4 Effet de l'hydrogène sur le comportement global : essais de traction

Pour caractériser l'effet de l'absorption d'hydrogène sur le comportement mécanique des échantillons chargés, nous avons réalisé des essais de traction à l'aide d'une machine de traction de type INSTRON 5966 de charge maximale 10 kN présentée sur la figure 2.5.

FIGURE 2.5 – Machine de traction de type INSTRON 5966 de charge maximale 10 KN équipée par des mors de serrage plats pour les fils orthodontiques lors de l'essai de traction.

2.4.1 Résultats des essais de traction

Le trajet de chargement des essais de traction réalisés est composé de 3 phases :

- une phase de maintien du fil à contrainte constante,
- une phase de chargement jusqu'à une contrainte de 600 MPa avec un taux de déformation constant de 1 mm/min,
- et une phase de déchargement pour retrouver la longueur initiale du fil.

Afin de mettre en évidence l'effet du chargement en hydrogène sur le comportement en traction des alliages en NiTi, un essai de traction sur un échantillon de référence a été réalisé à la température ambiante. Cet échantillon n'a subi aucun chargement en hydrogène. La courbe de traction de référence est représentée sur la figure 2.6. Cette courbe montre que la contrainte de début de la transformation austénite-martensite est d'environ 500 MPa avec un domaine superélastique de l'ordre de 7% de déformation. A partir de cette valeur de déformation, on commence à déformer élastiquement la phase martensitique.

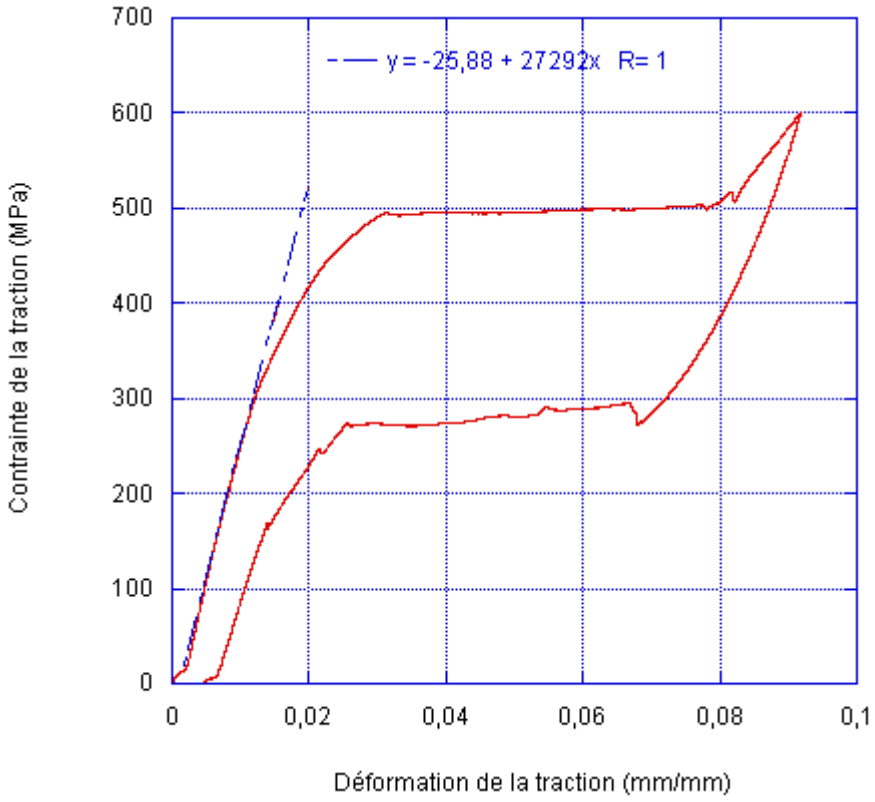

FIGURE 2.6 – Courbe d'un seul cycle de traction d'un fil Ni-Ti non chargé avec une vitesse de déformation $10^{-4}\ s^{-1}$.

De manière à étudier qualitativement l'effet du taux de chargement en hydrogène sur les propriétés de transformation martensitique de l'alliage NiTi, nous avons réalisé des essais de traction sur des portions de l'arc orthodontique. Les essais ont été réalisés à l'air et à la température ambiante

On compare alors les courbes de traction réalisées à celle obtenue avec l'éprouvette d'alliage NiTi non chargée sollicitée dans les mêmes conditions que l'éprouvette de référence.

Les courbes contrainte-déformation obtenues avec les essais de traction des éprouvettes chargées pendant 6, 24, 48 et 72 heures et à la densité de courant 10 A/m^2 sont données sur la figure 2.7. A l'aide de ces essais, on constate que le comportement en traction à l'air et à la tempéra-

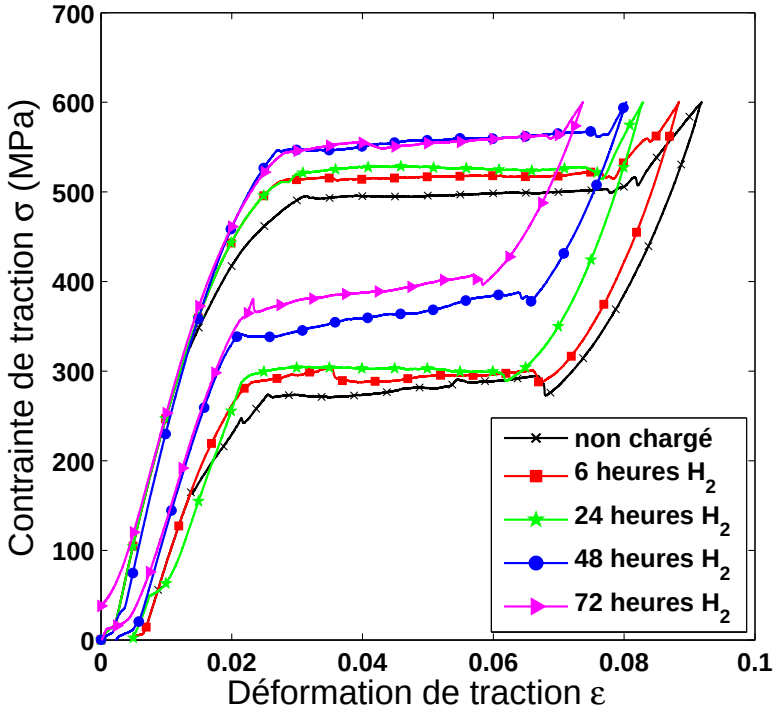

FIGURE 2.7 – Courbes contrainte déformation après un chargement en hydrogène à $10A/m^2$ pendant 6, 24, 48 et 72 heures.

ture ambiante des éprouvettes en NiTi est affecté après le chargement en hydrogène. On peut remarquer que plus le temps de chargement est important, plus le comportement superélastique de l'alliage est affecté. Les résultats expérimentaux montrent que les valeurs des contraintes de début de transformation austénite martensite sont plus élevées que celle de l'échantillon de référence. En effet, d'après ces courbes, on remarque qu'après chargement en hydrogène pendant 6, 24, 48 et 72 heures, la contrainte de début de la transformation martensitique évolue progressivement de 500 MPa vers 560 MPa et la contrainte de fin de la transformation austenitique évolue progressivement de 280 MPa vers 480 MPa (voir figure 2.8). Comme la contrainte de transformation augmente avec le temps de chargement, l'éprouvette atteint du coup la contrainte limite d'étude qui est 600 MPa pour des déformations de plus en plus faibles.

La figure 2.7 montre également que la déformation maximale de transformation décroit en fonction de la durée de chargement en hydrogène. La figure 2.9 présente l'évolution de la déformation maximale de transformation après chargement par hydrogène qui semble avoir une tendance linéaire.

A la fin de l'essai de traction, on note la présence d'une déformation résiduelle qui augmente avec le temps d'immersion. Cette déformation résiduelle est due à la présence d'une partie martensitique résiduelle après le déchargement. L'augmentation du temps d'immersion dans la

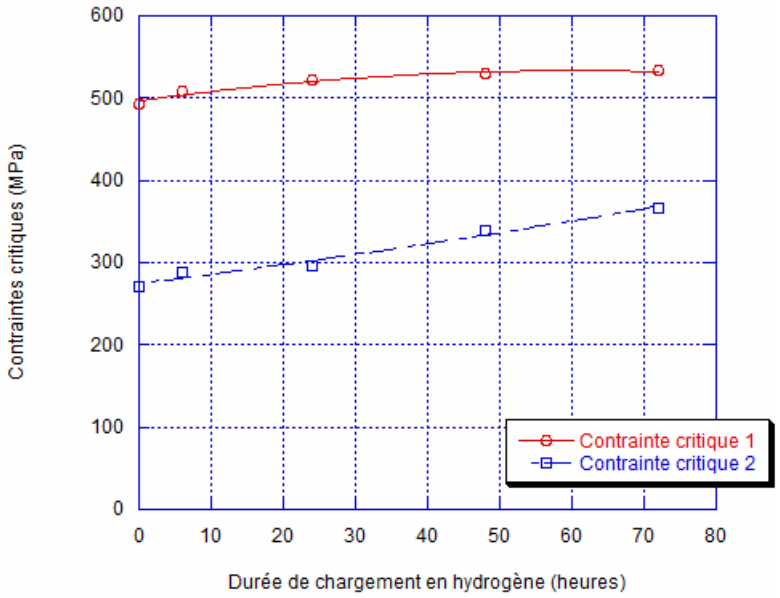

FIGURE 2.8 – Evolution des contraintes critiques de transformation après chargement en hydrogène.

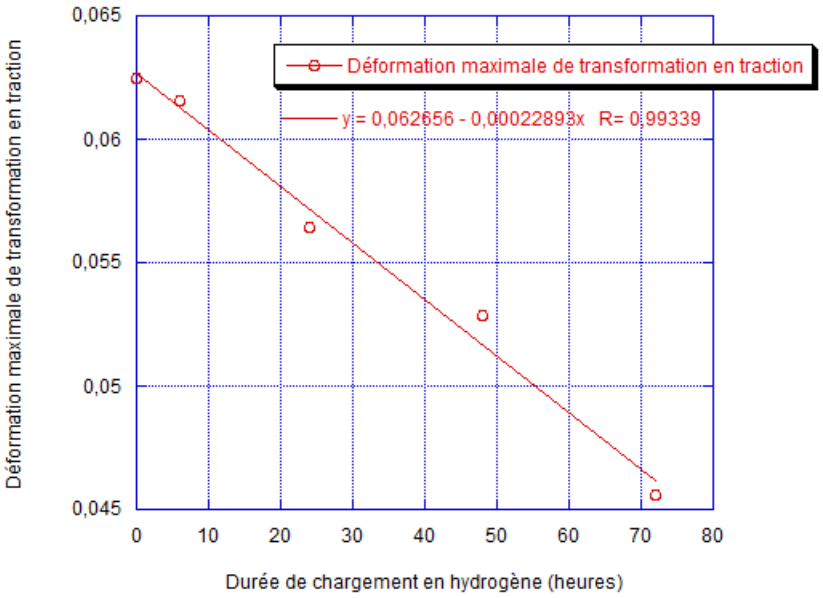

FIGURE 2.9 – Evolution de la déformation maximale de transformation après chargement en hydrogène.

solution et par la suite de la quantité d'hydrogène absorbée semble favoriser la présence de cette partie irréversible de martensite.

Comme cette déformation résiduelle demeure très faible, de l'ordre de 10^{-3}, elle sera négliger dans la suite de cette étude de modélisation.

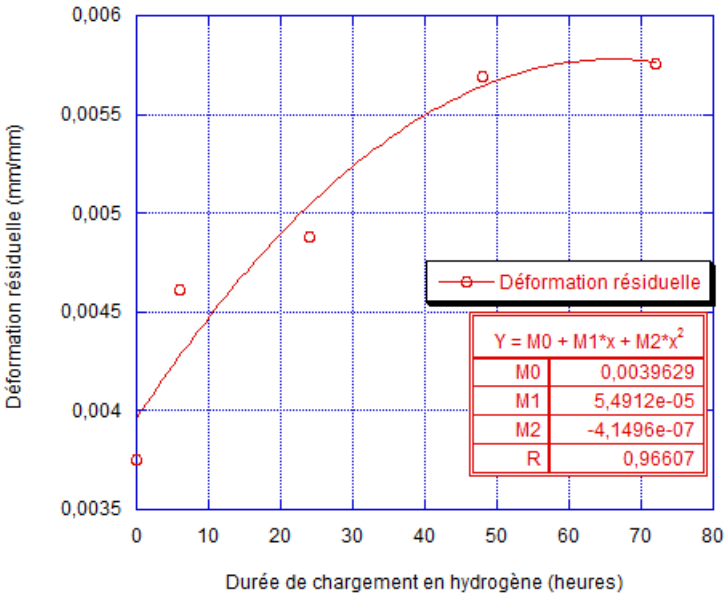

FIGURE 2.10 – Evolution de la déformation résiduelle de transformation après chargement en hydrogène.

2.4.2 Analyse expérimentale de l'effet de l'hydrogène sur le bilan énergétique

Dans notre cas, on définit trois densités volumiques d'énergie :

- La densité volumique d'énergie de déformation : elle représente l'aire comprise entre la courbe de chargement mécanique et l'axe des abscisses durant l'essai de traction.
- La densité volumique d'énergie emmagasinée : elle représente l'aire comprise entre la courbe de déchargement mécanique et l'axe des abscisses durant le déchargement mécanique.
- La densité volumique d'énergie dissipée : elle représente l'aire de l'hystérésis lors de l'essai de traction.

Par la méthode des trapèzes, on calcule les différentes densités définies précédemment pour les courbes contrainte-déformation obtenues expérimentalement après différents temps de chargement par hydrogène. La figure 2.11 présente l'évolution des densités d'énergie calculée en fonction du temps de chargement par hydrogène. On note que plus on augmente la durée de chargement en hydrogène, plus la densité d'énergie emmagasinée augmente et la densité d'énergie dissipée due à la transformation de phase diminue. De plus, si on étudie les rapports suivants :

- La densité d'énergie emmagasinée / la densité d'énergie de déformation totale, ce rapport présente l'efficacité énergétique de stockage,
- La densité d'énergie dissipée / la densité d'énergie de déformation totale,

la figure 2.12 montre la complémentarité de ces rapports d'une part et l'augmentation de l'efficacité énergétique au dépend de l'énergie dissipée avec l'augmentation de la quantité d'hydrogène absorbée.

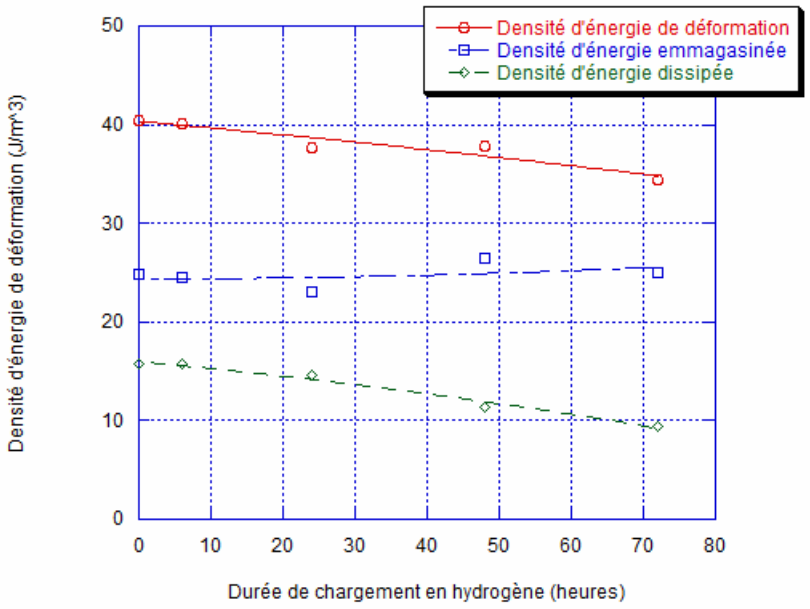

FIGURE 2.11 – Variation des différentes densités d'énergie en fonction de la durée de chargement en hydrogène.

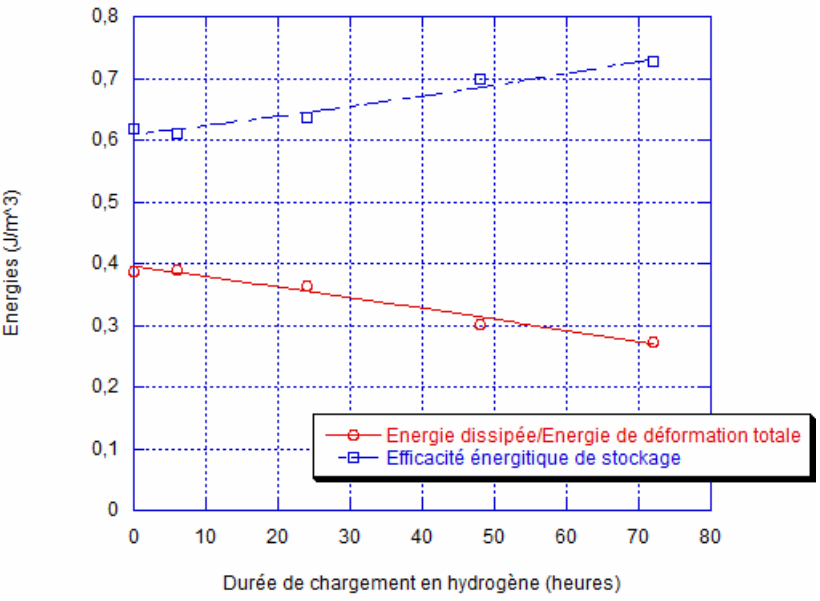

FIGURE 2.12 – Variation des rapports énergétiques en fonction de la durée de chargement en hydrogène.

2.5 Effet de l'hydrogène sur le comportement local : essais de nanoindentation

En complément des essais de traction réalisés, et donc d'une caractérisation globale du matériau, on souhaite avoir des informations sur les effets de l'hydrogène au niveau local par l'in-

termédiaire d'essais de nanoindentation.

Cette technique a peu été utilisé dans les travaux de caractérisation expérimentale pour détecter et analyser la dégradation mécanique induite par la diffusion de l'hydrogène,[2]. Les essais de nanoindentation nécessitent un protocole expérimental rigoureux et des conditions d'essais bien contrôlées et répétables. Dans cette partie, on décrit les différentes étapes de la préparation de surface ainsi que les conditions d'essais.

2.5.1 La technique de nanoindentation

L'essai d'indentation, en particulier de nanoindentation, consiste à appliquer une force sur la surface de l'échantillon d'étude à l'aide d'un indenteur en diamant qui peut avoir différentes formes géométriques, comme pour les essais de dureté. Au cours de l'essai de nanoindentation, l'effort appliqué par l'indenteur ainsi que la profondeur d'indentation sont mesurés au cours d'un cycle de charge-décharge. L'enregistrement dynamique permet de tracer la courbe charge-profondeur résultante. La géométrie d'indenteur la plus utilisée est de type Berkovich, une pointe pyramidale à base triangulaire. Ce type d'indenteur assure un rayon de courbure petit (50 à 100 nm). Le contrôle de cet essai peut être assuré en force ou en déplacement, le choix entre les deux modes étant déterminé par le comportement mécanique du matériau d'étude.

La courbe de nanoindentation pour un AMF représentera les contributions élastiques, de la transformation de phase et plastique. Elle admet une allure parabolique. Le comportement plastique de l'alliage AMF permet d'avoir une courbe de décharge différente de celle de charge et la force s'annule pour une profondeur de pénétration non nulle, marquant une empreinte permanente due à la présence d'une déformation plastique. La profondeur résiduelle est notée h_f.

2.5.2 Protocole expérimental

Préparation des échantillons pour la nanoindentation

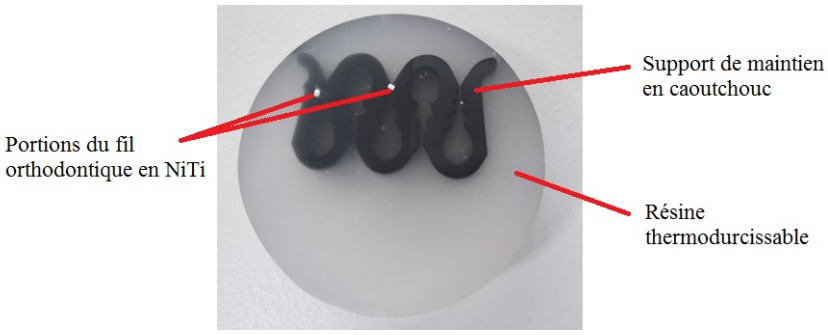

FIGURE 2.13 – Échantillon en NiTi superélastique enrobé en résine thermodurcissable Mécaprex.

L'état de surface d'un échantillon pour la nanoindentation est un paramètre important pour l'obtention de mesures précises et donc faibles et exploitables. Le polissage est une étape primordiale dans la phase de préparation des échantillons. Il doit être mené avec beaucoup de soin afin de minimiser la présence des contraintes internes dans les couches supérieures de l'échantillon d'étude. Sur la figure 2.13, les échantillons de NiTi après enrobage sont soigneusement polis mécaniquement à l'aide des papiers abrasifs de grain 400, 800, 1200, 2400 et 4000. Les échantillons sont ensuite polis sur des disques de feutre grâce à des pâtes diamantées de diamètre 6, 3 et 1

micromètre de façon à obtenir un échantillon avec une bonne planéité. Les machines de polissage mécaniques utilisées sont présentées sur la figure 2.14. Entre chaque étape, les échantillons sont rincés à l'eau, puis avec du méthanol pour enfin être séchés à l'air pulsé. L'électro-polissage n'est pas adapté ici puisque le principe d'électrolyse est semblable au chargement par hydrogène. L'éclectro-polissage a été remplacé par un polissage vibratoire. La machine de polissage par vibration est présentée sur la figure 2.15. Le polissage mécanique permet d'aplanir la surface et de supprimer une éventuelle couche d'oxyde. Le polissage électrolytique qui permet de supprimer de façon uniforme une couche superficielle de matière à la surface de l'échantillon a été remplacé par un polissage par vibration. Cette dernière étape permet de diminuer la rugosité tout en supprimant la couche écrouie due au polissage mécanique.

FIGURE 2.14 – Machine de polissage mécanique.

FIGURE 2.15 – Machine de polissage par vibration.

Présentation de la plateforme de nanoindentation

Les essais de nanoindentation ont été réalisés à l'aide d'une plateforme équipée d'un module de nanoindentation, d'un microscope et d'un microscope à force atomique (voir figure 2.16). Le module de nanoindentation présente une résolution théorique en effort de $0,04\ \mu N$ et une résolution en déplacement de $0,004\ nm$. La profondeur maximale atteinte par le module est de 200 micromètres. Le module de nanoindentation est équipé d'un anneau de référence autour de

l'indent permettant de prendre la référence en déplacement directement sur la face de l'échantillon. Ce système permet d'éviter une longue période d'attente de stabilisation de la dérive thermique. Afin de s'assurer d'un bon maintien de l'échantillon, l'éprouvette de NiTi a été placée dans le mors du système de fixation de la plateforme. Les essais de nanoindentation ont été réalisés directement après le polissage mécanique afin de limiter la formation d'une couche d'oxyde. Les indentations ont été réalisées à l'aide d'un contrôle en effort avec une charge appliquée F et un taux de charge constant.

a) b)

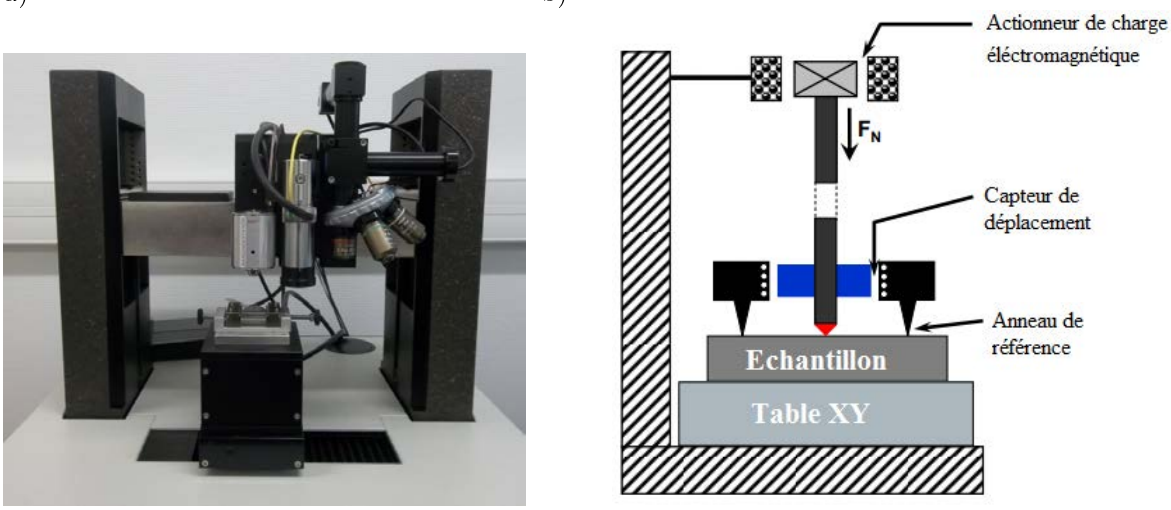

FIGURE 2.16 – a) Plateforme de Nano-indentation de CSM instruments, de droite à gauche : module de microscopie optique, d'indentation et de force atomique (AFM). b) Schéma du module de nanonidentation NHT2 de CSM instruments.

Principe de l'indentation instrumentée

Similaires aux essais de dureté, les essais de nanoindentation consistent à enfoncer un indent dans la surface de l'échantillon d'étude. La nanoindentation présente des gammes d'efforts et de profondeur de pénétration bien inférieures à un essai de microdureté (pouvant atteindre la dizaine de micronewtons pour l'effort et l'ordre du nanomètre pour la profondeur de pénétration). Durant un essai de nanoindentation, l'effort F et la profondeur de pénétration h sont mesurés dynamiquement lors d'un cycle de charge-décharge ce qui permet de tracer la courbe force-déplacement. La figure 2.17 présente une courbe typique force déplacement issue d'un essai de nanoindentation d'un alliage NiTi par un indent sphérique.

La détermination des propriétés mécaniques nécessite le calcul de l'aire de contact pour toute profondeur d'indentation h. Pour cela, la géométrie de la pointe d'indent doit être parfaitement définie comme une fonction de h (fonction d'aire).

Indents utilisés en nanoindentation

Les indents de nanoindentation sont généralement fabriqués en diamant du fait de la haute dureté et du haut module d'élasticité de ce matériau. L'utilisation d'un indent de type Berkovich est préconisée en nanoindentation, cependant l'utilisation de pointes sphériques ou coniques peut être pertinente en fonction des besoins.

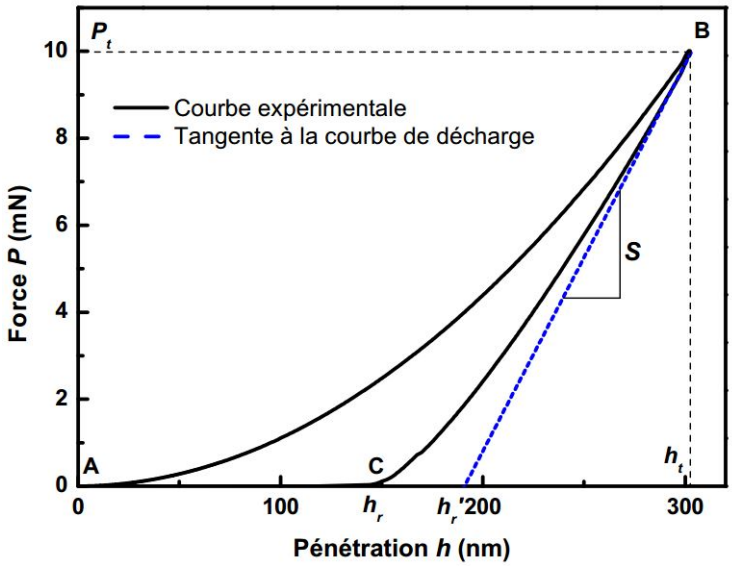

FIGURE 2.17 – Courbe force profondeur obtenue par un essai de nanoindentation. La partie (AB) correspond à la charge et la partie (BC) correspond à la courbe de décharge [31].

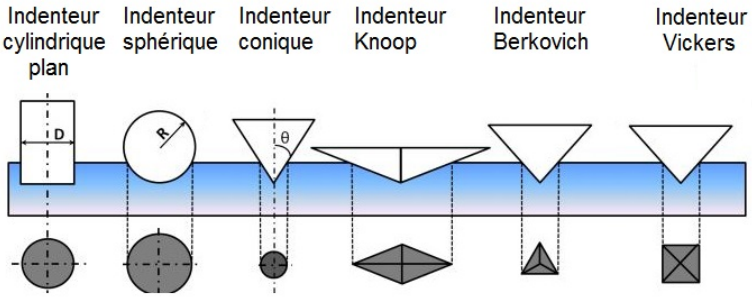

FIGURE 2.18 – Schéma représentant les différents types de pointes [31].

Un indent de type Berkovich est une pyramide à base triangulaire ayant la particularité d'avoir la même fonction d'aire, soit la même relation entre l'aire de contact projetée A_p et la profondeur de contact h_c, qu'un Vickers. L'utilisation d'une pointe Berkovich est destinée à des calculs de dureté en nanoindentation instrumentée. Les indenteurs sphériques sont généralement préférés dans les cas des matériaux mous. Si l'effort appliqué est faible, ils produisent majoritairement des déformations élastiques. Avec une charge d'indentation plus importante, les déformations produites sont plutôt de type élasto-plastique, menant à l'étude de la plasticité ou de l'écrouissage dans la transition élastique plastique.
Les indents coniques sont principalement utilisés en modélisation de la nanoindentation, du fait de leur axisymétrie. On notera également la différence des Berkovich, ces indents ne créent pas de complications dues à des concentrations de contraintes dans le périmètre de l'indent.

En ce qui concerne les alliages AMF superélastiques, il a été observé par exemple dans [44] que les NiTi superélastiques ont de grandes profondeurs récupérables , avec un taux de récupération en profondeur d'un NiTi superélastique d'environ 45% pour Berkovich ($\sim 200\ mN$) et dans [51] de 95% pour les indentateurs sphériques ($\sim 2,75\ N$) . Ainsi, on peut conclure qu'une

déformation plastique étendue peut être négligée et que la superélasticité sera détectée beaucoup plus facilement en utilisant un indenteur sphérique.

Les propriétés mécaniques locales du matériau testé peuvent être déduites de la courbe d'indentation. Parmi les différentes méthodologies d'analyse des courbes, la méthode d'Oliver et Pharr est la plus utilisée [36] ce qui nous conduit à l'utiliser ici.

Méthode d'analyse des courbes : Méthode d'Oliver et Pharr

Afin d'extraire les propriétés mécaniques du matériau indenté, principalement le coefficient de dureté et le module d'indentation, il existe trois méthodes offrant des modèles de calcul des propriétés mécaniques :

- Méthode de Doerner et Nix
- Méthode d'Oliver et Pharr
- Méthode de Field et Swain

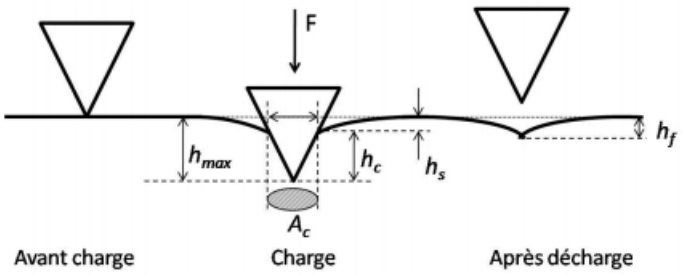

FIGURE 2.19 – Représentation schématique de l'évolution de la surface d'un échantillon lors de l'indentation.

Parmi ces méthodes, la méthode d'Oliver et Pharr est la plus utilisée. Cette méthode propose une relation entre la force appliquée et la profondeur d'enfoncement lors de l'indentation :

$$F = B(h - h_f)^m \tag{2.1}$$

où h désigne le déplacement élastique de l'indenteur. La valeur des constantes B, m et h_f sont définies par ajustement. m est un paramètre qui varie entre $1,2$ et $1,6$.

Les travaux de Kan et son équipe [36] confirme la validation de la méthode d'Oliver et Pharr pour les alliages à mémoire de forme. La figure 2.20 confirme que la loi de puissance peut être utilisée pour bien ajuster la courbe de déchargement lors d'une indentation sphérique d'un AMF superélastique ou d'un d'un AMF avec effet mémoire. Lors d'un essai de nanonidentation d'un AMF avec effet mémoire de forme, seule la déformation élastique de l'austénite et de la martensite se produit lors du déchargement. Lors d'un essai de nanoindentation d'un AMF superélastique, le déchargement se déroule en trois étapes : le retour élastique du mélange (austénite + martensite), la transformation de phase inverse et retour élastique de l'austénite. Les paramètres P_t et h_t présentés sur la figure 2.20 sont respectivement la charge maximale d'indentation et la profondeur maximale d'indentation. Il est intéressant de noter que h_f ajusté est proche de la profondeur d'indentation résiduelle, sa signification physique initiale, pour un AMF avec effet mémoire de forme. Dans ce cas, ce dernier est semblable aux matériaux élasto-plastiques. Cependant, le

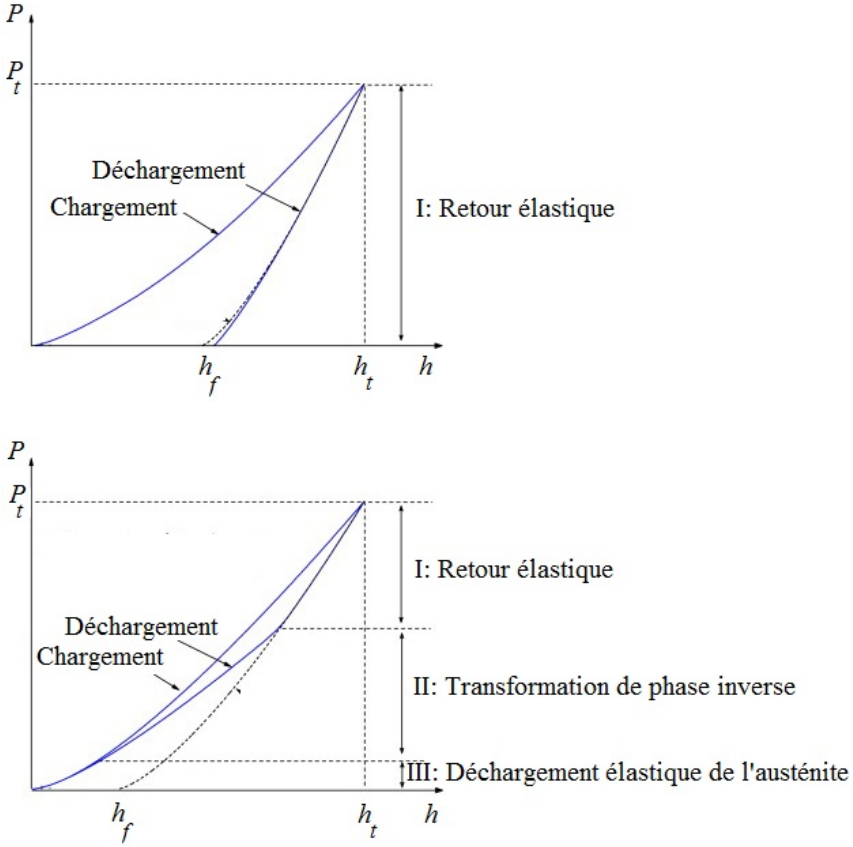

FIGURE 2.20 – Courbes charge-profondeur typique d'indentation sphérique pour a) un AMF à effet mémoire de forme dont le déchargement consiste en un retour élastique du biphasé (austénite et martensite) ; b) un AMF superélastique dont le déchargement se fait en trois étapes : le déchargement élastique d'un mélange de phases austénite et martensite, la transformation inverse et de déchargement élastique de l'austénite [36].

paramètre h_f ajusté dans le cas d'un AMF superélastique perd ce sens physique et devient un simple paramètre d'ajustement.

La relation (2.1) permet de déterminer la raideur de contact par calcul de la dérivée de la force à la profondeur maximale h_{max}

$$S = \frac{dF}{dh} = mB(h_{max} - h_f)^{m-1} \tag{2.2}$$

Pour déterminer l'aire de contact, il est nécessaire de connaitre la géométrie de la pointe d'indentation et la profondeur de contact h_c. Pour une pointe de type Berkovich, A_c s'écrit :

$$A_c = 3\sqrt{3}h_c^2 tan^2\theta \tag{2.3}$$

où θ représente le demi-angle au sommet de la pointe d'indentation. En général θ est égale à $65,27^0$, ce qui permet d'écrire :

$$A_c = 24,5h_c^2 \tag{2.4}$$

h_c est déterminé à partir de la courbe d'indentation par la relation suivante :

$$h_c = h_{max} - h_s \tag{2.5}$$

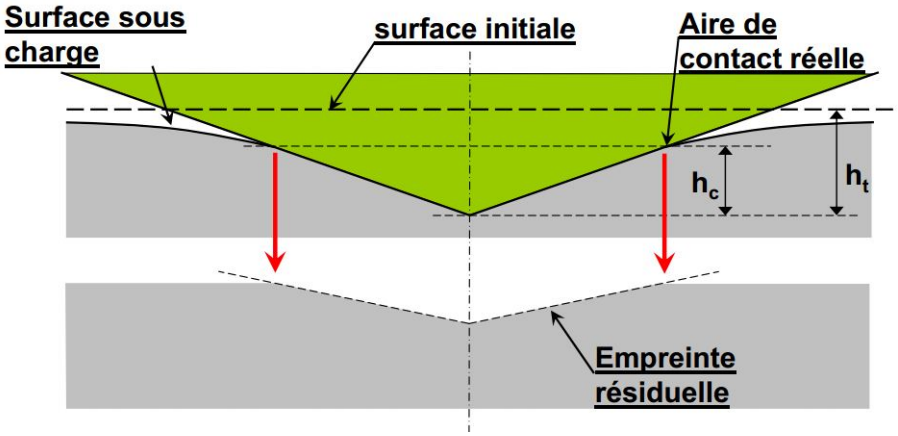

FIGURE 2.21 – Paramètres nécessaires pour le calcul de l'air de contact. CSM instrument

La profondeur maximale h_{max} est déterminée à partir de la courbe d'indentation et h_s s'écrit en fonction de la raideur de contact, de la force maximale et de la géométrie de l'indenteur :

$$h_s = \alpha \frac{F_{max}}{S} \tag{2.6}$$

avec $\alpha = 0.72$ dans le cas d'une pointe d'indentation en forme de cone.

Pour une pointe d'indentation réelle, il faut tenir compte de l'imperfection de la géométrie de la pointe et on a :

$$A_c = 24,5h_c^2 + C_1 h_c + C_2 h_c^{\frac{1}{2}} + ... + C_8 h_c^{\frac{1}{8}} \tag{2.7}$$

Les coefficients $C_1...C_8$ prennent en compte l'usure de la pointe d'indentation. Ces coefficients sont déterminés par calibration à partir d'une série d'essais d'indentation faites sur de la silice fondue.

Détermination de la dureté et du module d'Young

La nanoindentation est une technique de caractérisation expérimentale qui permet de déterminer quelques propriétés mécaniques des matériaux comme la dureté, le module d'élasticité, la transformation de phase, le fluage, etc. Dans ce qui suit, on va s'intéresser au calcul du module d'Young et de la dureté de l'alliage d'étude.

A l'aide des essais de nanoindentation, la dureté H est le rapport entre la force maximale appliquée F_{max} et l'aire de contact projetée à force maximale A_c.

$$H = \frac{F_{max}}{A_c} \tag{2.8}$$

Le module d'élasticité est calculé à l'aide de la relation suivante :

$$E_{mat} = (1 - \nu_{mat}^2) \left[\frac{1}{E_{eff}} - \frac{1 - \nu_{ind}^2}{E_{ind}} \right]^{-1} \tag{2.9}$$

E_{ind} et E_{mat} désignent respectivement les modules d'Young de l'indenteur et du matériau d'étude. ν_{ind} et ν_{mat} représentent les coefficients de Poisson de la pointe d'indentation et du matériau d'étude. Le module effectif E_{eff} est déterminé par la relation suivante :

$$E_{eff} = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \tag{2.10}$$

Où β est un facteur correctif qui prend compte de la forme géométrique de la pointe d'indentation. Il est égal à 1 pour une symétrie de révolution et égal à $1,034$ pour une symétrie triangulaire de l'indenteur.

Pour conclure, la dureté H et le module d'élasticité E_{mat} peuvent être déterminés à l'aide des essais de nanoindentation en calculant la raideur de contact S et l'aire de contact projetée A_c par la méthode d'Oliver et Pharr.

2.5.3 Résultat des essais de nanoindentation : effets des paramètres expérimentaux

Les essais de nanoindentation ont été réalisés à l'aide de la plateforme de nanoindentation décrite précédemment. Les échantillons de NiTi enrobés en résines, obtenus après chargement en hydrogène et préparation de surface, sont placés directement entre les mors du système de fixation de la machine de nanoindentation. Les essais ont été contrôlés en effort avec une charge maximale de 300 mN ou de 500 mN, une vitesse de chargement de 2000 mN/min et une vitesse de déchargement de 2000 mN/min. Le choix des paramètres d'indentation comme la vitesse de chargement, l'effort maximal appliqué et le type d'indent a été étudié. Il ont été déterminés après analyse des résultats des essais de nanoindentation, réalisés à l'aide des indents de type Berkovich, conique et sphérique et de différents rayons 5 μm et 100 μm. Dans ce qui suit, l'indent utilisé est un indent sphérique de rayon 100 μm. Le choix de cet indent et de la charge maximale est justifié par l'objectif de réaliser un essai de nanoindentation superélastique sur un groupe de grain de NiTi avec un minimum de déformation plastique résiduelle.

2.5.4 Résultat des essais de nanoindentation : effets de l'hydrogène

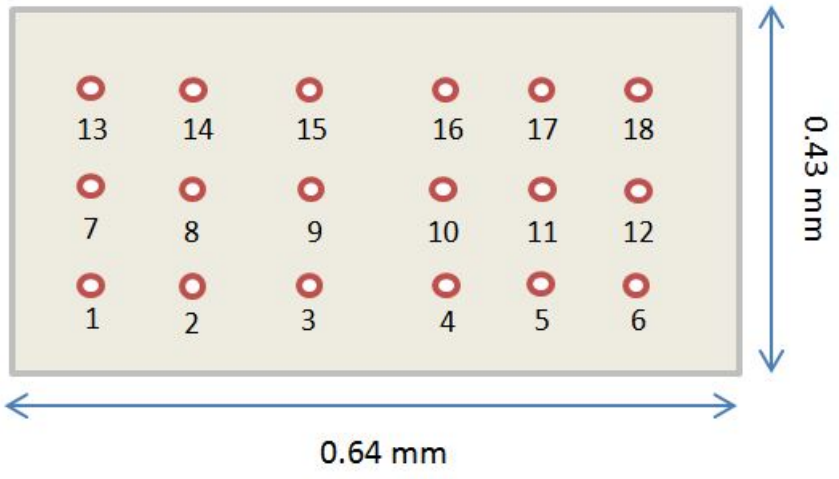

FIGURE 2.22 – Points d'indentation réalisés sur la section rectangulaire d'un fil orthodontique en NiTi superélastique.

La figure 2.22 présente les différents points d'indentation réalisés sur la section rectangulaire de l'échantillon NiTi chargé ou non en hydrogène. Cet essai d'indentation vise à détecter la variation des propriétés mécaniques comme la dureté et le module d'Young sur la section rectangulaire de l'arc NiTi superélastique. Cette variation peut être justifiée par la distribution spatiale de l'hydrogène et son état dans l'échantillon (piégé ou non).

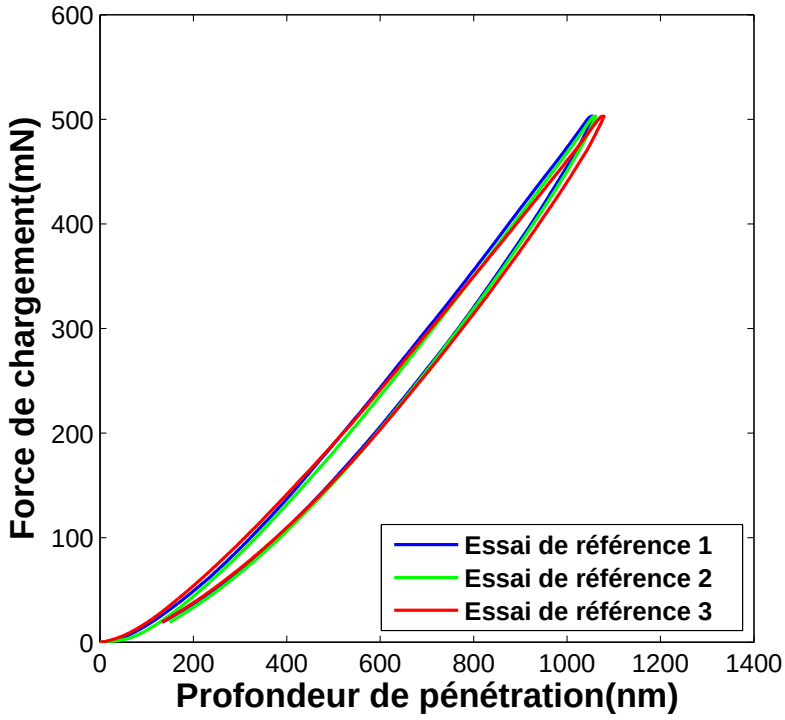

FIGURE 2.23 – Courbes charge profondeur issues des essais de nanoindentation de l'échantillon NiTi.

La figure 2.23 présente les courbes de nanoindentation ou effort pénétration en trois points différents de la section rectangulaire de l'arc NiTi superélastique à l'état initial sans chargement par hydrogène. Les trois courbes effort pénétration obtenues sont quasi identiques. La présence d'une légère hystérésis marque la présence des transformations de phase au cours du chargement et du déchargement. La figure 2.23 montre aussi que le déchargement au cours de toutes les indentations sur le NiTi superélastique se fait en trois étapes : le déchargement élastique du NiTi biphasé (austénite + martensite) suivi par la transformation inverse et le déchargement élastique de l'austénite. Il faut noter l'existence d'une légère différence au niveau de la pénétration maximale atteinte au cours des trois indentations qui peut être justifiée par les différentes orientations des grains indentés.

Notre objectif est de déterminer la distribution de l'hydrogène sur la section rectangulaire de l'arc NiTi superélastique à partir des essais de nanoindentation. Dans un premier temps, on vise à détecter l'effet de la quantité d'hydrogène présente dans l'échantillon, se trouvant sous l'indent, sur la courbe effort pénétration issue de l'essai de nanoindentation.

Pour cela, des essais de nanoindentation ont été réalisés sur des échantillons de NiTi superélastique chargés en hydrogène avec différentes densités de courant et différents temps de chargement. Plus on augmente le temps de chargement par hydrogène, plus la quantité absorbée d'hydrogène est importante. L'augmentation de la densité de courant influe sur l'état de l'hydrogène absorbé par l'échantillon, plus d'hydrides et d'hydrogène piégé.

La figure 2.24 présente les résultats des essais de nanoindentation réalisées sur les six premiers points d'indentation après chargement par hydrogène. La courbe effort pénétration, la figure 2.24 a), présente la courbe de référence pour un échantillon non chargé en hydrogène. Les courbes

effort pénétration 2.24 b) et 2.24 c) sont issues des essais réalisés sur des échantillons chargés pendant 3 heures pour des densités de courants $10A/m^2$ et $20A/m^2$. On remarque principalement une augmentation de l'hystérésis qui peut être justifiée par l'augmentation de la quantité de martensite formée lors du chargement. Cela peut être expliqué par le déclenchement de la transformation martensitique à des efforts plus faibles. Le retour élastique est assuré à la fin de déchargement. Les courbes effort pénétration 2.24 d) et 2.24 e) sont issues des essais réalisés sur des échantillons chargés pendant 6 heures pour des densités de courants $10A/m^2$ et $20A/m^2$. Ces deux dernières courbes montrent une augmentation de l'hystérésis avec présence d'une déformation résiduelle à la fin de déchargement. Cette déformation résiduelle est due la présence d'une quantité de martensite qui n'a pas retrouvé l'état initial. Afin de mieux analyser l'effet de la quantité d'hydrogène sur l'hystérésis observé au cours de l'essai d'indentation, on détermine le plateau de profondeur δh_{150mN} à la moitié de la force maximale appliquée au cours de l'essai de nanoindentation. La figure 2.24 f) présente l'évolution du plateau de profondeur en fonction du temps de chargement en hydrogène pour les deux densités de courant appliquées $10A/m^2$ et $20A/m^2$.

En utilisant la méthode d'Oliver et Pharr définie dans la section précédente, on détermine la valeur de dureté pour les dix-huit points d'indentation. La figure 2.25 présente le profil de dureté pour des sections des arcs NiTi superélastique après chargement par hydrogène. Les résultats de cette figure montrent que la dureté est toujours plus importante sur les bords de la section et elle diminue progressivement en allant vers le centre de la section.

2.6 Conclusion

Cette partie nous a permis de présenter la procédure expérimentale et le matériel utilisé pour identifier le phénomène de fragilisation par hydrogène tout en justifiant les choix des paramètres utilisés. Chaque essai expérimental est composé d'une partie électrochimique qui assure le chargement par hydrogène et une partie de caractérisation mécanique grâce à l'essai de traction.

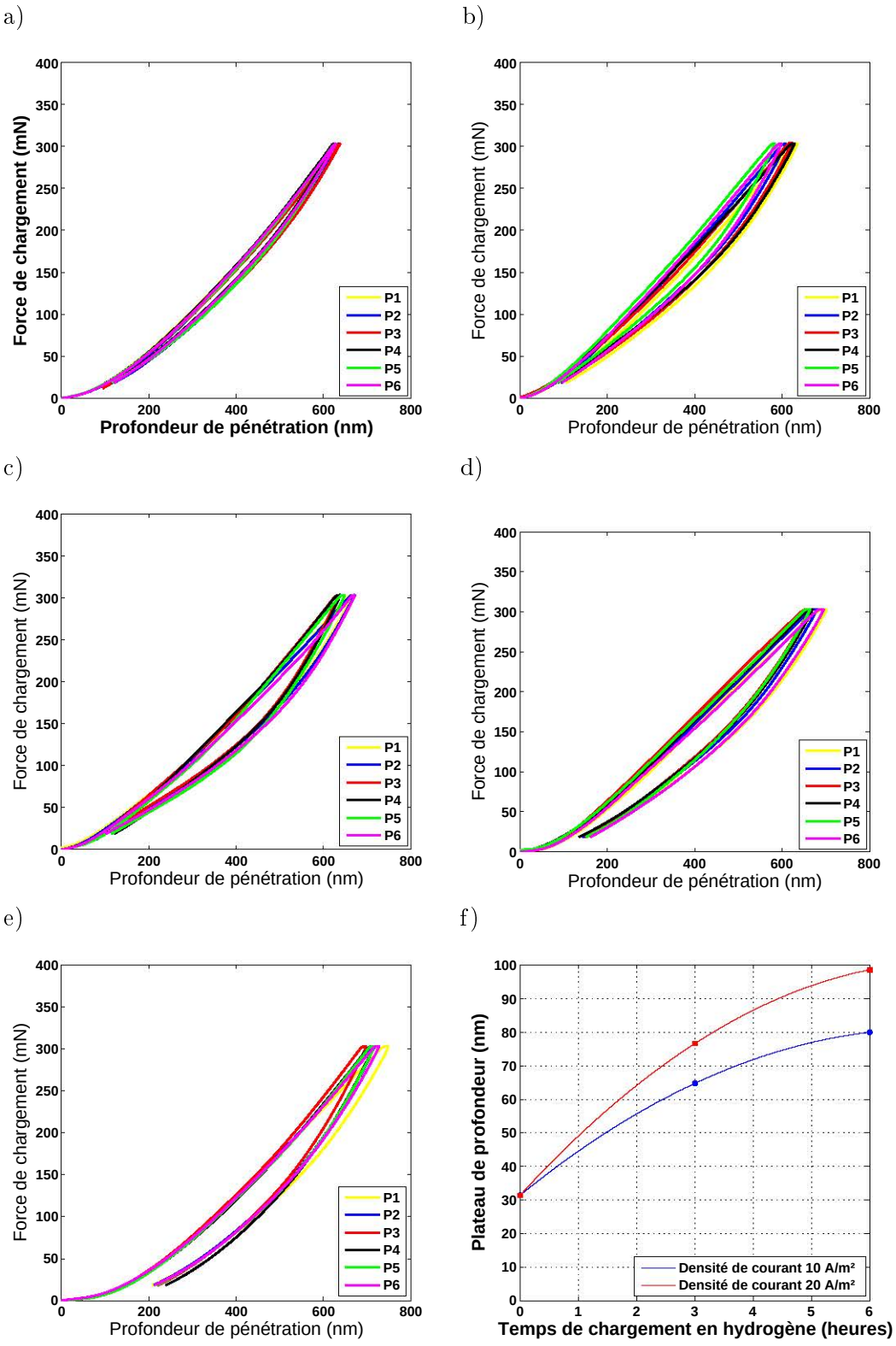

FIGURE 2.24 – Courbes charge-profondeur pour un NiTi superélastique a) non chargé en hydrogène b) chargé en hydrogène pendant 3 heures avec une densité de courant de $10A/m^2$ c) chargé en hydrogène pendant 3 heures avec une densité de courant $20A/m^2$ d) chargé en hydrogène pendant 6 heures avec une densité de $10A/m^2$ e) chargé en hydrogène pendant 6 heures avec une densité de courant $20A/m^2$. f) Évolution du plateau de profondeur en fonction des conditions de chargement en hydrogène.

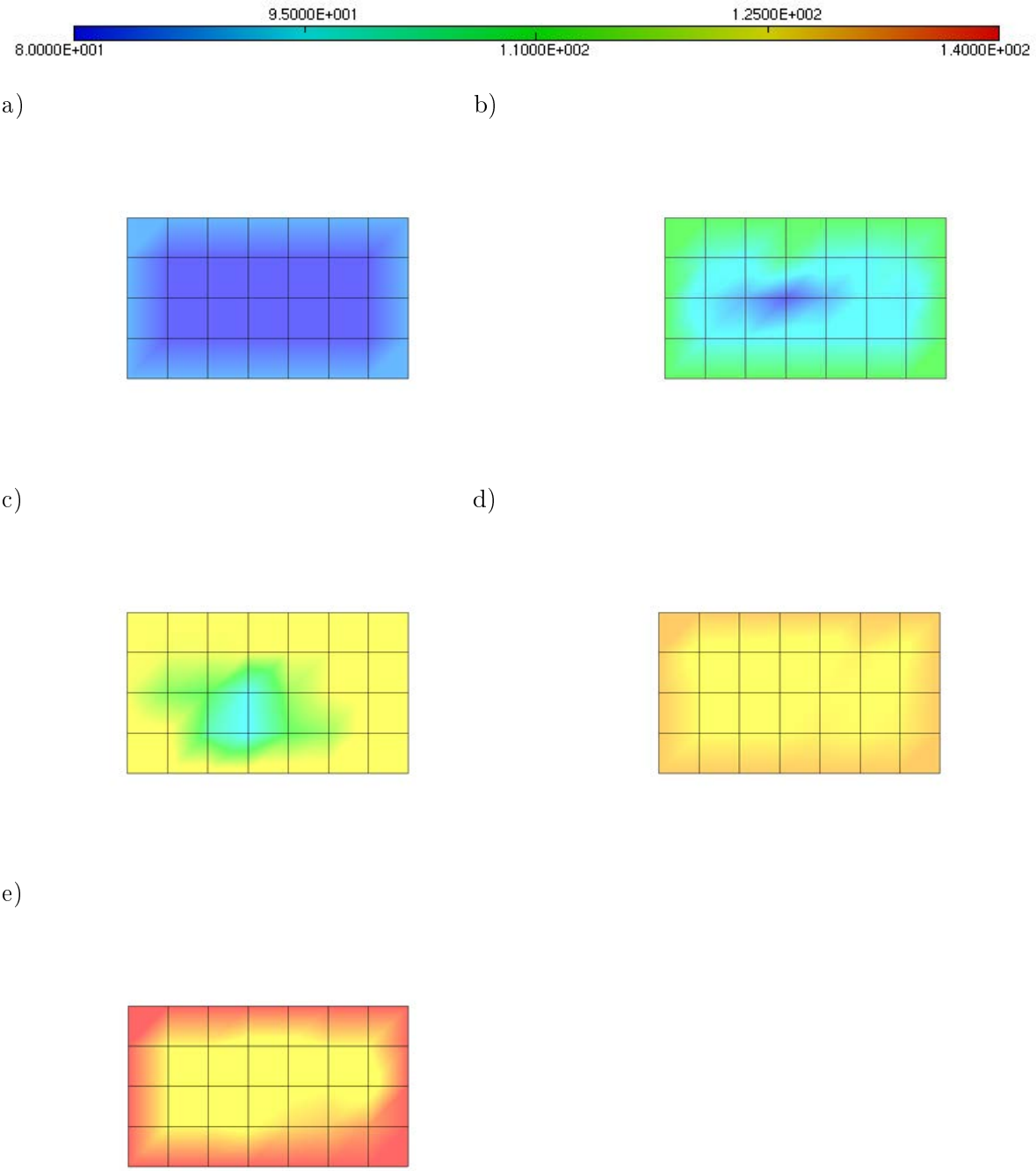

FIGURE 2.25 – Profil de la dureté pour une section d'un fil NiTi superélastique a) non chargé en hydrogène b) chargé en hydrogène pendant 3 heures avec une densité de courant de $10A/m^2$ c) chargé en hydrogène pendant 3 heures avec une densité de courant $20A/m^2$ d) chargé en hydrogène pendant 6 heures avec une densité de $10A/m^2$ e) chargé en hydrogène pendant 6 heures avec une densité de courant $20A/m^2$.

3

Prise en compte de l'effet de l'hydrogène dans un modèle dédié aux alliages NiTi

Sommaire

3.1 Introduction **52**
3.2 Méthodologie **52**
3.3 Concentration moyenne normalisée d'hydrogène **53**
3.4 Intégration de l'effet d'hydrogène dans la modélisation du comportement thermomécanique des AMF **56**
3.5 Résultats numériques et discussion **62**
3.5.1 Validation du modèle de comportement sur un cas de traction simple . . 62
3.5.2 Confrontation résultats expérimentaux et numériques 63
3.6 Conclusion **64**

3.1 Introduction

Dans deux premières chapitres, nous avons vu que l'absorption de l'hydrogène peut entraîner une dégradation des propriétés mécaniques des fils superélastiques en NiTi. Dans ce chapitre, nous nous proposons d'introduire dans un modèle de comportement dédié aux AMF NiTi développé, dans le cadre des thèses ([10],[24]), l'effet de la diffusion de l'hydrogène par l'intermédiaire des propriétés de transformation martensitique du NiTi superélastique. Cette approche est basée sur les courbes expérimentales obtenues dans le second chapitre et sur la résolution de la deuxième loi de Fick. Les résultats numériques seront comparés à ceux obtenus expérimentalement pour valider la méthode proposée.

3.2 Méthodologie

La caractérisation de l'effet de l'hydrogène sur les paramètres de transformation est essentielle pour développer un modèle adapté à sa prise en compte sur le comportement global de l'alliage NiTi. L'étude expérimentale du chapitre précédent et de nombreuses études (voir par exemple [29], [37]) ont mis en évidence l'effet de l'hydrogène sur le comportement superélastique de l'alliage NiTi, en particulier l'augmentation des contraintes critiques de transformation avec l'augmentation du temps de chargement en hydrogène [72]. A partir des courbes de contrainte-déformation expérimentales, notre méthode vise à examiner l'effet d'une valeur moyenne de la concentration d'hydrogène sur l'évolution de quelques paramètres matériaux dans un modèle de comportement thermomécanique.

De manière à exprimer les températures de transformation et la déformation maximale de transformation en fonction de la concentration moyenne normalisée en hydrogène, la figure 3.1 propose une méthode composée de cinq étapes distinctes, exploitant les résultats expérimentaux précédemment obtenus :

- Lors de la première étape, pour un temps de chargement en hydrogène donné, on extrait les valeurs des contraintes critiques de la transformation directe et inverse ainsi que la déformation maximale de transformation à partir des courbes contrainte-déformation expérimentales.
- La concentration moyenne normalisée d'hydrogène est exprimée en fonction du temps de chargement en hydrogène.
- La troisième étape consiste à exprimer les contraintes critiques de transformation martensitique et la déformation maximale de transformation à l'aide de la concentration moyenne normalisée de l'hydrogène.
- Les températures de transformation sont déduites en fonction de la concentration moyenne normalisée de l'hydrogène à partir des contraintes critiques de transformation.
- Des lois empiriques exprimant l'évolution de ses paramètres en fonction de la concentration d'hydrogène sont établies et implantées dans le modèle de comportement développé dans les travaux de Chemisky et Duval ([10],[11],[24]).

Cela permet d'écrire des lois empiriques exprimant l'évolution de ces paramètres en fonction de la concentration d'hydrogène. Elles sont ensuite implémentées dans le modèle de comportement développé par Chemisky et Duval. La première étape a déjà été réalisée dans le chapitre précédent, on s'intéresse donc directement à l'étape 2.

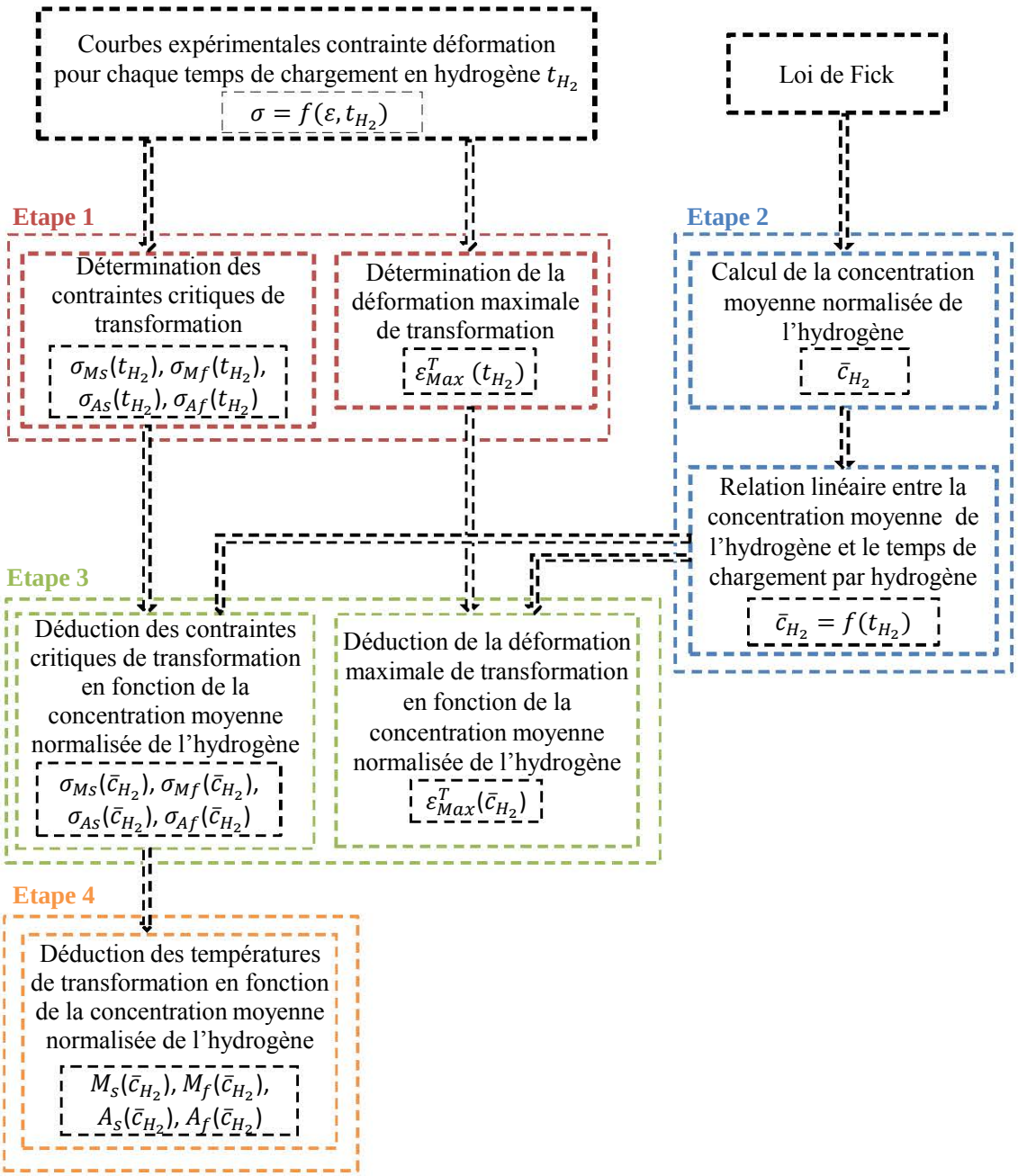

FIGURE 3.1 – Méthodologie de détermination d'une dépendance des paramètres matériaux en fonction de la concentration normalisée de l'hydrogène.

3.3 Concentration moyenne normalisée d'hydrogène

La concentration moyenne normalisée d'hydrogène représente la concentration moyenne d'hydrogène présente dans une section de rayon r divisée par la concentration de l'hydrogène à la surface de l'éprouvette. La concentration moyenne normalisée de l'hydrogène pour une durée de chargement en hydrogène donnée par l'aire sous la courbe divisée par la surface de la section de

fil en NiTi.

En première approximation, la distribution d'hydrogène à travers la profondeur n'a pas été considérée, seule une concentration moyenne d'hydrogène normalisée est adoptée. Selon Schmidt et al. [74], le coefficient de diffusion dans l'alliage NiTi a été mesuré à des températures élevées avec l'extension de ces résultats à une température ambiante de $293K$, la diffusivité d'hydrogène peut être donnée par la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \; exp\left(\frac{-E}{k_B T}\right) \tag{3.1}$$

où E est l'énergie d'activation égale à $0.48\ eV$, D_0 est le facteur pré-exponentiel égale à $4.7 \times 10^{-7}\ m^2 s^{-1}$, k_B est la constante de Boltzmann égale à $1.38 \times 10^{-23} JK^{-1}$ et T est la température absolue exprimée en degrés Kelvin. Le coefficient de diffusion D de l'hydrogène dans l'alliage NiTi, avec une structure B2, est égale à $D = 3.6 \times 10^{-15} m^2 s^{-1}$ à $293\ K$. A l'échelle atomique, la diffusion consiste simplement en une migration graduelle d'atomes passant d'un point du réseau à un autre. En pratique, la diffusion est généralement non stationnaire. En effet, le flux de diffusion et le gradient de concentration d'hydrogène varient en fonction du temps en un point matériel d'un solide et dans ce cas, on utilise la deuxième loi de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} \tag{3.2}$$

où C désigne la concentration en hydrogène à un moment donné t et à un point matériel sur le rayon r de l'échantillon supposé cylindrique.

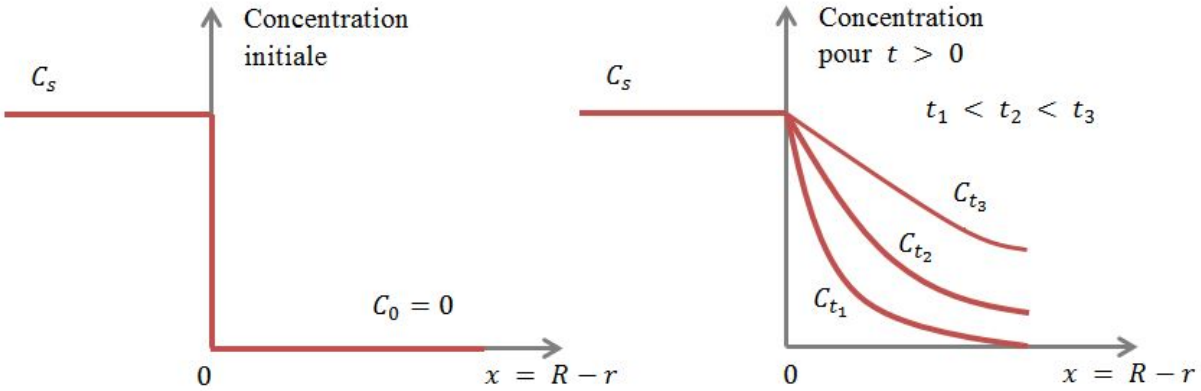

FIGURE 3.2 – Conditions aux limites pour la résolution de la deuxième loi de Fick.

Il devient alors possible de résoudre analytiquement cette équation à condition de prendre les hypothèses suivantes illustrées sur la figure 3.2 :

- Avant la diffusion, tous les atomes d'hydrogène sont supposés uniformément répartis selon une concentration C_0
- La valeur de r est supposée nulle à la surface et augmente avec la distance parcourue dans l'alliage.
- Le temps zéro représente l'instant précédent immédiatement le début de diffusion : les conditions aux frontières sont simplement :

- Si $t = 0$, $C = C_0$ pour $0 \leq x \leq \infty$
- À t_0, $C = C_s$ (concentration superficielle constante) pour $x = 0$
$C = C_0$ pour $x = \infty$

La solution, comme détaillée dans [18], est alors :

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \frac{2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{J_0(r\alpha_n)}{\alpha_n J_1(R\alpha_n)} exp(-D\alpha_n^2 t) \tag{3.3}$$

où les α_n sont les racines de $J_0(R\alpha_n) = 0$, $J_0(x)$ et $J_1(x)$ sont respectivement les fonctions de Bessel d'ordre zéro et de premier ordre. La solution correspondante est la suivante :

$$\frac{C - C_0}{C_s - C_0} = 1 - erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}) \tag{3.4}$$

où $x = R - r$ est la distance depuis la surface, erf désigne la fonction d'erreur de Gauss. La concentration normalisée moyenne en hydrogène pour une section et une durée d'immersion données est donnée par l'aire sous le profil de profondeur de la concentration normalisée d'hydrogène divisée par la surface de la section, aboutissant à :

$$\bar{c}_{H_2} = \frac{1}{\pi R^2} \int_0^{2\pi} \int_0^R r \frac{C(r)}{C_s} dr d\theta \tag{3.5}$$

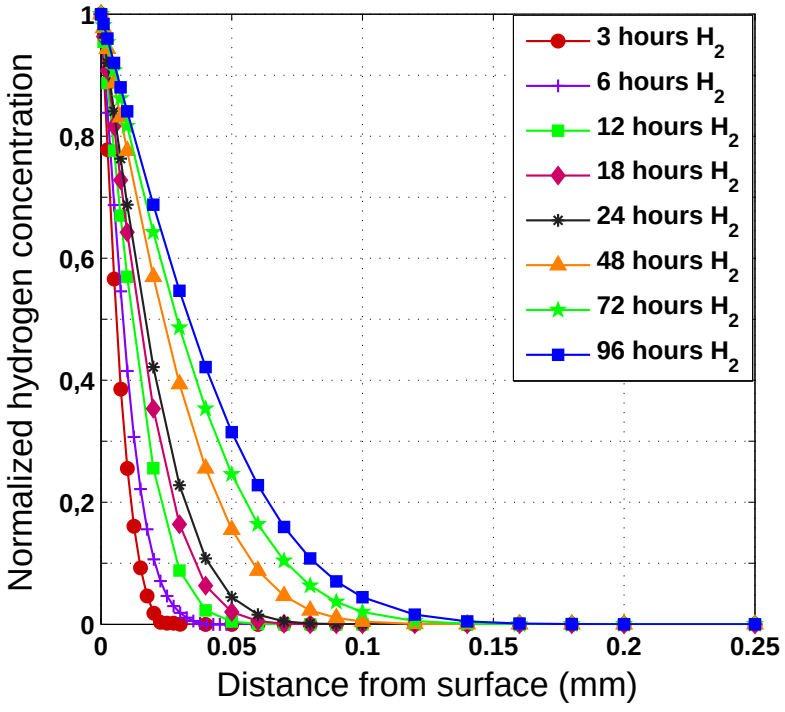

FIGURE 3.3 – Évolution de la concentration normalisée d'hydrogène en fonction de la distance à partir de la surface pour différents temps d'immersion d'hydrogène 3, 6, 12, 18, 24, 48, 72 et 96 heures.

Cela permet d'obtenir la figure 3.4 qui montre la relation entre la concentration normalisée moyenne d'hydrogène et le temps d'immersion dans l'hydrogène, il s'agit d'une droite qui passe

par l'origine, d'où la relation suivante :

$$\frac{C}{C_s} = 1.1510^{-7}t \tag{3.6}$$

avec t le temps de chargement en hydrogène exprimé en secondes.

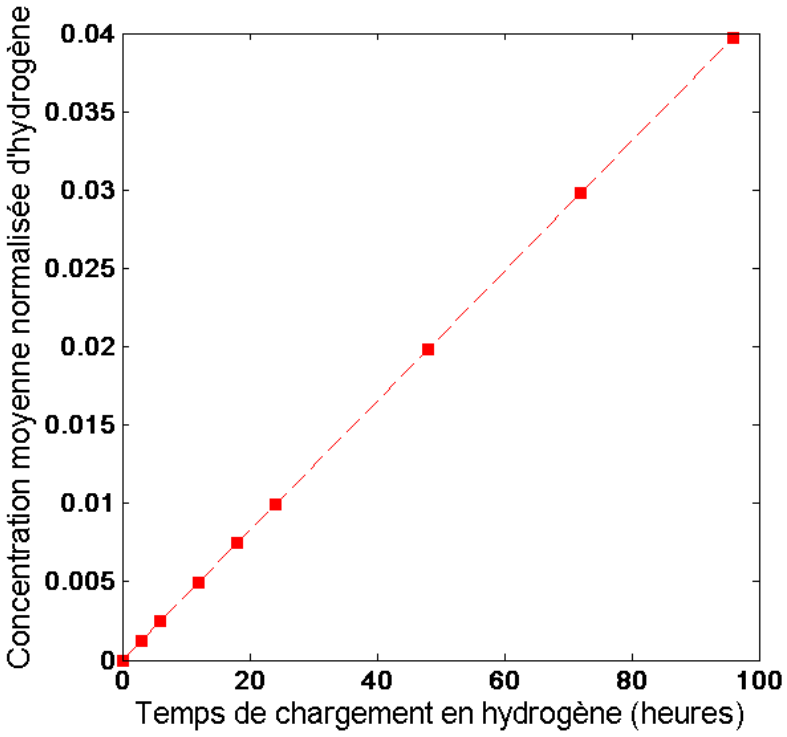

FIGURE 3.4 – Évolution de la concentration moyenne normalisée d'hydrogène en fonction des différents temps d'immersion.

3.4 Intégration de l'effet d'hydrogène dans la modélisation du comportement thermomécanique des AMF

Les courbes de contrainte-déformation obtenues après chargement en hydrogène sont utilisées pour extraire les contraintes critiques de transformation de phase liées la transformation directe (σ_{Ms}, σ_{Mf}) et la transformation inverse (σ_{As}, σ_{Af}) ainsi que la déformation de transformation maximale pour la durée de chargement en hydrogène. Ceci permet de tracer l'évolution de ces grandeurs en fonction du temps de chargement en hydrogène. En premier lieu, la variation des contraintes critiques σ_{Ms}, σ_{Mf}, σ_{As} et σ_{Af} est déterminée en fonction de la concentration moyenne normalisée d'hydrogène. La relation entre les conditions de chargement en hydrogène et la concentration moyenne normalisée d'hydrogène présente dans l'échantillon est établie. Le modèle adopté dans cette étude a été initialement développé par Peultier et al. [65], puis enrichi par Chemisky et al. [11]. Les étapes clés de ce modèle sont rappelées dans cette section, pour de plus amples détails, le lecteur pourra consulter les références mentionnées.

Ce modèle de comportement thermomécanique est basé sur une description thermodynamique de la transformation de phase austénite martensite des AMF. Deux variables internes sont introduites pour décrire la déformation martenstique dans un volume élémentaire représentatif d'un AMF sollicité mécaniquement et/ou thermiquement. La première variable, f, est un scalaire représentant la fraction volumique de martensite. La deuxième variable, est un tenseur décrivant en moyenne l'orientation de la martensite. Une décomposition additive de la déformation macroscopique est adoptée :

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}^e + \boldsymbol{E}^{th} + \boldsymbol{E}^T \tag{3.7}$$

où $\boldsymbol{E^e}$, $\boldsymbol{E^{th}}$ et $\boldsymbol{E^T}$ désignent respectivement les tenseurs des déformations élastiques, des dilatations thermiques et des déformations de transformation martensitique. Comme détaillé dans les travaux de Chemisky et al. [11], la déformation macroscopique liée à la transformation de phase peut être exprimée comme la valeur moyenne sur le VER de la déformation de la martensite introduite.

$$\boldsymbol{E^T} = \frac{1}{V}\int_V \boldsymbol{E^T}(\boldsymbol{r})dV = \frac{V_M}{V}\frac{1}{V_M}\int_{V_M} \boldsymbol{E^T}(\boldsymbol{r})dV = f\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} \tag{3.8}$$

En considérant l'équation (3.8) et en supposant que les deux phases ont les mêmes constantes thermoélastiques et que la dilatation thermique est isotrope, la déformation totale devient :

$$\boldsymbol{E} = \mathbb{S} : \boldsymbol{\sigma} + \boldsymbol{\alpha^{th}}(T - T_{ref}) + f\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} \tag{3.9}$$

où $\mathbb{S}$ représente le tenseur de souplesse du quatrième ordre, σ est le tenseur des contraintes macroscopiques, α^{th} désigne le coefficient de dilatation thermique, T et T_{ref} sont respectivement la température appliquée et de référence de VER. On peut noter que l'effet d'accomodation des macles au sein des variantes de martensite, détaillé dans Chemisky et al. [11], n'est pas pris en compte dans cette version du modèle. Le premier principe de la thermodynamique, conduit à la définition de l'énergie libre de Gibbs après introduction des contributions mécanique et chimique des interactions entre et dans les grains du VER. L'expression du potentiel thermodynamique est la variation de cette énergie libre entre l'état initial austénitique et l'état biphasé :

$$\begin{aligned}\Delta G = {} & U^A - TS^A + f(\Delta U - T\Delta S) - \tfrac{1}{2}\boldsymbol{\sigma} : \mathbb{S} : \boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{\sigma} : \boldsymbol{\alpha^{th}}\Delta T - \boldsymbol{\sigma} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} f \\ & + \tfrac{1}{2}H_f f^2 + \tfrac{1}{2}fH_{\bar{\varepsilon}^T}\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} - C_v\left[T - T_0 - Tlog\left(\tfrac{T}{T_0}\right)\right]\end{aligned} \tag{3.10}$$

Où $\Delta U = U^M - U^A$, U^A et U^M sont respectivement l'énergie interne de la phase austénitique et la phase martensitique ; $\Delta S = S^M - S^A$, S^A et S^M représentent respectivement les entropies des phases ; C_v désigne le coefficient de la chaleur latente ; $T_0 = \frac{\Delta U}{\Delta S}$ est la température d'équilibre thermodynamique de la transformation de phase ; les coefficients H_f et $H_{\bar{\varepsilon}^T}$ ont respectivement été introduits pour la prise en compte des interactions en les variantes de martensite et des incompatibilités géométriques. L'énergie libre de Gibbs définie par l'équation (3.10) est fonction des variables d'état macroscopiques $\boldsymbol{\sigma}$ et T. Ces variables internes sont bornées par les conditions de saturation définies par leurs limites physiques naturelles. Afin de prendre en compte ces conditions, on a introduit trois multiplicateurs de Lagrange (λ_0, λ_1, λ_2). A l'aide du formalisme de Kuhn-Tucker, un lagrangien $\mathcal{L}$ est écrit :

$$\mathcal{L} = \Delta G - \lambda_0 f - \lambda_1(1 - f) - \lambda_2(\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T_{MAX} - \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T_{eq}) \tag{3.11}$$

où $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T_{MAX}$ est la déformation maximale de transformation et $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T_{eq}$ représente la déformation équivalente de Von Mises. L'application du second principe thermodynamique en utilisant le lagrangien,

conduit à l'inégalité de Clausius-Duhem suivante :

$$-\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \boldsymbol{\sigma}} : \dot{\boldsymbol{\sigma}} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial T}\dot{T} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f} : \dot{f} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{\boldsymbol{T}} - \boldsymbol{\varepsilon} : \dot{\boldsymbol{\sigma}} - \mathbf{q}.\frac{\mathbf{grad}T}{T} \geq 0 \tag{3.12}$$

En combinant l'équation (3.10) et l'équation (3.12), les forces motrices liées aux deux variables internes peuvent être identifié comme suit :

$$F_f = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial f} = B(T - T_0)f - \boldsymbol{\sigma} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} + \frac{1}{2}H_{\bar{\varepsilon}^T}\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} + \frac{1}{2}H_f f + \lambda_0 + \lambda_1 \tag{3.13}$$

$$\boldsymbol{F}_{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}}} = -\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}}} = f(-\boldsymbol{\sigma}^{\boldsymbol{d}} + H_\varepsilon \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}} + \boldsymbol{\lambda}_{\boldsymbol{\varepsilon}}) \tag{3.14}$$

où σ^d est le tenseur des contraintes déviatoriques . Les forces motrices données par les équations (3.13) et (3.14) ne sont que celles associées aux processus dissipatives. Les autres forces motrices sont définies dans Chemisky et al. [11]. Tenant compte de l'équilibre thermoélastique instantané, l'inégalité de Clausius-Duhem permet la définition de l'expression de dissipation, qui doit être positive :

$$\underbrace{F_f \dot{f} + \boldsymbol{F}_{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{\boldsymbol{T}}}_{\phi_1} \underbrace{-\mathbf{q}.\frac{\mathbf{grad}T}{T}}_{\phi_2} \geq 0 \tag{3.15}$$

Cela permet également de mettre en évidence deux contributions liées au processus de dissipation. La première, ϕ_1, est intrinsèque ou mécanique, tandis que la seconde, ϕ_2 est thermique. La dissipation mécanique est induite par les transformations martensitiques et par la réorientation des variantes de martensite. Ces deux processus se produisent dans le VER avec un effet d'hystérésis. Afin de prendre en compte la propriété hystérétique de transformation de phase martensitique et de réorientation, les forces critiques (F_f^y, F_ε^y) sont affectées à chacune de ces deux forces motrices conduisant à la transformation de phase et d'orientation.

$$\phi_1 = F_f \dot{f} + \boldsymbol{F}_{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{\boldsymbol{T}} = F_f^y \dot{f} + f\boldsymbol{F}^{\boldsymbol{y}}_{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{\boldsymbol{T}}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{\boldsymbol{T}} \tag{3.16}$$

L'activation des mécanismes de la transformation et de la réorientation des mécanismes et les lois d'évolution des variables internes sont alors déduites en utilisant la condition de cohérence. On peut alors écrire les lois de comportement non linéaires qui sont résolues numériquement. La force critique F_f^y, qui contrôle l'activation des transformations de phase, peut être exprimée en fonction de la concentration moyenne normalisée d'hydrogène par $F_f^{max}(\bar{c}_{H_2})$ et des paramètres supplémentaires B, T_0, B_f et B_r correspondant, respectivement, à la force maximale de transformation et aux pentes de transformation directe et inverse.

$$\begin{aligned} F_f^y &= F_f^{max}(\bar{c}_{H_2}) + (B_f - B)(T - T_0) \quad \text{si } \dot{f} > 0 \\ F_f^y &= -F_f^{max}(\bar{c}_{H_2}) + (B_r - B)(T - T_0) \quad \text{si } \dot{f} < 0 \end{aligned} \tag{3.17}$$

où $F_f^{max}(\bar{c}_{H_2})$, la force critique maximale de transformation, peut être définie en fonction de température de début transformation martensitique $M_s(\bar{c}_{H_2})$ et fin transformation austénitique $A_f(\bar{c}_{H_2})$ et de B par la relation suivante :

$$F_f^{max}(\bar{c}_{H_2}) = B\frac{A_f(\bar{c}_{H_2}) - M_s(\bar{c}_{H_2})}{2} \tag{3.18}$$

Les variations des températures de transformation martensitiques en fonction de la concentra-

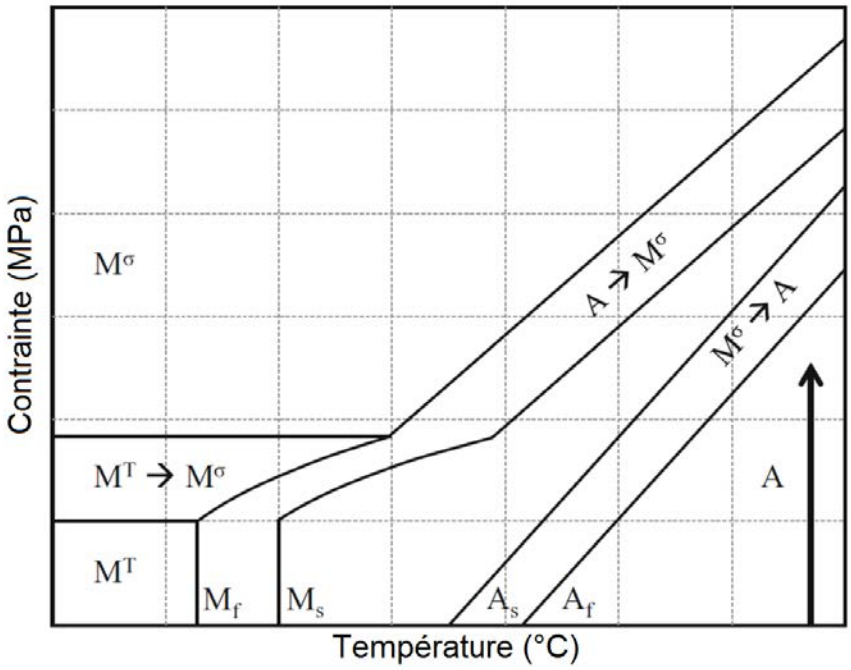

FIGURE 3.5 – Les diagrammes de phase issues des simulations des essais de traction isotherme [11].

tion moyenne normalisée d'hydrogène $M_s(\bar{c}_{H_2})$, $M_f(\bar{c}_{H_2})$, $A_s(\bar{c}_{H_2})$ et $A_f(\bar{c}_{H_2})$ peuvent être déduites des variations des contraintes critiques de transformation $\sigma_{M_s}(\bar{c}_{H_2})$, $\sigma_{M_f}(\bar{c}_{H_2})$, $\sigma_{A_s}(\bar{c}_{H_2})$ et $\sigma_{A_f}(\bar{c}_{H_2})$ à l'aide du diagramme de phase 3.5 comme suit :

$$M_s(\bar{c}_{H_2}) = T - \frac{\sigma_{M_s}(\bar{c}_{H_2})}{b_{ftens}} \tag{3.19}$$

$$M_f(\bar{c}_{H_2}) = T - \frac{\sigma_{M_f}(\bar{c}_{H_2})}{b_{ftens}} \tag{3.20}$$

$$A_s(\bar{c}_{H_2}) = T - \frac{\sigma_{A_s}(\bar{c}_{H_2})}{b_{rtens}} \tag{3.21}$$

$$A_f(\bar{c}_{H_2}) = T - \frac{\sigma_{A_f}(\bar{c}_{H_2})}{b_{rtens}} \tag{3.22}$$

où sont respectivement, les pentes de transformation directe et inverse. l'intégration de l'effet de l'hydrogène est réalisé par l'intermédiaire d'un schéma implicite basé sur la méthode de prédiction correction et la méthode de Newton-Raphson.

A partir des essais réalisés dans le chapitre précédent, on peut alors identifier les fonctions permettant de décrire l'évolution des contraintes critiques de transformation en fonction de la concentration normalisée d'hydrogène (voir figure 3.6).

Plusieurs types d'approximations ont été testée, les meilleurs résultats ont été obtenus avec une approximation de type exponentielle.

$$\sigma_{Ms}(\bar{c}_{H_2}) = \alpha_0 \, \exp(\beta_0 \, \bar{c}_{H_2}) \tag{3.23}$$

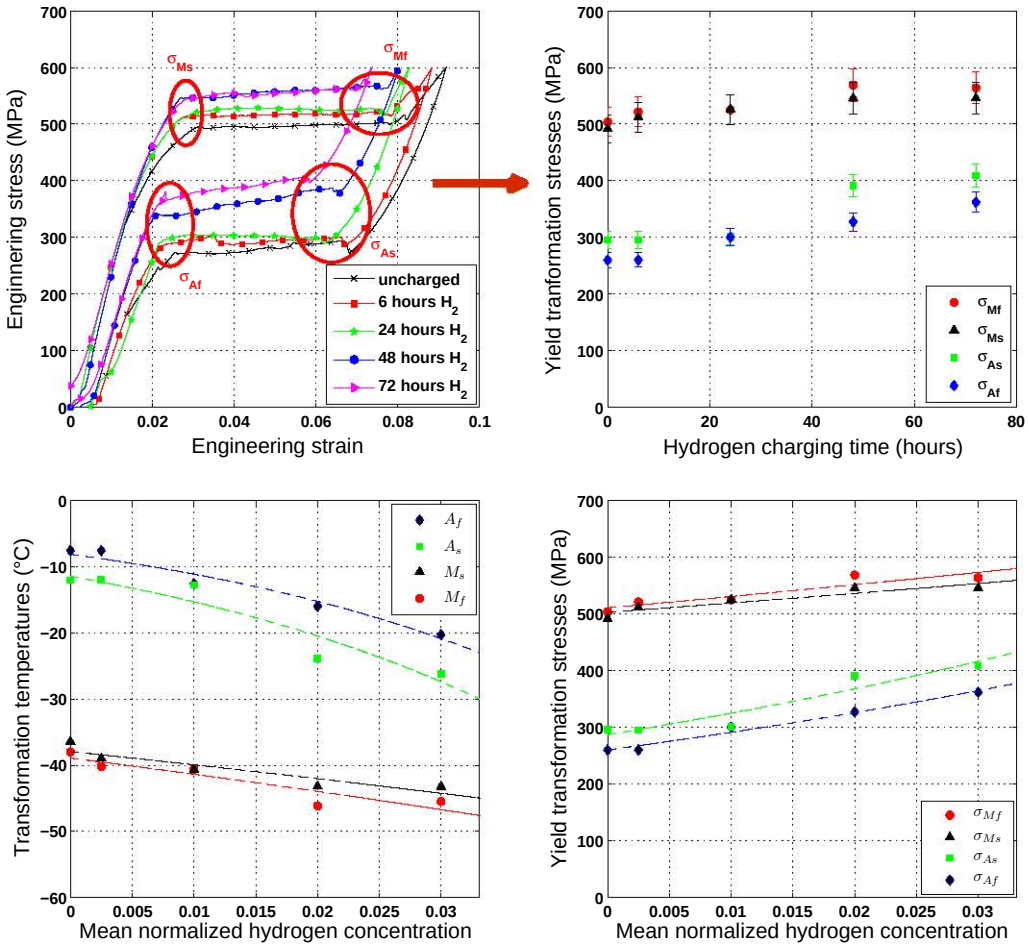

FIGURE 3.6 – a) Contraintes critiques de transformation à partir des courbes contrainte déformation b) Évolution des contraintes critiques de transformation en fonction du temps de chargement par hydrogène c) Évolution des contraintes critiques de transformation en fonction de la concentration moyenne normalisée d'hydrogène d) Températures de transformation déduites à partir des contraintes critiques de transformation et tracées en fonction de la concentration moyenne normalisée d'hydrogène.

$$\sigma_{Mf}(\bar{c}_{H_2}) = \alpha_1 \exp(\beta_1 \bar{c}_{H_2}) \tag{3.24}$$

$$\sigma_{As}(\bar{c}_{H_2}) = \alpha_2 \exp(\beta_2 \bar{c}_{H_2}) \tag{3.25}$$

$$\sigma_{Af}(\bar{c}_{H_2}) = \alpha_3 \exp(\beta_3 \bar{c}_{H_2}) \tag{3.26}$$

ce qui permet de déduire une évolution des températures début de transformation martensitique M_s et fin de transformation austénitique A_f en fonction de la concentration normalisée d'hydrogène.

$$M_s(\bar{c}_{H_2}) = T - \frac{\alpha_0 \exp(\beta_0 \bar{c}_{H_2})}{b_{dtrac}} \tag{3.27}$$

$$A_f(\bar{c}_{H_2}) = T - \frac{\alpha_3 \exp(\beta_3 \bar{c}_{H_2})}{b_{rtrac}} \tag{3.28}$$

Les paramètres identifiés α_i, β_i $(i = 0 \rightarrow 3)$ sont synthétisés dans la table 3.1.

TABLE 3.1 – Constantes issues de l'approximation exponentielle décrivant l'évolution des contraintes critiques de transformation et de l'évolution de la déformation maximale en fonction de la concentration moyenne normalisée.

$\sigma_{Ms}(\bar{c}_{H_2})$		$\sigma_{Mf}(\bar{c}_{H_2})$		$\sigma_{As}(\bar{c}_{H_2})$		$\sigma_{Af}(\bar{c}_{H_2})$		$\varepsilon^{tr}_{max}(\bar{c}_{H_2})$	
α_0(MPa)	β_0	α_1(MPa)	β_1	α_2(MPa)	β_2	α_3(MPa)	β_3	α_4(%)	β_4
502.75	3.27	510.62	3.90	287.08	12.37	259.63	11.45	6.3633	−9.05

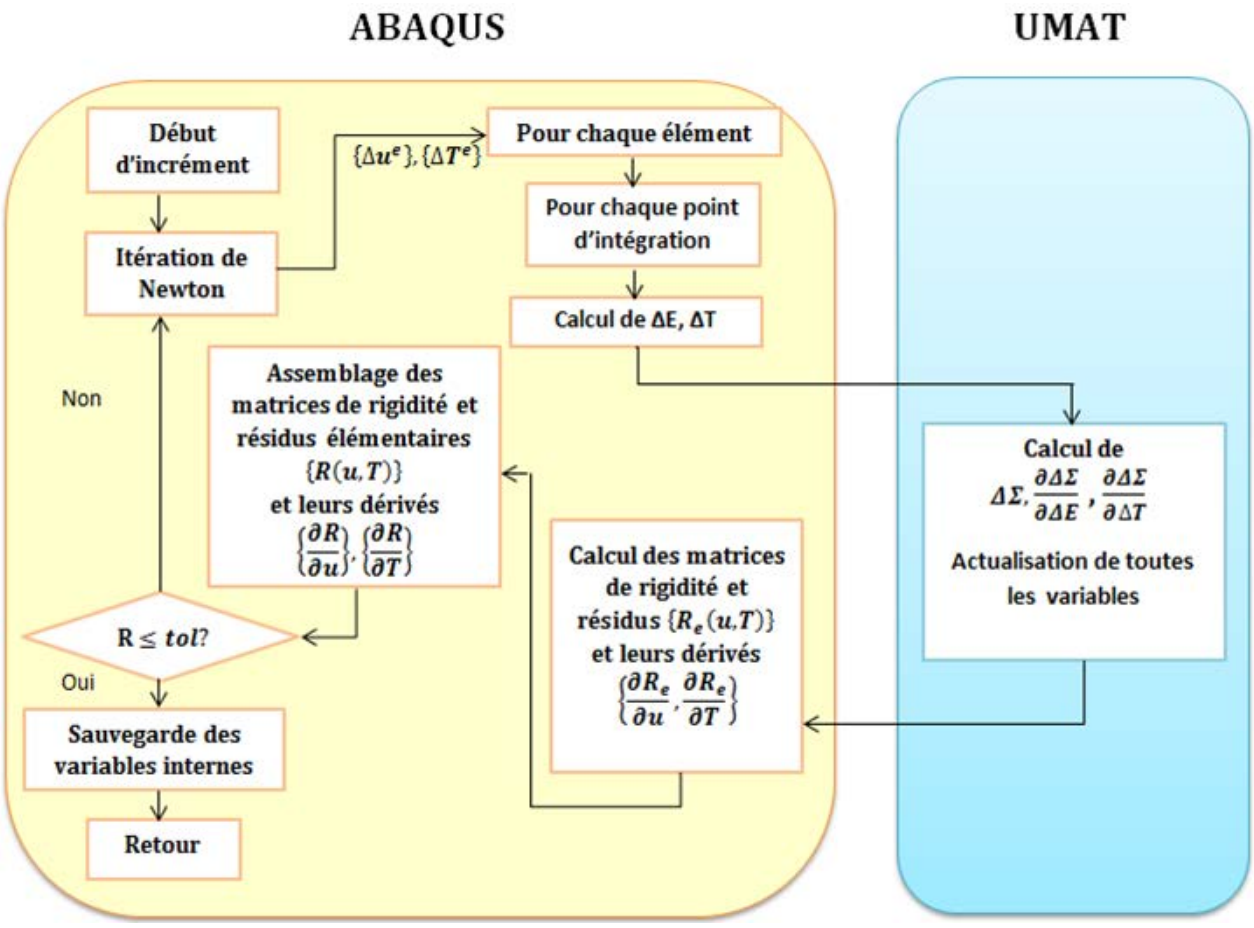

FIGURE 3.7 – Algorithme de résolution des équations par la méthode des éléments finis.

3.5 Résultats numériques et discussion

3.5.1 Validation du modèle de comportement sur un cas de traction simple

Les simulations discutées ici ont pour but, d'une part d'illustrer la capacité du modèle à décrire l'effet de l'hydrogène sur le comportement thermomécanique des AMF et d'autre part à être utilisées comme un outil efficace pour l'analyse structurelle des structures complexes, ou la conception d'applications innovantes des AMF. Des exemples de simulations sont disponibles dans les travaux de Chemisky et al. [11], Merzouki et al. [48] et Armattoe et al. [1]. Pour les simulations numériques présentés ici, un jeu de paramètre matériau, regroupés dans le tableau 3.2, a été identifié à partir des essais expérimentaux réalisés sur des échantillons de NiTi sans hydrogène.

TABLE 3.2 – Valeurs des paramètres matériaux identifiés pour une concentration nulle en hydrogène.

$E(MPa)$	ν	$\varepsilon^{tr}_{trac-Max}$	$\varepsilon^{tr}_{comp-Max}$	$M_s(^oC)$	$A_f(^oC)$
35000	0.3	0.063	0.050	-40	-10

r_f	$B_f(MPa/^oC)$	$B_r(MPa/^oC)$	$F_\varepsilon(MPa)$	$H_f(MPa)$	$H_{\varepsilon^T}(MPa)$
0.6	0.35	0.35	120	1	1500

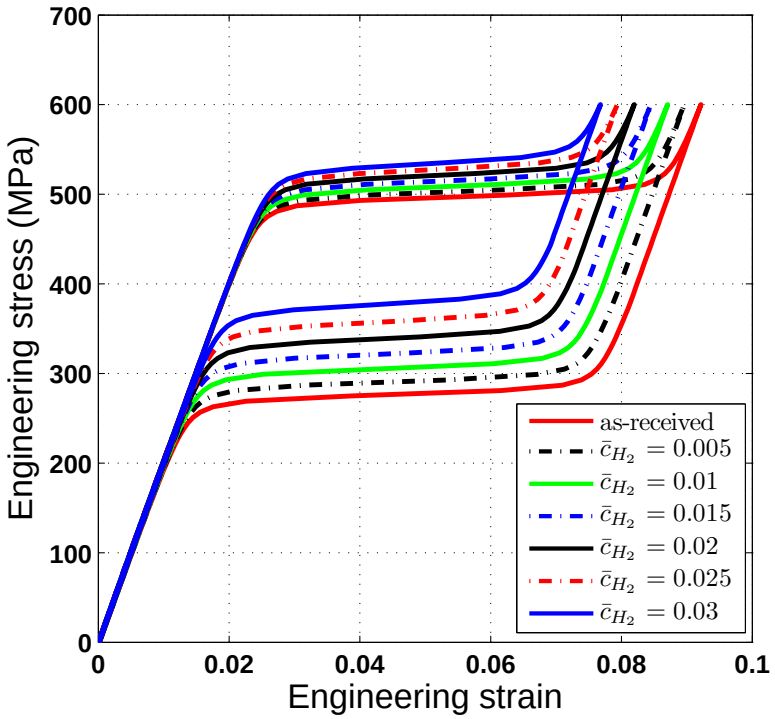

FIGURE 3.8 – Courbes numériques contrainte-déformation pour différentes concentrations normalisées d'hydrogène.

3.5.2 Confrontation résultats expérimentaux et numériques

L'influence de la concentration d'hydrogène sur les températures de transformation est introduite et étudiée pour un point matériel donné (l'effet global en terme de répartition spatiale de la contrainte et de la concentration d'hydrogène sera traité dans le quatrième chapitre en considérant un élément fini spécial et multiphysique ayant la concentration de l'hydrogène comme un degré de liberté supplémentaire).

Les courbes de contrainte-déformation numériques pour différentes concentrations moyennes d'hydrogène normalisées sont ensuite comparées aux résultats expérimentaux. Elless sont présentées sur la figure 3.9. Les résultats numériques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux pour des faibles concentrations normalisées moyennes d'hydrogène. On constate une différence notable pour les contraintes de début et fin de transformation pour des concentration d'hydrogène de 0,02 à 0,03. Cette différence peut être due au processus d'identification des paramètres matériau sur la courbe sans hydrogène ou à la nature des fonctions d'approximation utilisées.

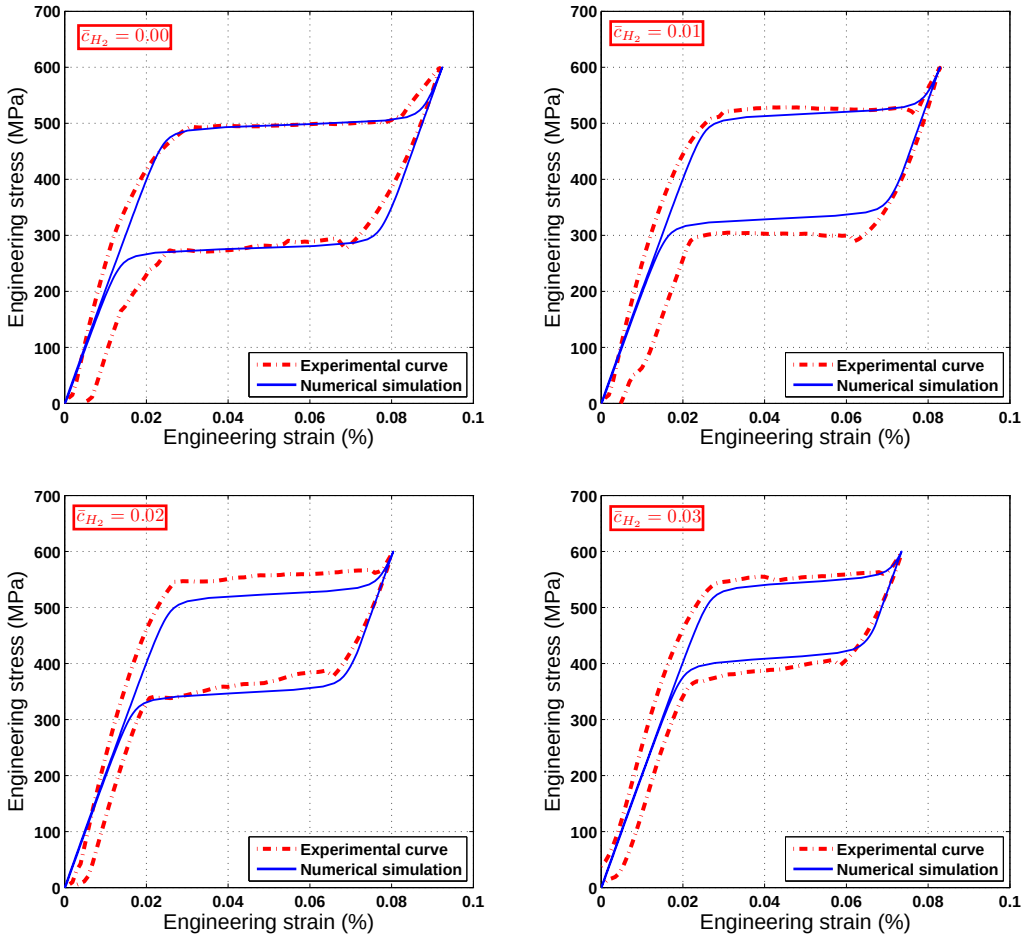

FIGURE 3.9 – Confrontation entre les résultats expérimentaux et les simulations numériques.

La figure 3.8 montre les courbes de contrainte-déformation numériques pour différentes concentrations normalisées moyennes d'hydrogène en utilisant une approximation exponentielle de la température de transformation et déformation maximale de transformation en fonction de la concentration moyenne normalisée en hydrogène. Les résultats de la figure 3.8 indiquent une

diminution significative des propriétés mécaniques du fil NiTi lors du déchargement mécanique. Cette diminution pourrait être cliniquement pertinente car les forces de déchargement du fil reproduisent le mouvement orthodontique des dents.

3.6 Conclusion

Ce chapitre a présenté une méthodologie d'intégration de l'effet d'hydrogène, en particulier son impact, sur les propriétés de transformation dans le modéle de comportement thermomécanique des AMF développé dans les travaux de thèse de Duval et de Chemisky. Les simulations numériques, issues de l'implémentation numérique du modèle dans le logiciel de calcul Abaqus, ont été comparées aux résultats expérimentaux et ont montré un bon accord.

Cependant, un tel modèle de comportement ne peut décrire correctement les dégradations de comportement observées dues à la présence d'un gradient de concentration et son interaction avec la transformation martensitique au cours d'une sollicitation mécanique.

Il est donc nécessaire de proposer une extension et un enrichissement du modèle présenté en vue de prendre en compte la distribution spatiale de la concentration de l'hydrogène et son effet sur une structure en AMF.

4

Analyse par éléments finis des effets de la distribution spatiale de l'hydrogène sur la réponse des AMF

Sommaire

4.1 Introduction 66

4.2 Cadre de travail thermodynamique 66

4.2.1 Équations d'équilibre 66

4.2.2 Lois de conservation, premier principe de la thermodynamique 66

4.2.3 Second principe de la thermodynamique 68

4.3 Modélisation du couplage thermomécanochimique dans le comportement des AMF 69

4.3.1 Mécanisme de déformation et choix des variables internes 69

4.3.2 Définition du potentiel thermodynamique 71

4.3.3 Forces thermodynamiques 74

4.3.4 Potentiel de dissipation 76

4.3.5 Transformation de phase 78

4.3.6 Orientation des variantes de martensite 78

4.4 Développement d'un élément fini 2D à contraintes planes pour le comportement thermo-mécano-chimique des AMF 79

4.4.1 Équations du modèle pour le couplage thermo-mécano-chimique dans les AMF 79

4.4.2 Formulation faible de l'équilibre 81

4.4.3 Discrétisation spatiale 82

4.5 Conclusion 85

4.1 Introduction

Le présent chapitre est consacré au développement d'un modèle dédié à l'étude de la réponse des structures en AMF après chargement par hydrogène avec une prise en compte de la distribution spatiale, pour améliorer les résultats obtenus avec une concentration normalisée dans le chapitre précédent. Dans un premier temps, nous présentons un modèle thermomécanochimique couplé dédié aux AMF et adapté à la prise en compte de la distribution de la concentration d'hydrogène sur la réponse des structures en AMF. Dans un deuxième temps, nous proposons une formulation d'un élément fini spécifique qui comprend la concentration d'hydrogène comme un degré de liberté supplémentaire.

4.2 Cadre de travail thermodynamique

Les effets de la présence de l'hydrogène sur la transformation de phase dans les AMF, déjà considérés dans les chapitres précédents, vont être introduits dans un modèle couplé de comportement thermomécanochimique dédié aux AMF. Il sera alors possible de prendre en compte la distribution du champ de concentration d'hydrogène par la résolution de l'équation de diffusion, conjointement avec les équations d'équilibre thermomécanique.

4.2.1 Équations d'équilibre

Les espèces diffusantes sont supposées être des atomes, sur des postes vacants. La concentration d'inoccupation obéit à l'équation du bilan de masse, qui relie la concentration C au vecteur de flux $\boldsymbol{J}$ comme suit :

$$\frac{dC}{dt} = -div\boldsymbol{J} \tag{4.1}$$

$$\phi_J = \boldsymbol{J}.\boldsymbol{n} \tag{4.2}$$

La concentration est définie comme le rapport entre les sites occupés par l'hydrogène et les sites interstitiels présents dans l'alliage. L'équilibre mécanique statique est défini par :

$$div\boldsymbol{\Sigma} + \boldsymbol{f} = 0 \tag{4.3}$$

$$\boldsymbol{T}^{\sigma} = \boldsymbol{\Sigma}.\boldsymbol{n} \tag{4.4}$$

Avec $\boldsymbol{\Sigma}$ est le tenseur des contraintes, $\boldsymbol{f}$ est le vecteur force volumique dans le volume Ω et $\boldsymbol{T}^{\sigma}$ le vecteur contrainte sur la surface $\partial\Omega$.

4.2.2 Lois de conservation, premier principe de la thermodynamique

Appliqué à un domaine matériel Ω, le principe de conservation de l'énergie impose que la variation de l'énergie totale du système est égale aux transferts d'énergie et aux échanges avec le milieu extérieur (voir par exemple dans [41]) :

$$\frac{d}{dt}(E_{int} + K) = P_{ext} + Q \tag{4.5}$$

où E_{int} représente l'énergie interne ; K l'énergie cinétique du système ; P_{ext} est la puissance des efforts extérieurs et Q la quantité de chaleur reçue par le système.
En considérant e l'énergie interne spécifique e, l'énergie interne du système s'écrit :

$$E_{int} = \int_{\Omega} \rho \; e \; d\Omega \tag{4.6}$$

Soit $\boldsymbol{v}$ un champ de vitesse, l'énergie cinétique du système est donnée par :

$$K = \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho \; \boldsymbol{v} \; . \boldsymbol{v} \; d\Omega \tag{4.7}$$

La quantité de chaleur Q reçue par le système est composée de la chaleur créée dans le volume Ω par les efforts appliquées de l'extérieur et la chaleur reçue par conduction au travers de la frontière $\partial\Omega$ du volume Ω.

$$Q = \int_{\Omega} r \; d\Omega - \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{q}.\mathbf{n} \; dS \tag{4.8}$$

Où r est la densité volumique de production interne de chaleur à distance, $\boldsymbol{q}$ le vecteur courant de chaleur et $\mathbf{n}$ la normale extérieure à $\partial\Omega$.

La puissance des forces extérieures, due aux efforts extérieurs s'exerçant sur le domaine et aux flux de matière entrant par la surface dans le système s'écrit

$$P_{ext} = \int_{\Omega} \boldsymbol{f}.\boldsymbol{v} \; d\Omega + \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{T}.\boldsymbol{v} \; dS - \int_{\partial\Omega} \mu(\boldsymbol{J}.\boldsymbol{n}) \; dS \tag{4.9}$$

Dans l'équation précédente, μ est le potentiel chimique de l'hydrogène.

En remplaçant E_{int}, K, Q *et* P_{ext} par leurs expressions dans l'équation (4.5), le premier principe de la thermodynamique devient

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho(e + \frac{1}{2}\boldsymbol{v}.\boldsymbol{v}) \; d\Omega = \int_{\Omega} (\mathbf{f}.\boldsymbol{v} + r) d\Omega + \int_{\partial\Omega} (\mathbf{T}.\boldsymbol{v} - \boldsymbol{q}.\mathbf{n} - \mu(\mathbf{J}.\mathbf{n})) \; dS \tag{4.10}$$

En utilisant le deuxième axiome du principe des puissances virtuelles, la puissance des efforts extérieurs peut se mettre sous la forme :

$$P_{ext} = P_a - P_i \tag{4.11}$$

$$P_a = \int_{\Omega} \rho \; (\boldsymbol{\gamma} \; . \; \boldsymbol{v}) \; dV = \frac{d}{dt} \frac{1}{2} \int_{\Omega} \rho(\boldsymbol{v}.\boldsymbol{v}) d\Omega = \frac{dK}{dt} \tag{4.12}$$

le premier principe devient

$$\frac{dE}{dt} = -P_i + Q \tag{4.13}$$

c'est à dire

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} \rho \; e \; d\Omega = \int_{\Omega} \boldsymbol{\Sigma} : \dot{E} d\Omega + \int_{\Omega} r d\Omega - \int_{\Omega} div \; \boldsymbol{q} \; d\Omega - \int_{\Omega} div(\mu\mathbf{J}) \; d\Omega \tag{4.14}$$

ou encore sous forme locale

$$\rho\dot{e} = \boldsymbol{\Sigma} : \dot{E} + r - div \; \boldsymbol{q} - div(\mu\mathbf{J}) \tag{4.15}$$

Dans la suite du développement, nous assimilons le point matériel à un volume élémentaire représentatif d'AMF polycristallin d'énergie interne volumique U et de masse volumique ρ. Le

VER admet comme variables de contrôle la contrainte, la température et la concentration d'hydrogène ($\mathbf{\Sigma}$, T, C). L'enthalpie libre volumique G du volume élémentaire représentatif VER d'AMF polycristalin d'énergie interne E_{int} et de masse volumique ρ s'écrit :

$$G = U - TS - \mathbf{\Sigma} : \mathbf{E} \tag{4.16}$$

Ce qui fournit

$$\dot{G} = \dot{U} - T\dot{S} - S\dot{T} - \mathbf{\Sigma} : \dot{\mathbf{E}} - \dot{\mathbf{\Sigma}} : \mathbf{E} \tag{4.17}$$

En utilisant la forme locale issue du premier principe de la thermodynamique (4.15) la relation précédente (4.17) se met sous la forme

$$\dot{G} = r - div\ \boldsymbol{q} - div(\mu \mathbf{J}) - T\dot{S} - S\dot{T} - \dot{\mathbf{\Sigma}} : \mathbf{E} \tag{4.18}$$

4.2.3 Second principe de la thermodynamique

Le second principe de la thermodynamique permet de décrire l'équilibre interne du matériau. L'entropie du VER est exprimée comme la contribution de quatre sources : les échanges avec l'extérieur sous forme de chaleur, les échanges avec l'extérieur sous forme de quantité de masse d'hydrogène, l'entropie interne créée par un changement d'état du matériau et l'entropie interne irréversible :

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\delta Q}{T} + \frac{dS_{chgtetat}}{dt} + \frac{dS_{irrversible}}{dt} \tag{4.19}$$

Dans un premier temps, dans cette étude, les sources d'irréversibilité par l'entropie interne sont négligées (piégeage de martensite, piégeage de l'hydrogène, plasticité) :

$$\frac{dS_{irrversible}}{dt} \approx 0 \tag{4.20}$$

Le second principe stipule que la création d'entropie due à l'évolution de l'état interne du matériau est toujours positive ou nulle : l'état interne du matériau évolue spontanément jusqu'à atteindre l'équilibre :

$$\frac{dS_{chgt\ etat}}{dt} \geq 0 \tag{4.21}$$

L'inégalité (4.21) pour l'entropie du VER permet donc d'écrire :

$$\frac{dS}{dt} \geq \frac{\delta Q}{T} \tag{4.22}$$

ou encore

$$\frac{dS}{dt} \geq \int_{\Omega} \frac{r}{T}\, d\Omega - \int_{\partial\Omega} \frac{\boldsymbol{q}.\boldsymbol{n}}{T}\, dS \tag{4.23}$$

En utilisant le théorème de la divergence, il vient

$$\int_{\Omega} (\rho \frac{ds}{dt} + div\frac{\boldsymbol{q}}{T} - \frac{r}{T})\, dV \geq 0 \tag{4.24}$$

Cette inégalité est valide pour tout point du domaine, ce qui entraîne la forme locale du taux de production irréversible d'entropie :

$$\rho\ \frac{ds}{dt} + div\frac{\boldsymbol{q}}{T} - \frac{r}{T} \geq 0 \tag{4.25}$$

En remplaçant r par son expression tirée de l'équation de conservation de l'énergie (4.17)

$$\rho\frac{ds}{dt} + div(\frac{\boldsymbol{q}}{T}) - \frac{1}{T}\ (\rho\frac{de}{dt} - \boldsymbol{\Sigma} : \dot{E} + div\ \boldsymbol{q} + div(\mu\mathbf{J})) \geq 0 \tag{4.26}$$

Et en remarquant que :

$$div(\frac{\boldsymbol{q}}{T}) = \frac{div\ \boldsymbol{q}}{T} - \frac{\boldsymbol{q}.\mathbf{grad}T}{T^2} \tag{4.27}$$

puis en multipliant cette dernière égalité par la température T qui est strictement positive, l'inégalité fondamentale contenant le second et premier principe s'écrit alors :

$$\rho\ \left(T\frac{ds}{dt} - \frac{de}{dt}\right) + \boldsymbol{\Sigma} : \dot{E} - \boldsymbol{q}.\frac{\mathbf{grad}T}{T} - div(\mu\mathbf{J}) \geq 0 \tag{4.28}$$

L'inégalité de Clausius-Duhem est obtenue en introduisant l'énergie libre de Gibbs G définie par :

$$G = U - TS - \boldsymbol{\Sigma} : E \tag{4.29}$$

et on a finalement

$$-\dot{G} - S\dot{T} - E : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} - \boldsymbol{q}.\frac{\mathbf{grad}T}{T} - div(\mu\mathbf{J}) \geq 0 \tag{4.30}$$

4.3 Modélisation du couplage thermomécanochimique dans le comportement des AMF

4.3.1 Mécanisme de déformation et choix des variables internes

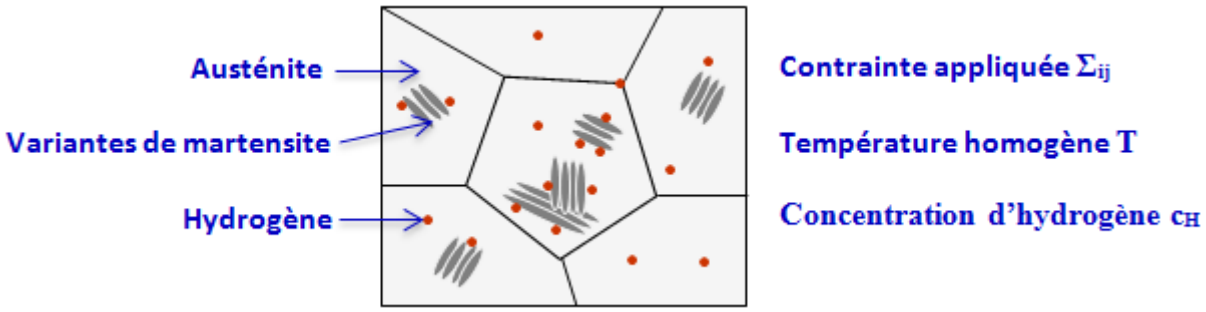

FIGURE 4.1 – Volume élémentaire représentatif d'un AMF chargé en hydrogène.

La déformation macroscopique d'un volume élémentaire représentatif d'un polycristal d'AMF peut se décomposer en la somme de plusieurs contributions :

$$\boldsymbol{E} = \boldsymbol{E}^{el} + \boldsymbol{E}^{th} + \boldsymbol{E}^{in} \tag{4.31}$$

La déformation élastique $\boldsymbol{E}^{el}$ et la déformation de dilatation thermique $\boldsymbol{E}^{th}$ ainsi que la déformation inélastique $\boldsymbol{E}^{in}$ s'écrivent :

$$\boldsymbol{E}^{el} = \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} \tag{4.32}$$
$$\boldsymbol{E}^{th} = \boldsymbol{\alpha^{th}}\Delta T \tag{4.33}$$
$$\boldsymbol{E}^{in} = \boldsymbol{E}^{tr} + \boldsymbol{E}^{ch} \tag{4.34}$$

$\mathbb{S}$ est le tenseur de souplesse d'ordre 4, $\boldsymbol{\Sigma}$ est la contrainte moyenne définie sur tout le VER ; $\boldsymbol{\alpha^{th}}$ est le tenseur de dilatation thermique et ΔT est la différence entre la température actuelle du VER et une température de référence. La déformation inélastique $\boldsymbol{E}^{in}$ dans le présent modèle est égale à la somme des déformations induites par la transformation martensitique $\boldsymbol{E}^{tr}$ et la déformation chimique $\boldsymbol{E}^{ch}$. La déformation macroscopique d'expansion chimique est supposée s'écrire comme le produit de la concentration d'hydrogène et d'un coefficient de dilatation chimique $\boldsymbol{\alpha^{ch}}$:

$$\begin{aligned} \boldsymbol{E}^{ch} &= (C - C_0)\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} \\ &= \Delta C\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} \end{aligned} \tag{4.35}$$

Pour un comportement isotrope, on prendra $\boldsymbol{\alpha^{ch}} = \alpha^{ch}\boldsymbol{\delta}$

La déformation macroscopique de transformation martensitique $\boldsymbol{E}^{tr}$ représente la moyenne des déformations en tout point du VER issues de la transformation de phase. Si V présente le volume total du VER et $\boldsymbol{\varepsilon}^{tr}(r)$ la déformation en un point matériel est exprimée par la relation suivante :

$$\boldsymbol{E}^{tr} = \frac{1}{V}\int_V \boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dV \tag{4.36}$$

Cette déformation est liée à la quantité de martensite V_M produite au cours de la transformation de phase et elle est nulle dans le volume de la phase austénitique $V - V_M$. On peut donc réécrire la relation intégrale (4.36) sur le volume de martensite V_M dans le VER :

$$\boldsymbol{E}^{tr} = \frac{V_M}{V}\frac{1}{V_M}\int_{V_M} \boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dV \tag{4.37}$$

La relation (4.37) fait apparaitre le rapport $\frac{V_M}{V}$ représentant la fraction volumique de martensite dans le VER notée f et la variable tensorielle $\frac{1}{V_M}\int_{V_M} \boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dV$ représentant l'orientation moyenne de l'ensemble des variantes de martensite notée $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T$. Finalement, la déformation de transformation macroscopique peut s'écrire sous la forme :

$$\boldsymbol{E}^{tr} = f\ \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T \tag{4.38}$$

En résumé, comme dans la version 3D du modèle proposé par Y. Chemisky [10] et A. Duval [25], deux variables internes sont retenues :

- la fraction volumique f de martensite,
- et la déformation moyenne de transformation $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T$.

Les limitations physiques comme la saturation de la transformation de la phase martensitique sont prises en compte. On ajoute maintenant une limitation supplémentaire pour la concentration d'hydrogène. Initialement et avant le chargement par hydrogène, le matériau contient une concentration initiale d'hydrogène uniforme dans tout le volume de l'échantillon qu'on note C_0 et on notera C_{MAX} la concentration maximale absorbée par le matériau après chargement.

$$C_0 \leq\ C\ \leq\ C_{MAX} \tag{4.39}$$

4.3.2 Définition du potentiel thermodynamique

L'énergie libre de Gibbs est utilisée pour définir le potentiel thermodynamique, car les variables observables associées (la température T, la contrainte $\boldsymbol{\Sigma}$ et la concentration C) sont considérées comme variables de contrôle. La formulation utilisé dans le chapitre précédent va être modifiée pour introduire le couplage thermo-mécano-chimique.

Rappelons qu'initialement, pour un matériau entièrement austénitique à une température initiale T^{init}, l'énergie libre de Gibbs de l'austénite s'écrit :

$$G^{init} = U^A - T^{init}S^A - \boldsymbol{\Sigma}^{init} : \boldsymbol{E^{init}} - C_v^A \left[(T^{init} - T_{ref}) - T^{init} log \left(\frac{T^{init}}{T_{ref}} \right) \right] \tag{4.40}$$

avec U^A l'énergie interne volumique de l'austénite, S^A son enthalpie, C_v^A la chaleur spécifique à volume constant de l'austénite et T_{ref}, la température de référence de la quantité de chaleur produite. A l'état initial, on a :

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

A l'état initial austénitique, l'enthalpie libre de Gibbs G^{init} se réduit donc à

$$G^{init} = U^A - T^{init}S^A \tag{4.41}$$

Au cours d'un chargement thermomécanique, les variantes de martensite apparaissent. La partie de l'énergie interne due à la présence de l'austénite est pondérée par le volume restant occupé par l'austénite :

$$G^A = \left(1 - \frac{V_M}{V}\right) \left(U^A - TS^A - C_v^A \left[(T - T_{ref}) - T log \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \right) \tag{4.42}$$

De manière analogue, la contribution du volume de martensite s'écrit :

$$G^M = \left(\frac{V_M}{V}\right) \left(U^M - TS^M - C_v^M \left[(T - T_{ref}) - T log \left(\frac{T}{T_{ref}} \right) \right] \right) \tag{4.43}$$

où U^Met S^Msont, respectivement, l'énergie interne et l'entropie volumique de la martensite, C_v^M étant la chaleur spécifique volumique. La sollicitation mécanique extérieure apporte également une contribution à l'énergie libre totale de Gibbs :

$$G^{ext} = -\boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{E} \tag{4.44}$$

L'énergie nécessaire générée par les incompatibilités de déformation au sein du VER est aussi prise en compte par l'intermédiaire de G^{int}, ce qui mène à l'expression suivante pour l'énergie libre de Gibbs :

$$G^{biphase} = (1 - \frac{V_M}{V})(U^A - TS^A) + \frac{V_M}{V}(U^M - TS^M) - \boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{E} + G^{int} - C_v \left[(T - T_0) - T log \left(\frac{T}{T_0} \right) \right] \tag{4.45}$$

L'énergie libre chimique liée à la diffusion de l'hydrogène, qui est définie dans les travaux de Cottrell [17], s'écrit sous la forme :

$$G^{ch} = E_f C + RT \left[C \; ln(C) + (1 - C) \; ln(1 - C) \right] \tag{4.46}$$

Le potentiel thermodynamique pour un VER d'AMF est la différence d'énergie libre de Gibbs entre l'état initial austénitique et l'état biphasé avec la présence de l'hydrogène.

$$\Delta G = G^{biphase} + G^{ch} - G^{init} \tag{4.47}$$

A l'aide des expressions (4.45) et (4.46), le potentiel thermodynamique du VER peut être écrit sous la forme suivante :

$$\Delta G = -\Delta T S^A + \frac{V_M}{V}(\Delta U - T\Delta S) + E_f C + RT\left(C\ ln(C) + (1-C)\ ln(1-C)\right) \\ -\boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{E} + G^{int} - C_v\left[\Delta T - Tlog\frac{T}{T_0}\right] \tag{4.48}$$

ou encore

$$\Delta G = -\Delta T S^A + B(T-T_0)f + E_f C + RT\left(C\ ln(C) + (1-C)\ ln(1-C)\right) \\ -\boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{E} + C_v\left[(T - T_0 - Tlog(\frac{T}{T_0})\right] + G^{int} \tag{4.49}$$

L'énergie d'interaction G_{int} du VER prend en compte les incompatibilités présentes entre les phases austénitique et martensitique, les incompatibilités entre les variantes de martensite ainsi que les incompatibilités liées à la présence de l'hydrogène. En étendant ce qui a été fait par Chemisky et Duval à la présence de l'hydrogène, on obtient

$$G^{int} = \frac{1}{2V}\int_V \boldsymbol{\sigma}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^e(r)dv = \frac{1}{2V}\int_V \boldsymbol{\sigma}(r) : \left(\boldsymbol{\varepsilon}(r) - \boldsymbol{\varepsilon}^{th}(r) - \boldsymbol{\varepsilon}^T(r) - \boldsymbol{\varepsilon^{ch}}(r)\right) dv \tag{4.50}$$

En faisant l'hypothèse que les propriétés thermoélastiques sont identiques dans les deux phases, la relation précédente peut se mettre sous la forme :

$$G^{int} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{E} - \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{E}^{th} - \frac{1}{2V}\int_V \boldsymbol{\sigma}(r) : \left(\boldsymbol{\varepsilon}^T(r) + \boldsymbol{\varepsilon^{ch}}(r)\right) dv \tag{4.51}$$

Dans l'équation (4.51), la contrainte locale $\boldsymbol{\sigma}(r)$ peut être écrite comme la somme de la contrainte macroscopique $\boldsymbol{\Sigma}$ et d'une fluctuation locale $\delta\boldsymbol{\sigma}(r)$ autour de $\boldsymbol{\Sigma}$ (voir figure 4.2).

$$\boldsymbol{\sigma}(r) = \boldsymbol{\Sigma} + \delta\boldsymbol{\sigma}(r) \tag{4.52}$$

L'énergie d'interaction G^{int} peut se mettre sous la forme :

$$G^{int} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma} : (\boldsymbol{E} - \boldsymbol{E}^{th} - \boldsymbol{E}^T - \boldsymbol{E}^{ch}) - \frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dv - \frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}(r) : \boldsymbol{\alpha^{ch}}(r)dv \tag{4.53}$$

ou encore

$$G^{int} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma} : \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} - \frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}(r) : (\boldsymbol{\varepsilon}^T(r) + \boldsymbol{\varepsilon^{ch}}(r))dv \tag{4.54}$$

La fluctuation locale $\delta\boldsymbol{\sigma}(r)$ peut être décomposée en quatre contributions à différentes échelles : $\delta\boldsymbol{\sigma}^I$ désigne les incompatibilités inter-granulaires, $\delta\boldsymbol{\sigma}^{II}$ désigne les incompatibilités entre les variantes de martensite et $\delta\boldsymbol{\sigma}^{III}$ désigne les incompatibilités liées à la présence de l'hydrogène. Ainsi, l'expression de G^{int} devient :

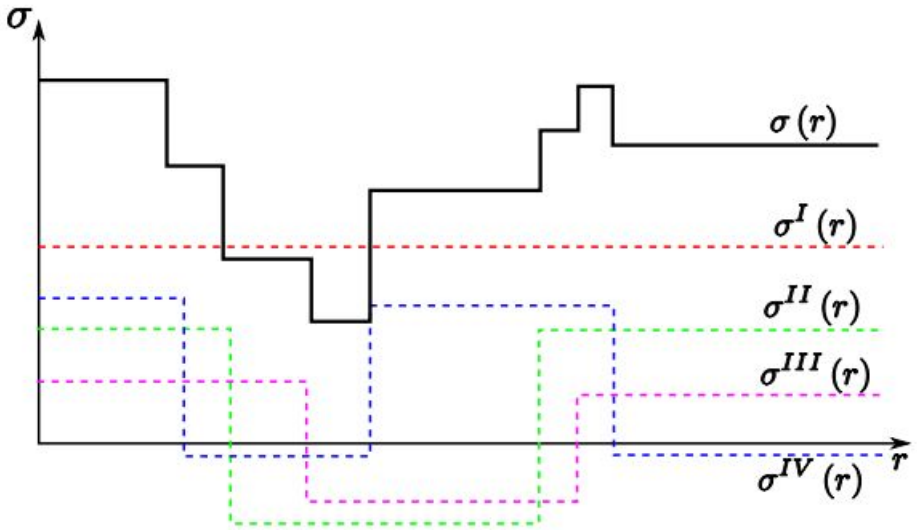

FIGURE 4.2 – Décomposition du champ de contrainte hétérogène $\sigma(r)$ en trois contributions : contrainte macroscopique $\sigma^I(r)$, saut de contrainte lié aux incompatibilités géométriques induites par l'activation de la transformation $\sigma^{II}(r)$, saut de contrainte liée au incompatibilités d'apparition des variantes $\sigma^{III}(r)$ et saut de contrainte induit par la diffusion de l'hydrogène $\sigma^{IV}(r)$.

$$G^{int} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma} : \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} - \frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}^I(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dv - \frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}^{II}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dv - \frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}^{III}(r) : \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}}(r)dv \tag{4.55}$$

La fluctuation $\delta\boldsymbol{\sigma}^I$ apparaissant lors de la transformation de phase entre les différents grains du VER est supposée proportionnelle à la déformation moyenne de transformation $\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T$. Elle est exprimée en fonction de cette dernière à l'aide d'un facteur $-H_{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T}$. On peut ainsi écrire :

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}^I(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dv &= -\frac{1}{2V}\int_V -H_{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T}\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T\boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dv \\ &= \frac{1}{2}H_{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T} f \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^T \end{aligned} \tag{4.56}$$

La fluctuation du champ de contraintes $\delta\boldsymbol{\sigma}^{II}$ exprime l'incompatibilité entre les variantes de martensite présentes au niveau du grain. Sur tout le VER, cette énergie est approximée par la relation suivante :

$$-\frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}^{II}(r) : \boldsymbol{\varepsilon}^T(r)dv = \frac{1}{2}H_f f^2 \tag{4.57}$$

La fluctuation du champ de contraintes $\delta\boldsymbol{\sigma}^{III}$ exprime l'incompatibilité liés à la présence de l'hydrogène au niveau du grain et peut être écrite à l'aide d'un facteur $-H_{ch}$ et la déformation

d'expansion chimique $\boldsymbol{\alpha^{ch}}$. On peut ainsi écrire :

$$-\frac{1}{2V}\int_V \delta\boldsymbol{\sigma}^{III}(r) : \boldsymbol{\alpha^{ch}}(r)dv = -\frac{1}{2V}\int_V -H_{ch}\boldsymbol{\alpha^{ch}}(r)\boldsymbol{\alpha^{ch}}(r)dv$$
$$= \frac{1}{2}\ \Delta C\ H_{ch}\ \boldsymbol{\alpha^{ch}}\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} \tag{4.58}$$

L'expression de l'énergie d'interaction G^{int} est finalement :

$$G^{int} = \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma} : \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma}_{kl} + \frac{1}{2}\ fH_{\bar{\varepsilon}^T}\bar{\varepsilon}^T\bar{\varepsilon}^T + \frac{1}{2}H_f f^2 + \frac{1}{2}\ \Delta C\ H_{ch}\boldsymbol{\alpha^{ch}}\boldsymbol{\alpha^{ch}} \tag{4.59}$$

L'expression du potentiel thermodynamique du VER AMF en fonction des variables de contrôle $(\boldsymbol{\Sigma}, T, C)$ et des variables internes $(f, \bar{\varepsilon}^T)$ devient :

$$\Delta G(\boldsymbol{\Sigma}, T, f, \bar{\varepsilon}^T, C) = -\Delta T S^A + B(T - T_0)f - \frac{1}{2}\boldsymbol{\Sigma} : \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} - \boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\alpha^{th}}\Delta T \tag{4.60}$$
$$-\boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\alpha^{ch}}\Delta C - \boldsymbol{\Sigma} : f\bar{\varepsilon}^T + \frac{1}{2}H_f f^2 + \frac{1}{2}\ \Delta C\ H_{ch}\boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}} + \frac{1}{2}fH_{\bar{\varepsilon}^T}\bar{\varepsilon}^T : \bar{\varepsilon}^T$$
$$+C_v\left[(T - T_0) - Tlog(\frac{T}{T_0})\right] + E_f\ C + RT\,(C\ ln(C) + (1 - C)\ ln(1 - C))$$

4.3.3 Forces thermodynamiques

Le potentiel thermodynamique dépend des variables de contrôle, des variables internes et des paramètres intrinsèques au matériau considéré. Compte tenu des variables de controle et des variables internes utilisés ici, l'inégalité de Clausius-Duhem (4.30) devient :

$$-\frac{\partial\Delta G}{\partial\boldsymbol{\Sigma}} : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} - \dot{\boldsymbol{\Sigma}} : \boldsymbol{E} - \frac{\partial\Delta G}{\partial T}\dot{T} - S\dot{T} - \frac{\partial\Delta G}{\partial f}\dot{f} - \frac{\partial\Delta G}{\partial C}\dot{C} - \frac{\partial\Delta G}{\partial\bar{\varepsilon}^T}\dot{\bar{\varepsilon}}^T \tag{4.61}$$
$$-\boldsymbol{q}.\frac{\boldsymbol{grad}\ T}{T} - \boldsymbol{J}.\boldsymbol{grad}\ \mu - \mu\ div(\boldsymbol{J}) \geq 0$$

En utilisant l'équation d'équilibre (4.1) qui relie la concentration d'hydrogène C au vecteur flux $\boldsymbol{J}$, on obtient :

$$\left(-\frac{\partial\Delta G}{\partial\boldsymbol{\Sigma}} - \mathbf{E}\right) : \dot{\boldsymbol{\Sigma}}\ + \left(-\frac{\partial\Delta G}{\partial T} - S\right)\dot{T} - \frac{\partial\Delta G}{\partial f}\dot{f} + \left(\mu\ - \frac{\partial\Delta G}{\partial C}\right)\dot{C} - \frac{\partial\Delta G}{\partial\bar{\varepsilon}^T} : \dot{\bar{\varepsilon}}^T \tag{4.62}$$
$$-\boldsymbol{q}.\frac{\mathbf{grad}\ T}{T} - \mathbf{J}\ .\mathbf{grad}\ \mu \geq 0$$

Les forces motrices thermodynamiques associées aux différents phénomènes pris en compte sont obtenues à partir de l'expression du potentiel thermodynamique. En particulier les forces thermodynamiques A_k associées aux variables internes V_k sont définies comme suit

$$F^k = -\frac{\partial\Delta G}{\partial V_k} \tag{4.63}$$

En introduisant les différentes dérivées du potentiel $\Delta G(\boldsymbol{\Sigma}, T, C, f, \bar{\varepsilon}^T)$ dans l'inégalité de Clausius-Duhem, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned}
&\left(\mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \boldsymbol{\alpha}^{th}\Delta T + \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}}\Delta C + f\bar{\varepsilon}^T - E\right) : \dot{\boldsymbol{\Sigma}} \\
&+\left(S^A - Bf + \boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{th}} - C_v \log\frac{T}{T_0} - S + R(C\ ln(C) + (1-C)ln(1-C))\right)\dot{T} \\
&+\left(\boldsymbol{\Sigma}\bar{\varepsilon}^{th} - B(T-T_0) - \frac{1}{2}H_{\bar{\varepsilon}^T}\bar{\varepsilon}^T : \bar{\varepsilon}^T - H_f f\right)\dot{f} \\
&+\left(\mu + RT\left(ln\left(\frac{C}{1-C}\right) + \frac{E_f}{RT}\right) + \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}} : \boldsymbol{\Sigma} - \frac{1}{2}H_{ch}\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}} : \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}}\right)\dot{C} \\
&+f(\boldsymbol{\Sigma}^d - H_{\bar{\varepsilon}^T}\bar{\varepsilon}^T) : \dot{\bar{\varepsilon}}^T - J\ \mathbf{grad}\ \mu - \boldsymbol{q}\frac{\mathbf{grad}T}{T} \geq 0
\end{aligned} \tag{4.64}$$

où $\boldsymbol{\Sigma}^d$ désigne le tenseur déviateur des contraintes.
A partir de la dernière relation, nous pouvons identifier les forces motrices thermodynamiques associées aux variables de contrôle et variables internes :

- Force élastique :

$$F^{\boldsymbol{\Sigma}} = \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{th}}\Delta T + \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}}\Delta C + f\bar{\varepsilon}^T - \boldsymbol{E} \tag{4.65}$$

- Force entropique :

$$F^T = S^A - Bf + \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{th}} : \boldsymbol{\Sigma} - C_v \log\frac{T}{T_0} - S + R\ (C\ ln(C) + (1-C)ln(1-C)) \tag{4.66}$$

- Force motrice de transformation de phase

$$F^f = -B(T-T_0) + \boldsymbol{\Sigma} : \bar{\varepsilon}^T - \frac{1}{2}H_{\bar{\varepsilon}^T}\bar{\varepsilon}^T : \bar{\varepsilon}^T - H_f f \tag{4.67}$$

- Force motrice d'orientation des variantes de martensite

$$F^{\varepsilon^T} = f\boldsymbol{\Sigma}^d - fH_{\bar{\varepsilon}^T}\bar{\varepsilon}^T \tag{4.68}$$

- Force d'expansion chimique

$$F^{ch} = \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}} : \boldsymbol{\Sigma} - \frac{1}{2}H_{ch}\boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}} : \boldsymbol{\alpha}^{\boldsymbol{ch}}\ \Delta C + RT\left(ln\left(\frac{C}{1-C}\right) + \frac{E_f}{RT}\right) + \mu \tag{4.69}$$

L'équilibre thermo-chimio-élastique est considéré comme instantané (se déroulant à une échelle de temps largement inférieure à celle des processus dissipatifs)et se traduit par :

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial\Delta G}{\partial\boldsymbol{\Sigma}} - \boldsymbol{E} &= 0 \\
-\frac{\partial\Delta G}{\partial T} - S &= 0 \\
-\frac{\partial\Delta G}{\partial C} + \mu &= 0
\end{aligned} \tag{4.70}$$

ou encore :

$$\begin{aligned}
\mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \boldsymbol{\alpha^{th}} \Delta T + \boldsymbol{\alpha^{ch}} \Delta C + f\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} - \boldsymbol{E} = 0 \\
S^A - Bf + \boldsymbol{\Sigma} : \boldsymbol{\alpha^{th}} - C_v(\log(\frac{T}{T_0})) - R(C\ ln(C) + (1-C)\ ln(1-C)) - S = 0 \\
\boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\Sigma} - \frac{1}{2} H_{ch}\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}}\ \Delta C + RT\ \left(ln\left(\frac{C}{1-C}\right) + \frac{E_f}{RT}\right) + \mu = 0
\end{aligned} \tag{4.71}$$

Le potentiel chimique μ s'écrit donc :

$$\mu = -\boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\Sigma} + \frac{1}{2} H_{ch}\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}}\ \Delta C - RT \left(ln\left(\frac{C}{1-C}\right) + \frac{E_f}{RT}\right) \tag{4.72}$$

D'après la relation d'Onsager, le vecteur flux J s'écrit :

$$\boldsymbol{J} = -\frac{D}{RT} C(1-C) \boldsymbol{\nabla} \mu \tag{4.73}$$

Le gradient du potentiel chimique s'écrit :

$$\boldsymbol{\nabla \mu} = -\boldsymbol{\alpha^{ch}} : \nabla \boldsymbol{\Sigma} + \frac{1}{2} H_{ch}\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}}\ \nabla C - RT \left(\frac{\nabla C}{C(1-C)}\right) \tag{4.74}$$

D'où le vecteur flux de concentration s'écrit :

$$\boldsymbol{J} = D \nabla C - \frac{1}{2} \frac{D}{RT} H_{ch}\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}}\ C(1-C) \nabla C + \frac{D}{RT} C(1-C) \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \nabla \boldsymbol{\Sigma} \tag{4.75}$$

4.3.4 Potentiel de dissipation

Lors de la modélisation du comportement superélastique, il faut tenir compte de la dissipation d'énergie observée lors des transformations de phase. Cette dissipation peut être déduite à partir de l'inégalité de Clausius Duhem en tenant compte de l'équilibre thermoélastique du VER. Son expression est définie par la relation suivante :

$$\Phi_{totale} = F^f \dot{f} + F^{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} - \boldsymbol{J}.\mathbf{grad}\ \mu - \boldsymbol{q}.\frac{\mathbf{grad} T}{T} \geq 0 \tag{4.76}$$

La dissipation totale peut être scindée en trois parties : une dissipation mécanique Φ_m, une dissipation thermique Φ_{th} et une dissipation chimique Φ_{ch} comme suivant :

$$\begin{aligned}
\Phi_m &= F^f \dot{f} + F^{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} \\
\Phi_{th} &= -\boldsymbol{q}.\frac{\mathbf{grad} T}{T} \\
\Phi_{ch} &= -\mathbf{J}.\mathbf{grad}\ \mu
\end{aligned} \tag{4.77}$$

La dissipation produite par conduction thermique Φ_{th} peut être nulle dans le cas d'un champ de température homogène dans tout le VER ou positive dans le cas contraire. La dissipation mécanique Φ_m est exprimée en fonction des forces critiques d'activation positives et de la dérivée temporelle des variables internes dissipatives choisies pour décrire le comportement inélastique du VER. Deux forces critiques d'activation sont introduites : F^f_{crit} liée à la transformation de phase et $F^{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}}_{crit}$ liée au processus de réorientation des variantes de martensite. La dissipation mécanique critique Φ^m_{crit} peut s'écrire comme suivant :

$$\Phi^m_{crit} = F^f_{crit} \dot{f} + f F^{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}}_{crit} : \dot{\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}}^{tr} \tag{4.78}$$

Comme la variable $\bar{\varepsilon}^{tr}$ et la force thermodynamique $F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}$ sont des grandeurs tensorielles, le critère de réorientation des variantes de martensite est par la suite tensoriel. Il est remplacé par son équivalent scalaire $F_{eq}^{\bar{\varepsilon}^{tr}}$ désignant la norme au sens de Von Mises de la force thermodynamique de réorientation des variantes de martensite :

$$F_{eq}^{\bar{\varepsilon}^{tr}} = \sqrt{\frac{3}{2} F^{\bar{\varepsilon}^{tr}} : F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}} \tag{4.79}$$

En tenant compte de cette dernière hypothèse, on adoptera l'expression suivante de la dissipation :

$$\Phi_m \approx F^f \dot{f} + F_{eq}^{\bar{\varepsilon}^{tr}} \dot{\bar{\varepsilon}}_{eq}^{tr} = F_{crit}^f \dot{f} + f F_{crit}^{\bar{\varepsilon}^{tr}} \dot{\bar{\varepsilon}}_{eq}^{tr} \tag{4.80}$$

La dissipation mécanique étant positive ($\Phi_m \geq 0$), les dissipations dues à la transformation martensitique et au réorientation des variantes de martensite sont aussi positives.

$$\begin{aligned} \Phi_f &= F_{crit}^f \dot{f} \geq 0 \\ \Phi_{\bar{\varepsilon}^{tr}} &= f F_{crit}^{\bar{\varepsilon}^{tr}} \dot{\bar{\varepsilon}}_{eq}^{tr} \geq 0 \end{aligned} \tag{4.81}$$

Pour prendre en compte le phénomène d'orientation des variantes de martensite, une surface de charge critique est définie en se basant sur un critère isotrope. On introduit ainsi un paramètre matériau constant $F_{\bar{\varepsilon}^{tr}}^{max}$ vérifiant la relation :

$$F_{eq}^{\bar{\varepsilon}^{tr}} = f F_{\bar{\varepsilon}^{tr}}^{max} \tag{4.82}$$

On obtient ainsi la force critique d'activation $F_{crit}^{\bar{\varepsilon}^{tr}}$ liée à l'orientation des variantes de martensite :

$$F_{crit}^{\bar{\varepsilon}^{tr}} = F_{\bar{\varepsilon}^{tr}}^{max} \tag{4.83}$$

La force critique F_{crit}^f est définie à partir d'un paramètre matériau F_f^{max}. La dérivée temporelle de la fraction volumique de martensite $\dot{f}$ est positive au cours de la transformation directe (austénite $\longrightarrow$ martensite) et négative au cours de la transformation inverse (martensite $\longrightarrow$ austénite). On définit alors deux surfaces de charge critiques associées au critère de transformation de phase. Suivant le sens de la transformation de phase (directe ou inverse), la force critique de transformation est exprimée comme suit :

$$\begin{aligned} F_{crit}^f &= F_f^{max} \qquad si \;\; \dot{f} > 0 \\ F_{crit}^f &= -F_f^{max} \qquad si \;\; \dot{f} < 0 \end{aligned} \tag{4.84}$$

Afin de respecter la positivité de la dissipation $\Phi_f = F_{crit}^f . \dot{f} \geq 0$, la force critique de transformation est négative au cours de la transformation de phase inverse et la dérivée temporelle de la fraction volumique de martensite est aussi négative. L'effet de la stabilisation de la martensite est aussi pris en compte dans ce modèle. Il s'apparente à un processus dissipatif et est introduit comme une dissipation additionnelle Φ_{stab} proportionnelle à la déformation moyenne de transformation équivalente ($\bar{\varepsilon}_{eq}^{tr} = \sqrt{\frac{3}{2} \bar{\varepsilon}^{tr} : \bar{\varepsilon}^{tr}}$). Son expression est donnée en introduisant un coefficient H_s strictement positif par l'expression suivante :

$$\Phi_{stab} = -H_s \bar{\varepsilon}_{eq}^{tr} \dot{f} \tag{4.85}$$

Par la suite, l'expression de la force critique de transformation est modifiée et on obtient :

$$\begin{aligned} F^f_{crit} &= F^{max}_f - H_s \bar{\varepsilon}^{tr}_{eq} \qquad si \;\; \dot{f} > 0 \\ F^f_{crit} &= -F^{max}_f - H_s \bar{\varepsilon}^{tr}_{eq} \qquad si \;\; \dot{f} < 0 \end{aligned} \tag{4.86}$$

4.3.5 Transformation de phase

En vue de prendre en compte les phénomènes de boucle interne, la force critique d'activation de la transformation de phase F^{crit}_f est redéfinie. On considère pour cela, deux paramètres matériaux : F^{max}_f et F^{min}_f, représentant respectivement les forces critiques maximale et minimale de transformation de phase. Deux variables mémoires sont définies pour tenir compte des précédents chargements γ_f et F^{mem}_f. Où γ_f représente l'avancement d'une transformation de phase incomplète directe ou inverse et F^{mem}_f désigne la force thermodynamique mise en mémoire à chaque inversion du sens de la transformation. Par la suite, la force critique d'activation devient :

$$\begin{aligned} F^f_{crit} &= (1-\gamma_f)F^{min}_f + \gamma_f F^{max}_f - H_s \bar{\varepsilon}^{tr}_{eq} \qquad si \;\; \dot{f} > 0 \\ F^f_{crit} &= -((1-\gamma_f)F^{min}_f + \gamma_f F^{max}_f) - H_s \bar{\varepsilon}^{tr}_{eq} \qquad si \;\; \dot{f} < 0 \end{aligned} \tag{4.87}$$

En tenant en compte les expressions de la force critique de transformation F^f_{crit} et de la force motrice de transformation $F^f_{m-\lambda}$ exprimées ci-dessus, les critères d'activation de la transformation de phase peuvent être écrite comme suit :

- transformation de phase austénite $\longrightarrow$ martensite si :

  $F^f_{m-\lambda} - (1-\gamma_f)F^{mem}_f = (1-\gamma_f)F^{min}_f + \gamma_f F^{max}_f - H_s \bar{\varepsilon}^{tr}_{eq}$ et $\frac{d(F^f_{m-\lambda} - (1-\gamma_f)F^{mem}_f)}{dt} = 0$.
  La dérivée temporelle de la fraction volumique de martensite est alors positive : $\dot{f} > 0$.

- transformation de phase martensite $\longrightarrow$ austénite si :

  $F^f_{m-\lambda} - (1-\gamma_f)F^{mem}_f = -((1-\gamma_f)F^{min}_f + \gamma_f F^{max}_f) - H_s \bar{\varepsilon}^{tr}_{eq}$ et $\frac{d(F^f_{m-\lambda} - (1-\gamma_f)F^{mem}_f)}{dt} = 0$.
  La dérivée temporelle est alors négative : $\dot{f} < 0$.

- pas de transformation si la dérivée temporelle de la fraction volumique de martensite est nulle : $\dot{f} = 0$.

4.3.6 Orientation des variantes de martensite

Au cours du phénomène d'orientation des variantes de martensite, la vitesse de la déformation moyenne de transformation est définie à l'aide d'une règle de normalité par rapport à la force thermodynamique $F^{\bar{\varepsilon}^T}$. Cette règle s'exprime comme suit :

$$\dot{\bar{\varepsilon}}^{tr} = \lambda_{\varepsilon^T} \frac{\partial F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{eq}}{\partial F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}} \tag{4.88}$$

- l'orientation des variantes de martensite est activée si :

  $F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda-eq} = F^{max}_{\bar{\varepsilon}^{tr}}$ et $\frac{dF^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda-eq}}{dt} = 0$, l'orientation des variantes est activée ; la dérivée temporelle de la déformation moyenne de transformation évolue, $\dot{\bar{\varepsilon}}^{tr} \neq 0$.

- l'orientation des variantes de martensite est inactive si : $F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda-eq} < F^{max}_{\bar{\varepsilon}^{tr}}$ ou si $F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda-eq} = F^{max}_{\bar{\varepsilon}^{tr}}$ et $\frac{dF^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda-eq}}{dt} \leq 0$

Où $F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda-eq}$ désigne la norme au sens de Von Mises de la force thermodynamique $F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda}$ ($F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda-eq} = \sqrt{\frac{3}{2} F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda} : F^{\bar{\varepsilon}^{tr}}_{\lambda}}$).

Les critères ci-dessus sont complétés par des équations supplémentaires permettant de gérer l'évolution de la variable tensorielle $\bar{\varepsilon}^{tr}$ dans les cas où la martensite apparaît autoaccommodée (déformation macroscopique de transformation constante : $\dot{E}^T = 0$), la transformation de phase inverse se produit, ou bien dans le cas purement élastique. Ces différentes équations de même que la prise en compte dans le présent modèle, de la dissymétrie traction-compression observée dans le comportement des AMF sont décrites en détail dans les travaux de thèse d'Arnaud Duval [25] et d'Yves Chemisky [10].

4.4 Développement d'un élément fini 2D à contraintes planes pour le comportement thermo-mécano-chimique des AMF

Nous disposons maintenant d'un modèle de comportement des AMF qui prend en compte l'effet de la diffusion de l'hydrogène. Il est constitué des équations du comportement des AMF, de l'équation de diffusion et de l'équation de la chaleur. Pour exploiter ce modèle dans l'étude de comportement thermo-mécano-chimique des structures en AMF avec prise en compte des effets de la diffusion de l'hydrogène, nous allons l'implémenter dans le logiciel élément finis Abaqus.

La méthode élément finis sera utilisée pour résoudre un tel problème ; à cette fin, un élément fini 2D en contraintes planes ayant 4 degrés de libertés (ddl) par nœud (les deux déplacements dans le plan : la température et la concentration d'hydrogène) sera développé.

4.4.1 Équations du modèle pour le couplage thermo-mécano-chimique dans les AMF

Le problème thermo-mécano-chimique à résoudre est composé

- des équations d'équilibre :

  Considérons un domaine matériel Ω quelconque. les équations d'équilibres mécanique, thermique et chimique s'écrivent :

$$\begin{cases} div(\boldsymbol{\Sigma}) + \mathrm{f} &= 0 \\ div(\boldsymbol{q}) + q_d &= 0 \\ div(\boldsymbol{J}) + \dfrac{\partial c}{\partial t} &= 0 \end{cases}$$

  où $\boldsymbol{\Sigma}$ est le tenseur des contraintes mécaniques, $\boldsymbol{f}$ la somme des forces volumiques appliquées au domaine, $\boldsymbol{q}$ est le vecteur flux de chaleur, q_d représente les apports volumiques de chaleur qui peuvent correspondre à des effets Joules ou bien au résultat d'une réaction chimique endo- ou exo-thermique dans le volume, $\boldsymbol{J}$ est le vecteur flux chimique et C la concentration d'hydrogène présente dans le domaine.

- des conditions aux limites : Une force mécanique T ou un déplacement mécanique U peuvent

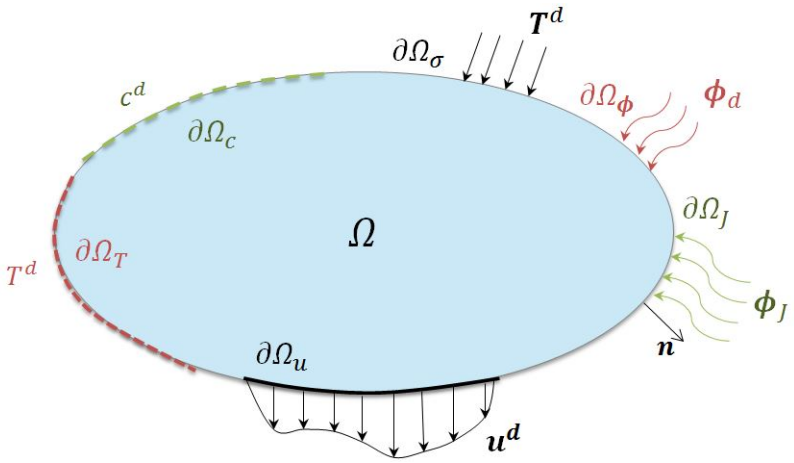

FIGURE 4.3 – Équilibre du domaine matériel Ω : notations.

être appliqués sur $\partial\Omega$, la frontière de Ω, qui se décompose en $\partial\Omega_{\boldsymbol{\sigma}}$ et $\partial\Omega_u$ formant une partition de $\partial\Omega$: $\partial\Omega = \partial\Omega_{\boldsymbol{\sigma}} \bigcup \partial\Omega_u$ et $\partial\Omega_{\boldsymbol{\sigma}} \bigcap \partial\Omega_u = \emptyset$ (voir figure 4.3).
D'autre part, la frontière $\partial\Omega$ peut être soumise à un flux de chaleur ϕ_d sur $\partial\Omega_\phi$ ou une température imposée T_d sur $\partial\Omega_T$. $\partial\Omega_\phi$ et $\partial\Omega_T$ forment également une partition de $\partial\Omega$: $\partial\Omega = \partial\Omega_T \bigcup \partial\Omega_\phi$ et $\partial\Omega_T \bigcap \partial\Omega_\phi = \emptyset$ (voir figure 4.3).
Finalement, la frontière $\partial\Omega$ peut être soumise à un flux de diffusion j sur $\partial\Omega_j$ ou une concentration imposée C_s sur $\partial\Omega_C$. $\partial\Omega_{\boldsymbol{J}}$ et $\partial\Omega_{C_s}$ forment aussi une partition de $\partial\Omega$: $\partial\Omega = \partial\Omega_{\boldsymbol{J}} \bigcup \partial\Omega_{C_s}$ et $\partial\Omega_{\boldsymbol{J}} \bigcap \partial\Omega_{C_s} = \emptyset$ (voir figure 4.3).

En utilisant ces notations, les conditions aux limites peuvent être écrites sous la forme :

$$\left\{\begin{array}{rcll} \boldsymbol{u} & = & \boldsymbol{u}^d & sur\ \partial\Omega_u \\ \boldsymbol{\Sigma}.\boldsymbol{n} & = & \boldsymbol{T}^\sigma & sur\ \partial\Omega_{\boldsymbol{\sigma}} \\ & & & \\ T & = & T^d & sur\ \partial\Omega_T \\ T(x,t=0) & = & T_0 & \forall x \in \Omega \\ \boldsymbol{q}.\boldsymbol{n} & = & -\phi_d & sur\ \partial\Omega_\phi \\ & & & \\ C & = & C^d & sur\ \partial\Omega_c \\ C(x,t=0) & = & C_0 & \forall x \in \Omega \\ \boldsymbol{J}.\boldsymbol{n} & = & \phi_{\boldsymbol{J}} & sur\ \partial\Omega_{\boldsymbol{J}} \end{array}\right.$$

- des lois de comportement du modèle AMF developpées dans le paragraphe précédent :

$$E = E^{el} + E^{th} + E^T + E^{ch} = \mathbb{S} : \boldsymbol{\Sigma} + \boldsymbol{\alpha^{th}}\ \Delta T + f\bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} + \boldsymbol{\alpha^{ch}}\ \Delta C \tag{4.89}$$

$$F^f = \boldsymbol{\Sigma} : \bar{\varepsilon}^{tr} - B(T - T_0) - H_f f - \frac{1}{2} H_{\bar{\varepsilon}^{tr}} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} : \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr} \tag{4.90}$$

$$F^{\bar{\varepsilon}^{tr}} = f(\boldsymbol{\Sigma}^d - H_{\bar{\varepsilon}^{tr}} \bar{\boldsymbol{\varepsilon}}^{tr}) \tag{4.91}$$

- des conditions de saturation de la transformation de phase :
  $f \geq 0\,;\, 1-f \geq 0$
  $\varepsilon^T_{MAX} - |\varepsilon^T| \geq 0$

- Prendre en Compte les conditions de saturation et les boucles internes :
  $|F_f - (1-\gamma_f)F_f^{mem}| \geq F_f^{crit} \quad et \quad F^{eq}_{\varepsilon^T} \geq F^{max}_{\varepsilon^T}$

4.4.2 Formulation faible de l'équilibre

Le but de ce paragraphe est de proposer une formulation faible du problème thermo-mécano-chimique. Pour établir cette forme faible, on introduit trois espaces de champs virtuels W_u, W_T et W_c respectivement associés aux déplacements, à la température et à la concentration d'hydrogène :

$$W_u = \{\mathbf{u}^* \setminus \mathbf{u}^* \in [C^0]^2, \mathbf{u}^* = 0 \quad sur \quad \partial\Omega_u\} \tag{4.92}$$

$$W_T = \{T^* \setminus T^* \in [C^0], T^* = 0 \quad sur \quad \partial\Omega_T\} \tag{4.93}$$

$$W_C = \{C^* \setminus C^* \in [C^0], C^* = 0 \quad sur \quad \partial\Omega_c\} \tag{4.94}$$

En multipliant respectivement les équations d'équilibre mécanique, thermique et chimique par le champ virtuel $\mathbf{u}^*$, le champ virtuel T^* et le champ virtuel C^* puis en les intégrant sur le domaine Ω, on trouve le système écrit sous forme faible :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \int_\Omega (div\boldsymbol{\Sigma} + \boldsymbol{f})\ \boldsymbol{u}^*\ dv &=& 0 \\ \int_\Omega (div\ \boldsymbol{q} + q_d)\ T^*\ dv &=& 0 \\ \int_\Omega (div\boldsymbol{J} + \frac{\partial C}{\partial t})\ C^*\ dv &=& 0 \end{array}\right. \tag{4.95}$$

En effectuant une intégration par parties, on obtient le système suivant :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \int_\Omega \boldsymbol{\Sigma}\ :\boldsymbol{\varepsilon}^*\ d\Omega - \int_\Omega \boldsymbol{f}\ .\boldsymbol{u}^*\ d\Omega - \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{\Sigma}.\boldsymbol{n}\ \boldsymbol{u}^* dA &=& 0 \\ \int_\Omega \boldsymbol{q}\ \Delta T^*\ d\Omega - \int_\Omega q_d\ T^*\ d\Omega - \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{q}.\ \boldsymbol{n}\ T^*\ dA &=& 0 \\ \int_\Omega \dot{C}\ C^*\ d\Omega - \int_\Omega J_i\ \Delta C^*\ d\Omega + \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{J}\ .\boldsymbol{n}\ C^*\ dA &=& 0 \end{array}\right. \tag{4.96}$$

ou encore :

$$\left\{\begin{array}{rcl} \int_\Omega \boldsymbol{\Sigma}\ :\boldsymbol{\varepsilon}^*\ d\Omega - \int_\Omega \boldsymbol{f}\ .\boldsymbol{u}^*\ d\Omega - \int_{\partial\Omega} \boldsymbol{T}^\sigma \boldsymbol{u}^* dA &=& 0 \\ \int_\Omega \boldsymbol{q}\ .\Delta T^*\ d\Omega - \int_\Omega q_d\ T^*\ d\Omega + \int_{\partial\Omega} \phi_d\ T^*\ dA &=& 0 \\ \int_\Omega \dot{C}\ C^*\ d\Omega - \int_\Omega \boldsymbol{J}\ .\Delta C^*\ d\Omega + \int_{\partial\Omega} T^J\ C^*\ dA &=& 0 \end{array}\right. \tag{4.97}$$

Dans la relation précédente, la dérivée temporelle de la concentration d'hydrogène est déterminée à partir de l'incrément de temps Δt par la méthode des différences finis :

$$\dot{C} = \frac{C_{n+1} - C_n}{\Delta t} \tag{4.98}$$

où C_{n+1} et C_n correspondent aux valeurs de la concentration d'hydrogène respectivement aux instants t_{n+1} et t_n. Le tenseur des déformations virtuelles $\delta\boldsymbol{\varepsilon}$, le vecteur flux de chaleur et le vecteur flux de concentration sont définis :

$$\begin{cases} \boldsymbol{\Sigma} &= \mathbb{C} : (\boldsymbol{E} - \boldsymbol{E}^{tr} - \boldsymbol{E}^{th} - \boldsymbol{E}^{ch}) \\ \boldsymbol{q} &= -\boldsymbol{k}.\boldsymbol{\nabla T} \\ \boldsymbol{J} &= -\frac{D}{RT}C(1-C)(\nabla\mu) \end{cases} \tag{4.99}$$

Le tableau (4.1) rassemble les correspondances entre les termes mécaniques, thermiques et chimiques terme par terme :

TABLE 4.1 – Analogie entre la mécanique, le transfert thermique et le transfert de masse.

Mécanique		**Thermique**		**Chimique**	
Déplacement	u	Variation de température	T	Variation de concentration	c
Contrainte	Σ	Flux de chaleur	$\boldsymbol{q}$	Flux de concentration	$\boldsymbol{J}$
Déformation	$\boldsymbol{\varepsilon}$	Gradient de température	∇T	Gradient de concentration	∇c
Déplacement imposé	u_d	Température imposée	T_d	Concentration imposée	c_d
Effort imposé	F_d	Flux imposé	ϕ_d	Flux imposé	ϕ_J
Effort volumique	f_d	Apport volumique	q_d	Apport volumique	j_d

4.4.3 Discrétisation spatiale

Le problème couplé thermo-mécano-chimique à résoudre est défini par le système d'équations (4.97). En vue d'une résolution par la méthode des éléments finis, un élément fini de forme quadrangulaire en contraintes planes est développé (voir figure 4.4).

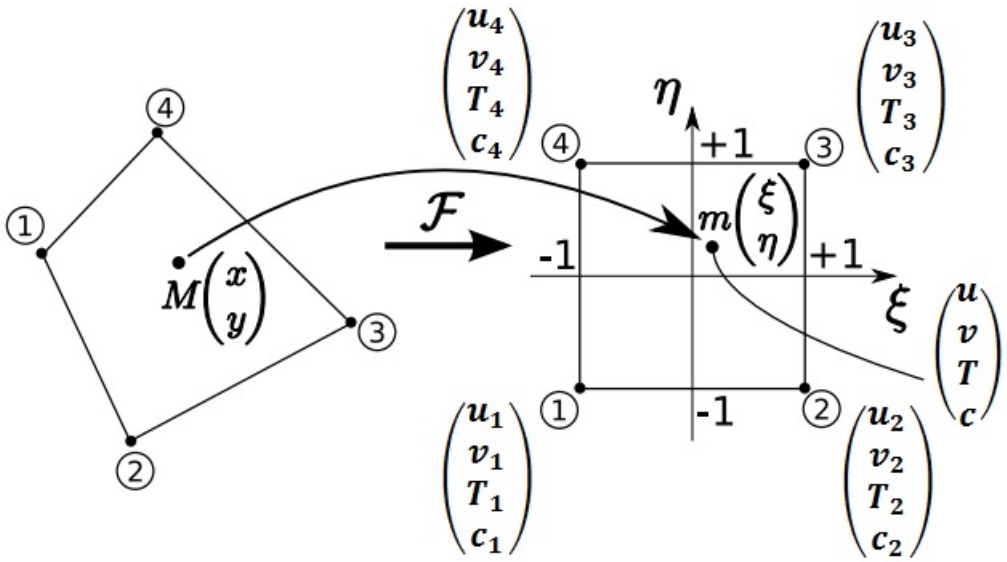

FIGURE 4.4 – Élément fini quadrangulaire développé avec les quatre degrés de liberté retenus.

Pour obtenir le système matriciel associé au comportement élémentaire, il faut tout d'abord définir les champs intervenant dans le comportement du milieu continu à couplage thermo-chemo-mécanique, il s'agit du champ mécanique, le déplacement ; du champ thermique et du champ chimique. Dans le cas d'un problème purement mécanique, on utilise une formulation en déplacement, dans le cas du problème qui nous intéresse à couplage thermo-chimio-mécanique, on utilise une formulation duale déplacement mécanique - température - concentration d'hydrogène, non plus sur le domaine Ω mais sur un unique élément fini de volume V^e et de surface fermée S^e. L'opération d'assemblage permettra de se ramener au domaine Ω complet.

Définition des champs de déplacement, de déformation, de température et de concentration d'hydrogène

Pour chaque point de l'élément de référence de coordonnées (ξ, η), le vecteur de déplacement, la concentration et la température sont calculés à partir des déplacements, concentrations et températures nodaux par les relations suivantes :

$$\mathbf{u}(\xi,\eta) = [N^u(\xi,\eta)]\{u\} \quad , \quad T(\xi,\eta) = \left[N^{th}(\xi,\eta)\right]\{T\} \quad \text{et} \quad c(\xi,\eta) = \left[N^{ch}(\xi,\eta)\right]\{c\} \tag{4.100}$$

Le vecteur déplacement virtuel, la température virtuelle ainsi que la concentration d'hydrogène virtuelle sont exprimés par :

$$u^\star(\xi,\eta) = [N^u(\xi,\eta)]\{u^\star\} \quad , \quad T^\star(\xi,\eta) = \left[N^{th}(\xi,\eta)\right]\{u^\star\} \;\; et \;\; c^\star(\xi,\eta) = \left[N^{ch}(\xi,\eta)\right]\{c^\star\} \tag{4.101}$$

$[N^u]$, $\left[N^{th}\right]$ et $\left[N^{ch}\right]$ désignent les matrices d'interpolation composées par les fonctions de forme et sont respectivement données par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} [N^u] &= \begin{bmatrix} N_1 & 0 & N_2 & 0 & N_3 & 0 & N_4 & 0 \\ 0 & N_1 & 0 & N_2 & 0 & N_3 & 0 & N_4 \end{bmatrix} \\ \left[N^{th}\right] &= \begin{bmatrix} N_1 & N_2 & N_3 & N_4 \end{bmatrix} \\ \left[N^{ch}\right] &= \begin{bmatrix} N_1 & N_2 & N_3 & N_4 \end{bmatrix} \end{aligned} \tag{4.102}$$

où les $N_i (i = 1 \cdots 4)$ sont supposées être des fonctions de formes linéaires. Le vecteur gradient de concentration d'hydrogène, le gradient de température, le tenseur des déformations (exprimé sous forme vectorielle) ainsi que leurs correspondants virtuels peuvent être déterminés et exprimés sous la forme suivante :

$$\{\nabla c\} = \begin{Bmatrix} c_{,x} \\ c_{,y} \end{Bmatrix} = \left[B^{ch}\right]\{c\} \quad et \quad \{\nabla c^\star\} = \begin{Bmatrix} c^\star_{,x} \\ c^\star_{,y} \end{Bmatrix} = \left[B^{ch}\right]\{c^\star\} \tag{4.103}$$

$$\{\nabla T\} = \begin{Bmatrix} T_{,x} \\ T_{,y} \end{Bmatrix} = \left[B^{th}\right]\{T\} \quad et \quad \{\nabla T^\star\} = \begin{Bmatrix} T^\star_{,x} \\ T^\star_{,y} \end{Bmatrix} = \left[B^{th}\right]\{T^\star\}$$

$$\{E\} = \begin{Bmatrix} E_{xx} \\ E_{yy} \\ 2E_{xy} \end{Bmatrix} = [B^u]\{u\} \quad et \quad \{\nabla u^\star\} = [B^u]\{u^\star\}$$

Les matrices $\left[B^{ch}\right]$, $\left[B^{th}\right]$ et $[B^u]$ sont déterminées à partir de la matrice des gradients des fonctions de forme et des vecteurs nodaux $\{c\}$, $\{T\}$ et $\{u\}$ respectivement. En tenant compte de l'équation (4.98) et des équations (4.100) à (4.103), nous allons écrire les formes faibles des équations du problème à résoudre.

$$\left\{\begin{array}{rcl} \int_{\Omega_e}[B^u]^T\{\ \mathbf{\Sigma}(u,T,c)\}\ \ d\Omega - \int_{\Omega_e}[N^u]^T\ [f]\ d\Omega - \int_{\partial\Omega_e}[N^u]^T\{T\sigma\}\ dA &=& R_e^u(u,T,c)=0 \\ \int_{\Omega_e}[B^{th}]^T[q]\ \ d\Omega - \int_{\Omega_e}[N^{th}]^T\ [q_d]\ d\Omega - \int_{\partial\Omega_e}[N^{th}]^T[\phi_d]\ dA &=& R_e^T(u,T,c)=0 \\ -\int_{\Omega_e}[B^{ch}]^T[J]\ \ d\Omega + \int_{\Omega_e}\ [N^{ch}]^T[N^{ch}]\ \left(\frac{c_{n+1}-c_n}{\Delta t}\right)\ d\Omega + \int_{\partial\Omega_e}[N^{ch}]^T[\phi_s]\ \ dA &=& R_e^c(u,T,c)=0 \end{array}\right. \tag{4.104}$$

où Ω_e désigne le volume de l'élément fini et $\delta\Omega_e$ son contour. Le système d'équations non-linéaires à résoudre peut donc se mettre sous la forme suivante :

$$\left\{\begin{array}{l} \boldsymbol{R}_e^u(u,T,c) \\ \boldsymbol{R}_e^T(u,T,c) \\ \boldsymbol{R}_e^c(u,T,c) \end{array}\right\} = \{\boldsymbol{R}_e(u,T,c)\} = \{0\} \tag{4.105}$$

où $\{\boldsymbol{R}_e(u,T,c)\}$ est un vecteur unique composé des résidus $\boldsymbol{R}_e^u(u,T,c)$, $\boldsymbol{R}_e^T(u,T,c)$ et $\boldsymbol{R}_e^c(u,T,c)$, respectivement liés aux équations de l'équilibre mécanique, thermique et diffusif (ou chimique). Nous utiliserons la méthode itérative de Newton-Raphson pour sa résolution.
En supposant qu'à un l'instant $t = t_n$ nous avons un système à l'équilibre exprimé par la relation : $\boldsymbol{R}_e(\boldsymbol{d}_n) = 0$, où $\boldsymbol{d}_n$ est le vecteur des degrés de libertés (ddl)(u,T,c) de l'élément 2D à l'instant t_n, le problème à résoudre consiste à trouver les valeurs des ddl à l'instant t_{n+1}, c'est à dire le vecteur $\boldsymbol{d}_{n+1}$. Pour ce faire, nous effectuons à l'itération (k+1) une linéarisation qui nous permet de déterminer la correction $\delta\Delta\boldsymbol{d}_{n+1}^{(k+1)}$ de l'incrément $\Delta\boldsymbol{d}_{n+1}^{(k+1)}$ des ddl. La relation linéarisée s'écrit :

$$\boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{(k)} + \frac{\partial\boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{(k)}}{\partial\boldsymbol{d}_{n+1}^{(k)}}\delta\Delta\boldsymbol{d}_{n+1}^{(k+1)} \approx 0 \quad avec\ \ \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{(k)} = \boldsymbol{R}_e(\boldsymbol{d}_n + \Delta\boldsymbol{d}_{n+1}^{(k)}) \tag{4.106}$$

La correction $\delta\Delta\boldsymbol{d}_{n+1}^{(k+1)}$ du vecteur des degrés de liberté nodaux est donc déterminée à l'aide de la relation :

$$\delta\Delta\boldsymbol{d}_{n+1}^{(k+1)} = -\left[\frac{\partial\boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{(k)}}{\partial\boldsymbol{d}_{n+1}^{(k)}}\right]^{-1}\boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{(k)} \tag{4.107}$$

où $\left[\frac{\partial\boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{(k)}}{\partial d_{n+1}^{(k)}}\right]$ représente la matrice tangente élémentaire à l'instant $t = t_{n+1}$ et à l'itération k. Elle se décompose à l'aide des sous matrices suivantes :

$$[K] = \left[\frac{\partial\boldsymbol{R}_e}{\partial\boldsymbol{d}}\right] = \begin{bmatrix} [K^{uu}] & \left[K^{uT}\right] & [K^{uc}] \\ \left[K^{Tu}\right] & \left[K^{TT}\right] & \left[K^{Tc}\right] \\ [K^{cu}] & \left[K^{cT}\right] & [K^{cc}] \end{bmatrix} \tag{4.108}$$

Nous utiliserons les quadratures de Gauss pour le calcul des différentes intégrales. Les expressions des matrices $[K^{uu}]_{n+1}^{(k)}$, $[K^{uc}]_{n+1}^{(k)}$ et $\left[K^{uT}\right]_{n+1}^{(k)}$ font apparaitre les opérateurs tangents liés

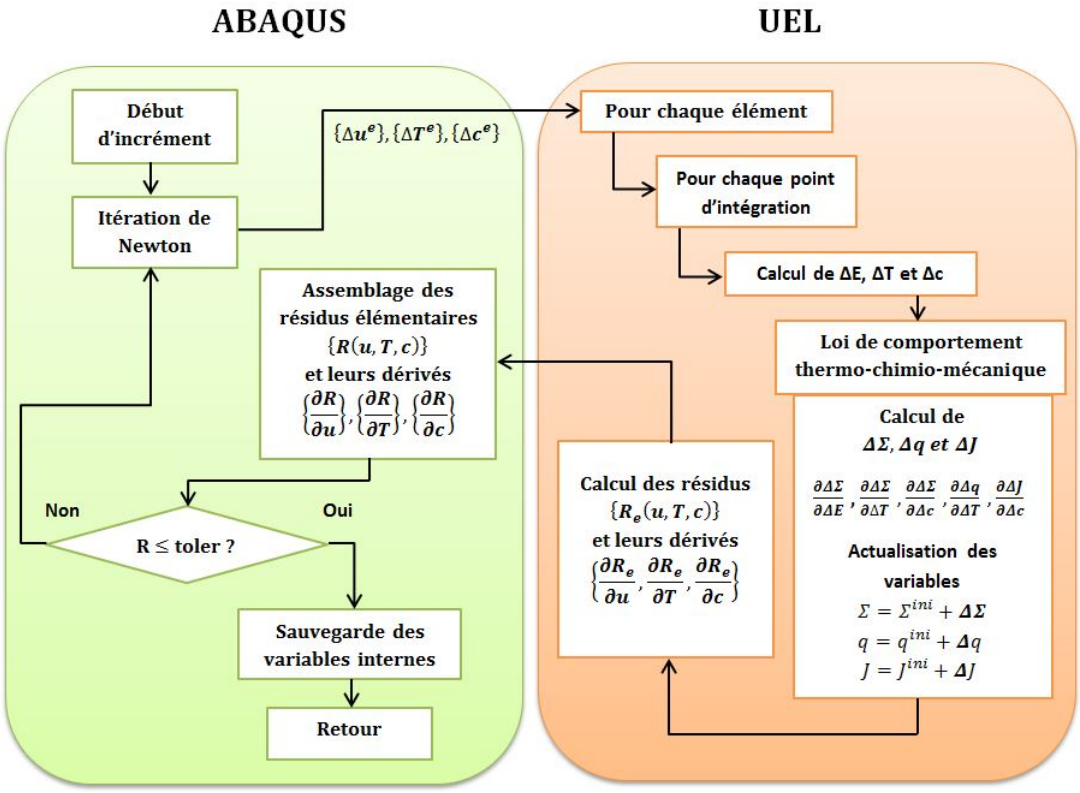

FIGURE 4.5 – Algorithme de résolution implanté dans ABAQUS à l'aide de la sous routine UEL

à l'évolution de la contrainte : $\left[\frac{\partial \mathbf{\Sigma}}{\partial \mathbf{E}}\right]_{n+1}^{(k)}$, $\left[\frac{\partial \mathbf{\Sigma}}{\partial T}\right]_{n+1}^{(k)}$ et $\left[\frac{\partial \mathbf{\Sigma}}{\partial c}\right]_{n+1}^{(k)}$. Les détails de calcul des matrices élémentaires sont présentés dans l'annexe A.

Le modèle thermo-mécano-chimique développé sera implanté dans le logiciel Abaqus en utilisant la routine utilisateur UEL. La figure 4.5 illustre l'algorithme de résolution adopté. Ce dernier actualise à la fin de chaque incrément la contrainte mécanique, la température, la concentration et les variables internes ainsi que les opérateurs tangents. Ces variables d'état servent ensuite à calculer le vecteur résidu élémentaire et la matrice de rigidité élémentaire qui seront nécessaires au code élément fini Abaqus pour assurer par la suite l'assemblage sur tous les éléments et l'équilibre thermo-mécano-chimique des structures étudiées.

4.5 Conclusion

Ce chapitre était consacré à la prise en compte des effets de la présence et de la diffusion de l'hydrogène dans un modèle de comportement d'AMF. Le modèle vise à prédire le comportement en présence d'un gradient de concentration d'hydrogène et son interaction avec la transformation martensitique. L'équation de diffusion a été mise en place pour décrire le comportement chimique du matériau en présence d'hydrogène. Le comportement thermique du matériau a été également pris en compte par l'introduction de l'équation de la chaleur. Le modèle couplé thermo-mécano-chimique obtenu sera implémenté dans le logiciel de calcul par éléments finis Abaqus. Des développements supplémentaires seront alors envisageables pour améliorer ce modèle et ces capacités à étudier les phénomènes de piégeage de l'hydrogène lors de la transformation martensitique des AMF.

TABLE 4.2 – Récapitulatif des paramètres du modèle liés à la diffusion de l'hydrogène.

Paramètre	Unité	Signification
E	MPa	Module d'Young
ν		Coefficient de Poisson
α^{th}	$^\circ C^{-1}$	Coefficient de dilatation thermique
α^{ch}		Coefficient de dilatation chimique
D		Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le NiTi
c_{sat}		Concentration maximale de l'hydrogène dans la structure
ε^{T}_{trac}		Déformation à la saturation de la transformation en traction.
ε^{TFA}_{trac}		Déformation à la saturation de la transformation en traction à partir de la martensite auto-accommodée.
ε^{T}_{comp}		Déformation à la saturation de la transformation en compression.
b_{dtrac}	MPa/$^\circ C$	Pente de transformation directe en traction dans le diagramme de phase.
b_{rtrac}	MPa/$^\circ C$	Pente de transformation inverse en traction dans le diagramme de phase.
M_s	^0C	Température de début transformation austénite-martensite.
A_f	^0C	Température de fin de transformation martensite-austénite.
r_f		Coefficient d'amplitude des boucles internes.
$F^{max}_{\bar{\varepsilon}^T}$	MPa	Contrainte de réorientation des variantes
H_f	MPa	Coefficient de pseudo-écrouissage de la transformation de phase
$H_{\bar{\varepsilon}^T}$	MPa	Coefficient de pseudo-écrouissage de réorientation
H_s		Coefficient de stabilisation de la martensite
H_{ch}	MPa	Coefficient de pseudo-écrouissage d'intéraction avec l'hydrogène

Conclusion générale

Au cours de ce travail, on s'est intéressé à l'étude de l'effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques de l'alliage à mémoire de forme de type NiTi. Pour cela, on s'est fixé deux objectifs importants, à savoir : l'étude de l'effet du chargement par hydrogène sur le comportement global et local et la modélisation du comportement couplé mécanique - chimique de l'alliage NiTi après diffusion de l'hydrogène. Au cours de ces travaux, le comportement des AMF a été étudié en adoptant un point de vue macroscopique. L'objectif était d'aider à l'amélioration des applications biomédicales en AMF face à un environnement corrosif. Le problème a été abordé de différentes façons : expérimentations sur des fils orthodontiques en NiTi, modélisation du comportement du matériau en présence de l'hydrogène, intégration numérique du modèle et implantation dans un code de calcul par éléments finis.

L'objectif des expérimentations était double : bien analyser l'effet de l'hydrogène sur les propriétés superélastiques des alliages NiTi et une base expérimentale pour assister la modélisation du comportement. Le résultat de l'effet de l'hydrogène sur le comportement en traction de l'alliage de type NiTi montre principalement que le chargement en hydrogène augmente la contrainte critique de transformation martensitique, ce qui permet de conclure que la présence de l'hydrogène sous forme atomique ou sous forme d'hydrure pourrait entraver la formation des variantes de martensite. Les essais de nanoindentation ont permis d'analyser localement les propriétés mécaniques des fils orthodontiques chargés en hydrogène et de détecter la présence d'un gradient de concentration au niveau de la section. Les valeurs de dureté de la nanoindentation ont été estimées à partir des courbes selon la méthode d'Oliver et Pharr.

La partie modélisation du présent travail s'est attachée au développement d'un outil numérique d'aide à la prédiction du comportement des produits en AMF face à un environnement corrosif. Dans un premier temps, l'effet de l'hydrogène a été intégré via la dépendance de certains paramètres caractéristiques de la transformation martensitique à une concentration normalisée d'hydrogène. Devant les limitations de cette approche, l'accent a été mis sur le couplage chimique thermique mécanique. Le modèle du comportement macroscopique des AMF développé est basé sur une étude thermodynamique de la transformation martensitique et propose une description de l'état interne du matériau basée sur la définition des interactions possibles dues à la transformation de phase et à la diffusion de l'hydrogène.

Initialement, les équations du modèle sont écrites sous forme intégrale, un schéma d'intégration implicite par la méthode de Newton-Raphson a été adopté, ce qui assure une bonne stabilité de la solution calculée, une indépendance de cette dernière par rapport à la discrétisation du chargement appliqué et la possibilité d'implémenter le modèle à l'aide d'un code élément finis implicite. On a eu recours à la subroutine UEL pour la définition d'un élément spécial adoptant la concentration de l'hydrogène comme un degré de liberté supplémentaire.

A l'issu de notre travail, de nombreuses perspectives apparaissent pour aller plus loin dans l'étude de l'effet de la diffusion de l'hydrogène sur les AMF. Ainsi, il serait intéressant de :

- Prendre en compte l'effet de piégeage de l'hydrogène par les variantes de martensite dans la modélisation du comportement des AMF.
- Prendre en compte l'anisotropie présente dans les fils et la présence des contraintes internes liées aux procédés de fabrication.
- Étendre la capacité d'analyse du modèle en tenant compte de l'effet d'hydrogène sur d'autres aspects comportementaux (effet mémoire de forme).

A

Calcul de la matrice tangente élémentaire

la matrice tangente élémentaire à l'instant $t = t_{n+1}$ et à l'itération k se décompose à l'aide des sous matrices suivantes :

$$[K] = \left[\frac{\partial \boldsymbol{R}_e}{\partial \boldsymbol{d}}\right] = \begin{bmatrix} [K^{uu}] & \left[K^{uT}\right] & [K^{uc}] \\ \left[K^{Tu}\right] & \left[K^{TT}\right] & \left[K^{Tc}\right] \\ [K^{cu}] & \left[K^{cT}\right] & [K^{cc}] \end{bmatrix} \tag{A.1}$$

Le calcul des sous matrices nécessite le calcul des opérateurs tangents liés à l'évolution de la contrainte $\boldsymbol{\Sigma}$, du flux thermique $\boldsymbol{J}$ et du flux chimique $\boldsymbol{q}$:

$$[K^{uu}]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{u(k)}}{\partial u_{n+1}^{(k)}} = \int_{\Omega_e} [B^u]^T \left[\frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial E}\right]_{n+1}^{(k)} [B^u]\, d\Omega \tag{A.2}$$

$$\left[K^{uT}\right]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{u(k)}}{\partial T_{n+1}^{(k)}} = \int_{\Omega_e} [B^u]^T \left[\frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial T}\right]_{n+1}^{(k)} \left[N^{th}\right] d\Omega \tag{A.3}$$

$$[K^{uc}]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{u(k)}}{\partial c_{n+1}^{(k)}} = \int_{\Omega_e} [B^u]^T \left[\frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial c}\right]_{n+1}^{(k)} \left[N^{ch}\right] d\Omega \tag{A.4}$$

$$\left[K^{Tu}\right]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{T(k)}}{\partial u_{n+1}^{(k)}} = 0 \tag{A.5}$$

$$\left[K^{TT}\right]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{T(k)}}{\partial T_{n+1}^{(k)}} = \int_{\Omega_e} \left[B^{th}\right]^T \left[\frac{\partial q}{\partial T}\right]_{n+1}^{(k)} \left[N^{th}\right] d\Omega \tag{A.6}$$

$$\left[K^{Tc}\right]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{T(k)}}{\partial c_{n+1}^{(k)}} = 0 \tag{A.7}$$

$$[K^{cu}]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{c(k)}}{\partial u_{n+1}^{(k)}} = \int_{\Omega_e} \left[B^{ch}\right]^T \left[\frac{\partial J}{\partial E}\right]_{n+1}^{(k)} \left[N^{ch}\right] d\Omega = \int_{\Omega_e} \left[B^{ch}\right]^T \left[\frac{\partial J}{\partial \boldsymbol{\Sigma}}\right]_{n+1}^{(k)} \left[\frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial E}\right]_{n+1}^{(k)} \left[N^{ch}\right] d\Omega = 0 \tag{A.8}$$

$$\left[K^{cT}\right]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{c(k)}}{\partial T_{n+1}^{(k)}} = \int_{\Omega_e} \left[B^{ch}\right]^T \left[\frac{\partial J}{\partial T}\right]_{n+1}^{(k)} \left[N^{ch}\right] d\Omega = \frac{D}{RT} c(1-c) \left[\frac{1}{2} H_{ch} \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}} \nabla c - \frac{1}{T} \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \nabla \boldsymbol{\Sigma}\right] \tag{A.9}$$

$$[K^{cc}]_{n+1}^{(k)} = \frac{\partial \boldsymbol{R}_{e_{n+1}}^{c(k)}}{\partial c_{n+1}^{(k)}} = \int_{\Omega_e} \left[B^{ch}\right]^T \left[\frac{\partial J}{\partial c}\right]_{n+1}^{(k)} \left[N^{ch}\right] d\Omega + \int_{\Omega_e} \frac{1}{(\Delta t)_{n+1}} \left[N^{ch}\right]^T \left[N^{ch}\right] d\Omega \tag{A.10}$$

$$= \int_{\Omega_e} \left[B^{ch}\right]^T \left[-\frac{D}{RT}(1-2c) \left[\frac{1}{2} H_{ch}\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}}\ \nabla c - \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \nabla \boldsymbol{\Sigma}\right]\right]_{n+1}^{(k)} \left[N^{ch}\right] d\Omega + \int_{\Omega_e} \frac{1}{(\Delta t)_{n+1}} \left[N^{ch}\right]^T \left[N^{ch}\right] d\Omega \tag{A.11}$$

L'expression de la matrice $[K^{cu}]_{n+1}^{(k)}$ fait apparaitre les opérateurs tangents liés à l'évolution du flux chimique J : $\left[\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial \overline{\mathbf{E}}}\right]_{n+1}^{(k)}$ et $\left[\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial \boldsymbol{\Sigma}}\right]_{n+1}^{(k)}$.

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial \boldsymbol{E}} = \frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{E}} = \frac{D}{RT} C(1-C) \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \frac{\partial \nabla \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{E}} \tag{A.12}$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} = \frac{D}{RT} C(1-C) \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \frac{\partial \nabla \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} = 0 \tag{A.13}$$

$$\frac{\partial \nabla \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{u}}\right) = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \left(\frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{E}} \frac{\partial \boldsymbol{E}}{\partial \boldsymbol{u}}\right) = 0 \tag{A.14}$$

L'expression de la matrice $\left[K^{cT}\right]_{n+1}^{(k)}$ fait apparaitre l'opérateur tangent lié à l'évolution du flux chimique J : $\left[\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial \mathbf{T}}\right]_{n+1}^{(k)}$.

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial T} = \frac{D}{RT^2} C(1-C) \left[H_{ch} \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}} \nabla C - \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \nabla \boldsymbol{\Sigma} - T \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \frac{\partial \nabla \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{T}}\right] \tag{A.15}$$

$$= \frac{D}{RT^2} C(1-C) \left[H_{ch} \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}} \nabla C - \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \nabla \boldsymbol{\Sigma}\right]$$

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial T} = \frac{D}{RT} C(1-C) \left[H_{ch} \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}} \nabla C - \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \nabla \boldsymbol{\Sigma}\right] \tag{A.16}$$

L'expression de la matrice $[K^{cc}]_{n+1}^{(k)}$ fait apparaitre l'opérateur tangent lié à l'évolution du flux chimique J : $\left[\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial \mathbf{c}}\right]_{n+1}^{(k)}$.

$$\frac{\partial \boldsymbol{J}}{\partial C} = D \frac{\partial \nabla C}{\partial C} + \frac{D}{RT} C(1-C) \alpha^{ch} : \frac{\partial \nabla \boldsymbol{\Sigma}}{\partial \boldsymbol{\Sigma}} \frac{\partial \boldsymbol{\Sigma}}{\partial C} = -\frac{D}{RT}(1-2C) \left[\frac{1}{2} H_{ch}\ \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \boldsymbol{\alpha^{ch}}\ \nabla C - \boldsymbol{\alpha^{ch}} : \nabla \boldsymbol{\Sigma}\right] \tag{A.17}$$

B

Résultats des essais de nanoindentation : effet des paramètres expérimentales

Dans cette partie, on présente les essais de nanoindentation réalisés avec deux indenteurs coniques de rayons de base 5 et 100 micromètres. Ces essais ont été réalisés avec différentes valeurs de charge et de taux de chargement afin de visualiser l'effet de ces deux paramètres expérimentaux sur la courbe charge-décharge de nanoindentation et par la suite sur les valeurs de dureté et de module d'Young d'indentation.

Essais réalisés avec indenteur conique de rayon 5 micromètres
Dans le but de déterminer l'effet de l'effort maximal appliqué sur les résultats de nanoindentation de l'alliage NiTi superélastique, on réalise des essais à un taux de chargement constant 3 mN/min pour des efforts maximaux de 2.5, 5, 7.5 et 10 mN.

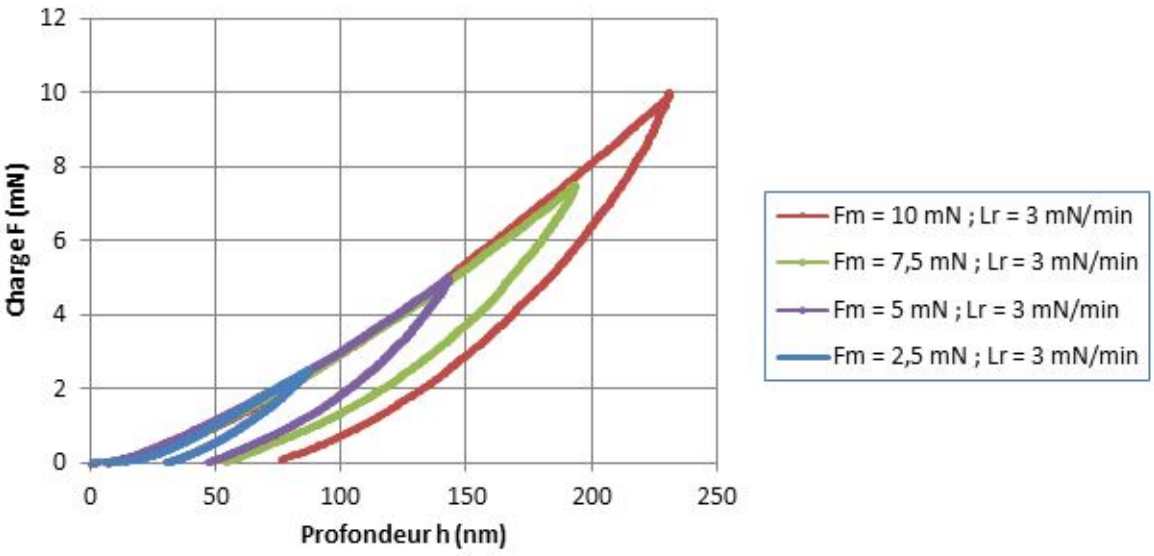

FIGURE B.1 – Courbes charge-profondeur issues des essais de Nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi à taux de chargement constant.

A partir des courbes obtenues sur la figure B.1, toujours en utilisant la méthode d'Oliver et Pharr pour déterminer les différents valeurs de dureté et de module d'Young repérés dans la table B.1.

TABLE B.1 – Détermination des valeurs de dureté et du module d'Young par la méthode d'Oliver et Pharr pour des charges maximales 2.5 ; 5 ; 7.5 et 10 nm et à taux de chargement constant 3 mN/min.

$F_{max}(mN)$	2.5	5	7.5	10
$T_c(mN/min)$	3	3	3	3
$h_{max}(nm)$	144.75	142.65	192.95	261.29
$S(mN/nm)$	0.066	0.0884	0.0949	0.1123
α	0.74	0.74	0.74	0.74
$h_s(nm)$	106.81	86.05	113.81	172.16
$h_c(nm)$	116.13	100.84	134.77	195.62
$A_c(nm^2)$	1948322.69	1701275.94	2260622.59	3375028.1
$H(MPa)$	1286.1	2941.9	3320.6	2965
$HV(Vikers)$	131.1	299.89	338.5	302.24
$E_{eff}(GPa)$	43.524	63.405	58.774	56.842
$E_{ind}(GPa)$	39.607	57.698	53.484	51.727
$E_{mat}(GPa)$	41.932	60.083	55.908	54.158

On réalise ensuite des essais à un taux de chargement faible constant 0.3 mN/min pour des efforts maximaux de 1 et 0.5 mN.

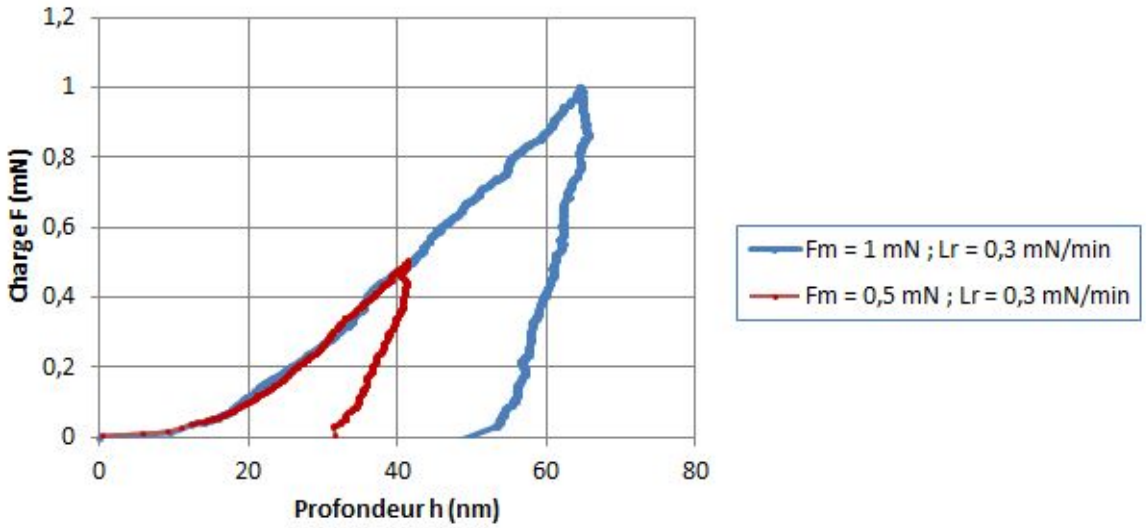

FIGURE B.2 – Courbes charge-profondeur issues des essais de nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi pour des faibles valeurs de charge maximale et taux de chargement.

A partir des courbes obtenues sur la figure B.2, on utilise la méthode d'Oliver et Pharr pour déterminer les valeurs de dureté et de module d'Young de la table B.2.

TABLE B.2 – Valeurs de dureté et du module d'Young par la méthode d'Oliver et Pharr pour des charges maximales 1 et 0.5 à taux de chargement constant 0.3 mN/min.

$F_{max}(mN)$	1	0.5
$T_c(mN/min)$	0.3	0.3
$h_{max}(nm)$	64.51	48.56
$S(mN/nm)$	0.1085	0.0674
α	0.75	0.74
$h_s(nm)$	55.28	41.1
$h_c(nm)$	57.59	43.01
$A_c(nm^2)$	1038721.58	821908.02
$H(MPa)$	964.61	611
$HV(Vikers)$	98.33	62.284
$E_{eff}(GPa)$	102.8	69.875
$E_{ind}(GPa)$	93.548	63.587
$E_{mat}(GPa)$	94.342	65.862

Dans le but de déterminer l'effet du taux de chargement sur les résultats des essais de nanoindentation, on réalise des essais à effort maximal constant 2.5 mN à différents taux de chargement 0.5, 1, et 3 mN.

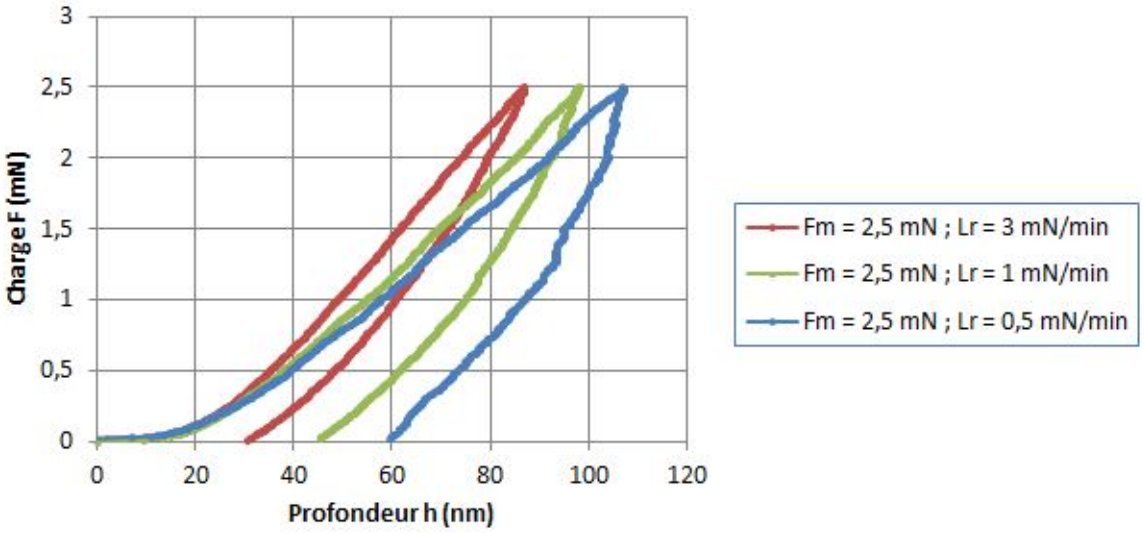

FIGURE B.3 – Courbes charge-profondeur issues des essais de nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi pour une charge maximale de 2,5 mN.

A partir des courbes obtenues sur la figure B.3 et on utilisant la méthode d'Oliver et Pharr, on présente les valeurs de dureté et de module d'Young.

On peut alors constater que les résultats de nanoindentations obtenus avec l'indenteur conique de rayon de base 5 micromètres avec la variation de l'effort maximale et le taux ce chargement ne peuvent pas être utilisés comme référence pour les futurs essais de nanoindentation après char-

TABLE B.3 – Valeurs de dureté et du module d'Young déterminés par la méthode d'Oliver et Pharr pour des taux de chargement 0.5 ; 1 et 3 mN/min à une charge maximale constante 2.5 nm.

$F_{max}(mN)$	2.5	2.5	2.5
$T_c(mN/min)$	0.5	1	3
$h_{max}(nm)$	130	98	144.75
$S(mN/nm)$	0.0862	0.0738	0.066
α	0.74	0.74	0.74
$h_s(nm)$	100.98	64.08	106.81
$h_c(nm)$	108.56	72.68	116.13
$A_c(nm^2)$	1825035.02	1265049.77	1948322.69
$H(MPa)$	1371	1978.2	1286.1
$HV(Vikers)$	139.76	201.65	131.1
$E_{eff}(GPa)$	59.517	61.214	43.524
$E_{ind}(GPa)$	54.16	55.705	39.607
$E_{mat}(GPa)$	56.58	58.112	41.932

gement par hydrogène. En effet, les résultats présentent toujours une déformation résiduelle, due à la présence d'une déformation plastique. L'étude de l'effet de l'hydrogène sur la déformation plastique ne fait pas partie de notre étude. Dans la suite, nous allons donc utiliser un indenteur conique de rayon de base plus grand pour essayer de diminuer la déformation résiduelle plastique.

Essais réalisés avec l'indenteur conique de rayon 100 micromètres

Dans le but d'avoir des valeurs moyennes des propriétés mécanique à l'échelle des grains et de minimiser l'effet des joints de grains et des dislocations au niveau des grains, on a recours à un indenteur conique de rayon plus large de l'ordre de 100 micromètres. Pour déterminer l'effet de l'effort maximal appliqué sur les résultats de nanoindentation de l'alliage NiTi superélastique, on réalise des essais avec des charges maximales 0.5 ; 1 et 2 nm à taux de chargement constant 3 mN/min.

A partir des courbes obtenues sur les figures B.4 et B.5 on présente les différents paramètres du modèle d'Oliver et Pharr et les valeurs de dureté et de module d'Young dans les tables B.4 et B.5respectivement.

Les résultats présentent toujours une déformation résiduelle due à la présence d'une déformation plastique, d'où la nécessité de passer à l'indenteur sphérique.

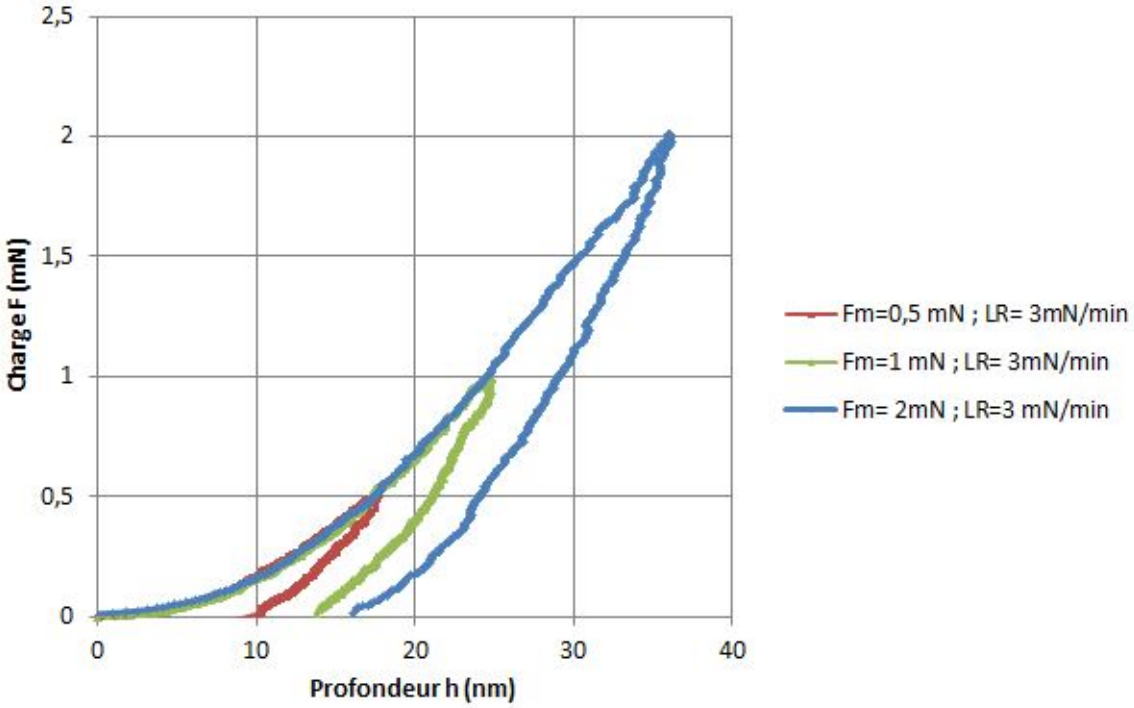

FIGURE B.4 – Courbes charge-profondeur issues des essais de nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi à taux de chargement constant.

TABLE B.4 – Valeurs de dureté et du module d'Young déterminés par la méthode d'Oliver et Pharr pour des charges maximales 0.5 ; 1 et 2 nm à taux de chargement constant 3 mN/min.

$F_{max}(mN)$	0.5	1	2
$T_c(mN/min)$	3	3	3
$h_{max}(nm)$	17.62	24.66	42.13
$S(mN/nm)$	0.0872	0.1412	0.1538
α	0.75	0.75	0.75
$h_s(nm)$	11.75	17.54	29.06
$h_c(nm)$	13.19	19.37	32.34
$A_c(nm^2)$	414269.61	608362.84	1071854.58
$H(MPa)$	1233.9	1652.2	1874.3
$HV(Vikers)$	125.78	168.42	191.06
$E_{eff}(GPa)$	134.14	186.55	148.72
$E_{ind}(GPa)$	122.06	169.76	135.33
$E_{mat}(GPa)$	120.09	160.45	131.64

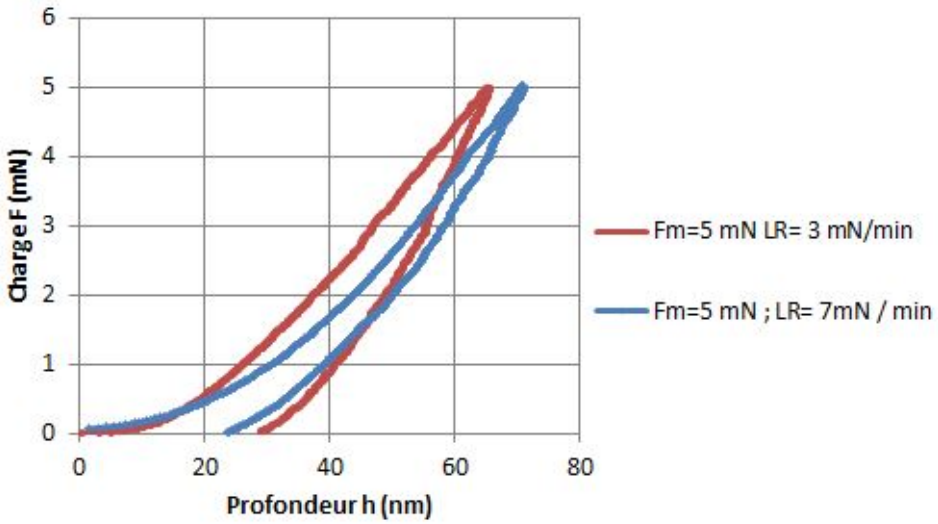

FIGURE B.5 – Courbes charge-profondeur issues des essais de nanoindentation sur l'arc orthodontique en NiTi pour une force maximale de 5 mN.

TABLE B.5 – Valeurs de dureté et du module d'Young déterminés par la méthode d'Oliver et Pharr pour des charges maximales 0.5 ; 1 et 2 nm à taux de chargement constant 3 mN/min.

$F_{max}(mN)$	5	5
$T_c(mN/min)$	3	7
$h_{max}(nm)$	70.36	105.77
$S(mN/nm)$	0.219	0.171
α	0.75	0.75
$h_s(nm)$	47.52	76.42
$h_c(nm)$	53.26	83.87
$A_c(nm^2)$	6042131.98	14372585.53
$H(MPa)$	828	349.15
$HV(Vikers)$	84.403	35.591
$E_{eff}(GPa)$	84.814	41.414
$E_{ind}(GPa)$	77.181	37.686
$E_{mat}(GPa)$	78.972	39.97

Bibliographie

[1] K.M. Armattoe, M. Haboussi, and T. Ben Zineb. A 2D finite element based on a nonlocal constitutive model describing localization and propagation of phase transformation in shape memory alloy thin structures. *International Journal of Solids and Structures*, 51(6) :1208–1220, 2014.

[2] A. Barnoush. *Hydrogen Embrittlement, Revisited by in Situ Electrochemical Nanoindentation.* Saarbrücker Reihe Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. Shaker, 2009.

[3] L. Bataillard. *Transformation martensitique multiple dans un alliage à mémoire de forme Ni-Ti.* PhD thesis, EPF Lausanne, 1996.

[4] H. K. Birnbaum and P. Sofronis. Hydrogen enhanced localized plasticity – a mechanism for hydrogen–related fracture. *Materials Science and Engineering : A*, 176(1-2) :191–202, 1994.

[5] A. Biscarini, R. Campanella, B. Coluzzi, G. Mazzolai, L. Trotta, A. Tuissi, and F.M. Mazzolai. Martensitic transitions and mechanical spectroscopy of Ni 50.8 Ti 49.2 alloy containing hydrogen. *Acta Materialia*, 47(18) :4525–4533, 1999.

[6] F.C.N. Borges and F.M.B. Fernandes. *Iron Based Shape Memory Alloys : Mechanical and Structural Properties.* INTECH Open Access Publisher, 2013.

[7] C. Bouvet, S. Calloch, and C. Lexcellent. A phenomenological model for pseudoelasticity of shape memory alloys under multiaxial proportional and nonproportional loadings. *European Journal of Mechanics-A/Solids*, 23(1) :37–61, 2004.

[8] 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.

[9] J.G. Boyd and D.C. Lagoudas. A thermodynamical constitutive model for shape memory materials. part II. the SMA composite material. *International Journal of Plasticity*, 12(7) :843–873, 1996.

[10] Y. Chemisky. *Modélisation du comportement macroscopique des alliages à mémoire de forme : application aux matériaux composites.* PhD thesis, Metz, 2009.

[11] 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.

[12] C.Q. Chen, S.X. Li, and K. Lu. The deformation behaviors of gamma hydrides in titanium under cyclic straining. *Acta materialia*, 51(4) :931–942, 2003.

[13] C.Q. Chen, S.X. Li, H. Zheng, L.B. Wang, and K. Lu. An investigation on structure, deformation and fracture of hydrides in titanium with a large range of hydrogen contents. *Acta materialia*, 52(12) :3697–3706, 2004.

[14] F.T. Cheng, P. Shi, and H.C. Man. Effect of electrolytic hydrogen pre-charging on the cavitation erosion resistance of NiTi : a preliminary study. *Scripta materialia*, 47(2) :89–94, 2002.

[15] P. Chowdhury, L. Patriarca, G. Ren, and H. Sehitoglu. Molecular dynamics modeling of niti superelasticity in presence of nanoprecipitates. *International Journal of Plasticity*, 81 :152–167, 2016.

[16] B.D. Coleman and W. Noll. The thermodynamics of elastic materials with heat conduction and viscosity. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 13(1) :167–178, 1963.

[17] A. Cottrell. *An Introduction to Metallurgy.* 2nd edition Edward Arnold, 1975.

[18] J. Crank. *The mathematics of diffusion.* Oxford University Press, 1979.

[19] R. Dasgupta. A look into cu-based shape memory alloys : Present scenario and future prospects. *Journal of Materials Research*, 29(16) :1681–1698, 2014.

[20] G.N. Dayananda and M.S. Rao. Effect of strain rate on properties of superelastic NiTi thin wires. *Materials Science and Engineering : A*, 486(1) :96–103, 2008.

[21] C. 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.

[22] A. Diaz, J.M. Alegre, and I.I. Cuesta. A review on diffusion modelling in hydrogen related failures of metals. *Engineering Failure Analysis*, 66 :577–595, 2016.

[23] T.W. Duerig, A. Pelton, and D. Stöckel. An overview of nitinol medical applications. *Materials Science and Engineering : A*, 273 :149–160, 1999.

[24] A. Duval. *Modélisation du comportement thermomécanique d'alliages à mémoire de forme. Application au dimensionnement de microsystèmes et extension en non local.* PhD thesis, Université Henri Poincaré-Nancy I, 2009.

[25] A. Duval. *Modélisation du comportement thermomécanique dálliages à mémoire de forme. Application au dimensionnement de microsystèmes et extension en non local.* PhD thesis, Université de Lorraine, 2010.

[26] M. Es-Souni, M. Es-Souni, and H. Fischer-Brandies. Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 381(3) :557–567, 2005.

[27] Y. Fukai. *The metal–hydrogen system : basic bulk properties*, volume 21. Springer Science & Business Media, 2006.

[28] F. Gamaoun and T. Hassine. Ageing effect and rate dependency of a NiTi shape memory alloy after hydrogen charging. *Journal of Alloys and Compounds*, 615 :S680–S683, 2014.

[29] 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.

[30] A.N. Gorban, H.P. Sargsyan, and H.A. Wahab. Quasichemical models of multicomponent nonlinear diffusion. *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, 6(5) :184–262, 2011.

[31] G. Guillonneau. *Nouvelles techniques de nano-indentation pour des conditions expérimentales difficiles : très faibles enfoncements, surfaces rugueuses, température*. PhD thesis, Ecole Centrale de Lyon, 2012.

[32] M. E. Gurtin, E. Fried, and L. Anand. *The mechanics and thermodynamics of continua*. Cambridge University Press, 2010.

[33] 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.

[34] D.J. Hartl and D.C. Lagoudas. Aerospace applications of shape memory alloys. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G : Journal of Aerospace Engineering*, 221(4) :535–552, 2007.

[35] J.Y. He, K.W. Gao, Y.J. Su, L.J. Qiao, and W.Y. Chu. The role of hydride, martensite and atomic hydrogen in hydrogen-induced delayed fracture of TiNi alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 364(1) :333–338, 2004.

[36] Q. Kan, W. Yan, G. Kang, and Q. Sun. Oliver–Pharr indentation method in determining elastic moduli of shape memory alloys–A phase transformable material. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 61(10) :2015–2033, 2013.

[37] 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. *The Angle Orthodontist*, 74(4) :487–495, 2004.

[38] D.C. Lagoudas. *Shape memory alloys : modeling and engineering applications*. Springer Science & Business Media, 2008.

[39] D.C. Lagoudas and P.B. Entchev. Modeling of transformation-induced plasticity and its effect on the behavior of porous shape memory alloys. part I : constitutive model for fully dense smas. *Mechanics of Materials*, 36(9) :865–892, 2004.

[40] 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) :953959–957980, 1996.

[41] J. Lemaitre, J.L. Chaboche, and A.K. Maji. Mechanics of solid materials. *Journal of Engineering Mechanics*, 119(3) :642–643, 1993.

[42] Y. Liang and P. Sofronis. Toward a phenomenological description of hydrogen–induced decohesion at particle matrix interfaces. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 51(8) :1509–1531, 2003.

[43] Y. Liang, P. Sofronis, and N. Aravas. On the effect of hydrogen on plastic instabilities in metals. *Acta Materialia*, 51(9) :2717–2730, 2003.

[44] R. Liu, D.Y. Li, Y.S. Xie, R. Llewellyn, and H.M. Hawthorne. Indentation behavior of pseudoelastic tini alloy. *Scripta Materialia*, 41(7) :691–696, 1999.

[45] J. Lufrano, P. Sofronis, and H.K. Birnbaum. Elastoplastically accommodated hydride formation and embrittlement. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 46(9) :1497–1520, 1998.

[46] L.G. Machado and M.A. Savi. Medical applications of shape memory alloys. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, 36(6) :683–691, 2003.

[47] A. McNabb and P.K. Foster. A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227(3) :618–627, 1963.

[48] T. Merzouki, A. Duval, and T. Ben Zineb. Finite element analysis of a shape memory alloy actuator for a micropump. *Simulation Modelling Practice and Theory*, 27 :112–126, 2012.

[49] D. Mutter and P. Nielaba. Simulation of the shape memory effect in a NiTi nano model system. *Journal of Alloys and Compounds*, 577 :S83–S87, 2013.

[50] S. Nemat-Nasser and W. Guo. Superelastic and cyclic response of NiTi SMA at various strain rates and temperatures. *Mechanics of materials*, 38(5) :463–474, 2006.

[51] W. Ni, Y. Cheng, and D.S. Grummon. Microscopic superelastic behavior of a nickel-titanium alloy under complex loading conditions. *Applied Physics Letters*, 82(17) :2811–2813, 2003.

[52] R.M. Nieminen. From atomistic simulation towards multiscale modelling of materials. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(11) :2859, 2002.

[53] T. Ogawa, K. Yokoyama, K. Asaoka, and J. Sakai. Effects of moisture and dissolved oxygen in methanol and ethanol solutions containing hydrochloric acid on hydrogen absorption and desorption behaviors of Ni–Ti superelastic alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 422(1) :218–226, 2006.

[54] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes I. *Physical review*, 37(4) :405, 1931.

[55] L. Onsager. Reciprocal relations in irreversible processes II. *Physical review*, 38(12) :2265, 1931.

[56] 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.

[57] M. Panico and L.C. Brinson. A three-dimensional phenomenological model for martensite reorientation in shape memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 55(11) :2491–2511, 2007.

[58] E. Patoor and M. Berveiller. *Technologie des alliages à mémoire de forme : comportement mécanique et mise en œuvre*. Hermes, 1994.

[59] E. Patoor, A. Eberhardt, and M. Berveiller. Thermomechanical behavior of shape memory alloys. In *European Symposium on Martensitic Transformations*, pages 133–140. EDP Sciences, 1989.

[60] E Patoor, A Eberhardt, and M Berveiller. Micromechanical modelling of superelasticity in shape memory alloys. *Pitman Research Notes in Mathematics Series*, pages 38–38, 1993.

[61] E. Patoor, A. Eberhardt, and M. Berveiller. Micromechanical modelling of superelasticity in shape memory alloys. *Le Journal de Physique IV*, 6(C1) :C1–277, 1996.

[62] E. Patoor, M. El Amrani, A. Eberhardt, and M. Berveiller. Determination of the origin for the dissymmetry observed between tensile and compression tests on shape memory alloys. *Le Journal de Physique IV*, 5(C2) :C2–495, 1995.

[63] A.R. Pelton, C. Trépanier, X. Gong, A. Wick, and K.C. Chen. Structural and diffusional effects of hydrogen in TiNi. In *SMST-2003 : Proceedings of the Fourth International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies, AR Pelton and T. Duerig (Eds.), SMST Society, Asilomar, Pacific Grove, CA*, pages 33–42, 2004.

[64] L. Petrini and F. Migliavacca. Biomedical applications of shape memory alloys. *Journal of Metallurgy*, volume 2011 :15 pages, 2011.

[65] 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) :510–524, 2006.

[66] 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 :384–388, 2008.

[67] P. Popov and D.C. Lagoudas. A 3–d constitutive model for shape memory alloys incorporating pseudoelasticity and detwinning of self–accommodated martensite. *International Journal of Plasticity*, 23(10) :1679–1720, 2007.

[68] 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.

[69] B. Raniecki and C. Lexcellent. Thermodynamics of isotropic pseudoelasticity in shape memory alloys. *European Journal of Mechanics-A/Solids*, 17(2) :185–205, 1998.

[70] O.K. Rediniotis, L.N. Wilson, D.C. Lagoudas, and M.M. Khan. Development of a shape-memory-alloy actuated biomimetic hydrofoil. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 13(1) :35–49, 2002.

[71] S.W. Robertson. On the mechanical properties and microstructure of Nitinol for biomedical stent applications. *Lawrence Berkeley National Laboratory*, 2006.

[72] A. Runciman, K.C. Chen, A.R. Pelton, and Christine Trépanier. Effects of hydrogen on the phases and transition temperatures of NiTi. In *Proceedings of the International Conference on Shape Memory and Superelastic Technologies*, page 185, 2006.

[73] J. Ryhänen. *Biocompatibility evaluation of nickel-titanium shape memory metal alloy.* Oulun yliopisto, 1999.

[74] 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.

[75] P. Sofronis and H.K. Birnbaum. Mechanics of the hydrogen dislocation impurity interactions–I. increasing shear modulus. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 43(1) :49–90, 1995.

[76] 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.

[77] A. Taha and P. Sofronis. A micromechanics approach to the study of hydrogen transport and embrittlement. *Engineering Fracture Mechanics*, 68(6) :803–837, 2001.

[78] K. Takashima, K. Yokoyama, K. Asaoka, and J. Sakai. Effects of potential on hydrogen absorption and desorption behaviors of titanium in neutral fluoride solutions. *Journal of alloys and compounds*, 431(1) :203–207, 2007.

[79] K. Tanaka. A phenomenological description on thermomechanical behavior of shape memory alloys. *Journal of Pressure Vessel Technology(Transactions of the ASME)*, 112(2) :158–163, 1990.

[80] K. Tanaka, S. Kobayashi, and Y. Sato. Thermomechanics of transformation pseudoelasticity and shape memory effect in alloys. *International Journal of Plasticity*, 2(1) :59–72, 1986.

[81] P. Thamburaja. Constitutive equations for martensitic reorientation and detwinning in shape-memory alloys. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 53(4) :825–856, 2005.

[82] P. Thamburaja and L. Anand. Polycrystalline shape-memory materials : effect of crystallographic texture. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49(4) :709–737, 2001.

[83] P. Thamburaja and L. Anand. Superelastic behavior in tension–torsion of an initially-textured Ti–Ni shape-memory alloy. *International Journal of Plasticity*, 18(11) :1607–1617, 2002.

[84] P. Thamburaja and L. Anand. Thermo-mechanically coupled superelastic response of initially-textured Ti–Ni sheet. *Acta Materialia*, 51(2) :325–338, 2003.

[85] P. Thamburaja and N. Nikabdullah. A macroscopic constitutive model for shape-memory alloys : theory and finite-element simulations. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 198(9) :1074–1086, 2009.

[86] P. Thamburaja, H. Pan, and F.S. Chau. Martensitic reorientation and shape–memory effect in initially textured polycrystalline Ti–Ni sheet. *Acta materialia*, 53(14) :3821–3831, 2005.

[87] P. Thamburaja, H. Pan, and F.S. Chau. The evolution of microstructure during twinning : Constitutive equations, finite-element simulations and experimental verification. *International Journal of Plasticity*, 25(11) :2141–2168, 2009.

[88] M. Tomita, K. Yokoyama, K. Asaoka, and J. Sakai. Hydrogen thermal desorption behavior of Ni–Ti superelastic alloy subjected to tensile deformation after hydrogen charging. *Materials Science and Engineering : A*, 476(1) :308–315, 2008.

[89] 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 0.9% nacl solution. *Corrosion Science*, 50(7) :2061–2069, 2008.

[90] W. Van Moorleghem, M. Chandrasekaran, D. Reynaerts, J. Peirs, and H. Van Brussel. Shape memory and superelastic alloys : the new medical materials with growing demand. *Bio-medical materials and engineering*, 8(2) :55–60, 1998.

[91] G. Venturini, K. Wang, I. Romero, M.P. Ariza, and M. Ortiz. Atomistic long-term simulation of heat and mass transport. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 73 :242–268, 2014.

[92] N. Wade, Y. Adachi, and Y. Hosoi. A role of hydrogen in shape memory effect of Ti–Ni alloys. *Scripta Metallurgica et Materialia*, 24(6) :1051–1055, 1990.

[93] 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.

[94] 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, 2013.

[95] 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.

[96] 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.

[97] K. Yokoyama, T. Ogawa, K. Asaoka, and J. Sakai. Hydrogen absorption of titanium and nickel-titanium alloys during long-term immersion in neutral fluoride solution. *Journal of Biomedical Materials Research Part B : Applied Biomaterials*, 78(1) :204–210, 2006.

[98] 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) :106–113, 2007.

[99] 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.

[100] 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, 2007.

[101] 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.

[102] K. Yokoyama, S. Watabe, K. Hamada, J. Sakai, K. Asaoka, and M. Nagumo. Susceptibility to delayed fracture of ni–ti superelastic alloy. *Materials Science and Engineering : A*, 341(1) :91–97, 2003.

[103] T. Yoneyama and S. Miyazaki. *Shape memory alloys for biomedical applications*. Elsevier, 2008.

[104] 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, 2007.

[105] 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, 2007.

[106] T. Zhang and J.E. Hack. The equilibrium concentration of hydrogen atoms ahead of a mixed mode I–mode III crack tip in single crystal iron. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 30(1) :155–159, 1999.

[107] Y. Zhong, K. Gall, and T. Zhu. Atomistic characterization of pseudoelasticity and shape memory in NiTi nanopillars. *Acta Materialia*, 60(18) :6301–6311, 2012.

Résumé

Une dégradation des propriétés mécaniques des arcs surperélastiques en alliages à mémoire de forme à base NiTi, utilisés dans les traitements orthodontiques, a été observée après absorption d'hydrogène. L'effet de l'hydrogène a été étudié, dans un premier temps, sur le comportement global des arcs à l'aide des essais de traction et dans un deuxième temps, sur le comportement local à l'aide des essais de nanoindentation. Pour modéliser le comportement des AMFs après absorption d'hydrogène, une première approche a été proposée, en introduisant la dépendance des paramètres de la transformation martensitique à la concentration moyenne d'hydrogène, observée dans les courbes contrainte-déformation obtenues, dans un modèle existant dédié aux AMFs. Une deuxième approche consiste à proposer un modèle thermomécanochimique couplé. Pour ce faire, un nouveau potentiel thermodynamique est défini en introduisant la déformation chimique due à la présence de l'hydrogène et l'interaction de ce dernier avec les variantes de martensite. Des forces thermodynamiques sont déduites de ce potentiel et équilibrées en faisant intervenir les phénomènes dissipatifs : mécanique, thermique et chimique. L'exploitation du modèle proposé a nécessité le développement d'un élément fini spécifique adoptant la concentration d'hydrogène comme un degré de liberté supplémentaire qui prend en compte le couplage complet et la formulation proposée de l'équilibre thermique et chimique.

Mots-clés: alliage à mémoire de forme, diffusion de l'hydrogène, arcs orthodontiques, couplage thermo-mécano-chimique, méthode des éléments finis.

Abstract

A degradation of the mechanical properties of NiTi-based shape memory alloys superelastic archs, used in orthodontic treatments, was observed after hydrogen absorption. The effect of hydrogen was first investigated on the global behaviour of archs using tensile tests and secondly on the local behaviour using nanoindentation tests. A first approach to model the behavior of AMFs after hydrogen absorption has been proposed, by introducing the dependence of martensitic transformation parameters on the average hydrogen concentration, observed in the stress-strain curves obtained, in an existing dedicated model to SMA. A second approach is to propose a coupled thermomechanical model. A new thermodynamic potential is defined by introducing the chemical strain due to the presence of hydrogen and the interaction of the latter with martensite variants. Thermodynamic forces are deduced from this potential and balanced by involving mechanical, thermal and chemical dissipative phenomena. The exploitation of the proposed model required the development of a special finite element adopting the hydrogen concentration as an additional degree of freedom that takes into account the thermomechanical coupling and the proposed formulation of the thermal and chemical equilibrium.

Keywords: shape memory alloys, hydrogen diffusion, orthodontic archs thermo-mechano-chemical coupling, Finite element method.