

Implémentation numérique et application de modèles de diffusion/réaction dans les solides

J.M. Bergheau¹, J.B. Leblond²

¹ Université de Lyon, ENISE, CNRS, UMR 5513, LTDS, 58 rue Jean Parot, 42023 Saint-Etienne Cedex 02, France, jean-michel.bergheau@enise.fr

² Sorbonne Université, Faculté des Sciences et Ingénierie, Campus Pierre et Marie Curie, CNRS, UMR 7190, Institut Jean Le Rond d'Alembert, 75252 Paris Cedex 05, France, jbl@lmm.jussieu.fr

Résumé — On étudie une classe de modèles de diffusion/réaction dans les corps solides, dans laquelle les fonctions vectorielles inconnues figurant dans les deux membres des équations de diffusion sont différentes mais liées par une relation non-linéaire. Un algorithme efficace de résolution des problèmes posés par ces modèles par la méthode des éléments finis est proposé. Des illustrations sont présentées sur des problèmes d'oxydation interne de plaques métalliques.

Mots clefs — Diffusion/réaction, solides, simulation numérique.

1. Introduction

Il existe de nombreux exemples de problèmes de diffusion/réaction dans les solides : diffusion de la chaleur avec changements de phase, avec ou sans cinétique différée de transformation, oxydation interne dans les aciers ou alliages d'éléments plus oxydables que le fer (diffusion couplée avec la formation de précipités), cémentation ou nitruration des aciers ... La particularité de ces problèmes est que les inconnues dans le premier membre des équations de diffusion (où apparaît une dérivée temporelle) et le second membre (où apparaissent des dérivées spatiales) ne sont pas les mêmes. Ceci engendre des difficultés numériques spécifiques, qui peuvent être très importantes dans les cas où les non-linéarités sont très fortes, ce qui se produit notamment dans les problèmes d'oxydation interne où la précipitation d'oxydes ralentit énormément la diffusion de l'oxygène.

Le but poursuivi ici est triple :

- Présenter une classe assez large de problèmes du type considéré.
- Présenter une implémentation numérique par éléments finis efficace de ces problèmes.
- Montrer quelques applications numériques, dans le contexte de l'oxydation interne des aciers, utilisant le code SYSWELD.

2. Une classe de modèles de réaction-diffusion dans les solides

Feulvarch et al. [1] ont défini une classe de modèles de diffusion/réaction dans les solides assez large, régis par les équations suivantes :

- Champs inconnus : deux fonctions vectorielles: $\mathbf{u} \equiv (u_i)_{1 \leq i \leq n}$, $\mathbf{v} \equiv (v_i)_{1 \leq i \leq n}$.
- Equations de champ :

$$\begin{cases} \frac{\partial u_i}{\partial t} = \text{div}(k_i \mathbf{grad} v_i) & (i = 1, \dots, n) \\ \mathbf{v} = \boldsymbol{\phi}(\mathbf{u}) \end{cases} \quad \text{dans } \Omega$$

où les k_i sont des coefficients de diffusion et $\boldsymbol{\phi}(\mathbf{u})$ une fonction donnée, en général non-linéaire.

- Conditions aux limites, de type Neumann et mixtes :

$$\mathbf{grad} v_i \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (i = 1, \dots, n) \quad \text{sur } \partial\Omega_N \text{ (Neumann)}$$

$$\begin{cases} v_i = v_i^d & \text{pour } i \in J \\ \mathbf{grad} v_i \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{pour } i \in \bar{J} \end{cases} \quad \text{sur } \partial\Omega_M \text{ (mixtes)}$$

où J désigne un sous-ensemble de $\{1, \dots, n\}$ et \bar{J} le sous-ensemble complémentaire.

3. Exemples

Un exemple élémentaire concerne la diffusion de la chaleur avec changement de phase, sans cinétique différée de transformation. L'équation de champ du problème s'écrit

$$\frac{\partial H}{\partial t} = \text{div}(\lambda \mathbf{grad} T)$$

où H désigne l'enthalpie volumique, λ la conductivité thermique et T la température, avec des conditions aux limites de Dirichlet sur la température (et non l'enthalpie) ou de Neumann. En l'absence d'effets d'histoire dus à une cinétique différée, la température dépend de manière univoque de l'enthalpie mais la réciproque n'est pas nécessairement vraie. La Figure 1 illustre deux types de relations possibles entre température et enthalpie, à gauche dans le cas d'un alliage où les deux phases coexistent sur une plage de températures, à droite dans celui d'un corps pur où le changement de phase se fait à température fixée. Dans le second cas T est une fonction de H mais H n'est pas une fonction de T .

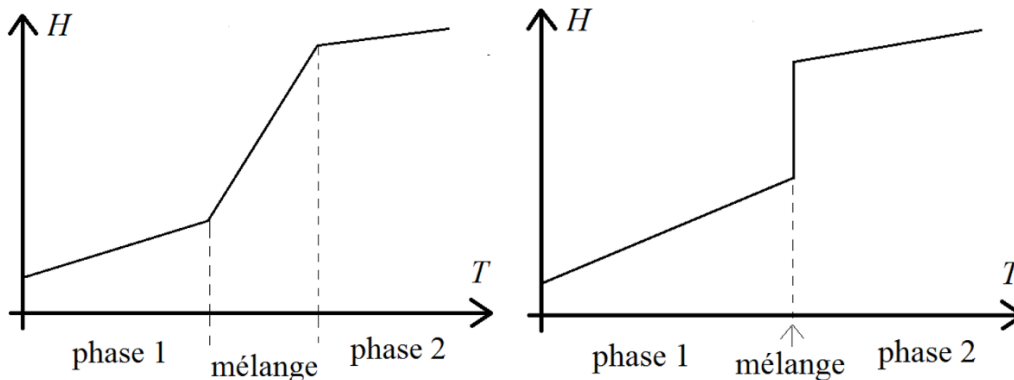


Figure 1 – Dépendances possibles de l'enthalpie volumique vis-à-vis de la température.

Un autre exemple plus complexe concerne l'oxydation interne des aciers et alliages. Un modèle classique [2] considère des volumes « élémentaires » suffisamment grands pour contenir la matrice métallique et tous les précipités d'oxydes possibles (Figure 2), et propose les équations suivantes pour ces volumes :

- Bilan des atomes de l'espèce i :

$$\frac{F_i}{M_i} = \frac{C_i}{M_i} + \sum_{\alpha=1}^{n_p} N_{i\alpha} \frac{P_\alpha}{M_\alpha} \quad (i = 1, \dots, n_e)$$

où F_i désigne la fraction massique totale de l'élément i , C_i sa concentration massique sous forme dissoute dans la matrice, M_i sa masse atomique, P_α la fraction massique de la phase précipitée α , M_α sa masse molaire, $N_{i\alpha}$ le coefficient stoechiométrique de l'élément i dans la phase précipitée α (nombre d'atomes de l'élément dans chaque molécule de la phase).

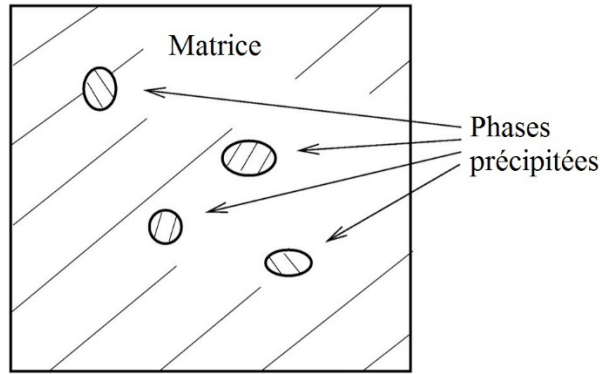


Figure 2 – Volume « élémentaire » considéré dans le modèle de Flauder et al. [2].

- Equations de diffusion des espèces :

$$\frac{\partial F_i}{\partial t} = \text{div}(D_i \mathbf{grad} C_i) \quad (i = 1, \dots, n_e)$$

où D_i désigne le coefficient de diffusion de l'espèce i .

- Equations de l'équilibre thermodynamique local entre phase matrice et phases précipitées : pour tout $\alpha = 1, \dots, n_p$:

$$\begin{cases} \text{soit } P_\alpha = 0 \text{ et } \prod_{i=1}^{n_e} C_i^{N_{i\alpha}} \leq K_\alpha \\ \text{soit } P_\alpha > 0 \text{ et } \prod_{i=1}^{n_e} C_i^{N_{i\alpha}} = K_\alpha \end{cases}$$

où K_α désigne le produit de solubilité de la phase précipitée α .

- Conditions aux limites :

$$\mathbf{grad} C_i \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (i = 1, \dots, n_e) \quad \text{sur } \partial\Omega_N \text{ (Neumann)}$$

$$\begin{cases} C_i = C_i^d & \text{pour } i \in J \\ \mathbf{grad} C_i \cdot \mathbf{n} = 0 & \text{pour } i \in \bar{J} \end{cases} \quad \text{sur } \partial\Omega_M \text{ (mixtes)}$$

où J est un sous-ensemble de $\{1, \dots, n_e\}$ et \bar{J} le sous-ensemble complémentaire. On notera que les conditions de type Dirichlet portent sur les concentrations des éléments et non leurs fractions totales.

4. Analyse mathématique du problème d'équilibre thermodynamique local

Dans ce problème relatif au second exemple donné ci-dessus, posé en chaque point et à chaque instant, la composition chimique globale est donnée, c'est-à-dire que les fractions totales des éléments F_i sont connues, et l'on cherche les fractions des phases précipitées P_α ainsi que les concentrations C_i des éléments dans la matrice.

Les questions de l'existence et de l'unicité de la solution de ce problème ont été examinées par Leblond et al. [3] sur la base d'une étude de l'enthalpie libre du système, fonction convexe des fractions des phases précipitées, avec les conclusions suivantes :

- Le problème de l'équilibre thermodynamique local a toujours *au moins une solution* en (\mathbf{P}, \mathbf{C}) où $\mathbf{P} \equiv (P_\alpha)_{1 \leq \alpha \leq n_p}$ et $\mathbf{C} \equiv (C_i)_{1 \leq i \leq n_e}$ désignent les vecteurs de fractions de phases précipitées et de concentrations des éléments.
- Cette solution *peut ne pas être unique* dans certains cas particuliers, correspondant à des valeurs spéciales des produits de solubilité.
- Cependant, même s'il existe plusieurs solutions en \mathbf{P} , il y a toujours unicité en \mathbf{C} .

La dernière propriété établit en particulier que le problème défini par les équations ci-dessus est bien du type défini dans l'Introduction, puisqu'elle montre que dans les équations de diffusion les concentrations figurant au second membre sont bien des fonctions univoques des fractions totales figurant au premier.

5. Implémentation numérique

Pour une implémentation numérique des modèles du type discuté par la méthode des éléments finis, la question essentielle qui se pose est double : choix des inconnues : \mathbf{u} et/ou \mathbf{v} , et choix de leur discrétisation (par nœuds ou par points de Gauss).

En ce qui concerne le type de discrétisation, pour ce qui est de la variable \mathbf{v} , son intervention dans le second membre des équations de diffusion (impliquant les dérivées spatiales) ne laisse pas le choix : cette variable doit être discrétisée nodalement.

En revanche pour la variable \mathbf{u} apparaissant dans le premier membre (impliquant la dérivée temporelle) on peut n'introduire que des valeurs aux points de Gauss; ceci semble même préférable a priori pour des raisons de discontinuité possible de cette variable entre deux matériaux différents. Les valeurs de \mathbf{u} aux points de Gauss sont alors déterminées non en résolvant un système, mais par itérations successives, par une méthode de point fixe. Cependant l'expérience numérique, dans le cas de l'oxydation interne, révèle que cette méthode conduit à une absence à peu près systématique de convergence (liée aux non-linéarités souvent très fortes). Ceci conduit à la conclusion qu'il faut également discrétiser la variable \mathbf{u} nodalement.

Ces considérations mènent à la « formulation à deux champs » de Feulvarch et al. [1], qui comporte deux fonctions vectorielles inconnues, \mathbf{u} et \mathbf{v} , toutes deux discrétisées nodalement. Cette formulation présente cependant l'inconvénient majeur de doubler le nombre d'inconnues par nœud, très gênant en cas de nombre élevé d'éléments chimiques diffusants (atteignant facilement 5 en pratique).

Un remède envisageable serait d'éliminer les variables nodales utilisées pour discrétiser \mathbf{v} ; la chose est faisable puisque par définition de la classe de modèles envisagés, \mathbf{v} est une fonction connue de \mathbf{u} . On

obtient ainsi une « formulation à un champ ». Mais cette idée présente un autre grave inconvénient lié aux conditions aux limites de type Dirichlet, portant sur \mathbf{v} et non sur \mathbf{u} . La méthode classique consiste à les traiter par pénalisation. Cette méthode engendre, dans la formulation à deux champs, des termes diagonaux très grands dans la sous-matrice de la matrice premier membre relative à la « partie \mathbf{v} » du système. Après élimination de la variable \mathbf{v} , ces termes engendrent, dans la matrice « réduite » de la formulation à un champ, des termes très grands mais non diagonaux, qui empêchent en pratique la convergence.

Une variante de cette formulation à un champ, qui conserve l'avantage d'un nombre minimal d'inconnues par nœud tout en réglant le problème des conditions aux limites de type Dirichlet, consiste à traiter ces conditions aux limites par élimination plutôt que pénalisation. Ceci est possible, comme on va le voir, moyennant une condition additionnelle que doit vérifier la fonction $\phi(\mathbf{u})$ définissant le lien entre les variables \mathbf{u} et \mathbf{v} .

Les équations de diffusion discrétisées spatialement par la méthode des éléments finis s'écrivent, après concentration de la « matrice de masse » de composantes $\int_{\Omega} N^{(p)}(\mathbf{x})N^{(q)}(\mathbf{x})d\Omega$ sur sa diagonale,

$$\left(\int_{\Omega} N^{(p)}(\mathbf{x})d\Omega \right) \frac{u_i^{(p)} - u_i^{0(p)}}{\Delta t} = - \sum_q \left(\int_{\Omega} k_i \mathbf{grad} N^{(p)}(\mathbf{x}) \cdot \mathbf{grad} N^{(q)}(\mathbf{x})d\Omega \right) v_i^{(q)} \quad \forall p$$

où $N^{(p)}(\mathbf{x})$ désigne la fonction de forme au nœud p , $u_i^{0(p)}$ la valeur de u_i au nœud p à l'instant t , $u_i^{(p)}$ sa valeur au même nœud à l'instant $t + \Delta t$, $v_i^{(q)}$ la valeur de v_i au nœud q à l'instant $t + \Delta t$. On écrit alors les équations de diffusion discrétisées aux nœuds p situés dans l'intérieur de Ω et sur $\partial\Omega_N$, et aux nœuds p situés sur $\partial\Omega_M$ mais *seulement pour les composantes* $i \in \bar{J}$ pour lesquelles $v_i^{(p)}$, n'étant pas imposé, est inconnu. *On ne les écrit pas aux nœuds* p situés sur $\partial\Omega_M$ pour les composantes $i \in J$ pour lesquelles $v_i^{(p)}$ est imposé. Ainsi on ne détermine pas en ces nœuds les composantes $u_i^{(p)}$ pour $i \in J$.

Une condition est cependant nécessaire pour qu'une telle méthode soit applicable : il faut qu'en un nœud situé sur $\partial\Omega_M$, il soit possible de calculer les composantes $v_i^{(p)}$ non imposées ($i \in \bar{J}$) en fonction des $v_i^{(p)}$ imposés ($i \in J$) et des $u_i^{(p)}$ « complémentaires » ($i \in \bar{J}$). Cette condition n'est pas assurée en général par la simple définition de la classe de modèles considérés. Elle en définit une sous-classe.

Les deux exemples donnés ci-dessus relèvent de cette sous-classe, et l'algorithme proposé leur est donc applicable. En effet :

- Dans le cas de la diffusion de la chaleur avec changement de phase, les vecteurs inconnus \mathbf{u} et \mathbf{v} sont de dimension 1, donc en un point du bord où T est imposée, $J = \{1\}$ et $\bar{J} = \emptyset$, donc la condition nécessaire ci-dessus est automatiquement satisfaite.
- Dans le cas de l'oxydation interne des aciers et alliages, dans les équations définissant l'état d'équilibre thermodynamique local, si une partie des concentrations des éléments sont imposées, on peut les faire passer au second membre en les combinant avec les produits de solubilité ; les données du problème sont alors les fractions totales des éléments dont la concentration n'est pas imposée, et ses inconnues sont les fractions précipitées et les concentrations des éléments non imposées. On obtient ainsi un problème d'équilibre

thermodynamique local « réduit », comportant moins d'éléments chimiques (ceux dont la concentration n'est pas imposée) et le même nombre de précipités possibles. Ce problème possède les propriétés mathématiques énoncées ci-dessus ; l'existence et l'unicité des concentrations recherchées assurent la satisfaction de la propriété nécessaire.

6. Exemple 1 : problème 1D comportant 5 éléments chimiques et 9 précipités possibles

A titre de premier exemple, nous considérons un problème d'oxydation interne d'une plaque d'acier, simple du point de vue géométrique puisqu'un maillage 1D suffit, mais complexe du point de vue physique. La concentration dissoute d'oxygène est imposée sur la surface externe (par contact avec une atmosphère externe) cependant que les flux d'éléments d'alliage oxydables y sont nuls. Les fractions totales initiales d'éléments oxydables sont fixées par la composition chimique de l'acier. Au cours du temps, l'oxygène diffuse vers l'intérieur de la plaque cependant que les éléments oxydables migrent vers la surface pour s'y combiner avec les atomes d'oxygène, formant ainsi divers oxydes. Les éléments chimiques pris en compte, au nombre de 5, sont l'oxygène, le manganèse, le silicium, l'aluminium et le chrome, qui peuvent se combiner pour former 9 oxydes possibles : MnO , Mn_2SiO_4 , SiO_2 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , Al_2MnO_4 , $MnSiO_3$, $(Fe)Al_2O_4$ et $(Fe_2)SiO_4$. (Le fer, constituant avec le carbone la matrice, n'est pas pris en compte dans la simulation). Cependant les lois d'équilibre thermodynamique restreignent le nombre de précipités pouvant effectivement exister en un point et un instant donnés : s'il existe p précipités, ces lois fournissent p équations indépendantes sur les 5 concentrations inconnues (4 en surface), donc nécessairement $p \leq 5$ (4 en surface).

La température est uniforme dans la plaque et son évolution est connue et prescrite. La plupart des données du problème (y compris la concentration d'oxygène en surface, les coefficients de diffusion et les produits de solubilité) dépendent de la température et donc du temps. Toutes les données sont fournies dans la référence [3].

Les Figures 3, 4 et 5 illustrent l'évolution dans le temps de la répartition spatiale des concentrations dissoutes des divers éléments. On observe la diffusion opposée de l'oxygène et des éléments oxydables.

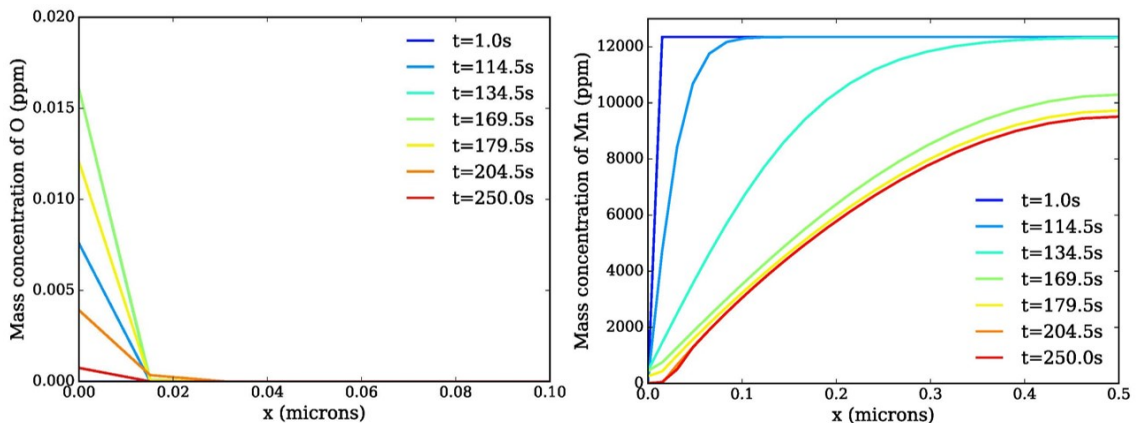


Figure 3 – Répartition spatiale des concentrations dissoutes d'oxygène et de manganèse.

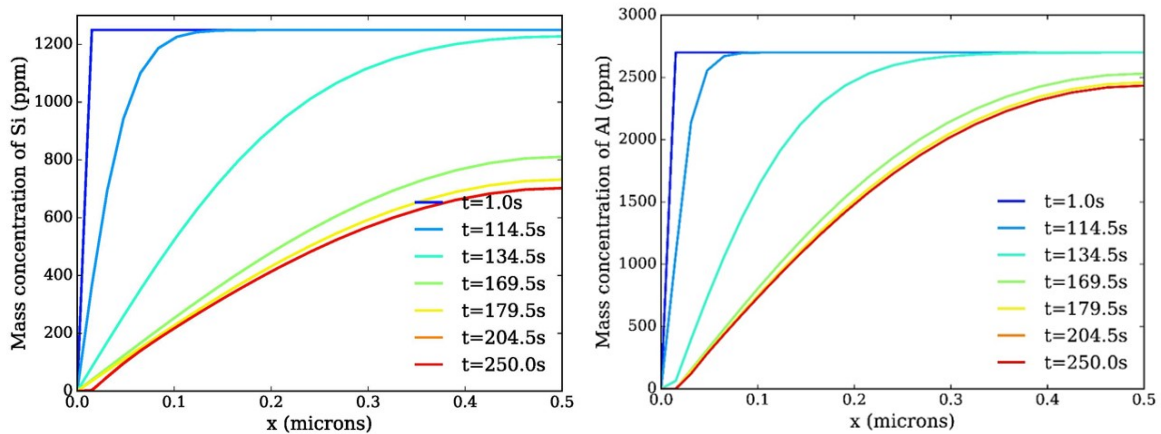


Figure 4 – Répartition spatiale des concentrations dissoutes de silicium et aluminium.

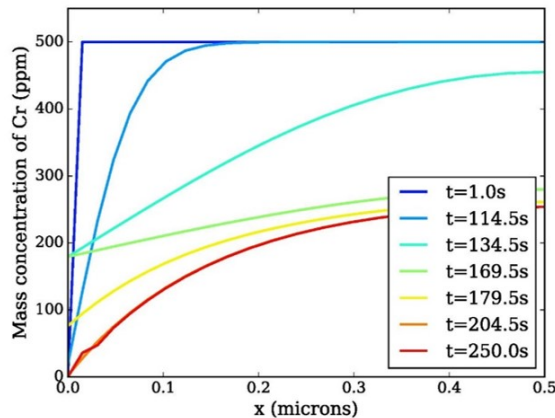


Figure 5 - Répartition spatiale de la concentration dissoute de chrome.

7. Exemple 2 : diffusion et précipitation renforcées dans les joints de grains

A titre de second exemple, nous considérons un problème plus simple du point de vue physique car il ne comporte que deux éléments diffusants, oxygène et manganèse, et un seul précipité d'oxyde possible, MnO , mais plus compliqué du point de vue géométrique car 2D ; en effet on tient compte de la diffusion différente des éléments dans les grains et les joints de grains, où les coefficients de diffusion sont considérés comme 1000 fois supérieurs du fait de la présence de nombreux défauts (dûs à l'incompatibilité des réseaux atomiques). La taille des grains est de l'ordre de 20 à 30 μm et l'épaisseur des joints est de 1 μm .

Deux simulations sont effectuées. Dans la première le produit de solubilité est considéré comme identique dans les grains et les joints. Dans la seconde il est artificiellement diminué d'un facteur 1000 dans les joints, pour y simuler une précipitation plus importante.

Dans le second cas le vecteur $\mathbf{u} \equiv \mathbf{F}$ des fractions totales des éléments est discontinu entre les matériaux « grains » et « joints ». Ceci semble poser un problème pour l'algorithme numérique décrit ci-dessus, qui n'introduit qu'un seul vecteur nodal \mathbf{u} pour chaque nœud. Mais un remède simple, adopté ici, consiste à introduire des « mailles de transition » (ne présentant pas de réaction chimique) entre les deux matériaux, d'épaisseur très faible ; la rapidité de la diffusion à travers ces mailles assure la quasi-

continuité nécessaire du vecteur $\mathbf{v} \equiv \mathbf{C}$ des concentrations dissoutes, tandis que leur épaisseur non-nulle assure la discontinuité possible du vecteur \mathbf{u} .

Les Figures 6 et 7 présentent les répartitions des concentrations dissoutes d'oxygène et de manganèse aux instants 500 s et 4500 s, dans la première simulation. On observe de nouveau les diffusions opposées des deux éléments, accentuées dans les joints de grains. Les résultats de la seconde simulation sont très proches.

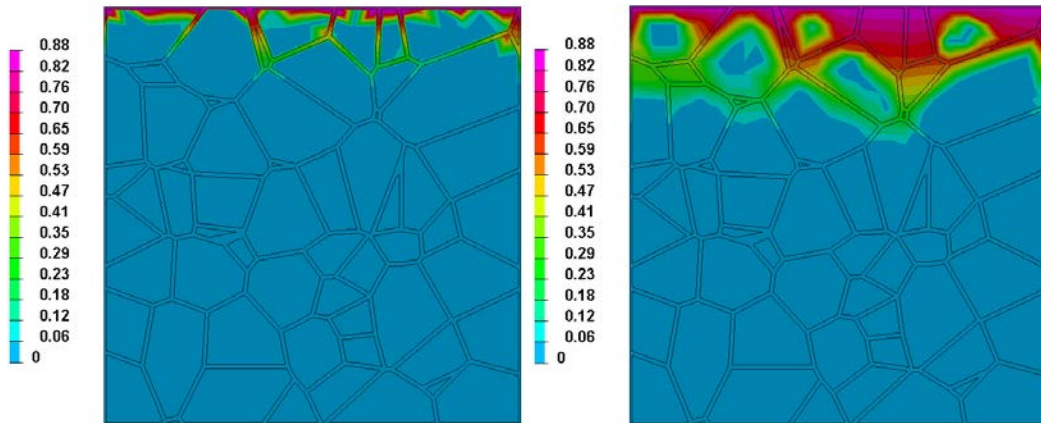


Figure 6 – Répartition de la concentration dissoute d'oxygène aux instants $t = 500$ s (à gauche) et $t = 4500$ s (à droite).

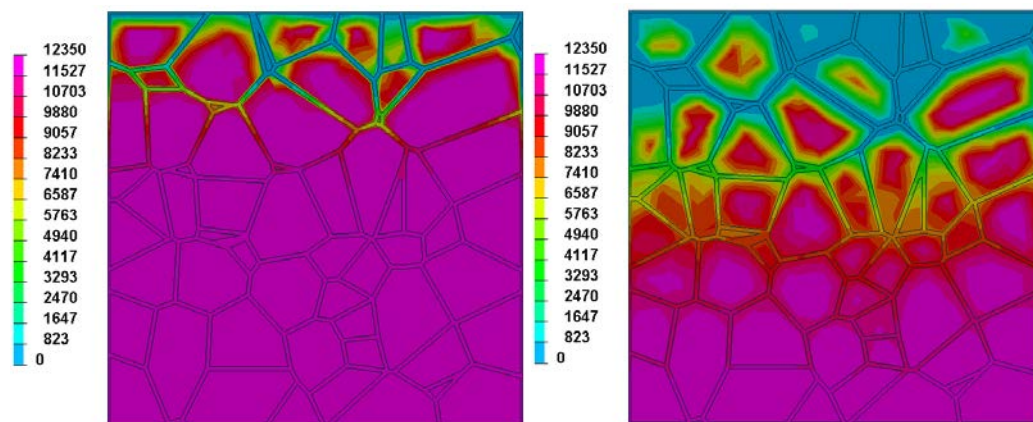


Figure 7 - Répartition de la concentration dissoute de manganèse aux instants $t = 500$ s (à gauche) et $t = 4500$ s (à droite).

Références

- [1] E. Feulvarch, J.M. Bergheau, J.B. Leblond. An implicit finite element algorithm for the simulation of diffusion with phase changes in solids, *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, vol. 78, pp. 1492-1512, 2009.
- [2] P. Flauder, D. Huin, J.B. Leblond. Numerical simulation of internal oxidation of steels during annealing treatments, *Oxidation of Metals*, vol. 64, pp. 131-167, 2005.
- [3] J.B. Leblond, J.M. Bergheau, R. Lacroix, D. Huin. Implementation and application of some nonlinear models of diffusion/reaction in solids, *Finite Elements in Analysis and Design*, vol. 132, pp. 8-26, 2017.