



HAL
open science

Modélisation de la corrosion intergranulaire par automates cellulaires

Simone Guiso

► **To cite this version:**

Simone Guiso. Modélisation de la corrosion intergranulaire par automates cellulaires. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLC018 . tel-03549912

HAL Id: tel-03549912

<https://pastel.hal.science/tel-03549912>

Submitted on 31 Jan 2022

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.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Chimie ParisTech

**Modélisation de la corrosion intergranulaire par automates
cellulaires**

Soutenue par

Simone Guiso

Le 01 octobre 2020

École doctorale n°388

**Chimie Physique et Chimie
Analytique de Paris-Centre**

Spécialité

Physico-chimie

Composition du jury :

Fanny Balbaud Ingénieur de recherche, CEA	<i>Président du jury</i>
Christine Vautrin-UI Professeur, Université d'Orléans	<i>Rapporteur</i>
Bernard Normand Professeur, INSA Lyon	<i>Rapporteur</i>
Valentin Rohr Ingénieur de recherche, ORANO	<i>Examineur</i>
Jacques de Lamare Ingénieur de recherche, CEA	<i>Encadrant CEA</i>
Dung di Caprio Chercheur, CNRS, Chimie ParisTech	<i>Directeur de thèse</i>



Remerciements

J'aimerais bien remercier d'abord Mme Fanny Balbaud, d'avoir accepté de présider ma soutenance de thèse, et tous les membres du jury d'avoir jugé mes travaux de thèse et de les avoir discutés avec moi au sein de ma soutenance.

Je remercie le CEA de Paris-Saclay et l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires, Fabrice Legendre (plus récemment Fanny Balbaud) et Marion Le Flem de m'avoir introduit respectivement au sein du SCCME et du LECA, et Armelle Ringuede pour l'équipe I2E de Chimie ParisTech.

Je remercie mes encadrants, Jacques de Lamare et Benoit Gwinner, et mon directeur de thèse, Dung di Caprio, de m'avoir choisi et accompagné dans ce parcours de trois ans : je garderai toujours un souvenir excellent de nos discussions scientifiques et non-scientifiques et de vous-mêmes. Je remercie également Damien Féron qui a suivi mon parcours un peu plus à distance, mais qui a aussi donné une contribution à sa réussite.

Je remercie toutes les personnes avec lesquelles je suis entré en contact pendant ces trois ans, les membres de l'équipe du foot du CEA, les italiens du CEA, l'équipe I2E de Chimie ParisTech et le SCCME avec une mention particulière pour ses doctorants.

Enfin, je remercie mes amis et ma famille en Italie pour leur incessant soutien, même de loin, et ma copine Elisabetta qui m'accompagne et me soutien toujours dans ma vie.

Merci à tous.

Table des matières

Introduction	1
1 Analyse bibliographique	4
1.1 Généralités sur la corrosion	4
1.1.1 Corrosion généralisée	5
1.1.2 Corrosion par piqûre	6
1.1.3 Corrosion galvanique	7
1.1.4 Corrosion sous contrainte (CSC)	7
1.2 Corrosion intergranulaire (CIG)	7
1.2.1 Phénoménologie de la CIG	8
1.2.2 Études de corrosion intergranulaire	13
1.3 Modélisation par automates cellulaires (AC)	21
1.3.1 Introduction sur la méthode (histoire et principes)	21
1.3.2 Avantages et désavantages de la méthode dans le cadre de l'étude de la corrosion	33
1.3.3 Modélisation de la CIG par AC	35
2 Modèle de corrosion intergranulaire par automates cellulaires 3D	42
2.1 Paramètres du modèle	42
2.1.1 Types de réseaux et de voisinages	43
2.1.2 Ensemble d'états	46
2.1.3 Règles de transition	47

2.1.4	Algorithmes synchrone et asynchrone	50
2.2	Représentation d'un matériau granulaire modèle à l'aide d'un algorithme de Voronoï	56
2.3	Influence du choix de réseau 3D	61
2.4	Influence du choix d'algorithme sur les résultats de simulations	79
2.4.1	Étude de dissolution d'un joint de grains supposé plan	79
2.4.2	Dissolution granulaire en géométrie planaire et surface réactive	87
2.4.3	Étude de CIG	90
2.4.4	Conclusions sur la comparaison entre les deux algorithmes	93
3	Comparaison entre simulations par AC et résultats expérimentaux	94
3.1	Probabilités, facteurs de temps et d'espace	95
3.2	CIG dans le cas d'un milieu oxydant indépendant du temps	98
3.3	CIG dans les cas d'un milieu oxydant variable dans le temps	142
3.3.1	Premier cas : CIG forte	145
3.3.2	Deuxième cas : CIG faible	147
3.3.3	Troisième cas : CIG forte suivi par une CIG faible	149
	Conclusions	156
	Bibliographie	161
	Liste des figures	170
	Liste des tableaux	175

Introduction

L'interaction d'un matériau avec son environnement entraîne souvent une série de phénomènes qui, sur des échelles de temps plus ou moins longues, se traduisent par une dégradation de ce matériau, ainsi qu'une perte éventuelle de tout ou partie de ses propriétés. L'ensemble de ces processus physico-chimiques relève de ce que l'on appelle la corrosion, qui résulte de la présence de trois éléments : un matériau sensible à la dégradation, un environnement corrosif (notamment avec la présence d'oxygène) et des conditions aptes à favoriser l'évolution du matériau vers un état énergétique plus stable. L'impact de la corrosion dans la vie quotidienne est très important : on estime que le 4-5% du produit intérieur brut d'un pays industrialisé est destiné à la prévention, à la manutention et au renouvellement des matériaux qui sont affectés par des phénomènes de corrosion [1, 2].

La connaissance des différents aspects de la corrosion constitue donc un enjeu dont la portée économique et écologique est cruciale. La dégradation d'un matériau se présente sous différentes formes selon le type et l'environnement du matériau. La corrosion intergranulaire désigne une forme de corrosion dans laquelle un matériau de structure granulaire (comme un acier, par exemple) est affecté principalement au niveau des joints de grains, ces derniers étant plus sensibles à la corrosion que les grains qui le constituent. Les deux principales voies dans lesquelles on peut s'engager dans le cadre d'un travail de modélisation de ce type de processus sont d'une part la compréhension des mécanismes qui déterminent cette dégradation préférentielle des joints de grains, et d'autre part la description du processus à des échelles de temps et d'espace plus grandes, en vue, no-

tamment, de fournir des données utiles dans le cadre de la prédiction à long terme du comportement des matériaux.

La thèse présentée ici s'inscrit dans le cadre de cette seconde voie et son objectif est le développement d'un modèle de corrosion intergranulaire à l'aide de la méthode des automates cellulaires. Cette approche est bien adaptée pour l'étude de phénomènes qui mettent en jeu des frontières mobiles et des modèles à plusieurs échelles. Ce choix nous permet de situer le modèle à une échelle mésoscopique, plus précisément à l'échelle du μm , entre l'échelle microscopique des interactions atomiques et celle macroscopique, liée à la taille des matériaux étudiés. Le modèle proposé est de nature stochastique, où les cinétiques de corrosion intergranulaire apparaissent au travers un algorithme qui met en œuvre des probabilités de corrosion.

Le manuscrit se compose de trois chapitres.

Le premier est divisé en trois parties. Une première partie est dédiée à une analyse bibliographique sur les différents types de corrosion des matériaux. La phénoménologie de la corrosion intergranulaire ainsi que les études concernant les cinétiques associées sont abordées dans une deuxième partie. La dernière partie est dédiée à la méthode des automates cellulaires et à ses récentes applications à l'étude de la corrosion intergranulaire. Dans le deuxième chapitre, le modèle de corrosion intergranulaire est présenté en détail. La première partie présente les différents aspects du modèle. Les quatre éléments fondamentaux de l'approche par automates cellulaires (le réseau, l'ensemble des états, le voisinage et les règles de transition temporelles) y sont explicités, ainsi que les deux algorithmes que nous avons développés. La deuxième partie est dédiée à la description du diagramme de Voronoï, utilisé afin de reproduire numériquement la microstructure d'un matériau granulaire. Un premier article sur l'influence du choix du réseau dans un cas de dissolution intergranulaire est ensuite présenté. Dans la dernière partie, nous donnons et discutons des résultats qui concernent l'influence du choix de l'algorithme sur les résultats des simulations.

Le troisième chapitre est consacré à deux applications du modèle. La première application est présentée sous forme d'article. Elle porte sur la comparaison entre simulations par automates cellulaires et essais expérimentaux dans un cas de corrosion intergranulaire dans un milieu fortement oxydant. La deuxième application porte sur la comparaison simulations-expériences dans le cas d'une expérience mettant en jeu une succession de phases de corrosion intergranulaire forte et de dissolution homogène. Le manuscrit termine par les conclusions et les perspectives futures.

Chapitre 1

Analyse bibliographique

1.1 Généralités sur la corrosion

La corrosion est l'interaction, de caractère destructif, entre un matériau et son environnement. Il s'agit d'un phénomène de nature chimique ou électrochimique. Nous nous intéresserons ici principalement à la corrosion de nature électrochimique des métaux. L'un des processus mis en jeu est le transfert d'électrons d'une espèce chimique vers une autre à travers un milieu, dénommé électrolyte (air, eau, ...) [1]. Par exemple, un métal de valence électronique n peut être oxydé selon la réaction



dans laquelle M devient un élément avec une charge positive $n+$. La réaction d'oxydation a lieu à l'anode de la cellule électrochimique, elle est dite "réaction anodique". Les électrons générés sont transférés à une autre espèce chimique dans le cadre de la réaction de réduction. Dans le cas de la corrosion aqueuse, les métaux, par exemple, peuvent être corrodés dans des milieux acides où la concentration d'ions hydrogène H^+ est forte. Dans ce cas, les ions hydrogène sont réduits à l'état de dihydrogène



En milieu aérobie il peut également s'agir d'une réduction de l'oxygène dissous



avec formation de molécules d'eau. Dans certains cas, les ions métalliques peuvent accepter des électrons et être réduits, jusqu'à revenir à leur forme métallique :



La réaction de réduction a lieu à la cathode, elle est appelée réaction cathodique.

Les caractéristiques physiques et chimiques d'un matériau, ainsi que l'environnement où il se trouve, ont une influence sur le type de corrosion que ce matériau peut subir. Par exemple, les matériaux métalliques ne sont généralement pas homogènes, ils sont constitués d'un assemblage de grains métalliques.

Une analyse bibliographique concernant les types de corrosion les plus communs fait l'objet des prochains paragraphes.

1.1.1 Corrosion généralisée

On appelle corrosion généralisée un processus de corrosion qui affecte la totalité de la surface d'un matériau exposé à son environnement. Lorsque les vitesses de corrosion observées peuvent être considérées comme identiques en tout point de cette surface, on parle de corrosion uniforme. Dans ce cas, les deux demi-réactions électrochimiques associées au processus de corrosion sont considérées comme uniformément distribuées à la surface. La dégradation de cette dernière ou son évolution sont alors homogènes, quelles que soient leurs natures (qu'il s'agisse d'une dissolution progressive comme indiqué par exemple sur la Figure 1.1a ou la création d'une couche d'oxyde par exemple). Dans d'autre cas, en revanche, la corrosion affecte de manière non-homogène la surface du matériau et on a alors affaire à une corrosion dite localisée [1, 2]. Les deux demi-réactions d'oxydation et de réduction sont alors spatialement séparées, comme indiqué sur la Figure 1.1b. Dans le cas de la corrosion par piqûre, par exemple, la réaction d'oxydation s'effectue au sein

même de la piqûre au fur et à mesure de son développement, alors que la réaction de réduction s'effectue à la surface du matériau, sur une zone parfois assez étendue au niveau du pourtour de la piqûre.

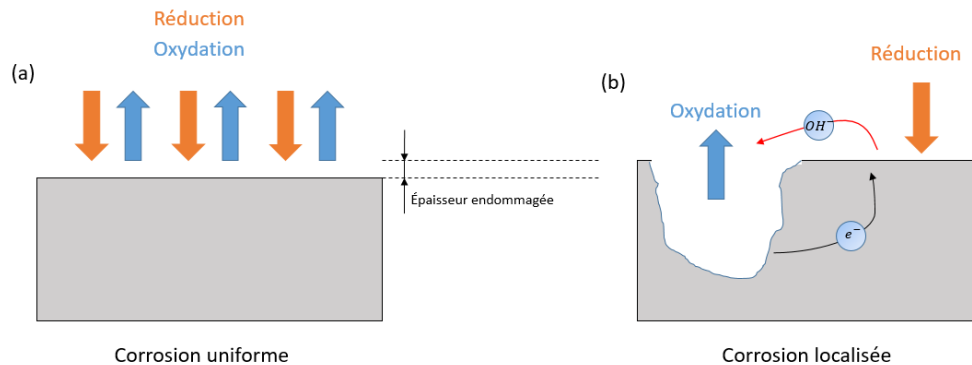


FIGURE 1.1 – (a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme [2]. (b) La localisation d'une des demi-réactions génère une corrosion localisée, mettant en jeu d'une part le transport d'électrons dans le matériau (flèche noire) et d'autre part le transport d'ions dans l'électrolyte (flèche rouge) généralement par diffusion, qui en constitue le plus souvent l'étape limitante [3].

1.1.2 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre correspond à un type de dégradation très fréquent et dangereux pour les métaux. Il s'agit d'une corrosion très localisée, souvent difficilement détectable jusqu'à la rupture du matériau affecté [1]. Elle est caractérisée par la présence de trous au niveau de la surface, qui se développent directement vers l'intérieur du métal. L'origine de ces cavités est souvent liée à la mise en œuvre des matériaux (présence de rayures ou pollution) mais aussi à des simples singularités déjà présentes, comme des inclusions métalliques ou autres défauts ou impuretés [2, 4, 5]. La présence de ces cavités peut favoriser, à l'intérieur, la stabilisation d'une corrosion active, liée à une surconcentration en espèces agressives. Dans ce cas, la piqûre démarre et devient rapidement un site de réaction au niveau duquel les parois du métal sont attaquées. La propagation de la piqûre peut alors aboutir à des conséquences destructives pour le matériau.

1.1.3 Corrosion galvanique

Le phénomène de corrosion galvanique (appelé aussi corrosion bimétallique) résulte du contact direct de deux métaux (ou alliages) différents dans un environnement corrosif conducteur, l'électrolyte [6]. Chaque métal (ou alliage) a un potentiel de réduction, qui définit sa capacité à être plus ou moins oxydé dans un environnement corrosif donné : la liste des différents potentiels des métaux est dénommée "série galvanique". Elle va de l'élément le plus noble (qui a le potentiel d'oxydoréduction le plus élevé et ne s'oxyde pas) au moins noble (qui peut s'oxyder facilement). Dans le cas d'une corrosion galvanique entre deux métaux, on observe que le métal le moins noble est oxydé ("consommé" par l'oxydation), tandis que l'autre présente une corrosion très faible voire nulle. L'intensité et la vitesse de corrosion dépendent de la différence de potentiel d'oxydoréduction entre les deux métaux, de la conduction électrique de l'électrolyte et enfin du rapport entre la surface anodique et la surface cathodique (plus ce rapport est faible, plus rapide sera la corrosion).

1.1.4 Corrosion sous contrainte (CSC)

La corrosion sous contrainte est très fréquente dans les appareillages industriels. Il s'agit d'une dégradation qui affecte un matériau suite à une exposition continue à un environnement corrosif, en présence d'une contrainte mécanique. Deux types de CSC sont identifiables : transgranulaire, quand elle affecte principalement les grains sans effets particuliers au niveau des joints de grains, et intergranulaire, lorsque la dégradation se concentre surtout au niveau des joints de grains [6, 7].

1.2 Corrosion intergranulaire (CIG)

En l'absence de contrainte, on peut également avoir la corrosion intergranulaire définie comme une attaque préférentielle au niveau des joints de grains, qui sont les interfaces entre deux régions (les grains) de même composition, dont les structures cristallines sont identiques mais d'orientations différentes. Dans des conditions déterminées, les joints

de grains peuvent être plus sensibles à la corrosion que les grains et se dégrader avec une vitesse plus élevée ; le matériau se trouve ainsi dégradé de manière plus rapide. La CIG affecte, de façon générale, les métaux. Son comportement est différent de la corrosion par piqûre tout en ayant des similarités. Les deux commencent par une fissure mais la CIG progresse plus vite grâce à des chemins préférentiels le long des joints de grains [8].

La phénoménologie de la CIG diffère selon l'environnement corrosif, le matériau et les traitements subis [9]. Dans cette analyse bibliographique, on se concentrera sur la CIG qui affecte les aciers inoxydables, et qui fait l'objet de cette thèse.

1.2.1 Phénoménologie de la CIG

Dans certains domaines de l'industrie chimique [10], on observe que des objets en acier inoxydable (cuves, conduites, conteneurs) peuvent être l'objet de phénomènes de CIG particulièrement importants, notamment au voisinage de soudures [11, 12]. Lorsque les aciers sont soumis à des traitements thermiques à haute température (typiquement au-delà de 1000°C) suivis de refroidissements rapides (traitements d'hypertrempe), ils se révèlent en général assez peu sensibles à la CIG. En revanche, lorsque ces traitements se font à des températures plus basses (typiquement entre 400 et 600 °C) et/ou sont suivis de phases de refroidissement plus progressives et longues (dans cette même gamme de température), on obtient alors des aciers qui, selon leur teneur en carbone notamment, peuvent s'avérer particulièrement sensibles à la CIG. Un exemple de dégradation observée dans les régions adjacentes à une soudure est illustré sur la Figure 1.2. Au niveau de la microstructure, les traitements à haute température permettent la diffusion des différentes espèces, notamment le carbone (C) et le chrome (Cr) [1, 6, 13]. Dans ces conditions, ces deux éléments se recombinent en carbures de chrome (Cr_{23}C_6) et précipitent au niveau des joints de grains, en créant une région adjacente appauvrie en chrome, visible sur la Figure 1.3. Cet appauvrissement local en chrome rend le matériau plus sensible à la CIG dans cette région.

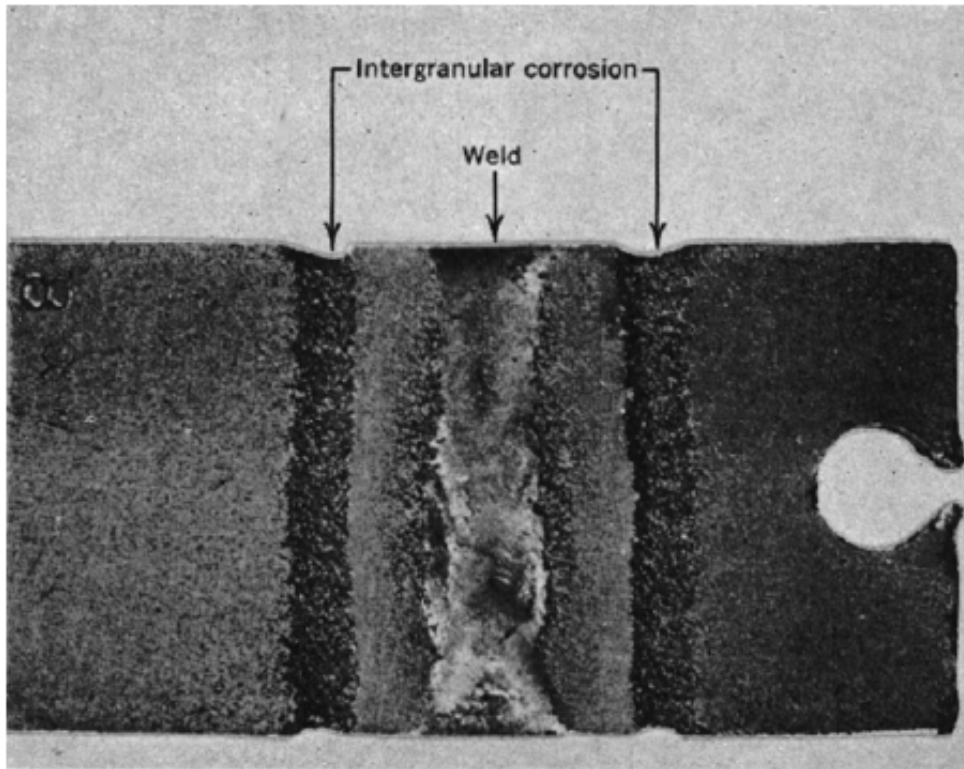


FIGURE 1.2 – Exemple de CIG dans un acier inoxydable soudé [1].

Pour éviter cette dégradation, deux approches principales ont été développées. La première porte sur l'addition d'espèces métalliques comme le Niobium (Nb) et/ou le Titane (Ti). L'addition de Nb dans la matrice métallique favorise la formation de carbures de niobium Nb_xC et prévient celle de carbures de chrome. Il en résulte une forte diminution de la corrosion intergranulaire. Hamada et al. [14] ont étudié expérimentalement l'effet de la concentration de Nb dans un acier inoxydable et les tests démontrent que la CIG est faible si le rapport de concentration Nb/C est supérieur à 10.

Le Titane a également une plus grande affinité que le chrome à se combiner avec le carbone, il peut être ajouté à la matrice métallique avec ou sans Nb. Singh et al. [15] ont étudié l'effet de cet élément sur la résistance à la CIG dans un acier inoxydable 304L. Ils ont montré que la formation de TiC entraîne une diminution d'environ 15% de la sensibilité de cet acier à la CIG.

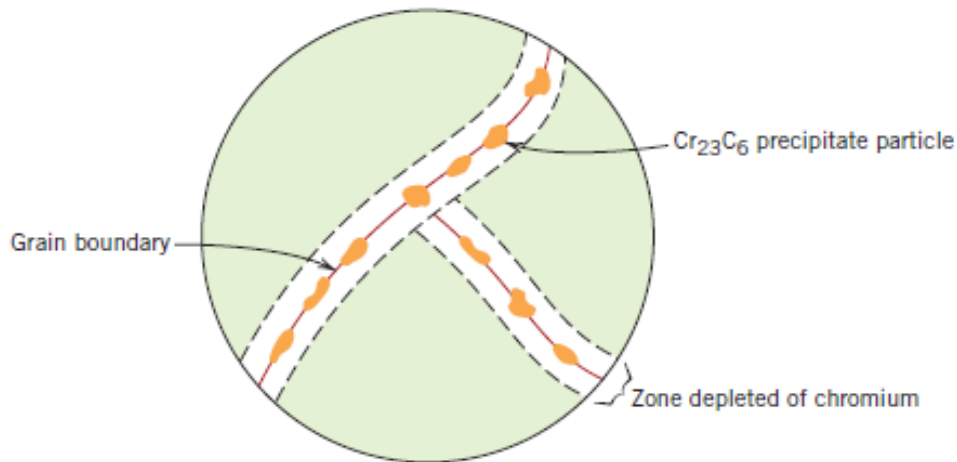


FIGURE 1.3 – Appauvrissement en chrome dans un acier inoxydable suite à la précipitation de carbures de chrome Cr_{23}C_6 [1].

La deuxième approche consiste à diminuer la teneur de carbone de la matrice métallique des aciers inoxydables. Le carbone restant soluble dans la matrice métallique, on évite la formation de carbures de chrome au niveau des joints de grains. On augmente leur résistance à la CIG liée à la présence de ces carbures. Les aciers qui présentent cette caractéristique sont dits "non-sensibilisés". Néanmoins, un autre type de CIG peut être encore observée pour ces aciers dans certaines conditions chimiques, notamment celles mises en œuvre lors du retraitement du combustible nucléaire [16].

Le procédé PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) permet de réaliser la séparation du Plutonium et de l'Uranium des produits de fission dans le combustible usé, afin qu'ils puissent être recyclés et utilisés à nouveau pour la production d'énergie. Un schéma explicatif du procédé est présenté sur la Figure 1.4. Pour certaines phases de ce procédé, une vigilance particulière est à avoir du point de vue de la corrosion [18]. Par exemple, la dissolution de l'oxyde d'Uranium (UO_2) est effectuée dans un milieu fortement oxydant (notamment acide nitrique bouillant HNO_3). Dans la mesure où il détermine la résistance et la durabilité des installations, le choix des matériaux de struc-

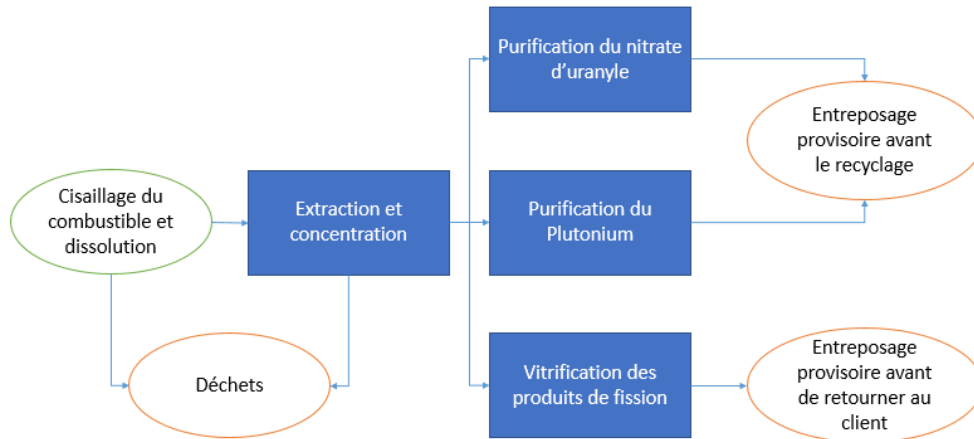


FIGURE 1.4 – Schéma du procédé PUREX [16, 17].

ture est donc d'une importance capitale. Considérant le cas du site de La Hague [16], les matériaux choisis sont :

- Des aciers inoxydables austénitiques avec une basse teneur de carbone (environ < 0.030 wt%) pour la plupart des composants structuraux.
- Un acier inoxydable austénitique particulier avec une teneur en silicium (Si) à 4%, pour les évaporateurs pour la concentration des produits de fission
- Du zirconium (Zr), dans les cas particuliers les plus critiques comme la cuve du dissolvant.

Dans les conditions normales de fonctionnement, tous ces matériaux sont protégés par une couche d'oxyde stable qui permet d'obtenir une corrosion contrôlée, à la fois lente et uniforme. Toutefois, dans certaines situations particulières (en présence d'ions oxydants notamment), la réaction de réduction du milieu nitrique peut aboutir à un changement de domaine anodique. On passe du domaine passif au domaine transpassif [13, 16, 19], comme indiqué sur la Figure 1.5.

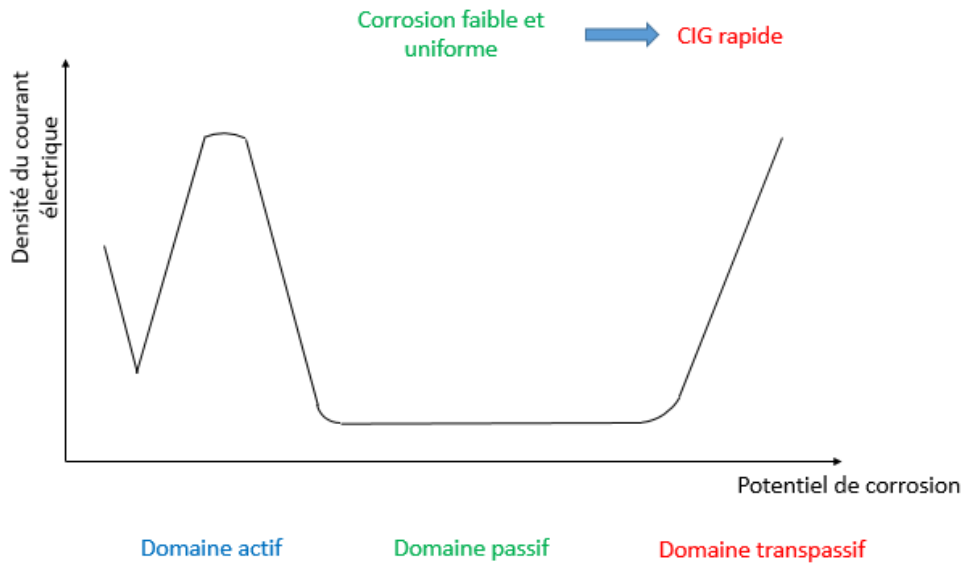
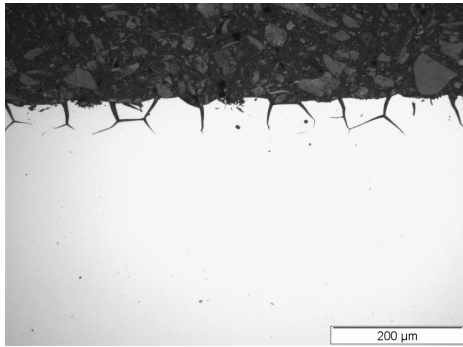


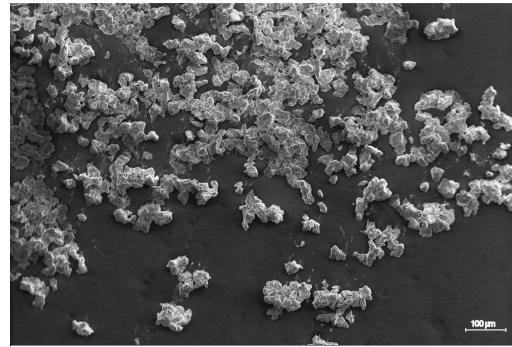
FIGURE 1.5 – Illustration des différents régimes de corrosion à travers une courbe dite "intensité-potentiel". Transition d'un régime passif à transpassif [1, 16].

Dans ces conditions, des phénomènes de corrosion intergranulaire sont alors possibles, même pour des aciers "non-sensibilisés".

Dans ce cas [13], la CIG débute par le creusement de sillons en forme de dièdres au niveau des joints de grains (qui apparaissent triangulaires sur une vue en coupe telle que celle présentée sur la Figure 1.6a). La progression de ces sillons vers l'intérieur du matériau peut ensuite aboutir au décrochement régulier des grains, comme illustré sur la Figure 1.6b. Le matériau peut être ainsi rapidement dégradé et perdre ses propriétés de résistance mécanique. La Figure 1.6 montre un exemple représentatif des deux phases : progression des sillons et détachement des grains.



(a) Progression des sillons triangulaires au niveau des joints de grains, qui apparaissent triangulaires sur une vue en coupe dans un acier "non-sensibilisé" 310L [13].



(b) Microscopie électronique de grains décrochés d'un acier inoxydable 304L "non-sensibilisé" [20].

FIGURE 1.6 – Images expérimentales illustrant les deux phases de la CIG pour les aciers inoxydables non-sensibilisés.

Au cours de cette thèse, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la corrosion intergranulaire pour les aciers austénitiques non-sensibilisés.

1.2.2 Études de corrosion intergranulaire

L'analyse de la phénoménologie de la corrosion intergranulaire nous a montré qu'il s'agit d'une dégradation dont la cinétique est régie par des mécanismes complexes. De nombreuses expériences et modèles visant à en améliorer la compréhension ont été mis en œuvre au cours du temps.

Techniques expérimentales

On distingue deux objectifs principaux parmi l'ensemble des études expérimentales disponibles dans la littérature : la description d'un mécanisme de CIG à travers des études d'électrochimie et sa quantification par des études de gravimétrie [21].

Dans les premières, l'attention se focalise sur la variation du potentiel en fonction

du courant. L'étude de la courbe intensité-potentiel, avec la mise en évidence des trois domaines de potentiel d'intérêt (passif et transpassif) (Figure 1.5), permet de caractériser la propension d'un matériau à subir de la CIG dans un environnement donné [1, 22]. Ningshen et al. [23] ont bien décrit le comportement des aciers inoxydables 304L et 310L, utilisés dans les usines de retraitement du combustible nucléaire dans différents milieux nitriques. Les essais expérimentaux ont montré que plus le milieu est oxydant, plus le potentiel de corrosion s'approche de la région transpassive. Un exemple de courbe de polarisation est représenté sur la Figure 1.7, issue d'une étude de Gopinath et al. [24]. Les auteurs ont également étudié les effets combinés du milieu HNO_3 et de la température en observant que, dans le régime transpassif de CIG, la couche d'oxyde a évolué d'un oxyde stable Cr_2O_3 vers un oxyde plus soluble CrO_3 . La température joue un rôle non négligeable : si la température augmente, le régime transpassif est atteint plus facilement faisant ainsi apparaître la CIG [25].

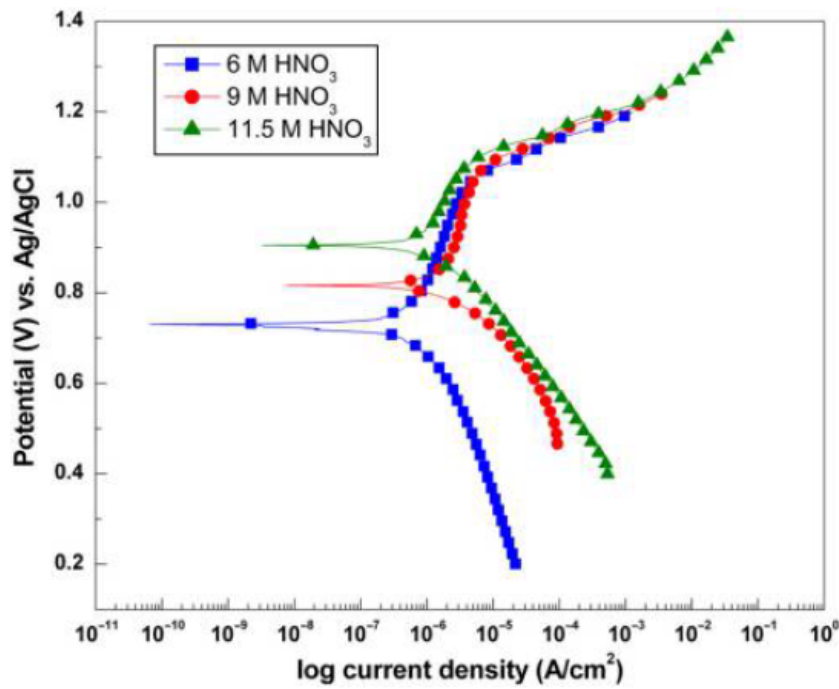
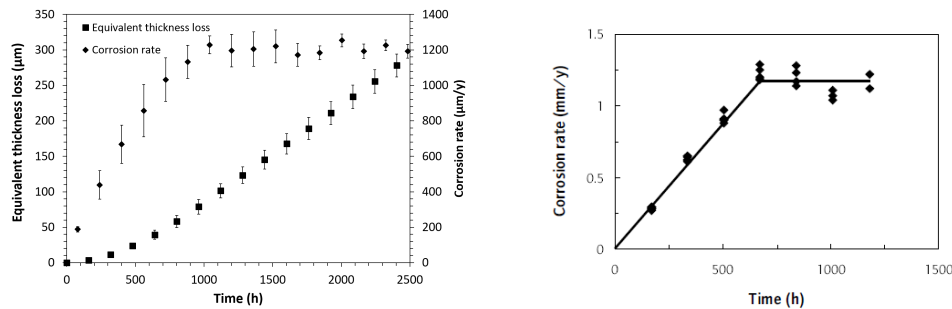


FIGURE 1.7 – Courbes de polarisation pour un acier 304L en fonction de la concentration de HNO_3 [24].

Les études de gravimétrie ont comme objectif la quantification de la CIG en termes de perte de masse et vitesse de corrosion [26]. Deux exemples de mesures gravimétriques sont donnés sur la Figure 1.8. Les trois principales phases caractéristiques des processus de CIG apparaissent clairement sur la courbe (a).



(a) Évolution de l'épaisseur perdue estimée par gravimétrie et de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'un acier inoxydable 310L corrodé en milieu HNO_3 [13].

(b) Vitesse de corrosion issue de mesures gravimétriques effectuées sur un acier 18/13/Nb corrodé en milieu HNO_3 [27].

FIGURE 1.8 – Exemples d'essais de gravimétrie permettant de mesurer des pertes de masse en fonction du temps et d'en déduire des épaisseurs corrodées et/ou des vitesses de corrosion.

Durant les trois cents premières heures de l'essai environ, on assiste à une progression (vers l'intérieur du matériau) du creusement des sillons situés au niveau des joints de grains. Cette progression s'accompagne d'une perte de masse assez lente, associée essentiellement à des processus de dissolution (sur une surface qui croît progressivement avec l'apparition des sillons). Ces processus peuvent engendrer le détachement de grains de petites tailles situés en surface, suite à la dissolution de l'ensemble des joints de grains qui les lient au matériau. Débute ensuite une phase durant laquelle le détachement de grains devient progressivement le mécanisme prépondérant en termes de perte de masse : la vitesse de corrosion croît alors quasi-linéairement avec le temps. Cette deuxième phase s'achève lorsque l'équivalent d'une première couche complète de grains a été détachée, après un millier d'heures environ. On constate alors l'apparition de la troisième phase,

caractérisée par une vitesse de perte de masse constante. Un régime stationnaire est atteint, qui correspond à un processus de détachement de grains "par couches successives" et qui apparaît comme quasi-continu si l'échantillon étudié est suffisamment grand par rapport à la taille caractéristique des grains du matériau [13].

Modèles de corrosion intergranulaire

Parallèlement aux études expérimentales, la description de la cinétique de la corrosion intergranulaire a aussi bénéficié des apports de la modélisation. En particulier, on s'est focalisé sur la recherche de modèles permettant de décrire l'évolution "en volume" des matériaux (souvent difficile à observer et caractériser expérimentalement) et de faire des prévisions sur la durabilité des matériaux soumis à la corrosion.

L'aspect aléatoire de la corrosion se retrouve dans les modélisations utilisées. Dans la plupart des cas, la CIG est, en fait, modélisée avec des approches stochastiques : la méthode Monte-Carlo (MC) est l'une des plus utilisées dans ce domaine. Lim et al. [28] ont développé un modèle MC en 3D qui simule le comportement d'un matériau soumis à la CIG. La microstructure a été modélisée à l'aide d'un algorithme de Voronoï [29], qui reproduit bien la structure granulaire et intergranulaire. Une facette de l'échantillon a ensuite été exposée à un agent oxydant de façon à pouvoir initier la CIG dans une direction précise. Les résultats ont montré la dépendance de la profondeur affectée par rapport au degré de sensibilisation et au temps d'exposition ; le modèle est proposé comme outil prédictif pour le comportement des matériaux à long terme. Ses paramètres initiaux ont pu être définis grâce à des résultats expérimentaux [30], qui sont essentiels dans une approche purement stochastique.

Une deuxième approche repose sur l'utilisation de modèles stochastiques à ordre réduit (SROMs - Stochastic Reduced Order Models). Cette méthode se présente comme une alternative à l'approche plus commune par MC et permet, selon Sarkar et al. [31], d'obtenir des résultats en termes de vitesse de CIG et de densité de courant associée

à la corrosion avec un temps de calcul fortement réduit (environ un ordre de grandeur en moins). Les résultats, exprimés en termes d'incertitude sur les courants anodique et cathodique sont comparables avec les résultats du modèle MC, ainsi qu'avec les résultats expérimentaux. Cette méthode vise aussi à fournir un outil prédictif du comportement des matériaux soumis à la CIG.

Des approches géométriques sont aussi présentes dans la littérature.

Un modèle "brick-wall" a été proposé par Zhao et al. [32] afin d'étudier les effets de CIG dans les alliages d'aluminium. Il s'agit d'une approche stochastique qui est basée sur la recherche des chemins les plus courts que la solution oxydante peut parcourir dans une structure granulaire en briques. La Figure 1.9 montre un exemple de chemin (en gras). À chaque carrefour de la structure, la solution a trois chemins possibles (L pour les longitudinaux, T pour les transversaux et S qui indique des courts chemins transversaux); le choix du chemin est déterminé par des probabilités. Les résultats du modèle ont été ensuite comparés avec des résultats expérimentaux et un bon accord a été trouvé. Une conclusion importante de cette étude résulte dans le fait que le choix permettant de bien simuler le comportement d'un matériau n'est pas unique : plusieurs combinaisons de probabilités peuvent donner le même résultat. Beaunier et al. [33] ont constaté, à partir d'observations expérimentales, que l'angle du dièdre d'attaque des sillons intergranulaires devient stable après un certain temps et se maintient pendant toute la période d'exposition. Le transitoire vers le régime stationnaire dépend de la composition chimique du matériau et de l'agent oxydant. Un modèle géométrique a donc été proposé, qui a comme hypothèse la relation suivante :

$$\frac{V_{gb}}{V_s} = \frac{1}{\sin(\alpha/2)} \quad (1.5)$$

où V_s est la vitesse de corrosion granulaire, V_{gb} est la vitesse de corrosion intergranulaire et α est l'angle du dièdre des sillons. Cet angle est donc lié au rapport des vitesses de corrosion granulaire et intergranulaire.

Ce modèle a ensuite été repris par Gwinner et al. [13] qui ont développé un modèle

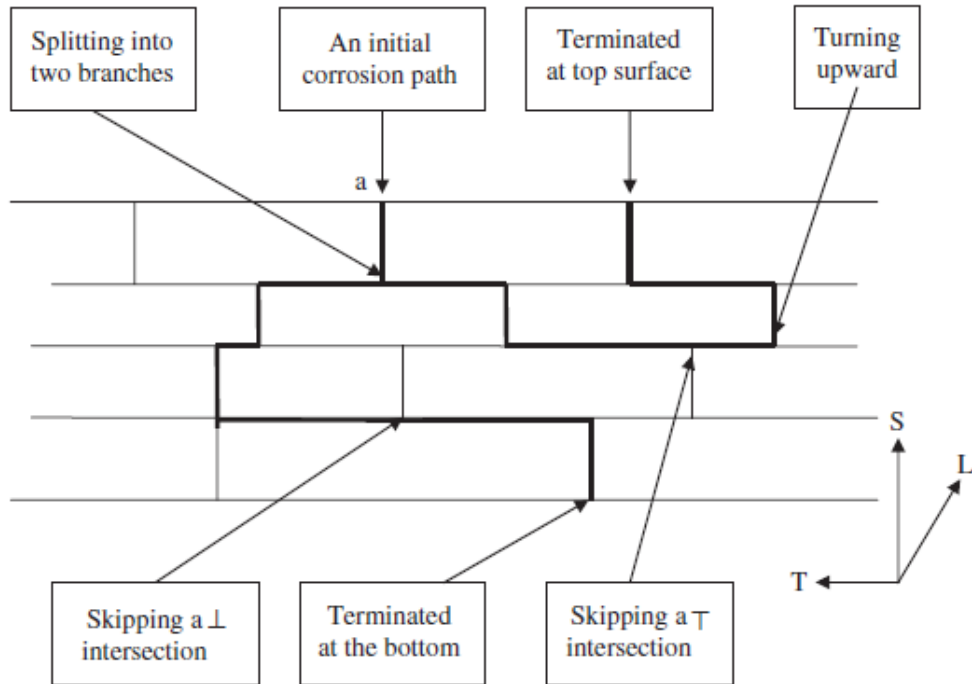


FIGURE 1.9 – Exemple de chemins dans un modèle à briques [32].

géométrique prédictif pour l'estimation du comportement des matériaux en régime de CIG, appelé SCIANS (Simulation de la Corrosion Intergranulaire pour les Aciers Non-Sensibilisés). Cette approche repose sur trois observations expérimentales principales. En premier, les sillons se développent le long des joints de grains et sont symétriques. Le schéma d'un sillon triangulaire (vu en coupe) est présenté dans la Figure 1.10, avec les notations pour V_{gb} , V_s et α vues ci-dessus et β est l'angle d'orientation du sillon par rapport à l'axe vertical et H'^* mesure la profondeur affectée par la corrosion. Ensuite, l'angle d'orientation des joints de grains reste constant pendant la corrosion [13, 33, 34] et la profondeur affectée augmente à une vitesse constante au cours de la corrosion. Ces observations mènent à l'hypothèse déjà proposée par Beaunier et al. [33], qui suggère l'existence de deux vitesses de corrosion indépendantes liées à une grandeur géométrique par l'équation 1.5. L'évolution du profil de corrosion ne dépend que des facteurs géométriques et du temps t , comme montré dans la Figure 1.11.

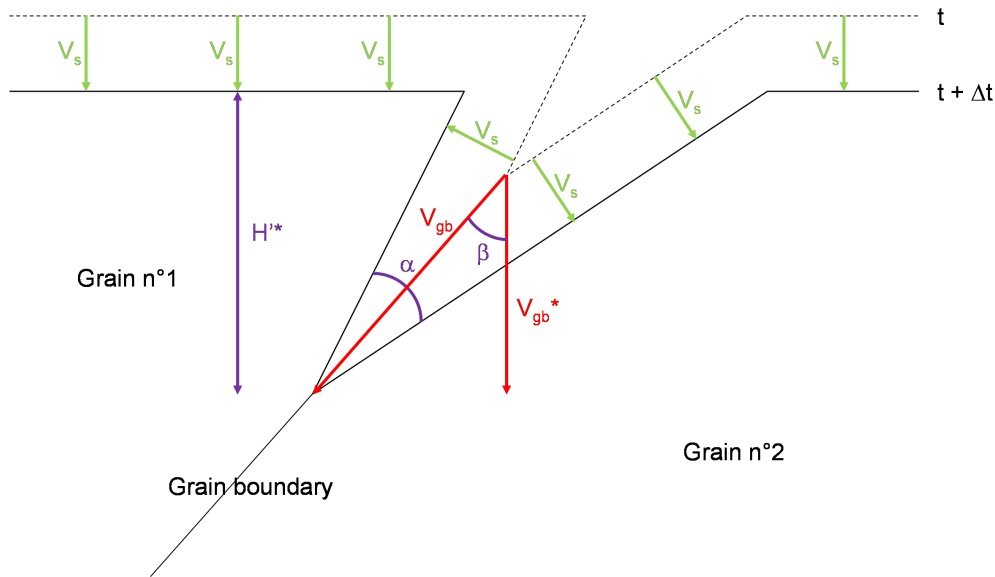


FIGURE 1.10 – Schéma géométrique d'un sillon triangulaire [13].

L'évolution de la morphologie dans ce modèle géométrique est présentée sur la Figure 1.12.

La Figure 1.13 illustre des résultats issus du modèle :

- Perte de masse, exprimée en termes de perte d'épaisseur équivalente.
- Surface relative, exprimée par le rapport entre la surface corrodée et celle initiale.
- Perte d'épaisseur saine, c'est-à-dire l'épaisseur perdue du point de vue mécanique. Elle correspond à la distance entre la surface initiale et le fond des sillons intergranulaires.

Leur évolution est présentée en fonction du temps sur la Figure 1.14. Le tracé de la perte de masse (en noir) est comparable avec celui présenté dans la Figure 1.8. Il présente d'abord un régime transitoire où les sillons progressent dans le métal et ensuite un régime stationnaire où les sillons continuent de progresser en même temps que les grains se décrochent. L'application du modèle SCIANS est ici synthétisée. Les observations expérimentales fournissent les valeurs de profondeur affectée H'^* , et de l'angle α . Ensuite, V_{gb} et V_s sont déterminées à travers des équations basées sur des considérations purement géométriques (voir Eqs. 3-6 de la section 4.4 dans la référence [13]) ; le modèle peut donc

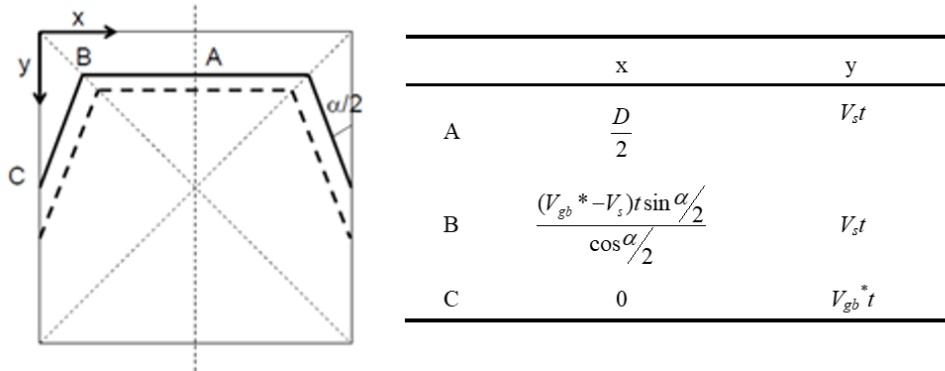


FIGURE 1.11 – Exemple de calcul de la profondeur pour un grain [13].

servir d'outil prédictif lorsque ces valeurs, ainsi que la dimension moyenne des grains D , sont connues. La comparaison des simulations effectuées à l'aide de ce modèle avec des résultats expérimentaux a montré un bon accord [13, 35].

Tous ces approches fournissent des résultats intéressants en termes de modélisation de la CIG. Toutefois, ces modèles présentent des limites :

- La CIG est un phénomène qui attaque un matériau de façon volumique : une modélisation en 2D n'est pas suffisante pour comprendre tous les aspects qui caractérisent cette type de dégradation.
- Les structures granulaires qui sont proposées dans ces modèles 2D ne sont pas représentatives de la structure granulaire d'un matériau (qui ne présente pas une géométrie carrée).
- Dans les cas des modèles 3D, les résultats sont bien exprimés en termes de perte de masse et vitesse de corrosion, mais il manque une analyse plus approfondie sur la morphologie locale de la CIG qui permettrait la connaissance des régions du matériau les plus corrodées.

Depuis quelques années, la description des cinétiques de corrosion a fait l'objet de nombreuses études reposant sur l'utilisation de la méthode dite "des automates cellulaires". Cette dernière se distingue par son approche simplificatrice et par sa flexibilité, que ce soit dans le choix de description stochastique ou déterministe, dans la possibilité de

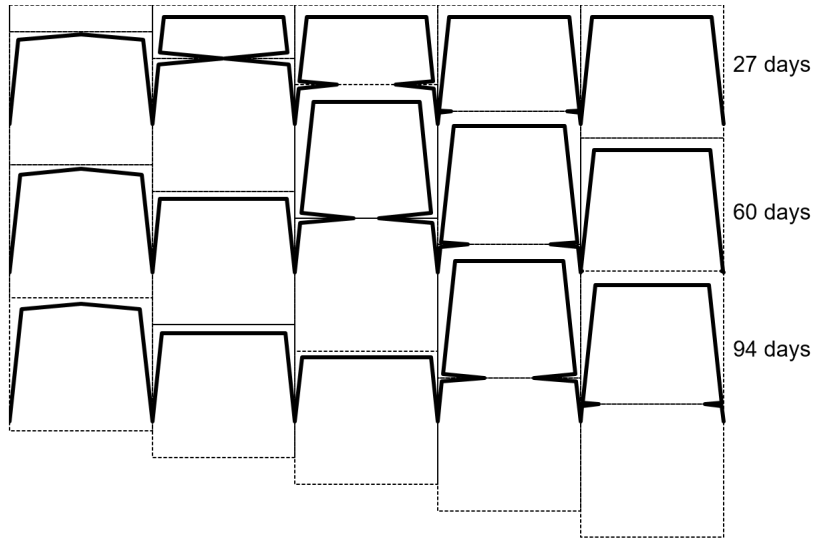


FIGURE 1.12 – Évolution de la morphologie des grains à différents pas de temps [13]. Dans cet exemple $V_s = 0.3\mu\text{m}/\text{d}$, $V_{gb} = 3\mu\text{m}/\text{d}$ et $D = 90\mu\text{m}$.

mettre en œuvre différents algorithmes, ou enfin dans sa faculté à être adaptée à l'étude de tous types de système. La section suivante est consacrée à une analyse bibliographique concernant cette méthode et ses nombreuses applications.

1.3 Modélisation par automates cellulaires (AC)

1.3.1 Introduction sur la méthode (histoire et principes)

- Histoire des AC

La méthode des automates cellulaires a ses origines dans les années 1940, quand un certain John Von Neumann (très connu aussi pour ses travaux sur l'architecture des ordinateurs) a conçu l'idée d'une approche pour imiter le comportement du cerveau humain, afin de construire une machine capable de fournir une solution à des problèmes complexes [36]. Cette idée pouvait être mise en place à travers un système auto-répliquant, de manière semblable au comportement de l'ADN en biologie. Avec les conseils d'Ulam [37], il déve-

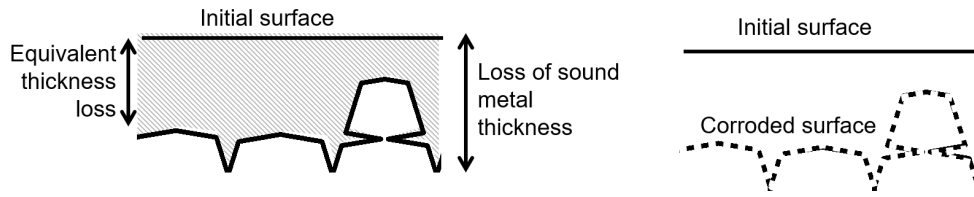


FIGURE 1.13 – Description de la CIG à partir de différents paramètres [13].

loppa un modèle basé sur un système discret de cellules. Chaque cellule était caractérisée par un état interne qui contient un nombre fini d'informations. Von Neumann proposa aussi que les cellules dussent évoluer dans le temps à travers des instructions précises qui prenaient en compte l'évolution des cellules voisines. C'était le début de la méthode des automates cellulaires. Von Neumann théorisa cette approche en 1966 dans le livre "Theory of self-reproducing automata" [38]. Cette méthode a été ensuite mise en lumière par John Conway et son "Game of Life" [39]. L'objectif de ce modèle était de simuler un système avec des règles simples pour décrire des systèmes complexes. Le système est, dans ce cas, en 2D et les cellules sont soit vivantes soit mortes et évoluent selon la règle suivante : une cellule morte entourée par trois cellules vivantes devient vivante, une cellule vivante entourée par deux ou trois cellules vivantes survit et les autres types de cellules vivantes meurent et les autres cellules mortes le restent. Ce modèle aux règles si simples montre une richesse de comportements, avec l'émergence de motifs qui survivent dans le temps avec des noms suggestifs comme bee-hive, blinker, toad, glider, heavy-weight spaceship, pulsar, Un exemple du "jeu de la vie" tiré de <https://playgameoflife.com> est montré dans la Figure 1.15. On peut observer cinq motifs. Les motifs (a), (b) (connu comme "pulsar") et (c) (connu comme "penta-decathlon") qui génèrent des motifs avec un périodicité de 2, 3 et 15 dans le temps. Le motif (d) (connu comme "glider") qui glisse progressivement de haut en bas et de gauche à droite et le motif (e) vivant au début qui meurt après 7 pas de temps.

- Principes des AC

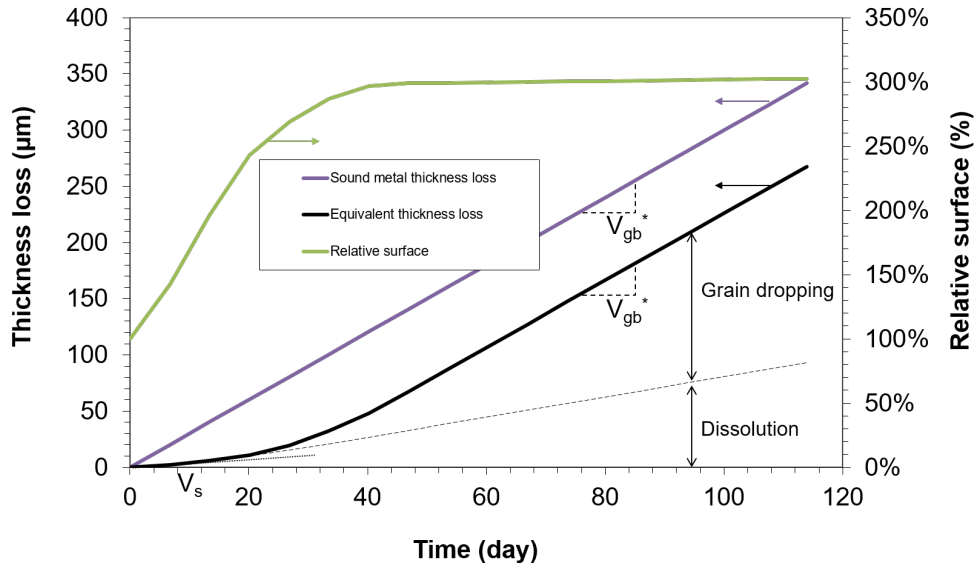


FIGURE 1.14 – Évolutions temporelles de la perte d'épaisseur d'un échantillon et de la surface exposée (exprimée en pourcentage par rapport à sa valeur initiale), calculées à l'aide du modèle SCIANS [13] avec les paramètres suivants : $V_s = 0.3\mu\text{m}/\text{d}$, $V_{gb} = 3\mu\text{m}/\text{d}$ et $D = 90\mu\text{m}$.

Les principes de cette méthode peuvent être synthétisés en 4 éléments fondamentaux [2, 40] :

- **Réseau** : le système à modéliser est discrétisé dans l'espace, en un maillage de cellules identiques qui sont identifiées par des coordonnées (cartésiennes, polaires, etc.). Plusieurs choix de maillage sont possibles. Le réseau cubique (en 3D) et carré (en 2D) sont les plus utilisés, mais on peut aussi trouver des exemples de réseaux hexagonaux [41, 42], ou cubiques à faces centrées [43]. Le choix du maillage le plus approprié dépend du domaine d'application et de l'algorithme à implémenter.
- **Liste d'états possibles** : chaque cellule du réseau se situe dans un état bien défini, parmi une liste d'états possibles établie *a priori*. Cet état est donné à chaque instant t et peut varier dans le temps. Les états caractérisent la cellule selon une propriété [2]. Par exemple, dans le cadre d'une étude de corrosion, une

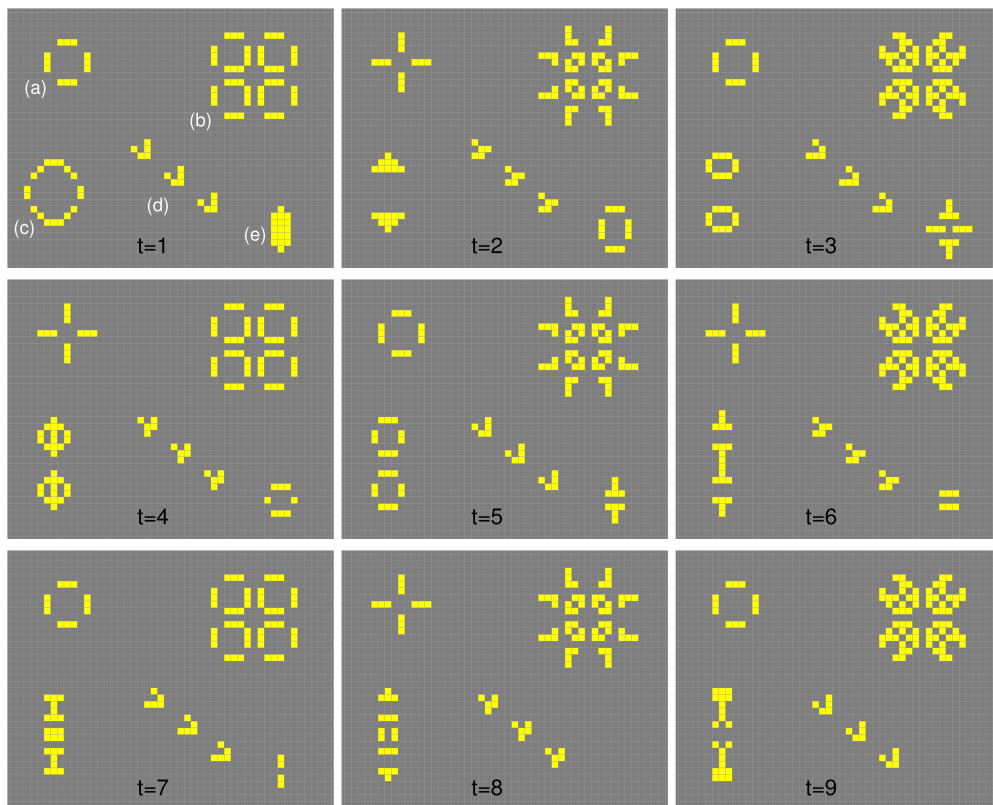


FIGURE 1.15 – Exemple de "Game of Life" où les cellules jaunes sont vivantes et celles grises sont mortes [36] pour des pas de temps successifs.

cellule peut être corrodée, non-corrodée, faire partie du matériau ou de la solution oxydante [44, 45] ; ou dans le cadre d'une étude de biologie, une cellule peut être vivante, infectée par un virus, ou autre [46]. L'état de chaque cellule peut changer selon les règles de transition qui déterminent son évolution dans le temps (voir ci-dessous "Règles de transition").

- **Voisinage** : l'évolution d'une cellule au temps t (éventuel changement de son état) est déterminée par son état au même instant, ainsi que celui des cellules voisines. L'utilisateur établit la liste des cellules qui sont considérées "voisines" d'une certaine cellule. Dans le cas d'un maillage cubique en 3D par exemple, deux types de voisinages sont souvent pris en compte : celui dit "de Von Neumann", qui considère comme voisines uniquement les 6 cellules adjacentes à une cellule

(qui en partagent une face), ou les règles de Moore qui considère aussi les cellules situées dans les diagonales (26 voisins au total). La Figure 1.16 représente les deux possibilités.

- **Règles de transition** : le cœur de la méthode réside dans les règles qui définissent les transitions des états des cellules. Les règles de transition peuvent être de type probabiliste, ou au contraire purement déterministe. Dans certains cas elles résultent d'un mélange des deux. Le choix de l'approche est déterminé par l'utilisateur.

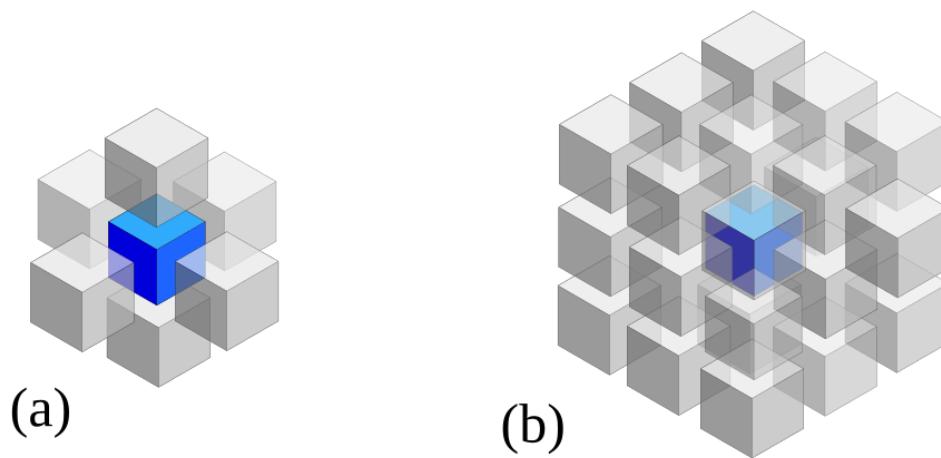


FIGURE 1.16 – Voisinage 3D dans un réseau cubique, selon Von Neumann (à gauche) et Moore (à droite) [47].

- Applications des AC

À partir des années 1980, on réalisa que des modèles déjà développés et utilisés en physique suivaient le même type d'approche [36]. C'est le cas, par exemple, de Maxwell, qui avait proposé à la fin du *XIX*^{ème} siècle un modèle discret pour étudier les interactions gazeuses. À partir de ce moment, de nombreuses études furent réalisées avec la méthodes des automates cellulaires. Ses applications recouvrent un si large éventail de domaines qu'il n'est pas possible d'en effectuer une revue complète ici. Nous en donnons seulement quelques exemples.

Dupuis et Chopard [48], par exemple, ont développé un modèle pour simuler le trafic de la ville de Genève, où les rues étaient représentées par un réseau unidimensionnel de cellules dans lequel les voitures (cellules "actives") pouvaient circuler selon des règles précises. L'approche des automates cellulaires a été aussi utilisée par Hernandez-Encinas et al. [41] pour étudier la propagation du feu dans un bois, par Tsugawa et al. dans le domaine de l'océanographie [49], ainsi que pour étudier la progression des lahars provenant de volcans [50]. La capacité de cette méthode à produire des résultats présentant des similarités importantes avec des processus ou phénomènes issus du monde de la biologie [51] a motivé son utilisation dans le cadre de l'étude de la propagation du cancer dans un corps [46] où, plus récemment, la propagation du virus COVID-19 [52, 53, 54, 55].

Différents aspects de la corrosion, notamment ceux que l'on peut analyser à l'aide d'une approche aléatoire [56, 57] ou qui résultent de l'influence de phénomènes à plusieurs échelles [58, 59], ont été aussi examinés avec la méthode des automates cellulaires. Vautrin-Ul et al. ont développé des modèles pour simuler le comportement d'un matériau sujet à corrosion généralisée [60] et localisée [61], en se focalisant en particulier sur l'évolution de l'interface matériau/environnement. Pérez-Brokate [2] a repris ces deux en développant un modèle pour étudier la compétition entre corrosion uniforme et localisée. Les deux réactions, anodique et cathodique, ont été spatialement séparées afin de pouvoir modéliser dans un cadre unique la corrosion uniforme et celle localisée. Le système évolue en fonction de probabilités de réaction, selon le voisinage d'une cellule et de sa nature (acide, basique, réactive ou passive) [62] ; la diffusion des espèces chimiques qui règlent le pH (notamment H^+ et OH^-) a été modélisée à l'aide de marches aléatoires. Cette diffusion joue un rôle prépondérant dans l'évolution du système car elle régule l'environnement d'une cellule et son caractère (acide ou basique), responsable de la dégradation du métal [2]. Un exemple de système initial, métal en contact avec une solution, est présenté dans la Figure 1.17.

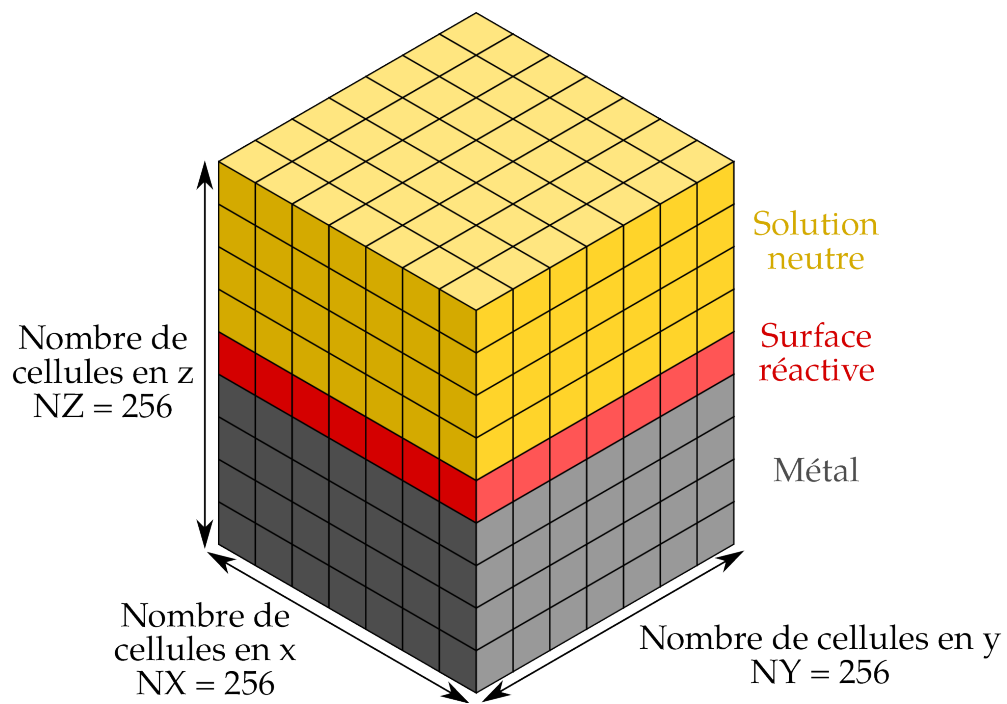


FIGURE 1.17 – Représentation de l'état initial d'une surface métallique en contact avec une solution neutre [2].

L'évolution de la dégradation du métal est bien représentée dans la Figure 1.18.

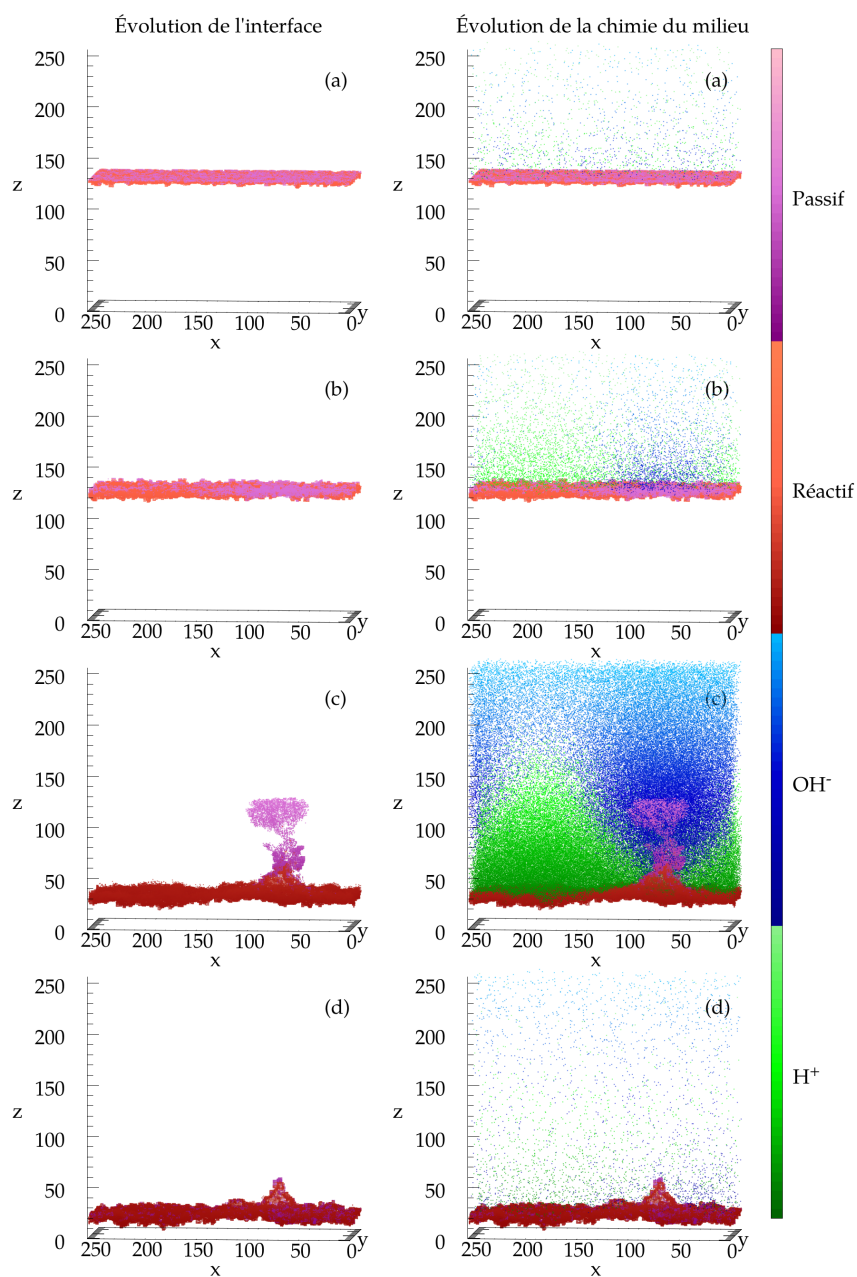


FIGURE 1.18 – Exemple de scénario de corrosion localisée. (a) Dans un premier temps, la corrosion est principalement uniforme. (b) L'accumulation locale d'ions acides induit une séparation des zones acides et basiques. (c) Dans le deuxième régime, la corrosion localisée est prédominante, la zone basique protège le métal passif et on assiste à la formation d'îlots. (d) Une fois détachés, les îlots se dissolvent, le pH se re-homogénéise et le système revient à un état quasi-initial pour l'ensemble "surface-solution" [2].

Au début, les ions acides et basiques qui sont produits à différents endroits de l'interface métallique, diffusent dans la solution où ils peuvent se neutraliser. Après un certain temps, des inhomogénéités de localisation dans la formation des espèces acides et basiques apparaissent et leur diffusion n'est plus suffisante pour permettre leur neutralisation et une homogénéisation du pH du système. Des ions acides commencent alors à s'accumuler dans certaines régions. C'est le début du changement de régime et du passage d'une corrosion uniforme vers une corrosion localisée, laquelle conduit à une augmentation locale de la vitesse de corrosion avec un effet auto-catalytique. En effet, les zones acides empêchent le phénomène de passivation, alors que dans d'autres régions basiques au voisinage de la surface métallique on a la formation de zones passives, oxydées. Alors que la corrosion se poursuit, ces régions peuvent donner lieu à la formation de péninsules, des zones protégées qui, après un certain temps, se détachent et se dissolvent dans la solution.

Dans le cas d'une corrosion par piqûre par contre, un défaut dans la couche passive a été artificiellement créé dans l'état initial du système, comme représenté dans la Figure 1.19.

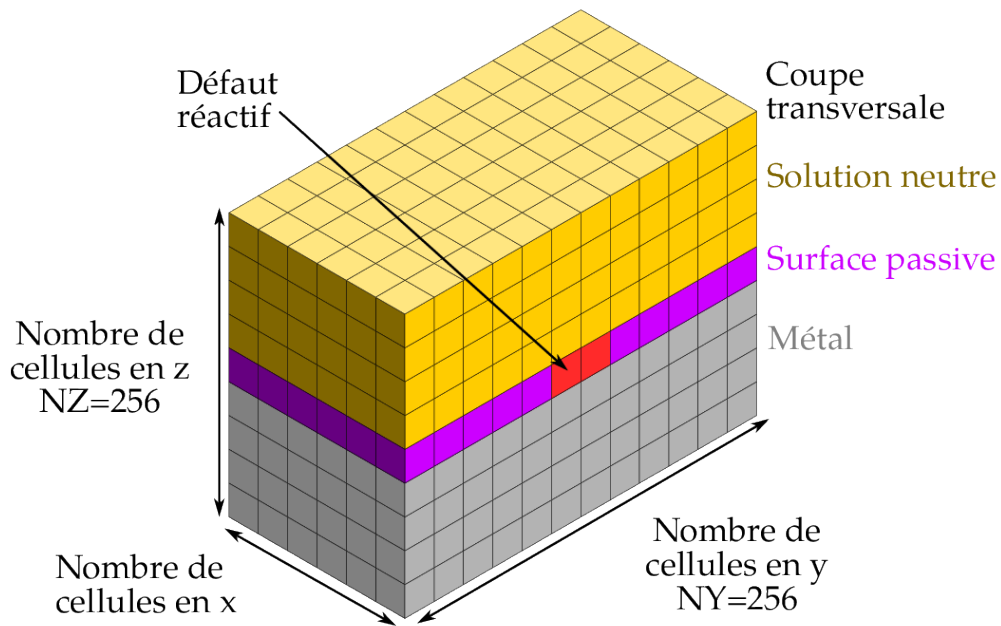


FIGURE 1.19 – Représentation de l'état initial d'un système pour l'étude de la corrosion par piqûre [2].

L'évolution de la dégradation du défaut est représentée dans la Figure 1.20.

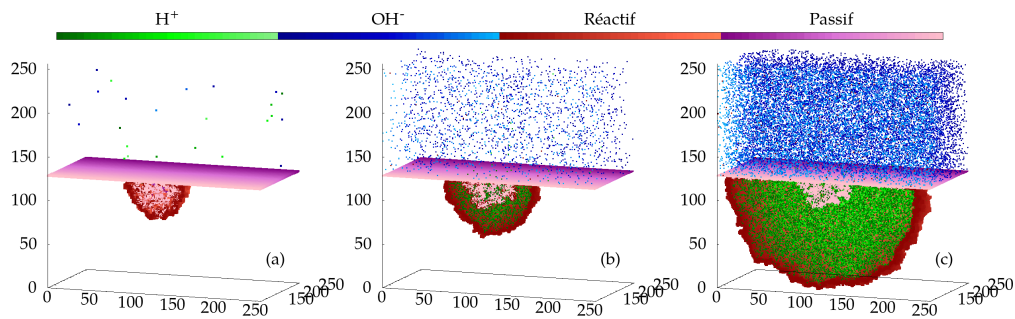


FIGURE 1.20 – Vues diagonales coupées illustrant les différents régimes de croissance de la piqûre : (a) amorçage, (b) instabilité de croissance, (c) croissance rapide stable [2].

Dans ce cas, la réaction d'oxydation se développe au niveau du défaut de la couche passive et conduit à la formation d'un trou. La réaction anodique ne pouvant se faire que sur le métal, alors que celle cathodique peut se faire sur le métal et l'oxyde, une dissy-

métrie est alors présente dans le système. Cette dissymétrie tend à favoriser la corrosion au niveau du trou et la formation d'une cavité. Au début, la concentration des ions H^+ , créés par la réaction anodique, est faible et la cavité croît lentement ; mais, lorsque la piqûre devient suffisamment grande, la diffusion des ions basiques formés à l'extérieur de la cavité est insuffisante pour neutraliser les ions acides à l'intérieur et l'on a une corrosion localisée avec une cinétique rapide. Avec les AC, il a été possible de donner une évaluation quantitative de la dimension de la piqûre, à partir du nombre de cellules et de mesurer sa croissance en fonction du temps pour différents coefficients de diffusion [2].

On peut souligner que l'on obtient des comportements très différents des systèmes Figures 1.18 et 1.20 en ne changeant que les conditions initiales, Figures 1.17 et 1.19.

Un modèle 3D relativement similaire a été proposé par Van der Weeën et al. [4], qui ont concentré leur attention sur la diffusion des chlorures pour définir l'initiation d'une cavité. La comparaison avec des résultats expérimentaux a donné un bon accord. Un aspect très intéressant est donné par les simulations inverses. Le modèle a été pris en considération sous forme paramétrique, où des valeurs de paramètres ont été variées afin de retrouver les conditions expérimentales.

Wang et al. [63] ont développé un modèle en 2D couplant automates cellulaires et éléments finis, pour étudier le phénomène de corrosion par piqûre sous l'influence d'une tension mécanique appliquée. Les résultats obtenus à l'aide de ce modèle ont permis de montrer que le nombre de cavités et leurs positions ont une influence sur la vitesse de corrosion et sur le temps de rupture : deux piqûres proches tendent à se rejoindre et se réunir plus vite, et la génération d'une cavité plus grande entraîne une forte augmentation de la vitesse de corrosion. Ce phénomène est plus important en présence d'une tension mécanique appliquée. Le modèle a également permis de montrer que la force externe appliquée influence la forme de la piqûre : elle présente normalement une forme arrondie, mais sous l'effet de la tension elle prend une forme plus allongée.

Un modèle très similaire a été proposé par Fatoba et al. [64] qui ont également étudié la corrosion localisée sous l'action d'une tension mécanique avec un modèle 2D couplant

automates cellulaires et éléments finis. Un schéma de l'algorithme de couplage est présenté sur la Figure 1.21 : les automates cellulaires modélisent la diffusion des espèces, tandis que les contraintes mécaniques sont traitées par la méthode des éléments finis.

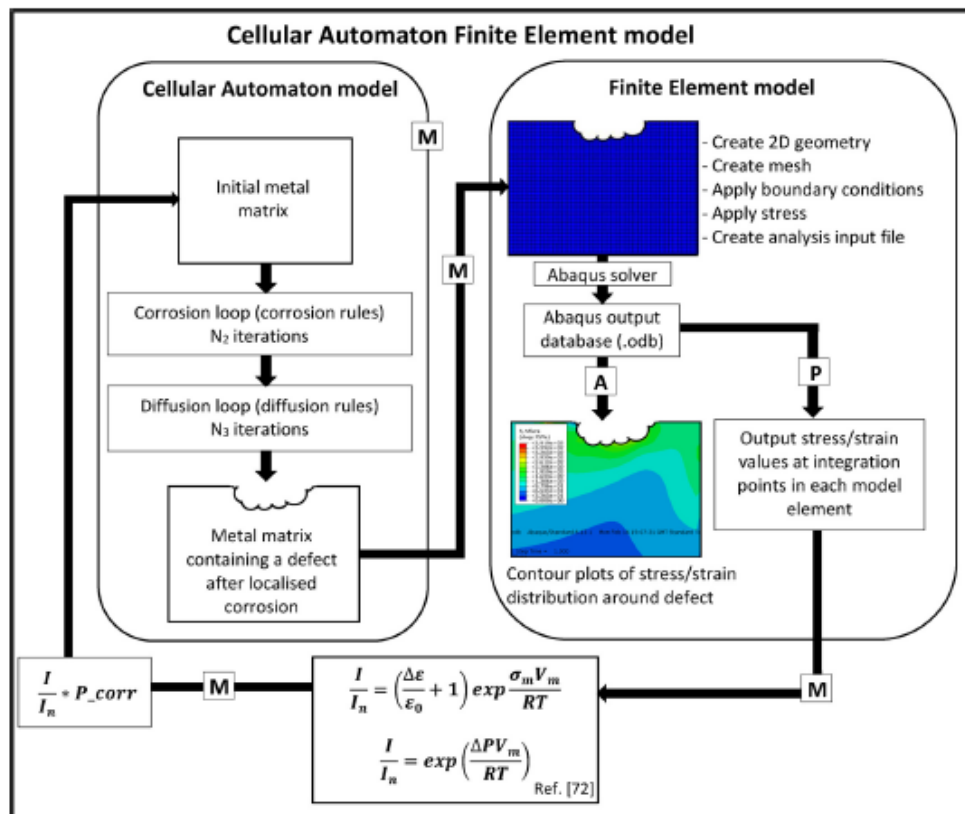


FIGURE 1.21 – Schéma explicatif du couplage entre automates cellulaires et éléments finis [64].

La comparaison entre résultats expérimentaux et simulations a donné un bon accord. La même typologie de modèle avait déjà été utilisée pour modéliser les comportements des structures dans le cas de la corrosion du ciment [65].

1.3.2 Avantages et désavantages de la méthode dans le cadre de l'étude de la corrosion

Les modèles de corrosion par automates cellulaires décrits dans la section précédente nous montrent quelques avantages et inconvénients de cette approche. En premier, les automates cellulaires se distinguent des autres méthodes par leur flexibilité : les règles de transition d'un temps t au temps $t + \delta t$ sont librement choisies par l'utilisateur qui peut les adapter à ses exigences et au système à modéliser. Cette flexibilité se traduit aussi par le fait qu'un système peut être modélisé à l'aide d'une approche qui est soit déterministe, soit stochastique [2, 66]. L'utilisateur a de plus la possibilité de choisir le niveau de complexité du modèle, en introduisant d'une part plus ou moins de règles de transition et d'autre part une liste plus ou moins importante d'états possibles [2]. Cette flexibilité se reflète aussi au niveau de l'échelle spatiale considérée. La corrosion est un phénomène qui comprend plusieurs échelles : un défaut de la couche d'oxyde (échelle microscopique) au niveau de la microstructure peut aboutir à la dégradation d'un matériau et à sa rupture (échelle macroscopique). Les automates cellulaires permettent de modéliser ces dynamiques, en se situant, par exemple, à une échelle moyenne entre les deux, telle que l'échelle mésoscopique [4, 67]. La flexibilité de cette méthode sous-entend sa simplicité : peu d'éléments (réseau, liste d'états et règles de transitions) permettent de simuler des systèmes dynamiques complexes [68, 69]. Un dernier avantage de cette méthode concerne le temps de calcul. L'implémentation des méthodes par automates cellulaires, et en particulier stochastiques, est particulièrement bien adaptée à l'architecture des calculateurs hybrides CPU/GPU (notamment en raison de la faible quantité de mémoire nécessaire pour stocker la liste des états possibles d'une cellule et de ses voisines, qui peut ainsi être traitée au niveau de la mémoire locale - de très faible capacité - associée à chacun des très nombreux processeurs de la carte graphique) ; le couplage entre les deux et l'adaptabilité de la méthode ont permis d'obtenir dans certains cas des fortes accélérations des vitesses de calcul par rapport à celles obtenues en utilisant d'autres approches [2].

Les automates cellulaires ont aussi quelques désavantages. La simplicité de l'approche

des AC fait que l'on simule la dynamique du système avec des pas de temps constants et des réseaux avec un maillage régulier. Ceci est à comparer, par exemple, à la méthode des éléments finis qui permet d'adapter le maillage spatial pour se concentrer dans les régions où les phénomènes et leurs variations sont les plus grandes sans utiliser trop de ressource de calcul dans les autres régions¹. La méthode de discrétisation spatiale et temporelle de l'AC représente une contrainte.

En ce qui concerne l'échelle de temps par exemple, l'itération de l'AC doit correspondre à un pas de temps correspondant au phénomène le plus rapide que l'on cherche à décrire. La simulation d'un phénomène plus lent nécessite alors de simuler explicitement tous les pas de temps intermédiaires correspondant au phénomène rapide. Dans l'étude de la corrosion, cette difficulté n'est pas toujours facile à surmonter. Il y a par exemple une grande différence entre les temps caractéristiques relatifs à l'évolution de la corrosion et ceux liés à la diffusion des espèces dans un milieu électrolytique liquide, qui sont beaucoup plus courts; dans certaines études précédentes cette difficulté a nécessité l'utilisation de méthodes approchées prolongées par des extrapolations pour atteindre les échelles de temps caractéristiques des phénomènes [2].

En ce qui concerne les dimensions d'espace, si l'on veut par exemple simuler un rapport d'échelle réaliste entre grains et joints de grains dans une étude de CIG, on est amené à simuler des systèmes avec un grand nombre de cellules. Dans ce cas aussi, nous sommes contraints de simuler explicitement l'échelle spatiale la plus petite. Ceci a deux conséquences pratiques sur la simulation : l'utilisation d'un maillage comportant un grand nombre de cellules nécessite d'importantes capacités de mémoire vive en termes de matériel informatique, mais elle entraîne également un nombre de calculs important à traiter. Ces aspects ont déjà été abordés dans le modèle de Pérez-Brokate [2] et seront repris dans l'étude détaillée du modèle dans le chapitre 2.

1. Cette approche est néanmoins plus difficile à mettre en œuvre, en particulier pour élaborer le maillage.

1.3.3 Modélisation de la CIG par AC

La corrosion intergranulaire a, plus particulièrement, été aussi modélisée récemment à l'aide de la méthode des automates cellulaires. Différents modèles en 2D puis 3D ont été proposés.

Lishchuk et al. [70] ont étudié ce phénomène dans les alliages d'aluminium pour l'industrie aéronautique à l'aide d'un modèle stochastique en 3D. Une section du matériau, tel que modélisé dans cette approche, est donnée sur la Figure 1.22 où sont distingués : la structure granulaire et intergranulaire, la couche passive, l'électrolyte et la phase inerte. Le modèle évolue en accord avec des probabilités de corrosion, optimisées pour pouvoir se

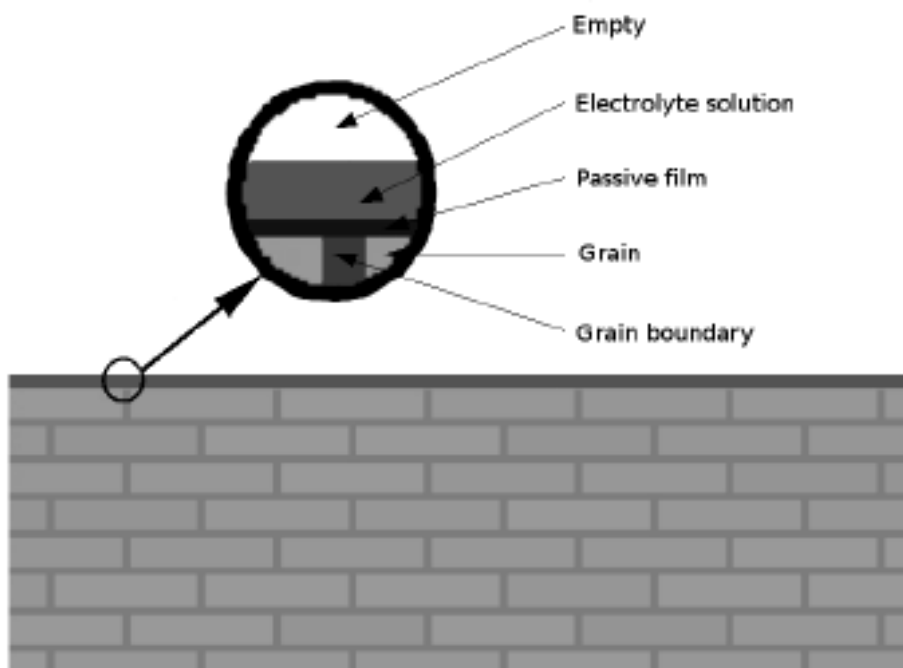


FIGURE 1.22 – État initial du réseau [70].

comparer à des données expérimentales. Les résultats, en termes d'avancement du front corrosif, ont donné un bon accord avec les expériences. Une évolution de ce modèle a été ensuite proposée [71], où l'état initial a été défini à l'aide d'une image 3D obtenue

par EBSD (Electron Back Scattering Detection) et les probabilités de corrosion ont été optimisées à travers un algorithme qui détermine les valeurs qui minimisent l'écart entre les données par AC et les résultats expérimentaux. Dans ce cas aussi, AC et expériences sont en bon accord. Le modèle mis au point représente donc un outil prédictif pour le comportement des alliages aluminium soumis à de longues périodes d'expositions.

Taleb et al. [72] ont développé un modèle bidimensionnel pour étudier la corrosion intergranulaire dans trois différents types de réseaux : deux maillages périodiques en carrés et en briques et un maillage de type diagramme Voronoï. Un exemple de chacun des trois maillages est présenté sur la Figure 1.23.

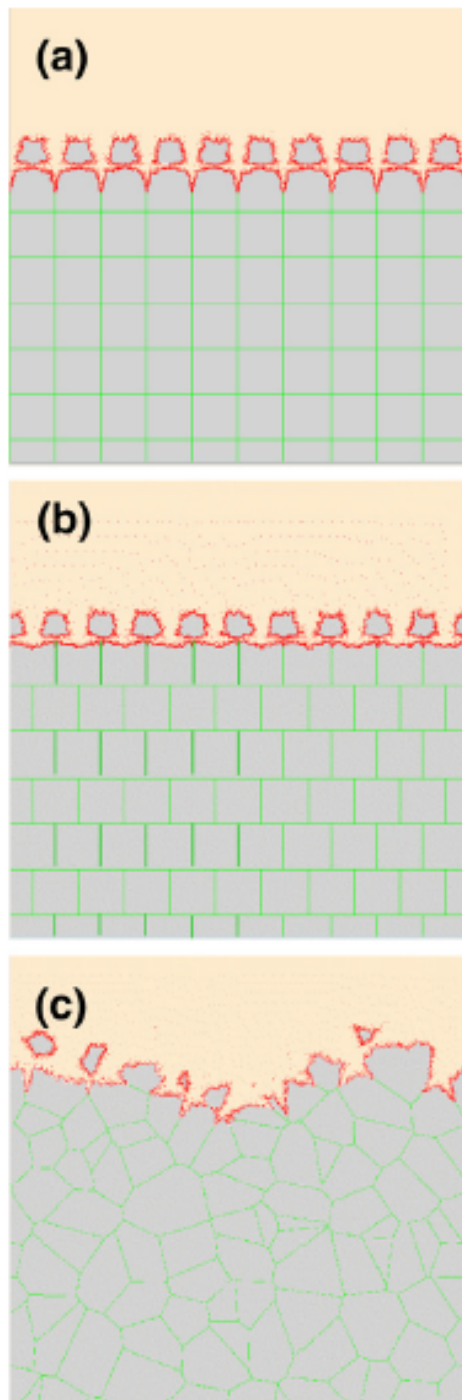


FIGURE 1.23 – Représentation des trois réseaux pendant la corrosion : (a) carré, (b) en briques et (c) de type diagramme Voronoï [72].

Malgré sa simplicité, le modèle décrit bien les différents aspects de la CIG. Les résultats en termes de profondeur affectée montrent que la vitesse diminue si l'orientation des joints de grains s'éloigne de la verticale ; en particulier le réseau au sein duquel la corrosion progresse le plus rapidement est le réseau carré. Un autre aspect mis en lumière concerne la rugosité du système : elle varie en accord avec la dimension des grains, selon des oscillations périodiques (dans le cas du maillage (a) et (b) de la Figure 1.23) et des variations hétérogènes (dans le cas du maillage de type Voronoï). Les simulations ont montré que la dimension caractéristique des grains influence la résistance à la corrosion. Pour de courtes expositions, une dimension caractéristique plus haute amène une meilleure résistance à la corrosion ; pour des longues expositions en revanche, la dimension des grains a un effet négligeable [72].

Jahns et al. [44] ont aussi développé un modèle stochastique en 2D afin d'étudier l'oxydation dans les métaux. L'avancement du front corrosif est réglé par la diffusion au niveau des joints de grains (supposée beaucoup plus rapide que la diffusion dans les grains) et des probabilités de corrosion. Un schéma des lois de transition d'un état vers l'autre est présenté dans la Figure 1.24.

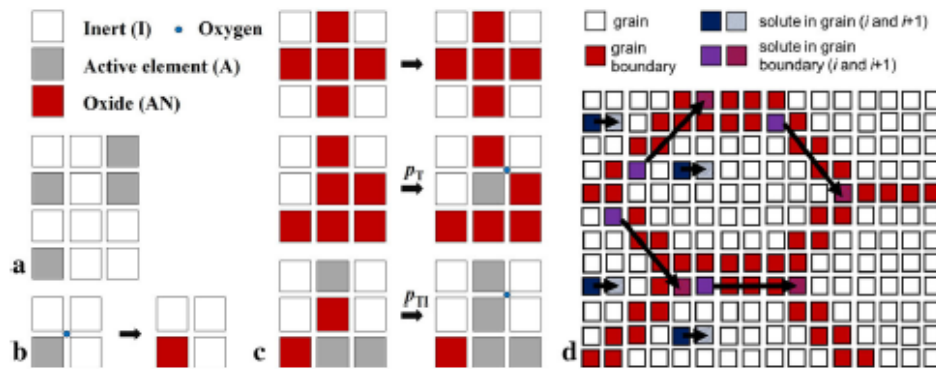


FIGURE 1.24 – Représentation des lois de transition dans le modèle d'oxydation en 2D de la référence [44].

Les résultats des simulations ont été comparés avec des expériences et un bon accord a été trouvé.

Di Caprio et al. [45] ont ensuite poursuivi cette démarche en développant un modèle stochastique 3D de corrosion granulaire et intergranulaire. Ce modèle prend en considération les trois types de réseaux ci-dessus, présentés dans [72], mais étendus à l'espace à trois dimensions. Chaque type de réseau a été utilisé pour deux types d'applications : le premier avec CIG uniquement (avec une probabilité de corrosion intergranulaire égale à 1 et une probabilité de corrosion granulaire égale à 0) et le deuxième avec une combinaison de corrosion granulaire et intergranulaire, avec toujours une probabilité de corrosion intergranulaire égale à 1 et une probabilité de corrosion granulaire égale à 0.25. Les vitesses de perte de masse en régime stationnaire obtenues dans les deux cas sont similaires, ce qui montre que la vitesse de corrosion intergranulaire est le phénomène dominant par rapport à la vitesse de corrosion granulaire. Du point de vue morphologique, dans le cas de corrosion "mixte", les sillons triangulaires caractéristiques de la CIG sont clairement visibles. En prenant en considération l'angle d'ouverture des sillons, on obtient le ratio entre les vitesses de corrosion intergranulaire et granulaire, comme vu en [13, 33].

Igarashi et al. [73] ont aussi développé un modèle en 2D, qu'ils ont ensuite amélioré avec le passage en 3D [74, 75]. Le modèle comprend trois états de cellules (représentant les grains, les joints de grains et la solution oxydante) qui interagissent entre eux. Les vitesses de dissolution granulaire (v_{bulk}) et intergranulaire (v_{gb}) ont été dérivées des expériences et utilisées dans le modèle afin de déterminer les probabilités de corrosion. Dans cette étude la vitesse de dissolution granulaire (v_{bulk}) est définie en fonction de la température de la solution (3M d'acide nitrique HNO_3 avec 100 mM de Vanadium), et est constante pendant la simulation. La vitesse de dissolution intergranulaire (v_{gb}) en revanche n'est pas constante pour tous les joints de grains : afin de simuler l'hétérogénéité de la composition chimique des joints de grains, v_{gb} varie en fonction de la position spatiale du joint de grains dans le système selon une distribution normale.

Une cellule grain (ou respectivement joint de grains) change son état en solution quand la distance entre deux cellules voisines (r_{cell}) est inférieure à un paramètre défini comme la longueur de progression de la corrosion $r_{bulk/gb}$, donnée par l'équation suivante, pour

les grains (bulk) et pour les joints de grains (gb) :

$$r_{bulk/gb} = v_{bulk/gb} * t \quad (1.6)$$

où t représente le pas de temps de la simulation. Les résultats des simulations de ce modèle ont été ensuite comparés avec des expériences où un acier 310L a été corrodé sous l'action de l'acide nitrique.

Conclusions sur la bibliographie

Cette analyse bibliographique fournit les principaux résultats en matière de modèles de CIG par automates cellulaires. On constate que ces modèles présentent des aspects communs :

- Tous adoptent une approche stochastique où des probabilités associées aux différents états des cellules règlent l'évolution des systèmes.
- Ces probabilités ont été optimisées afin de comparer les simulations par AC aux expériences et les résultats de tous les modèles montrent, en général, un bon accord.
- Les résultats, soit dans le cas des modèles en 2D soit en 3D, sont exprimés en termes de profondeur affectée et vitesse de corrosion.

Néanmoins, des différences et des lacunes sont présentes :

- La modélisation de la microstructure des matériaux ne reflète pas la réalité, notamment en ce qui concerne le rapport entre les dimensions réelles des grains et des joints de grains, et dans la forme des grains (les formes carrée et rectangulaire ne sont pas représentatives d'un matériau). Cette contrainte est présente aussi dans le modèle proposé au cours de ce manuscrit et on essaiera de la limiter le plus possible.
- Peu d'importance est donnée à l'étude de la surface réactive de corrosion, qui, en revanche, revêt un rôle très important dans l'évolution des systèmes.
- La profondeur affectée n'a pas été étudiée de façon plus approfondie d'un point de vue statistique.
- Une dernière lacune provient du fait que certains des modèles ont été développés en 2D. On estime que la modélisation en 3D donne des informations plus complètes dans tous les domaines : surface réactive, profondeur et vitesse.

Chapitre 2

Modèle de corrosion intergranulaire par automates cellulaires 3D

Dans ce chapitre nous abordons la description des modèles 3D de corrosion intergranulaire par automates cellulaires que nous avons développés. Les quatre éléments constitutifs de l'approche par automates cellulaires sont présentés, ainsi que les différents paramètres qui caractérisent les modèles. Deux algorithmes, synchrone et asynchrone, ont été développés et étudiés en détail. Nous explicitons leurs différences, ainsi que les raisons qui nous ont conduit à choisir l'algorithme asynchrone dans le cadre des comparaisons entre simulations et expériences. Une revue bibliographique sur le diagramme de Voronoï, méthode adoptée pour modéliser la microstructure granulaire, est traitée. Enfin, un article sur l'influence du choix du réseau dans le cas d'un processus de dissolution intergranulaire est présenté. Le chapitre se termine par une comparaison des résultats obtenus avec chacun des deux algorithmes proposés.

2.1 Paramètres du modèle

Nous abordons maintenant la description du modèle de corrosion intergranulaire à partir des éléments constitutifs de la méthode des automates cellulaires [38] : le réseau, les voisinages concernés, la liste des états et les règles d'évolution temporelle. Le système

est spatialement discrétisé en cellules (les automates), selon un système cartésien de coordonnées (i,j,k) où $0 \leq i \leq N_x$, $0 \leq j \leq N_y$ et $0 \leq k \leq N_z$: le nombre total de cellules est donc $N_{xyz} = N_x * N_y * N_z$. Dans cette étude de CIG, nous nous intéresserons en particulier à la corrosion le long de plans qui représentent les joints de grains. Si l'on considère un matériau constitué d'un grand nombre de grains, on peut considérer dans la plupart des cas (sauf par exemple si ce matériau a subi un traitement particulier de laminage) que l'orientation des joints de grains dans l'espace est distribuée de manière isotrope au sein du matériau. Ce raisonnement est valable quel que soit le type de joint de grains considéré [35]. D'un point de vue statistique, il est donc légitime de supposer que la vitesse de corrosion des joints de grains peut également être considérée comme isotrope. Dans la mesure où c'est ce qui apparaît effectivement dans les expériences [13, 72], il est donc d'une importance cruciale que les vitesses que nous obtenons avec notre modèle puissent se rapprocher le plus possible de cette isotropie "statistique". Une première partie de notre étude consiste donc à comparer les résultats obtenus avec différents types de réseaux en termes d'isotropie de la vitesse de corrosion intergranulaire. L'arrangement spatial des cellules, et par conséquent leur voisinage, est lié au réseau utilisé. Dans ce modèle, trois types de réseaux ont été pris en considération : cubique, à base hexagonale (HCP) et cubique à faces centrées (FCC). Une description des trois réseaux et des voisinages est présentée dans le paragraphe suivant. Par commodité et afin de pouvoir comparer les trois arrangements, la distance entre deux cellules voisines les plus proches a arbitrairement été fixée égale à 1, quel que soit le type de réseau.

2.1.1 Types de réseaux et de voisinages

Réseau cubique

Ce réseau correspond au système cristallin dénommé "cubique". C'est l'un des systèmes possédant le plus de symétries. Il est caractérisé par 13 symétries de rotation de différents ordres, une symétrie centrale et 9 plans de symétrie. On peut mentionner, en particulier, une répétition de la même disposition des atomes après une rotation de 90° par rapport à des axes dans les trois directions de l'espace [1]. En trois dimensions, il est classifié

comme un des réseaux de Bravais. Sa structure cristalline est caractérisée par une égalité des paramètres du réseau axiaux et angulaires, $a=b=c$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90$, selon la classification des systèmes cristallins [1]. La cellule élémentaire est caractérisée, en 3D, par quatre atomes aux angles d'un cube. Un exemple de voisinage du réseau cubique est présenté dans la Figure 2.1. Il s'agit du voisinage appelé "voisinage de Moore" dans la littérature [2, 76], pour lequel une cellule donnée possède 26 voisins. Considérons en effet une cellule quelconque du réseau (représentée en rouge au milieu dans la Figure 2.1). Elle a 26 voisins subdivisés en : 6 voisins à une distance 1 (en bleu), 12 voisins à une distance $\sqrt{2}$ (en vert) et 8 voisins aux angles à une distance $\sqrt{3}$ (en noir).

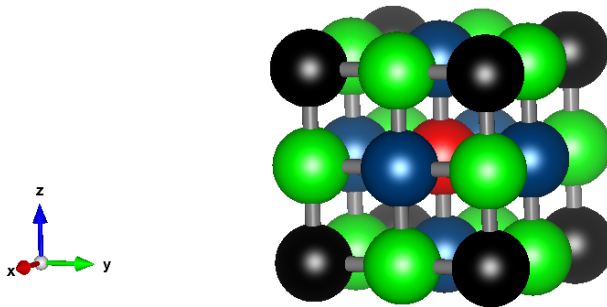


FIGURE 2.1 – Représentation 3D d'une cellule (en rouge) entourée de ses voisins dans le cas du voisinage de Moore pour un réseau cubique.

Réseau hexagonal

Le maillage HCP (Hexagonal Close-Packed) correspond au système cristallin dénommé "hexagonal", caractérisé par les paramètres suivants : $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90, \gamma = 120$ [1]. Il présente une symétrie de rotation d'ordre 6 par rapport à un axe vertical (invariance du réseau par une rotation de 60°). Comme le maillage cubique, il est aussi classifié comme un des réseaux de Bravais [1]. Le réseau HCP peut être décrit comme une superposition de plans dont les cellules sont arrangées selon un motif triangulaire. Un schéma montrant l'agencement de trois plans superposés successifs est donné sur la Figure 2.2. Cet arrangement est caractérisé par la répétition périodique ABAB...AB... de

la superposition de deux types de plans A et B. On retrouve donc la même disposition un plan sur deux. Dans ce maillage, une cellule a 12 voisins, tous à égale distance, subdivisés en : 6 voisins dans le même plan horizontal, 3 voisins dans le plan horizontal situé au-dessous et 3 voisins dans le plan horizontal situé au dessus.

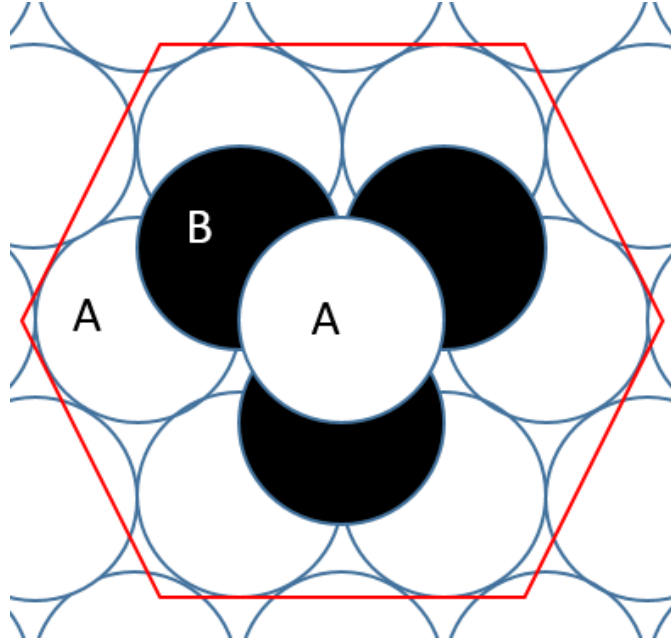
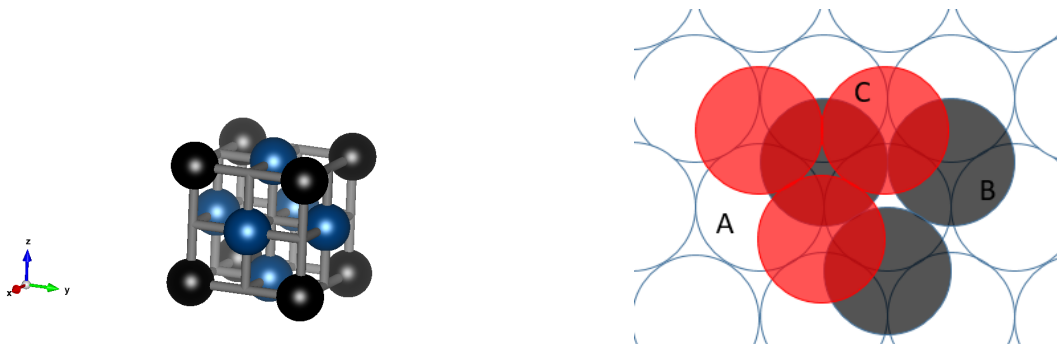


FIGURE 2.2 – Représentation schématique de la superposition des plans dans un maillage de type HCP, avec la superposition des plans A (en blanc), B (en noir) [77].

Réseau cubique à faces centrées (FCC)

Le maillage FCC appartient à la classe des systèmes cristallins "cubiques" (avec les mêmes paramètres axiaux et angulaires que le réseau cubique simple). Il présente certaines similarités avec le réseau HCP [1], notamment le facteur de compacité (environ 74%). Il fait aussi partie de la liste des 14 maillages de Bravais. La maille élémentaire est caractérisée par quatre atomes aux angles d'un cube et un atome pour chaque face du cube : une représentation en 3D est donnée sur la Figure 2.3a. Nous choisissons de l'illustrer ici dans la représentation des indices de Miller (111) du réseau de référence FCC, pour faciliter la comparaison avec le réseau HCP. On retrouve alors un empilement de plans avec un motif triangulaire, mais cette fois avec la superposition de trois plans dans

des positionnements distincts A, B et C. L'arrangement en volume s'obtient alors par répétition d'une séquence de type ABCABC... comme indiqué sur la Figure 2.3b. Avec cette orientation, il présente une symétrie de rotation 3 pour des rotations par rapport à une axe vertical avec une périodicité de 120° . Comme pour le réseau HCP, une cellule a 12 voisins, tous à égale distance, subdivisés en : 6 voisins dans le même plan horizontal, 3 voisins dans le plan horizontal situé au-dessous et 3 voisins dans le plan horizontal situé au dessus.



(a) Représentation 3D du maillage FCC

(b) Représentation de l'arrangement cubique à faces centrées avec la superposition des plans successifs A (en blanc), B (en gris) et C (en rouge) [77]

FIGURE 2.3 – Représentation du réseau FCC(111) en 3D (a) et avec la superposition des plans (b).

2.1.2 Ensemble d'états

Le modèle comprend une liste de quatre états possibles. Ces états correspondent schématiquement aux trois espèces chimiques (les grains, les joints de grains et la solution oxydante) que les cellules peuvent représenter au cours d'une simulation, et un état inerte. Ce dernier est introduit au niveau des cellules qui appartiennent au plan horizontal le plus bas afin de permettre l'arrêt automatique de la simulation quand la corrosion atteint le bas du système. Ces différents états sont représentés sur la Figure 2.4.

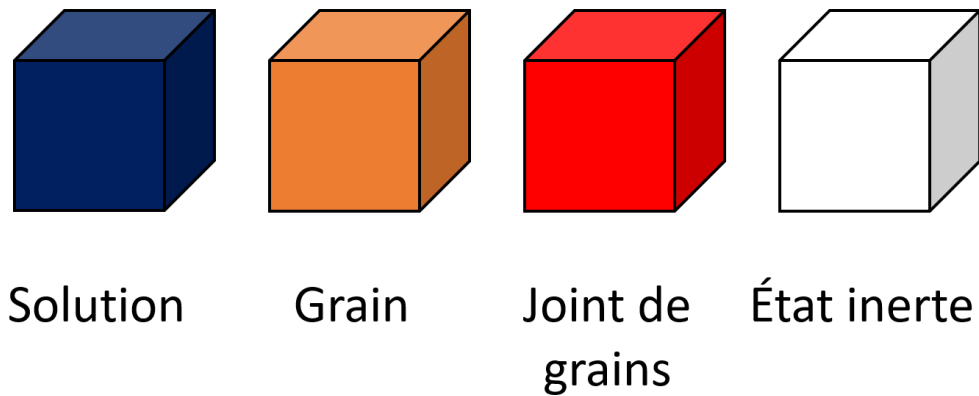


FIGURE 2.4 – Représentation schématique des états possibles pour une cellule.

2.1.3 Règles de transition

L'interaction d'un matériau avec son environnement est un processus qui dépend de plusieurs facteurs. La cinétique de la dégradation dépend de l'interaction locale de la solution oxydante avec les grains et les joints de grains du matériau, respectivement [6]. À l'échelle mésoscopique de notre modèle, cette cinétique est décrite par un processus aléatoire. Ceci reflète le caractère fondamentalement aléatoire des phénomènes quantiques à l'échelle microscopique, mais également le fait que, même si deux joints de grains sont de prime abord semblables à l'échelle mésoscopique, ils peuvent différer très légèrement à l'échelle microscopique (orientation cristallographique, composition, concentration et effet de l'agent oxydant). Ils peuvent donc réagir et se corroder de manière différente. Ceci justifie le choix d'utiliser une approche stochastique pour décrire le comportement d'un matériau sujet à corrosion.

Les cinétiques de dégradation granulaire et intergranulaire sont ici représentées par deux probabilités de corrosion, granulaire (P_{grn}) et intergranulaire (P_{ign}). Ces probabilités sont multipliées par un nombre qui traduit l'influence de la configuration du voisinage (env). Les produits des probabilités de corrosion par env (P_{grn}' pour les grains et P_{ign}' pour les joints de grains, comme respectivement présenté par les équations 2.1 et 2.2)

représentent donc les probabilités utilisées dans la règle générale de corrosion¹.

$$P_{grn}' = P_{grn} * env \quad (2.1)$$

$$P_{ign}' = P_{ign} * env \quad (2.2)$$

À cette échelle mésoscopique nous supposons que plus le nombre de voisins SOL d'une cellule donnée est grand, plus la corrosion (granulaire ou intergranulaire) subie par cette cellule doit être rapide, ce que nous traduisons donc par "plus cette corrosion est probable" [78].

Le coefficient env , caractérisant l'influence du voisinage sur la corrosion, dépend de l'arrangement spatial des cellules. Dans le réseau cubique, les voisins n'ont pas tous la même influence, car cette dernière dépend de la distance : elle est calculée selon l'équation 2.3, où n_1 , n_2 et n_3 sont les nombres de voisins qui se trouvent respectivement à distance 1, $\sqrt{2}$ et $\sqrt{3}$ de la cellule considérée.

$$env = \frac{n_1 * 1 + n_2 * \frac{1}{\sqrt{2}} + n_3 * \frac{1}{\sqrt{3}}}{n_1 + n_2 + n_3} \quad (2.3)$$

Dans les réseaux HCP et FCC en revanche, les voisins se trouvent tous à la même distance et ont la même influence. Dans ce cas, une simple loi de proportionnalité linéaire a été considérée, comme présentée dans l'équation 2.4, où n_b est le nombre de cellules ayant l'état SOL en contact avec la cellule considérée et $n_{b,max}$ est le nombre maximum de premiers voisins pour ces maillages, qui est égal à 12.

$$env = \frac{n_b}{n_{b,max}} \quad (2.4)$$

La règle générale de corrosion est représentée de manière schématique sur la Figure 2.5. Si une cellule ayant l'état SOL se trouve en contact avec une cellule GRN (ou IGN), un nombre aléatoire $\delta \in (0, 1]$ est tiré au sort. Si $\delta < P_{grn}'$, la cellule GRN

1. La taille d'une cellule se situe à une échelle mésoscopique. Les probabilités sont le reflet de processus microscopiques qui ont lieu à l'échelle atomique et le modèle se propose d'en calculer les conséquences à l'échelle macroscopique. Nous verrons que la taille caractéristique d'une cellule des AC est suffisante, si l'on prend, un réseau de taille suffisante, pour simuler des volumes qui sont représentatifs des propriétés macroscopiques du système.

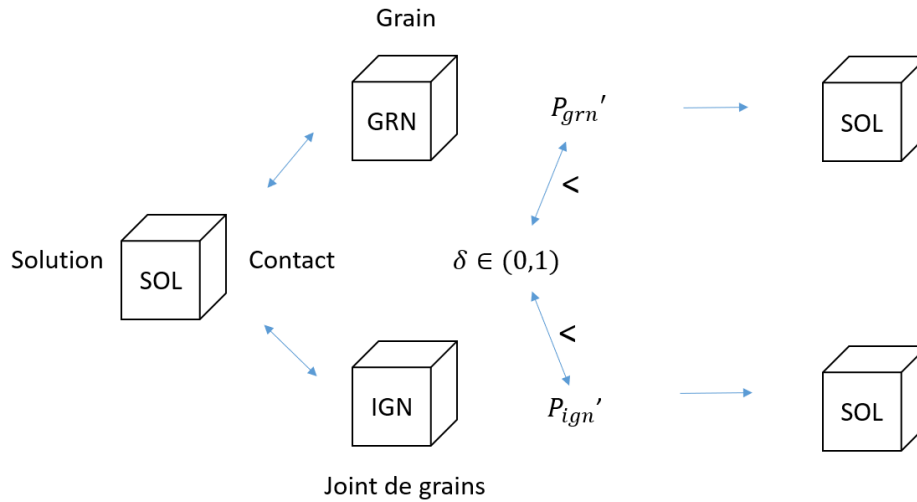


FIGURE 2.5 – Algorithme de corrosion granulaire et intergranulaire.

change son état en SOL ; de façon similaire, si $\delta < P_{ign}'$, la cellule IGN changera son état en SOL. Cette transformation est irréversible : une cellule SOL ne change plus d'état.

Notons trois points et hypothèses importants qui sont sous-jacents à ce modèle :

1. Les probabilités utilisées ne dépendent ni de l'orientation spatiale des joints de grains ni de leur "nature", c'est à dire de leur appartenance à telle ou telle classe de joint de grains déterminée par la désorientation cristallographique des grains adjacents n'est pas considérée [35]. Cette hypothèse se justifie, comme nous l'avons vu, par un argument statistique concernant l'isotropie observée expérimentalement sur des échantillons dans lesquels le nombre de grains mis en jeu est très élevé.
2. Les probabilités utilisées sont identiques en tout point du réseau. Nous supposons ainsi, d'une part, que la formation de produits de corrosion n'a pas une influence sur la cinétique CIG. Cette hypothèse correspond *a priori* à des situations dans lesquelles la diffusion des espèces est suffisamment rapide pour que la solution (et donc les concentrations en espèces oxydantes) puisse être considérée comme homogène. D'autre part, nous considérons que la composition chimique du joint

de grains (éléments ségrégués) est homogène sur tout l'échantillon.

3. À travers le coefficient *env* le modèle prend en compte le nombre de cellules de type SOL situées dans le voisinage de la cellule dont on souhaite calculer l'évolution. Ceci traduit en premier lieu l'influence de la "surface exposée" de la cellule sur la vitesse de corrosion du volume qu'elle représente.

Les probabilités de corrosion P_{grn} et P_{ign} règlent l'évolution du système, c'est pourquoi le choix de la valeur de ces deux paramètres est fondamental en vue de bien simuler les cinétiques de corrosion d'un matériau. Ce choix ne pouvant *in fine* être effectué qu'à partir des seules données expérimentales disponibles que sont les vitesses de corrosion, il nous a fallu déterminer le lien entre ces probabilités et les vitesses de corrosion obtenues expérimentalement. Nous verrons notamment que ce lien dépend du type d'algorithme, synchrone ou asynchrone, qui est utilisé.

2.1.4 Algorithmes synchrone et asynchrone

Au cours de ce travail nous avons été amenés à mettre au point et implémenter deux principaux types de modèles par automates cellulaires. L'un reposant sur un algorithme dit "synchrone", l'autre sur un algorithme dit "asynchrone". Nous donnons dans ce qui suit une description succincte du fonctionnement de chacun de ces algorithmes, et notamment des conséquences du choix de l'un ou l'autre en termes d'implémentation numérique. Des exemples de comparaisons entre les résultats obtenus avec l'un et l'autre sont données au paragraphe 2.4.

Algorithme synchrone

Dans l'algorithme synchrone, on détermine l'état des cellules à un instant $t + 1$ à partir de l'état du système figé à l'instant précédent t . Toutes les cellules sont mises à jour simultanément. Il faut pour cela, a priori, que l'ordinateur dispose de deux copies du système (correspondant aux deux instants). Mais ceci peut être lourd en ressources de calcul, car notre objectif est de simuler des systèmes les plus grands possibles : chacune

des trois dimensions est de l'ordre de 10^3 , ce qui fait que le système comporte plusieurs milliards de cellules. Ceci nous a amené à essayer de réduire la place mémoire occupée, en introduisant un état intermédiaire dans la liste des états des cellules pour décrire la transformation de corrosion, comme présenté dans la Figure 2.6. Ceci permet d'alléger le calcul en ne codant qu'une seule réplique du système. Dans la transformation d'une cellule GRN (ou IGN) corrodée, celle-ci doit *in fine* passer à l'état SOL. Dans cet algorithme, elle change, en premier, son état en GRN-INT (ou IGN-INT). Ceci permet de garder en mémoire que cette cellule doit être transformée, sans vraiment effectuer la transformation. Pour une cellule donnée, des cellules voisines GRN ou GRN-INT (ou également IGN ou IGN-INT) sont équivalentes. Ainsi, le système reste bien tel qu'à l'instant t . Ce n'est qu'une fois que toutes les cellules ont été évaluées, que l'on transforme les états GRN-INT et IGN-INT en leur état final, qui est bien SOL après corrosion. L'intérêt de cet algorithme est sa simplicité et sa rapidité. D'un point de vue pratique, nous effectuons les calculs en parallèle sur carte graphique. Dans ce cadre, le programme principal exécuté sur le processeur de l'ordinateur (CPU) lance sur la carte graphique (GPU) des *kernels*, c'est-à-dire des sous programmes d'exécution parallèles qui sont effectués sur les processeurs de la carte graphique. Ainsi, dans le cas de l'algorithme synchrone un seul *kernel* est lancé qui évalue toutes les cellules du réseau. Cette simplicité résulte en une rapidité de l'algorithme. Nous verrons que ce n'est pas le cas dans l'algorithme asynchrone et ceci fait que cet algorithme avait été choisi en un premier temps car plus rapide pour donner des premiers ordres de grandeur.

Algorithme asynchrone

L'algorithme asynchrone se distingue de l'algorithme synchrone par le fait que la modification d'une cellule donnée (quelle qu'elle soit) est effectuée directement (sans passer par un état intermédiaire) au moment où un des processeurs évalue la transformation (selon la règle de transition et son voisinage). Voir la Figure 2.5 : si une cellule est considérée comme devant être corrodée, elle change son état directement en SOL. Dès cet instant (c'est à dire au cours du calcul des transformations à l'instant t de l'ensemble du réseau

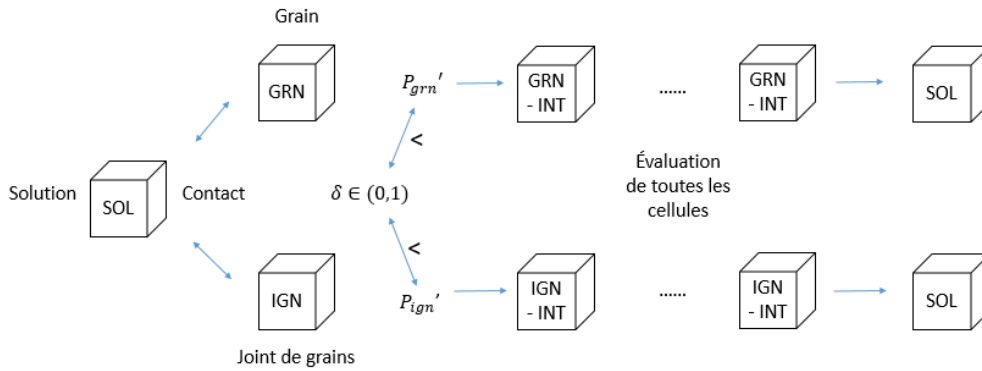


FIGURE 2.6 – Représentation de l’algorithme synchrone de corrosion

de cellules) elle est donc vue par son environnement non plus comme cellule GRN ou IGN, mais comme cellule SOL.

Le fait que l’évaluation de l’ensemble du réseau ne soit pas rigoureusement simultanée a donc des conséquences. Dans le cadre d’une simulation de type "parallèle" par exemple (comme celles que nous effectuons sur des cartes graphiques), il se peut que l’évaluation de la transition d’une cellule au temps t nécessite d’utiliser la valeur de l’état d’une cellule voisine au même instant, mais que l’état de cette dernière ait déjà été modifié entre-temps par un autre processeur ayant évalué sa transition. De même la transformation résultante de cette cellule peut modifier l’évaluation de la transition des cellules voisines, conduisant ainsi à de possibles incohérences sur la transition de t vers $t + 1$ de l’ensemble du réseau. Deux phénomènes peuvent poser problème. L’un correspondrait à l’écriture de la même cellule par deux processeurs. Quelle est alors la *bonne valeur* à considérer? Celle-ci dépendrait en effet de l’ordre dans lequel les processeurs ont écrit leur valeur. L’autre serait associé au temps de latence pour la mise à jour de l’état d’une cellule. En particulier sur les cartes graphiques, plusieurs milliers de calculs sont exécutés en même temps avec lecture et écriture des valeurs des cellules dans la mémoire. Ce trafic de données, qui transite par ce que l’on appelle le bus mémoire, est limité en fonction du matériel utilisé : *hardware*. Le matériel utilisé est constitué de cartes Tesla K80² qui

2. <https://www.nvidia.com/fr-fr/data-center/tesla-k80/>

comportent 4992 cœurs, avec 480Go/s (480×10^9 octets par seconde) de bande passante pour la mémoire. La puissance de calcul est 8.73 Tflops/s par GPU (8.73×10^{12} opération par seconde). On voit que la puissance de calcul dépasse les possibilités de transfert avec la mémoire.

Afin d'éviter des incohérences sur la mise à jour des cellules, on ne fait évoluer simultanément que des cellules n'ayant pas de voisinage commun. Pour cela, on découpe le système en sous-systèmes non adjacents. Typiquement, nous avons choisi de découper le système en cubes et chaque cube en huit sous cubes (Figure 2.7). Dans chaque kernel, un seul des huit sous-cubes d'un cube est évalué, ceci permet de n'agir spatialement que sur un sous-cube sur deux dans chacune des trois directions. On n'a alors pas de sous-cubes adjacents donc pas de voisinage commun. Mais une nouvelle problématique apparaît dans le cas de l'algorithme asynchrone. Dans l'algorithme synchrone, l'ordre d'évaluation des cellules n'avait pas d'importance car seul le résultat après évaluation du réseau dans son intégralité sur la base du réseau figé à l'instant précédent était significatif. Ce n'est pas le cas de l'algorithme asynchrone. Dans les *kernels*, pour des raisons de commodité de codage, les cellules, ou ici les sous-cubes, sont évaluées dans un ordre donné et répétitif entre les différents lancement des *kernels*. Typiquement on part d'un coin du réseau pour aboutir au coin opposé, en traitant successivement des lignes puis des plans. Pour contrer des artefacts liés à ce traitement systématique, il faut donc introduire un ingrédient de comportement aléatoire. Un premier ingrédient utilisé est de définir l'ordre dans lequel sont traités les huit sous-cubes à l'aide d'un tirage aléatoire. On donne ensuite une taille caractéristique du sous-cube, par exemple 4, ce qui veut dire que dans un sous-cube il y aura $4^3 = 64$ cellules. Pour chaque exécution de *kernel*, on tire au hasard une des cellules dans un sous-cube pour évaluation. Il est évident, que in fine, il faudra traiter toutes les cellules du système, ce qui veut dire qu'il faudra lancer $8 * (4)^3 = 512$ *kernels*. Ce découpage de l'algorithme a le désavantage de ralentir notablement le programme.

En dehors de leurs performances respectives en termes de rapidité, des différences importantes apparaissent entre chacun des algorithmes synchrone et asynchrone en ce qui concerne les résultats obtenus. En considérant l'exemple d'un jeu de vie simple [79]

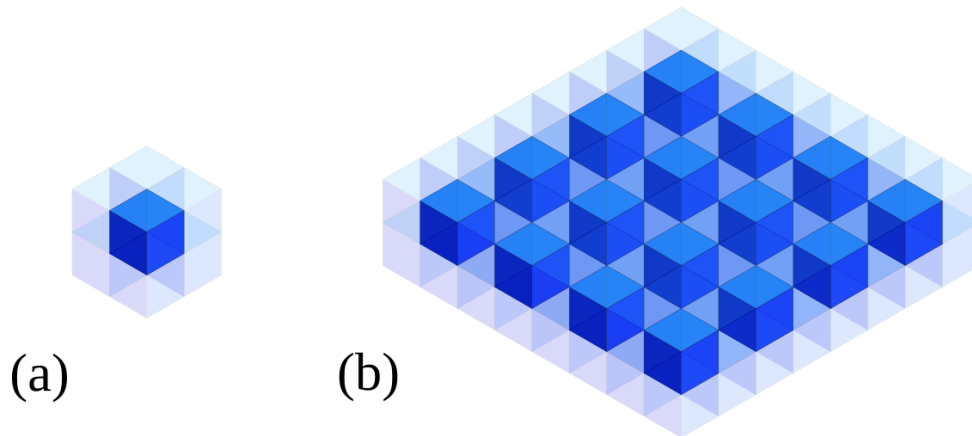
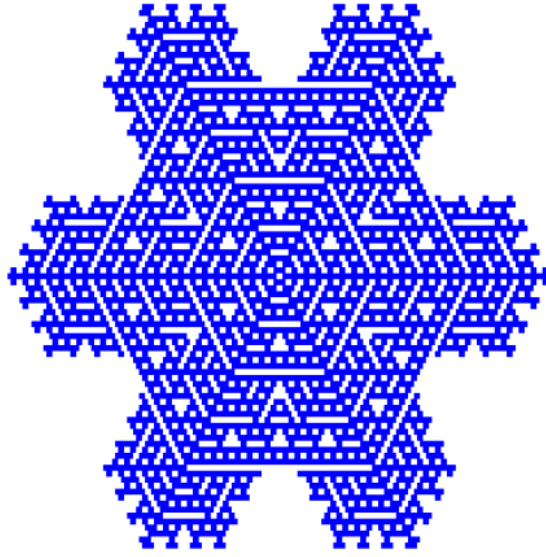
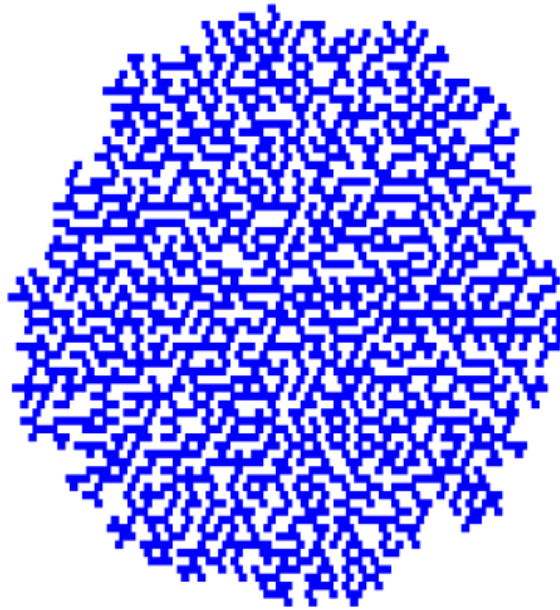


FIGURE 2.7 – Représentation schématique (a) d'une cube élémentaire constitué des 8 sous-cubes dont l'un (par exemple celui qui est indiqué en bleu foncé) sera utilisé pour l'exécution d'une instance du kernel. (b) Agencement planaire de 16 cubes élémentaires pouvant être traités "en parallèle", puisque les voisinages des cellules qui les constituent ne se recouvrent pas.

(avec des règles de transition similaires à celles vues dans [39]), on peut voir l'influence que la mise à jour synchrone ou asynchrone des cellule peut porter sur les résultats. La Figure 2.8 représente le même automate dans deux cas d'algorithmes : la Figure (a) représente les résultats d'une mise à jour synchrone des cellules, alors que la Figure (b) montre les résultats des automates avec une mise à jour 50% asynchrone des cellules (la moitié des cellules sont mises à jour au même temps). La comparaison entre les deux résultats nous montre que les deux algorithmes n'aboutissent pas au même résultat - des formes régulières pour le synchrone et des formes mal définies pour l'asynchrone - ce qui nous amène à souligner encore une fois l'importance du choix de l'algorithme dans le cadre d'une modélisation à l'aide des AC.



(a) Jeu de la vie avec mise à jour synchrone des cellules.



(b) Jeu de la vie avec mise à jour asynchrone (50%) des cellules.

FIGURE 2.8 – Représentation du jeu de la vie avec mise à jour synchrone (a) et asynchrone (b) des cellules [79].

L'influence de cette différence d'algorithme sur les résultats de notre modèle sera traitée dans la section finale de ce chapitre.

2.2 Représentation d'un matériau granulaire modèle à l'aide d'un algorithme de Voronoï

Les aciers que nous considérons sont constitués de grains de dimension variable, séparés par des joints de grains [1]. Les joints de grains sont des régions intermédiaires où se rejoignent des grains d'orientations différentes et de composition variée du fait de la ségrégation d'éléments chimiques présents dans le matériau [35]. À l'échelle mésoscopique que nous considérons, le détail de l'arrangement des atomes dans les joints de grains et leur composition chimique sont négligés. On ne retient que le fait qu'il s'agit d'un matériau distinct des grains avec une cinétique de corrosion différente. Dans le domaine de la modélisation, différentes techniques peuvent être utilisées pour obtenir une structure granulaire réaliste : dans notre modèle, la microstructure a été modélisée à l'aide d'un algorithme qui permet de générer un diagramme de Voronoï [29]. Ce type de diagramme, très couramment utilisé dans le domaine de la modélisation des matériaux, permet de construire numériquement une microstructure granulaire constitué de grains convexes. Différents algorithmes ont été développés pour répondre aux divers besoins en matière de disposition et caractérisation des grains et joints de grains. Dans le domaine de la minéralogie par exemple, les grains des diverses roches ont différentes formes, fractions de vide et dimensions : Falco et al. [80] ont développé un algorithme de génération de Voronoï qui s'adapte bien à tous ces cas et diminue aussi les temps de calcul pour la réalisation du diagramme par rapport à d'autres techniques. La flexibilité de ce type de modélisation a aussi permis d'étudier la réponse de divers matériaux à un phénomène donné, en fonction de leurs tailles de grains (ou distribution de tailles) [81, 82].

La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables "non-sensibilisés" (§1.2.1) est notamment caractérisée par deux phénomènes principaux : la progression des sillons vers l'intérieur des matériaux et le détachement des grains consécutif à cette progression. Dans nos

simulations, le choix de la taille des grains la plus appropriée est donc effectué en ayant pour objectif de pouvoir observer les deux phénomènes lors d'une simulation, tout en tenant compte des restrictions matérielles liées à la taille maximale des réseaux utilisables. En effet, une contrainte importante à mentionner est la disponibilité de mémoire dans la carte graphique (GPU). Les données associées à chaque cellule pendant la construction du diagramme de Voronoï occupent, dans la mémoire, un espace plus important que le réseau final de l'AC. Cela est dû au fait que, pour coder les cellules pour le diagramme de Voronoï, il faut utiliser des entiers codés sur 4 octets, alors que le réseau final des cellules de l'AC ne nécessite qu'un codage sur 1 octet. La mémoire des cartes Tesla K80 que nous utilisons étant typiquement de l'ordre de 12 Gb de données, cette contrainte liée à la génération d'un diagramme de Voronoï limite la taille du réseau utilisé pour l'AC qui doit être 4 fois plus petite, c'est à dire de l'ordre de $3 \cdot 10^9$ cellules. Ces contraintes ont une conséquence majeure en ce qui concerne les rapports d'échelles entre les épaisseurs de joints de grains et les tailles de grains (mesurées en nombre de cellules représentatives) que nous utilisons dans nos simulations. En effet, ce rapport étant typiquement de l'ordre de 10^4 à 10^5 dans les matériaux réels (voire plus) [13], nous voyons que nous devons finalement choisir entre "simuler un petit nombre de gros grains et respecter le ratio entre les tailles" (mais être limité à un faible avancement de la corrosion avec un risque ne pas pouvoir aborder dans ce cas le régime de détachement des grains), ou à l'inverse "simuler un grand nombre de grains mais ne pas respecter le ratio de tailles entre grains et joints de grains (avec l'éventualité que cela puisse fausser légèrement les résultats). Les expériences [13], de plus, nous montrent que la transition du régime de progression de sillons vers le régime de détachement de grains a lieu, en moyenne, lorsque le premier grain "entier" a été contourné par la corrosion. Il nous faut donc optimiser la dimension moyenne de la distribution de taille des grains obtenue dans l'échantillon simulé pour simuler les deux phases. C'est ce critère qui nous permet de déterminer la densité des points initiaux dans l'algorithme de Voronoï. En particulier nous avons choisi ici de nous donner une densité des points initiaux telle que l'échantillon obtenu ait un nombre moyen de grains de l'ordre de quatre dans son épaisseur.

Pour construire ce diagramme, nous avons utilisé un algorithme de croissance où les régions granulaires définies à partir de points initiaux (germes) croissent et finissent par occuper tout le système. Le détail de l'algorithme utilisé dans ce modèle de CIG est ici schématisé en six étapes [45] :

1. En premier, un certain nombre de points initiaux dans le système est choisi de façon aléatoire. Le nombre de ces points est défini par l'équation 2.5 où N_{seeds} est le nombre de points initiaux, N_{xyz} est le nombre total de cellules dans le système et ρ_{seeds} est la densité de points initiaux, choisi par l'utilisateur selon les critères décrits précédemment.

$$N_{seeds} = N_{xyz} * \rho_{seeds} \quad (2.5)$$

2. Le système entier est ensuite répliqué six fois (dans les trois directions de l'espace et dans les deux directions des axes positifs et négatifs). Ces répliques sont juxtaposées au système initial, central. Ceci permet d'éviter des effets de bord. En l'absence de ces répliques, il y aurait une distorsion des diagrammes au bord du système du fait de l'absence de points au-delà de la frontière du système. Ici, au bord, le système se poursuit par sa réplique. Ce procédé correspond à ce qu'on appelle communément des conditions de bord périodiques en dynamique moléculaire.
3. À partir des points initiaux, une région sphérique de rayon croissant est donc générée dans toutes les directions. À une étape donnée de l'algorithme, toutes les sphères ont le même rayon. Quand deux sphères se rencontrent, une frontière est créée le long du plan médiateur.
4. Les sphères croissent encore jusqu'à ce que toutes les cellules du système fassent partie soit d'une des sphères soit d'une frontière : une représentation schématique du processus est donnée dans la Figure 2.9.
5. Une fois que le processus de croissance est terminé, les états chimiques sont attribués : toutes les cellules qui font partie des sphères auront l'état GRN, les autres (qui se trouvent aux frontières) obtiennent l'état IGN. Par construction, la

frontière a une épaisseur maximum de deux cellules, afin de maximiser le rapport entre dimension de grains et joints de grains ; son importance sera expliquée dans le chapitre 3, dédié à la comparaison entre simulations et expériences.

6. Enfin, l'état qui représente la solution (SOL) est attribué aux cellules des trois plans xy les plus hauts. Cela correspond au système initial pour la corrosion. Un exemple est donné dans la Figure 2.10.

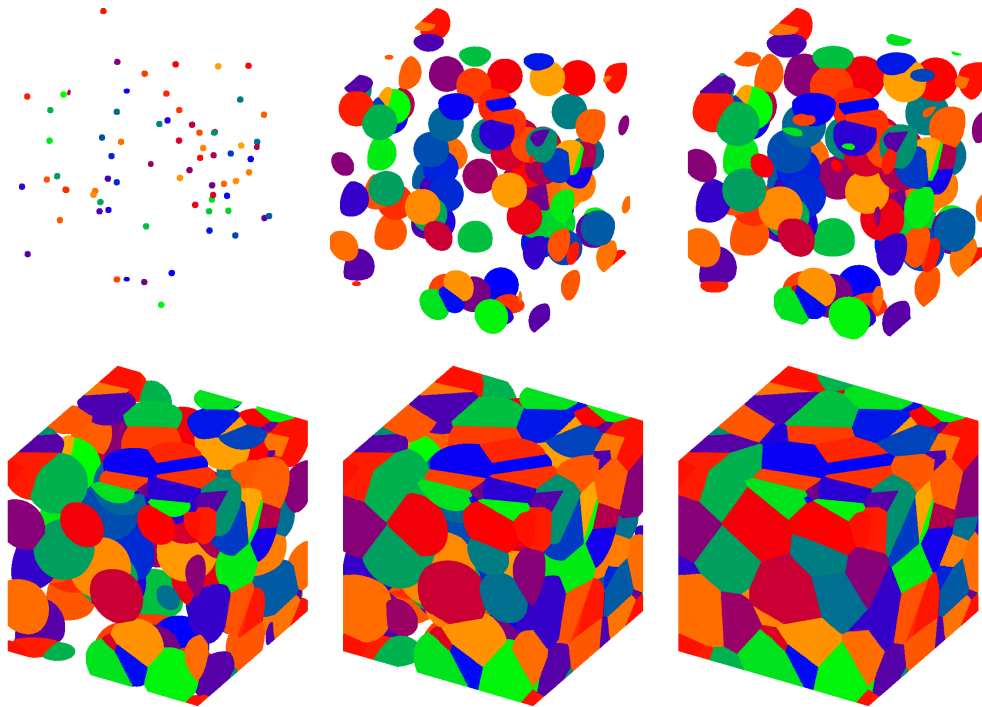


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de la croissance des sphères pour la génération d'un diagramme de Voronoï où chaque couleur est associée à une sphère partant d'un point initial.

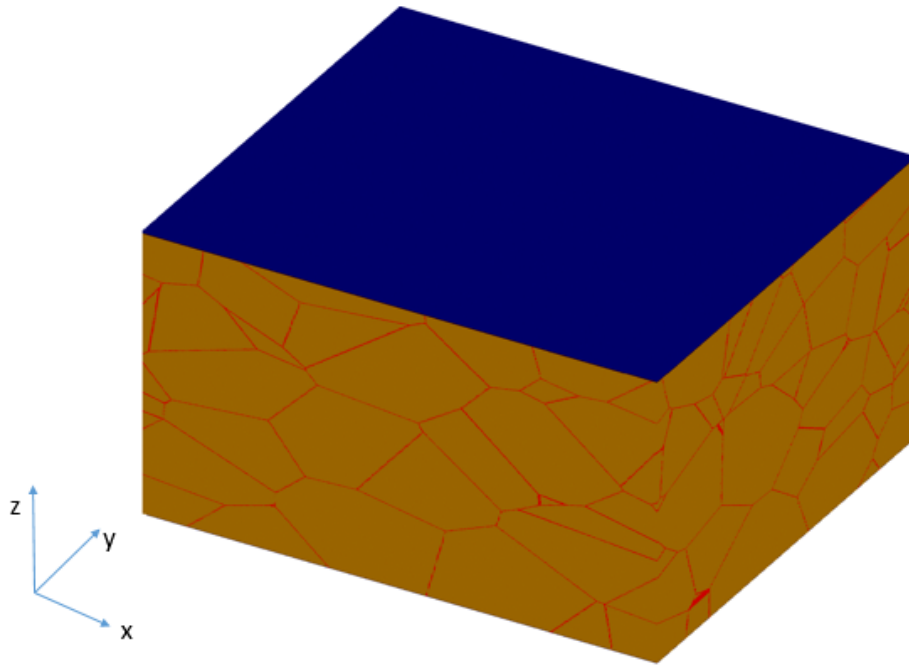


FIGURE 2.10 – Exemple de diagramme 3D de Voronoï [77].

2.3 Influence du choix de réseau 3D

Au paragraphe 2.1.1, nous avons présenté trois différents réseaux de cellules : cubique, HCP et FCC. Nous avons également explicité les types de voisinages qui leur sont associés, ainsi que la manière dont on peut tenir compte des géométries de ces voisinages dans le calcul des probabilités de corrosion (voir paragraphe 2.1.3). L'objectif de cette partie est de déterminer lequel de ces réseaux permet de construire le "meilleur modèle possible" en termes de capacité à restituer :

- D'une part, l'isotropie de la vitesse de corrosion intergranulaire observée expérimentalement (c'est-à-dire la vitesse de corrosion intergranulaire ne doit être influencée par l'orientation du plan contenant le joint de grains).
- D'autre part, la vitesse de corrosion intergranulaire la plus juste par rapport au cas théorique de référence.

Pour cela, nous avons effectué une première étude dans laquelle l'algorithme synchrone est mis en œuvre. Cette étude a fait l'objet d'un article soumis à *Journal of Computational Science*.

Nous avons notamment montré que le réseau HCP est celui qui, parmi les trois, permet d'obtenir la vitesse de corrosion intergranulaire la plus juste et la plus isotrope.

Influence of the grid cell geometry on 3D cellular automata behavior in intergranular corrosion

Simone Guiso^{1,2,*}, Dung di Caprio², Jacques de Lamare¹, Benoît Gwinner¹

[*simone.guiso@cea.fr](mailto:simone.guiso@cea.fr)

¹ Den-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France

² Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75005 Paris, France

Abstract

The bulk structure of stainless steels (SS) consist of mostly convex grains whose thin (one nm) planar interfaces are called grain boundaries (GB). There are industrial contexts where SS exposed to aggressive oxidative media undergo a fast degradation due to inter-granular corrosion (IGC), a preferential attack that occurs at the grain boundaries, propagating along them and leading to grains detachment. To address the IGC issue, we developed a 3D synchronous cellular automata (CA) model. Our first goal was to obtain a GB corrosion rate that could be as isotropic as possible. We performed full angular studies, with respect to the spatial orientation of a single grain boundary, in three different cases of grid (array of cells) geometry (cubic, hexagonal close-packed (HCP), face-centered cubic (FCC)). The HCP grid appears to be the best choice, as far as isotropy of the GB corrosion rate is concerned.

Keywords: cellular automata, intergranular corrosion, modelling, lattice comparison

1. Introduction

Corrosion phenomena have a considerable impact on worldwide industrial processes. They always involve a combination of a material and an environment. In the case of stainless steels (SS) exposed to aggressive oxidative media, as it could happen for example in the industry of nuclear spent fuel reprocessing, one of the observed corrosion phenomena can be the intergranular corrosion (IGC) [1-3]. A macroscopic and schematic view of a SS sample in contact with an aggressive liquid is represented in Fig. 1. In the real life, the granular structure of SS is most often made of grains that are mostly convex, due to their (spatially uniform but not necessarily isotropic) growth mechanism from randomly distributed seeds. The size distributions of these grains exhibit first moments that may vary on several orders of magnitude (from μm to mm, depending on the particular material being considered), while the thickness of their planar interfaces is around one nm. In this paper, we focus on the IGC phenomenon, in which the corrosion of the grain boundaries (GB) (in red in Fig. 1) is greatly faster than the dissolution of the grains themselves. We consider the most common case where, in a given SS macroscopic sample with a large number of grains (like in Fig. 1), GB have no preferential spatial orientation. It means that even if there are different physicochemical classes of GB (mainly due to particular cases of crystallographic misorientations between adjacent grains [4]), each class is enough populated in the sample and spatially randomly oriented, so that you can consider a global isotropy of the GB normal vectors distribution. Then, from a statistic point of view, GB corrosion velocities must also appear to be globally isotropic (that is, independent of the planar GB spatial orientation). Indeed, that is what is experimentally observed at a macroscopic (statistic) scale. That is why we decided, in order to properly simulate IGC, to build a cellular automata (CA) model that gives GB corrosion rates that are as isotropic as possible. If we could obtain a purely isotropic GB corrosion rate with such a CA model, we would get a numerical tool that could be useful for industrial applications. Indeed it could serve to the search of the minimum paths lengths (which are key parameters to estimate the life duration of devices suffering IGC) through the 3D network of intersecting planar facets of randomly distributed convex grains, and related statistical properties. Of course, the fact that we use CA modelling means that we would tackle the discrete and not continuous version of the problem, which resists to mathematicians until today.

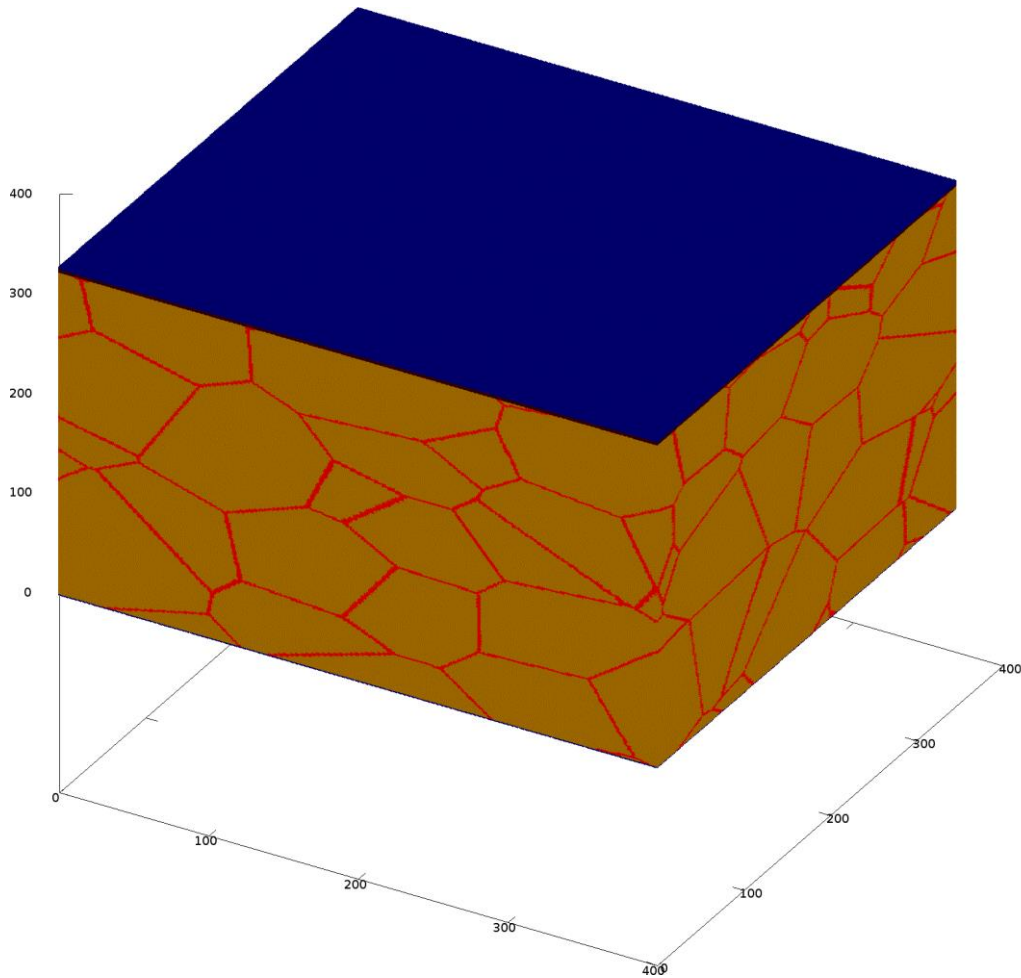


Figure 1 – Schematic 3D representation of the granular structure of a SS sample in contact with a thin layer of aggressive liquid media (in blue). Grains are in brown, GB in red. On-axis indexes represent pixel numbers, just for the figure.

IGC modelling and related numerical simulations as well can be found elsewhere in the literature, involving different computational methods.

Lim et al. [5] performed Monte-Carlo simulations to estimate time-dependent IGC damage depth progression in Al-Mg alloys: a Voronoï diagram was constructed to model a pristine granular material, where only the top surface was exposed to the corrosion agent. Monte-Carlo simulations were also compared to a stochastic reduced order model (SROM) by Sarkar et al. [6] to quantify the uncertainty of intergranular corrosion rates. Results showed that SROMs are more computationally efficient than Monte-Carlo simulations and then constitute an accurate alternative for this purpose. Other models focused on the material microstructure, having as input parameters the geometries and grain orientation[7-8].

A quite promising and recent approach is to model corrosion phenomena with cellular automata (CA) methods. Bartosik et al. [9] successfully obtained a 3D model off a two-steps anodization process matching theoretical predictions, while Perez-Brokate et al. [10] and Van der Weeen et al. [11] focused their studies on pitting corrosion. Other CA corrosion studies can be found in [12-16].

Jahns et al. [17] developed a 2D CA model to study IGC, focusing their attention on the description of diffusing paths at grain boundary level. The model was applied to two experimental cases, where the comparison between simulations and experimental results showed a good agreement.

Di Caprio et al. [18] generalised previous 2D numerical models [19] by simulating the effect of grain size on the IGC in a 3D probabilistic CA structure. Ueno et al. [20-21] also developed a 3D cellular automata model to study the intergranular corrosion and fracture in SS. Different corrosion probabilities were taken into account in their model, each of them depending on species concentration at GB. A probabilistic 3D model was also developed by Lishchuk et al. [22] who extended their own “brick-wall” model [23] by extracting the material microstructure from 3D electron backscattered diffraction (EBSD) experiments. A differential evolution algorithm was then used to fit the parameters of the CA model with experimental data. Simulations of the progression of the corrosion front showed a good agreement with experimental data.

All these models brought significant results in terms of accuracy by always getting closer to real cases. For evident “simplicity of numerical implementation” reasons however, the corrosion CA models are most often based on a cubic grid. In the particular case of IGC modelling by CA, we decided to tackle the central question of the dependence of the isotropicity properties of the GB corrosion rate on the grid geometry. In order to get quantitative results, we performed a full angular screening of the corrosion velocities of planar GB as a function of their spatial orientations, with three different types of grids: a cubic grid, a hexagonal closed-packed (HCP) grid and a face-centred cubic (FCC) grid (in the case of FCC-111 orientation). Let us mention that in other engineering applications [24], hexagonal close-packed grids have been used, with good results.

The paper is organized as follows. We describe the CA approach in Section 2. The simulation setup for the different studies is presented in Section 3, while results and discussion are given in Section 4.

2. The cellular automata approach

Cellular automata, originated and firstly theorized by Von Neumann [25], are discrete and dynamical systems that consist of a regular network of finite state automata (named cells) that change their state depending on the states of their neighbours, according to a local update (or transition) rule which is uniform over the network. The system dynamics is investigated through iterations of the updating process. Then it requires some “external links” to correlate the iteration number to a real time evolution, if needed. In the case where each cell is updated at every iteration the CA is called synchronous, if not, it is called asynchronous. There is a huge literature about CA applications, which have covered almost all fields of academic and industrial research for many decades, like (non-exhaustive list): biology, epidemiology, human and social sciences, ecology, fluid dynamics, geomorphology, fast computing sciences, nanomaterials. An overview of these applications would be far beyond the scope of the present paper.

For this specific IGC study we use a very simple synchronous CA model, which is focused exclusively on GB corrosion and whose definition rests upon the four following points:

- Grid: The domain is firstly divided into a 3D array of identical cells whose co-ordinates are listed in a Cartesian reference system. This array is called a grid.
- List of states: At each iteration, there are three possible states for a given cell. If a cell is part of the material structure, it can be “grain” (GN), or “inter-granular” (IGN) (that is, representing GB). If it is part of the corrosive liquid medium, its state is “solution” (SOL).
- Neighbourhood: It corresponds to the list of neighbouring cells of a given one. The definition of this neighbourhood has to be uniform throughout the grid. Note that the number and spatial arrangement of these neighbouring cells strongly depend on the grid that is used and then play an important role concerning the isotropicity properties we investigate in this paper. Detailed explanations are given below.
- Transition rules: The rules that govern the dynamics of the system are the following. A cell that is SOL at iteration i cannot evolve further and will remain SOL. A cell which is GN initially (that is, at iteration $i = 0$) does not evolve, it stays GN (corrosion does not affect grains themselves). A cell which is IGN at iteration i evolves to SOL state at iteration $i+1$ if and only if there is at least one SOL cell in its neighbourhood at iteration i (which describes the corrosion of GB in terms of dissolution).

In this study the type of grid can be considered as a parameter. We set the distance between a given cell and its nearest neighbour, whatever the grid, equal to 1. We present the three (cubic, HCP, FCC) type of grids that we investigated in the following figures (respectively Fig. 3, 4 and 5). The cells are represented as spheres, but let us note that this has no particular physical meaning, we have chosen to use spheres (that is discs in the views from above) in the sole concern to make the figures as readable as possible. Only the Cartesian coordinates of these spheres centres matter and characterize the different types of grids. The distances we discuss here have to be considered as distances between cells centres. A schematic representation of what is called a 3D “Moore neighbourhood” in the CA literature in the case of a cubic grid is given in Fig.2. It means that a given cell (in red) has 26 neighbouring cells: 6 face-cells at distance of 1 (in blue), 12 edge-cells at distance of $\sqrt{2}$ (in green) and 8 corner-cells at distance of $\sqrt{3}$ (in black). Note that for the cubic grid the z axis is a rotation symmetry axis of order 4.

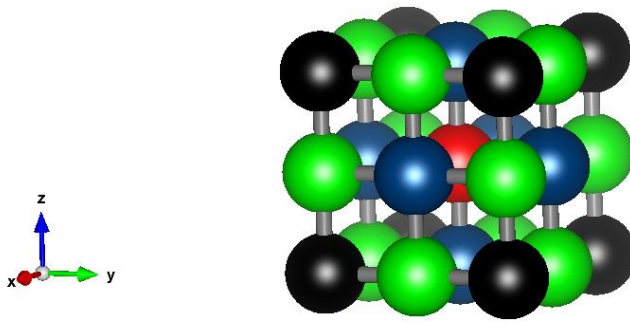


Figure 2: Schematic view of the 3D “Moore” neighborhood (blue, green and black spheres) of a given cell (in red) in the case of a cubic grid.

A schematic view from above of the spatial arrangement of cells in the HCP grid is represented in Fig.3. It can be viewed as the stacking in the z direction (perpendicular to the figure) of planar arrangements that are just shifted from one plane to the other. In the HCP case the stacking type is ABA, which means that the structure AB is repeated with a periodicity of “2 planes” in the z direction. This spatial arrangement corresponds to a solution of maximum density for hard spheres stacking (see Kepler conjecture). A given cell is surrounded by 12 equally spaced cells: 6 cells on the same z-plane, 3 cells in the overlying plane and 3 cells in the plane below (in matching positions with respect to the 3 cells of the underlying plane). Note that, with this type of grid, the space could be completely filled using identical dodecahedral cells. Both the equality of the distance between adjacent cells and the fact that the z axis is an axis of symmetry of order 6 are properties that make the use of the HCP grid promising in our CA model for IGC, in terms of isotropicity of the corrosion rates properties. Finally, one can note that the space sampling associated to the HCP neighbourhood is lower than that of the cubic grid (12 neighbours instead of 26).

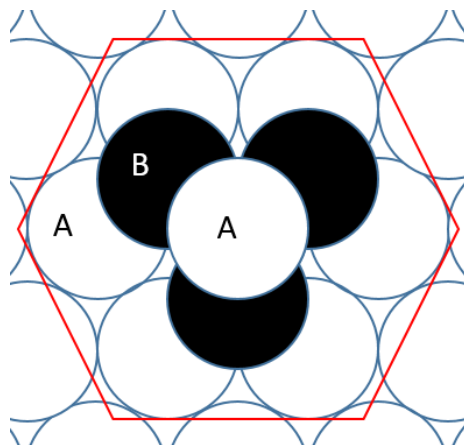


Figure 3: Schematic view from above of the spatial arrangement of cells in the case of the HCP grid, that is obtained by periodic stacking of the A (in white) and B (in black) sequence of planar structures in the z direction (perpendicular to the figure). A and B planar arrangements are identical and just shifted from one another, along the plane of the figure.

FCC-grid has the same crystal system as the cubic grid [2] and presents some similarities with the HCP grid, as the same high packaging factor in the case of identical spherical cells ($\sim 74\%$). A schematic representation of the FCC-111 stacking is given in Fig.4. One can see that it is very similar to the HCP stacking, but the pattern is a bit different, since the FCC grid is obtained by periodically repeating the ABC stacking sequence in the z direction. As in the case of HCP a given cell is surrounded by 12 equally spaced cells, the planar structures A, B and C are identical and just shifted from one another, but here the z-periodicity of the planar stacking sequence is 3 (instead of 2 for HCP grid). Let us finally note that the z axis is an axis of symmetry of order 3 in the case of FCC grid.

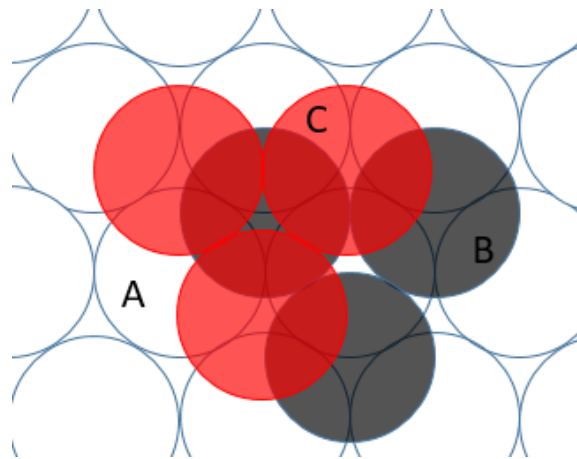


Figure 4: Schematic view from above of the spatial arrangement of cells in the case of the FCC grid, that is obtained by periodic stacking of the A (in white), B (in grey) and C (in red) sequence of planar structures in the z direction (perpendicular to the figure). A, B and C planar arrangements are identical and just shifted from one another, along the plane of the figure.

This CA model has been implemented in CUDA environment for parallel processing on Graphics Processing Units (GPU).

3. Simulation setup

To characterize a planar GB, we use the polar and azimuthal angles (θ , φ) of its normal, as represented in Fig.5.

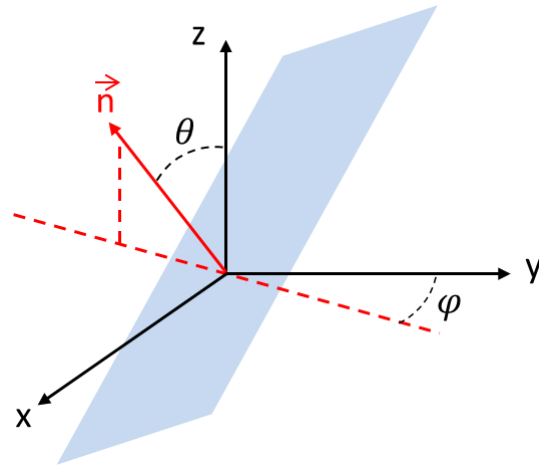


Figure 5 – Schematic 3D view of a planar GB (in blue) and notations used to characterize it by the polar and azimuthal angles (θ , φ) of its normal \vec{n} (in red).

Simulations were performed on ($N_x = 2048$, $N_y = 2048$, $N_z = 256$) grids, whatever their (cubic, HCP or FCC-111) type, which therefore contain around 10^9 cells. In the initial state of the grid, the two uppermost ($z = N_z - 1$ and $z = N_z$) layers consist of SOL cells, so that the corrosion progresses downwards, in the direction of decreasing z . A side view of an elementary IGC process is represented in Fig. 6, as an example, in the case of a single ($\theta = 60^\circ$, $\varphi = 0$) GB on a cubic grid. IGN blue cells represent the GB and GN green cells represent the adjacent grains. We clearly see the evolution of the corrosion front during the IGC process (progressive dissolution of the GB), where initially IGN cells become SOL cells (in white).

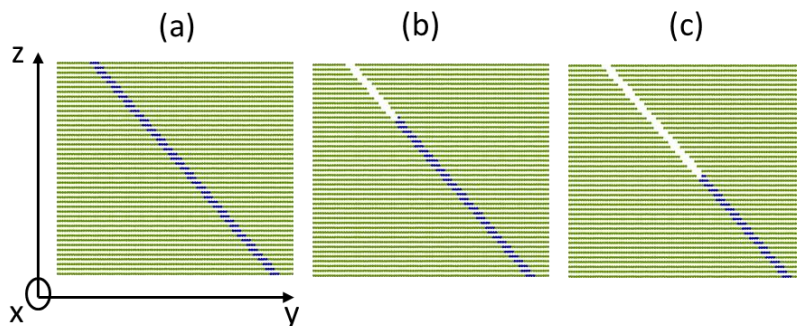


Figure 6 – Side view of the evolution of IGC corrosion in the case of a ($\theta = 60^\circ$, $\varphi = 0$) GB (in blue). GN cells are in green, and SOL cells in white. (a) initial state, where the two uppermost layers do not appear since they consist of white SOL cells. (b) at iteration $i=20$. (c) at iteration $i=40$. The average thickness of the grain boundary region is equal to 4.

To initialize the states of all the cells of the grid in a particular (θ , φ) GB case, special care has to be taken concerning the calculation that has to be made to determine whether a given cell of the grid is initially a IGN cell or not. To do that, the first step is to fix the grain boundary thickness value e_{GB} , which is expressed as a multiple of the unit distance. Then we set two criterias. The first one involves the calculation of the euclidian distance between the given cell and the (θ , φ) plane under consideration (which is supposed to be the one which contains the geometrical center $O(x_0, y_0, z_0)$ of the grid). If this distance is more than half the thickness of the grain boundary, then the cell is not initially IGN.

The second criteria is set in order to avoid side effects. Indeed, the intersection between a given (θ, φ) plane and a given horizontal (constant z) plane is a line, whose restriction to the parallelepipedic volume of the grid is a line segment, whose length can be written as $L(\theta, \varphi, z)$, as shown in Fig. 7(a). Then, the second geometrical criteria just consist in setting lateral restrictions to the initial GB volume, so that $L(\theta, \varphi, z)$ no more depends on z , that is $L(\theta, \varphi, z) = L(\theta, \varphi)$. In other words the GB is cut laterally by vertical planes, if needed. Initial IGN cells are those which meet both criterias. Note that while applying these two criteria, we ensure that the intersection of any e_{GB} thick (θ, φ) GB with any given “constant z ” (horizontal) plane is a rectangle whose area $A_{GB}(\theta, \varphi)$ is the product $(e_{GB}/\sin\theta)*L(\theta, \varphi)$ (see Fig. 7(a) and (b)), that does not depend on z . As a consequence, we also see that the initial number of IGN cells in a given z plane of the grid does not much depend on z , except due to small discretization effects that generate some roughness and which we cannot avoid: we call it $NA_{GB}(\theta, \varphi)$.

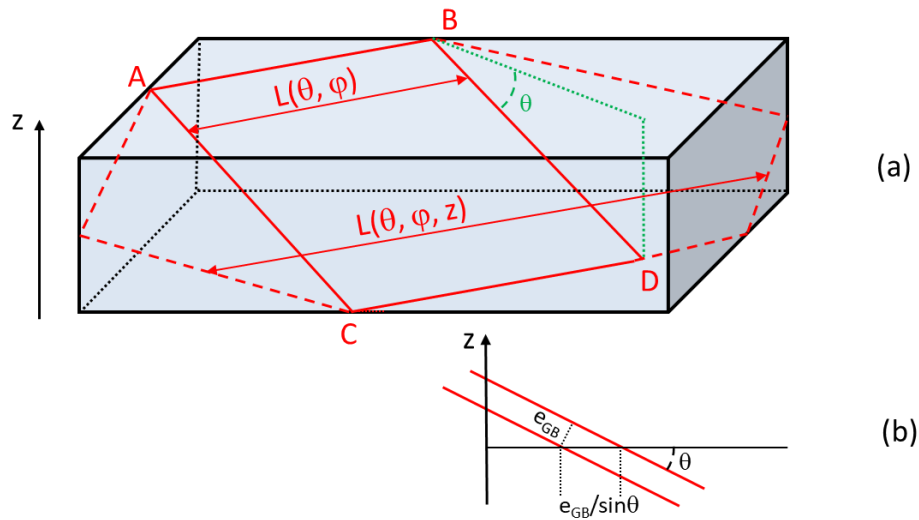


Figure 7 – (a) Schematic representation of the polygonal intersection (red dashed line) between a given (θ, φ) plane and a parallelepipedic box (volume of the grid). We set the second criteria to restrict this intersection to a rectangle (ABCD red solid line), so that $L(\theta, \varphi, z) = L(\theta, \varphi)$ throughout a given (θ, φ) simulation. (b) Side view of the intersection of a e_{GB} thick (θ, φ) GB (in red) with a given $z = \text{constant}$ plane.

Let us remark that $NA_{GB}(\theta, \varphi) = N_{IGN}(i = 0) / (N_z - 2)$, that is the ratio between the initial (at iteration $i = 0$) total number of IGN cells in the grid and the total number of “material state” planes, which is $N_z - 2$ since the 2 uppermost layers of the grid are made of SOL cells. As we explained in the introduction, we want to fully investigate the comparison between the CA simulated GB corrosion rate and the theoretical isotropic value, as a function of (θ, φ) angles. To do this, we first defined a dimensionless z -component of the simulated corrosion rate $v_{z,sim}(i)$ at the i -th iteration as, for a given (θ, φ)

$$v_{z,sim}(i) = \frac{N_{IGN}(i-1) - N_{IGN}(i)}{NA_{GB}(\theta, \varphi)} * A_{grid} \quad (1)$$

that is the ratio between the total number of IGN cells that disappeared at the i -th iteration ($N_{IGN}(i - 1) - N_{IGN}(i)$) and the number $NA_{GB}(\theta, \varphi)$ of IGN cells initially present in each z plane of the grid, multiplied by a

purely geometrical “grid factor” A_{grid} which was set to take into account the grid dependency of the distance between two consecutive z-planes of the grid. The values of A_{grid} are given in the following table:

Table 1 – Distance A_{grid} between two consecutive z-planes

Cubic grid	HCP grid	FCC grid
1	$\frac{\sqrt{6}}{3}$	$\frac{\sqrt{6}}{3}$

Let us point out that by calculating $v_{z,sim}(i)$ with the definition (1), we get answers to the question “what is the fraction of a $z = \text{constant}$ slice of the discretized GB which is corroded during the i -th iteration ?” (the answer is $(N_{IGN}(i - 1) - N_{IGN}(i)) / NA_{GB}(\theta, \varphi)$) and to the question “then what is the equivalent z-thickness of the slice of the GB that has been corroded during the i -th iteration ?” (the answer is “that is exactly what we call $v_{z,sim}(i)$ ”).

Then, we calculated the mean of $v_{z,sim}(i)$ over i ($i = 1, \dots, i_{max}$, where i_{max} is the total number of iterations of a given simulation). In what follows we call $v_{z,sim}(\theta, \varphi)$ this mean.

Our main purpose is to compare $v_{z,sim}(\theta, \varphi)$ to the value $v_{z,th}$ of the z-component of the GB normalized corrosion rate that would correspond to a purely isotropic IGC phenomenon (the GB corrosion rates are the same in any possible direction inside a given GB, in a uniform way inside the GB and whatever the GB (θ, φ) angles). Then, $v_{z,th}$ is simply given by $v_{z,th} = \sin\theta$ so that we have to compare $v_{z,sim}(\theta, \varphi)$ to $\sin\theta$ for every (θ, φ) angle.

To obtain a complete description of the behavior of a single grid, we achieved full (θ, φ) screenings, each 5 degrees for both $\theta \in]0, 90^\circ]$ and $\varphi \in [0, 360^\circ[$. We also investigated the sensitivity of the results to the GB thickness e_{GB} . It appears that it does not influence $v_{z,sim}(\theta, \varphi)$ in a significant way, whatever (θ, φ) and the grid. Results for ($\theta, \varphi = 0$) and HCP grid are presented as examples in Table 2.

Table 2 – Influence of the GB thickness e_{GB} on the calculated GB corrosion rate, HCP grid, $\varphi = 0$

θ [°]	e_{GB} (in cells)	$v_{z,sim}(\theta, \varphi = 0)$
30	2	0.52
30	4	0.52
30	6	0.52
30	8	0.52
45	2	0.76
45	4	0.76
45	6	0.76
45	8	0.76
60	2	1.00
60	4	1.00
60	6	1.00
60	8	1.00

4. Results and discussion

4.1. Case study: IGC corrosion of single GB

Fig. 8 shows the comparison between $v_{z,sim}(\theta, \varphi = 0)$ for each grid and $v_{z,th} = \sin\theta$. In this particular $\varphi = 0$ case, it appears clearly that the HCP and FCC-111 grids results compare better to $v_{z,th}$ than those of the cubic one, which exhibit strong deviations from the isotropic $\sin\theta$ curve for $\varphi > 30^\circ$, and remains equal to one for $\varphi > 45^\circ$. Fig. 9 shows the comparison between $v_{z,sim}(\theta = 30^\circ, \varphi)$ and $v_{z,th} = \sin\theta$ for each grid, as a function of φ (then $v_{z,th}$ is constant equal to 0.5). Here again we see that the cubic grid case exhibit stronger deviations from $v_{z,th}$ than both of the two others. Moreover the different symmetry properties of the grids [26], that have been briefly discussed in paragraph 2 as far as rotations around the z axis are concerned, are clearly highlighted in this figure.

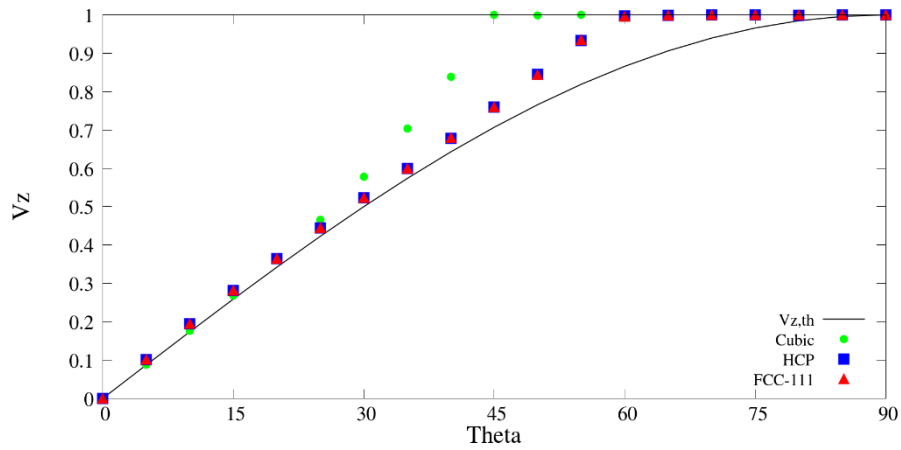


Figure 8 – Comparison between $v_{z,sim}(\theta, \varphi = 0)$ (greens discs for the cubic grid, blue squares for the HCP grid, red triangles for the FCC grid) and $v_{z,th} = \sin\theta$ (black curve) as a function of θ (in degrees).

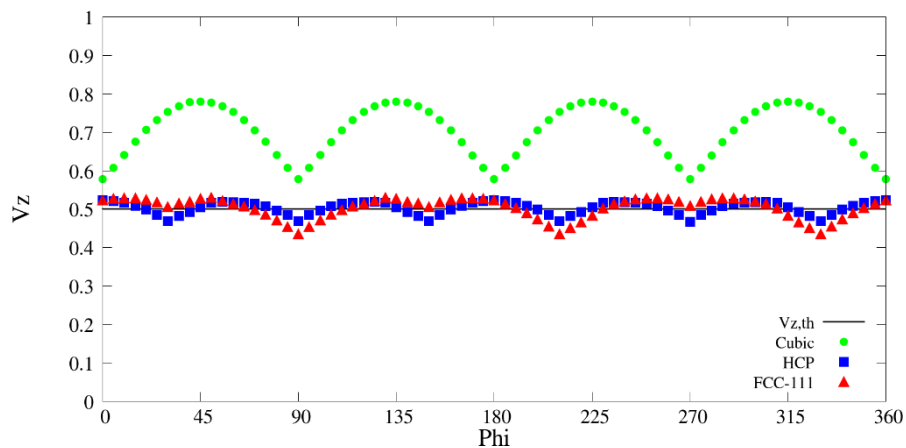


Figure 9 - Comparison between $v_{z,sim}(\theta = 30^\circ, \varphi)$ (greens discs for the cubic grid, blue squares for the HCP grid, red triangles for FCC grid) and $v_{z,th} = \sin 30^\circ = 0,5$ (horizontal black line) as a function of φ (in degrees).

Let us now introduce (for each given grid) the following relative deviation

$$\varepsilon(\theta, \varphi) = \frac{v_{z,sim}(\theta, \varphi) - v_{z,th}}{v_{z,th}} \quad (2)$$

We will note $\langle \varepsilon \rangle_{\theta,\varphi}$ its arithmetic mean over the whole sample of (θ, φ) couples that were investigated (1296 in total), and σ the standard deviation of the distribution $\varepsilon(\theta, \varphi)$.

The complete $\varepsilon(\theta, \varphi)$ angular screening results are summarized in Fig. 10, for the different grids, in terms of $\varepsilon(\theta, \varphi)$ (left column) and deviation $\varepsilon(\theta, \varphi) - \langle \varepsilon \rangle_{\theta,\varphi}$ (right column).

Cubic grid results (Fig. 10, on top) clearly exhibit the expected 4-fold axial symmetry. GB corrosion seems to be slower when $\varphi = k * \frac{\pi}{2}, k = 0,1,2,\dots$ because SOL cells find more cells in their vertical path, while at corners ($\varphi = \frac{\pi}{4} + k * \frac{\pi}{2}, k = 0,1,2, \dots$) the solution goes down more rapidly. This symmetric trend is clearly visible for $\theta < 45^\circ$, then decreases when the plane tends to be vertical, where $v_{z,sim}$ seems to be only θ -dependent. The maximum relative deviation ε_{max} is reached for $\theta = 40^\circ$ and is higher than 50%.

HCP grid results (Fig. 10, in the middle) present a symmetric pattern too. A complete φ -period is repeated 6 times, reflecting the 6-fold axial symmetry of the lattice [26]. The HCP grid results are globally far better than those of the cubic one.

As for the FCC-111 grid (Fig. 10, at the bottom), the expected 3-fold main axial symmetry is clearly visible. It shows to be almost as isotropic as HCP grid, with ε_{max} around 23%. However, the $|\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}|$ difference increase is up to 36%, that is more than in the HCP grid case.

A summary of the outcomes of the (θ, φ) screening is given in Table 3, in terms of $\varepsilon_{max}, |\varepsilon_{max} - \varepsilon_{min}|, \langle \varepsilon \rangle_{\theta,\varphi}$ and σ .

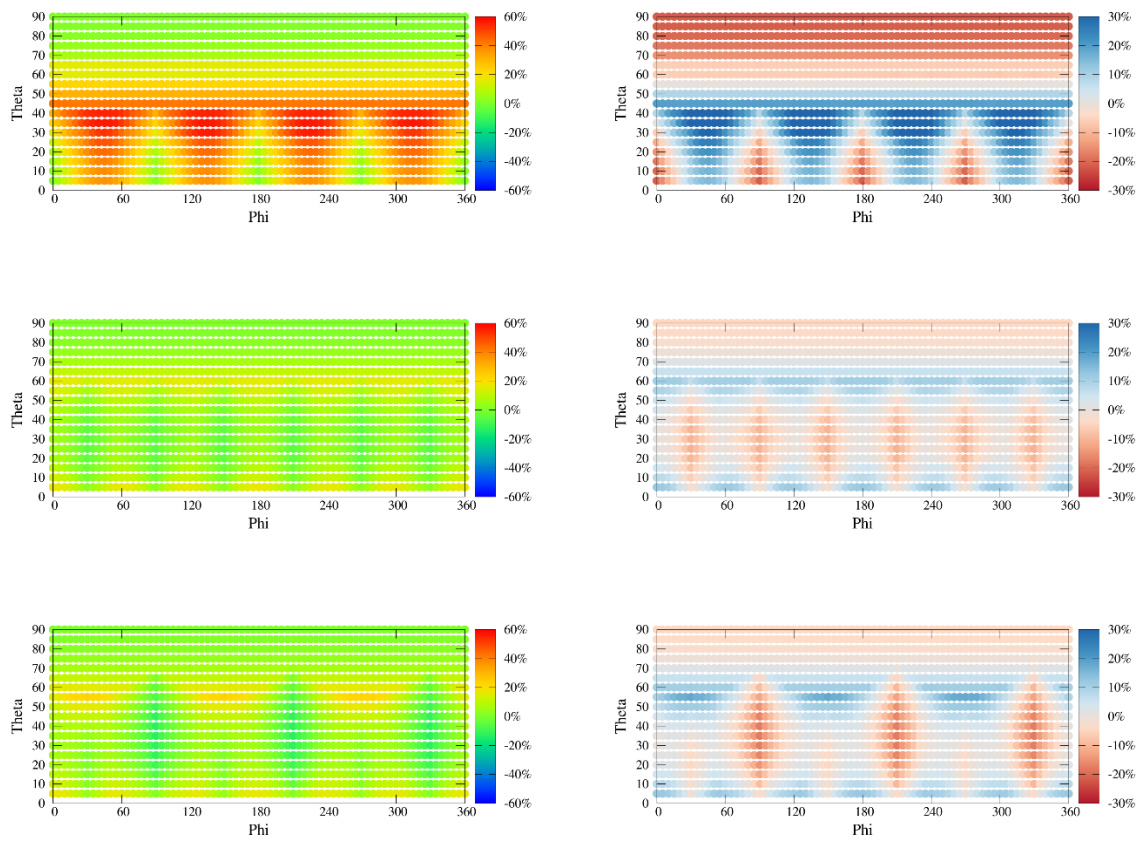


Figure 10 – Simulated GB corrosion rate relative deviation to isotropicity ($\varepsilon(\vartheta, \varphi)$, left column), and its deviation to its own mean ($\varepsilon(\vartheta, \varphi) - \langle \varepsilon \rangle_{\vartheta, \varphi}$, right column), for the cubic (top), HCP (middle) and FCC-111 (bottom) grids.

Table 3 – Summary table of properties of the relative deviation $\varepsilon(\theta, \varphi)$

	Cubic	HCP	FCC-111
ε_{\max}	56.7 %	16.7 %	22.9 %
$ \varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min} $	56.7 %	22.9 %	36.2 %
$\langle \varepsilon \rangle_{\theta, \varphi}$	22.0 %	4.8 %	4.7 %
σ	16.7 %	5.0 %	6.42 %

Finally, HCP lattice showed to be the best in terms of relative deviation to isotropicity $\varepsilon(\theta, \varphi)$. In particular it gave the lowest $|\varepsilon_{\max} - \varepsilon_{\min}|$ difference and the lowest standard deviation.

To highlight the consequences of these results in a case which is more representative of a real material as a whole, we now present a second study where we simulate the IGC corrosion of SS samples that are generated by a Voronoï tessellation (like the one presented in Fig.1), with both cubic and HCP grids.

4.2. Case study: IGC corrosion in a Voronoï

The Voronoï tessellation is a useful model to build numerically a granular material microstructure that is made of convex grains [13]. We used it to build the initial conditions ($i = 0$) of the grids, that is made of IGN cells located at the grain boundaries (in red in Fig.1) and GN cells representing the convex grains (in brown in Fig.1). Simulations were performed on ($N_x = 1536$, $N_y = 1536$, $N_z = 512$) grids, both for the cubic and HCP cases. In the initial state of the grid, the two uppermost ($z = N_z - 1$ and $z = N_z$) layers consist of SOL cells (in blue in Fig.1), so that the corrosion progresses downwards, in the direction of decreasing z , as in the previous paragraph. The average characteristic width (or diameter) d_G of the grains is set to around 215 cells (it is linked to the number of initial “seeds” cells, around 100, that are randomly chosen to initiate the grain growth phase in the Voronoï algorithm).

We present and compare the IGC cubic and HCP results through the evolution of the mass loss, to use a term commonly used in the experimental field. In real life experiments, this mass loss is the difference between the initial mass of the sample and its mass at time t , that is a monotonically increasing function of t in the case of IGC [1]. In what follows we will consider that the mass loss is due either to the dissolution of IGN cells (which represent GB) or to grain detachments that occur each time a given grain is completely surrounded by SOL cells. In other words, if a group of GN cells representing a given grain is completely surrounded by SOL cells at iteration i , then we consider that all these GN cells (the grain) are detached from the sample, and it contributes to the mass loss. In this way, we see that the simulated mass loss $\Delta m(i)$ at the i -th iteration is directly proportional to the difference between the initial total number of “material cells” $N_{mat}(i=0) = N_{IGN}(i=0) + N_{GN}(i=0)$ and its current value $N_{mat}(i) = N_{IGN}(i) + N_{GN}(i)$ (which represents IGN and GN cells that are not dissolved or detached from the bulk sample at iteration i). In order to eliminate the N_{mat} dependency to the lateral extension $N_x * N_y$ of the grid, we set

$$\Delta m(i) = \frac{N_{mat}(i=0) - N_{mat}(i)}{N_{xy}} * A_{grid} \quad (3)$$

where A_{grid} is defined in paragraph 3 (see Table 1), $N_{xy} = N_x * N_y$ is the total number of cells in a z plane of the grid, so that $\Delta m(i)$ is finally equivalent to a mass loss per unit area of the sample exposed to the corrosive medium.

In order to facilitate further comparisons between numerical simulations and experimental results that often concern corrosion rates, we also computed a mass loss velocity $v_{\Delta m(i,j)}$, which is a sort of “parametric mean time-derivative” of $\Delta m(i)$, that we defined by

$$v_{\Delta m(i,j)} = \frac{\Delta m\left(i+\frac{j}{2}\right) - \Delta m\left(i-\frac{j}{2}\right)}{j} \quad (4)$$

where j is a number that may serve as an adjustable parameter.

In Fig. 11 we compare $\Delta m(i)$ and $v_{\Delta m(i,j)}$, with $j = 25$, for both the cubic and HCP grids.

As far as trends are considered, they are similar for both grids. We see that the mass loss velocity increases progressively as the number of iterations grows, before reaching the stationary “grain detachment” regime which is experimentally observed [1], where the corrosion velocity just oscillates around a steady state value. This regime is reached after about 300 iterations, which corresponds to the circumvention of about “one grain”. Indeed, a given convex grain which mean “characteristic diameter” is d_G can be circumvented with a line L_G whose length is $(\pi/2)d_G$. With $d_G = 215$ cells, it gives $L_G \sim 340$ cells. Then the “grain detachment regime” is reached after about L_G iterations. Note that from the moment this grain detachment regime is about to be reached (around 200/250 iterations), both the cubic and HCP corrosion velocities start to exhibit some “oscillations”: these oscillations are due to “individual grains detachments” and are visible only because there is a finite number grains in each Voronoï. In other words, if we could handle numerically a much larger grid (containing a much larger number of grains), these oscillations would not appear so sharp, since detachments would appear in a quasi-continuous way. Of course, these “oscillations” are not synchronized from one simulation (involving a given Voronoï) to another. However, we clearly see that the cubic and HCP corrosion velocities differ from about 20%, as expected from the results we presented in paragraph 4.1. Therefore, we confirm that HCP grid is the best choice to simulate IGC phenomena. A work is currently under progress to simulate IGC with this grid in a more representative way. As far as the time evolution of the mass loss is concerned, further quantitative comparisons with experiments will be achieved while introducing the grain dissolution phenomenon (which is present in real cases [1]) in the CA model. Time and space factors will be also set, to enable to relate the simulations number of iterations and cell size to the real time and space (or mass).

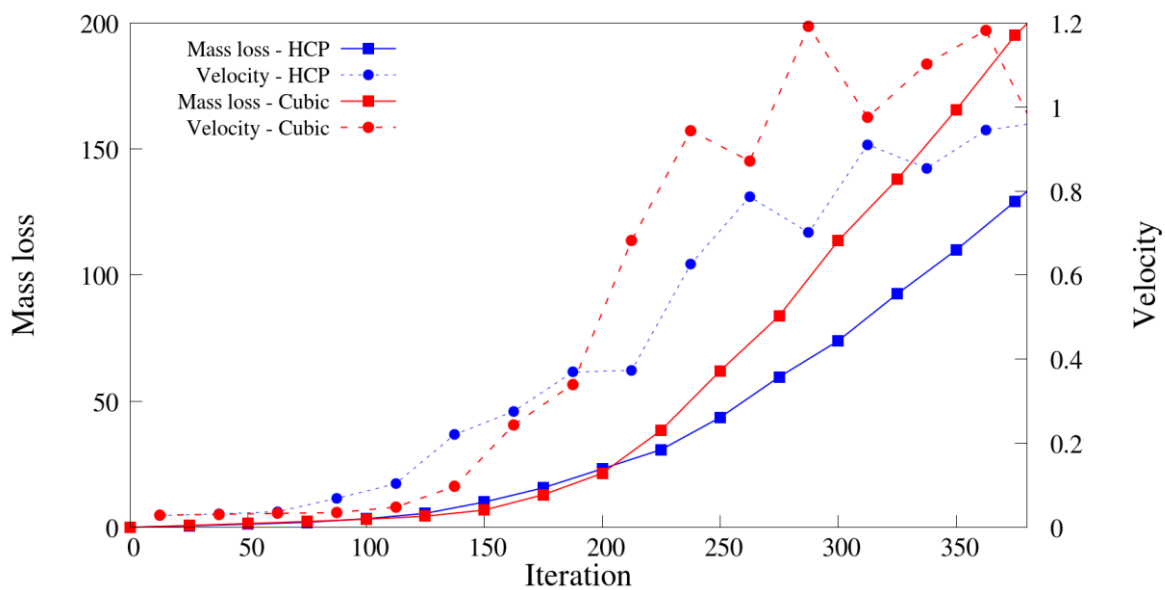


Figure 11 – Evolutions of the mass loss $\Delta m(i)$ and the mass loss velocity $v_{\Delta m(i,j=25)}$ in the case of cubic (in red) and HCP (in blue) grids. The results are means over 8 simulations (that is 8 Voronoï diagrams) for each grid, with grains which mean characteristic sizes are around $d_G \sim 215$ cells.

5. Conclusions

In this paper, we modelled IGC through a 3D simple CA approach. We characterized three different types (cubic, HCP and FCC-111) of grids in terms of deviation to isotropy of the CA simulated GB corrosion rates, in order to find the best grid to be used for further IGC studies and detailed comparisons with experiments. Results showed that HCP grid is the most suitable to simulate IGC with a CA model, due to both its good intrinsic isotropicity properties and its relative simplicity of numerical implementation.

Acknowledgements

The authors thank the CEA and the National Graduate School of Chemistry in Paris for supporting this work.

References

- [1] B. Gwinner *et al.*, "Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media," *Corrosion Science*, vol. 107, pp. 60–75, Jun. 2016.
- [2] W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [3] B. Gwinner, J.-M. Borgard, E. Dumonteil, and A. Zoia, "A stereological approach for measuring the groove angles of intergranular corrosion," *Corrosion Science*, vol. 115, pp. 1–7, Feb. 2017.
- [4] A. Emery "Intergranular corrosion mechanism of stainless steel (304L, Uranus 65) in nitric media" PhD thesis dissertation (2020).
- [5] M.L.C. Lim, R. G. Kelly, and J. R. Scully, "Overview of Intergranular Corrosion Mechanisms, Phenomenological Observations, and Modeling of AA5083," *Corrosion*, vol. 72, no. 2, pp. 198–220, Feb. 2016.
- [6] S. Sarkar, J. E. Warner, W. Aquino, and M. D. Grigoriu, "Stochastic reduced order models for uncertainty quantification of intergranular corrosion rates," *Corrosion Science*, vol. 80, pp. 257–268, Mar. 2014.
- [7] S. Zhao, D. A. Wolfe, T.-S. Huang, and G. S. Frankel, "Generalized model for IGC growth in aluminum alloys," *Journal of Statistical Planning and Inference*, vol. 137, no. 7, pp. 2405–2412, Jul. 2007.
- [8] M. L. C. Lim, R. Matthews, M. Oja, R. Tryon, R. G. Kelly, and J. R. Scully, "Model to predict intergranular corrosion propagation in three dimensions in AA5083-H131," *Materials & Design*, vol. 96, pp. 131–142, Apr. 2016.
- [9] Ł. Bartosik, J. Stafiej, and D. Di Caprio, "Cellular automata model of anodization," *Journal of Computational Science*, vol. 11, pp. 309–316, Nov. 2015.
- [10] C. F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, É. Mahé, D. Féron, and J. de Lamare, "Cyclic voltammetry simulations with cellular automata," *Journal of Computational Science*, vol. 11, pp. 269–278, Nov. 2015.
- [11] P. Van der Weeën, A. M. Zimer, E. C. Pereira, L. H. Mascaro, O. M. Bruno, and B. De Baets, "Modeling pitting corrosion by means of a 3D discrete stochastic model," *Corrosion Science*, vol. 82, pp. 133–144, May 2014.
- [12] H. Chen, Y. Chen, and J. Zhang, "Cellular automaton modeling on the corrosion/oxidation mechanism of steel in liquid metal environment," *Progress in Nuclear Energy*, vol. 50, no. 2–6, pp. 587–593, 2008.
- [13] M. C. Chen and Q. Q. Wen, "Simulation of Corrosion Process for Structure with the Cellular Automata Method," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 216.
- [14] O. O. Fatoba, R. Leiva-Garcia, S. V. Lishchuk, N. O. Larrosa, and R. Akid, "Simulation of stress-assisted localised corrosion using a cellular automaton finite element approach," *Corrosion Science*, vol. 137, pp. 83–97, Jun. 2018.

- [15] X. Gu, J. Kang, and J. Zhu, "3D Cellular Automata-Based Numerical Simulation of Atmospheric Corrosion Process on Weathering Steel," *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol. 30, no. 11, Nov. 2018.
- [16] L. Lei, L. Xiaogang, D. Chaofang, X. Kui, and L. Lin, "Cellular automata modeling on pitting current transients," *Electrochemistry Communications*, vol. 11, no. 9, pp. 1826–1829, Sep. 2009.
- [17] K. Jahns, K. Balinski, M. Landwehr, V. B. Trindade, J. Wubbelmann, and U. Krupp, "Modeling of Intergranular Oxidation by the Cellular Automata Approach," *Oxidation of Metals*, vol. 87, no. 3–4, SI, pp. 285–295, Apr. 2017.
- [18] D. di Caprio, J. Stafiej, G. Luciano, and L. Arurault, "3D cellular automata simulations of intra and intergranular corrosion," *Corrosion Science*, vol. 112, pp. 438–450, Nov. 2016.
- [19] A. Taleb and J. Stafiej, "Numerical simulation of the effect of grain size on corrosion processes: Surface roughness oscillation and cluster detachment," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 8, pp. 2508–2513, 2011.
- [20] F. Ueno, A. Komatsu, T. Igarashi, and M. Yamamoto, "Study of the effect of phosphorus concentration on intergranular corrosion of stainless steel in boiling nitric acid solution," Eurocorr Pisa (Italy), 2014.
- [21] T. Igarashi, A. Komatsu, T. Motooka, F. Ueno, Y. Kaji, and M. Yamamoto, "Simulations of intergranular corrosion feature for stainless steel using cellular automata method," *Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering*, vol. 63, no. 7, pp. 431–437, 2014.
- [22] S. V. Lishchuk, R. Akid, K. Worden, and J. Michalski, "A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion," *Corrosion Science*, vol. 53, no. 8, pp. 2518–2526, Aug. 2011.
- [23] S. V. Lishchuk, R. Akid, and K. Worden, "A cellular automaton based model for predicting intergranular corrosion in aerospace alloys," *Proc. EUROCORR–2008, Edinburgh, UK*, 2008.
- [24] L. Hernández Encinas, S. Hoya White, A. Martín del Rey, and G. Rodríguez Sánchez, "Modelling forest fire spread using hexagonal cellular automata," *Applied Mathematical Modelling*, vol. 31, no. 6, pp. 1213–1227, Jun. 2007.
- [25] J. Von Neumann and A. W. Burks, *Theory of self-reproducing automata*. Urbana and London: University of Illinois Press, 1966.
- [26] B. Laue, "Crystal Structures and Symmetry," 2017.

2.4 Influence du choix d'algorithme sur les résultats de simulations

Les algorithmes asynchrone (Figure 2.5) et synchrone (Figure 2.6) peuvent paraître très similaires dans leur principe. Mais le fait que la mise à jour de l'état des cellules corrodées soit immédiate ou différée aboutit néanmoins à des différences importantes en termes de résultats. Dans cette section, ces différences sont discutées dans le cadre de trois paragraphes, en essayant d'isoler successivement certains processus caractéristiques de la CIG avant d'aboutir à une étude plus complète de CIG. Nous étudierons donc la dissolution d'un joint de grains supposé plan, la dissolution granulaire et la surface réactive, et finalement la CIG.

2.4.1 Étude de dissolution d'un joint de grains supposé plan

Dans le cas de l'étude de dissolution d'un joint de grains unique "supposé" plan (section 2.3), le niveau d'isotropie et de justesse d'un réseau est évalué par l'écart entre la vitesse simulée et la vitesse théorique de référence (donnée plus loin) obtenue par des considérations purement géométriques, en fonction des angles d'Euler caractérisant le plan par rapport à la normale au plan même. La vitesse simulée est déterminée selon l'équation suivante pour une couple (θ, ϕ) [43] :

$$v_{z,ign}(i) = \frac{N_{ign}(i-1) - N_{ign}(i)}{NA_{GB}(\theta, \phi)} * A_{grid} \quad (2.6)$$

où $N_{ign}(i)$ est le nombre de cellules IGN présentes dans le système au pas de temps i , $NA_{GB}(\theta, \phi)$ est le nombre de cellules présentes à l'itération $i = 0$ dans chaque plan horizontal du système et A_{grid} est un facteur purement géométrique qui prend en considération la distance entre deux plans z horizontaux consécutifs. Cette vitesse $v_{z,ign}(i)$ a été ensuite moyennée sur un intervalle $I = N - n$ ou n est le nombre de pas de temps nécessaire pour arriver au régime stationnaire et N est le nombre de pas de temps utilisé afin de calculer la vitesse. Il s'agit donc de la projection sur l'axe vertical de la vitesse de dissolution en régime stationnaire.

La vitesse théorique $v_{z,th}$ est la projection sur la verticale de la vitesse de corrosion du joint de grains v_{ign} , avec une corrosion partant d'un plan horizontal en haut du système. Elle est donnée par

$$v_{z,th}(\theta, \phi) = \sin(\theta) * v_{ign} \quad (2.7)$$

où θ est l'angle du plan de joint de grains par rapport à un plan horizontal [43] et v_{ign} est égale à 1.

Nous notons $\epsilon(\theta, \phi)$ l'écart relatif entre $v_{z,ign}(\theta, \phi)$ et $v_{z,th}(\theta, \phi)$ défini par

$$\epsilon(\theta, \phi) = \frac{v_{z,ign}(\theta, \phi) - v_{z,th}(\theta)}{v_{z,th}(\theta)} \quad (2.8)$$

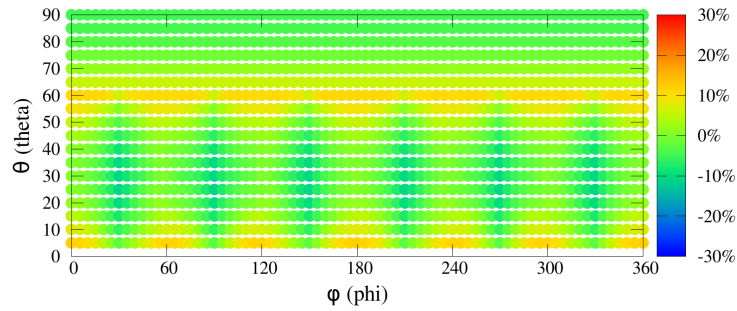
et $\delta(\theta, \phi)$ l'écart entre $\epsilon(\theta, \phi)$ et sa valeur moyenne sur la distribution (θ, ϕ) notée $\bar{\epsilon}$, soit

$$\delta(\theta, \phi) = \epsilon(\theta, \phi) - \bar{\epsilon}. \quad (2.9)$$

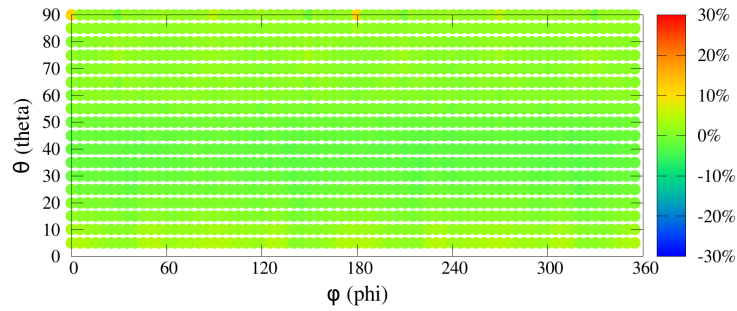
Ainsi $\bar{\epsilon}$ est le paramètre qui sera utilisé pour caractériser la justesse de la simulation. En effet, la simulation tendra d'autant plus vers le cas théorique de référence, que $\bar{\epsilon}$ tendra vers 0. Comme nous allons le voir l'écart obtenu entre la vitesse théorique et la vitesse simulée est différent selon la nature synchrone ou asynchrone de l'algorithme utilisé. Il apparaît en particulier que les écarts obtenus avec l'algorithme asynchrone sont systématiquement inférieurs à ceux obtenus avec l'algorithme synchrone, quel que soit le type de réseau utilisé. Pour chaque série des résultats de chaque réseau examiné (avec l'algorithme synchrone ou asynchrone) nous donnons l'écart moyen sur tous les angles (θ, ϕ) et l'écart-type de chaque distribution, calculée selon l'équation

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\epsilon_i(\theta, \phi) - \bar{\epsilon})^2}{n}}. \quad (2.10)$$

Ainsi σ est le paramètre qui sera utilisé pour caractériser l'isotropie de la simulation. En effet, la simulation sera d'autant moins influencée par l'orientation du plan contenant le joint de grains (et donc d'autant plus isotrope), que σ tendra vers 0. Nous comparons sur la Figure 2.11 les écarts entre vitesse théorique et vitesse simulée dans le cas du réseau HCP (réf. Figure 2.2).



(a) Algorithme synchrone



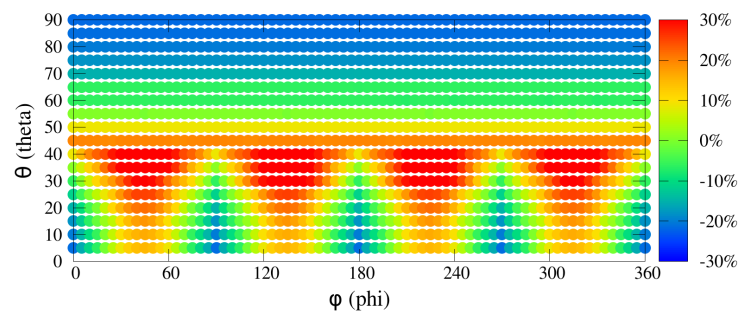
(b) Algorithme asynchrone

FIGURE 2.11 – Comparaison des écarts $\delta(\theta, \phi)$ dans le cas d'un algorithme synchrone [43] et asynchrone pour le réseau HCP [77].

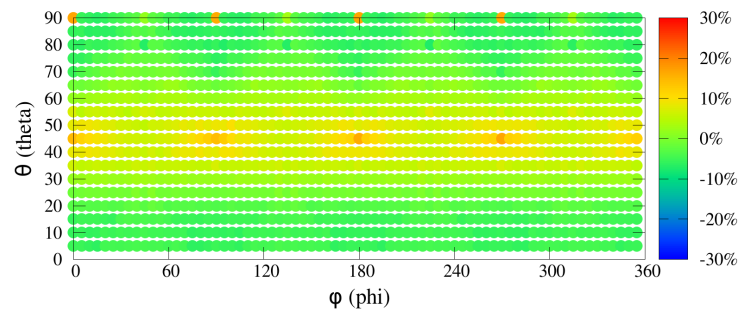
L'écart moyen $\bar{\epsilon}$ passe de 4.78% à -1.89% , ce qui indique que l'algorithme asynchrone est plus proche du cas théorique de référence (amélioration de la justesse). De plus, l'écart-type σ passe de 5% à 1.7%, ce qui signifie bien une diminution de l'amplitude des écarts (amélioration du caractère isotrope). Ce dernier point est clairement visible sur la Figure 2.11 qui compare les écarts entre les deux algorithmes. Les résultats de l'algorithme synchrone montrent des oscillations en fonction de ϕ , en accord avec la géométrie du maillage qui présente une symétrie 6 par rapport à une rotation par rapport

à l'axe vertical. L'effet est surtout visible pour de petites valeurs de θ . Ces oscillations sont moins présentes dans les résultats avec l'algorithme asynchrone.

En revanche, les résultats pour ce dernier présentent des valeurs particulières pour $\theta = 0$ modulo 90° , où la vitesse augmente beaucoup par rapport à la moyenne : il s'agit d'un effet lié à la construction du plan du joint de grains, qui a été examiné dans [77]. Pour ces valeurs de θ , l'épaisseur du joint de grains augmente ce qui conduit à une accélération de la vitesse.



(a) Algorithme synchrone

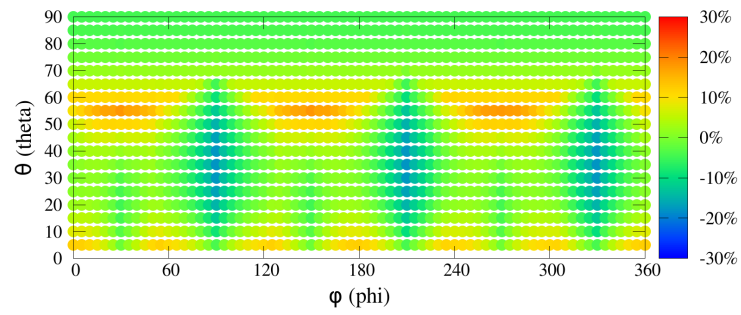


(b) Algorithme asynchrone

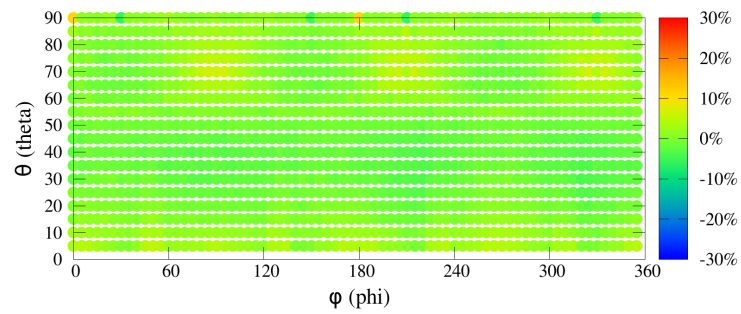
FIGURE 2.12 – Comparaison des écarts $\delta(\theta, \phi)$ dans le cas d'un algorithme synchrone [43] et asynchrone pour le réseau cubique.

Des considérations similaires peuvent être faites aussi pour le réseau cubique où la différence entre les résultats des deux algorithmes est plus importante, comme présenté dans la Figure 2.12. Les oscillations qui caractérisent les résultats à l'aide de l'algorithme synchrone ici sont liées aux propriétés de symétrie du maillage cubique : dans ce cas, une périodicité de 90° est présente. L'écart δ est compris ici entre $\pm 30\%$, qui montre la présence de grosses différences avec la vitesse théorique. Avec l'algorithme asynchrone, l'écart moyen passe de 22.0% à 3.68% (ce qui montre que globalement la vitesse simulée se rapproche de celle théorique, en restant légèrement supérieure) et l'écart-type passe de 16.7% à 5.19% , ce qui signifie, comme vu dans le cas du réseau HCP, une amélioration de l'isotropie.

Les résultats du réseau FCC (Figure 2.13) montrent la même tendance vue dans les deux cas précédents et présentent des similarités avec ceux du réseau HCP. L'écart moyen passe de 4.69% à -1.20% et l'écart-type passe de 6.42% à 2.02% , ce qui signifie une amélioration de la justesse et une diminution de l'amplitude des écarts. Comme dans le cas du réseau HCP, les résultats de l'algorithme synchrone montrent des oscillations en fonction de ϕ , en accord avec la géométrie du maillage (symétrie 3 par rapport à une rotation par rapport à l'axe vertical), et présentent des valeurs particulières pour $\theta = 0$ modulo 90° , où la vitesse augmente beaucoup par rapport à la moyenne (il s'agit du même effet vu précédemment pour le réseau HCP).



(a) Algorithme synchrone



(b) Algorithme asynchrone

FIGURE 2.13 – Comparaison des écarts $\delta(\theta, \phi)$ dans le cas d'un algorithme synchrone [43] et asynchrone pour le maillage FCC(111).

Deux tableaux récapitulatifs des valeurs d'écarts moyens et d'écarts-types pour les trois réseaux et les deux algorithmes sont présentés dans les tableaux 2.1 et 2.2.

TABLE 2.1 – Résumé des écarts moyens (caractérisant la justesse de la simulation) pour les réseaux cubique, HCP et FCC, chacun examiné avec les algorithmes synchrone et asynchrone

	Synchrone	Asynchrone
Cubique	22.0%	3.68%
HCP	4.78%	-1.89%
FCC	4.69%	-1.20%

TABLE 2.2 – Résumé des écarts-types (caractérisant le caractère isotrope de la simulation) pour les réseaux cubique, HCP et FCC, chacun examiné avec les algorithmes synchrone et asynchrone

	Synchrone	Asynchrone
Cubique	16.7%	5.19%
HCP	5.0%	1.70%
FCC	6.42%	2.02%

Notons enfin que, dans le cas de l’algorithme synchrone, lorsque on diminue la probabilité de corrosion P_{ign} , l’écart entre la vitesse simulée $v_{z,ign}$ et la vitesse théorique $v_{z,th}$ change. La Figure 2.14 représente la vitesse simulée $v_{z,ign}$ en fonction de l’inclinaison de θ (ici on considère $\phi = 0$) pour différentes probabilités de corrosion P_{ign} , dans le cas du réseau HCP. Afin de comparer les différentes probabilités, les vitesses simulées obtenues au cours des simulations ont été normalisées par rapport aux vitesses $v_{z,ref}(P_{ign})$, définie (pour chaque probabilité P_{ign}) comme la vitesse de dissolution intergranulaire dans le cas de $\theta = 90$.

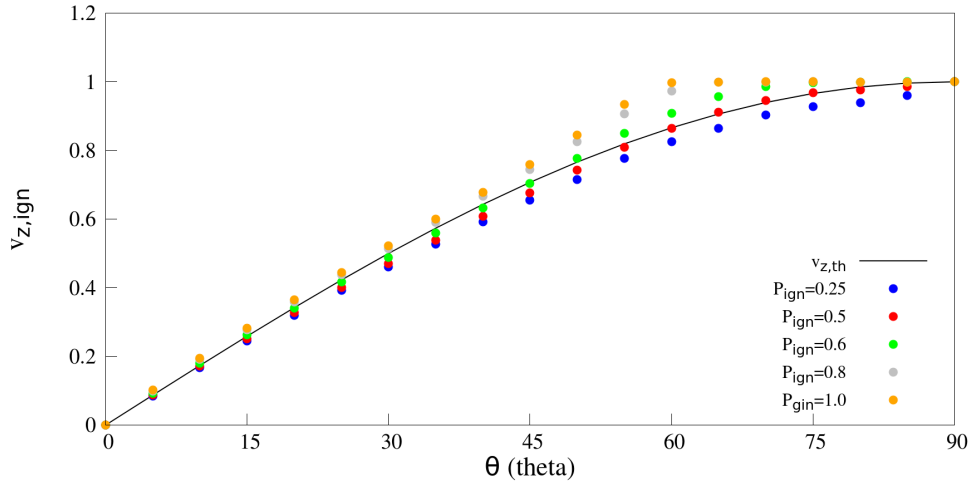


FIGURE 2.14 – Représentation de la vitesse $v_{z,ign}$ en fonction de l'inclinaison θ (avec $\phi = 0$) pour différentes probabilités P_{ign} .

On observe qu'en diminuant la probabilité P_{ign} , la vitesse simulée $v_{z,ign}$ diminue et tend à se rapprocher à la vitesse théorique $v_{z,th}$. Pour des probabilités $P_{ign} < 0.5$, la vitesse simulée $v_{z,ign}$ est inférieure à la vitesse théorique et présente une tendance à diminuer de plus en plus, en augmentant de nouveau l'écart avec $v_{z,th}$. Le choix de diminuer la probabilité P_{ign} aboutit aussi à une augmentation du temps de calcul par rapport au cas de $P_{ign} = 1$.

Toutes ces considérations nous amènent à conclure que, dans le cadre de cette étude, l'algorithme asynchrone est celui qui nous permet de simuler le plus justement la vitesse de pénétration intergranulaire et de mieux rendre compte du caractère isotrope de la vitesse de corrosion intergranulaire. En ce qui concerne le type de réseau, les maillages HCP et FCC montre des valeurs similaires en termes d'écart moyen et écart-type mais le réseau HCP présente un écart-type inférieur ce qui représente moins d'oscillations par rapport à l'écart moyen. Ce réseau se comporte donc mieux que les autres aussi en utilisant l'algorithme asynchrone.

2.4.2 Dissolution granulaire en géométrie planaire et surface réactive

Une représentation du système initial utilisé pour cette étude est donnée dans la Figure 2.15. Trois plans horizontaux, en bleu, représentent la solution oxydante (SOL). Les plans représentant le matériau granulaire (GRN) sont en orange. Nous avons fait

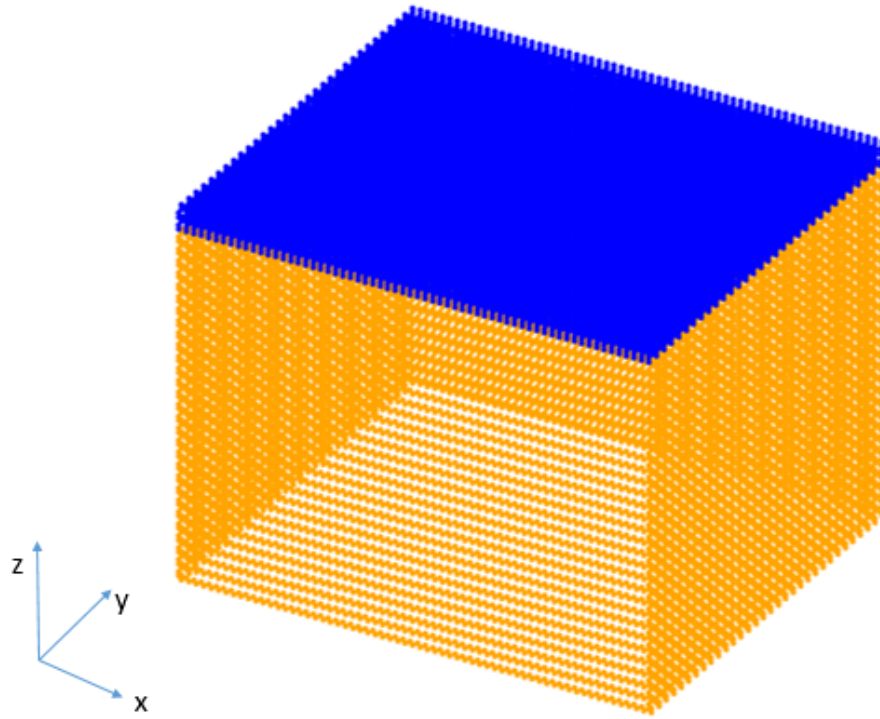


FIGURE 2.15 – Représentation de l'état initial du système pour l'étude de dissolution purement granulaire [77].

varier le paramètre P_{grn} entre 0.005 et 1. La vitesse de corrosion granulaire en condition stationnaire a été calculée avec l'équation suivante :

$$v_{z,grn}(P_{grn}) = \frac{N_{grn}(n) - N_{grn}(N)}{N - n} * \frac{1}{N_{xy}} \quad (2.11)$$

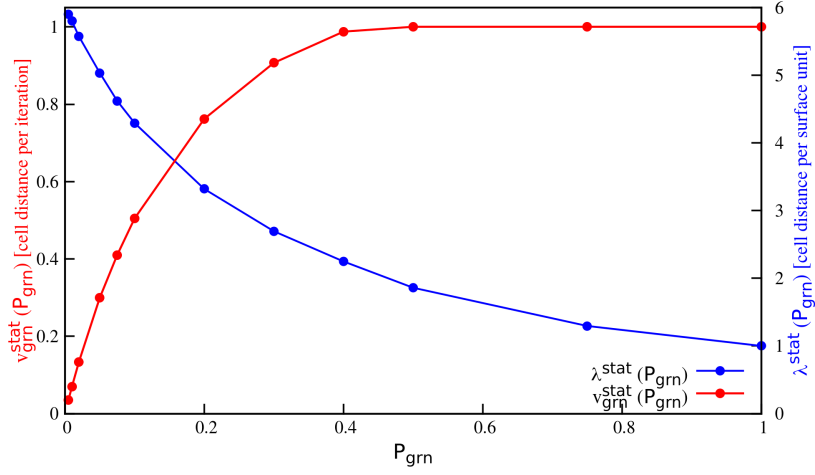
où $N_{grn}(i)$ est le nombre de cellules GRN présentes dans le système au pas de temps i , N_{xy} est le nombre de cellules dans un plan xy , n est le nombre de pas de temps nécessaires pour arriver au régime stationnaire et N est le nombre de pas de temps utilisé afin de calculer la vitesse.

Nous avons choisi de calculer cette vitesse de corrosion par rapport au pas de temps n et pas au pas de temps 0, car il est observé que les simulations présentent un transitoire de comportement (entre le pas de temps 0 et n). Ce transitoire est attribué à l'évolution du système, d'une surface initialement parfaitement plane et à une surface présentant une certaine rugosité. Pour la suite, nous nommerons celle-ci la rugosité chimique, qui représente une mesure de la surface active. Elle est définie, à chaque pas de temps, comme le rapport entre le nombre de cellules en contact avec la solution normalisée par des facteurs géométriques. Ce paramètre a été calculé, en régime stationnaire, selon l'équation :

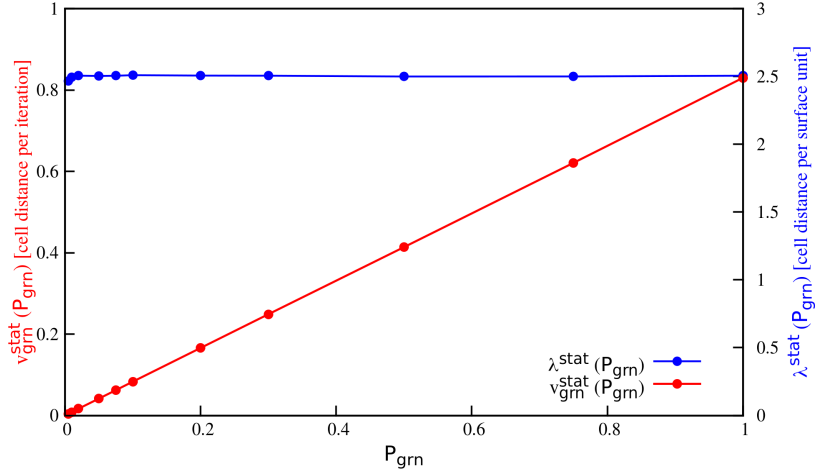
$$\lambda(P_{grn}) = \frac{1}{N - n} * \sum_{i=n}^N \frac{N_{grn-sol}(i)}{N_{xy}} \quad (2.12)$$

où $N_{grn-sol}(i)$ est le nombre de cellules GRN en contact avec au moins une cellule SOL au pas de temps i (qui représente la surface totale exposée), N_{xy} est le nombre de cellules dans un plan xy (qui représente donc la surface initiale) et $N - n$ est défini comme dans l'équation 2.11.

Les résultats de l'étude pour les deux algorithmes synchrone et asynchrone sont présentés dans la Figure 2.16 en fonction de la probabilité P_{grn} .



(a) Algorithme synchrone



(b) Algorithme asynchrone

FIGURE 2.16 – Comparaison des résultats en termes de vitesse de corrosion v et rugosité chimique λ en régime stationnaire pour les algorithmes synchrone (a) et asynchrone (b)

On observe que pour les deux algorithmes, en régime stationnaire, la vitesse de corrosion est proportionnelle à la probabilité de corrosion ; la constante de proportionnalité est la rugosité chimique, dont on constate qu'elle ne change pas lorsque P_{grn} varie.

$$v_{z,grn}(P_{grn}) \cong \lambda(P_{grn}) * P_{grn} \quad (2.13)$$

La Figure 2.16a, relative aux résultats avec l'algorithme synchrone, montre une vitesse de dissolution granulaire (définie par l'équation 2.11) qui a un comportement d'une fonction du type $y = 1 - e^{-x}$ en fonction la probabilité de corrosion (P_{grn}); le même comportement se reflète sur la rugosité chimique, laquelle diminue avec un comportement de type exponentiel décroissant, avec P_{grn} . Dans le cas de l'algorithme asynchrone, en revanche, la vitesse est directement proportionnelle à P_{grn} et la rugosité chimique reste constante (environ égale à 2.5). Cette proportionnalité de la vitesse de corrosion avec la probabilité de corrosion est une propriété souhaitée, dans la mesure où elle facilite in fine la détermination des valeurs des probabilités à partir des vitesses mesurées expérimentalement.

Ces différences témoignent, encore une fois, que le choix de l'algorithme est crucial dans le cadre d'un modèle par automates cellulaires. Dans le cas de la corrosion/dissolution, ces résultats montrent que l'algorithme asynchrone permet de mieux modéliser le comportement d'un matériau.

2.4.3 Étude de CIG

Comme nous allons le voir, les différences vues dans les deux paragraphes précédents apparaissent également lorsque l'on effectue une simulation d'un cas « complet » de CIG, qui intègre l'ensemble des éléments discutés précédemment. Nous effectuons ici une comparaison des résultats obtenus à l'aide des deux algorithmes avec des résultats expérimentaux. Il s'agit de la même étude de gravimétrie qui sera présentée dans la section 3.2, où un acier inoxydable est sujet à corrosion granulaire et intergranulaire, mais pour laquelle nous nous focalisons ici sur la comparaison entre les algorithmes synchrone et asynchrone.

Dans le cadre de cette étude de CIG, nous devons introduire deux probabilités respectivement pour la dissolution des grains et du matériau intergranulaire qui respectent le critère suivant : le rapport des vitesses de corrosion simulées (qui est une fonction des

probabilités de corrosion) est noté $\left(\frac{v_{grn}}{v_{ign}}\right)_{sim} = f\left(\frac{P_{grn}}{P_{ign}}\right)$ et doit correspondre au rapport des vitesses de corrosion granulaire et intergranulaire mesurées expérimentalement $\left(\frac{v_{grn}}{v_{ign}}\right)_{exp}$. En d'autres termes :

$$\left(\frac{v_{grn}}{v_{ign}}\right)_{sim} = \left(\frac{v_{grn}}{v_{ign}}\right)_{exp} \quad (2.14)$$

Dans le cadre de l'algorithme asynchrone, le fait que la relation entre cinétique de dissolution et probabilité soit linéaire permet de choisir pour la dissolution la plus rapide une probabilité égale à 1 et paramétrer la seconde probabilité avec le rapport des vitesses expérimentales. On choisit donc les expressions suivantes pour les paramètres :

$$P_{ign} = 1 \quad (2.15)$$

$$P_{grn} = \frac{v_{grn}}{v_{ign}} \quad (2.16)$$

où le rapport v_{grn}/v_{ign} est obtenu à partir des résultats expérimentaux. Le choix de $P_{ign} = 1$ définit alors l'échelle de temps d'une itération de la simulation par rapport à la valeur de la vitesse de corrosion v_{ign} .

Dans le cadre de l'algorithme synchrone en revanche, les résultats de l'étude de dissolution granulaire en géométrie planaire (réf. Figure 2.16a) nous montrent que le rapport de probabilités $\frac{P_{grn}}{P_{ign}}$ ne coïncide pas forcément avec le rapport de vitesses $\left(\frac{v_{grn}}{v_{ign}}\right)_{exp}$ comme dans le cas de l'algorithme asynchrone. En particulier, on a observé que les vitesses de corrosion stationnaires pour des probabilités de corrosion supérieures à $P_{grn} = 0.4$ engendrent la même valeur de vitesse de corrosion. Ceci ne correspond pas au comportement attendu basé sur le fait qu'en augmentant la probabilité de corrosion, la vitesse devrait augmenter (linéairement ou pas). Afin de retrouver une "bonne" relation entre probabilité et vitesse (un comportement d'une fonction monotone où la vitesse augmente lorsque la probabilité de corrosion croît), les probabilités de corrosion doivent être inférieures à 0.4.

Les résultats sont exprimés en termes d'épaisseur perdue et de vitesse de corrosion. La Figure 2.17 montre la comparaison entre les deux approches et les résultats expérimentaux. Un résumé des divers paramètres initiaux est donné dans le tableau 2.3. Dans

TABLE 2.3 – Résumé des vitesses de référence et des probabilités utilisées dans le cadre de la comparaison entre résultats expérimentaux et simulations avec deux algorithmes différents.

	Vitesses	Probabilités
Expériences	$v_{grn} = 92 \mu\text{m}/\text{an}$ $v_{ign} = 1582.3 \mu\text{m}/\text{an}$	
Asynchrone		$P_{grn} = 92/1582.3$ $P_{ign} = 1$
Synchrone		$P_{grn} = 0.01$ $P_{ign} = 0.2$

le cas de l’algorithme synchrone, la probabilité de CIG (P_{ign}) a été choisi égale à 0.2 afin de s’éloigner le plus possible de la région où la vitesse de corrosion stationnaire est constante lorsque la probabilité de corrosion augmente (réf. Figure 2.16a), sans impacter trop le temps de calcul (plus la probabilité est basse, plus le temps de calcul est long); la probabilité P_{grn} a été choisie en conséquence, afin d’avoir le bon rapport de vitesses de corrosion granulaire et intergranulaire. On notera que, dans le cas de l’algorithme synchrone, le rapport des probabilités n’est pas équivalent à celui des vitesses expérimentales, il a du être ajusté empiriquement. Ceci complique sa détermination car elle doit être faite au cas par cas, contrairement à l’algorithme asynchrone où l’on a la même proportionnalité. Sur la Figure 2.17, les deux courbes des résultats de simulations sont calibrées en temps et en espace à partir des valeurs d’épaisseur perdue (qui est le paramètre mesuré au cours des expériences) et du rapport entre la dimension moyenne des grains réels et la taille caractéristique d’un grain dans le diagramme de Voronoï (ces aspects seront détaillés dans le chapitre suivant). Pour les deux algorithmes, les résultats nous montrent que les courbes des simulations par automates cellulaires permettent bien de reproduire celles des expériences. On notera que les courbes noires, relatives à l’algorithme synchrone, s’arrêtent après la fin du régime de progression des sillons uniquement

car les diagrammes de Voronoï utilisés dans ce cas ont des dimensions inférieures.

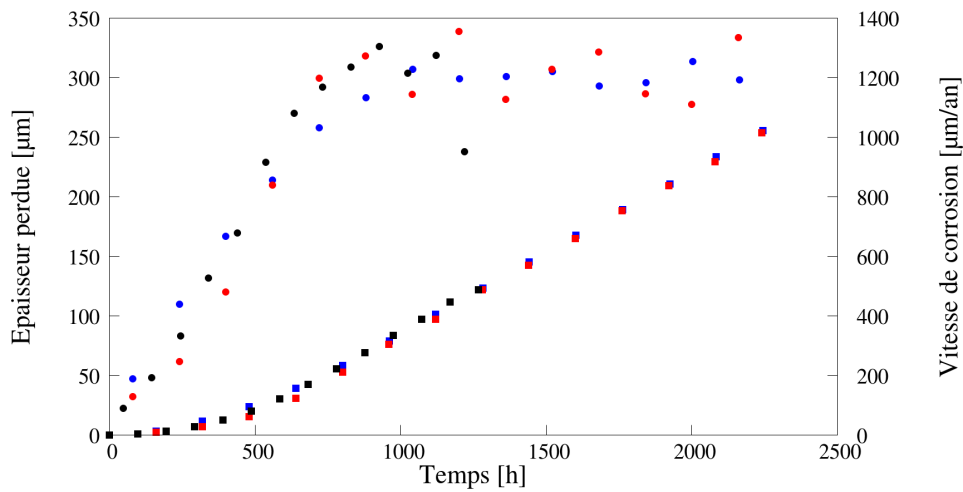


FIGURE 2.17 – Comparaison entre les résultats expérimentaux [13] en bleu et les résultats en utilisant les algorithmes synchrone (en noir) et asynchrone (en rouge). Les carrés représentent l'épaisseur perdue et les points représentent la vitesse de corrosion.

2.4.4 Conclusions sur la comparaison entre les deux algorithmes

Bien que les deux algorithmes synchrone et asynchrone soient susceptibles de fournir des résultats assez similaires dans le cas d'une étude complète de CIG, les études précédentes montrent que l'algorithme asynchrone d'une part présente un comportement plus juste par rapport à la dissolution purement intergranulaire et d'autre part permet d'obtenir une proportionnalité entre probabilité et vitesse dans le cas de la dissolution granulaire. Cette proportionnalité est essentielle en vue d'utiliser ce modèle comme un outil pour se comparer à tous types d'expériences. Cette relation de proportionnalité linéaire entre probabilité et vitesse est valable quelle que soit la probabilité dans l'intervalle $[0,1]$. Elle permet en particulier de ne pas avoir à utiliser de probabilités inférieures à 0.3 (contrairement au cas de l'algorithme synchrone) et par conséquent d'optimiser les temps de calcul. L'algorithme asynchrone apparaît donc comme le plus efficace si l'on veut mettre en œuvre des comparaisons quantitatives simulations/expériences. Il a été choisi pour les études suivantes, présentées au chapitre 3.

Chapitre 3

Comparaison entre simulations par AC et résultats expérimentaux

Ce chapitre est consacré à la comparaison des résultats de simulations issues du modèle asynchrone avec des résultats acquis lors de deux campagnes d'expériences de CIG réalisées au laboratoire SCCME/LECNA du CEA sur des aciers inoxydables. Au premier paragraphe nous introduisons les facteurs de temps et d'espace, c'est-à-dire les quantités qui permettent d'une part de faire correspondre à une itération du modèle AC un « pas de temps réel » et d'autre part d'associer la taille des cellules du réseau à une vraie dimension d'espace (en explicitant par exemple la taille des grains en « nombre de cellules »). Nous faisons également quelques remarques concernant notamment la manière dont les probabilités utilisées influent sur les courbes d'évolution temporelle de perte de masse et de vitesse de corrosion que l'on obtient par simulation.

Le deuxième paragraphe est consacré à la comparaison des résultats de simulations avec les résultats expérimentaux acquis lors de la première campagne, dans lesquels les aciers inoxydables sont exposés à un environnement oxydant agressif dont les caractéristiques sont constantes au cours du temps. Cette étude complète a fait l'objet d'une publication publiée dans le journal *Corrosion Science*, qui est ici retranscrite dans son intégralité. La méthode utilisée pour le calage des paramètres du modèle à l'aide des résultats ex-

périmentaux « aux temps courts » y est décrite en détail. Les résultats concernant les évolutions temporelles de la perte de masse, de la vitesse de corrosion ainsi que de la surface exposée sont discutés. La question de l'influence du « nombre de cellules du réseau utilisé pour représenter l'épaisseur d'un joint de grain » sur les résultats des simulations est également abordée sous la forme d'une étude de sensibilité. Enfin l'évolution temporelle de la « carte des profondeurs maximales affectées » (lieu des points de contact les plus profonds entre la solution oxydante et les joints de grains du matériau à un instant t), quantité difficilement accessible expérimentalement mais qui fait partie des « sorties » numériques du code par AC, est discutée.

L'étude présentée au troisième paragraphe concerne la deuxième campagne d'expériences, dans laquelle les caractéristiques du milieu oxydant sont variables dans le temps.

3.1 Probabilités, facteurs de temps et d'espace

Dans les calculs effectués dans ce chapitre nous avons posé $P_{ign} = 1$, afin d'optimiser les temps de calcul. En effet, plus la probabilité est grande, plus le calcul sera rapide. Le rapport (P_{grn}/P_{ign}) étant égal au rapport des vitesses de corrosion granulaire et intergranulaire simulées (v_{grn}/v_{ign}) dans le cas de l'algorithme asynchrone (voir paragraphe 2.4.2), la probabilité P_{grn} doit être égale au rapport (v_{grn}/v_{ign}) mesuré expérimentalement. Ce rapport est obtenu par analyse d'images sur des coupes d'échantillons. Ces coupes sont réalisées "aux temps courts", c'est-à-dire lors de la première phase de la CIG, caractérisée par la progression des sillons intergranulaires. De l'ouverture angulaire moyenne de ces sillons on déduit la valeur expérimentale de (v_{grn}/v_{ign}), selon une procédure qui est détaillée dans la publication [77] qui fait l'objet du paragraphe 3.2.

Une étude paramétrique de corrosion granulaire et intergranulaire nous a par ailleurs montré qu'avec $P_{ign} = 1$ la vitesse de corrosion tend en régime stationnaire vers la même valeur quelle que soit la valeur de $P_{grn} < 1$. Les résultats de cette étude sont représentés sur la Figure 3.1 en fonction des différentes probabilités.

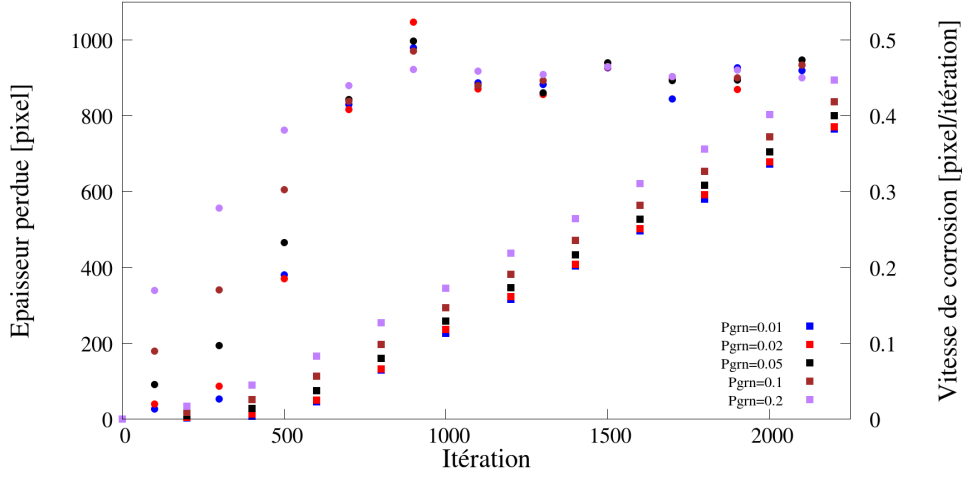


FIGURE 3.1 – Résultats en termes d’épaisseur perdue (carrés) et vitesse de corrosion (points) en fonction des itérations, pour différentes valeurs de P_{grn} . Les résultats sont moyennés sur 10 diagrammes de Voronoï différents, construits sur des réseaux de dimensions $N_x = N_y = N_z = 1280$, avec $N_{seeds} = 104$.

En régime stationnaire (après l’itération $i=700$), la vitesse de corrosion moyenne est constante et sa valeur est indépendante de P_{grn} . Au cours du régime transitoire qui précède (caractérisé par la progression des sillons) nous voyons que l’épaisseur perdue et la vitesse de corrosion croissent avec P_{grn} .

Il apparaît donc finalement que la vitesse de corrosion en régime stationnaire issue des simulations ne dépend que de la probabilité de corrosion intergranulaire P_{ign} . Cette dernière étant ici fixée égale à 1, deux facteurs d’échelle nous permettent finalement de faire le lien entre les paramètres utilisés dans les simulations et les dimensions réelles (expérimentales) de temps et d’espace : un facteur A dédié à l’équivalence entre la taille caractéristique réelle des grains et la taille (en nombre de cellules) des grains générés dans le diagramme de Voronoï, et un facteur B qui fait l’équivalence entre les temps réels et une itération dans la simulation.

Le facteur A est déterminé par le rapport entre le diamètre moyen des grains réels, D_{exp} ,

et celui des grains modélisés, D_{AC} :

$$A = \frac{D_{exp}}{D_{AC}} \quad (3.1)$$

où D_{AC} est défini à partir du nombre de points initiaux (germes) dans le diagramme de Voronoï, qui correspond au nombre de grains, et du nombre de cellules présentes dans le système selon l'équation :

$$D_{AC} = \sqrt[3]{\frac{N_{xyz}}{N_{seeds}}} \quad (3.2)$$

Toutes les simulations par AC qui sont présentées dans la suite de ce chapitre ont été réalisées à l'aide de 20 diagrammes de Voronoï différents générés sur des réseaux de dimensions $N_x = N_y = N_z = 1280$, avec $N_{seeds} = 104$.

Le facteur A ayant été déterminé, le facteur B , en revanche, s'obtient à partir de A et des vitesses de corrosion expérimentales et simulées. Prenons l'exemple d'un acier inoxydable 310L, qui sera utilisé pour les études suivantes, avec une dimension caractéristique des grains égale à $84 \mu\text{m}$. Considérons ensuite un diagramme de Voronoï ayant les dimensions précédentes $N_x = N_y = N_z = 1280$ et $N_{seeds} = 104$. La valeur de la vitesse de corrosion simulée, en régime stationnaire, est alors de l'ordre de $0.14 \mu\text{m}/\text{itération}$. Cette vitesse de corrosion correspond à une épaisseur équivalente de matériau perdue par itération.

Afin de se comparer aux résultats expérimentaux, le facteur B doit être choisi pour que la vitesse de corrosion simulée correspond à la vitesse de CIG expérimentale : ce facteur est défini par l'équation suivante :

$$B = \frac{v_{ign,AC}}{v_{ign}^*} * A \quad (3.3)$$

où $v_{ign,AC}$ est la vitesse simulée de CIG moyenne, en conditions stationnaires, exprimée en nombre de cellules par itération, et v_{ign}^* est la projection dans la direction verticale de la vitesse v_{ign} expérimentale, obtenue par la méthode SCIANS [13].

En exprimant par exemple le facteur A en $\mu\text{m}/\text{cellule}$ et la vitesse de CIG v_{ign}^* en $\mu\text{m}/\text{an}$, on obtiendra finalement le facteur B en $\text{ans}/\text{itération}$. Dans les études présentées dans ce chapitre, on verra que B sera parfois exprimé en heures/itération et un coefficient supplémentaire pour le changement d'unité entre heure et années sera introduit. Nous

verrons dans les études suivantes que ces données présentent des barres d'erreur non-négligeables. Afin d'en tenir compte au mieux, nous introduisons les incertitudes Δv_{ign}^* et $\Delta v_{ign,AC}$ respectivement sur les vitesses v_{ign}^* et $v_{ign,AC}$. Cela nous amène à définir un facteur B avec des incertitudes, par l'équation

$$B = \frac{v_{ign,AC}}{v_{ign}^*} * \left(1 \pm \left(\frac{\Delta v_{ign,AC}}{v_{ign,AC}} + \frac{\Delta v_{ign}^*}{v_{ign}^*} \right) \right) * A \quad (3.4)$$

Ceci nous permet finalement d'affiner la détermination de la valeur de B de manière graphique, en minimisant l'écart entre la courbe expérimentale d'évolution de l'épaisseur perdue et la courbe simulée correspondante.

3.2 CIG dans le cas d'un milieu oxydant indépendant du temps

Les résultats expérimentaux utilisés pour les comparaisons simulations/expériences qui font l'objet de l'article ci-dessous, publié dans *Corrosion Science*, ont été acquis dans le contexte suivant : des échantillons d'un acier inoxydable AISI 310L ont été exposés à une solution 8M d'acide nitrique (HNO_3), contenant 200 mg/L d'ions oxydants de Vanadium (VO_2^+) pendant une période totale d'environ 2500 heures [13]. Afin de déterminer l'avancement du front de corrosion, les échantillons ont été périodiquement extraits et leur masse déterminée. À chaque extraction, la solution a été renouvelée afin d'exposer toujours le matériau à la même solution et de simuler ainsi le comportement d'un milieu circulant (pas d'accumulation des produits de corrosion).

Simulations par AC et expériences ont été comparées d'un point de vue qualitatif (morphologie des sillons et amplitude des angles d'attaque de la corrosion) et quantitatif (masse perdue, vitesse de corrosion et profondeur affectée). Le bon accord quantitatif entre modèle AC et expérience valide l'approche proposée et permet d'être en confiance sur les simulations réalisées. De plus, par son côté virtuel, le modèle permet une description et une exploitation fines des conséquences de la CIG sur le matériau. En particulier, il donne des indications utiles sur la distribution spatiale des points de corrosion les plus

profonds, grandeur difficilement et partiellement accessible du point de vue expérimental. En effet, cette grandeur peut uniquement être mesurée en 2D sur une coupe d'échantillon corrodé.

La connaissance statistique précise de ces points les plus profonds sera très utile sur le plan industriel. En effet, elle permet de caractériser précisément l'épaisseur résiduelle restante du point de vue mécanique. L'utilisation du modèle CA permettra donc de gérer plus efficacement la durée de vie des équipements industriels (meilleure estimation de la date de remplacement de l'équipement, ce qui permet d'anticiper au mieux la fabrication du nouveau, par exemple) qui peuvent être soumis à ce type de corrosion.

Intergranular corrosion: comparison between experiments and cellular automata

Simone Guiso^{a,b}, Dung di Caprio^a, Jacques de Lamare^{b,*}, Benoît Gwinner^b

^a*Chimie ParisTech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), F-75005 Paris, France*

^b*Des-Service de la Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement (SCCME), CEA, Université Paris-Saclay, F-91191, Gif-sur-Yvette, France*

Abstract

In this paper, a 3D cellular automata approach of intergranular corrosion is presented. A model is proposed, along with experimental results both qualitatively (groove morphology, groove angle distribution) and quantitatively (mass loss, corrosion rate, corrosion front evolution). Simulations have been performed using a new asynchronous algorithm: the choice of the most adequate grid is also discussed. The model investigates the statistical variation of the corrosion front and provides useful information to make predictions on material ageing.

Keywords: intergranular corrosion, cellular automata, modelling, material ageing, stainless steel

1. Introduction

In France, the PUREX (Plutonium and Uranium Refining by EXtraction) process is used to reprocess spent fuel in a nuclear fuel cycle [1]. The process involves the treatment of the spent fuel in hot and concentrated nitric acid for liquid-liquid extraction of the recoverable material (uranium and plutonium). In some particular conditions, the interaction between the nitric media and the structural stainless steel (SS) may lead to intergranular corrosion (IGC) phenomena [1, 2, 3].

*Corresponding author

Email address: jacques.de-lamare@cea.fr (Jacques de Lamare)

Understanding IGC is therefore crucial. This particular type of corrosion promotes grain detachment and leads to corrosion kinetics larger than expected. IGC study is a challenge that involves both experimental campaigns and simulation modelling.

Experimentally, IGC corrosion kinetics is mainly studied using weight-loss (WL) techniques and electrochemical measurements. However, experiments are intrinsically limited in duration and cannot always provide sufficient information to predict material behaviour over long time periods. Modelling can then provide an important support.

The way IGC finds its path along grain boundaries is essential to understand IGC corrosion kinetics and may lead to different characteristic morphologies in relation to grain detachment. Thus, on the modelling side, different paths have been recently investigated, where focus is on the evolution of the corrosion morphology. In brick-wall models [4], the IGC penetration is described as a function of the probability of choosing a defined path in a "wall structure". Monte-Carlo simulations were performed by Lim et al. [5] to estimate the average IGC penetration depth at precise time steps in comparison with experimental tests. A stochastic reduced order model (SROM) was instead proposed by Sarkar et al. [6] to quantify the uncertainty on IGC rates. Results demonstrate that this approach is more suitable than MC method for this purpose.

Despite all these achievements, the IGC kinetics is yet to be fully understood. In particular, more investigations should be addressed to the morphology characterization of the IGC grooves and to their progression inside the material, which is difficult to access experimentally. A complete description of the phenomenon would be an important tool for the industry in strong need of predictive models for material ageing. The objective of this study is to start filling this gap by presenting a predictive tool for material ageing that includes a fine description of the material morphology evolution. In this paper, the study is focused on "non-sensitized" SS. A 3D stochastic CA model is presented and compared with some experimental tests already published [7, 8].

The paper is organized as follows: a brief background to the IGC study

is presented in Section 2, followed by a description of the experimental tests in Section 3, and of the CA model in Section 4, while results are discussed in Section 5. The conclusive remarks are then presented in Section 6. Tables of symbols, abbreviations and references are provided at the end.

2. Background

From the experimental point of view, IGC has been studied in terms of WL measures. Specimens are usually exposed to a corrosive solution and extracted at precise time steps [7, 9]. The goal is to obtain information on mass loss and corrosion rate as a function of time.

In parallel, electrochemical tests are also performed to evaluate the risk of IGC. More generally, electrochemical measurements are classically used to characterize different aspects of the SS corrosion. For example, the determination of the pitting potential defines the sensitivity to this type of corrosion [10], double loop electrochemical potentiokinetic reaction tests inquire about the degree of sensitization of the SS [11], electrochemical impedance spectroscopy experiments give information on the limiting corrosion processes [12]. Among those, linear voltammetry is often performed in the case of IGC to investigate whether the SS remains passive (where the SS dissolves slowly and uniformly) or it is polarized in its transpassive state (where IGC occurs) in its chemical environment (see Figure 1) [13, 14].

In order to resist corrosion, the SSs used for structural material are screened in view of their corrosion resistance, optimized and qualified before their use. In particular, austenitic SSs with low carbon, high chromium and controlled silicon and phosphorus contents are preferred [15]. A stable passive layer protects all these materials so that corrosion, in normal conditions, is slow and uniform. However, too oxidizing conditions (e.g. nitric media containing oxidizing ions at high temperature like Vanadium (V)) may promote the deterioration of this passive layer and generate IGC phenomena. In this case, the cathodic reaction (reduction reaction) is fast and can lead to a shift of the corrosion potential to

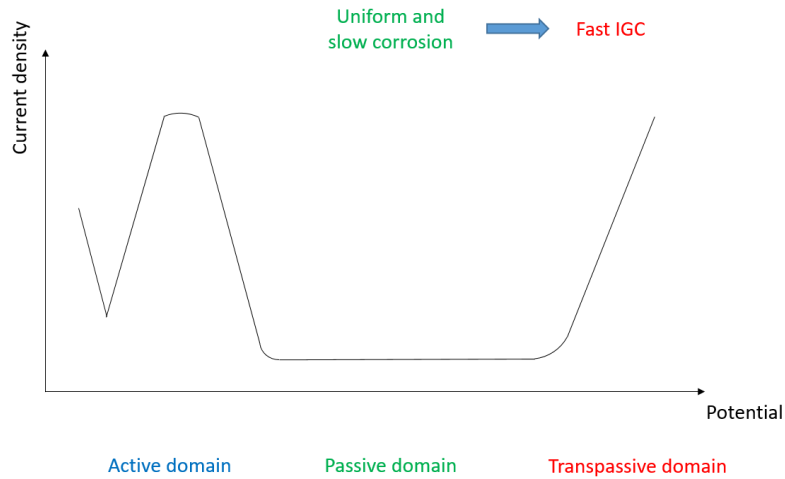


Figure 1: Simplified scheme of the different electrochemical domains.

the transpassive domain, thus exposing materials to IGC attack, as presented in Figure 1.

Normally, grain boundaries (GB) represent barriers that confer strength to metallic materials. However, in some environmental conditions, they are the main source of weakness and failures. Grain boundary degradation includes corrosion, cracking, embrittlement and fractures. According to literature [7, 16] two cases of IGC can be distinguished.

The first one includes the "sensitized" SSs, which present a relatively high carbon content. When SSs are subjected to long heat treatments at high temperatures (for instance, between 500 and 800°C), Cr and C species may diffuse through the material and precipitate as chromium carbides (Cr_{23}C_6) at grain boundaries. As chromium slowly diffuses from the grain matrix, a poor-in-chromium-content region is generated adjacent to Cr_{23}C_6 precipitates. In this region, the chromium content is not sufficient to provide a stable passive film to protect the SS. As a consequence, the SS is exposed to IGC attack [16]. To prevent these phenomena, different countermeasures have been considered. In the industrial field, for example, titanium (Ti) or niobium (Nb) are added to

the material. Their presence in the matrix promotes the formation of Ti_xC or Nb_xC precipitates and prevents the formation of chromium carbides. Thus, the material maintains its passive layer - rich in chromium - and IGC attacks are avoided [17, 18].

As an alternative, the carbon content in SS may be reduced in order for it to be lower than 0.03 wt.% [16]. In this case, the carbon is soluble in the austenitic structure and it remains uniformly distributed in the crystal structure. The SS is then called "non-sensitized" and chromium carbides formation is avoided during high temperature treatments. However, IGC can still occur in some specific conditions. In the context of investigations on the corrosion behavior of a SS in a spent fuel reprocessing plant [1], experimental tests showed that the material can still be affected by IGC in presence of highly oxidizing media. The degradation of a non-sensitized SS is characterized by the formation of triangular grooves at grain boundaries (as represented in Figure 2). The progression

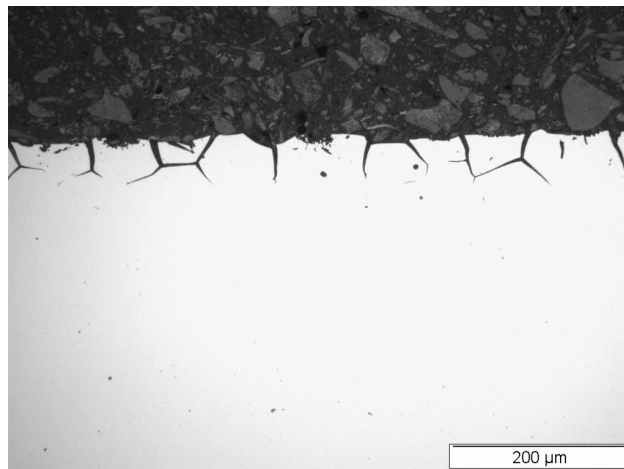


Figure 2: Cross section of a "non-sensitized" 310L SS suffering IGC [7].

of the grooves in the material bulk may cause grain detachment with a certain periodicity, as shown in Figure 3.

On the modelling side, as already stated in the introduction, different paths

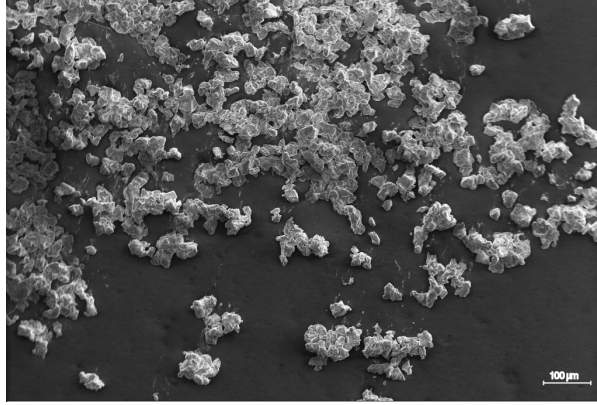


Figure 3: Scanning Electron Microscope observation of detached grains of a "non-sensitized" 304L SS [8].

have been recently investigated, among those a promising method is to model IGC phenomena through the cellular automata (CA) approach [19]. It consists of a dynamical system where both space and time are discretized [20, 21]. Each site (named cell) is identified by a state (defined from a finite list of possible states) and its spatial coordinates. The dynamics of the system is then regulated by a list of transition rules, which take into account the interaction between neighbouring cells (generally first-neighbour cells) [22].

Recently, different studies have been performed within this approach. Lishchuk et al. [23] improved their previous model [24] by developing a 3D stochastic CA model. A similar result was obtained by Jahns et al. [25] who, on the other hand, developed a 2D CA model to study the intergranular oxidation phenomenon. Igarashi et al. [26, 27] also focused their studies on the development of a 2D CA model to study IGC in stainless steels, while Di Caprio et al. [19] developed a 3D stochastic CA model to study IGC, by improving the previous 2D model [28].

Gwinner et al. [7, 29] proposed a phenomenological geometrical model to estimate the long-term corrosion rate of "non-sensitized" SS suffering IGC. The model assumptions are based on experimental observations: grooves grow symmetrically along the grain boundaries, groove angles are constant with time

during IGC evolution and the groove depth is nearly homogeneous along the surface. Similar observations were obtained by Beaunier et al. [30], which proposed to describe IGC with two principal parameters:

- V_{gb} which represents the grain boundary dissolution rate
- V_s which represents the grain dissolution rate

The different approaches are summarized in the following Table 1 and 2, along with their main characteristics.

Table 1: Summary of the different IGC models with their main features

Model	Approach	Results
Brick-wall [4]	2D, probabilistic	<ul style="list-style-type: none"> • Minimum IGC path length as a function of time • Comparison with experimental results
Monte-Carlo [5]	3D, probabilistic	<ul style="list-style-type: none"> • Comparison with experimental results • IGC damage depth as a function of the degree of sensitiveness and of time
SROM [6]	1D, mathematical and probabilistic model	<ul style="list-style-type: none"> • Comparison SROM/Monte-Carlo simulations • Effect of the uncertainty in anodic/cathodic sites on the current density • Effect of the domain length on the current
Geometrical model [7, 29]	2D/3D, deterministic	<ul style="list-style-type: none"> • Groove angular description • Comparison with experimental results • Corrosion depth and corrosion rate

Table 2: Summary of the different CA IGC models with their main features

Reference	Approach	CA grid / cell geometry	Results
[23]	2D, probabilistic	Cubic / cubic 2D: 1216 cells/grain 3D: 448000 cells/grain	<ul style="list-style-type: none"> • Comparison with experimental results • Corrosion depth, path length
[24]	3D, probabilistic	Cubic / cubic 3D: 448000 cells/grain	<ul style="list-style-type: none"> • Comparison with experimental results • Corrosion depth, path length
[25]	2D, probabilistic	Square / Square Hexagonal grains	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion path • Comparison with experimental results (only microstructure)
[26, 27]	2D, probabilistic	Square / square Grain size randomly distributed	<ul style="list-style-type: none"> • Comparison with experimental results • Corrosion width and depth, corrosion rate
[19]	3D, probabilistic	Cubic / cubic Grain size randomly distributed	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion depth and corrosion rate • Roughness study
[28]	2D, probabilistic	Square / square Various types of grains and spatial distributions	<ul style="list-style-type: none"> • Evolution of the corrosion front as a function of different spatial arrangements (square, brick-wall, polygonal) • Surface roughness profile • Corrosion rate

3. Determination of the experimental corrosion velocities

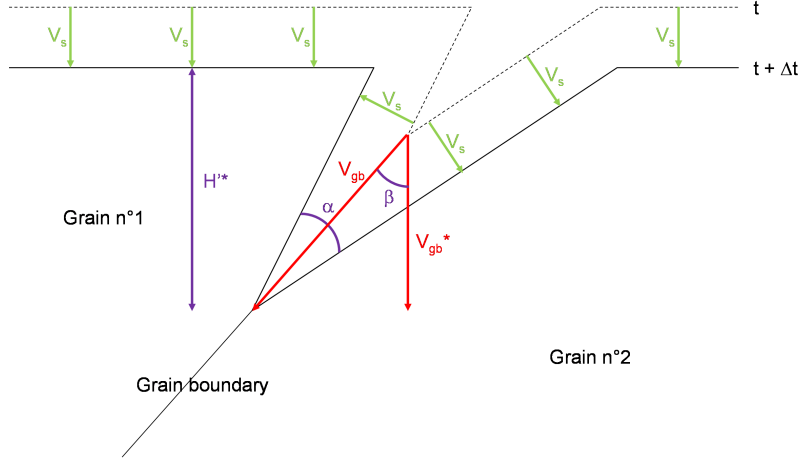


Figure 4: Schematic representation of the corrosion rates (V_{gb} and V_s , where $V_{gb} > V_s$), the groove depth (H'^*), the groove angle (α) and the groove inclination (β) [7].

Experimental tests were performed by Gwinner et al. [7] on an AISI 310L stainless steel. It presents a low carbon content and was firstly thermally treated (homogenization treatment and quenching) to avoid precipitate formation that would have brought a type of IGC proper to sensitized SS (see Section 2). The SS was exposed to a solution of nitric acid (HNO_3), containing an oxidizing ion (VO_2^+) at boiling temperature, that was renewed after each corrosion period of 160 h. SS specimens were periodically removed and examined. The experimental equivalent thickness loss (ETL_{exp} , in μm) was evaluated with the following relation

$$ETL_{exp}(t) = \frac{m(t)}{\rho S} 10^4 \quad (1)$$

where $m(t)$ is the cumulated mass loss (in g) at time t , ρ is the SS density (8 g.cm^{-3}) and S is the initial surface of the polished sample (in cm^2) that is in contact with the corrosive agent. The instantaneous experimental corrosion

rate CR_{exp} is then defined as

$$CR_{\text{exp}} \left(t + \frac{\Delta t}{2} \right) = \frac{ETL_{\text{exp}}(t + \Delta t) - ETL_{\text{exp}}(t)}{\Delta t} \quad (2)$$

where Δt is the duration of a corrosion period between two mass loss measurements.

Besides the experimental tests, a semi-empirical model was also developed to estimate the long term IGC evolution for the SS [7]. According to this model, a triangular groove is represented as in Figure 4.

The model is based on experimental observations of the mass loss kinetics. According to experimental data, the corrosion rate (V_{corr}) linearly evolves from an initial value to a steady-state condition. The initial value corresponds to the metal dissolution at the initial state ($t=0$), whose value is V_s . The steady-state value corresponds to the corrosion rate at which the IGC kinetics is fully controlled by grain dropping: in this case, the corrosion rate is equal to V_{gb}^* . As discussed in [7], the transition time from the linear trend to the steady-state condition is estimated (in good agreement with the experimental observations) to be at $t = 1.5 \frac{D}{V_{gb}^*}$, where D is the average grain dimension.

Following these assumptions, the corrosion rate (V_{corr}) can be expressed as:

$$t \leq 1.5 \frac{D}{V_{gb}^*}, \quad V_{\text{corr}} = \frac{2}{3} \frac{V_{gb}^*}{D} (V_{gb}^* - V_s) t + V_s \quad (3)$$

$$t \geq 1.5 \frac{D}{V_{gb}^*}, \quad V_{\text{corr}} = V_{gb}^* \quad (4)$$

V_s and V_{gb}^* are then obtained by fitting the first 4 points of the experimental corrosion rate kinetics with the linear trend of the semi-empirical model.

V_{gb} is then determined by the following formula:

$$V_{gb} = \frac{V_{gb}^*}{\cos(\beta)} \quad (5)$$

where β is defined in Figure 4 and averaged over different grooves [7].

In [7], $V_s = 92 \mu\text{m}/\text{y}$, $V_{gb}^* = 1287 \mu\text{m}/\text{y}$ and $\beta = 35^\circ$ have been obtained.

4. 3D Cellular automata model

The 3D stochastic CA model will hereafter be presented. The methodology belongs to the so-called "grey-box" class of approaches as it stands between "black-box" and "white-box" models: the former are phenomenological approaches where the model response is directly related to input data but no interpretation nor mechanistic description is introduced; the latter are based on a detailed understanding of physical laws and processes, but are too complex to be implemented. The CA model presented in this paper adopts a simple stochastic mesoscopic level of description. The main features of the model are those who characterize the CA approach: a lattice grid, a list of possible cell states, the corrosion rules. The model is then related to "real" space-time quantities by providing space and time scales. Finally, the construction of the Voronoï diagram, used to model the granular microstructure of the material, is detailed.

4.1. Cell states, corrosion rules and probabilities

The CA model is made of a grid of cells that can acquire three possible chemical states: IGN, which represents the grain boundaries, GRN that represents the grains and SOL that defines the corrosive agent.

At each iteration i , CA cells can change their state according to the transition rules. In the case of the corrosion process, IGN and GRN cells change their states to SOL according to two effective probabilities, P'_{ign} for grain boundaries and P'_{grn} for grains, as presented in Figure 5. When a SOL cell comes into contact with a GRN cell (or IGN cell), a random number δ is drawn and compared to a probability P'_{grn} (or P'_{ign}) associated to the cell according to the following equations

$$P'_{grn} = P_{grn} \frac{N_b}{N_{b,max}} \quad (6a)$$

$$P'_{ign} = P_{ign} \frac{N_b}{N_{b,max}} \quad (6b)$$

where P_{grn} and P_{ign} are the intrinsic corrosion probabilities for the GRN and IGN cells. The ratio $\frac{N_b}{N_{b,max}}$ is a correction related to the cell environment,

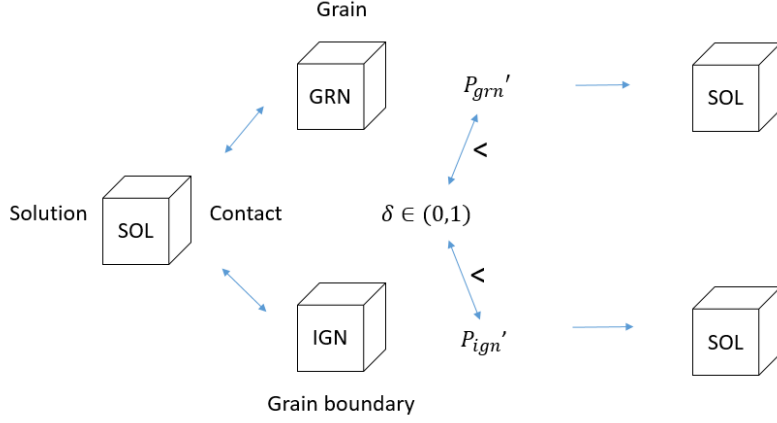


Figure 5: Schematic representation of the corrosion probabilistic transition rule.

where N_b is the number of SOL cells in contact with the considered GRN (or IGN) cell and $N_{b,max}$ is the maximum possible number of SOL cells in contact with a single cell.

If $\delta < P'_{grn}$ (similarly $\delta < P'_{ign}$), the cell will change its state to SOL, i.e. the cell is "corroded", otherwise it keeps its state (and the cell is not "corroded"). In this CA model at mesoscopic scale, the goal of Eq. (6a) and (6b) is to represent the fact that the more SOL cells surround a GRN (or an IGN) cell, the faster corrosion is. The lifetime of a cell is assumed to be directly proportional to the number of surrounding SOL cells, considering the fact that dissolution is proportional to the surface in contact with the solution. This feature is new in such a type of model.

In order to compare the model to experimental data, the choice of both intrinsic corrosion probabilities P_{grn} and P_{ign} is crucial. A preliminary study of pure grain dissolution is firstly performed to assess the functional relation between probabilities and corrosion velocity in the simulation. A system with a single 3D block of GRN cells surrounded by three layers of SOL cells is adopted. The precise number of SOL layers is in fact immaterial as long as all GRN top plane cells are in contact with at least a SOL cell. In this study, the P_{grn}

probability is then varied. Following the results in [31], a hexagonal close-packed (HCP) grid is chosen for this preliminary study.

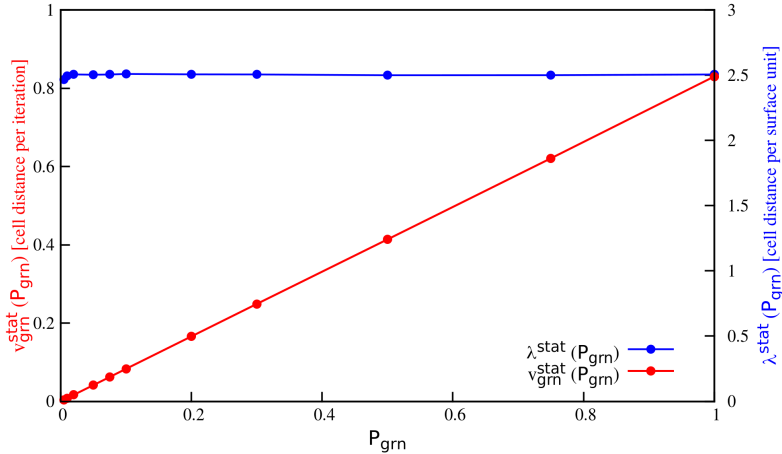


Figure 6: Grain dissolution velocity v_{grn}^{stat} and chemical roughness λ^{stat} in stationary regime as function of the grain corrosion probability P_{grn} .

In Figure 6, the results of the study are presented in terms of corrosion velocity $v_{grn}^{stat}(P_{grn})$ (expressed as the number of GRN cells dissolved per iterations per cell in the horizontal plane) and chemical roughness $\lambda^{stat}(P_{grn})$, as a function of P_{grn} in stationary conditions. The chemical roughness, also known as rugosity in some domains, is the number of GRN cells in contact with at least one SOL cell, normalized with respect to the horizontal surface of the system. This quantity is of interest because it is directly related to the reactivity of the surface, as it gives information on the kinetics. This contrasts with the standard physical roughness (generally defined as the root mean square of the deviation of the profile with respect to the mean height) that is more a morphological information. Note also that the physical roughness increases as a power law with time; a stationary regime is reached only due to finite size effects which limit the power law. Corrosion velocity and chemical roughness are averaged between the iteration n , which indicates the beginning of the stationary regime, and iteration N , in such away that $N - n$ is a sufficiently large number of iterations

for the average. Their expressions read as

$$v_{grn}^{stat}(P_{grn}) = \frac{1}{N_{XY}} \frac{N_{grn}(n) - N_{grn}(N)}{N - n} \quad (7)$$

$$\lambda(P_{grn}) = \frac{1}{N_{XY}} \sum_{i=n}^N \frac{N_{grn-sol}(i)}{N - n} \quad (8)$$

where $N_{grn}(i)$ is the number of GRN cells that are still present in the system after i iterations and $N_{grn-sol}(i)$ is the number of GRN cells that are in contact with at least one SOL cell at the iteration i , N_{XY} is the total number of cells that are present in a horizontal XY -plane.

Figure 6 shows that the velocity is a linear function of P_{grn} and that the chemical roughness remains constant with P_{grn} .

Figure 7 shows another characterisation of the surface: the percentage histogram of the number of SOL neighbours for the GRN cells on the surface. Such information is relevant as the probabilities (Eq. (6a) and (6b)) depend on the number of neighbours to a cell. The statistical distribution of all SOL neighbours is shown to remain identical whatever the value of P_{grn} .

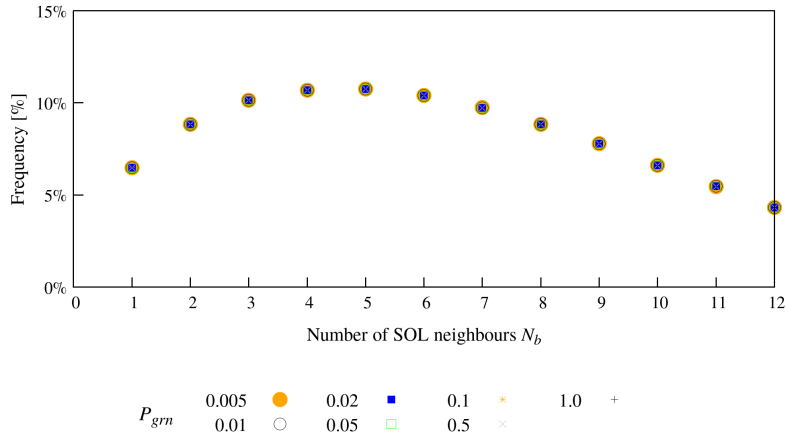


Figure 7: Distribution of the number N_b of SOL neighbours to GRN cells during grain dissolution for different values of P_{grn} .

The results above are important in order to set the relations between simulated and experimental quantities and allow the comparison between the two. The linearity of the corrosion velocity with P_{grn} indicates that changing P_{grn} is equivalent to scaling the real time duration of a simulation iteration. This means that, in order to represent a given corrosion rate, one can first associate a simulation iteration i to a given time duration and then tune the value of P_{grn} to obtain the experimental corrosion rate. However, owing to linearity, there is not one sole choice. The same process can be represented by increasing the duration of an iteration (for instance multiplying it by a given coefficient) and correlatively decreasing P_{grn} (that is dividing it by the same coefficient). Note that, alternatively, it is possible to choose P_{grn} and the iteration time step in accordance to the corrosion rate. In all cases, the system is the same and the quantity of dissolved material per real time units remains unchanged. If the described system is identical, the chemical roughness and the SOL neighbours distribution remain unchanged, independently of P_{grn} : which is indeed what has been proved in the simulations.

Note that the linearity between corrosion rate and probabilities is not evident, as not all algorithms provide such property. In this paper, this property is a consequence of the asynchronous algorithm (Figure 5), where cell states are updated in the order as they come along during simulations. The standard synchronous algorithm (where all lattice cells updating is performed simultaneously), that was chosen in [31], does not exhibit linearity between corrosion velocity and P_{grn} for all values. A synchronous algorithm was also used in a previous IGC study in [19].

An important consequence of the linearity of the corrosion rate with P_{grn} , is that it is possible to model a given $\frac{v_{grn}}{v_{ign}}$ velocity ratio using an identical $\frac{P_{grn}}{P_{ign}}$ probability ratio.

In conclusion, the two CA corrosion probabilities (P_{grn} and P_{ign}) are chosen as follows. To achieve faster simulations, the highest probability is associated to the fastest process. Adopting a smaller value is less efficient as some iterations do not lead to a IGN dissolution event. The IGN corrosion probability P_{ign}

is set equal to 1. Then, P_{grn} is set in order to have $\frac{P_{grn}}{P_{ign}}$ ratio equal to the experimental ratio $\frac{v_{grn}}{v_{ign}}$, which in this case corresponds to $\frac{V_s}{V_{gb}} \approx 0.0581$ (see §3).

4.2. Grid

The choice of an appropriate grid is important to best describe the behaviour of a material. The specific kinetics of IGN corrosion is related to the crystallographic misorientation of adjacent grains and to the chemical composition of these regions. GB are schematically represented as planes and do not have a preferential spatial orientation. Therefore any realistic model must statistically reproduce GB corrosion velocities, which are isotropic and independent on the planar GB spatial orientation. Dealing with CA approach means that simulations are performed on discrete lattices, which therefore are intrinsically anisotropic. A recent study [31] aimed at finding the best suited lattice to get as close as possible to an isotropic behaviour. It showed that the HCP grid is the closest to an "isotropic" grid in view of IGC corrosion along grain boundaries. However, this study was performed using a synchronous algorithm, which has been here substituted by an asynchronous algorithm. The purpose of this section is to investigate whether an identical statement can be valuable with the present asynchronous algorithm.

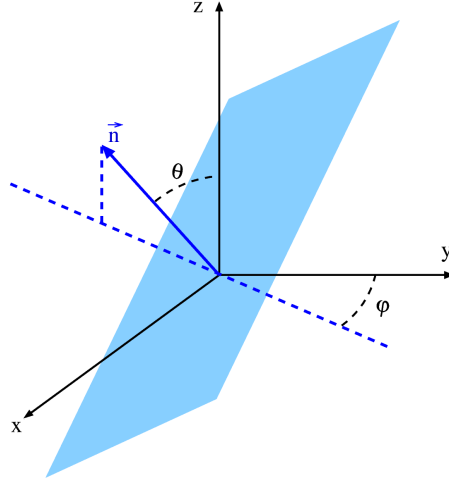


Figure 8: Schematic 3D view of a planar GB (in blue) defined by its polar and azimuthal angles (θ, φ) and its normal \vec{n} [31].

The isotropy performance of the model (grid and algorithm) is estimated by calculating the relative deviation $\varepsilon(\theta, \varphi)$ of the simulated IGN corrosion velocity with respect to the theoretical (purely isotropic) case

$$\varepsilon(\theta, \varphi) = \frac{v_{ign}^{z,sim} - v_{ign}^{z,th}}{v_{ign}^{z,th}} \quad (9)$$

where $v_{ign}^{z,sim}$ is the simulated vertical component of the velocity, $v_{ign}^{z,th} = \sin(\theta)$ is the vertical component of the reference isotropic velocity and (θ, φ) are the polar coordinates of the grain boundary, as shown in Figure 8. The corrosion probability is here $P_{ign} = 1$.

As in the previous case, the HCP grid has been chosen. A top view of the grid is presented in Figure 9. Keep in mind that in this grid each cell has 12 neighbouring cells at equal distance, subdivided as follows: 6 cells in the same horizontal plane, 3 cells in the plane directly above and 3 cells in the plane below. An identical spatial layout is repeated every two horizontal planes (ABAB... structure).

The angular distribution of the velocity in the HCP grid is presented in Figure 10 in terms of $\delta(\theta, \varphi) = \varepsilon(\theta, \varphi) - \bar{\varepsilon}$, where $\bar{\varepsilon}$ is the average of $\varepsilon(\theta, \varphi)$ over

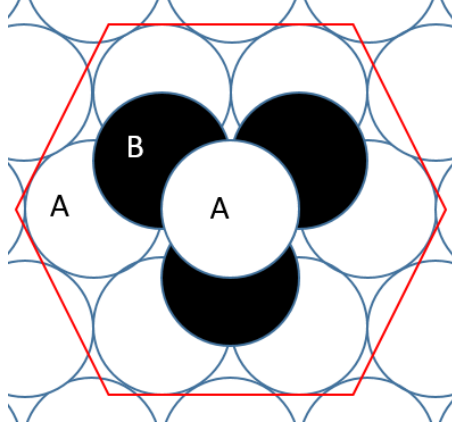


Figure 9: Schematic representation of the HCP grid, with the representation of the vertical cell stacking.

different (θ, φ) orientations: θ varies between 10° and 90° , and φ between 0 and 355° , each of them every 5° . Results are averaged over four different simulation data generated with four different random seeds. For a grain boundary thickness of two cells, the average deviation $\bar{\varepsilon}$ is equal to -2.05% , which indicates that simulation velocity is slightly lower than the theoretical one. The standard deviation is around 1.58% . Figure 10 shows that the deviation δ stands within 2% , except for particular angles at $\theta = 90^\circ$ and $\varphi = 0$ [90°], which are characterized by a higher velocity ("red points" in the Figure). To understand these specificities, the layout of the grain boundaries for these particular angles was investigated in detail. It was found that the velocity increase is caused by a thickness effect, which occurs when the IGN plane is parallel to a grid face. In these geometries, despite an integer grain boundary thickness of two, the grain boundary of the HCP lattice appears to be constituted of a slab with an alternation of two and three cells thickness. In the model, the IGN dissolution probability (Eq. 6b) depends on the number of solution neighbours. A thickness larger than two in these directions causes an increase of the velocity. This effect was investigated by varying the GB slab thickness.

In Figure 11, two different orientations have been investigated, $(\theta, \varphi) =$

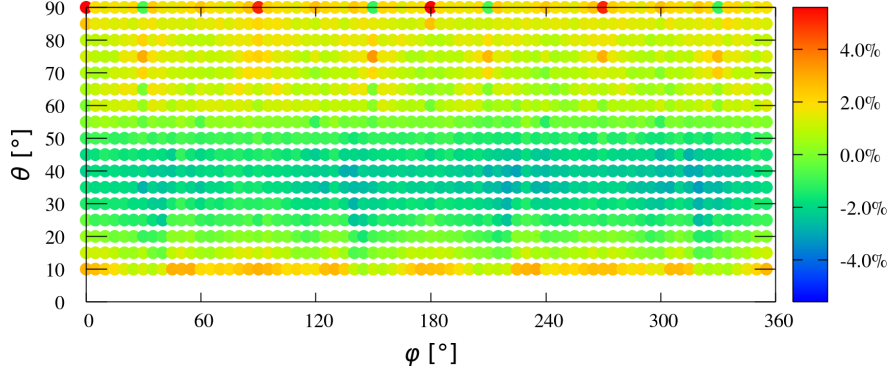


Figure 10: Simulated corrosion velocity results for HCP grid, expressed in terms of $\delta(\theta, \varphi)$ (in percentage colored scale).

$(90^\circ, 0^\circ)$ and $(90^\circ, 30^\circ)$. These orientations of the grain boundary correspond to the most extreme cases representing respectively the highest and the lowest velocities with respect to the average. For both orientations, the velocity is an increasing function of thickness. Such an outcome is expected since the probability (Eq. 6b) is an increasing function of the number of neighbours, which is larger when thickness increases. However, the velocity difference between the two orientations decreases when the thickness increases. This can be understood by the relative difference in thickness between $\varphi = 0^\circ$ and $\varphi = 30^\circ$ that decreases when the slab thickness increases. Note that results are averaged here over 50 different simulations: as a consequence, the error bars are small.

In conclusion, the relative small variations between the simulated and the theoretical velocity seen in Figure 10 for asynchronous algorithm confirm the result that was obtained for the synchronous algorithm in [31]: the HCP grid is then chosen for the comparison with the experimental data.

4.3. Space and time, CA to experiments conversion factors

A summary of the main parameters for the experimental setup and the corresponding CA simulations is presented in Table 3. The grain size within the CA model is set by the number of initial seeds N_{seed} , independently on the grain dimension in the "real" experimental case: in this case $N_{seed} = 104$. This

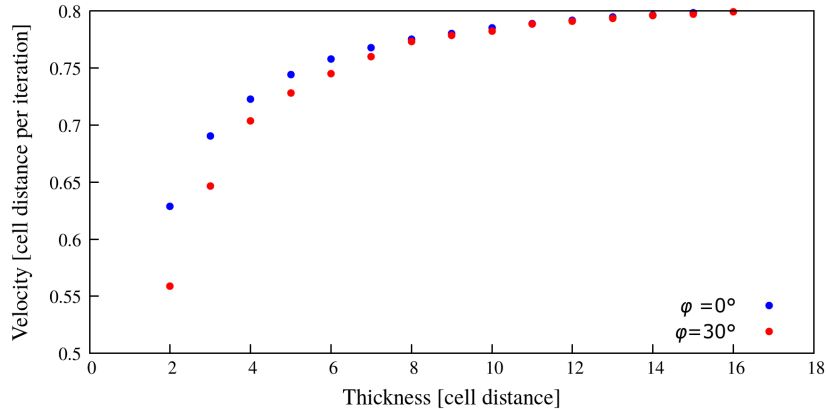


Figure 11: Simulated corrosion velocity as a function of the grain boundary thickness for two configurations: $(\theta, \varphi) = (90^\circ, 0^\circ)$ in blue and $(\theta, \varphi) = (90^\circ, 30^\circ)$ in red. Results are averaged over 50 different simulations.

value corresponds to a balance between having, within the simulation box, both sufficiently large grains and a sufficient number of grains in order to describe the corrosion progression in the material. The characteristic dimension of a grain is determined by the number of seeds with the following equation:

$$D_{sim} = \sqrt[3]{\frac{N_{xyz}}{N_{seeds}}} = 272 \quad (10)$$

where N_{xyz} is the total number of cells that are present in the system.

To compare experimental data and simulation results, it is necessary to associate the real space and time scales with CA dimensionless quantities. In the CA approach, these scales correspond respectively to the cell distance and to the duration of one iteration. At this point, two conversion factors need to be introduced.

The first coefficient is a space scaling factor A (in $\mu\text{m}/\text{cell}$), which can be calculated by the ratio between the experimental average grain dimension (in μm) [7] and the CA average grain dimension (in number of cells). In this case, $A = \frac{84}{272} \approx 0.309 \mu\text{m}/\text{cell}$.

Once the spatial scale is defined, the second coefficient is the time scaling factor B (in hour/iteration) that enables to convert the duration of a simulation

Table 3: Comparison between experimental and simulation main parameters.

Parameter	Experimental tests [7]	CA simulations
Dimension	$30 \times 20 \times 1.5 \text{ mm}^3$	$1280 \times 1280 \times 1280$ cells
Average grain lateral dimension	$84 \text{ }\mu\text{m}$	272 cells
Stationary vertical corrosion velocity	$1206 \pm 152 \text{ }\mu\text{m}/\text{y}$	0.446 ± 0.003 cell/iteration
Corrosion velocities/probabilities	$v_{gb} = 1582.3 \pm 187 \text{ }\mu\text{m}/\text{y}$, $v_s = 92 \pm 46 \text{ }\mu\text{m}/\text{y}$	$P_{ign} = 1$, $P_{grn} \approx 0.0581$

step into "real" hours. It is calculated as the ratio between the stationary CA corrosion velocity and the experimental one. In this case, $B = 8760 \times \frac{0.446 \times 0.309}{1206} \approx 1.0$ hour/iteration, where an extra factor 8760 accounts for the change of time unit from years (used in corrosion velocity) to hours (used in the corrosion experiments). The coefficient A is also present because the ratio between experimental velocity and CA velocity involves a spatial ratio, with the space expressed once in μm and once in cells. Note that the specific value for B equal to 1 is not meaningful; it is a coincidence arisen from the experimental conditions and the chosen units.

4.4. Voronoï tessellation

The material microstructure has been reproduced through a Voronoï diagram [32, 33]. It consists of a partitioning of the 3D grid into regions originated by a set of starting points, called seeds. To build the Voronoï diagram, a spherical region is progressively grown around each seed along all directions: when two regions meet each other, a border is determined along the mediator plane. Then, each seed keeps growing in all directions until all grid cells become part of a region including a seed or a border. Note that periodic boundary conditions are applied by replicating the entire seed spatial distribution to complete the Voronoï structure at boundaries in all directions. Once the Voronoï tessellation is complete, states are assigned to cells: those which belong to borders assume

the IGN state, the others the GRN state. This construction leads to grain boundaries with a precise two cells thickness, reducing the above-mentioned thickness velocity issue.

The initial grid is then obtained by assigning the SOL state to the three uppermost XY -layers: during dissolution, the solution path is conducted from the top of the grid to the bottom. Note that the top layer grain size distribution is different than the one in the bulk because the grains on the surface have been cut. An example of the initial grid is represented in Figure 12.

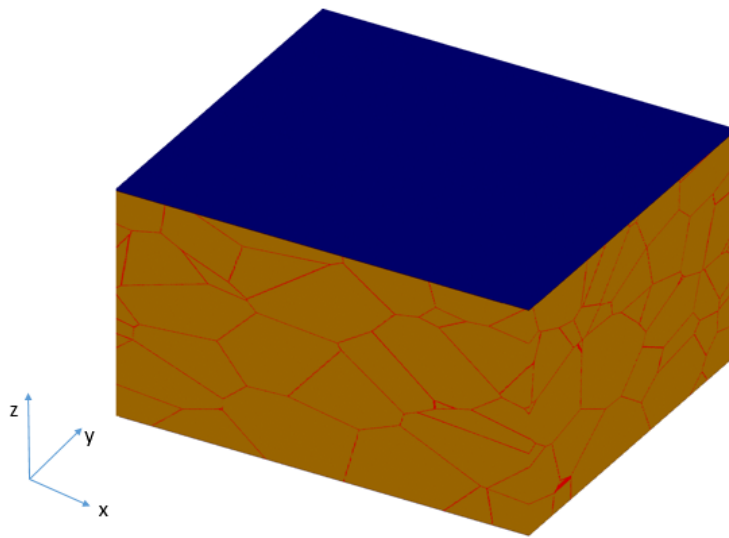


Figure 12: Representation of the 3D initial grid of IGC model.

4.5. Computational setup

The simulation code has been written in C language, in NVIDIA's CUDA environment, and simulations have been performed using NVIDIA Tesla K80 cards in Dell PowerEdge C4130 servers with Intel Xeon E5-2640 processors. A single simulation run takes from 24 to 48 hours, depending on the values that are given to P_{grn} and P_{ign} (the higher the values, the lower the simulation time). To obtain a reasonable statistics, results are averaged over 50 different Voronoï diagrams.

5. Results

5.1. Preliminary observations on the morphology

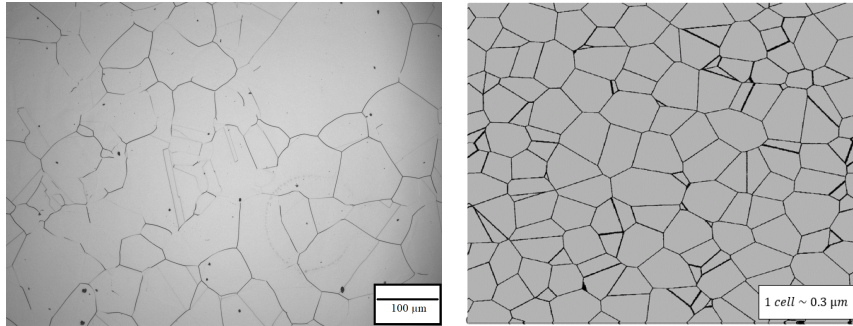


Figure 13: Microstructure before corrosion of AISI 310L stainless steel [7] (left) in comparison with a cut view of the Voronoi microstructure (right).

A comparison between a section of the experimental reference test specimen and a section of the 3D CA model is presented in Figure 13. Both structures of grains are similar, although some differences can be observed. Some grain boundaries are not clearly visible on the experimental image due to a lower reactivity of these grain boundaries during the metallographic etching process. Some crystal twinning appears on the experimental image, which are not modelled by CA. A majority of triple grain boundaries forming 120° angles suggests the structure is stabilized.

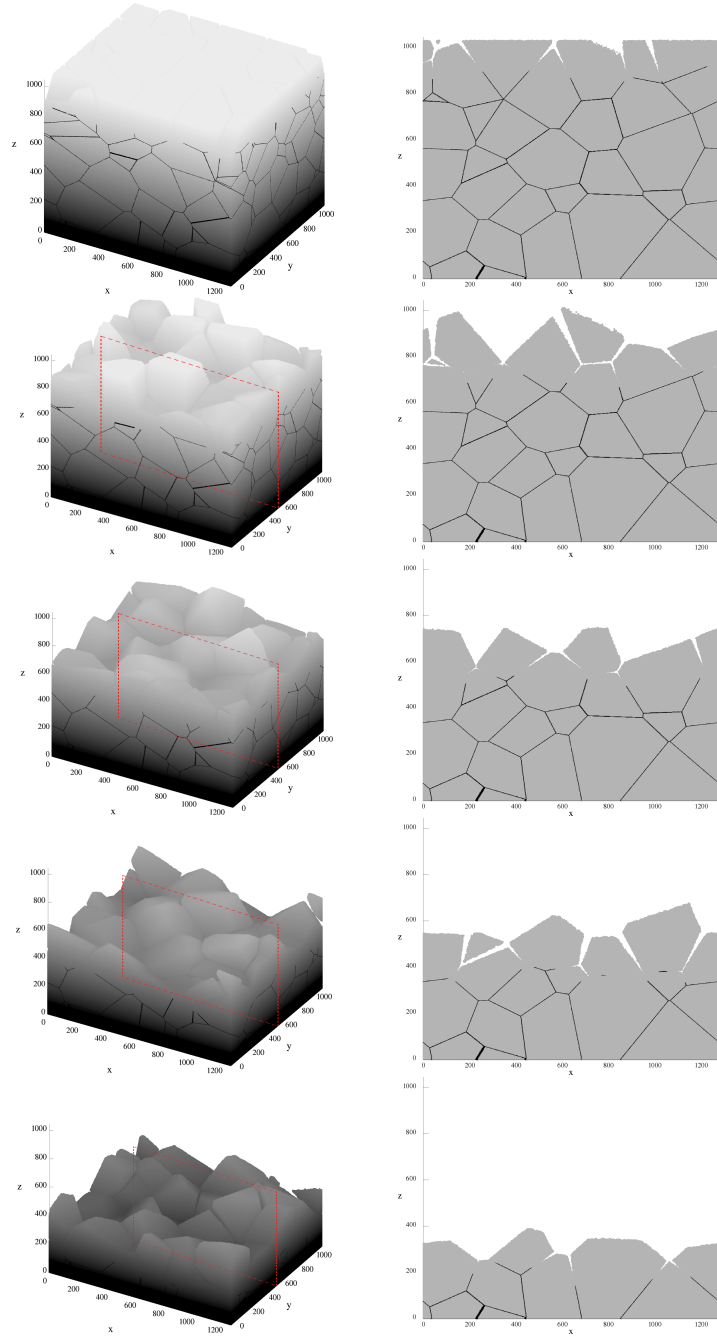


Figure 14: 3D views (left) and 2D sections for the planes indicated in red (on top) of the system at times $t = 400, 800, 1200, 1600, 2000$ h. Detached grains are removed for visibility.

Figure 14 shows 3D perspectives and 2D sections of CA simulations during corrosion at $t = 400, 800, 1200, 1600, 2000$ h. The groove progression inside the material is visible as well as the consequent grain detachment. Good qualitative agreement with experimental observations is found (cf. Figure 2). Some detached grains are presented in Figure 15, in comparison with Figure 3.

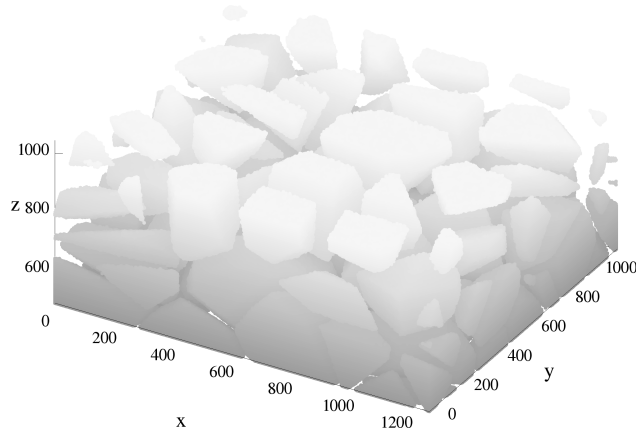


Figure 15: 3D view of some detached grains at $t=1600$ h.

Figure 16 shows the distribution of the α' angles, the α -projection observed along some 2D cross sections of the system for both experimental tests and CA simulations. Two "real" times, with the correspondent iterations, have been considered: the first one, $t=641$ h, in the groove progression regime, while the second one, $t=1602$ h, includes the groove progression and the grain detachment phenomena. CA α' angle distribution is an average over all α' angles that are observed in 2 equally spaced cross sections for 10 different simulations. In each section, 7 to 8 grooves were generally found.

Results confirm that, in both approaches, the distribution does not have a significant evolution in time. In the simulations, a narrow peak was found between 5° and 15° , similar to the experimental observations [7]. A comparison of the main results is presented in Table 4: the difference between experimental and CA average values of α' is within the standard deviation. A distribution tail for larger α' is observed. It is due to the fact that α' angles are obtained from

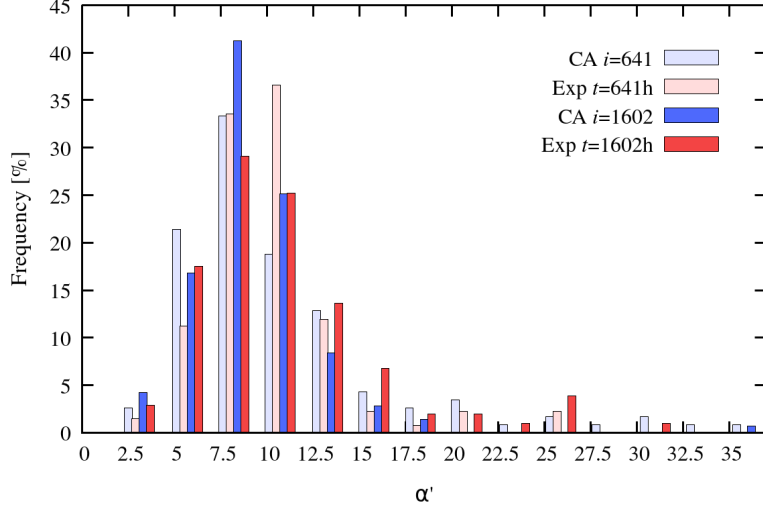


Figure 16: Comparison of experimental (in pink and red) and CA simulated (light-blue and blue) histogram distributions of groove angles at different time steps, $t=641$ h and $t=1602$ h, and at corresponding CA iterations. For each set of bars, α' values are referred to the α' interval defined by the values in the abscissa inside which they are represented.

2D sections and are therefore larger than the corresponding α 3D angles, as discussed in [29].

Table 4: Comparison between experiments and simulations in terms of average alpha and standard deviation at two different time steps

Parameter	Experimental tests [7]		CA simulations	
	$t = 641$ h	$t = 1602$ h	$i = 641$	$i = 1602$
Average alpha	11.6°	11.5°	10.9°	9.9°
Standard deviation	6.2°	5.1°	3.8°	3.6°

5.2. Mass loss kinetics

Figure 17 shows the comparison between simulations and experiments, in terms of *ETL* and *CR*. CA simulation results have been scaled with the above-mentioned space and time factors. The equivalent thickness loss has been di-

vided in two components: the ETL due to the material dissolution (represented in black) and the one due to grain droppng (difference between the red squared points and the black curve). This distinction is not possible in the experiments.

In order to match the definitions that were used in [7], the following corresponding definitions are considered

$$ETL_{sim}(t) = \frac{N_{mat}(0) - N_{mat}(t)}{N_{xy}} A \quad (11)$$

where $N_{mat}(t)$ is the sum of the number of IGN and GRN cells at time t , N_{XY} is the number of grid cells in a XY -plane and A is the space scaling factor. Note that, as the horizontal axis are now plotted in real time, iteration i can be replaced with time t , as $B = 1$.

The corrosion rate is defined by

$$CR_{sim}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{ETL_{sim}(t + \Delta t) - ETL_{sim}(t)}{\Delta t} \times \frac{8760}{B} \quad (12)$$

where Δt is chosen equal to 160 (a time interval large enough to average corrosion rates), the factor 8760 is introduced again to have standard corrosion rates in $\mu\text{m}/\text{y}$.

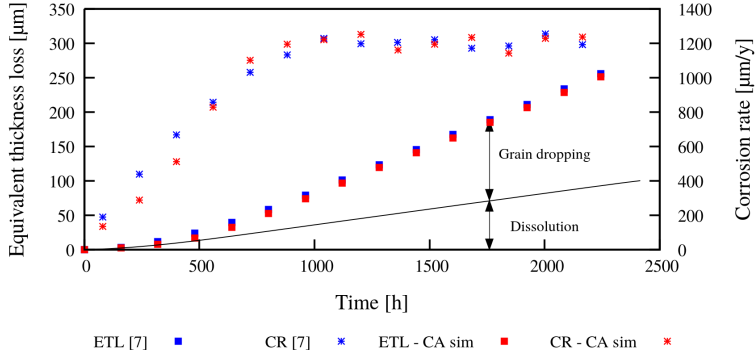


Figure 17: Weight loss comparison between CA simulations (in red) and experimental tests (in blue). The black line represents the portion of equivalent thickness loss that comes from the material dissolution.

The 3D CA model shows a good agreement with the experimental tests. At the beginning, the corrosion rate grows linearly with time while the equivalent

thickness loss squarely evolves with it. Then, a transition regime is observed between 600 h and 1000 h. After $t=1000$ h, the corrosion rate becomes constant and the weight loss increases linearly with time. This behaviour is related to the morphology of the system. Firstly, grooves are formed and progress into the material, causing a progressive grain detachment. Then, grains start dropping with a certain periodicity (depending on the size). On average, when the first grain layer is detached, a stationary corrosion rate is reached.

5.3. Evolution of the surface morphology

The considerations on the mass loss discussed in the previous paragraph give only a mean information of the degradation of the SS in terms of mean thickness loss. However, taking into account the localized character of IGC, the corrosion is deeper in some locations of the SS like at the bottom of the grooves, as illustrated in Figure 2 and Figure 14. As these points define the residual available thickness of SS, it is fundamental to have information on their time-dependent position. However, information on the deepest corrosion is experimentally only accessible through analysis of 2D cross sections (Figure 2) which destroy the material.

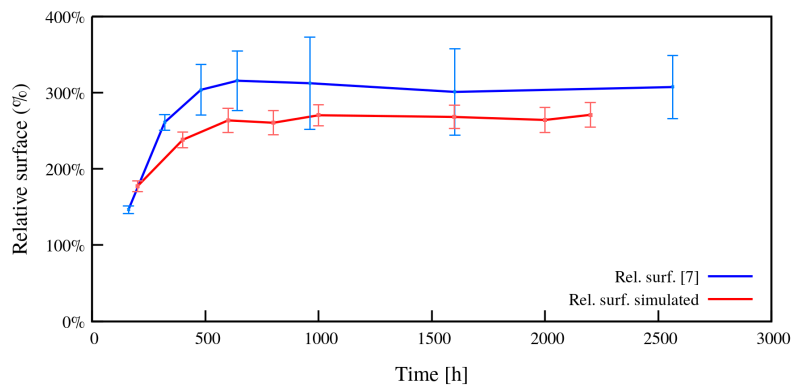


Figure 18: Comparison of the relative surface with experimental results in blue and simulated results in red. The error bars are estimated at $2\sigma/\sqrt{Z}$, where σ is the standard deviation and Z is the number of tests.

The evolution of the relative corrosion surface gives a first set of information on this aspect. It is defined as the ratio of the corroded surface at time t to the corresponding initial planar surface. In practice it can be calculated from 2D cross section pictures, as the ratio of the contours of the corroded surface to their horizontal projection. A comparison between numerical and experimental results is given in Fig. 18. The numerical results were obtained by averaging over four equally spaced cross sections and ten Voronoï structures.

Both curves present a similar trend. The relative surface evolution starts with a transitory regime up to around $t=500$ h; then the stationary regime starts. Once again, the trend of this parameter reflects the two corrosion regimes: groove progression (transitory) and grain detachment (stationary). CA results are comparable with experimental ones. The differences between the two curves is within the error bars.

5.4. Evolution of the distribution of the deepest penetrations

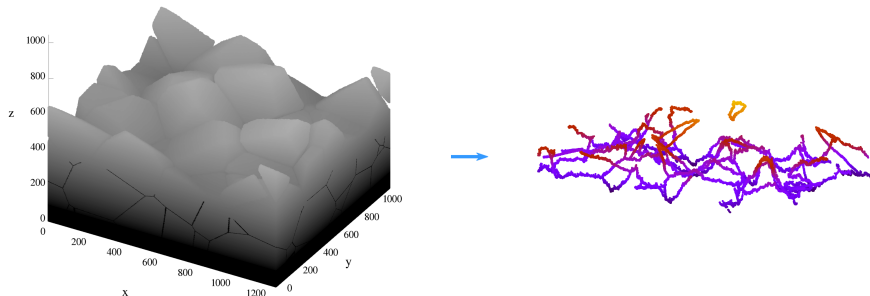


Figure 19: Representation of the grain boundary - solution interface during corrosion.

At a given corrosion time, the spatial distribution of the deepest points of the grooves corresponds to the spatial distribution of the grain boundary cells that are in contact with the solution (IGN-SOL). An example of an IGN-SOL interface is presented in Figure 19. It should be noted that the synchronous algorithm adopted in [19] for $P_{ign} = 1$ showed a homogeneous dissolution of IGN with the lowest points at identical height. The present asynchronous algorithm

is more satisfactory in this case, since it shows a distribution of such points similar to experimental observations.

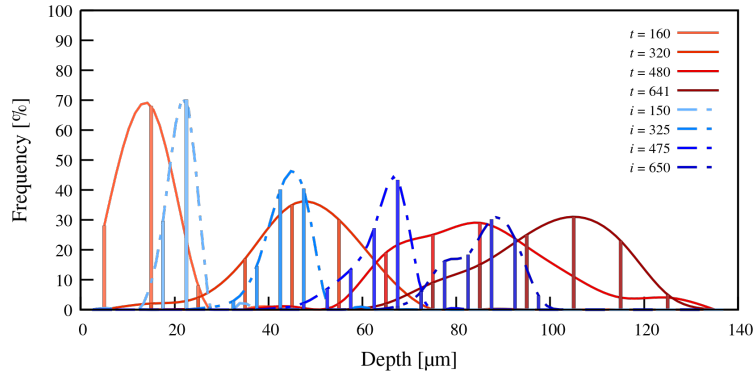


Figure 20: IGN-SOL spatial distribution as a function of the depth for experimental results (red shades) et CA simulations (blue shades). Lines are provided as guides.

The IGN-SOL spatial distribution has been calculated every 25 simulation steps for the different Voronoï structures. The distributions present a Gaussian-type pattern, as shown in Figure 20. It differs slightly from a perfect "bell curve" since the corrosion algorithm involves non-independent events. The two approaches show the same trend, although their definition is slightly different. CA simulations consider, at each (x,y) coordinate, the lowest IGN cell that is in contact with a SOL cell, while experiments consider only the lowest points of the grain boundary grooves. At low depth, a narrow peak is present; then, as the depth increases, the number of non-independent events increases and the distribution spreads. When the first grain characteristic dimension is reached on average in terms of depth and grain detachment starts, a small hump appears aside the main distribution peak.

The evolution of the IGN-SOL interface depth as a function of time is presented in Figure 21. The three curves represent respectively the minimum (in red), the average (in blue) and the maximum (in black) depths, estimated every 25 simulations (which correspond to 25 hours). The average and the maximum

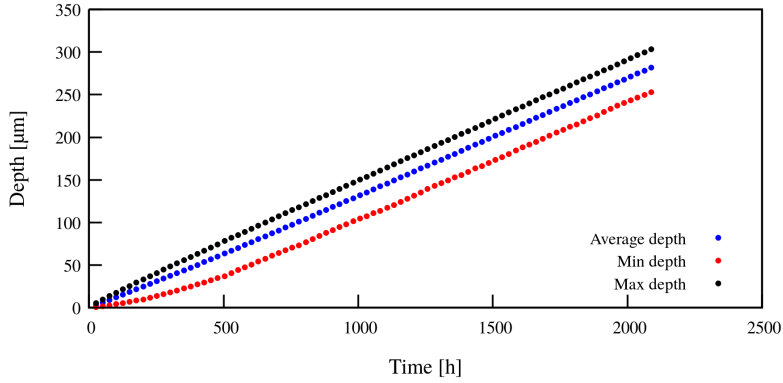


Figure 21: Representation of the average IGN-SOL interface depth as a function of time. Results are calculated every 25 simulation steps.

interface depths present a linear trend. The minimum interface depth presents instead a linear trend up to 500 h, then it switches to another linear trend with a slightly higher slope. This particular behaviour is again linked to the two regimes that characterize the IGC phenomenon. These data have a high industrial interest, since they give important information on when a material may reach a critical failure point in terms of corrosion.

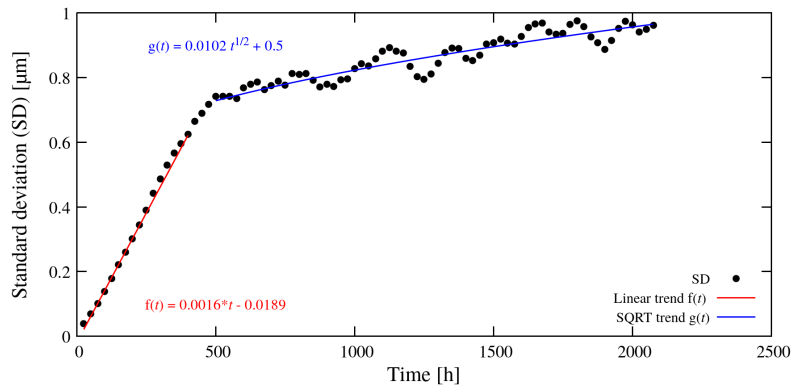


Figure 22: Representation of the standard deviation of the IGN-SOL spatial distribution as a function of time.

The time evolution of the standard deviation (SD) of the IGN-SOL interface

depth distribution is shown in Figure 22. At first, it seems to follow a linear trend; then it switches to a square-root-of-time trend. The two trends correspond to the two morphological regimes that characterize the IGC, as seen in Figure 20. The linear regime matches with the groove progression inside the material, while the second one reflects the combination of the previous effect together with grain detachment. Due to the limited dimensions of the simulated systems, the grain detachment events have a large impact on the corrosion progression and explain the oscillations at $t > 1000$ h.

CA modelling has been used as a so called grey box approach. Like for all simulations, it is necessary to introduce in the simulation the real space and time scales. For the space, the relation between grain size and number of cells is chosen. There is no unique choice: a "best choice" is made to sufficiently balance a detailed description (large lattice) and the simulation time (not too large lattice). The time scale is then derived from a velocity ratio using the stationary IGC velocity as reliable physical quantity, as it is obtained as an average over several points. Finally, the grain corrosion velocity is taken from the experimental study. It should be noted that, as a grey box approach, the method cannot predict corrosion rates, but it uses coefficients provided experimentally.

However, by only using three input numbers (two of them (A and B) are necessary to give a meaning to the simulation) several results (in the form of trends or graphs) are obtained. The main results are listed below.

- The model reproduces several IGC features that are compared to experimental results of [7]:
 - the Voronoï tessellation reasonably accounts for the material morphology;
 - the approach shows the characteristic grooves expected for "non-sensitized" SS IGC corrosion;
 - the simulation provides the angular distribution of the grooves;

- the ETL and corrosion velocity curves are well reproduced and exhibit the two characteristic corrosion kinetic regimes;
- the relative surface morphology is also reproduced.
- New features are obtained:
 - information about grain dropping and pure granular dissolution have been separated;
 - lowest corrosion point depth distribution histogram is traced;
 - supplementary information of minimum and maximum of these points and their standard deviation have been obtained.

Note that some features are difficult to obtain experimentally as they concern the bulk material and require the physical destruction of the sample as they cannot be performed in situ.

6. Conclusion

In this paper, a 3D cellular automata model is proposed to investigate the IGC phenomenon. The model provides realistic morphological characteristics of IGC like groove shaped corrosion, grain detachment. The model can be considered as a grey box approach. The approach feeds on experimental parameters and combines them with mechanistic features within the CA approach. Here, corrosion velocities are used to parametrize the corrosion probabilities of the model. In contrast with [19, 31], a new asynchronous algorithm has been used which ensures linearity between CA parameters and real corrosion kinetics. This is useful to treat IGC modelling which involves different corrosion kinetics for granular and intergranular material.

Concerning the quantitative comparison, a particular attention has been spent to validate the choice of the CA grid. The model can thus provide quantitative kinetics of the ETL and angular distribution of the grooves. The model also gives new insights on IGC as it is able to separate the contributions from granular and intergranular corrosion and gives the statistical spatial distribution of the penetration depths of the corrosion. The precise knowledge of this distribution is of critical interest for managing intergranular corrosion of SS in industry. These features help characterizing the material dissolution and assess system reliability predictions.

This article shows how to pass from experimental to simulation quantities. The model is simple and draws input parameters directly from phenomenological corrosion velocities. However, finer mechanistic descriptions can be considered in the future. For instance, the corrosion probabilities can be based on intrinsic quantities like energetic barriers and allow taking into account temperature effects. A detailed description of the environment can also be examined. In this model, a simplified effect of the strength of the solution is introduced by connecting the corrosion probability to the amount of solution surrounding a corroded cell. In the future, it will also be possible to account for diffusion and concentration effects of corrosive compounds in solution.

Acknowledgements

The authors would like to thank Damien Féron for his useful comments on this paper, and the CEA and the National Graduate School of Chemistry in Paris for supporting this work.

Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time as the data also form part of an ongoing study.

Table 5: List of symbols

$t, \Delta t$	time, time duration in experiments in hours h
$i, \Delta i$	iteration, number of iterations in the simulation
$m(t)$	experimental cumulated mass loss as a function of t in g
ρ	SS density in g.cm^{-3}
S	initial surface of polished sample in cm^2
D_{exp}, D_{sim}	characteristic size of grains for experiments in μm and for simulations in number of cells
$ETL_{exp}(t), ETL_{sim}(i)$	equivalent thickness loss as a function of time t for experiments and iterations i for simulations
$CR_{exp}(t), CR_{sim}(i)$	corrosion velocity as a function of time t for experiments and iterations i for simulations
$v_{ign}(t), v_{ign}(i)$	grain boundary corrosion rate (corresponding to V_{gb} in article [7]) as a function of time t for experiments and iterations i for simulations
$v_{grn}(t), v_{grn}(i)$	grain corrosion rate (V_s in article [7]) as a function of time t for experiments and iterations i for simulations
α, β	groove angles see Figure 4 in degrees $^\circ$
H^*	groove depth see Figure 4
N_X, N_Y, N_Z	dimensions of the system in the CA simulations in number of cells
N_b	number of SOL neighbours to a cell
$N_{b,max}$	maximum number of neighbours to a cell, 12 for HCP lattice
P_{grn}	corrosion probability for grain corrosion
P_{ign}	corrosion probability for intergranular corrosion
$v_{grn}^{stat}(P_{grn})$	stationary corrosion velocity of grains as a function of grain corrosion probability
$\lambda^{stat}(P_{grn})$	stationary chemical roughness as a function of grain corrosion probability
N_{grn}	number of grain cells (GRN) in the system
N_{mat}	number of grain (GRN) and intergranular (IGN) cells in the system
$N_{grn-sol}$	number of grain cells in contact with at least a SOL cell
N_{seed}	number of seeds used to obtain the Voronoï structure

Table 6: List of abbreviations

PUREX: Plutonium and Uranium Refining by Extraction

IGC: intergranular corrosion

WL: weight-loss

SROM: stochastic reduced order model

SS: stainless steel

AISI: American Iron and Steel Institute

GB: grain boundaries

HCP: hexagonal close-packed grid

CA: cellular automata

Cellular automata type of cells: *SOL* solution, *GRN* grain, *IGN* intergranular cells

CUDA: Compute Unified Device Architecture

References

- [1] P. Fauvet, Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants, Elsevier Ltd, 2012. doi:10.1533/9780857095343.5.679.
- [2] G. Andreoletti, P. Chambrette, A. Mercier, J.-P. Moulin, F. Thurin, C. Vittoz, Industrial feedback of intercycle uranyl nitrate concentration in stainless steel 304L evaporator, Eurocorr 2006, Maastricht, the Netherland (2006).
- [3] F. Ueno, C. Kato, T. Motooka, S. Ichikaway, M. Yamamoto, Corrosion phenomenon of stainless steel in boiling nitric acid solution using large-scale mock-up of reduced pressurized evaporator, Journal of Nuclear Science and Technology 45 (10) (2008) 1091–1097. doi:10.1080/18811248.2008.9711897.
- [4] S. Zhao, D. A. Wolfe, T.-S. Huang, G. S. Frankel, Generalized model for

- IGC growth in aluminum alloys, *Journal of Statistical Planning and Inference* 137 (7) (2007) 2405–2412. doi:10.1016/j.jspi.2006.09.021.
- [5] M. L. C. Lim, R. G. Kelly, J. R. Scully, Overview of intergranular corrosion mechanisms, phenomenological observations, and modeling of AA5083, *Corrosion* 72 (2) (2016) 198–220. doi:10.5006/1818.
- [6] S. Sarkar, J. E. Warner, W. Aquino, M. D. Grigoriu, Stochastic reduced order models for uncertainty quantification of intergranular corrosion rates, *Corrosion Science* 80 (2014) 257–268. doi:10.1016/j.corsci.2013.11.032.
- [7] B. Gwinner, M. Auroy, F. Balbaud-Célérier, P. Fauvet, N. Larabi-Gruet, P. Laghoutaris, R. Robin, Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media, *Corrosion Science* 107 (2016) 60–75. doi:10.1016/j.corsci.2016.02.020.
- [8] E. Tcharkhtchi-Gillard, M. Benoit, P. Clavier, B. Gwinner, F. Miserque, V. Vivier, Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domains, *Corrosion Science* 107 (2016) 182–192. doi:10.1016/j.corsci.2016.02.031.
- [9] G. O. H. Whillock, B. F. Dunnett, Intergranular corrosion testing of austenitic stainless steels in nitric acid solutions, presented at the Euro-corr 2004, Société de Chimie Industrielle, Paris (France) (2004) 1–10.
- [10] Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys, ASTM G61 (2018).
- [11] Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI Type 304 and 304L Stainless Steels, ASTM G108 (2015).
- [12] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, 2nd Edition, Wiley-Interscience, 2017.

- [13] S. Ningshen, M. Sakairi, Corrosion degradation of AISI type 304l stainless steel for application in nuclear reprocessing plant, *Journal of Solid State Electrochemistry* 19 (12) (2015) 3533–3542. doi:10.1007/s10008-015-2891-y.
- [14] E. F. Diaz, C. Cuevas-Arteaga, N. Flores-García, S. Mejía Sintillo, O. Sotelo-Mazón, Corrosion performance of AISI-309 exposed to molten salts V_2O_5 - Na_2SO_4 at $700^\circ C$ applying EIS and R p electrochemical techniques, *Journal of Spectroscopy* 2015 (2015) 1–12. doi:10.1155/2015/826759.
- [15] J. S. Armijo, Intergranular corrosion of nonsensitized austenitic stainless steels, *Corrosion* 24 (1968) 24–30.
- [16] W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*, 7th Edition, John Wiley & Sons, 2007.
- [17] C. Singh, H. Kumar, R. Kumar, Research on the diffusion of ti-based stabilizer through flux coated GTAW to reduce carbide precipitation in SS304 weldment, *Materials Today: Proceedings* 5 (9) (2018) 18689–18696.
- [18] K. E. Pinnow, A. Moskowitz, Corrosion resistance of stainless steel weldments, *Weld J.* 49 (6) (1970) 278–284.
- [19] D. di Caprio, J. Stafiej, G. Luciano, L. Arurault, 3D cellular automata simulations of intra and intergranular corrosion, *Corrosion Science* 112 (2016) 438–450. doi:10.1016/j.corsci.2016.07.028.
- [20] C. F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, E. Mahé, D. Féron, J. de Lamare, Cyclic voltammetry simulations with cellular automata, *Journal of Computational Science* 11 (2015) 269–278. doi:10.1016/j.jocs.2015.08.005.
- [21] B. Chopard, M. Droz, *Cellular Automata Modeling of Physical Systems*, Cambridge University Press, 1998.

- [22] P. Cordoba-Torres, K. Bar-Eli, V. Fairen, Non-diffusive spatial segregation of surface reactants in corrosion simulations, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 571 (2) (2004) 189–200. doi:10.1016/j.jelechem.2004.05.009.
- [23] S. Lishchuk, R. Akid, K. Worden, J. Michalski, A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion, *Corrosion Science* 53 (2011) 2518–2526. doi:10.1016/j.corsci.2011.04.027.
- [24] S. Lishchuk, R. Akid, K. Worden, Model-based prognosis for intergranular corrosion, in: *Proceedings of the 4th European Workshop on Structural Health Monitoring*, 2008, pp. 340–348.
- [25] K. Jahns, K. Balinski, M. Landwehr, V. B. Trindade, J. Wubbelmann, U. Krupp, Modeling of intergranular oxidation by the cellular automata approach, *Oxidation of Metals* 87 (3) (2017) 285–295. doi:10.1007/s11085-017-9732-6.
- [26] T. Igarashi, A. Komatsu, T. Motooka, F. Ueno, Y. Kaji, M. Yamamoto, Simulations of intergranular corrosion feature for stainless steel using cellular automata method, *Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering* 63 (7) (2014) 431–437. doi:10.3323/jcorr.63.431.
- [27] F. Ueno, A. Komatsu, T. Igarashi, M. Yamamoto, Study of the effect of phosphorus concentration on intergranular corrosion of stainless steel in boiling nitric acid solution, in: *Eurocorr Pisa (Italy)*, 2014.
- [28] A. Taleb, J. Stafiej, Numerical simulation of the effect of grain size on corrosion processes: Surface roughness oscillation and cluster detachment, *Corrosion Science* 53 (8) (2011-08) 2508–2513. doi:10.1016/j.corsci.2011.04.008.
- [29] B. Gwinner, J.-M. Borgard, E. Dumonteil, A. Zoia, A stereological approach for measuring the groove angles of intergranular corrosion, *Corrosion Science* 115 (2017) 1–7. doi:10.1016/j.corsci.2016.11.005.

- [30] L. Beaunier, M. Froment, C. Vignaud, A kinetical model for the electrochemical grooving of grain boundaries, *Electrochimica Acta* 25 (10) (1980) 1239–1246.
- [31] S. Guiso, D. di Caprio, J. de Lamare, B. Gwinner, Influence of the grid cell geometry on 3D cellular automata behavior in intergranular corrosion, Submitted to *Journal of Computational Science*.
- [32] A. Okabe, A. Suzuki, Locational optimization problems solved through voronoi diagrams, *European Journal of Operational Research* 98 (3) (1997) 445–456. doi : 10 . 1016 / S0377 - 2217 (97) 80001 - X.
- [33] G. Voronoi, Nouvelles applications des paramètres continus la théorie des formes quadratiques. deuxième mémoire, recherches sur les paralléloèdres primitifs", *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik* 134 (1908) 198–287.

3.3 CIG dans les cas d'un milieu oxydant variable dans le temps

Nous appliquons ici le modèle AC asynchrone à l'étude de conditions réelles impliquant une succession de régimes de corrosion différents. Cette étude est motivée par des applications industrielles dans lesquelles les matériaux sont soumis à un environnement corrosif sur de longues périodes. Dans le cadre de l'industrie nucléaire, la succession de différents régimes de corrosion peut concerner différentes configurations comme le :

- cas d'équipements subissant de la corrosion uniforme en fonctionnement, mais qui subissent des rinçages oxydants périodiques (par exemple pour enlever un éventuel dépôt ou pour les décontaminer) qui engendrent de la corrosion intergranulaire ;
- cas d'équipements destinés à contenir des environnements chimiques différents dans le temps, dont chacun peut engendrer de la corrosion uniforme (milieu moyennement oxydant) ou corrosion intergranulaire (milieu fortement oxydant) ;
- cas d'équipements subissant de la corrosion uniforme en régime nominal, mais pouvant subir de la CIG en mode dégradé (cas d'une surchauffe transitoire, par exemple).

Les résultats des simulations ont été comparés avec ceux de trois expériences que nous appelons de la façon suivante :

1. CIG forte (avec des sillons intergranulaires aigus)
2. CIG faible (avec des sillons intergranulaires larges pouvant s'apparenter à de la corrosion uniforme)
3. CIG forte, suivie par une CIG faible

Les trois campagnes expérimentales ont été réalisées chacune avec trois échantillons différents d'un acier inoxydable 310L, dénommé *Uranus 65*. Dans le premier cas (CIG forte), les échantillons ont été immergés dans une solution 8M d'acide nitrique contenant 300 mg/L d'ions oxydants vanadyle (VO_2^+) pendant un temps déterminé, comme vu dans le cas présenté dans la section 3.2. Dans le deuxième cas (CIG faible), les échantillons ont été immergés dans une solution 8M d'acide nitrique sans présence de vanadyle afin

de diminuer l'intensité de la CIG. Le troisième cas correspond à la succession des deux premiers.

Les vitesses de corrosion obtenues dans les cas 1 et 2 constituent les données de référence pour l'étude du cas 3 incluant les deux mécanismes. On rappelle ici que la méthode SCIANS donne, à partir de la mesure statistique de la géométrie des sillons intergranulaires formés expérimentalement, comme résultats la vitesse de corrosion granulaire v_{grn} et la projection verticale de la vitesse de CIG v_{ign}^* . Dans l'article présenté dans la section 3.2, la vitesse de CIG v_{ign} avait été obtenue à partir de la connaissance de β (réf. Figure 1.10), angle moyen d'inclinaison des sillons par rapport à la perpendiculaire à la surface de corrosion. Cette donnée étant indisponible expérimentalement pour ces études, v_{ign} a été ici obtenue en multipliant v_{ign}^* par un facteur k , défini à l'aide de considérations géométriques et stochastiques par

$$k = \frac{\langle \min L_{ig}(E, F) \rangle}{L(E, F)} \quad (3.5)$$

où $\min L_{ig}(E, F)$ désigne le chemin intergranulaire le plus court reliant deux points quelconques E et F du matériau situés à une distance euclidienne $L(E, F)$ (voir Figure 3.2), et $\langle \rangle$ désigne la valeur moyenne sur les couples (E, F) .

En effet, en l'absence d'anisotropie particulière de l'arrangement spatial et de la géométrie des grains, on voit que l'on peut effectuer cette moyenne sur des couples particuliers de points de type $(E, F_v(E))$, où E est situé au niveau de l'interface initiale matériau/solution et $F_v(E)$ est situé à une profondeur L_v (mesurée selon la normale à l'interface en E) sous le point E (voir Figure 3.2), d'où finalement

$$k = \frac{\langle \min L_{ig}(E, F) \rangle}{L_v} \quad (3.6)$$

Par ailleurs on a par définition d'une part

$$\langle \min L_{ig}(E, F) \rangle = \int_0^{\Delta t} v_{ign}(u) du = v_{ign} \Delta t \quad (3.7)$$

où Δt est le temps nécessaire pour que la solution oxydante atteigne le point $F_v(E)$ en suivant le chemin intergranulaire de longueur $\langle \min L_{ig}(E, F) \rangle$, et d'autre part

$$L_v = \int_0^{\Delta t} v_{ign}(u) du = v_{ign}^* \Delta t \quad (3.8)$$

par définition de v_{ign}^* . En reportant ces définitions dans l'égalité 3.6, nous obtenons finalement :

$$\frac{v_{ign}}{v_{ign}^*} = k \quad (3.9)$$

Dans le cas d'un matériau constitué de grains convexes "quasi-sphériques" (ce qui correspond par exemple au cas des grains d'un diagramme de Voronoï qui sont générés par croissance isotrope à partir de germes ponctuels), on sait que ce coefficient k est de l'ordre de 1.18 [83]. L'une des propriétés essentielles de ce résultat est qu'il est valable quelle que soit la distribution de la taille des grains, pourvu que la géométrie de ces derniers puisse être considérée comme "quasi-sphérique" d'un point de vue statistique. Par conséquent il est valable dans le cas d'une distribution des tailles de grains telle que celle obtenue dans le cadre d'un diagramme de Voronoï, qui peut être considérée comme suivant une loi de Poisson dont l'espérance est la taille moyenne des grains.

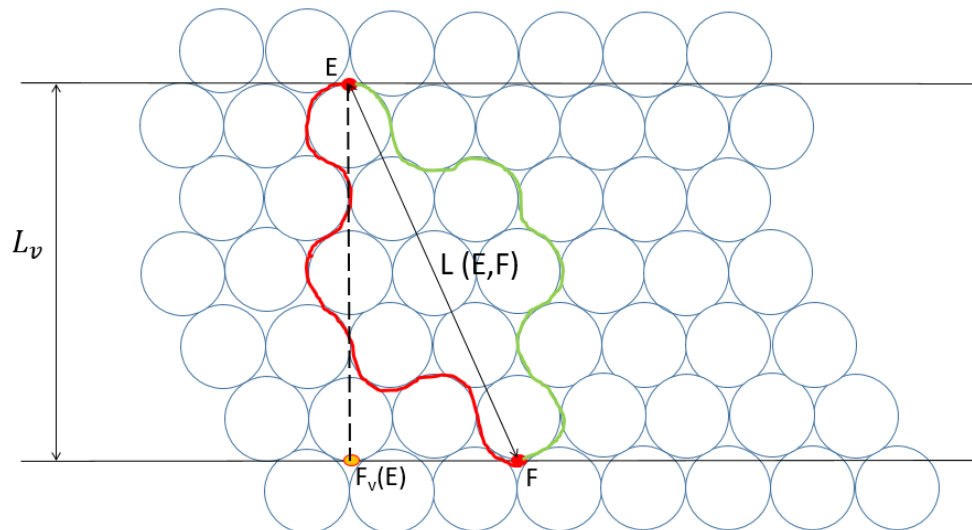


FIGURE 3.2 – Vue en coupe schématique de possibles chemins intergranulaires (en rouge et en vert) de longueur $L_{ig}(E, F)$, reliant deux points quelconques E et F du matériau situés à une distance euclidienne $L(E, F)$ l'un de l'autre. Afin de simplifier la figure, les grains convexes "quasi-sphériques" sont ici représentés par des disques, dans le cas d'une distribution "mono-variée" (tous les grains sont de tailles identiques).

Les résultats, en termes d'épaisseur perdue et vitesse de corrosion en fonction du temps, sont présentés dans les paragraphes suivants ainsi que des comparaisons des coupes morphologiques pendant les simulations. Rappelons qu'ils correspondent à des moyennes sur des simulations effectuées sur 20 diagrammes de Voronoï différents.

Notons enfin que les facteurs d'échelle A et B utilisés dans les trois études qui suivent sont identiques, ce qui permet de rendre compte du fait que les expériences sont effectuées sur un seul et même matériau (facteur d'échelle A) et avec un pas de temps de simulation identique (facteur d'échelle B).

3.3.1 Premier cas : CIG forte

L'application de la méthode SCIANS à ce cas a donné les résultats suivants en termes de vitesses de corrosion : $v_{grn,1} = 273 \pm 191 \mu\text{m}/\text{an}$ et $v_{ign,1}^* = 1656 \pm 383 \mu\text{m}/\text{an}$, où $v_{ign,1}^*$ est la projection verticale de la vitesse de CIG $v_{ign,1}$. Cette dernière est ainsi égale à $1954 \pm 452 \mu\text{m}/\text{an}$ en prenant en compte le facteur k . Les probabilités de corrosion prennent donc les valeurs suivantes : $P_{ign,1} = 1$ et $P_{grn,1} = \frac{v_{grn,1}}{v_{ign,1}} \cong 0.14$. Les résultats de la comparaison sont présentés dans la Figure 3.3. Les valeurs des facteurs d'échelles sont respectivement $A \cong 0.31$ et $B = 0.825$. Les deux courbes présentent des comportements très similaires. Le modèle est capable de reproduire correctement le transitoire de corrosion ainsi que le régime stationnaire atteint. Comme dans les cas précédents, les différences entre les valeurs des épaisseurs et des vitesses expérimentales et simulées sont comprises dans les barres d'erreur. On notera également que les barres d'erreurs sur les valeurs d'entrée tirées du modèle SCIANS sont assez importantes.

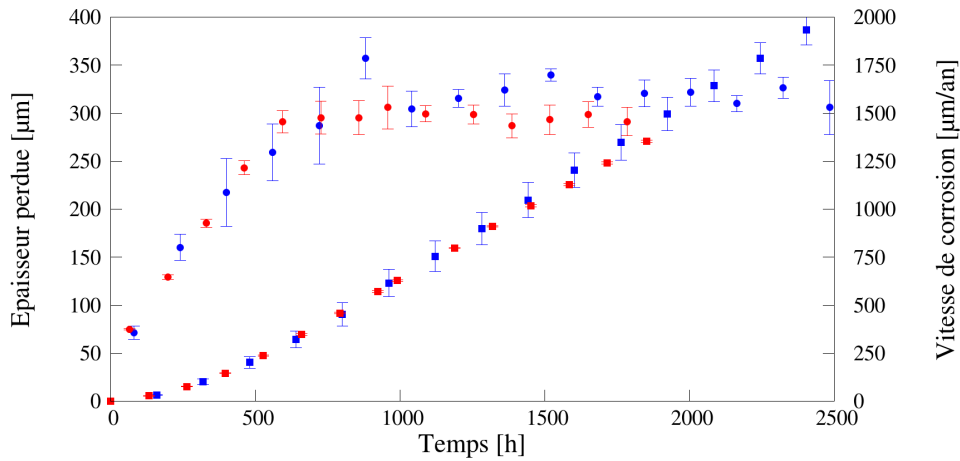


FIGURE 3.3 – Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et les simulations par AC, en rouge. Les carrés représentent l'épaisseur perdue, les points indiquent la vitesse de corrosion.

Une comparaison de l'évolution temporelle de la morphologie du matériau soumis à la CIG est présentée sur la Figure 3.4 pour les expériences (colonne de gauche) et les simulations par AC (colonne de droite). Ces dernières reproduisent bien le régime de progression des sillons visibles sur les coupes expérimentales. Ces sillons sont caractérisés par des angles aigus résultant du régime de CIG forte (rapport important entre les probabilités de corrosion granulaire et intergranulaire). Les simulations présentent une surface de plus en plus rugueuse, liée d'une part à la progression des sillons et d'autre part au décrochement des grains. En atteignant le régime permanent de CIG, la rugosité de surface se stabilise (Figure 3.4 en bas).

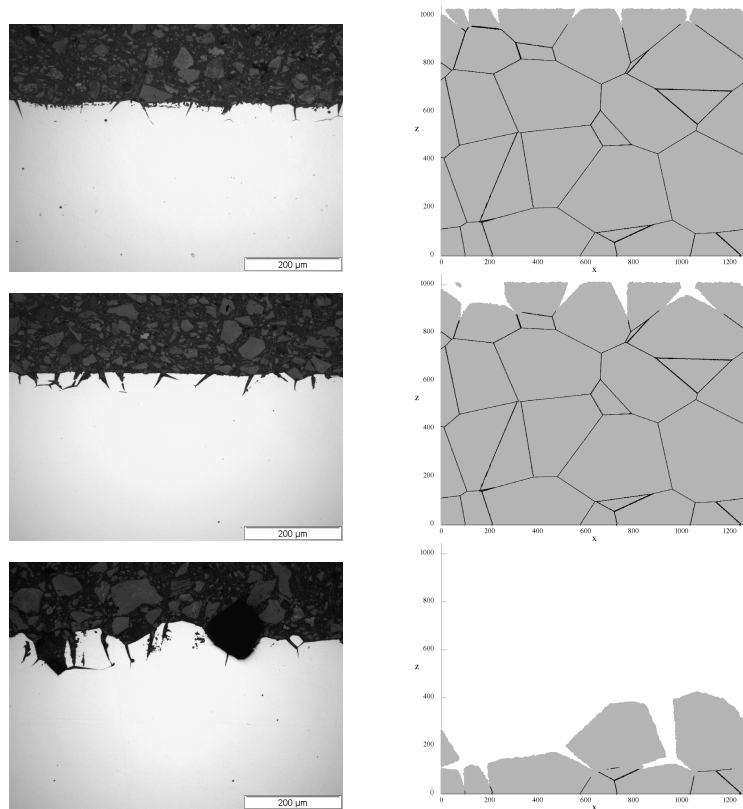


FIGURE 3.4 – Évolution temporelle comparée de la CIG (vue en coupes perpendiculaires à la surface de l'échantillon) : cas d'une CIG forte. Colonne de gauche : expériences aux temps $t = 80, 240$ et 2484 h. Colonne de droite : simulations par AC aux pas de temps $t = 165, 320$ et 1815 h.

3.3.2 Deuxième cas : CIG faible

Dans le cas d'une CIG faible, comme dans le premier cas, les valeurs suivantes de vitesses de corrosion ont été obtenues par la méthode SCIANS : $v_{grn,2} = 12 \pm 1 \mu\text{m}/\text{an}$ et $v_{ign,2}^* = 56 \pm 6 \mu\text{m}/\text{an}$. On note que le rapport $\frac{v_{ign,2}^*}{v_{grn,2}}$ est plus faible que dans le cas précédent, ce qui caractérise bien le fait que la CIG est moins sévère dans ce cas (les sillons sont plus larges). La vitesse de CIG $v_{ign,2}$, calculée à l'aide du facteur k défini par 3.5, est égale à $66 \pm 7 \mu\text{m}/\text{an}$. Les probabilités de corrosion sont donc : $P_{ign,2} = \frac{v_{ign,2}}{v_{ign,1}} \cong 0.034$ et $P_{grn,2} = \frac{v_{grn,2}}{v_{ign,1}} \cong 0.0061$. On notera qu'ayant fixé les valeurs de A et B , on ne

peut plus prendre arbitrairement la probabilité du processus le plus rapide égale à 1. Il n'y a plus de paramètre ajustable et les probabilités $P_{ign,2}$ et $P_{grn,2}$ sont donc calées sur la première étude de CIG forte. Une conséquence est que le calcul est notablement plus long. La comparaison modèle/expérience des épaisseurs perdues et de la vitesse de corrosion en fonction du temps est présentée dans la Figure 3.5. Dans ce cas à nouveau, avec les mêmes paramètres d'échelle $A \cong 0.31$ et $B = 0.825$, expériences et simulations par AC apparaissent en bon accord. Les écarts entre valeurs expérimentales et simulées demeurent inférieurs aux barres d'erreur. Le modèle AC est ainsi capable de simuler correctement un cas de CIG peu prononcé, que ce soit pour le transitoire ou le régime de corrosion stationnaire.

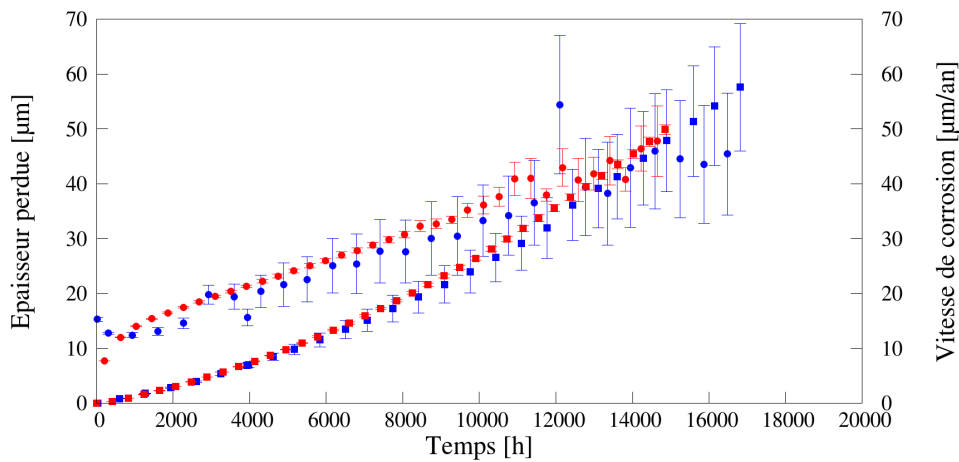


FIGURE 3.5 – Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et simulations par AC, en rouge, dans le cas d'une CIG faible. Les carrés représentent l'épaisseur perdue, les points indiquent la vitesse de corrosion.

L'évolution temporelle de la morphologie dans le cas de CIG faible est présentée sur la Figure 3.6 pour les expériences (colonne de gauche) et les simulations par AC (colonne de droite). Dans ce cas, les angles d'ouverture des sillons sont moins aigus par rapport à ceux présents sur la Figure 3.4, étant caractéristiques d'un régime de CIG faible résultant d'une différence moins importante entre les vitesses (probabilités) de corrosion granulaire

et intergranulaire. En conséquence, l'interface matériau-solution apparait globalement un peu moins rugueuse que dans le cas de la CIG forte (à avancement de corrosion identique en termes d'épaisseur corrodée).

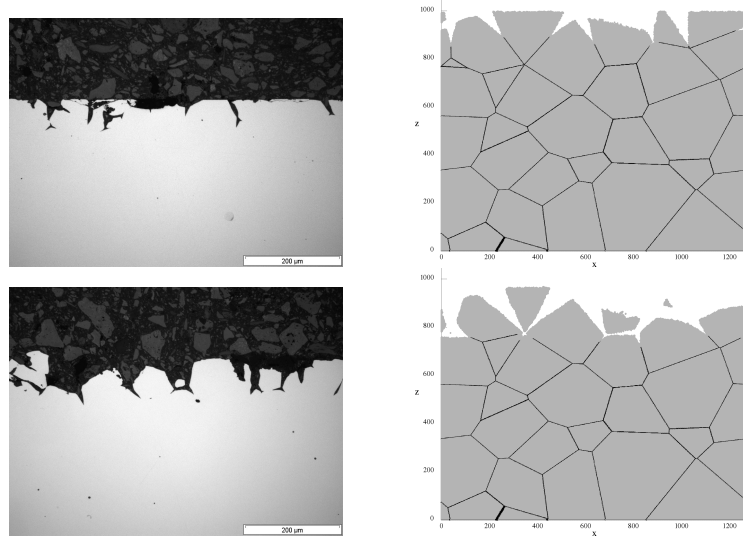


FIGURE 3.6 – Évolution temporelle comparée de la CIG (vue en coupes perpendiculaires à la surface de l'échantillon) : cas d'une CIG faible. Colonne de gauche : expériences aux temps $t = 9757, 16815$ h. Colonne de droite : simulations par AC aux pas de temps $t = 9900, 16500$ h.

3.3.3 Troisième cas : CIG forte suivi par une CIG faible

Le troisième cas combine successivement les deux cinétiques précédentes avec dans l'ordre la CIG forte puis la CIG faible. Les données expérimentales des deux cinétiques sont résumées dans le tableau 3.1.

TABLE 3.1 – Résumé des données de référence concernant l’essai 3 avec succession de régimes cinétiques

	Durées expériences	v_{grn}	v_{ign}
CIG forte	968 h	273 $\mu\text{m}/\text{an}$	1954.08 $\mu\text{m}/\text{an}$
CIG faible	16815 h	12 $\mu\text{m}/\text{an}$	66.08 $\mu\text{m}/\text{an}$

La durée des essais expérimentaux est respectivement de 968h pour la CIG forte et de 16815h (soit environ deux ans) pour le régime de CIG faible.

Le changement de cinétique a été modélisé par une modification des probabilités de corrosion. Cette modification a été effectuée à l’itération qui correspond au temps $t=968$ h dans l’étude 1 (voir Figure 3.3). Dans la présente étude elle intervient à l’itération $i=1200$. À partir de cette itération, les probabilités de corrosion de l’étude 2 sont prises en compte. Un résumé des probabilités de corrosion correspondantes aux deux mécanismes est présenté dans le tableau 3.2.

TABLE 3.2 – Tableau des paramètres de l’AC correspondant aux données du tableau 3.1

	Durées AC	P_{grn}	P_{ign}
CIG forte	1200 itérations	$\frac{273 \mu\text{m}/\text{an}}{1954.08 \mu\text{m}/\text{an}} \cong 0.14$	1
CIG faible	25000 itérations	$\frac{12 \mu\text{m}/\text{an}}{1954.08 \mu\text{m}/\text{an}} \cong 0.0061$	$\frac{66.08 \mu\text{m}/\text{an}}{1954.08 \mu\text{m}/\text{an}} \cong 0.034$

La comparaison complète des résultats est présentée sur la Figure 3.7. Les Figures 3.8 et 3.9 correspondent à des restrictions de ces résultats aux plages temporelles permettant d’isoler respectivement les régimes de CIG forte et faible. La Figure 3.10 présente l’évolution associée de la morphologie (en coupes 2D) pour les expériences et les simulations par AC.

La première période de CIG forte est similaire à celle discutée dans le paragraphe 3.3.1.

Le régime permanent de CIG forte apparait atteint au bout de 968 h, associé à une rugosité de surface importante. La période de CIG faible qui suit se traduit par une baisse franche de la vitesse de corrosion (en lien avec les probabilités plus faibles). Cette vitesse de corrosion décroît ensuite progressivement et lentement, alors que le moteur (c'est-à-dire le milieu oxydant) de la corrosion reste identique. Cette diminution est associée à l'évolution de la morphologie de la surface. Sur la Figure 3.10, on observe en effet que l'interface matériau-solution évolue d'une structure plutôt rugueuse (donc une surface développée importante) issue de la période de CIG forte, pour tendre progressivement vers un nouvel équilibre (structure moins rugueuse comme mise en évidence dans le §3.3.2, donc une surface développée moins importante) lié à son nouvel environnement (CIG faible).

L'accord simulations/expériences est bon, même si l'on constate une légère dérive aux temps longs en ce qui concerne l'épaisseur perdue. Notons que juste après la transition la valeur de la vitesse expérimentale est légèrement plus élevée que dans la valeur simulée, cette dernière se stabilisant rapidement.

Cette différence (indiquée pour la suite avec $\Delta EP(t)$) dans le régime transitoire s'accumule dans les valeurs d'épaisseur perdue et donne les différences visibles. Ceci est confirmé par le fait que l'on peut voir que, pour les temps longs, les vitesses de corrosion des expériences et des simulations restent bien semblables, ce qui montre que c'est bien le régime transitoire à l'origine des différences. La Figure 3.11 représente cette différence $\Delta EP(t)$ pour les temps longs de l'expérience.

Comme précédemment, les écarts observés restent quoi qu'il en soit bien en deçà des barres d'erreur calculées. On rappelle encore ici que les facteurs d'échelle A et B sont identiques dans les trois cas examinés.

La bonne cohérence modèle-expérience permet également de conclure que le comportement observé pendant la phase de CIG faible peut être globalement expliqué uniquement à partir de l'évolution géométrique du système. On peut donc *a priori* avancer que

les autres effets physico-chimiques potentiels (non pris en compte dans le modèle) n'ont pas d'impact significatif sur l'évolution de la corrosion sur les échelles de temps regardées. Par exemple, la possible évolution de la nature de l'oxyde formé en surface en fonction de la nature de l'environnement chimique, ne semble pas avoir d'impact majeur.

Le modèle proposé est à notre connaissance le premier à traiter ce problème de changement d'intensité de CIG sur le matériau. Il a montré que le matériau s'adapte progressivement d'un point morphologique aux nouvelles conditions de corrosion. Il ouvre la porte vers des applications pratiques multiples. Par exemple, il sera d'intérêt d'étudier l'alternance de la corrosion uniforme (caractéristique du fonctionnement nominal de la plupart des équipements industriels) et de la CIG (pouvant résulter de rinçages périodiques sur ces équipements).

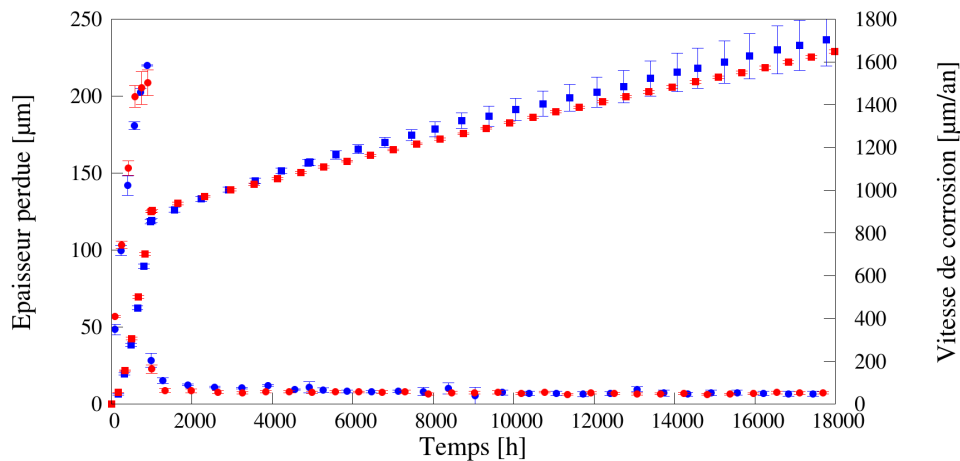


FIGURE 3.7 – Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et simulations par AC, en rouge. Les carrés représentent l'épaisseur perdue, les points indiquent la vitesse de corrosion.

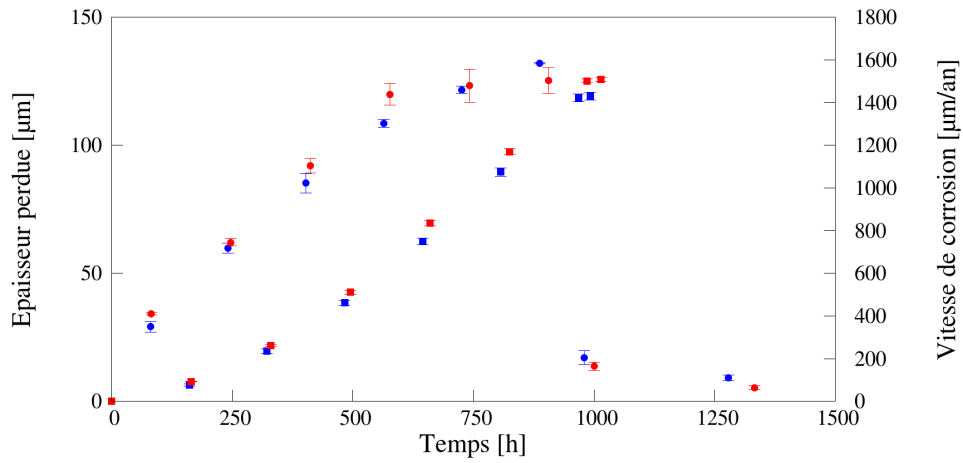


FIGURE 3.8 – Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et simulations par AC. Agrandissement de la Figure 3.7 pour les temps courts en régime de CIG forte.

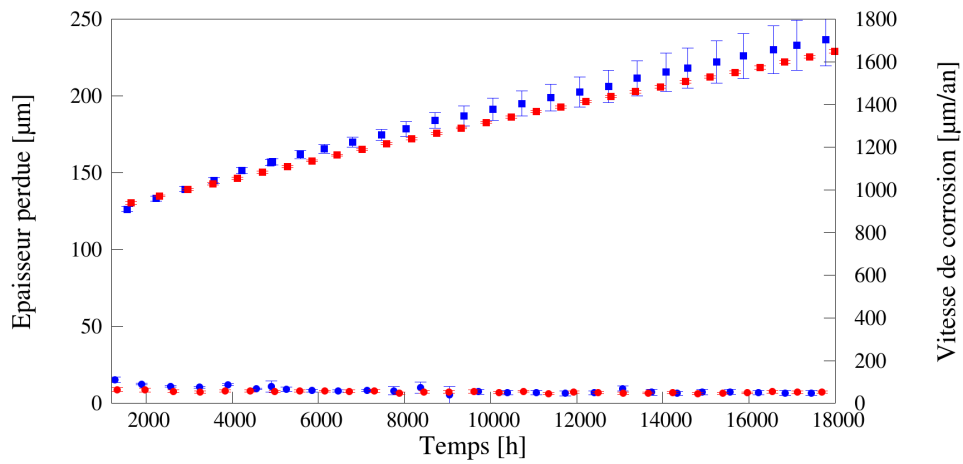


FIGURE 3.9 – Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et simulations par AC. Restriction "aux temps longs" de la Figure 3.7 en régime de CIG faible.

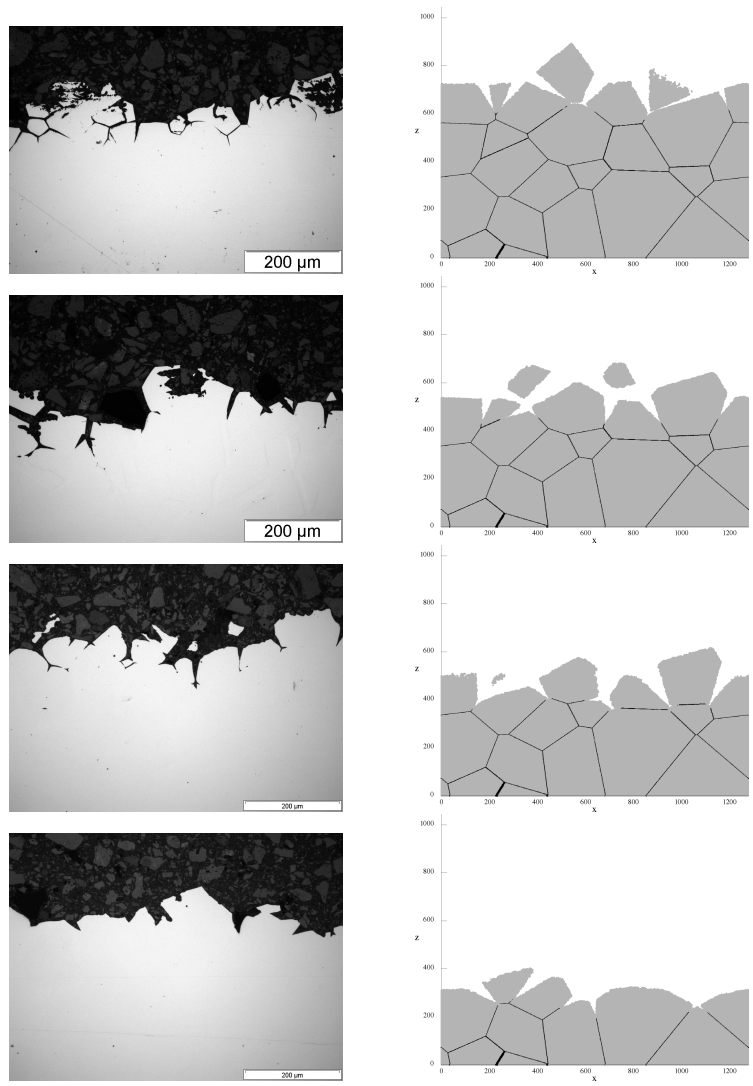


FIGURE 3.10 – Évolution temporelle comparée de la CIG (vue en coupes perpendiculaires à la surface de l'échantillon) : cas d'une CIG forte suivi par une CIG faible. Colonne de gauche : expériences aux temps $t = 968, 4890, 8712, 17783$ h. Colonne de droite : simulations par AC aux temps $t = 825, 4950, 9075, 17325$ h.

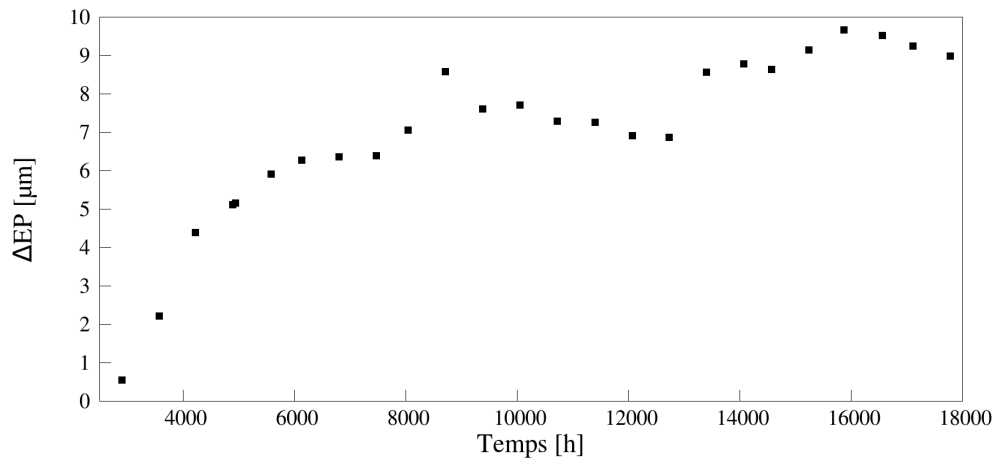


FIGURE 3.11 – Représentation de la différence entre l'épaisseur perdue expérimentale et simulée pour les temps longs.

Conclusions et perspectives

Conclusions générales

Ce travail a eu pour objectif la réalisation d'un modèle de corrosion intergranulaire fondé sur la méthode des automates cellulaires et de l'outil numérique associé. Le modèle et l'outil que nous avons réalisés permettent de simuler le comportement d'un matériau soumis à une corrosion à la fois granulaire et intergranulaire, notamment en ce qui concerne son comportement à long terme. Les cinétiques des réactions de corrosion ont été représentées par deux probabilités de corrosion granulaire et intergranulaire, ce qui donne au modèle et à l'approche de la corrosion utilisée un caractère probabiliste.

La revue bibliographique qui fait l'objet du premier chapitre de ce manuscrit nous a permis de rappeler les principes généraux de la corrosion et, en particulier, de la corrosion intergranulaire des aciers. Nous avons introduit la distinction entre aciers austénitiques sensibilisés et non-sensibilisés, et en ce qui concerne l'étude de la corrosion intergranulaire de ces derniers nous avons recensé les techniques expérimentales et les modèles de corrosion présents dans la littérature. Une attention particulière a été portée à la méthode SCIANS. Nous avons également présenté la méthode des automates cellulaires, ses origines et principes fondamentaux. Les principales études de corrosion utilisant cette méthode ont été citées et, pour un certain nombre d'entre elles, commentées.

La présentation de notre modèle 3D de corrosion intergranulaire par automates cellulaires fait l'objet du deuxième chapitre. Nous en avons explicité toutes les caractéristiques, en termes de réseau de cellules, de voisinages, de liste d'états possibles pour les cellules ainsi que de règles de transition qui déterminent l'évolution du système. Trois types de réseaux

3D ont été considérés et évalués du point de vue de la capacité du modèle à restituer deux caractéristiques essentielles des vitesses de corrosion intergranulaire expérimentales, à savoir leur justesse et leur isotropie. Concernant ces aspects, une première étude de sensibilité par rapport au type de réseau a été effectuée à l'aide d'un modèle d'automates cellulaires à la fois synchrone, déterministe (avec lequel une simulation donnée est reproductible), et dont les règles de transition confèrent aux évolutions des processus simulés un caractère irréversible. Cette étude a fait l'objet d'un article soumis à la revue *Journal of Computational Science*, dans lequel nous montrons notamment que le réseau de cellules de type hexagonal (HCP) est celui qui présente les meilleures aptitudes à restituer la justesse et l'isotropie des vitesses de corrosion intergranulaire.

Deux outils numériques mettant en œuvre notre modèle d'automates cellulaires probabilistes, fondés sur des algorithmes respectivement synchrone et asynchrone, ont été réalisés. Les performances et les caractéristiques de ces outils ont été étudiées et comparées en détail. De nombreuses études de sensibilité par rapport aux différents paramètres constitutifs du modèle (type de réseau de cellule, probabilités de corrosion granulaire et intergranulaire, règles de transition) ont été réalisées, dans différents contextes : dissolution granulaire en géométrie plane, dissolution de joints de grains de différentes épaisseurs (en termes de nombre de cellules représentatives) et de toutes orientations dans l'espace. Nous nous sommes attachés à caractériser le comportement de ces outils en termes de liens entre paramètres d'entrée et sorties d'intérêt, les plus importants d'entre eux étant les vitesses de corrosion granulaire et intergranulaire. Nous avons également pu analyser les différences obtenues à l'aide de l'un ou l'autre de ces outils en termes de rugosité chimique, dans une étude de corrosion granulaire qui nous a permis de mettre en évidence une différence de comportement fondamentale.

À l'issue de cette étude comparative approfondie il apparaît que l'outil asynchrone couplé à un réseau de cellules HCP présente les meilleures caractéristiques, d'une part parce qu'il fournit de meilleurs résultats quant à la justesse et l'isotropie des vitesses de corrosion intergranulaire, et d'autre part parce qu'il fournit des vitesses de corrosion qui dépendent linéairement des probabilités introduites comme paramètres d'entrée, ce qui

simplifie considérablement la procédure qui permet de caler ces derniers en vue de réaliser des comparaisons simulations/expériences. Afin de pouvoir réaliser de telles comparaisons, nous avons mis au point un algorithme qui nous permet de générer des diagrammes de Voronoï 3D représentant des « analogues numériques » d'échantillons d'aciers (dont les grains sont donc considérés comme convexes), par croissance isotrope à partir d'un nombre donné de « germes » initiaux placés aléatoirement selon une distribution uniforme dans le volume du réseau. Ce sont ces « matériaux modèle » qui ont servi de base aux simulations réalisées dans le cadre des comparaisons simulations/expériences que nous avons effectuées. Nous avons également introduit des facteurs d'échelle (en temps et en espace) qui permettent de faire le lien entre les paramètres du modèle que sont « le nombre d'itérations et la dimension des cellules du réseau », d'une part, et les paramètres réels correspondant que sont « l'écoulement du temps réel (expérimental) et les dimensions spatiales caractéristiques des matériaux », d'autre part. Les procédures permettant de calculer ces facteurs d'échelles ont été détaillées.

L'étude et la caractérisation complète du modèle asynchrone, incluant une comparaison simulations/expérience dans un contexte de corrosion intergranulaire en milieu oxydant indépendant du temps, a fait l'objet d'un article oublié dans la revue *Corrosion Science*. Cet article est retranscrit en intégralité au chapitre 3 de ce manuscrit. Nous avons pu montrer la capacité du modèle AC proposé à simuler la dégradation temporelle d'un acier soumis à la CIG en bon accord avec la cinétique de corrosion observée expérimentalement. Un résultat particulièrement intéressant est que le modèle permet la description précise de l'évolution du front de CIG (paramètre partiellement et difficilement accessible expérimentalement). Ceci est un atout fort pour une application opérationnelle dans le but par exemple, d'estimer la durée de vie d'un équipement industriel soumis à la CIG pour anticiper au mieux son remplacement.

Nous avons pu également aborder la comparaison des résultats de notre modèle avec des résultats d'expériences de corrosion intergranulaire durant lesquelles les caractéristiques du milieu oxydant évoluent dans le temps (pouvant être représentatif du fonctionnement de certains équipements industriels). À notre connaissance, c'est la première fois qu'une

modélisation est proposée pour ce type de configuration. Ces comparaisons font apparaître un bon accord entre simulations et expériences. Elles nous permettent en particulier de montrer de quelle manière le modèle par automates cellulaires que nous avons mis au point offre la possibilité d'effectuer des prédictions complètes, à la fois « en volume » et « aux temps longs », en se fondant sur des valeurs de paramètres qui peuvent être déterminées à l'aide de mesures expérimentales effectuées « aux temps courts » à partir d'une vue en coupe d'un échantillon corrodé de taille suffisante pour contenir plusieurs grains. Ce modèle proposant des simulations justes et représentatives, sera un atout important dans la gestion des équipements industriels pouvant être soumis à la CIG.

Perspectives futures

L'approche par la méthode des automates cellulaires s'avère être prometteuse en matière de modélisation de la corrosion. Ses caractéristiques de simplicité et d'adaptation « naturelle » aux problèmes à frontières mobiles, notamment, font d'elle un outil de choix pour ce type d'études. On peut parfaitement espérer que des outils numériques reposant sur cette méthode puissent un jour devenir des outils d'"aide à la décision" en matière de désignation de matériaux (s'agissant par exemple de discriminer tel ou tel matériau sur un critère de résistance à un processus donné, en fonction de la taille des grains) ou encore d'aide au pilotage d'installations, sous l'angle « suivi des matériaux ». En ce qui concerne la modélisation de la corrosion intergranulaire en particulier, plusieurs pistes de complexification de notre modèle nous semblent intéressantes à suivre.

La première consisterait à introduire dans le modèle les éléments permettant d'intégrer les réactions d'oxydo-réduction entre le matériau et les espèces oxydantes du milieu liquide, responsables de la corrosion granulaire et intergranulaire. Cela nécessiterait d'une part d'utiliser des probabilités de corrosion granulaires et intergranulaires dépendant de la concentration en espèces oxydantes dans la solution (probabilités basées sur la relation de Butler-Volmer, par exemple). D'autre part, dans les cas où cette réactivité de surface serait limitée par la diffusion des espèces oxydantes en solution, un module spécifique serait à développer pour intégrer le transport de matière en solution dans le modèle.

La deuxième concernerait une prise en compte plus fine des joints de grains et de leur inhomogénéité éventuelle au sein du matériau. Cela consisterait à introduire une probabilité de corrosion intergranulaire (et donc une réactivité intergranulaire) qui serait fonction de la nature du joint de grains sur le plan de sa structure (prise en compte de la désorientation des réseaux cristallins des deux grains adjacents), et sur le plan de sa nature chimique (prise en compte de la présence d'agrégats d'espèces ségrégués distribués aléatoirement ou non).

Une autre voie particulièrement intéressante s'inscrit dans l'ensemble des couplages possibles entre la méthode des automates cellulaires et d'autres méthodes numériques plus classiques (dans lesquelles on manipule des « nombres réels »). Un cas d'application d'intérêt serait le couplage entre corrosion et thermique, pour simuler par exemple le comportement d'équipements industriels fonctionnant sous flux thermique (dans lesquels la solution oxydante est chauffée par une source de chaleur de l'autre côté de la paroi de l'équipement, induisant un gradient thermique au cœur du matériau). Parmi toutes les possibilités techniquement envisageables, il s'agirait d'introduire un module permettant de calculer la température à tout « instant » (donc à chaque itération du modèle AC) au niveau de l'interface « matériau/solution ». On pourrait alors envisager de simuler des situations « en environnement à température variable », en particulier dans des cas où l'on sait que la réactivité dépend fortement de la température. Dans le même esprit, le couplage entre un modèle par automates cellulaires et un module de calcul des contraintes par la méthode des éléments finis a déjà été réalisé, permettant d'aborder l'étude du phénomène de corrosion sous contraintes [64].

Notons enfin que l'outil que nous avons réalisé pourrait fort bien être utilisé dans le cadre d'études concernant d'autres domaines de la physique, dès lors que la problématique des chemins de longueurs minimales dans un milieu 3D hétérogène (dans lequel on aurait une, deux, voire plus de deux vitesses caractéristiques différentes) aurait un lien clair avec le phénomène étudié. Un exemple typique concernerait les écoulements dans des milieux granulaires de toutes natures (c'est-à-dire dont les grains réalisent un pavage plus ou moins dense de l'espace) ou encore poreux.

Bibliographie

- [1] W. D. Callister. *Materials science and engineering : an introduction*. John Wiley & Sons, 7th edition, 2007.
- [2] C. F. Perez-Brokate. *Etude de la competition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [3] D. Landolt. Corrosion et chimie de surface des métaux. In *Traité des Matériaux*, volume 12. PPUR presses polytechniques, 1997.
- [4] P. Van der Weeën, A. M. Zimer, E. C. Pereira, L. H. Mascaro, O. M. Bruno, and B. De Baets. Modeling pitting corrosion by means of a 3D discrete stochastic model. *Corrosion Science*, 82 :133–144, 2014-05.
- [5] L. Lei, L. Xiaogang, D. Chaofang, X. Kui, and L. Lin. Cellular automata modeling on pitting current transients. *Electrochemistry Communications*, 11(9) :1826–1829, 2009-09.
- [6] W. Bogaerts. *NACE Basic Corrosion Course*. NACE International, Houston, 1999.
- [7] M.G. Fontana. *Corrosion Handbook*. McGraw-Hill, 3rd edition, 1986.
- [8] N. Birbilis and B. Hinton. *Corrosion and corrosion protection of aluminum*, chapter 19, pages 574–604. Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering, 2011.
- [9] V. Randle. Grain boundary engineering : an overview after 25 years. *Materials Science and Technology*, 26(3) :253–261, 2010-03.
- [10] Corrosion by acid nitric. In *Corrosion in the chemical processing industry*, pages 184–186. ASM International members, 1994.

- [11] M. Mayuzumi, J. Ohta, and T. Arai. Effects of cold work, sensitization treatment, and the combination on corrosion behavior of stainless steels in nitric acid. *Corrosion*, 54(4) :271–280, 1998.
- [12] K. E. Pinnow and A. Moskowitz. Corrosion resistance of stainless steel weldments. *Weld. J.*, 49(6) :278s–284s, 1970.
- [13] B. Gwinner, M. Auroy, F. Balbaud-Célérier, P. Fauvet, N. Larabi-Gruet, P. Laghou-taris, and R. Robin. Towards a reliable determination of the intergranular corrosion rate of austenitic stainless steel in oxidizing media. *Corrosion Science*, 107 :60–75, 2016-06.
- [14] I. Hamada and K. Yamauchi. Niobium-added type 308 stainless steel weld metal resistant to sensitization by postweld heat treatment and low-temperature aging. *Corrosion*, 58(1) :82–93, 2002.
- [15] C. Singh, H. Kumar, and R. Kumar. Research on the diffusion of Ti-based stabilizer through flux coated GTAW to reduce carbide precipitation in SS304 weldment. *Materials Today : Proceedings*, 5(9) :18689–18696, 2018.
- [16] P. Fauvet. Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants. In D. Féron, editor, *Nuclear corrosion science and engineering*. Woodhead Publishing, 2012.
- [17] ORANO Group. Un cycle sous contrôle. <https://www.orano.group/fr/expertise-sur-tout-le-cycle/de-l-exploration-au-recyclage/leader-mondial-dans-le-recyclage-des-combustibles-uses>, 2020.
- [18] G. Andreoletti, P. Chambrette, A. Mercier, J.-P. Moulin, F. Thurin, and C. Vittoz. Industrial feedback of intercycle uranyl nitrate concentration in stainless steel 304L evaporator. Eurocorr 2006, 2006.
- [19] J. S. Armijo. Intergranular corrosion of non-sensitized austenitic stainless steels. *Corrosion*, 24 :24–30, 1968.
- [20] E. Tcharkhtchi-Gillard, M. Benoit, P. Clavier, B. Gwinner, F. Miserque, and V. Vivier. Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domains. *Corrosion Science*, 107 :182–192, 2016-06.

- [21] G. Shit and S. Ningshen. The corrosion behavior of compositional modified AISI type 304L stainless steel for nitric acid application. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 66(2) :149–158, 2019.
- [22] V. Kain, S. Khan, A. V. R. Reddy, and P. K. Wattal. Corrosion of non-sensitized austenitic stainless steels in nitric acid environment : An electrochemical approach. In *Century of Stainless Steels*, volume 794 of *Advanced Materials Research*, pages 517–529. Trans Tech Publications LTD, 2013.
- [23] S. Ningshen and M. Sakairi. Corrosion degradation of AISI type 304L stainless steel for application in nuclear reprocessing plant. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(12) :3533–3542, 2015.
- [24] S. Gopinath and S. Ningshen. The corrosion behavior of compositional modified AISI type 304L stainless steel for nitric acid application. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 66, 2019.
- [25] H. Badet and F. Poineau. Corrosion studies of stainless steel 304L in nitric acid in the presence of uranyl nitrate : effect of temperature and nitric acid concentration. *Springer Nature Applied Science*, 2 :459, 2020.
- [26] B. F. Dunnett and G. O. H. Whillock. Intergranular corrosion of stainless steels : a method to determine the long-term corrosion rate of plate surfaces from short-term coupon tests. *Corrosion*, 59(3) :274–283, 2003.
- [27] G. O. H. Whillock and B. F. Dunnett. Intergranular corrosion testing of austenitic stainless steels in nitric acid solutions. In Eurocorr 2004, editor, *Société de Chimie Industrielle*, pages 1–10, 2004.
- [28] M. L. C. Lim, R. Matthews, M. Oja, R. Tryon, R. G. Kelly, and J. R. Scully. Model to predict intergranular corrosion propagation in three dimensions in AA5083-H131. *Materials & Design*, 96 :131–142, 2016-04.
- [29] G. Voronoi. Nouvelles applications des paramètres continus la théorie des formes quadratiques. deuxième mémoire, recherches sur les paralléloèdres primitifs,. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik*, 134 :198–287, 1908.

- [30] M. L. C. Lim, R. G. Kelly, and J. R. Scully. Overview of intergranular corrosion mechanisms, phenomenological observations, and modeling of AA5083. *Corrosion*, 72(2) :198–220, 2016.
- [31] S. Sarkar, J. E. Warner, W. Aquino, and M. D. Grigoriu. Stochastic reduced order models for uncertainty quantification of intergranular corrosion rates. *Corrosion Science*, 80 :257–268, 2014.
- [32] S. Zhao, D. A. Wolfe, T.-. Huang, and G. S. Frankel. Generalized model for IGC growth in aluminum alloys. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 137(7) :2405–2412, 2007.
- [33] L. Beaunier, M. Froment, and C. Vignaud. A kinetical model for the electrochemical grooving of grain boundaries. *Electrochimica Acta*, 25(10) :1239–1246, 1980.
- [34] B. Gwinner, J.-M. Borgard, E. Dumonteil, and A. Zoia. A stereological approach for measuring the groove angles of intergranular corrosion. *Corrosion Science*, 115 :1–7, 2017.
- [35] Adrien Emery. *Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant*. PhD thesis, PSL Research University, 2020.
- [36] B. Chopard and M Droz. *Cellular Automata Modeling of Physical Systems*. Cambridge University Press, 1998.
- [37] S. Ulam. *Adventures of a mathematician*. Charles Scribner’s Son, New York, 1976.
- [38] John Von Neumann and Arthur W. Burks. *Theory of self-reproducing automata*. University of Illinois Press, Urbana and London, 1966.
- [39] M. Gardner. The fantastic combinations of John Conway’s new solitaire game "life". *Scientific American*, 223 :120–123, 1970.
- [40] J. Kari. Cellular automata. *University of Turku*, 2013.
- [41] L. Hernández Encinas, S. Hoya White, A. Martín del Rey, and G. Rodríguez Sánchez. Modelling forest fire spread using hexagonal cellular automata. *Applied Mathematical Modelling*, 31(6) :1213–1227, 2007.

- [42] S. Gobron, H. Bonafos, and D. Mestre. GPU accelerated computation and visualization of hexagonal cellular automata. In Umeo, H. and Morishita, S. and Nishinari, K. and Komatsuzaki, T. and Bandini, S., editor, *Cellular Automata, Proceedings*, volume 5191 of *Lecture Notes in Computer Science*, pages 512+. Springer-Verlag Berlin, 2008.
- [43] S. Guiso, D. di Caprio, J. de Lamare, and B. Gwinner. Influence of the grid cell geometry on 3D cellular automata behavior in intergranular corrosion, 2019. Submitted to *Journal of Computational Science*.
- [44] K. Jahns, K. Balinski, M. Landwehr, V. Braz Trindade, J. Wubbelmann, and U. Krupp. Modeling of intergranular oxidation by the cellular automata approach. *Oxidation of Metals*, 87(3) :285–295, 2017.
- [45] D. di Caprio, J. Stafiej, G. Luciano, and L. Arurault. 3D cellular automata simulations of intra and intergranular corrosion. *Corrosion Science*, 112 :438–450, 2016.
- [46] S. Shahmoradi, F. Nowshiravan Rahatabad, and K. Maghooli. A stochastic cellular automata model of growth of avascular tumor with immune response and immunotherapy. *Informatics in Medicine Unlocked*, 12 :81–87, 2018.
- [47] C. F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, Mahé É, D. Féron, and J. De Lamare. Cyclic voltammetry simulations with cellular automata. *Journal of Computational Science*, 11 :269–278, 2015.
- [48] A. Dupuis and B. Chopard. Cellular automata simulations of traffic : A model for the city of Geneva. *Network and Spatial Economics*, 3 :9–21, 2003.
- [49] M. Tsugawa, Y. Tanaka, and T. Matsuno. An ocean general circulation model on a quasi-homogeneous cubic grid. *Ocean Modelling*, 22(1) :66–86, 2008.
- [50] V. Lupiano, F. Chidichimo, G. Machado, P. Catelan, L. Molina, C. R. Calidonna, S. Straface, G. M. Crisci, and S. Di Gregorio. From examination of natural events to a proposal for risk mitigation of lahars by a cellular-automata methodology : a case study for Vascim valley, Ecuador. *Natural Hazards and Earth System Sciences*, 20(1) :1–20, 2020.

- [51] M. Bezbradica, A. Barat, H.J. Ruskin, and M. Crane. Probabilistic models for dissolution of ethylcellulose coated microspheres. In *ESM 2010 - 2010 European Simulation and Modelling Conference*, pages 408–412. EUROSIS, 2010.
- [52] M. Dascalu, M. Malita, A. Barbilian, E. Franti, and G. M. Stefan. Enhanced cellular automata with autonomous agents for Covid-19 pandemic modeling. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 23 :S15–S27, 2020.
- [53] M. Brenner. Simulating COVID-19 with Cellular Automata, 2020. <https://towardsdatascience.com/simulating-covid-19-with-cellular-automata-aeb820910a9>.
- [54] S. Ghosh and S. Bhattacharya. Computational model on covid-19 pandemic using probabilistic cellular automata, 2020. arXiv 2006.11270, physics.soc-ph.
- [55] K. S. Pokkuluri and S.S.S.N.U. Devi Nedunuri. A novel cellular automata classifier for Covid-19 prediction. *Journal of Health Sciences*, 10(1) :34–38, 2020.
- [56] C. F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, and A. Chaussé. Overview of Cellular Automaton Models for Corrosion. In *Cellular Automata*, number 8751 in Lecture Notes in Computer Science, pages 187–196. Springer International Publishing, January 2014.
- [57] M. C. Chen and Q. Q. Wen. Simulation of corrosion process for structure with the cellular automata method. In *2nd International Conference on Civil Engineering and Materials Science*, volume 216 of *IOP Conference Series-Materials Science and Engineering*. IOP Publishing LTD, 2017.
- [58] M. Zenkri, D. di Caprio, C. Pérez-Brokate, D. Féron, J. de lamare, A. Chaussé, F. Ben Cheikh Larbi, and F. Raouafi. Contribution of cellular automata to the understanding of corrosion phenomena. *Condens. Matt. Phys.*, 20(3) :33802 :1–13, 2017.
- [59] P. Córdoba-Torres, R. P. Nogueira, L. De Miranda, L. Brenig, J. Wallenborn, and V. Fairén. Cellular automaton simulation of a simple corrosion mechanism :

- mesoscopic heterogeneity versus macroscopic homogeneity. *Electrochimica acta*, 46(19) :2975–2989, 2001.
- [60] C. Vautrin-UI, A. Taleb, J. Stafiej, A. Chaussé, and J. P. Badiali. Reprint of “Mesoscopic modelling of corrosion phenomena : Coupling between electrochemical and mechanical processes, analysis of the deviation from the Faraday law”. *Electrochimica Acta*, 52(27) :7802–7810, 2007.
- [61] C. Vautrin-UI, H. Mendy, A. Taleb, A. Chaussé, J. Stafiej, and J. P. Badiali. Numerical simulations of spatial heterogeneity formation in metal Corrosion. *Corrosion Science*, 50(8) :2149–2158, 2008.
- [62] C.F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, and A. Chaussé. Three dimensional discrete stochastic model of occluded corrosion cell. *Corrosion Science*, 111 :230–241, 2016.
- [63] W. Haitao and H. En-Hou. Computational simulation of corrosion pit interactions under mechanochemical effects using a cellular automaton/finite element model. *Corrosion Science*, 103 :305–311, 2016.
- [64] O.O. Fatoba, R. Leiva-Garcia, S.V. Lishchuk, N.O. Larrosa, and R. Akid. Simulation of stress-assisted localised corrosion using a cellular automaton finite element approach. *Corrosion Science*, 137 :83–97, 2018-06.
- [65] F. Biondini, F. Bontempi, D. M. Frangopol, and P. G. Malerba. Cellular automata approach to durability analysis of concrete structures in aggressive environments. *Journal of Structural Engineering*, 130(11) :1724–1737, 2004.
- [66] W. Bołt, J. M. Baetens, and B. De Baets. On the decomposition of stochastic cellular automata. *Journal of Computational Science*, 11 :245–257, 2015.
- [67] Taide Tan and Yitung Chen. Simulations of metal oxidation in lead bismuth eutectic at a mesoscopic level. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power-Transactions of the ASME*, 131(3), 2009-05.
- [68] G. Y. Vichniak. Simulating physics with cellular automata. *Physica D*, 10 :96–116, 1984.

- [69] T. Toffoli. Cellular automata as an alternative to (rather than an approximation of) differential equations on modeling physics. *Physica D*, 10 :117–127, 1984.
- [70] S. V. Lishchuk, R. Akid, and K. Worden. A cellular automaton based model for predicting intergranular corrosion in aerospace alloys. *Proc. EUROCORR-2008, Edinburgh, UK*, 2008.
- [71] S.V. Lishchuk, R. Akid, K. Worden, and J. Michalski. A cellular automaton model for predicting intergranular corrosion. *Corrosion Science*, 53(8) :2518–2526, 2011.
- [72] A. Taleb and J. Stafiej. Numerical simulation of the effect of grain size on corrosion processes : Surface roughness oscillation and cluster detachment. *Corrosion Science*, 53(8) :2508–2513, 2011.
- [73] T. Igarashi, A. Komatsu, T. Motooka, F. Ueno, Y. Kaji, and M. Yamamoto. Simulations of intergranular corrosion feature for stainless steel using cellular automata method. *Zairyo to Kankyo/ Corrosion Engineering*, 63(7) :431–437, 2014.
- [74] T. Igarashi, A. Komatsu, T. Motooka, F. Ueno, and M. Yamamoto. Three dimensional computational modelling and simulation of intergranular corrosion propagation of stainless steel. In *19th International Corrosion Congress, Jeju, Korea*, pages 1–7, 2014.
- [75] T. Igarashi, E. Irisawa, C. Kato, F. Ueno, and H. Abe. Intergranular corrosion simulation of stainless steel considering nitric acid solution condition. In *Eurocorr 2017*, 2016.
- [76] Edward F. Moore. Gedanken-experiments on sequential machines. In *Automata Studies. (AM-34)*, volume 34, pages 129–154. Princeton University Press, Princeton, 1956.
- [77] S. Guiso, D. di Caprio, J. de Lamare, and B. Gwinner. Intergranular corrosion : comparison between experiments and cellular automata simulations. *Corrosion Science*, 177(108953), 2020.
- [78] B. Diawara, Y.-A. Beh, and P. Marcus. Atomistic simulation of the passivation of iron-chromium alloys using calculated local diffusion activation barriers. In P. Mar-

- cus and V. Maurice, editors, *Passivation of Metals and Semiconductors, and Properties of Thin Oxide Layers*, pages 651–657. Elsevier B. V., 2006.
- [79] M. Hantz and J. Courtault. Etude de la robustesse des automates cellulaires bidimensionnels asynchrones. Rapport de Master "Initiation à la recherche", 2009.
- [80] S. Falco, F. De Cola, and N. Petrinic. A method for the generation of 3D representative models of granular based materials. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, 112 :338–359, 2017.
- [81] R. Brommesson, M. Ekh, and C. Joseph. 3D grain structure modelling of intergranular fracture in forged haynes 282. *Engineering Fracture Mechanics*, 154 :57–71, 2016.
- [82] S. Ghosh, Z. Nowak, and K. Lee. Quantitative characterization and modeling of composite microstructures by Voronoï cells. *Acta Materialia*, 45(6) :2215–2234, 1997.
- [83] Jacques De Lamare. « Mini-GPS 3D » un modèle tridimensionnel probabiliste et géométrique pour la détermination des longueurs et temps de parcours minimaux des chemins inter-granulaires dans le cas de milieux microstructurés à grains convexes : Application à la corrosion inter-granulaire. Technical report, CEA - Centre de Paris Saclay, 2016.

Liste des figures

1.1	(a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme [2]. (b) La localisation d'une des demi-réactions génère une corrosion localisée, mettant en jeu d'une part le transport d'électrons dans le matériau (flèche noire) et d'autre part le transport d'ions dans l'électrolyte (flèche rouge) généralement par diffusion, qui en constitue le plus souvent l'étape limitante [3].	6
1.2	Exemple de CIG dans un acier inoxydable soudé [1].	9
1.3	Appauvrissement en chrome dans un acier inoxydable suite à la précipitation de carbures de chrome Cr_{23}C_6 [1].	10
1.4	Schéma du procédé PUREX [16, 17].	11
1.5	Illustration des différents régimes de corrosion à travers une courbe dite "intensité-potentiel". Transition d'un régime passif à transpassif [1, 16]. . .	12
1.6	Images expérimentales illustrant les deux phases de la CIG pour les aciers inoxydables non-sensibilisés.	13
1.7	Courbes de polarisation pour un acier 304L en fonction de la concentration de HNO_3 [24].	14
1.8	Exemples d'essais de gravimétrie permettant de mesurer des pertes de masse en fonction du temps et d'en déduire des épaisseurs corrodées et/ou des vitesses de corrosion.	15
1.9	Exemple de chemins dans un modèle à briques [32].	18
1.10	Schéma géométrique d'un sillon triangulaire [13].	19

1.11 Exemple de calcul de la profondeur pour un grain [13].	20
1.12 Évolution de la morphologie des grains à différents pas de temps [13]. Dans cet exemple $V_s = 0.3\mu\text{m/d}$, $V_{gb} = 3\mu\text{m/d}$ et $D = 90\mu\text{m}$).	21
1.13 Description de la CIG à partir de différents paramètres [13].	22
1.14 Évolutions temporelles de la perte d'épaisseur d'un échantillon et de la surface exposée (exprimée en pourcentage par rapport à sa valeur initiale), calculées à l'aide du modèle SCIANS [13] avec les paramètres suivants : $V_s = 0.3\mu\text{m/d}$, $V_{gb} = 3\mu\text{m/d}$ et $D = 90\mu\text{m}$	23
1.15 Exemple de "Game of Life" où les cellules jaunes sont vivantes et celles grises sont mortes [36] pour des pas de temps successifs.	24
1.16 Voisinage 3D dans un réseau cubique, selon Von Neumann (à gauche) et Moore (à droite) [47].	25
1.17 Représentation de l'état initial d'une surface métallique en contact avec une solution neutre [2].	27
1.18 Exemple de scénario de corrosion localisée. (a) Dans un premier temps, la corrosion est principalement uniforme. (b) L'accumulation locale d'ions acides induit une séparation des zones acides et basiques. (c) Dans le deuxième régime, la corrosion localisée est prédominante, la zone basique protège le métal passif et on assiste à la formation d'îlots. (d) Une fois détachés, les îlots se dissolvent, le pH se re-homogénéise et le système revient à un état quasi-initial pour l'ensemble "surface-solution" [2].	28
1.19 Représentation de l'état initial d'un système pour l'étude de la corrosion par piqûre [2].	30
1.20 Vues diagonales coupées illustrant les différents régimes de croissance de la piqûre : (a) amorçage, (b) instabilité de croissance, (c) croissance rapide stable [2].	30
1.21 Schéma explicatif du couplage entre automates cellulaires et éléments fi- nis [64].	32
1.22 État initial du réseau [70].	35

1.23	Représentation des trois réseaux pendant la corrosion : (a) carré, (b) en briques et (c) de type diagramme Voronoï [72].	37
1.24	Représentation des lois de transition dans le modèle d'oxydation en 2D de la référence [44].	38
2.1	Représentation 3D d'une cellule (en rouge) entourée de ses voisins dans le cas du voisinage de Moore pour un réseau cubique.	44
2.2	Représentation schématique de la superposition des plans dans un maillage de type HCP, avec la superposition des plans A (en blanc), B (en noir) [77].	45
2.3	Représentation du réseau FCC(111) en 3D (a) et avec la superposition des plans (b).	46
2.4	Représentation schématique des états possibles pour une cellule.	47
2.5	Algorithme de corrosion granulaire et intergranulaire.	49
2.6	Représentation de l'algorithme synchrone de corrosion	52
2.7	Représentation schématique (a) d'une cube élémentaire constitué des 8 sous-cubes dont l'un (par exemple celui qui est indiqué en bleu foncé) sera utilisé pour l'exécution d'une instance du kernel. (b) Agencement planaire de 16 cubes élémentaires pouvant être traités "en parallèle", puisque les voisinages des cellules qui les constituent ne se recouvrent pas.	54
2.8	Représentation du jeu de la vie avec mise à jour synchrone (a) et asynchrone (b) des cellules [79].	55
2.9	Représentation schématique de la croissance des sphères pour la génération d'un diagramme de Voronoï où chaque couleur est associée à une sphère partant d'un point initial.	59
2.10	Exemple de diagramme 3D de Voronoï [77].	60
2.11	Comparaison des écarts $\delta(\theta, \phi)$ dans le cas d'un algorithme synchrone [43] et asynchrone pour le réseau HCP [77].	81
2.12	Comparaison des écarts $\delta(\theta, \phi)$ dans le cas d'un algorithme synchrone [43] et asynchrone pour le réseau cubique.	82

2.13	Comparaison des écarts $\delta(\theta, \phi)$ dans le cas d'un algorithme synchrone [43] et asynchrone pour le maillage FCC(111).	84
2.14	Représentation de la vitesse $v_{z,ign}$ en fonction de l'inclinaison θ (avec $\phi = 0$) pour différentes probabilités P_{ign}	86
2.15	Représentation de l'état initial du système pour l'étude de dissolution purement granulaire [77].	87
2.16	Comparaison des résultats en termes de vitesse de corrosion v et rugosité chimique λ en régime stationnaire pour les algorithmes synchrone (a) et asynchrone (b)	89
2.17	Comparaison entre les résultats expérimentaux [13] en bleu et les résultats en utilisant les algorithmes synchrone (en noir) et asynchrone (en rouge). Les carrés représentent l'épaisseur perdue et les points représentent la vitesse de corrosion.	93
3.1	Résultats en termes d'épaisseur perdue (carrés) et vitesse de corrosion (points) en fonction des itérations, pour différentes valeurs de P_{grn} . Les résultats sont moyennés sur 10 diagrammes de Voronoï différents, construits sur des réseaux de dimensions $N_x = N_y = N_z = 1280$, avec $N_{seeds} = 104$	96
3.2	Vue en coupe schématique de possibles chemins intergranulaires (en rouge et en vert) de longueur $L_{ig}(E, F)$, reliant deux points quelconques E et F du matériau situés à une distance euclidienne $L(E, F)$ l'un de l'autre. Afin de simplifier la figure, les grains convexes "quasi-sphériques" sont ici représentés par des disques, dans le cas d'une distribution "mono-variée" (tous les grains sont de tailles identiques).	144
3.3	Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et les simulations par AC, en rouge. Les carrés représentent l'épaisseur perdue, les points indiquent la vitesse de corrosion.	146

3.4	Évolution temporelle comparée de la CIG (vue en coupes perpendiculaires à la surface de l'échantillon) : cas d'une CIG forte. Colonne de gauche : expériences aux temps $t = 80, 240$ et 2484 h. Colonne de droite : simulations par AC aux pas de temps $t = 165, 320$ et 1815 h.	147
3.5	Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et simulations par AC, en rouge, dans le cas d'une CIG faible. Les carrés représentent l'épaisseur perdue, les points indiquent la vitesse de corrosion.	148
3.6	Évolution temporelle comparée de la CIG (vue en coupes perpendiculaires à la surface de l'échantillon) : cas d'une CIG faible. Colonne de gauche : expériences aux temps $t = 9757, 16815$ h. Colonne de droite : simulations par AC aux pas de temps $t = 9900, 16500$ h.	149
3.7	Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et simulations par AC, en rouge. Les carrés représentent l'épaisseur perdue, les points indiquent la vitesse de corrosion.	152
3.8	Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et simulations par AC. Agrandissement de la Figure 3.7 pour les temps courts en régime de CIG forte.	153
3.9	Comparaison entre les résultats expérimentaux, en bleu, et simulations par AC. Restriction "aux temps longs" de la Figure 3.7 en régime de CIG faible.	153
3.10	Évolution temporelle comparée de la CIG (vue en coupes perpendiculaires à la surface de l'échantillon) : cas d'une CIG forte suivi par une CIG faible. Colonne de gauche : expériences aux temps $t = 968, 4890, 8712, 17783$ h. Colonne de droite : simulations par AC aux temps $t = 825, 4950, 9075, 17325$ h.	154
3.11	Représentation de la différence entre l'épaisseur perdue expérimentale et simulée pour les temps longs.	155

Liste des tableaux

2.1	Résumé des écarts moyens (caractérisant la justesse de la simulation) pour les réseaux cubique, HCP et FCC, chacun examiné avec les algorithmes synchrone et asynchrone	85
2.2	Résumé des écarts-types (caractérisant le caractère isotrope de la simulation) pour les réseaux cubique, HCP et FCC, chacun examiné avec les algorithmes synchrone et asynchrone	85
2.3	Résumé des vitesses de référence et des probabilités utilisées dans le cadre de la comparaison entre résultats expérimentaux et simulations avec deux algorithmes différents.	92
3.1	Résumé des données de référence concernant l'essai 3 avec succession de régimes cinétiques	150
3.2	Tableau des paramètres de l'AC correspondant aux données du tableau 3.1	150

RÉSUMÉ

Dans les usines de retraitement du combustible nucléaire, les aciers inoxydables austénitiques peuvent subir, dans certaines conditions, un type particulier de dégradation suite à l'exposition à des milieux fortement oxydants. Cette dégradation prend le nom de "corrosion intergranulaire" (CIG) et attaque préférentiellement les joints de grains, entraînant une perte des propriétés mécaniques du matériau et/ou une rupture du même matériau. L'objectif de cette thèse est de développer un modèle 3D de CIG afin d'améliorer la connaissance des mécanismes et cinétiques de cette type de dégradation. Pour cela, une approche par automates cellulaires a été mise en place. Cette méthode est particulièrement adaptée pour modéliser des phénomènes qui mettent en jeu des frontières mobiles et des échelles différentes, ce qui est le cas de la CIG. Le modèle est stochastique et se place à une échelle mésoscopique où les cinétiques de CIG et granulaire sont paramétrées par des probabilités de corrosion. Une première étude de dissolution intergranulaire pure a permis de choisir le réseau. Dans l'approche par automates cellulaires sur un réseau discret, il s'agit de déterminer le réseau qui restitue le mieux l'isotropie de la CIG telle qu'observée expérimentalement. Trois réseaux ont été explorés: cubique, à base hexagonale (HCP) et cubique à faces centrées (FCC). Nous avons donc montré que le réseau HCP est celui qui présente la vitesse de corrosion la plus isotrope et il a été donc choisi dans le reste de l'étude. Le cœur du modèle réside dans le choix de l'algorithme de corrosion. Deux algorithmes, synchrone et asynchrone, qui diffèrent entre eux dans la mise à jour de cellules, ont été développés. L'algorithme asynchrone permet d'obtenir une meilleure isotropie et une relation linéaire entre probabilités et vitesses, sans impacter de manière importante le temps de calcul par rapport à l'algorithme synchrone. Le modèle prend comme paramètres initiaux les vitesses de CIG et granulaire et la dimension caractéristique de la structure granulaire du matériau considéré, en les convertissant en deux probabilités de corrosion et deux paramètres d'échelle dédiés aux équivalences spatiale et temporelle entre simulations et expériences. La dimension caractéristique des grains réels est aussi prise en compte pour la réalisation du diagramme de Voronoï utilisé pour reproduire la microstructure du matériau. La comparaison du modèle avec des expériences a permis de montrer qu'avec des paramètres adéquats, les simulations reproduisent bien le comportement des matériaux. D'un point de vue qualitatif, le modèle simule avec précision la progression des sillons à l'intérieur du matériau suivie par le décrochement des grains qui caractérisent la CIG. Du point de vue quantitatif, les résultats des simulations en termes d'épaisseur perdue et vitesse de corrosion montrent un bon accord avec les données expérimentales, pour les deux régimes. Le modèle permet aussi d'obtenir des informations importantes sur la durée de vie des matériaux sujet à CIG en étudiant l'interface entre la solution oxydante et la surface exposée à la corrosion. La connaissance des profondeurs locales de la corrosion est d'une grande utilité pour les industriels et le modèle peut être considéré comme un outil prédictif pour le comportement à long terme des matériaux. Avec une richesse de résultats obtenus, le modèle reste simple et pourra être amélioré avec l'introduction de nouveaux éléments (la diffusion des espèces, la formation des produits de corrosion) ou de nouveaux algorithmes de corrosion basés sur des probabilités dépendant de nouveaux facteurs (température, composition chimique).

MOTS CLÉS

Corrosion intergranulaire, modélisation, automates cellulaires, aciers inoxydables

ABSTRACT

In nuclear fuel reprocessing plants, austenitic stainless steels can be the site of a particular type of degradation when they are exposed to very oxidizing media: the intergranular corrosion (IGC). It preferentially attacks the grain boundaries causing the loss of the mechanical resistance of a material and, in severe cases, its fracture. The objective of the present work is to develop a 3D cellular automata (CA) model to acquire more information on the corrosion mechanism and support the experimental data. The cellular automata approach is well suited for this purpose due to its flexibility and adaptability when dealing with systems that involve different scales. We decided to develop the model at a mesoscopic scale, and to use a stochastic approach where the granular and intergranular corrosion kinetics are modeled by two corrosion probabilities. A first preliminary study on the pure intergranular corrosion aimed at choosing the grid. When dealing with CA approach on a discrete system, the most appropriate grid should simulate at best the IGC isotropy experimentally observed. Three possible grids were examined: cubic, hexagonal close-packed (HCP) and face-centered cubic (FCC). Results showed that the HCP grid presents the best results in terms of isotropy and has been selected for the following studies. The choice of the corrosion algorithm is crucial for the model. We developed two algorithms, synchronous and asynchronous, which differ on the update of the corroded cells. A comparison between the two showed that the asynchronous algorithm presents a better grid isotropy and a linear relationship between corrosion probability and corrosion velocity, with a lower computational cost when compared to the synchronous algorithm. In order to compare to experimental data, the model converts the granular and intergranular corrosion velocities and the average grain dimension of the material to two corrosion probabilities (for the grains and the grain boundaries) and two scale parameters, which deal with the spatial and time equivalences. The average characteristic dimension is also used as entry parameter to build the Voronoï diagram, which is used to reproduce the granular structure of a material. The comparison of the model with some experimental data showed that, with appropriate parameters, CA accurately simulate the behavior of a material subjected to corrosion. From a qualitative point of view, the model well simulates the groove progression inside the material followed by the grain detachment phenomena, which characterize the IGC. Then, the results in terms of mass loss and corrosion velocity show a good agreement with the experimental data, for both corrosion regimes. Furthermore, a study on the "solution – grain boundary" interface showed interesting information on the evolution of the local corrosion depths. This information is useful for industries and the model can be considered as a predictive tool to make long-term predictions on the material durability. With the important results that have been obtained in this work, the 3D CA IGC model can further be improved due to the high level of flexibility of the CA approach, by introducing new elements (diffusion of species or formation of corrosion products) or by implementing new corrosion algorithms based on probabilities that depend on new factors (temperature, chemical composition).

KEYWORDS

Intergranular corrosion, modelling, cellular automata, stainless steels