



HAL
open science

Corrosion intergranulaire d'aciers austénitiques sensibilisés : étude par la méthode d'automates cellulaires

Ferdinand Marti

► **To cite this version:**

Ferdinand Marti. Corrosion intergranulaire d'aciers austénitiques sensibilisés : étude par la méthode d'automates cellulaires. Chimie analytique. Université Paris sciences et lettres, 2023. Français. NNT : 2023UPSLC008 . tel-04573615

HAL Id: tel-04573615

<https://pastel.hal.science/tel-04573615>

Submitted on 13 May 2024

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

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



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris / Chimie ParisTech

**Corrosion intergranulaire d'aciers austénitiques
sensibilisés : étude par la méthode d'automates cellulaires**

Soutenue par

Ferdinand Marti

Le 13 décembre 2023

École doctorale n°388

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

Spécialité

Chimie Physique

Composition du jury :

Monique Gasperini Professeur, Université Paris 13	<i>Présidente du jury</i>
Olivier Devos Professeur, Université de Bordeaux	<i>Rapporteur</i>
Olivier Politano Maître de conférences, Université de Bourgogne Franche-Comté	<i>Rapporteur</i>
Cécilie Duhamel Professeur, Mines Paris - PSL	<i>Examinatrice</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

Je tiens tout d'abord à remercier les différents membres du jury d'avoir accepté de prendre part à cet exercice et d'avoir pu permettre un échange scientifique qui fût très instructif pour ma part.

Je remercie ensuite le CEA de Saclay et l'ENSCP de m'avoir accueilli dans les laboratoires du LECA et de l'I2E respectivement. Je remercie les différents chefs de laboratoire que j'ai pu voir passer au cours de ces trois, à savoir Marion Le Flem, Céline Cabet et Élise Duquesne pour le LECA et Armelle Ringuedé pour l'équipe I2E.

Je n'oublie évidemment pas l'équipe encadrante qui m'a accompagné au long de ce parcours du combattant. Merci à Jacques de Lamare, Benoît Gwinner et mon directeur de thèse Dung di Caprio de m'avoir choisi et fait confiance. J'ai beaucoup appris à votre contact, que ce soit sur le plan scientifique comme personnel.

Je remercie aussi les différentes personnes que j'ai pu rencontrer, à commencer par les autres compagnons de galère doctorants (Sabrina, Thalita, Victor, Cyriac, Francis, Micaela et Emmanuel du LECA ; Ludovic, Florian, Simon, Borhan et Adèle de l'I2E) qui ont connu ou connaîtront bientôt la sensation de la soutenance. Merci à eux d'avoir été à l'écoute et pour leurs conseils qui pour certains furent précieux. Je remercie particulièrement Francis qui m'a accompagné une nuit un peu longue et rocambolesque à l'hôpital Cochin. Je remercie toutes les autres personnes que j'ai pu côtoyer sur les différents lieux de travail, que ce soit les techniciens ou les ingénieurs chercheurs.

Je remercie les amis que je me suis fait en chemin, grâce à qui j'ai pu tenir bon, certains ne savent pas forcément combien ils ont pu compter pour moi.

Je remercie finalement ma famille qui m'a soutenu malgré la distance et les conditions difficiles du début de thèse.

Table des matières

Introduction	1
1 État de l'art - Analyse bibliographique	3
1.1 Méthode des automates cellulaires	3
1.2 Sensibilisation des aciers inoxydables austénitiques	6
1.2.1 Phénoménologie de la sensibilisation à température constante : cas des recuits	7
1.2.2 Phénoménologie de la sensibilisation à température non constante : cas du voisinage des soudures	11
1.2.3 Méthodes expérimentales pour déterminer la sensibilisation	13
1.2.4 Modélisation de la sensibilisation	14
1.2.5 Modélisation de la sensibilisation par AC	16
1.3 Corrosion des aciers austénitiques inoxydables	19
1.3.1 Généralités sur la corrosion des aciers	19
1.3.2 Modélisation de la corrosion intergranulaire par AC	22
1.4 Distribution des énergies des JdG et GBE	24
1.5 Processus de percolation et lien avec CIG	28
2 Modélisation par AC d'un acier sensibilisé en vue de l'étude de sa corrosion	31
2.1 Paramètres du modèle par AC	31
2.1.1 Choix du réseau de cellules et voisinage	32
2.1.2 Ensemble d'états	33
2.1.3 Règles de transition	34
2.1.4 Algorithmes synchrone et asynchrone	35
2.2 Représentation d'un acier austénitique par tessellation de Voronoï	38
2.3 Représentation des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome dans un acier sensibilisé	42
2.3.1 Formation des carbures et des zones déchromées	42
2.3.2 Épaisseur et caractérisation des zones appauvries en chrome	45
2.3.3 Distribution des carbures de chrome dans le réseau intergranulaire	45

2.4	Représentation d'un acier non sensibilisé dans le cadre d'une distribution de joints de grains à deux types d'énergies	50
2.4.1	Deux énergies - deux états de joints de grains	50
2.4.2	Deux énergies - quatre états de joints de grains	51
2.5	Règles de transition pour la corrosion	54
2.6	Processus percolatifs au sein du réseau intergranulaire d'une tessellation de Voronoï	57
3	Corrosion intergranulaire (CIG) d'un acier austénitique sensibilisé	61
3.1	Définition d'un DOS par la méthode des AC et lien avec la fraction volumique de carbures de chrome.	63
3.2	Percolation des carbures de chrome dans le milieu intergranulaire	65
3.3	Considérations qualitatives sur la CIG des aciers sensibilisés	68
3.4	Indicateurs pour la caractérisation quantitative de la corrosion	75
3.5	CIG d'un acier sensibilisé dans le domaine transpassif	78
3.5.1	Cas des carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules	79
3.5.2	Cas des carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules	87
3.5.3	Conclusions sur le régime transpassif	91
3.6	CIG d'un acier sensibilisé dans le domaine passif	97
3.6.1	Cas des carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules	99
3.6.2	Cas des carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules	106
3.6.3	Conclusions sur le régime passif	109
4	Cas d'un acier non sensibilisé ayant un milieu intergranulaire hétérogène	113
4.1	Voronoï composé de joints de grains à haute et basse énergie - deux états de joints de grains	113
4.1.1	Caractérisation du matériau	113
4.1.2	CIG transpassive d'acier non sensibilisé ayant un milieu intergranulaire hétérogène - deux états de joints de grains	119
4.2	Voronoï composé de joints de grains à haute et basse énergie, avec plusieurs types de joint de grains de basse énergie	122
4.2.1	Caractérisation du matériau	122
4.2.2	CIG transpassive d'acier non sensibilisé ayant un milieu intergranulaire hétérogène - quatre états de joints de grains	128
4.3	Discussions sur la validité des modèles présentés	132
	Conclusions	135
	Bibliographie	138

A	Détermination des différentes combinaisons de jonctions triple calculées selon la règle de produit-Σ	145
B	Algorithme d'Hoshen Kopelman dans un réseau 3D hexagonal périodique	147
C	Modèle phénoménologique analytique de CIG pour l'interprétation des résultats issus du modèle par AC.	156
C.1	Principes, hypothèses et limites du modèle	157
C.2	Évolution de $S_g(t)$, $CR(t)$ et $ETL(t)$	163
C.3	Comparaison des résultats issus du modèle simplifié avec les simulations par AC .	166
C.3.1	Régime transpassif ($P_{depl} = 1, P_{ign} = 0,1; P_{grn} = 0,01$), sans IGNDP, $R = 15$	166
C.3.2	Régime transpassif ($P_{depl} = 1, P_{ign} = 0,1; P_{grn} = 0,01$), avec IGNDP, $R = 15$	170
C.3.3	Synthèse des résultats et comparaison modèle / simulations par AC	172
D	Résultats issus des cas sans IGNDP	175
D.1	Régime transpassif, cas des carbures de chrome de rayon $R = 15$	175
D.2	Régime transpassif, cas des carbures de chrome de rayon $R = 5$	179
	Liste des figures	182
	Liste des tableaux	192

Acronymes

AC : Automates Cellulaires

CC : Carbures de Chrome

CR : Corrosion Rate

CIG : Corrosion Inter-Granulaire

CSL : Coincidente Site Lattice

CUDA : Compute Unified Device Architecture

DOS : Degree of Sensitization / Degré de Sensibilization

DL-EPR : Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation

EBSD : Electron Back Scatter Diffusion / Diffraction Electronique Rétrodiffusée

EPR : Electrochemical Potentiokinetic Reactivation

ETL : Equivalent Thickness Loss / Épaisseur Équivalente Perdue

GB / JdG : Grain Boundary / joint de grains

GBCD : Grain Boundary Character Distribution

GBE : Grain Boundary Engineering

HAZ / ZAT : Heat Affected Zone / Zone Affectée Thermiquement

HK : Hoshen-Kopelman

LTS : Low Temperature Sensitization

MD-DATA : Molecule Dynamics Database

PIB : Produit Intérieur Brut

RIG : Réseau Inter-Granulaire (cellules intergranulaires (IGN) et carbures de chrome (CC))

SAP : Strong Aggregate Percolation

SL-EPR : Single Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation

TC-Prisma : Precipitation Module of Thermo-Calc Software

TIG : Tungsten Inert Gas

TTS : Time-Temperature Sensitization

WBP : Weak Boundary Percolation

Introduction

Un équipement industriel métallique est susceptible de subir des dégradations qui sont consécutives à l'interaction avec son environnement sur des temps plus ou moins longs. Cette dégradation peut entraîner une perte partielle ou totale de certaines propriétés du matériau. L'ensemble des processus physico-chimiques décrivant cette interaction relève de ce qu'on appelle la corrosion.

L'impact économique de la corrosion est loin d'être négligeable, la plupart des équipements industriels étant composés de métaux. Beaucoup d'objets de la vie quotidienne sont eux-mêmes métalliques et susceptibles d'être affectés. On estime que le coût global de la corrosion correspondrait à 3,4% du PIB mondial en 2013 [1].

La dégradation d'un matériau peut être de différentes natures, soit affectant toute la surface (corrosion généralisée) soit se déroulant en quelques endroits particuliers de la surface (corrosion localisée). Dans ce mémoire, nous nous intéressons à un type particulier de corrosion localisée, à savoir la corrosion intergranulaire (CIG) des aciers inoxydables austénitiques sensibilisés. Un tel acier peut être vu comme un ensemble de grains connectés par des joints de grains au sein desquels des carbures de chrome ont précipité, soit durant son élaboration, soit durant sa période de service. Dans le cas qui nous concerne la corrosion intergranulaire s'attaque préférentiellement aux voisinages de ces carbures. Ces voisinages sont des zones dans lesquelles la concentration en chrome est inférieure à la concentration nécessaire pour que l'acier conserve son caractère "inoxydable", c'est-à-dire son aptitude à créer une couche protectrice d'oxyde chrome à sa surface. Des matériaux non sensibilisés peuvent être optimisés par des traitements de Grain Boundary Engineering (GBE) pour augmenter la résistance du matériau à la corrosion. La corrosion intergranulaire s'attaquera alors aux joints de grains non résistants.

L'objectif de cette thèse est le développement d'un modèle permettant de décrire ce type de corrosion, par la méthode des automates cellulaires (AC). Cette méthode permet de se situer à l'échelle mésoscopique, ce qui correspond à l'échelle de la microstructure des matériaux étudiés. Le modèle de corrosion proposé est de nature stochastique, les cinétiques de corrosion sont décrites par des probabilités de corrosion.

Le présent manuscrit se compose de quatre chapitres.

Le premier chapitre est consacré à l'analyse bibliographique relative aux différentes thématiques abordées dans cette thèse. Nous y abordons donc successivement les grands principes de la méthode des automates cellulaires, la phénoménologie de la sensibilisation des aciers inoxydables austénitiques, la phénoménologie de la corrosion intergranulaire, la caractérisation des joints de grains ainsi que le phénomène de percolation. Nous y faisons également l'état de l'art sur l'utilisation de la méthode des AC pour l'étude de la CIG.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons la modélisation par AC d'un acier sensibilisé, en vue de l'étude de sa corrosion. La première partie présente les différents aspects du modèle, c'est-à-dire les principes de la méthode des AC appliqués à notre modèle. La deuxième partie est dédiée à la description de la tessellation de Voronoï, utilisée pour représenter la microstructure d'un matériau granulaire. La troisième partie aborde la représentation des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome dans un acier sensibilisé. La quatrième partie aborde la représentation d'un acier non sensibilisé ayant une distribution de joints de grains à deux types d'énergie, afin de rendre compte d'un milieu intergranulaire hétérogène complexe. Nous abordons les règles d'évolutions de la corrosion de ces deux types de représentations de matériaux dans la cinquième partie. La dernière et sixième partie présente la méthode utilisée pour étudier les processus percolatifs au sein du réseau intergranulaire d'une tessellation de Voronoï.

Le troisième chapitre aborde la corrosion intergranulaire d'un acier austénitique sensibilisé. La première partie présente une définition du degré de sensibilisation par la méthode des AC. La deuxième partie traite du phénomène de percolation des carbures de chrome dans le milieu intergranulaire du matériau étudié. La troisième partie aborde quelques considérations qualitatives sur la CIG avec des exemples de différentes sensibilisations. La quatrième partie quant à elle présente quelques indicateurs pour la caractérisation quantitative de la corrosion. La cinquième partie est une étude paramétrique de la CIG d'un acier sensibilisé dans le domaine transpassif. La sixième partie et dernière partie est une étude paramétrique de la CIG d'un acier sensibilisé dans le domaine passif.

Le quatrième chapitre présente deux études de cas d'aciers non sensibilisés ayant un milieu intergranulaire hétérogène, dans le but de reproduire des matériaux ayant subi des traitements de GBE, générés selon deux méthodes différentes. La caractérisation du matériau est effectuée selon divers paramètres quantitatifs et la corrosion intergranulaire dans le domaine transpassif est caractérisée avec les mêmes indicateurs quantitatifs définis dans le chapitre précédent.

Le manuscrit se termine par les conclusions et les perspectives proposées pour ces travaux de thèse.

Chapitre 1

État de l'art - Analyse bibliographique

Ce premier chapitre a pour objectif de réaliser un état de l'art sur les notions clés de ce travail de thèse : la modélisation par la méthode des automates cellulaires, la sensibilisation des aciers inoxydables austénitiques et leur corrosion.

1.1 Méthode des automates cellulaires

Histoire des automates cellulaires

Les automates cellulaires sont un type de modélisation numérique dont le développement a commencé dans les années 1940 par les travaux de John Von Neumann et Stanislaw Ulam. L'essor de cette méthode est fortement liée à l'évolution des moyens de calcul informatique encore naissants à cette époque. Von Neumann cherchait à développer un modèle autorépliquant, dans lequel un robot parviendrait à en construire un autre, de manière analogue à l'ADN pouvant se dupliquer. Mais se heurtant à la difficulté de la tâche et sur les conseils de Ulam [2], il intègre la notion de discrétisation de son système dans son modèle. Chaque cellule était alors caractérisée par un état interne contenant un nombre fini d'informations. Il eut aussi l'intuition de prendre en compte le voisinage d'une cellule pour déterminer son état au pas de temps suivant en considérant des règles précises. Cette approche a été théorisée en 1966 dans son ouvrage "Theory of self-reproducing automata" [3]. En parallèle, Konrad Zuse développe une approche similaire dans son ouvrage "Rechnender Raum" [4] - Espace informatique en français -, dans lequel il émet l'hypothèse selon laquelle l'univers tout entier serait un automate cellulaire ou une structure computationnelle similaire [5].

Les applications de la méthode des AC étaient limitées par le matériel informatique encore trop peu puissant mais le développement de plus en plus rapide des ordinateurs modernes permit à quelques scientifiques d'appliquer la méthode à divers systèmes [6]. Cependant la méthode des AC va devenir populaire au début des années 1970 grâce à John Horton Conway, qui proposa le

"Game of Life" [7]. Le but de ce "jeu" était de simuler un système ayant des règles d'évolution simples pour décrire des systèmes plus complexes. Le système est composé d'une grille en deux dimensions et les cellules sont soit mortes soit vivantes. L'évolution du système est régie par les quatre règles suivantes :

- Une cellule vivante entourée de moins de deux cellules vivantes mourra, comme s'il y avait sous-population.
- Une cellule vivante entourée par deux ou trois cellules vivantes reste vivante.
- Une cellule vivante entourée de plus de trois cellules vivantes mourra, comme s'il y avait surpopulation.
- Une cellule morte entourée de trois cellules vivantes deviendra vivante, comme s'il y avait reproduction.

En dépit de sa simplicité et d'un faible nombre de règles d'évolution, cet AC donne une variété de comportements, avec l'émergence de différentes catégories de motifs. La figure 1.1 montre un aperçu de la zoologie d'évolutions obtenues en utilisant ces règles et en partant de motifs initiaux différents. Il y a les motifs oscillants, de différentes périodes : les "still-lives" sont stables (période de motif = 1 itération), les "blinkers" quant à eux vont osciller sur une période de deux itérations avant de revenir à leur état initial. Mais les motifs les plus surprenants sont les "spaceships" qui vont alors pouvoir se mouvoir dans la grille tout en conservant leur motif après un certain nombre d'itérations. Théoriquement, si un "glider" (le plus petit des "spaceships") était placé sur une grille de dimensions infinies, il pourrait se déplacer sans fin dans une direction de l'espace.

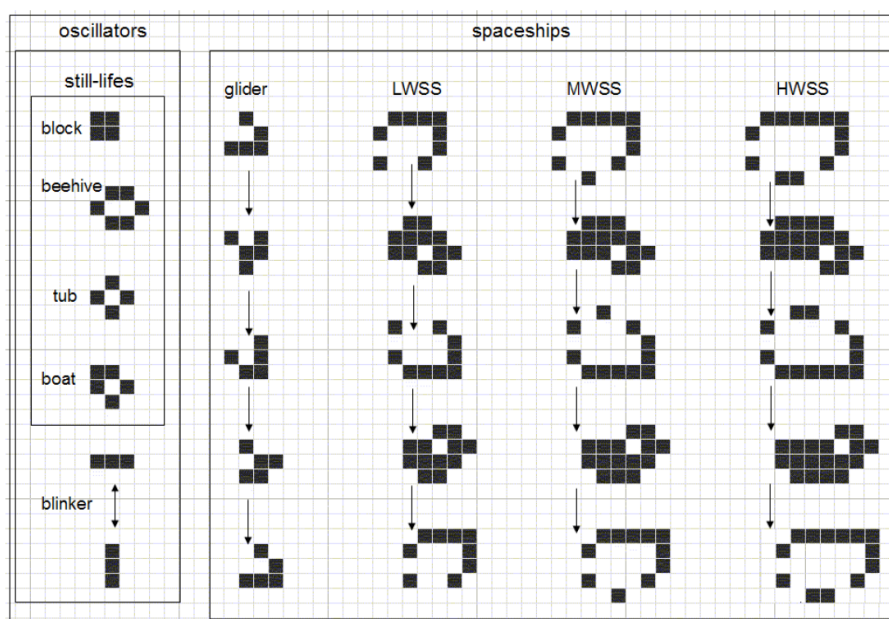


FIGURE 1.1 – Exemples de motifs simples et stables dans le "Game of Life" [8].

Cette liste des motifs n'est pas exhaustive. C'est même un champ de recherche à part entière que de trouver des nouveaux motifs. Pour illustrer la puissance insoupçonnée qui peut se cacher derrière le "Game of Life", il est possible de simuler une machine de Turing universelle à partir de celui-ci [9].

Principe des automates cellulaires

Les principes de la méthodes des automates cellulaires peuvent être condensés en 4 éléments fondamentaux :

- Réseau (ou grille) : Le système est modélisé de manière discrète dans l'espace, en une grille de cellules de taille identique et qui sont chacune identifiées par des coordonnées. Plusieurs choix de réseaux sont possibles, les plus courants étant le réseau carré (en 2D) et cubique (en 3D). Des réseaux plus exotiques tels que des réseaux hexagonaux et cubique à faces centrées peuvent être utilisés. Ce choix dépend du domaine d'application et de l'algorithme à implémenter.
- État : Chaque cellule du réseau possède un état bien défini parmi une liste finie d'états possibles qui est connue *a priori*. Les états sont choisis selon le phénomène qui est modélisé.
- Voisinage : Le choix du voisinage est intrinsèquement lié à celui du réseau choisi. L'évolution temporelle de l'état d'une cellule est déterminée par son propre état ainsi que celui de ses voisines.
- Règles de transition : Elles sont le moteur de méthode. Ce sont elles qui vont dicter l'évolution du système dans le temps en prenant en compte les trois points précédents. Il y a deux grandes familles de règles de transition : déterministes et probabilistes. Le choix de l'approche dépend du modélisateur et du phénomène étudié.

Applications diverses

Depuis la popularisation de la méthode des AC, elle a été utilisée dans de nombreux domaines. Nous ne ferons pas de revue complète et exhaustive mais donnerons quelques exemples afin de montrer la grande versatilité de cette méthode.

En sociologie par exemple, il est possible de modéliser les changements sociaux à partir d'un modèle d'automates cellulaires [10]. Bremer et Mihalka [11] ont étudié la dynamique de conflits internationaux à l'aide d'une modélisation d'AC. Une revue des application en biologie fut faite en 1992 [12], où sont décrites les différentes utilisations dans ce domaine : modélisation de milieux "excitables" représentant des neurones ou des muscles ; biologie développementale, qui étudie l'apparition de motifs de camouflage d'animaux ; modélisation de systèmes proie-prédateur. Gerhard et Schuster [13] ont pu décrire des réactions catalytiques menant à des

formations de motifs de vagues en cercle et spirale grâce à une approche par automates cellulaires.

1.2 Sensibilisation des aciers inoxydables austénitiques

La sensibilisation des aciers inoxydables austénitiques est un phénomène pouvant apparaître lorsque la température de ces derniers est située dans un intervalle de température compris entre [500°C, 900°C]. Cet intervalle de température dépend de la composition chimique de l'acier considéré. La sensibilisation résulte de la précipitation de carbures métalliques principalement aux joints de grains, ce qui entraîne un appauvrissement, ou déplétion, en certains éléments métalliques dans les zones adjacentes à ces carbures par un phénomène de diffusion. Il est usuellement considéré que ces carbures métalliques sont majoritairement de la forme $M_{23}C_6$, où M est principalement constitué de chrome (65 % à 95 %, suivant la nuance de l'acier). Pour la suite, nous ferons l'approximation que ces carbures sont entièrement constitués à partir de chrome ($Cr_{23}C_6$). Ces carbures de chrome seront appelés "CC" dans le reste de ce manuscrit. Le phénomène de sensibilisation à l'échelle du joint de grains est présenté sur la figure 1.2.

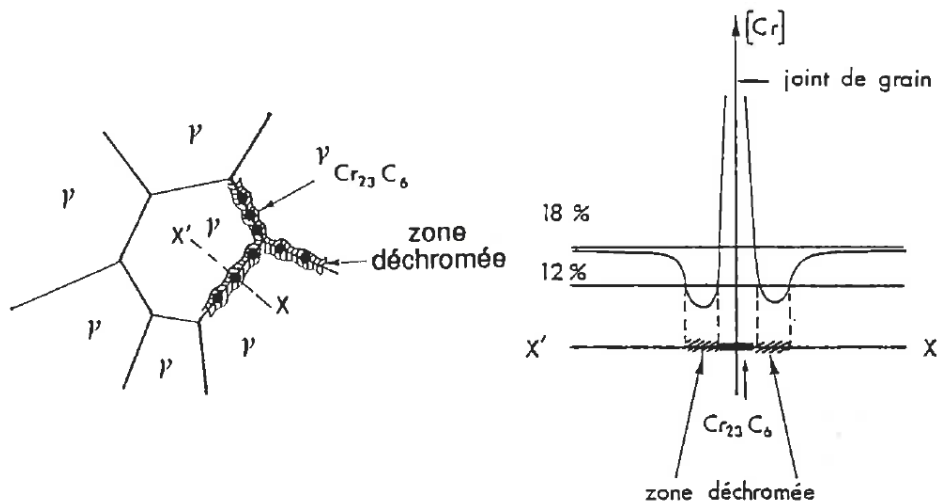


FIGURE 1.2 – Phénomène de sensibilisation. a) précipitation des carbures de chrome et formation des zones déchromées. b) profil de concentration en chrome au niveau d'un carbure de chrome dans un joint de grains [14].

La largeur des zones appauvries, ou déplétées, en chrome sont de l'ordre de la centaine de nanomètres [15, 16]. Les travaux de Stawström et Hillert de 1968 [17] indiquent qu'il faut une zone appauvrie d'au moins 20 nm pour qu'il y ait une attaque lors d'essais de caractérisation de corrosion.

La sensibilisation (à la corrosion) des aciers inoxydables austénitiques s'avère problématique en milieu agressif. En effet, en l'absence de sensibilisation, ces aciers riches en chrome forment naturellement une couche (passive) protectrice d'oxyde de chrome à leur surface. Cette couche

passive ne peut néanmoins exister que si la concentration locale en chrome est au dessus d'un certain seuil C_{crit} , compris entre 11 % et 13 % suivant la nuance de l'acier [18]. Dans le cas de la sensibilisation, la précipitation des CC entraîne la formation de zones appauvries en chrome. En fonction des conditions de sensibilisation, la teneur locale en chrome peut descendre en dessous de ce seuil C_{crit} et ne plus être suffisante pour former un film d'oxyde protecteur. Ces zones peuvent alors être le siège d'une attaque particulièrement importante par le milieu de corrosion.

L'historique en température qu'a subi l'acier est ainsi particulièrement important. Par exemple, la sensibilisation ne sera pas la même selon qu'un acier ait été maintenu à 600°C pendant 2h ou à 750°C pendant 2h. La température et la durée du traitement thermique sont les paramètres essentiels qui vont influencer le comportement en sensibilisation de l'acier. Dans ce qui suit, nous distinguerons deux types de traitement thermique :

- le recuit traduisant souvent un maintien relativement long à température constante et homogène sur tout l'acier.
- la soudure engendrant une élévation de la température transitoire et hétérogène au voisinage de la soudure.

1.2.1 Phénoménologie de la sensibilisation à température constante : cas des recuits

Le recuit est un traitement thermique utilisé pour modifier certaines propriétés physiques (dureté, ductilité) des matériaux. Le recuit peut se diviser en trois étapes :

1. Une montée en température du matériau jusqu'à atteindre la température souhaitée.
2. Un maintien du matériau pendant un temps et à la température souhaités. Ce temps et cette température sont adaptés en fonction des objectifs du recuit.
3. Une phase de baisse de température contrôlée (rapide - trempe - ou lente), pour ramener le matériau à température ambiante.

Chaque durée de chaque étape doit être précisément contrôlée pour s'assurer d'obtenir les propriétés mécaniques souhaitées. Une représentation schématique d'un traitement de recuit sous la forme d'un diagramme temps-température est donné en figure 1.3.

Les diagrammes TTS (Time-Temperature Sensitization) permettent de visualiser les conditions d'apparition de la sensibilisation en fonction des paramètres temps et température. Ces diagrammes résultent de campagnes d'expériences de vieillissement isotherme. Un exemple est donné sur la figure 1.4 pour un acier type 304 contenant différentes teneurs carbone. La lecture d'un diagramme TTS peut se faire en considérant une température fixe. En considérant des temps croissants, on croise successivement la courbe TTS en deux points caractéristiques, le temps de sensibilisation t_s et le temps de guérison t_g :

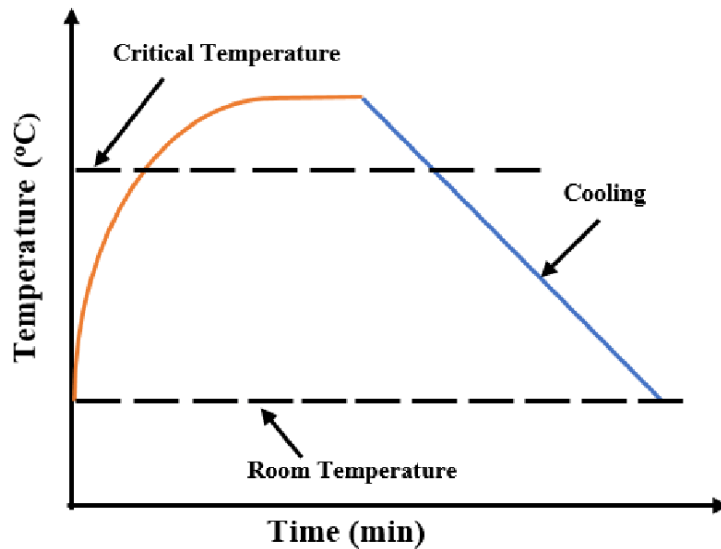


FIGURE 1.3 – Représentation schématique d'un recuit selon un diagramme temps-température [19].

- Pour des temps inférieurs au premier point, la durée du maintien en température n'est pas suffisante pour permettre au chrome de diffuser suffisamment et engendrer une sensibilisation de l'acier.
- Pour des temps compris entre les deux points, la sensibilisation a lieu avec les génération des zones appauvries en chrome à des concentrations inférieures à C_{crit} .
- Pour des temps supérieurs au second point, le temps de maintien en température est suffisamment long pour permettre au chrome de continuer à diffuser et se réhomogénéiser dans l'acier. Les zones appauvries en chrome à une teneur inférieure à C_{crit} disparaissent et l'acier recouvre alors ses propriétés de résistance à la corrosion. Ce phénomène est appelé l'auto-guérison.

La capacité d'un acier à être sensibilisé dépend aussi de sa composition chimique. Par exemple, la figure 1.4 illustre que plus sa teneur en carbone est élevée, plus l'acier sera sensibilisé rapidement et son temps d'auto-guérison sera plus long.

L'effet d'autres éléments chimiques sur les diagrammes TTS est illustré sur la figure 1.5. Les éléments favorisant la sensibilisation sont ainsi le carbone et le silicium. Le chrome, étant l'élément responsable de la formation du film passif, rend plus difficile la sensibilisation. L'azote, très soluble dans les aciers austénitiques bas carbone, retarde la précipitation des carbures de chrome. Sa forte teneur permet de réduire la diffusivité du chrome et du carbone dans l'austénite, ralentissant ainsi la précipitation des carbures. Néanmoins, l'addition d'azote dans des aciers austénitiques à forte teneur en carbone ($> 0,08\%$) peut accélérer la précipitation de carbures [21]. Le titane et le niobium améliorent la résistance à la sensibilisation du fait de la plus grande affinité du carbone avec ces éléments par rapport au chrome. Des précipités de carbures ou carbo-nitrures

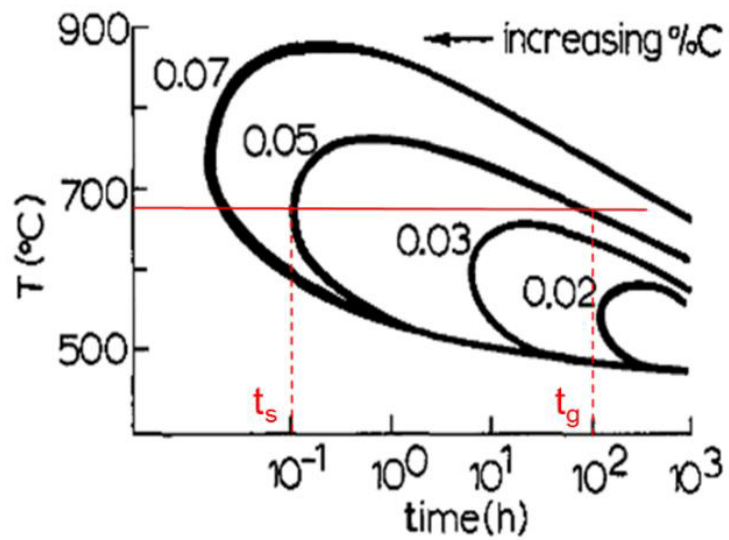


FIGURE 1.4 – Diagrammes TTS de plusieurs concentrations en carbone, avec mise en évidence (en rouge) des durées de sensibilisation t_s (10^{-1} h) et de guérison t_g (10^2 h) dans l'exemple d'un vieillissement isotherme à 675°C d'un acier 304 à 0,05%C. [20].

de titane et de niobium vont alors se former prioritairement, évitant ainsi l'appauvrissement en chrome à leur voisinage. Cette méthode est souvent utilisée pour renforcer la résistance à la CIG des aciers austénitiques, en plus de la réduction de la teneur en carbone.

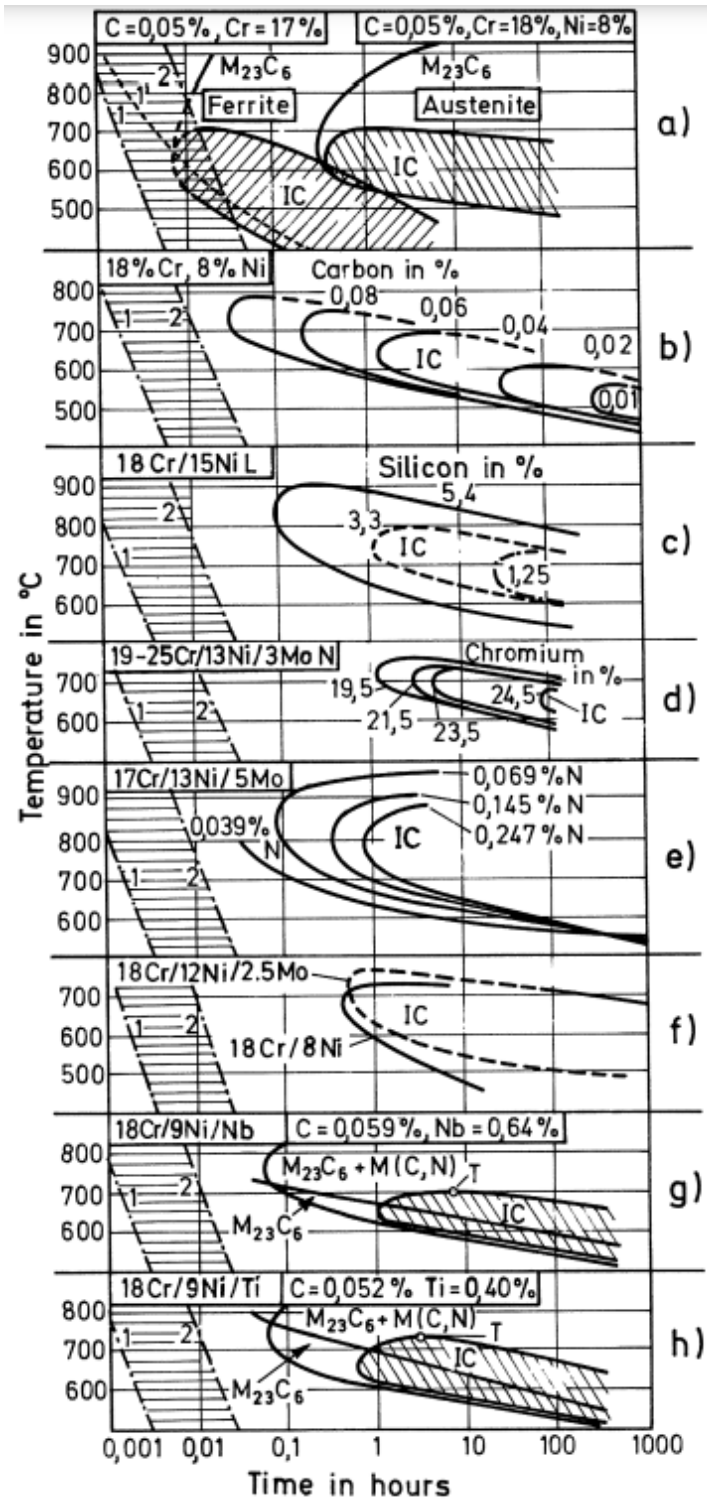


FIGURE 1.5 – Diagrammes TTS obtenus par le test de Strauss (ASTM 262 A) a) influence de la structure de l'acier (ferrite / austénite), b) influence de la teneur en carbone, c) influence de la teneur en silicium, d) influence de la teneur en chrome, e) influence de la teneur en azote, f) influence de la teneur en molybdène, g) influence de la teneur en niobium et h) influence de la teneur en titane [22].

1.2.2 Phénoménologie de la sensibilisation à température non constante : cas du voisinage des soudures

Outre les opérations de recuit, la sensibilisation peut aussi se produire dans les aciers lors des opérations de soudage. Ces dernières modifient la microstructure de l'acier au voisinage de la soudure de différentes façons selon la distance au cordon de soudure. Une représentation des différentes zones modifiées par la soudure est donnée sur la figure 1.6.

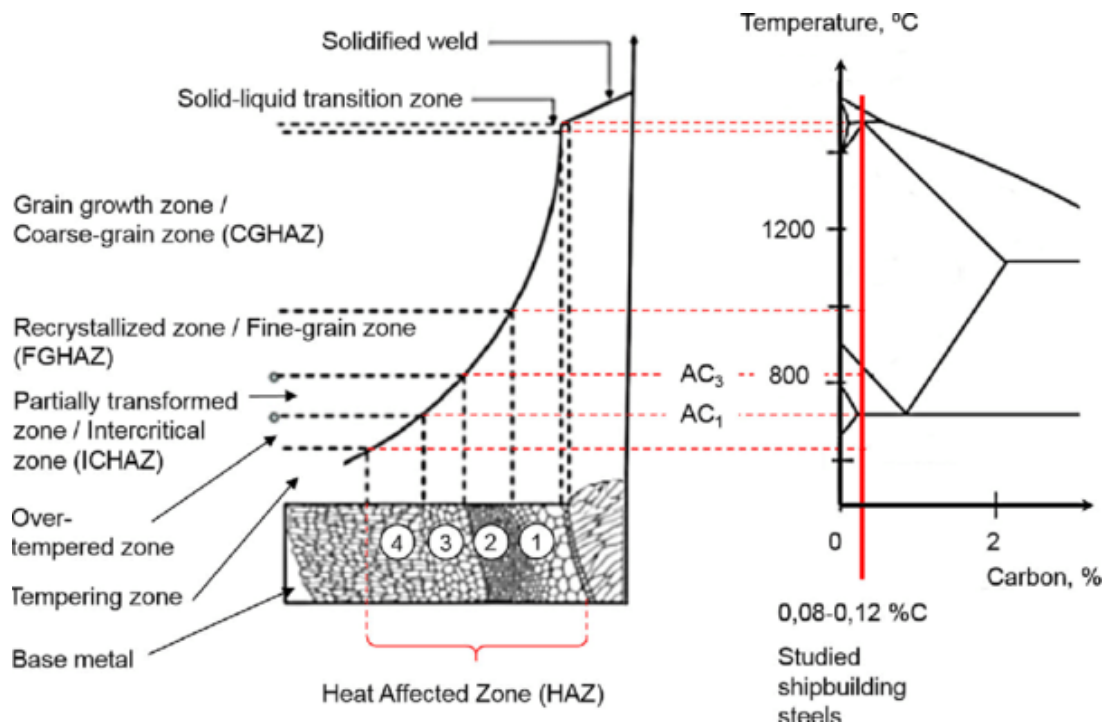


FIGURE 1.6 – Représentation schématique d'une soudure et du diagramme de phase fer-carbone correspondant [23]

Elle fait apparaître le cordon de soudure solidifié (solidified weld) à partir du bain de métal en fusion. Les autres zones correspondent à des zones où il n'y pas eu de fusion, mais où la microstructure de l'acier est modifiée de la façon suivante :

- La première zone correspond à une zone de croissance des grains ;
- La deuxième zone est le siège d'une recristallisation des grains ;
- La troisième et quatrième zones sont celles où les transformations sont partielles. C'est dans ces zones que peuvent se former les carbures et les zones appauvries en chrome.

Ces quatre zones correspondent à la zone affectée thermiquement (ZAT) (ou Heat Affected Zone (HAZ) en anglais). Néanmoins par commodité et souci de simplification, le terme ZAT fera référence dans la suite du manuscrit (sauf mention contraire) à la troisième et quatrième zone où la sensibilisation peut avoir lieu.

La largeur d'une ZAT est une donnée importante à connaître, puisque contrairement aux

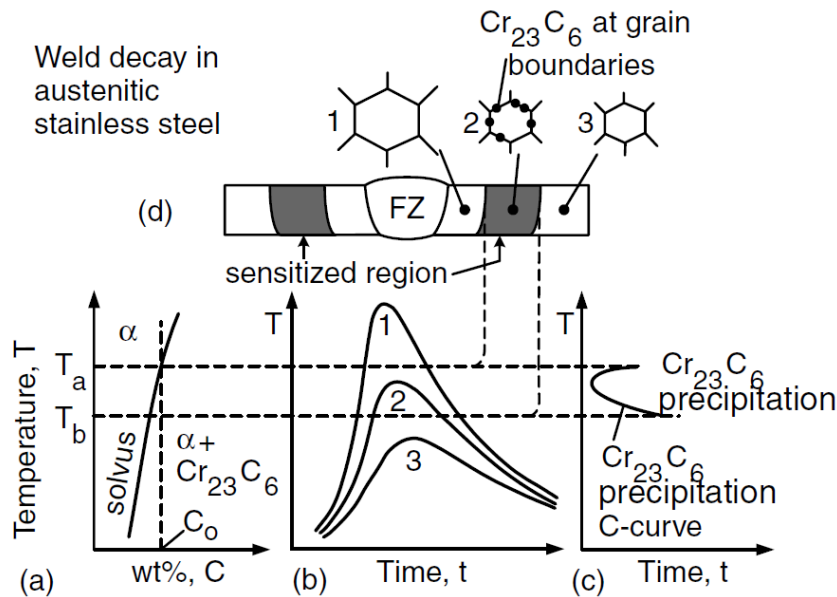


FIGURE 1.7 – Sensibilisation d'un acier austénitique a) diagramme de phase b) cycle thermique (diagramme temps-température) c) diagramme TTS d) microstructure [26].

métaux sensibilisés par recuit, seule cette zone est potentiellement attaquée par la CIG. Elle est de l'ordre de quelques mm [24, 25] et dépend du type de soudage et de la puissance utilisée.

La ZAT correspond ainsi à la zone voisine de la soudure dans laquelle la température de crête lors du refroidissement de la zone fondue est comprise entre $[500^{\circ}\text{C}, 900^{\circ}\text{C}]$ où la précipitation de carbures de chrome peut avoir lieu. La figure 1.7 illustre les aspects thermodynamique et cinétique pouvant intervenir dans la sensibilisation d'un acier lors d'une soudure. Dans la sous-figure b) est représentée l'évolution typique de la température (aussi appelés cycle thermique) en différents endroits de la ZAT :

- Le premier cycle thermique correspond à un point proche de la soudure. La température de crête dépasse la température T_a à partir de laquelle le carbone est entièrement soluble dans le réseau cristallin. Le temps de passage dans la "zone à risque" (*i.e.* entre T_a et T_b) lors du refroidissement est trop court pour permettre la formation de carbure.
- Le troisième cycle thermique est caractéristique d'une zone trop éloignée du cordon de soudure pour dépasser la température T_b à partir de laquelle les carbures peuvent se former.
- Le deuxième cycle thermique est caractéristique d'une ZAT. Le temps de maintien entre les températures T_a et T_b peut être suffisant pour permettre la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains.

L'allure des cycles thermiques est très dépendante de la méthode de soudage : soudage laser, soudage plasma, soudage TIG, etc. Les équations de Rosenthal [27, 28] permettent de décrire les cycles thermiques de manière analytique dans l'hypothèse d'échantillons fins et épais. Un des paramètres les plus importants est l'apport d'énergie injecté lors de la soudure.

Dans certaines conditions, il est possible qu'un phénomène de Low Temperature Sensitization (LTS) se produise. Si des germes stables de carbures se sont formés suite à une opération de soudure mais ne sont pas assez grands pour causer la déplétion en chrome, l'exposition ultérieure d'un matériau à des températures basses suffisamment élevées peut entraîner la diffusion du chrome, la croissance des carbures [29] et des zones déplétées en chrome. La LTS peut aussi se produire après des opérations de recuits [30].

1.2.3 Méthodes expérimentales pour déterminer la sensibilisation

Pour caractériser la sensibilisation d'une manière quantitative, il a été proposé d'introduire le paramètre suivant : le degré de sensibilisation ou DOS. On le détermine à partir de tests standardisés de réactivation électrochimique (Single Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation SL-EPR [31, 32], Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation DL-EPR [33]). La méthode DL-EPR consiste à réaliser un balayage en potentiel "aller" (du potentiel de corrosion vers le domaine passif en passant dans le domaine actif sur matériau) appelé activation, puis un balayage "retour" dans le sens inverse appelé réactivation. La réponse typique en courant est illustrée sur la figure 1.8 pour un acier type 304 dans le cas où il est sensibilisé ou non.

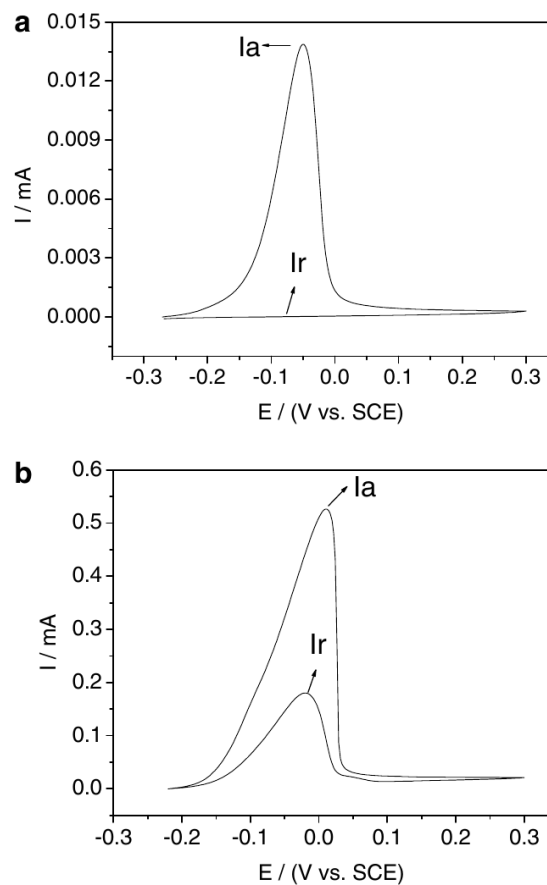


FIGURE 1.8 – Courbes intensité-potential acquises sur deux régions différentes du même échantillon de 304. a) région non sensibilisée b) région sensibilisée [24].

Lors de l'activation, l'acier passe dans son domaine actif où il se dissout en l'absence de couche passive. Ceci se caractérise avec un pic de courant dont le maximum est appelé I_a . Ce courant est plus important dans le cas d'un acier sensibilisé (figure 1.8 b) que non sensibilisé (figure 1.8 a) en raison des zones appauvries en chrome qui sont plus facilement attaquables. En fin d'activation, l'acier se passive progressivement faisant diminuer le courant d'oxydation de l'acier. Lors de la phase de réactivation, l'acier est à nouveau polarisé dans son domaine actif. Dans le cas d'un acier non sensibilisé (figure 1.8 a), la couche d'oxyde formée dans le domaine passif est uniformément riche en Cr et reste protectrice lors du passage dans le domaine actif. Ainsi, le maximum de courant atteint I_r lors du balayage "retour" reste faible. Dans le cas d'un acier sensibilisé, (figure 1.8 b), un pic courant apparaît dans le domaine actif de l'acier. Ce pic est associé principalement à la corrosion des zones appauvries en chrome pour lesquelles le passage dans le domaine passif n'aura pas créé de protection efficace en raison de la faible teneur en chrome de ces zones.

Pour quantifier le degré de sensibilisation, le DOS est défini par :

$$DOS = \frac{I_r}{I_a} \quad (1.1)$$

Dans le cas présenté sur la figure 1.8, le DOS est proche de 0 dans le cas de l'acier non sensibilisé et proche de 0,3 pour l'acier sensibilisé.

1.2.4 Modélisation de la sensibilisation

De nombreux travaux ont été effectués pour modéliser de manière analytique le phénomène de sensibilisation. Deux principales catégories de modèles sont développées dans la littérature : les modèles dits réactionnels et les modèles dits cinétiques.

Les modèles réactionnels font l'hypothèse d'une croissance en 1D-plan : le carbure de chrome occupe l'intégralité d'un joint de grain de taille infinie. Les modèles cinétiques quant à eux adoptent l'hypothèse d'une croissance de germes de carbures de chrome ayant atteint leur taille critique de nucléation, la concentration en chrome est considérée comme homogène dans le joint de grains. Les deux familles de modèles ont des hypothèses en commun : la cinétique de croissance des carbures est déterminé par le flux diffusif de chrome perpendiculaire au joint de grains considéré. Les hypothèses géométriques des deux types de modèles sont représentées schématiquement sur la figure 1.9.

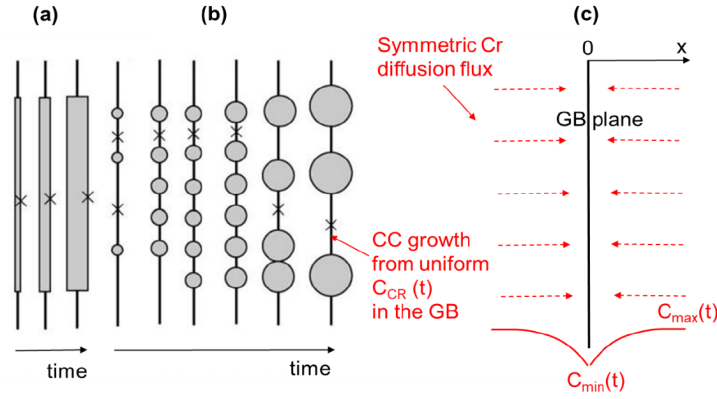


FIGURE 1.9 – Hypothèses géométriques sur la représentation de la croissance de CC précipités dans un GB. (a) Modèle 1D-plan, le CC occupe la totalité d’un GB représenté par un plan infini, la croissance s’effectue de manière symétrique par rapport au GB, perpendiculairement à son plan. (b) Modèle avec croissance / coalescence des CC alimentée par le chrome ségrégré, dont la concentration est supposée uniforme dans le GB. (c) Flux de diffusion du chrome dans la matrice, supposé 1D perpendiculaire au plan du GB dans le cadre des deux représentations (a) et (b).

Caractéristiques des modèles réactionnels

Le premier modèle réactionnel est celui de Stawström et Hillert de 1969 [17]. De nombreuses évolutions en ont résulté [15, 34–38]. Nous présenterons uniquement les caractéristiques principales du modèle originel.

Deux hypothèses, en plus de celles vues précédemment, caractérisent l’essence des modèles réactionnels :

- A l’interface CC - matrice, la réaction $23 \text{ Cr} + 6 \text{ C} \longleftrightarrow \text{Cr}_{23}\text{C}_6$ de formation des CC est à l’équilibre à tout instant au cours de la croissance de ces derniers.
- Iso-activité du carbone dans les grains.

On en déduit alors la fraction molaire du chrome à l’interface CC - matrice $X_{\text{Cr}}^{\text{int}}$.

$$X_{\text{Cr}}^{\text{int}} = K^{1/23} / (\gamma_{\text{Cr}}^{\text{int}} a_c^{6/23}) = K^{1/23} / (\gamma_{\text{Cr}}^{\text{int}} (\gamma_{\text{C}}^{\text{int}})^{6/23} (X_{\text{C}}^{\text{int}})^{6/23}) \quad (1.2)$$

où K désigne la constante d’équilibre de la réaction de formation des carbures de chrome à une température donnée, γ le coefficient d’activité et a l’activité à l’équilibre. Dès lors tout l’enjeu consiste à déterminer l’évolution temporelle, de la fraction molaire du chrome à l’interface CC - matrice, $X_{\text{Cr}}^{\text{int}}(t)$ au cours de la croissance des carbures, de manière à pouvoir calculer l’évolution temporelle du profil spatial de la fraction molaire de chrome dans l’austénite, $X_{\text{Cr}}^{\gamma}(x, t)$. En effet, ce profil est théoriquement la solution du problème de diffusion associé à une teneur initiale uniforme dans le grain, avec une condition à la limite dépendant du temps $X_{\text{Cr}}^{\text{int}}(t)$.

La partie de ce profil située sous la teneur critique X_{crit} définit alors la largeur de la zone déplétée. On comprend à travers l’équation (1.2) que ces modèles nécessitent la mise en œuvre de

calculs thermodynamiques complexes, puisque les coefficients d'activité dépendent de la composition de la matrice à cette interface et que cette composition dépend du temps. Dans le modèle de Stawström et Hillert, la croissance des carbures de chrome est calculée à l'aide de simples bilans de matière sur le chrome et le carbone. Les modèles plus récents peuvent faire appel à des bases de données thermodynamiques comme TC-Prisma [34] ou bien MD-DATA [38] pour des calculs plus précis.

Caractéristiques des modèles cinétiques

Les modèles cinétiques ont été développés par Sahlaoui [39] d'une part et par Yin et Faulkner [40–42] d'autre part. Ces modèles partagent les hypothèses suivantes en commun :

- La croissance des carbures est faite en utilisant le modèle de Zener, dans lequel le rayon des précipités de forme sphérique évolue proportionnellement à $(D_{Cr}t)^{1/2}$ [43]. On suppose donc que le volume de ces précipités croît comme $t^{3/2}$ au début de la phase de croissance.
- Les flux de chrome sont approchés à partir de solutions analytiques 1D de la diffusion dans un milieu semi-infini.

Dans le modèle de Sahlaoui, l'évolution de la déplétion en chrome au voisinage des carbures est traitée de manière phénoménologique et s'effectue selon deux étapes. La première correspond à la sensibilisation et la deuxième correspond à la guérison. Dans ce modèle, les processus d'incubation, de croissance des carbures jusqu'à leur taille maximale, puis de désensibilisation, s'effectuent de manière séquentielle. Dans les modèles réactionnels vus précédemment, la croissance peut en revanche se poursuivre après que la condition de sensibilisation a été atteinte. Dans le modèle de Yin et Faulkner, l'évolution de la déplétion est déduite de bilans de matière associés à l'évolution de la fraction volumique des carbures de chrome.

1.2.5 Modélisation de la sensibilisation par AC

Peu de travaux de modélisation de la sensibilisation des aciers austénitiques par automates cellulaires ont vu le jour. Seuls les travaux de Yu *et al.* [44–47] semblent avoir traité de ce sujet.

Leur modèle par AC simule la sensibilisation des aciers sur la base de considérations physiques réalistes, avec la prise en compte d'une structure granulaire représentative (figure 1.10), de la nucléation des carbures et leur croissance, et de l'appauvrissement progressif en chrome. Cependant, les fondements du modèle par AC ne sont pas décrits suffisamment précisément [47] pour permettre d'apporter une critique pertinente :

- Un réseau 2D de forme carré (de taille 100×100 ou de taille 200×200 pour l'article [47]) est considéré

- A chaque cellule du réseau sont associées 4 variables d'état, celles-ci étant l'orientation cristalline, la variable d'état de phase (carbure, grain, interface carbure-grain), la fraction de carbure dans une cellule interface et la concentration en chrome. Notons que le fait d'associer une variable numérique (comme la fraction de carbure ou la concentration en chrome) à une cellule n'est pas rigoureusement du domaine des automates cellulaires où seuls des états "distincts" peuvent être attribués à une cellule.
- Les règles de transition ne sont décrites que partiellement et que de manière qualitative. En particulier, aucune information quantitative n'est donnée sur les probabilités utilisées pour les règles de transition.
- L'algorithme de génération de la structure granulaire n'est pas décrit précisément.

Leur modèle apparaît reproduire certaines tendances observées expérimentalement comme l'augmentation de la sensibilisation de l'acier lorsque :

- Le temps de maintien à une température (fixée dans le domaine de sensibilisation) augmente.
- La température dans le domaine de sensibilisation augmente (pour un même de temps de maintien). Une représentation des appauvrissements locaux en chrome est présentée en figure 1.10 pour différentes températures (600°C, 650°C et 700°C).
- La taille de grain diminue (favorisant la diffusion du chrome).
- Le taux de déformation augmente (engendrant une recristallisation des grains plus petits).

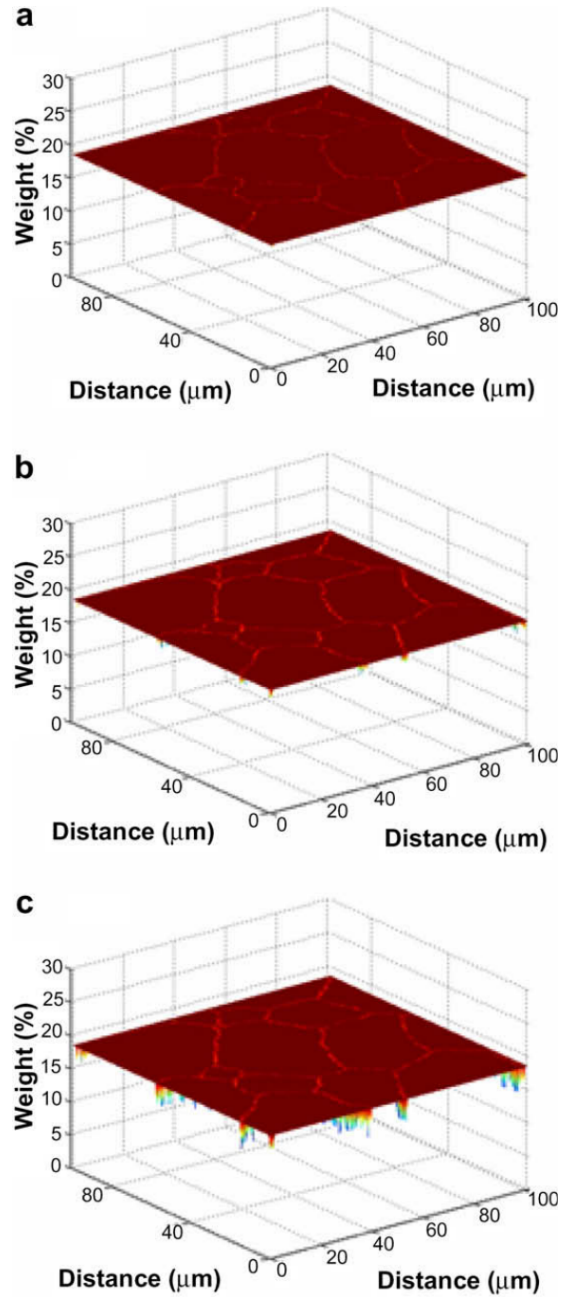


FIGURE 1.10 – Distribution de la concentration en chrome pour des recuits a) à 600°C b) à 650°C c) à 700°C [45].

1.3 Corrosion des aciers austénitiques inoxydables

La corrosion peut être définie comme une interaction destructive entre un matériau et son environnement. C'est souvent un phénomène de nature électrochimique [48]. Il est alors piloté par deux réactions électrochimiques simultanées entre lesquelles des électrons sont échangés. La première réaction correspond à l'oxydation du matériau (réaction anodique) qui génère des électrons. La seconde réaction est la réduction du milieu (réaction cathodique) consommant les électrons produits par l'oxydation du matériau.

Les caractéristiques du matériau (composition chimique, microstructure, ...) ainsi que l'environnement dans lequel il se trouve (composition chimique, concentration, température, ...) ont une influence directe sur la cinétique et le type de corrosion que le matériau subira.

1.3.1 Généralités sur la corrosion des aciers

On peut distinguer deux catégories de types de corrosion que peut subir un matériau : la corrosion généralisée et la corrosion localisée.

La corrosion généralisée affecte la totalité de la surface exposée à l'environnement du matériau. Elle devient uniforme si les vitesses de corrosion mesurées sont identiques en tout point de la surface. La corrosion localisée englobe une variété plus importante de types de corrosion : corrosion galvanique, corrosion par piqûres, corrosion sous contraintes, corrosion intergranulaire. Dans ces cas-là, la corrosion affecte seulement quelques endroits particuliers de la surface exposée.

Faisant partie des corrosions localisées, la corrosion intergranulaire (ou CIG) est une attaque préférentielle au niveau des joints de grains, interfaces séparant les grains d'une structure polycristalline comme celle d'un acier austénitique. On peut distinguer plusieurs phénoménologies de CIG en fonction de l'environnement, du matériau et des traitements qu'il a subi. En particulier, la nature de la CIG sera différente dans le cas d'un acier inoxydable austénitique selon qu'il soit sensibilisé ou non.

Le comportement anodique typique d'un acier inoxydable sensibilisé et non sensibilisé est illustré sur la figure 1.11. Pour un acier inoxydable non sensibilisé, on voit successivement apparaître 3 domaines avec les potentiels croissants :

- Le domaine actif avec une oxydation/dissolution rapide et sensiblement uniforme ;
- Le domaine passif avec un courant d'oxydation faible et sensiblement indépendant du potentiel. Ceci résulte de la formation d'une couche d'oxydes protectrice riche en chrome à la surface de l'acier.
- Le domaine transpassif avec à nouveau une oxydation/dissolution rapide liée à la dissolution des oxydes protecteurs. A cela s'ajoute une attaque préférentielle des joints de grains donnant lieu à de la CIG.

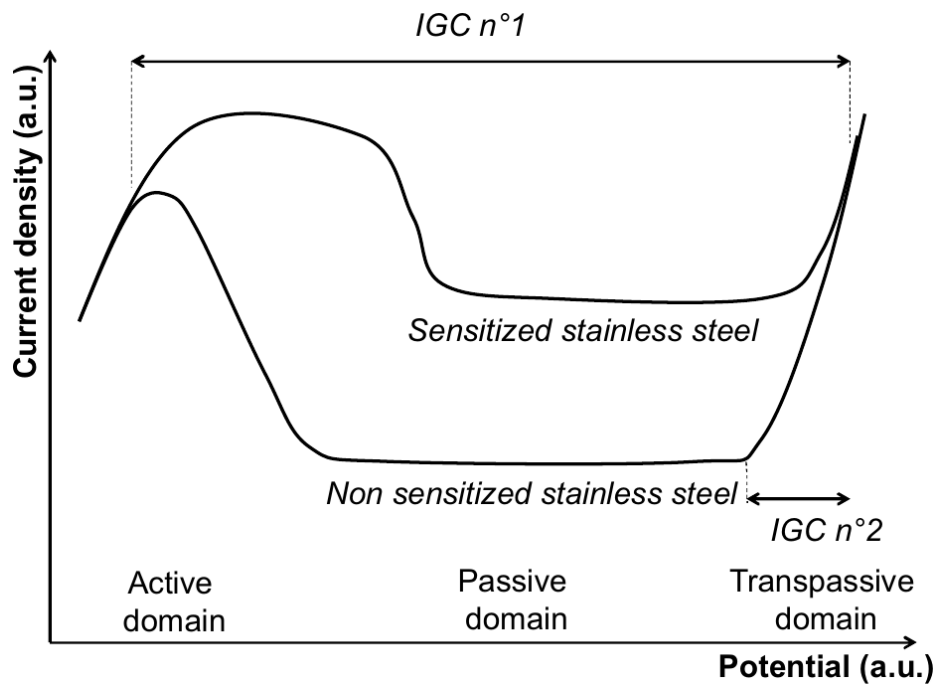


FIGURE 1.11 – Illustration du comportement anodique d'un acier inoxydable selon sa sensibilisation [49].

La sensibilisation de l'acier modifie notablement l'allure de la courbe anodique. Sur l'ensemble du domaine de potentiel, le courant d'oxydation est supérieur à celui de l'acier inoxydable non sensibilisé. Ceci est dû à la présence des zones appauvries en chrome au niveau des joints de grain, plus facilement attaquables par l'environnement. Il en résulte une CIG de l'acier sensibilisé qui peut être présente sur l'ensemble du domaine de potentiel (contrairement à l'acier non sensibilisé qui ne souffre de CIG que dans le domaine transpassif).

Sur le plan expérimental, la CIG des aciers inoxydables peut être caractérisée de différentes façons, à l'aide de suivis gravimétriques ou de mesures électrochimiques, par exemple.

Un suivi gravimétrique permet de mesurer la perte de masse d'un acier subissant de la CIG. Cette perte de masse peut être traduite en termes d'épaisseur équivalente perdue (*ETL*), en supposant une dissolution homogène. Un exemple d'évolution typique de cette épaisseur est donné sur la figure 1.12 dans le cas d'une CIG d'un acier non sensibilisé. La dérivée de l'évolution de la perte d'épaisseur correspond à la vitesse de corrosion (également donnée sur la figure 1.12).

La figure 1.12 met en évidence une cinétique de corrosion en 2 phases successives. Une première phase (dite "transitoire") voit la vitesse de corrosion augmenter de manière linéaire (et donc la perte d'épaisseur équivalente augmenter de manière parabolique). Ce transitoire s'explique par l'apparition et la progression des sillons intergranulaires qui fait augmenter la perte de masse de deux manières : d'une part, elle fait augmenter la surface en contact avec la solution et d'autre part, elle engendre un déchaussement des grains. Ce transitoire se termine (environ à 1000 h sur la figure), lorsque le déchaussement des grains a affecté l'ensemble de la surface (c'est-

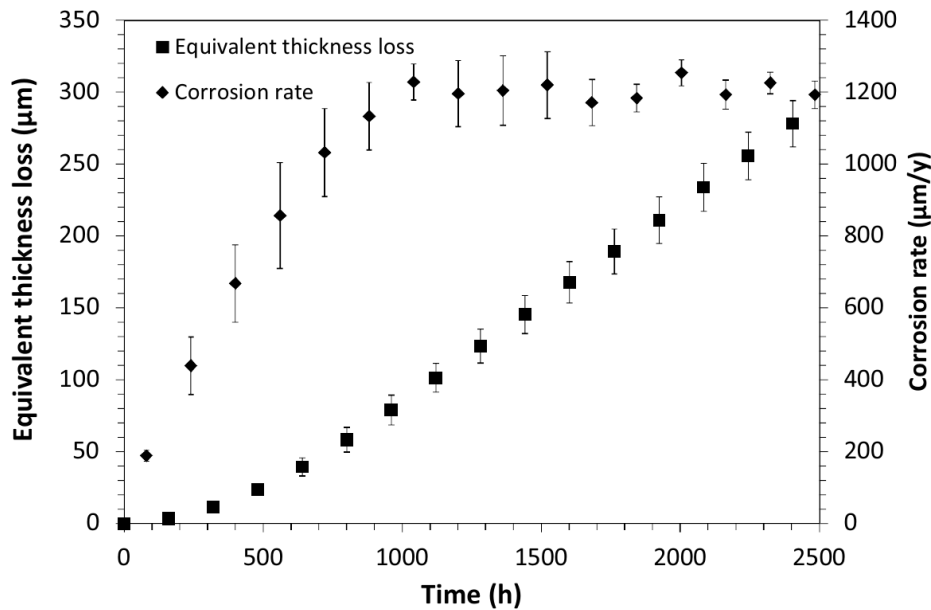


FIGURE 1.12 – Épaisseur équivalente perdue et vitesse de corrosion en fonction du temps estimées à partir du suivi gravimétrique d’un acier inoxydable 310L dans de l’acide nitrique concentré et bouillant [49].

à-dire une fois que l’épaisseur équivalente d’une couche de grain a été déchaussée). La cinétique de CIG atteint alors un état stationnaire : l’augmentation de la surface avec la progression des sillons est compensée par sa diminution engendrée par le déchaussement des grains. Ceci a été étudié à l’occasion de divers travaux de modélisation de la CIG [49–52].

Le rapport de la vitesse de dissolution intergranulaire sur la vitesse de dissolution granulaire peut être déduit de ces travaux. Le rapport, qui dépend de plusieurs paramètres tels que la composition des aciers et du type d’électrolyte utilisée, est de l’ordre de la dizaine [49, 53–55]. La vitesse de dissolution intergranulaire des aciers austénitiques non sensibilisés est donc environ une dizaine de fois supérieure à la vitesse de dissolution granulaire.

Dans le cas de la corrosion intergranulaire d’aciers sensibilisés, le rapport de la vitesse de dissolution intergranulaire sur la vitesse de dissolution intergranulaire reste le même. Les carbures de chrome, faisant guise de cathode lors de la réaction d’oxydo-réduction, ne seront pas dissous [14, 56]. Nous en déduisons une vitesse de dissolution nulle.

Le rapport de la vitesse de dissolution de la zone appauvrie en chrome sur la vitesse de dissolution granulaire (dont la composition en chrome n’a pas évolué) peut être déduit en étudiant les courbes intensité-potentiel d’alliages ayant des teneurs en chrome typiques de la zone appauvrie en chrome ($< 13\%$) et d’alliages non sensibilisés. Ce rapport est de l’ordre de la centaine [57].

Les études électrochimiques permettent de caractériser la propension d’un matériau à subir de la CIG dans un environnement donné. Des essais normalisés sont utilisés pour déterminer la susceptibilité d’un acier austénitique à une attaque intergranulaire. Un de ces essais est le test

ASTM A262-A [58] qui permet d'identifier si certains aciers austénitiques (304 et 304L) sont sensibilisés. En effet, cet essai caractérise l'attaque des carbures de chrome aux joints de grain et non l'attaque des zones appauvries en chrome. Il constitue donc un test d'acceptation et non de rejet.

1.3.2 Modélisation de la corrosion intergranulaire par AC

Les automates cellulaires sont utilisés depuis quelques années pour modéliser les phénomènes de corrosion intergranulaire. Les premiers modèles en 2D ont progressivement été améliorés vers des modèles en 3D. L'ensemble de ces modèles s'est attaché à simuler une corrosion accélérée au niveau des joints de grains par rapport aux grains eux-mêmes. Ces modèles sont donc représentatifs de la phénoménologie de la CIG observées sur les aciers non sensibilisés. Mais aucun modèle ne s'est a priori attaché à simuler le comportement en CIG d'un acier sensibilisé (avec présence de carbures, zones appauvries en chrome).

Les premiers travaux sur la CIG par automates cellulaires sont ceux de Lishchuk *et al.* [59], qui l'ont étudié dans le cas d'alliages d'aluminium pour l'industrie aéronautique. Le modèle proposé est un modèle stochastique en 3D (réseau de taille $240 \times 280 \times 240$), permettant de simuler un matériau granulaire simple (les grains sont des briques régulières agencées comme un ouvrage de maçonnerie), un milieu intergranulaire, un film passif ainsi qu'un électrolyte. L'évolution du système se fait selon des probabilités de corrosion soigneusement définies en amont et tenant compte de différents effets comme la concentration de l'électrolyte (jeu de probabilités différent). Ce modèle donne des résultats satisfaisants par rapport à des données expérimentales pour ce qui concerne l'avancement du front de corrosion. Une amélioration fut ensuite proposée [60], dans laquelle les grains étaient alors modélisés par une microstructure réaliste déterminée à base d'imagerie EBSD sur des échantillons. Les probabilités de dissolution ont aussi été améliorées par un algorithme à évolution différentielle, permettant de les optimiser, pour une grande adaptabilité. Ici encore, le modèle donne des résultats satisfaisants par rapport à des données expérimentales pour ce qui concerne l'avancement du front corrosif.

Taleb *et al.* [61] ont quant à eux développé un modèle 2D (réseau de taille 1000×1000) sur trois types différents de structure granulaire : deux agencements périodiques carrés et une tessellation de Voronoï. Ces travaux ont montré l'influence de la taille des grains sur la rugosité de l'interface corrodée. Les systèmes périodiques carrés présentaient une rugosité variant selon des oscillations périodiques (liées aux déchaussements périodiques des grains) tandis que la structure granulaire générée à partir d'une tessellation de Voronoï a montré des variations plus aléatoires. Il est montré également que la taille des grains influence la résistance à la corrosion : des grains plus grands engendrent une meilleure résistance à la corrosion du matériau.

Igarashi *et al.* [62] ont développé un modèle 2D comportant trois états : grain, joints de

grains et solution oxydante. Les probabilités de dissolution propres à chaque état sont déduites de données expérimentales. Leur travail intègre le fait que la vitesse de corrosion intergranulaire simulée n'est pas uniforme pour tous les joints de grains. L'objectif est de simuler l'impact d'une distribution non homogène de phosphore au niveau des joints de grains (qui a été mise en évidence expérimentalement). Une amélioration a ensuite été proposée [63], dans laquelle le modèle est étendu à 3 dimensions, les cellules du réseau sont des dodécaèdres rhombiques et la microstructure simulée est une tessellation de Voronoï. Ce travail a mis en évidence le lien entre la rugosité de la surface obtenue après corrosion et le fait de considérer une hétérogénéité de réactivité au niveau des joints de grains : la rugosité de la surface corrodée sera plus importante si l'on considère une hétérogénéité de la vitesse de corrosion au niveau des joints de grains.

Di Caprio *et al.* [64] ont proposé un modèle 3D (réseau de taille $512 \times 512 \times 4096$) sur le même type de microstructure que celles utilisées dans les travaux de Taleb *et al.* [61]. Ces travaux ont montré que la tortuosité des chemins de corrosion joue le même rôle qu'en 2D et que la vitesse de corrosion effective est plus faible si la morphologie de la microstructure force de longues déviations par rapport au chemin de corrosion le plus court. La susceptibilité des grains à se détacher dépend intrinsèquement de l'anisotropie des grains. Les simulations de ce modèle permettent de retrouver les sillons caractéristiques de la CIG observés expérimentalement.

Les travaux de Guiso *et al.* [65] ont eu de multiples apports dans le domaine de la modélisation de la CIG par le méthode des AC. D'abord, il a étudié l'influence du choix du réseau d'automates cellulaires (cubique, cubique à faces centrées et hexagonal) sur la justesse, la précision et le caractère anisotrope ou non du modèle AC de CIG. Ces travaux ont aussi étudié le type d'algorithme utilisé pour actualiser le réseau : synchrone et asynchrone. Il ressort que le réseau hexagonal et l'algorithme asynchrone sont les plus adaptés pour représenter le caractère isotrope de la CIG pour une modélisation par AC. Les systèmes simulés sont de taille importante : $1536 \times 1536 \times 512$ pour les études de dissolution de tessellations de Voronoï. Le modèle a été développé [54] de manière à quantifier la cinétique de dégradation (en estimant la perte de masse et la vitesse de corrosion, l'évolution de l'interface corrodée) pour permettre une comparaison à des données expérimentales. Par exemple, le modèle a permis de simuler avec succès la cinétique de corrosion d'un acier soumis souffrant de CIG dans un milieu évoluant dans le temps [53].

Pour une revue récente de l'utilisation des automates cellulaires pour modéliser différents types de corrosion, la revue publiée par Reinoso-Burrows *et al.* [66] en 2023 est des plus exhaustives.

1.4 Distribution des énergies des JdG et GBE

Un joint de grains sépare deux régions (grains) de même structure cristalline mais dont les réseaux sont désorientés. Ces deux grains peuvent néanmoins partager des atomes en commun. On peut classer les joints de grains selon différents critères. Le premier critère de caractérisation est l'angle de désorientation. Cet angle correspond à l'angle de rotation autour d'une direction cristallographique $[hkl]$ permettant le passage de l'un des réseaux cristallins à l'autre. On peut catégoriser les joints de grains selon deux familles : les joints de grains de faible désorientation (avec une limite d'angle $< 15^\circ$) et les joints de grains de forte désorientation. Un autre critère est le partage de sites communs parmi les joints de grains de forte désorientation. Si deux grains partagent des sites communs de manière non périodique, il s'agira de joints de grains généraux. En revanche, si ce partage est fait de façon périodique, les sites communs forment alors un réseau de sites de coïncidence (ou Coincidence Site Lattice - CSL). On caractérise ce réseau par son indice, noté Σ , qui correspond au rapport entre le volume de la maille du réseau de coïncidence et la maille cristalline du grain. Autrement dit, cela correspond à l'inverse de la densité de nœuds communs dans la maille du réseau de coïncidence. Les joints de grains caractérisés ainsi sont appelés joints spéciaux ou joints CSL. Les joints de grains de forte désorientation sans ce partage de sites en commun sont appelés joints de grains généraux.

L'énergie des joints de grains va être affectée par ces deux critères. Les joints de faible désorientation ont une énergie moindre que les joints généraux de forte désorientation. Cette différence d'énergie traduit souvent une réactivité chimique plus faible. Les joints de grains spéciaux sont des joints de grains formés à des angles très précis (qui varient selon l'indice de coïncidence Σ et du type de maille cristalline des matériaux). Ces joints de grains spéciaux ont une énergie plus faible que des joints de grains généraux d'une valeur d'angle de désorientation proche. Ceci est visible à titre d'exemple sur la figure 1.13b), issue d'une revue de littérature sur l'anisotropie de l'énergie des joints de grains en fonction de l'angle de désorientation [67]. Les angles correspondant à des minima locaux d'énergie intergranulaire correspondent à des angles de joints de grains spéciaux.

Nous savons que la précipitation d'espèces dans les joints de grains est liée aux phénomènes de ségrégation [68, 69]. La ségrégation d'éléments légers comme le carbone est particulièrement problématique dans les aciers austénitiques puisqu'ils peuvent entraîner la formation de carbures de chrome et donc de zones appauvries en chrome sensibles à la corrosion au voisinage de ces carbures. Une méthode permettant d'influencer la nature des joints de grains et leur distribution (Grain Boundary Character Distribution - GBCD) par des traitements thermo-mécaniques a été développée afin d'optimiser les matériaux pour leur conférer une résistance accrue à des phénomènes comme la CIG ou la corrosion sous contraintes. Cette méthode s'appelle la Grain

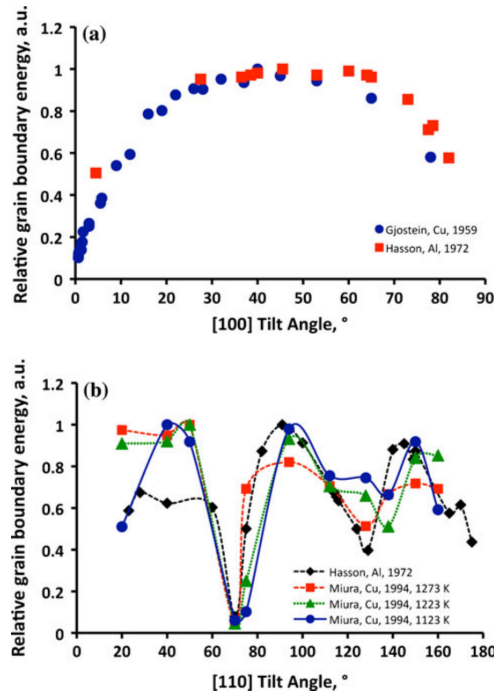


FIGURE 1.13 – Évolution de l'énergie des joints de grains en fonction de l'angle de désorientation pour des métaux cubiques à face centrées a) selon l'axe [100] b) selon l'axe [110] [67].

Boundary Engineering (GBE) et a commencé à être un sujet d'intérêt dans les années 1980 par la publication d'un article de Watanabe [70]. Le but d'un traitement de GBE est de transformer le plus de joints de grains généraux en joints de grains spéciaux. Pour des raisons de simplifications, nous ne considérerons que les joints de grains spéciaux les plus significatifs $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$ dans ces travaux de thèse.

La figure 1.14 présente l'évolution de la GBCD d'un Inconel 600 selon la séquence des procédés thermo-mécaniques qu'il a subi lors de son traitement de GBE. La proportion de joints de grains spéciaux (Σ) augmente après chaque procédé. La fraction totale des joints de grains $\Sigma 3^n$, où $n = 1, 2$ ou 3 , augmente plus rapidement que celle des $\Sigma 3$ car il faut respecter certains critères pour la construction des $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$ les uns par rapport aux autres, ce qu'on appelle la règle de produit- Σ [71].

Il est aussi possible de caractériser un matériau en déterminant la distribution de ses jonctions triples. Une telle jonction est définie lorsque 3 grains G_i , G_j et G_k se rencontrent et on peut la noter T_{ijk} . Cette jonction triple T_{ijk} peut aussi être définie comme la jonction de trois joints de grains correspondants GB_{ij} , GB_{ik} et GB_{jk} . En 3 dimensions, une jonction triple correspond à une droite et en 2 dimensions, à un point.

Chaque jonction triple peut être caractérisée par la nature des trois joints de grains la composant. Si l'on considère que les joints de grains peuvent prendre 2 états : de basse énergie (joints de grains spéciaux) et de haute énergie (joint de grains généraux), on peut définir 4 différentes sortes de jonctions triples :

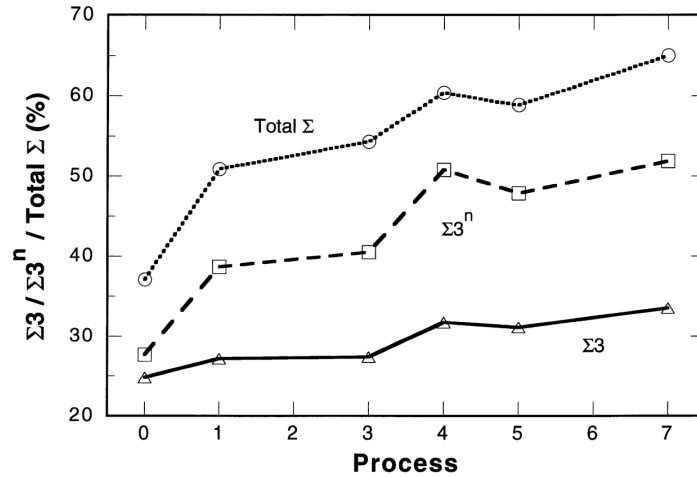


FIGURE 1.14 – GBCD d’un Inconel 600 ayant subi un traitement de recristallisation sous contrainte à 1000 °C [72].

- Jonction triple n’ayant aucun joint de grains de basse énergie, noté 0-CSL.
- Jonction triple ayant un joint de grains de basse énergie, noté 1-CSL.
- Jonction triple ayant deux joints de grains de basse énergie, noté 2-CSL.
- Jonction triple ayant trois joints de grains de basse énergie, noté 3-CSL.

Un exemple de distribution de jonctions triples en fonction de la fraction de joints de grains spéciaux est donné en figure 1.15. Les distributions de 0-CSL sont représentées par des triangles, les 1-CSL par des losanges, les 2-CSL par des ronds et les 3-CSL par des carrés. La distribution des 0-CSL est décroissante si la proportion des joints de grains spéciaux croît, ce qui s’explique par le fait que les 0-CSL sont des jonctions triples sans joints de grains spéciaux. La distribution des 1-CSL va croître jusqu’à atteindre un maximum pour une valeur de $f_{\Sigma} = 45\%$ et est décroissante à partir de ce point. La distribution des 2-CSL a un comportement similaire bien que le maximum soit atteint pour une valeur de la proportion de joints de grains spéciaux supérieure ($f_{\Sigma} = 75\%$). La distribution des 2-CSL n’est pas aussi élevée en fréquence par rapport à celle des 1-CSL. Finalement la distribution des 3-CSL croît avec la proportion des joints de grains spéciaux. Cela s’explique de la même façon que celle des 0-CSL : les jonctions triples 3-CSL étant composées uniquement de joints de grains spéciaux, si la proportion augmente, alors la proportion des 3-CSL augmentera aussi.

Une illustration de l’évolution dans le temps des distributions des jonctions triples (suite à une succession de procédés thermo-mécaniques) est donnée en figure 1.16. L’objectif d’une telle démarche est de minimiser les jonctions triples 0-CSL et maximiser les autres types, ce qui augmente la résistance du matériau (à la CIG par exemple). Ceci est fait en augmentant la proportion de joints de grains spéciaux (cf figure 1.14).

La fraction de joints de grains spéciaux nous donne déjà une information sur la résistance

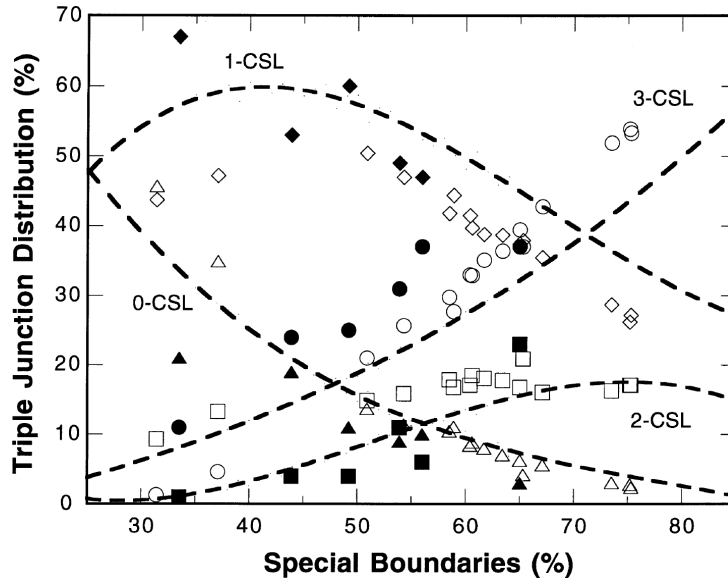


FIGURE 1.15 – Distribution de jonctions triple pour des données expérimentales issues de caractérisations sur des échantillons de cuivre et d’Inconel 600 (points) et des distributions simulées (pointillés) [72].

théorique du matériau à la corrosion intergranulaire. On peut naturellement penser que plus cette fraction est élevée et moins le matériau est susceptible de se dégrader lorsqu’il est exposé à un milieu corrosif. Cependant, une même proportion de joints de grains spéciaux peut donner des résultats assez différents lors d’essais de corrosion. En effet, c’est ce qu’ont montré Tsurekawa *et al.* [73], en comparant le comportement en corrosion (durant 48h dans une solution d’acide sulfurique contenant des sulfates ferriques) de deux échantillons de 304L ayant une proportion similaire (55%) de joints de grains spéciaux. Il a été montré que les deux échantillons présentaient une résistance à la corrosion différente. Ces deux échantillons se différenciaient par ce que l’on appelle la fréquence des jonctions triples résistantes. L’échantillon ayant mieux résisté était celui ayant le facteur de résistance le plus élevé.

La fréquence des jonctions triples résistantes à la percolation de la dégradation intergranulaire est définie de la manière suivante :

$$f_{res} = \frac{f_{2\text{-CSL}}}{1 - f_{3\text{-CSL}}} \quad (1.3)$$

où $f_{2\text{-CSL}}$ est la proportion de jonctions triples 2-CSL dans le système et $f_{3\text{-CSL}}$ est la proportion de jonctions triples 3-CSL dans le système. Ainsi on exclut les jonctions triples 3-CSL du facteur de normalisation. Il faut en effet considérer les jonctions triples "actives", c’est-à-dire que les jonctions triples qui ont au moins un joint de grains qui ne soit pas résistant. Ceci est résumé dans la figure 1.17.

Les joints de grains résistants à la corrosion intergranulaire sont représentés en pointillés et les joints de grains susceptibles d’être corrodés sont représentés en trait continu. A gauche, la

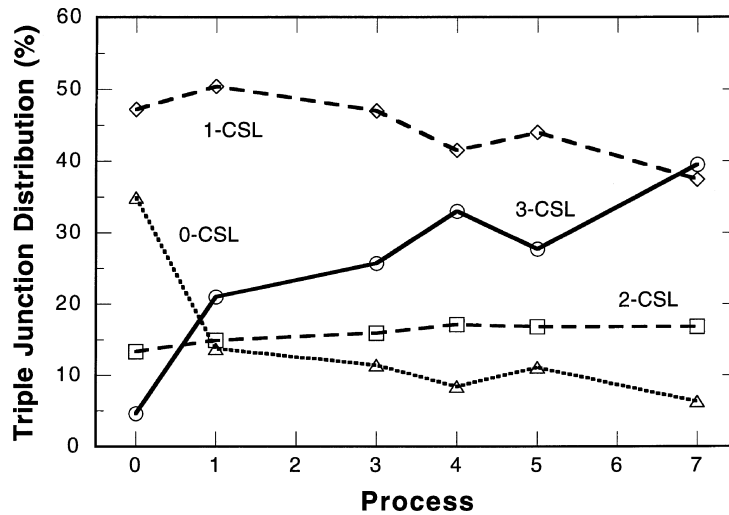


FIGURE 1.16 – Distribution des jonctions triple d'un Inconel 600 ayant subi un traitement de recristallisation sous contrainte à 1000 °C [72].

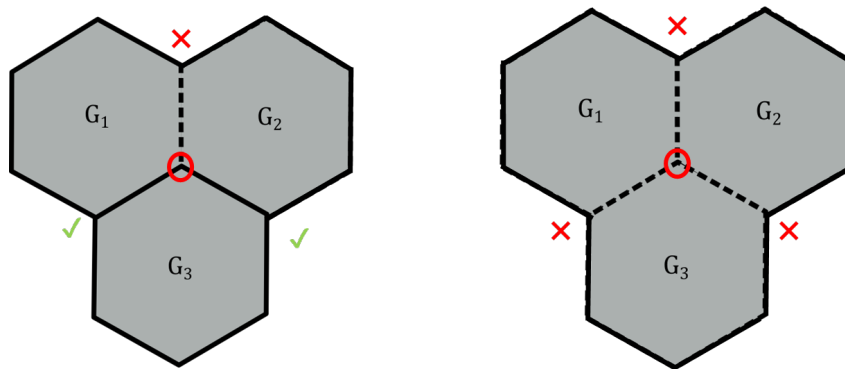


FIGURE 1.17 – Représentations schématiques de deux jonctions triples. A gauche) une jonction triple 1-CSL. A droite) une jonction triple 3-CSL.

jonction triple $T_{1,2,3}$, de type 1-CSL, peut être atteinte par de la solution corrosive par les joints de grains $G_{1,3}$ et $G_{2,3}$; à droite la jonction triple $T_{1,2,3}$ est de type 3-CSL ne pourra pas être atteinte par de la solution corrosive puisque tous les joints de grains la composant sont résistants. On peut alors considérer que trois grains liés par des joints de grains résistants forment alors un grain de plus grande taille.

1.5 Processus de percolation et lien avec CIG

La percolation est un processus physique qui a fait l'objet de nombreux travaux [74–76]. La théorie de la percolation s'intéresse aux caractéristiques des milieux aléatoires. Les travaux traitant de la problématique de la GBE appuient souvent leurs analyses sur la mise en évidence de phénomènes percolatifs au niveau des joints de grains des matériaux étudiés [73, 77]. On peut représenter ce milieu par un réseau de nœuds (ou sommets) ou par des liens (ou arêtes) entre ces nœuds. Chaque nœud ou lien du réseau est dans un état "occupé" ou "vide". Un tel système

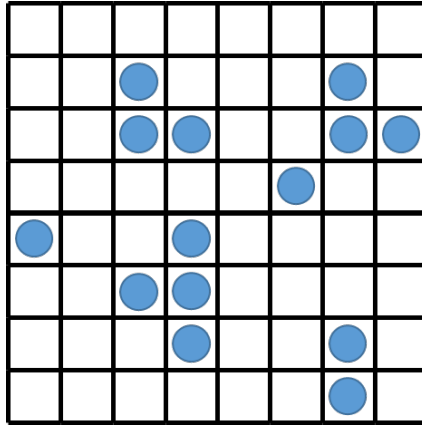


FIGURE 1.18 – Représentation schématique de la "site-percolation". Les sommets sont représentés par l'intérieur des carrés et ont un rond bleu s'ils sont occupés.

peut alors être assimilé à un graphe.

Supposons que l'on veuille obtenir un graphe de manière aléatoire, on a alors une probabilité p d'avoir un sommet occupé et $1-p$ d'avoir un sommet vide. Un ensemble de plus de deux nœuds occupés connexes forment ce qu'on appelle un cluster (ou amas). Cette manière d'envisager le problème, appelée "site-percolation" en anglais, n'est pas la seule manière de faire. On peut alors considérer que ce sont les arêtes qui sont occupées ou vides. C'est alors de la "bond-percolation". Nous utiliserons uniquement la méthode "site-percolation" pour ce manuscrit. Une représentation schématique de la bond-percolation est donnée sur la figure 1.18.

On peut alors se poser la question suivante : à quelle valeur de p existe-t-il un cluster qui traverse le système de part en part ?

Si l'on imagine que le système ne possède aucun sommet occupé ($p = 0$), la probabilité de percolation notée $\theta(p)$ qui correspond à la probabilité qu'il existe un cluster qui soit de taille infinie est alors nulle ($\theta(p = 0) = 0$). Si p est faible, la probabilité de percolation reste encore nulle. Si l'on suppose maintenant que tous les sommets du système sont occupés la probabilité de percolation est alors égale à 1 ($\theta(p = 1) = 1$). Si p est légèrement inférieur à 1, la probabilité de percolation reste encore maximale. La probabilité de percolation est croissante en p , ceci implique qu'il existe une probabilité p_c à laquelle $\theta(p)$ est toujours égal à 0 si l'on se situe en dessous et toujours égal à 1 si l'on situe au dessus. Dans le sens usuel de la percolation, cela correspondrait au moment où un fluide peut s'écouler à travers un milieu poreux. Le seuil critique de percolation n'est souvent pas le même selon que l'on aborde le problème de la façon "site-percolation" ou "bond-percolation".

La figure 1.19 donne la probabilité de percolation en fonction de la probabilité qu'un nœud soit ouvert. Pour des valeurs de $p < p_c$, le système est dans un régime sous-critique : les amas (ou clusters) sont généralement de petite taille, il est donc peu probable qu'il existe un cluster traversant le système de part en part. Pour $p > p_c$, le système est dans un domaine sur-critique,

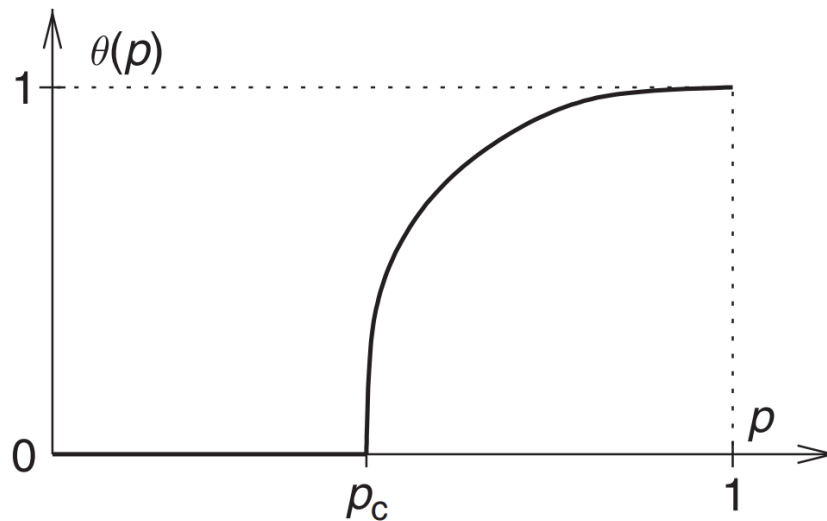


FIGURE 1.19 – Probabilité de percolation en fonction de la probabilité qu'un nœud du réseau soit occupé [78].

il existe un amas de taille infinie, c'est-à-dire qui est suffisamment grand pour être traversant dans une direction de l'espace, et il y a alors percolation. Dans les faits et comme souligné sur la figure, la transition n'est pas toujours aussi nette entre le régime sous-critique et le régime sur-critique. Ceci est dû aux effets liés à la taille finie des systèmes [74]. Si le système sur lequel la percolation est effectuée était de taille infinie, la transition de phase serait nette.

La valeur du seuil critique de percolation dépend du réseau sur lequel le système est agencé. Le cas le plus simple est celui d'une grille carrée en 2D. Le seuil de percolation "site-percolation" est égal à $0,59274 \pm 0,00010$ [79].

Chapitre 2

Modélisation par AC d'un acier sensibilisé en vue de l'étude de sa corrosion

Dans ce chapitre, l'objectif est de développer un modèle 3D par automates cellulaires permettant d'étudier par des simulations numériques la corrosion intergranulaire subie par des aciers inoxydables sensibilisés. L'élaboration d'un tel modèle nécessite en premier lieu de choisir des représentations, d'une part de l'environnement corrosif et d'autre part de l'acier qui subit la corrosion. En second lieu, on doit définir les paramètres relatifs au processus de corrosion lui-même. L'ensemble des paramètres du modèle global est décrit au § 2.1. La structure granulaire de l'acier est représentée via une tessellation de Voronoï, dans le prolongement des travaux de S. Guiso et al. [53, 54, 65, 80] sur la corrosion intergranulaire des aciers non sensibilisés. Elle est détaillée au § 2.2. La création des carbures de chrome et des zones déchromées adjacentes au sein de cette structure fait l'objet du § 2.3. La génération d'aciers non sensibilisés ayant un milieu intergranulaire hétérogène est abordée au § 2.4. Les règles de transition de la corrosion ainsi que les justifications des choix des probabilités de dissolution sont l'objet du § 2.5. Les processus percolatifs au sein du milieu intergranulaire des matériaux sont présentés au § 2.6.

2.1 Paramètres du modèle par AC

Un modèle par AC est un modèle d'évolution (*i.e.* itératif), dont la définition s'articule autour de quatre paramètres :

1. Un réseau de cellules, c'est-à-dire une discrétisation de l'espace que l'on souhaite modéliser, dont on doit donc définir la dimensionnalité et l'arrangement géométrique.
2. Le voisinage d'une cellule quelconque du réseau, défini par un ensemble de cellules choisies

parmi les cellules avoisinantes.

3. Une liste finie d'états possibles : l'état de chaque cellule, à chaque itération, appartient à cette liste.
4. Des règles de transition, qui permettent de déterminer l'état de toute cellule du réseau à l'itération $t + 1$ à partir de son état et de celui des cellules de son voisinage à l'itération t .

Remarque 1 : La mise en oeuvre des règles de transition à chaque itération peut s'effectuer selon différents types d'algorithmes : déterministes ou probabilistes, synchrones ou asynchrones (voir § 2.1.4 pour ce point).

Remarque 2 : Les notions 1 à 4 ci-dessus sont définies de manière homogène sur l'ensemble du réseau. L'arrangement des cellules est régulier (autrement dit les cellules sont identiques, contrairement au cas des modèles par éléments finis par exemple, qui mettent en oeuvre des maillages souvent complexes). Le voisinage, la liste d'états possibles ainsi que les règles de transition applicables sont identiques en toute cellule du réseau.

2.1.1 Choix du réseau de cellules et voisinage

Une étude menée par Guiso et al. [65] dans le cadre de la modélisation de la corrosion intergranulaire par AC a montré que parmi les trois réseaux respectivement cubique, hexagonal et cubique à faces centrées, le réseau hexagonal est celui qui permet d'obtenir les meilleurs résultats en termes d'isotropie des vitesses de corrosion. Autrement dit, pour des joints de grains de propriétés physico-chimiques identiques mais d'orientations différentes dans l'espace, on obtient des vitesses de corrosion quasi-identiques quelle que soit l'orientation. Cette propriété d'isotropie étant d'une importance capitale lorsque l'on souhaite simuler la corrosion intergranulaire d'un acier à une échelle comportant de nombreux grains, le réseau hexagonal a été choisi dans ce travail. Ce réseau peut être décrit par une superposition de plans dont les cellules sont arrangées selon un motif triangulaire équilatéral. La superposition se répète avec une périodicité ABAB..., les plans A et B étant de même nature mais décalés l'un par rapport à l'autre, voir figure 2.1. Le voisinage d'une cellule de ce réseau est composé de 12 premiers voisins (6 dans le même plan que la cellule considérée, 3 dans le plan horizontal du dessous et 3 dans le plan horizontal du dessus, voir figure 2.1.).

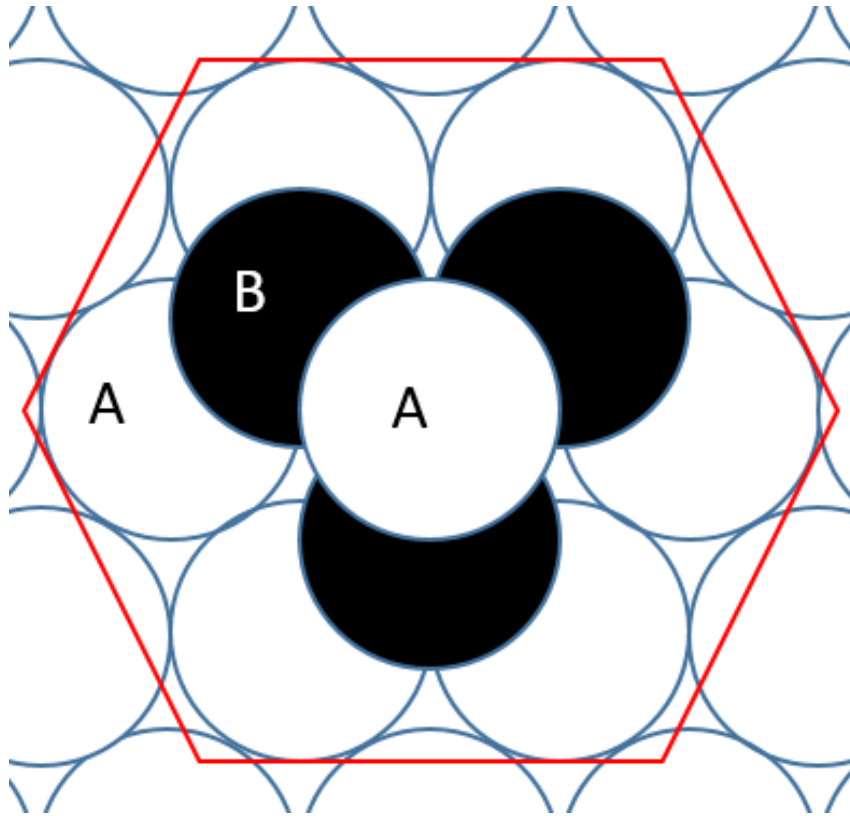


FIGURE 2.1 – Représentation d'un réseau hexagonal 3D en tant qu'empilement périodique de plans A et B [54].

2.1.2 Ensemble d'états

La liste des états du modèle par AC est donnée en figure 2.2 :

- Un état dit "inerte", introduit pour des raisons purement algorithmiques, qui n'a pas de rôle physico-chimique. Voir § 3.3.
- L'état solution représente l'environnement corrosif, ici une solution oxydante.
- Les états grain et joint de grains servent à modéliser la structure granulaire de l'acier. Dans le chapitre 4, il est introduit une distinction entre joints de grains respectivement de basse et de haute énergie.
- Les états liés à la sensibilisation de l'acier (utilisés dans le chapitre 3) : un état carbure de chrome, et deux états "appauvris en chrome", respectivement pour les grains et les joints de grain.

Notons que les joints de grains de basse énergie et l'état correspondant (en violet sur la figure) ne sont introduits et utilisés qu'au paragraphe 2.4 et au chapitre 4.

Dans le présent manuscrit, les états sont nommés soit en toutes lettres soit à l'aide d'abréviations dont la liste figure dans la table 2.1.

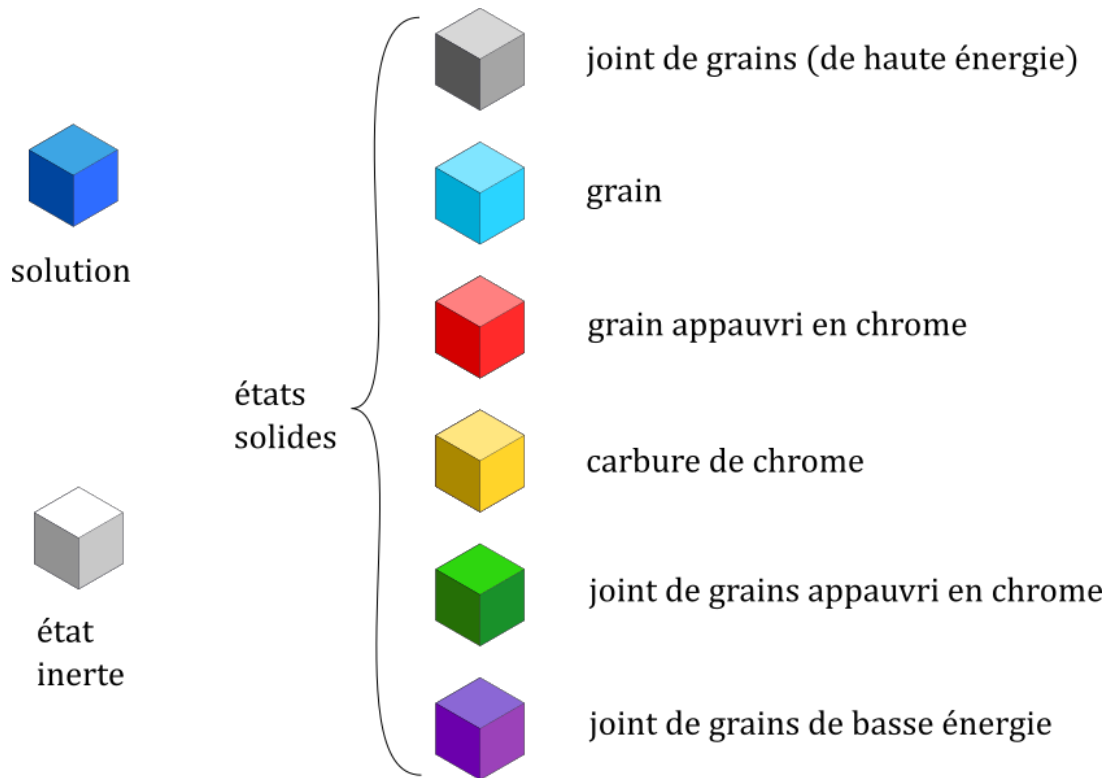


FIGURE 2.2 – Représentation des différents états possibles pour une cellule pour le modèle de CIG d'un acier austénitique sensibilisé.

TABLE 2.1 – Liste des états et de leurs abréviations.

État	Abréviation
Solution	SOL
Grain	GRN
Joint de grains (à haute énergie)	IGN
Carbure de chrome	CC
Grain appauvri en chrome	GRNDEP
Joint de grains appauvri en chrome	IGNDEP
Joint de grains à faible énergie	IGNLOW

2.1.3 Règles de transition

Différentes règles de transition de natures variées sont utilisées dans ces travaux. Elles sont divisées selon les deux grandes familles de règles de transition des modèles d'AC :

- Règles de transitions déterministes : les règles de transition de ce type sont utilisées pour la formation du matériau et des différents traitements qu'il subit. Elles seront explicitées au § 2.2, 2.3.1 et 2.4 pour chaque phénomène représenté.
- Règles de transitions probabilistes (ou stochastiques) : les règles de transitions de ce type

sont utilisés dans les études où le matériau subi une attaque corrosive. Elles seront explicitées au § 2.5, en précisant les probabilités utilisées.

2.1.4 Algorithmes synchrone et asynchrone

Deux types d’algorithmes permettent la mise en oeuvre de l’exécution des règles de transition probabilistes : les algorithmes synchrones et les algorithmes asynchrones. Dans ce qui suit nous décrivons brièvement les caractéristiques essentielles d’un algorithme synchrone, avant de décrire plus en détails l’algorithme asynchrone mis en oeuvre dans les simulations numériques dans le cadre de cette thèse. Nous explicitons ensuite les raisons qui ont conduit au choix de cet algorithme asynchrone. Tous les calculs ont été effectués sur un environnement de calcul parallèle, CUDA, développé par la société NVIDIA, implémenté sur des cartes graphiques de la marque, afin d’optimiser les temps de calcul. Le code a été écrit en langage C.

Dans le cas de l’algorithme synchrone, l’état des cellules au pas de temps $t + 1$ est déterminé à partir de l’état du système pris au temps t , en appliquant les règles de transition. Toutes les cellules du réseau sont mises à jour de manière à simuler une transition instantanée et simultanée pour l’ensemble des cellules. Un tel algorithme demande une grande capacité de stockage, car le calcul nécessite de disposer à chaque itération de deux copies du système, tant que toutes les cellules du réseau n’ont pas été évaluées : une copie de travail qui contient l’état du réseau au temps $t + 1$, et une copie de l’état du réseau au temps t (qui doit rester disponible jusqu’à l’obtention complète du réseau de cellules à $t + 1$). On peut alors se trouver limité par la quantité de mémoire présente sur les cartes graphiques.

Dans cette thèse la dimension des réseaux 3D utilisés est de l’ordre de 1000^3 cellules. Afin de limiter au maximum la mémoire requise, les états sont représentés dans le code par des nombres entiers ne sont pas stockés sur des variables de type `unsigned int` (qui requièrent classiquement 4 octets) mais sur des variables de type `unsigned char` qui n’utilisent qu’un octet de mémoire. En dépit de cette réduction, un seul système peut peser plusieurs Go (gigaoctets) de mémoire. Dans l’algorithme synchrone, pour éviter l’utilisation de deux copies du système correspondant aux temps t et $t + 1$, une solution proposée par Guiso et al. est l’ajout d’une nouvelle série d’états qui sont les pendants des états déjà utilisés mais correspondront au système au temps $t + 1$. Ces états servent de stockage intermédiaire avant la mise à jour définitive de l’état du système. La variable contenant les états contient de manière transitoire à la fois l’information relative au temps t et au temps $t + 1$. Ceci est possible car le nombre d’états utilisés pour décrire le système est bien inférieur aux nombres d’états qu’il est possible de coder dans une variable de type `unsigned char` à savoir $2^8 = 256$ états. Notons que l’étape des calculs qui est la plus impactée par les contraintes de mémoire est celle de la création de la structure granulaire du matériau. Nous le verrons au § 2.2.

Si l'on ne veut pas être limités par un nombre maximal de 256 grains en utilisant des variables codées en `unsigned char`, il est nécessaire de coder le système sur des variables de type `unsigned int` sur 4 octets¹. Dans ce cas, le système dépasse en mémoire la dizaine de Go. Ceci peut constituer une limitation, car pour les cartes moins récentes la mémoire disponible est de peu supérieure à une dizaine de Go (p.ex. cartes professionnelles NVIDIA : K40, K80).

L'algorithme asynchrone en revanche ne nécessite pas de copie ni n'utilise d'état intermédiaire, car les états des cellules sont actualisés dès que les cellules sont évaluées. Sa mise en oeuvre est donc a priori plus économe en mémoire que celle de l'algorithme synchrone. Elle génère néanmoins d'autres difficultés liées au parallélisme, puisque l'évaluation d'une cellule par un processeur nécessite que ce dernier ait accès aux états des cellules voisines. Si une ou plusieurs de ces cellules voisines ont déjà été évaluées par d'autres processeurs au cours de l'itération considérée, on conçoit que cela peut conduire à des incohérences au niveau de l'ensemble du réseau. On peut aussi imaginer que deux processeurs mettent à jour la même cellule, le choix de l'état sera donc déterminé par le dernier processeur qui aura écrit l'information en mémoire.

Afin d'éviter ces incohérences, il faut s'assurer que l'on actualise pas simultanément des cellules ayant un voisinage commun. Pour cela, on peut découper le système en sous-systèmes adjacents, ici dans la figure 2.3, on choisit le grand cube. Ce cube est alors divisé en $2^3 = 8$ sous cubes. L'objectif est alors de ne calculer lors d'une exécution en parallèle uniquement que ce qui se passe dans un ces sous cubes. En juxtaposant les cubes, comme dans la figure 2.4, on peut voir qu'en évaluant un des sous cubes (en bleu plus foncé) on traite bien des sous cubes qui sont deux à deux disjoints dans les trois directions d'espace.

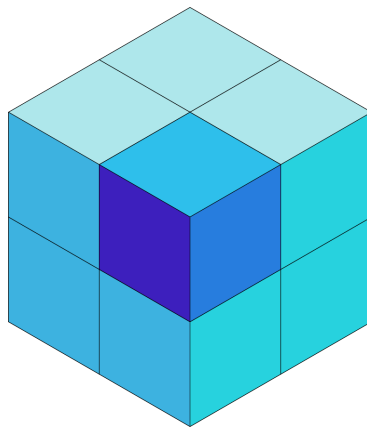


FIGURE 2.3 – Représentation d'un sous-système "cube", constitué de 8 sous cubes. Le sous cube évalué (bleu foncé) est choisi aléatoirement parmi les 8 et en répétant 8 fois l'exécution du calcul in fine tous les cubes sont évalués.

Un autre aspect concerne l'ordre dans lequel sont tirés les 8 sous cubes appartenant aux

1. Des variables de taille intermédiaire `unsigned short int` sur 2 octets sont possibles, mais l'étude du comportement des GPU avec de telles variables dépasse les objectifs de cette thèse.

cubes. Une exécution avec un ordre répétitif peut occasionner des artefacts non souhaités. Pour en donner une idée, on peut considérer un exemple où l'on évalue les sous cubes d'un cube de bas en haut, il peut arriver que l'on amplifie la propagation d'un signal se propageant de bas en haut, alors qu'un signal dans le plan horizontal sera entravé. L'exécution de sous cubes non adjacents empêche partiellement ce phénomène. Mais pour s'en assurer, il est également utile de ne pas choisir l'évaluation des 8 sous cubes dans un ordre répétitif. Pour cela, on effectue un tirage aléatoire pour déterminer l'ordre dans lequel on traitera les 8 sous cubes.

Chaque sous cube est constitué d'un petit nombre $\prod_{i \in x,y,z} n_i = n_x n_y n_z = 3^3$ dans le cas de la figure 2.4, où n_i est nécessairement un diviseur de la dimension latérale du système N_i . En prenant les mêmes dimensions sur les trois directions d'espace on notera pour simplifier $\prod_{i \in x,y,z} n_i = n_{xyz}$. On choisit ensuite au hasard une cellule j parmi les n_{xyz} cellules dans chaque sous cube. Dans des sous cubes adjacents, les cellules j et j' ainsi choisies pour être évaluées à un instant donné ne sont donc statistiquement pas identiques (j différent de j'). Cela permet d'éviter d'introduire des corrélations, la distance entre cellules évaluées dans deux sous cubes voisins étant variable. Enfin on choisit de ne pas tirer successivement tous les points dans chaque sous cube, mais d'en prendre un au hasard. En conséquence il est possible que pour deux kernels (ordres d'exécution des évaluations des cellules) successifs on puisse tirer la même cellule d'un sous cube donné. Néanmoins on observe que sur un grand nombre de kernels le nombre d'évaluations des cellules est homogène (identique) sur l'ensemble du réseau. Finalement on constate, grâce à ces choix algorithmiques, l'absence de "fausses corrélations" spatio-temporelles.

La description des algorithmes synchrone et asynchrone montre que l'algorithme synchrone est le plus simple à mettre en oeuvre. Il est d'ailleurs historiquement le premier à avoir été utilisé dans le cadre des automates cellulaires et reste communément utilisé. Cependant il n'est pas adapté à la problématique traitée dans le cadre de cette thèse.

En effet il a été montré dans les études [54, 80] que seule l'utilisation de l'algorithme asynchrone permet d'obtenir une vitesse de corrosion intergranulaire qui est directement proportionnelle à la probabilité de dissolution intergranulaire. Cette propriété étant cruciale en vue de l'interprétation de certains résultats de simulations de corrosion (elle permet par exemple de traduire directement les variations de telle ou telle probabilité de dissolution intergranulaire, dans une étude paramétrique, en termes de variations des vitesses de corrosion intergranulaire correspondantes), nous avons donc fait le choix de l'algorithme asynchrone dans ce travail.

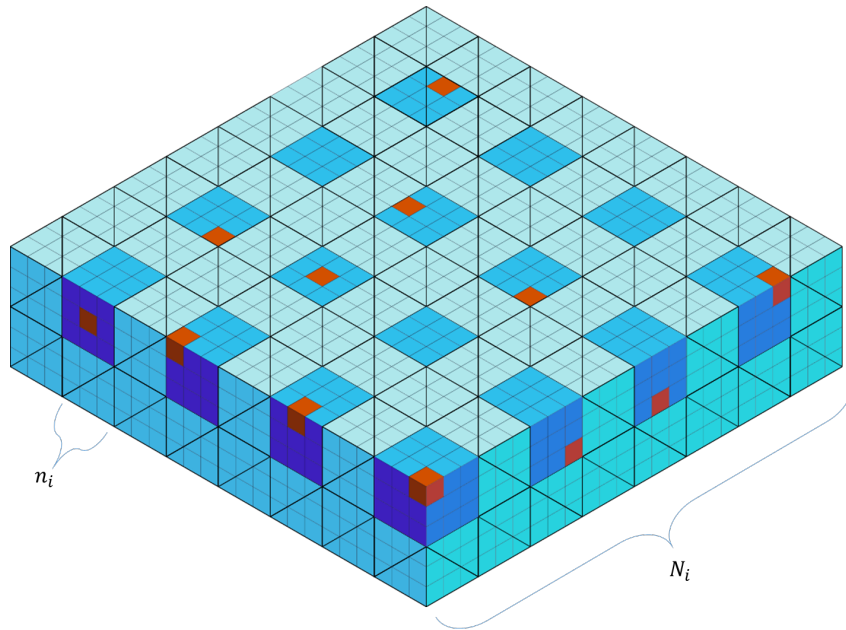


FIGURE 2.4 – Représentation d'un système composé de 16 sous-systèmes. Chaque processeur va travailler sur un des 16 sous-systèmes, les cellules en rouge sont évaluées simultanément. Les calculs en parallèles sont possible puisque les cellules rouges sont suffisamment éloignées les unes des autres.

2.2 Représentation d'un acier austénitique par tessellation de Voronoï

Les tessellations de Voronoï sont couramment utilisées dans la modélisation des matériaux en 3D. Elles permettent de créer dans un volume donné, à partir de germes semés aléatoirement ou non dans ce dernier, une structure constituée de grains convexes à facettes dans laquelle chaque grain est "centré" sur un germe particulier. Plus exactement, un grain associé à un germe donné est le lieu des points qui sont plus proches de ce germe que de tout autre germe. La réunion des grains formés remplit ainsi la totalité du volume. D'un point de vue théorique, les facettes des grains créés sont planes (plans médiateurs de segments reliant des germes voisins). Dans la pratique, l'espace étant discrétisé (réseau de cellules dans un modèle par AC), elles ne le sont donc qu'approximativement.

Les aciers austénitiques inoxydables sont quant à eux constitués de grains de dimensions et géométries variables, dont les interfaces sont appelés joints de grains. Les grains ont la même structure cristalline (cubique à faces centrées dans le cas de la phase austénite) mais leurs orientations dans l'espace sont différentes. Les joints de grains sont donc en partie définis par la différence d'orientation cristalline des deux grains adjacents et / ou par des décalages en translation de facettes d'orientations éventuellement identiques situées en vis à vis.

Etant donné que les cellules du réseau sont représentatives d'un même volume physique, un

choix réfléchi doit être fait concernant le ratio des nombres de cellules respectivement représentatifs de la taille des grains et de l'épaisseur des joints de grains. En effet, ces dernières étant de l'ordre de 0,5 à 1 nm dans les matériaux réels [81–83], elles sont nettement inférieures aux tailles caractéristiques des grains (dont les moyennes des distributions se situent en général entre un et quelques centaines de microns, selon les matériaux). Cela implique que si l'on voulait représenter l'épaisseur du joint de grains avec 1 cellule, il faudrait entre 10^3 et quelques 10^5 cellules pour représenter une largeur de grain. Pour des raisons liées à la mémoire disponible sur les cartes graphiques (GPU), la taille maximale des réseaux que nous pouvons traiter dans les calculs est de l'ordre de $2^{32} \approx 4 \times 10^9$ cellules. Notre modèle se limitera donc à des systèmes cubiques de côtés égaux à 1200 cellules, notamment pour diminuer les temps de calcul.

En conséquence il apparaît que lorsque l'on génère un système comportant de nombreux grains, alors le volume associé aux joints de grains dans la tessellation de Voronoï est très supérieur à ce qu'il serait dans le système réel constitué des mêmes grains.

Les principales étapes de l'algorithme de génération d'une tessellation de Voronoï sont résumées ci-dessous. Une représentation de la formation d'une tessellation de Voronoï est donnée sur la figure 2.5. Notons que cet algorithme repose sur l'utilisation de conditions périodiques aux bords du système.

1. Le paramètre d'entrée fixé par l'utilisateur dans le modèle est la densité de points initiaux (germes), noté ρ_{seeds} . Il permet de définir le nombre et la taille moyenne des grains dans le volume modélisé. Le nombre total de germes est estimé par la relation suivante : $N_{seeds} = N_{xyz} \times \rho_{seeds}$, avec N_{xyz} le nombre total de cellules dans le système ($N_{xyz} = N_x \times N_y \times N_z$, avec N_i le nombre de cellules pour les différents côtés du système). Un nombre N_{seeds} de germes est donc choisi parmi les N_{xyz} cellules du système, leurs positions étant déterminées par un tirage aléatoire de loi uniforme dans le volume. A chaque germe est attribuée une étiquette (nombre allant de 1 à N_{seeds}).
2. Chaque cellule "germe" est associée au centre d'un volume qui s'étend aux cellules voisines situées à son contact à chaque itération. Ce volume croît donc de manière "quasi-sphérique". A chaque cellule contenue dans la sphère d'un germe i est attribué la même étiquette i . Si deux sphères i et j se rencontrent, une frontière est alors créée le long du plan médiateur ; les cellules aux frontières des sphères i et j auront pour état un état intermédiaire dit « frontière ». Les sphères vont ainsi croître jusqu'à remplir tout le système.
3. Une fois qu'un état a été assigné à toutes les cellules du volume modélisé (soit l'étiquette d'une sphère, soit l'état « frontière »), toutes les cellules ayant une étiquette de sphère sont transformées en cellule d'état GRN et toutes les cellules « frontières » sont transformées en cellules d'état IGN. Par construction, nous obtenons un milieu intergranulaire d'épaisseur

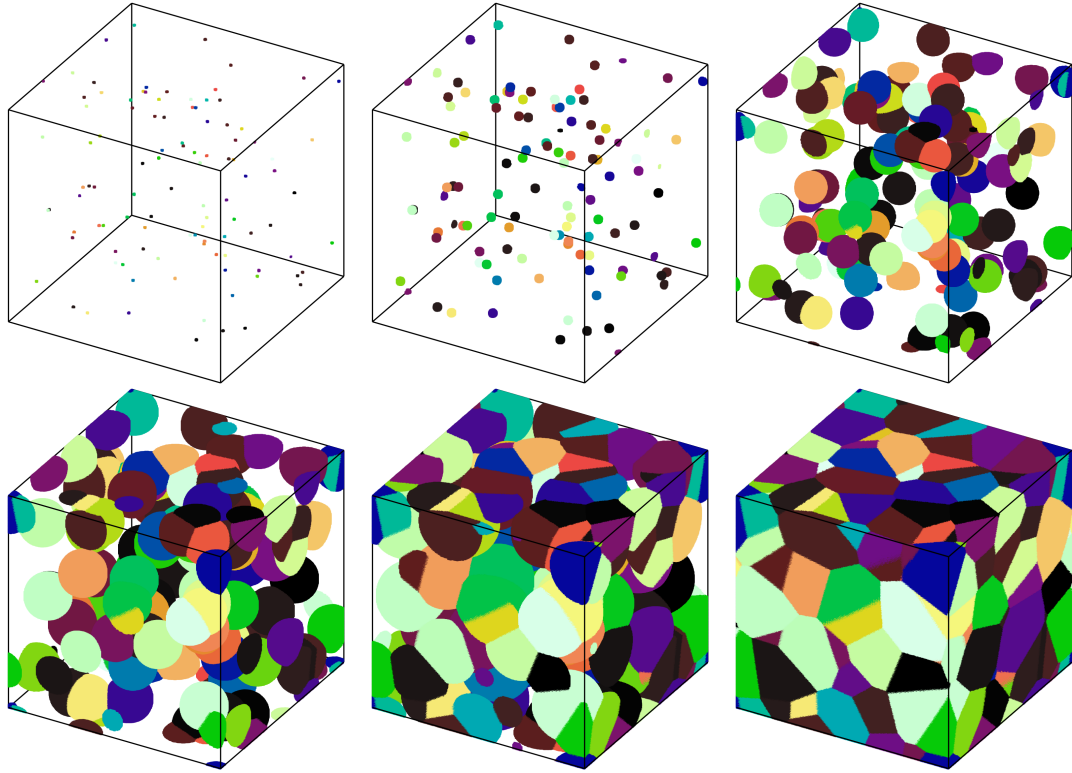


FIGURE 2.5 – Représentation schématique de la génération d’une tessellation de Voronoï.

deux cellules.

Afin de déterminer si les tessellations de Voronoï ainsi générées sont représentatives d’un matériau granulaire réel en termes de distribution de taille des grains, nous avons effectué une étude statistique portant sur 3000 tessellations de dimensions ($N_x = 720$, $N_y = 840$, $N_z = 880$), donc de volume $V \simeq 5,37 \times 10^8$ cellules, contenant chacune 56 grains. Notons que si l’on attribue aux cellules de la grille d’AC les dimensions typiques de $1 \mu\text{m}$ dans chaque direction, le volume total simulé est macroscopique et équivaut alors à un volume réel de l’ordre $1,6 \text{ cm}^3$. Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 2.6 à travers l’histogramme en fréquence (a) des tailles de grains (exprimées en nombre de cellules) et cumulé (b). On obtient une distribution de type log-normale, en accord avec ce qui est observé dans la littérature [84–86].

Une représentation d’un Voronoï avec son milieu intergranulaire est donnée sur la figure 2.7. Les coordonnées spatiales indiquées sont les coordonnées réelles obtenues en supposant que les cellules dodécaédriques du réseau hexagonal sont de dimension $1 \times 1 \times 1$. La taille du système étant de $1200 \times 1200 \times 1200$ cellules, on obtient par exemple une hauteur réelle du Voronoï dans la direction z du réseau hexagonal qui est de $1200 \times \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} = 980$ (du fait des caractéristiques géométriques de l’empilement des cellules dodécaédriques).

Dans la table 2.2 sont regroupées les valeurs de quelques paramètres permettant de caractériser certaines propriétés géométriques du réseau intergranulaire et des 104 grains contenus dans les Voronoïs utilisés au chapitre 3 pour les simulations de corrosion. On constate par exemple

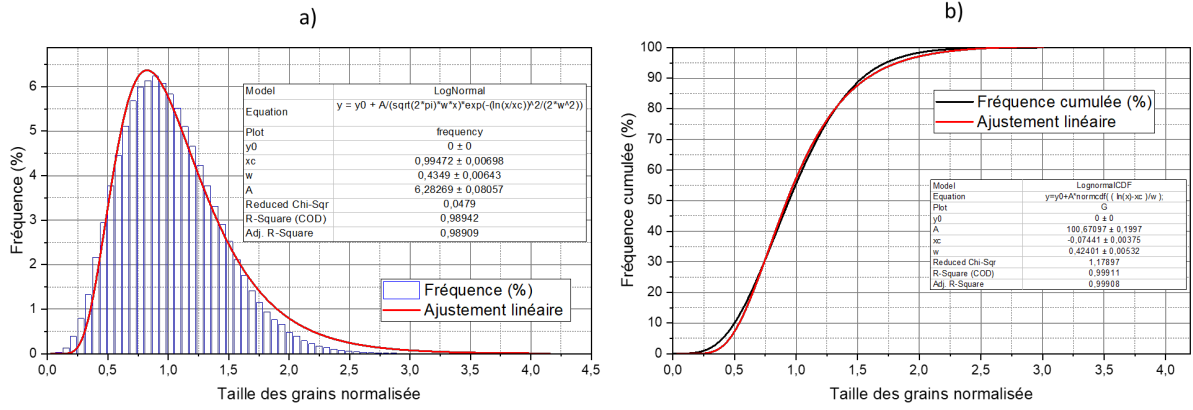


FIGURE 2.6 – a) Histogramme en fréquence de la taille des grains d’un Voronoï (en nombre de cellules). b) Histogramme cumulé (normalisé par la taille moyenne des grains).

que le nombre moyen de facettes d’un grain est de l’ordre de 16. Le rapport volume sur surface moyen des grains, V_G/S_G , est de l’ordre de 79. Étant donné le volume total V des Voronoï, on peut définir la dimension caractéristique moyenne des grains par $d = (V/N_G)^{\frac{1}{3}}$. On obtient alors $d \simeq 255$, ce qui semble assez conforme à ce que l’on observe sur la figure 2.7.

TABLE 2.2 – Caractéristiques d’une tessellation de Voronoï (avant sensibilisation) du type de celle utilisés au chapitre 3 pour les calculs de corrosion, de dimensions ($N_x = 1200$, $N_y = 1200$, $N_z = 1200$) donc de volume total $V = 1,728 \times 10^9$ cellules, contenant $N_G = 104$ grains, avec une épaisseur des joints de grains égale à 2 cellules (Volumes donnés en nombre de cellules).

Volume moyen d’un grain : $V_G = \frac{V}{N_G}$	16 615 384
Volume intergranulaire (volume total des joints de grains) : V_{ign}	43 964 241
Rapport du volume intergranulaire sur le volume total : $f_{ign} = \frac{V_{ign}}{V}$	2,54%
Volume moyen des cellules IGN en contact avec un grain donné : $S_G = \frac{V_{ign}}{2N_G}$	211 366
Nombre total de joints de grains : N_{GB}	816
Nombre moyen de joints de grains adjacents à un grain : $N_{GGB} = \frac{2N_{GB}}{N_G}$ (égal au nombre moyen de facettes d’un grain)	15,7
Volume moyen d’une facette de grain : $V_{GB} = \frac{V_{ign}}{2N_{GB}}$	26 939
Nombre de jonctions triples : N_{TJ}	1428
Nombre de joints de grains intersectant les bords du Voronoï : N_{GGB}	306

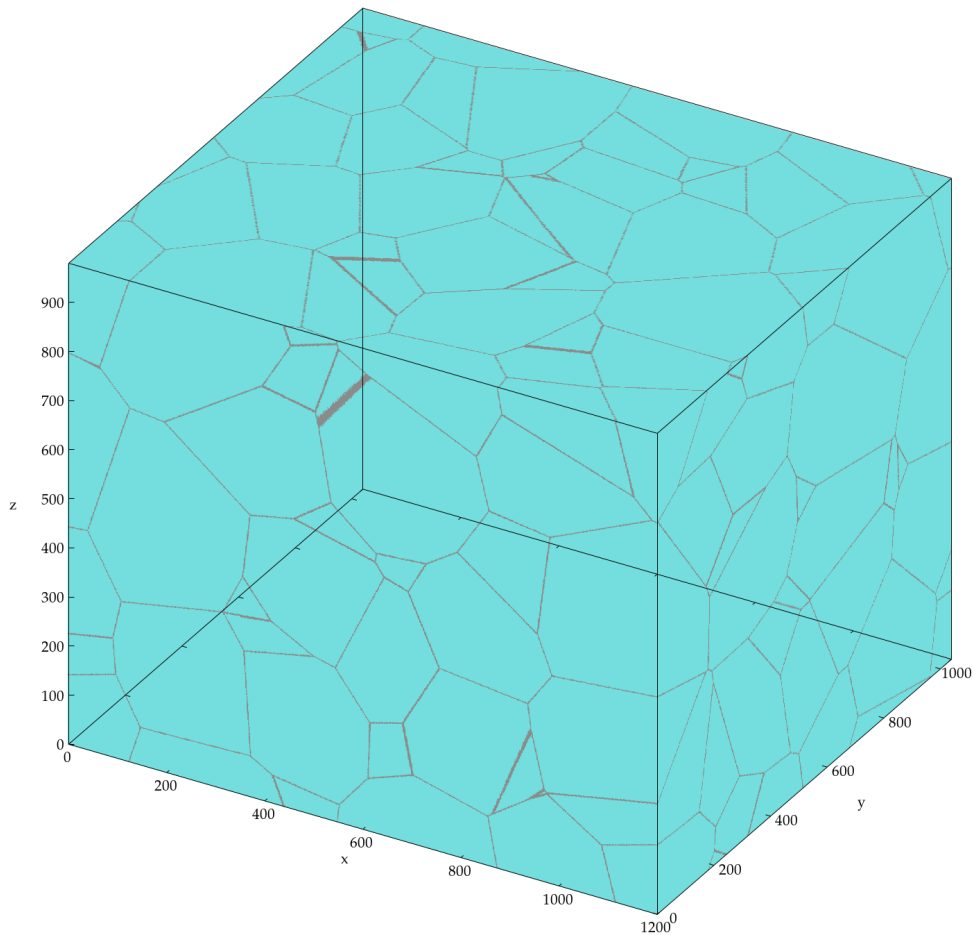


FIGURE 2.7 – Tessellation de Voronoï dans un cas non sensibilisé. Les cellules GRN sont en cyan et les cellules IGN sont en gris.

2.3 Représentation des carbures de chrome et des zones appauvries en chrome dans un acier sensibilisé

Le matériau ainsi généré dans la partie précédente est représentatif d'un acier austénitique non sensibilisé. L'objectif est maintenant de modéliser une sensibilisation de l'acier. Ceci implique notamment d'introduire des carbures de chrome et les zones déchromées adjacentes. La méthode proposée pour cela est décrite dans le § 2.3.1 et § 2.3.2 et l'influence de la concentration et de la distribution des carbures dans le § 2.3.3.

2.3.1 Formation des carbures et des zones déchromées

Pour introduire les carbures de chrome dans l'acier, on fait les hypothèses suivantes :

- Tous les carbures sont circonscrits au milieu intergranulaire (en pratique, cela signifie que seules des cellules à l'état IGN pourront devenir CC).
- On tire aléatoirement parmi les cellules IGN du système, selon une densité uniforme $\rho_{CC,seeds}$, les positions des cellules germes de carbures de chrome.

- Le carbure de chrome k est défini par l'ensemble des cellules IGN dont la distance à la cellule germe k est inférieure ou égale à un rayon R . Si cet ensemble de cellules est entièrement contenu dans le joint de grains contenant le germe k , alors le carbure de chrome obtenu est un disque de rayon R et d'épaisseur égale à deux cellules.

De cette manière on obtient une procédure de génération des carbures de chrome à deux paramètres d'entrée : le rayon des carbures R et la densité dans le milieu intergranulaire des germes de carbures de chrome. Le nombre de germes de carbures de chrome $N_{cc,seeds}$ est alors $N_{cc,seeds} = N_{ign} \times \rho_{cc,seeds}$. Une vue schématique de la génération d'un carbure est donnée en figure 2.8. Dans ce modèle, si un germe de carbure est suffisamment proche d'une intersection de joints de grains, le carbure de chrome va progressivement remplir tout l'espace intergranulaire en suivant l'intersection de la sphère de rayon R centrée sur le germe.

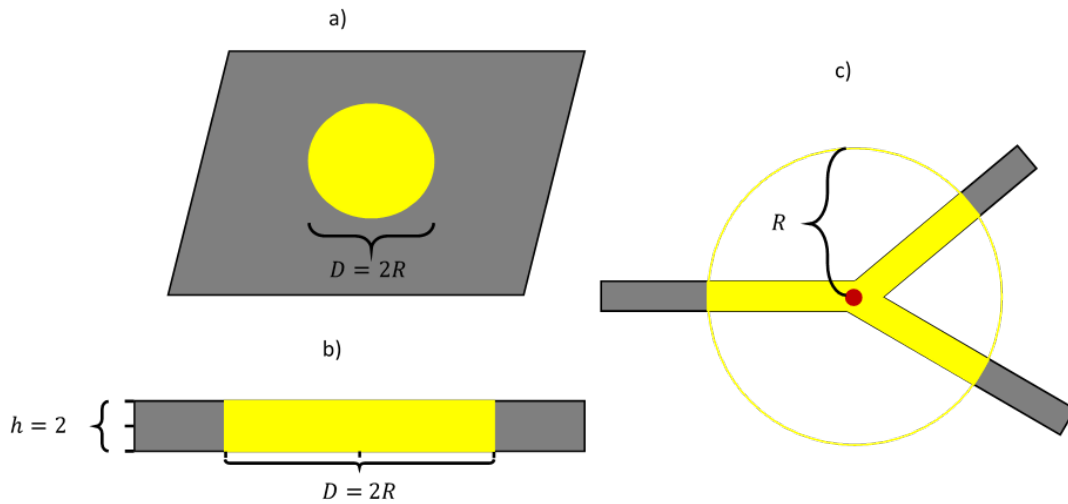


FIGURE 2.8 – Représentation schématique d'un carbure de chrome (en jaune) dans un joint de grains (en gris) a) vue de dessus b) vue en coupe. c) vue en coupe de la croissance sphérique (centre au point rouge) d'un CC au croisement de trois joints de grains.

Après avoir généré tous les carbures de cette manière, on définit les zones déplétées en chrome, adjacentes aux carbures. Pour cela, on évalue tous les cellules à l'état CC dans le système et leurs voisinages : si une cellule voisine d'un CC est à l'état GRN, alors on change son état en GRNDEP. Une représentation schématique d'un carbure et de sa zone déplétée est donnée en figure 2.9. L'épaisseur des zones déplétées correspond à une cellule dans notre modèle (l'épaisseur des zones appauvries en chrome étant comprises entre 20 nm et plusieurs centaines de nm dans les aciers sensibilisé "réels", voir § 1.2).

Lors de l'étape de formation des GRNDEP, on va aussi considérer les IGN voisins des carbures et les transformer en IGNDEP. Eux aussi différeront des IGN par leurs probabilités de dissolution maximale. Une représentation schématique est donnée sur la figure 2.10.

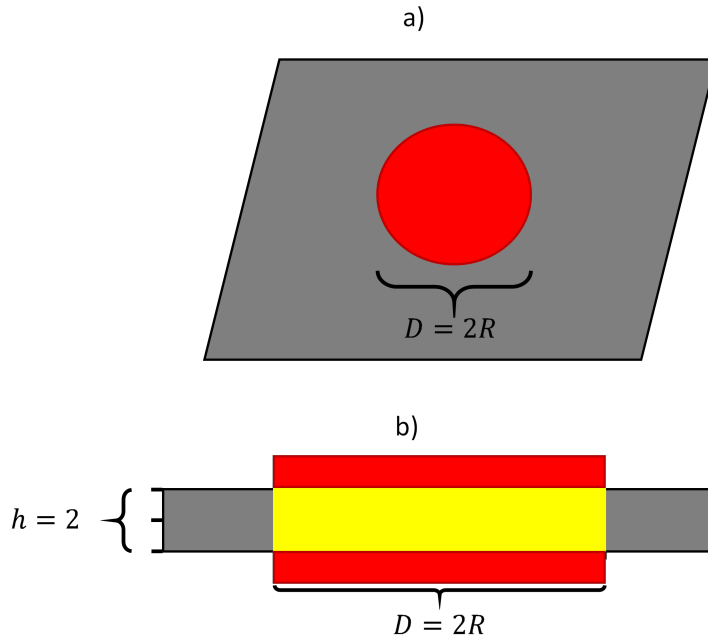


FIGURE 2.9 – Représentation schématique de deux zones déplétées en chrome (en rouge) adjacentes à un carbure de chrome (en jaune) dans un joint de grains (en gris) a) en vue de dessus b) en vue de coupe.

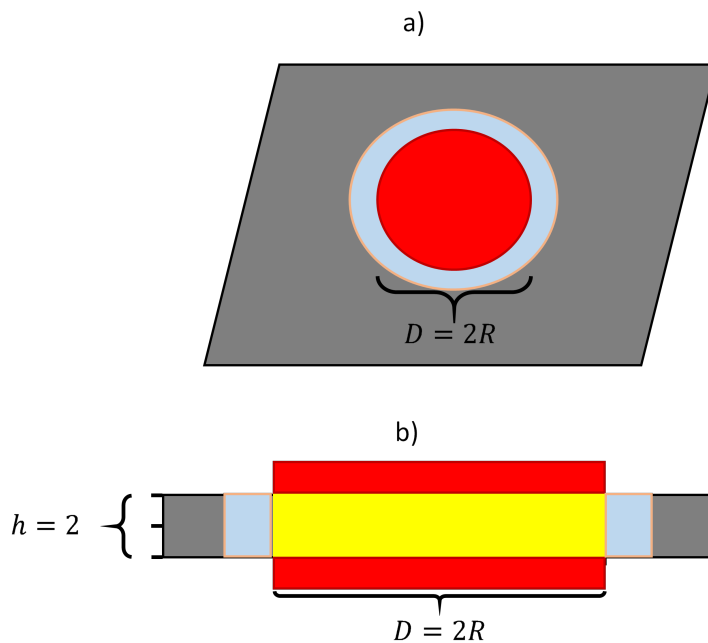


FIGURE 2.10 – Représentation schématique de deux zones déplétées en chrome (en rouge) adjacentes à un carbure de chrome (en jaune) dans un joint de grains (en gris), avec un tore de joint de grains déplété en chrome (en cyan) a) vue de dessus b) vue en coupe.

2.3.2 Épaisseur et caractérisation des zones appauvries en chrome

Le modèle que nous avons choisi impose des joints de grains d'épaisseur deux cellules, dont l'épaisseur est donc sur-représentée (voir § 2.2). Dans le § précédent, nous avons fait le choix de représenter les zones appauvries en chrome par une couche d'épaisseur égale à "une cellule".

Comme vu au § 1.2, les épaisseurs des zones appauvries en chrome sont typiquement comprises entre 20 nm et plusieurs centaines de nm. Sachant qu'une cellule est pensée comme étant l'équivalent d'un μm pour les raisons vues dans le § 2.2, on impose une taille d'une cellule pour l'épaisseur des zones appauvries en chrome. Ces dernières sont donc un peu surdimensionnées ou "sur-représentées" par rapport à ce qu'elles devraient être si tous les éléments de la microstructure étaient à l'échelle.

2.3.3 Distribution des carbures de chrome dans le réseau intergranulaire

On introduit ici la fraction f de cellules du milieu intergranulaire occupé par des cellules de carbures de chrome, indicateur très utile pour caractériser le niveau de sensibilisation des aciers modélisés. Elle s'exprime sous la forme :

$$f = \frac{N_{cc}}{N_{ign,t=0}}$$

où N_{cc} est le nombre de cellules à l'état CC après la croissance des carbures de chrome et avant corrosion et $N_{ign,t=0}$ est le nombre de cellules à l'état IGN avant la sensibilisation. Notons que f est par définition comprise entre 0 et 1.

D'autres paramètres utiles, propres à notre modèle, sont la fraction volumique de cellules intergranulaire $f_{ign} = \frac{N_{ign}}{N_{xyz}}$ et la fraction volumique de cellules carbures de chrome $f_{cc} = \frac{N_{cc}}{N_{xyz}}$. Les deux paramètres sont reliés par la relation : $f_{cc} = \frac{N_{ign,f=0}}{N_{xyz}} - f_{ign}$, du fait que la croissance des carbures ne peut s'opérer qu'à partir du milieu intergranulaire. $\frac{N_{ign,f=0}}{N_{xyz}}$ est une constante propre à chaque Voronoï (mais les valeurs pour chaque Voronoï sont proches). En général, pour un système de dimensions $1200 \times 1200 \times 1200$ cellules et une centaine de grains, $\frac{N_{ign,f=0}}{N_{xyz}} \approx 2,5 \%$.

f dépend (à travers le nombre de cellules carbures de chrome) du rayon des carbures R et de la concentration des germes $\rho_{cc,seeds}$. Pour étudier cette dépendance, nous avons effectué des calculs de génération de carbures de chrome, en faisant varier ces deux paramètres. Le but de cette démarche est de déterminer une relation quantitative entre tous ces paramètres, de type $f(R, \rho_{cc,seeds})$. Nous présentons successivement les variations de f en fonction de $\rho_{cc,seeds}$ à R constant (pour différentes valeurs de R) et en fonction de R à $\rho_{cc,seeds}$ constant (pour différentes valeurs de $\rho_{cc,seeds}$) sur les figures 2.11 et 2.12.

Un raisonnement probabiliste, effectué à partir d'une description géométrique simplifiée du réseau des joints de grains et des carbures de chrome en son sein, permet d'obtenir une expression

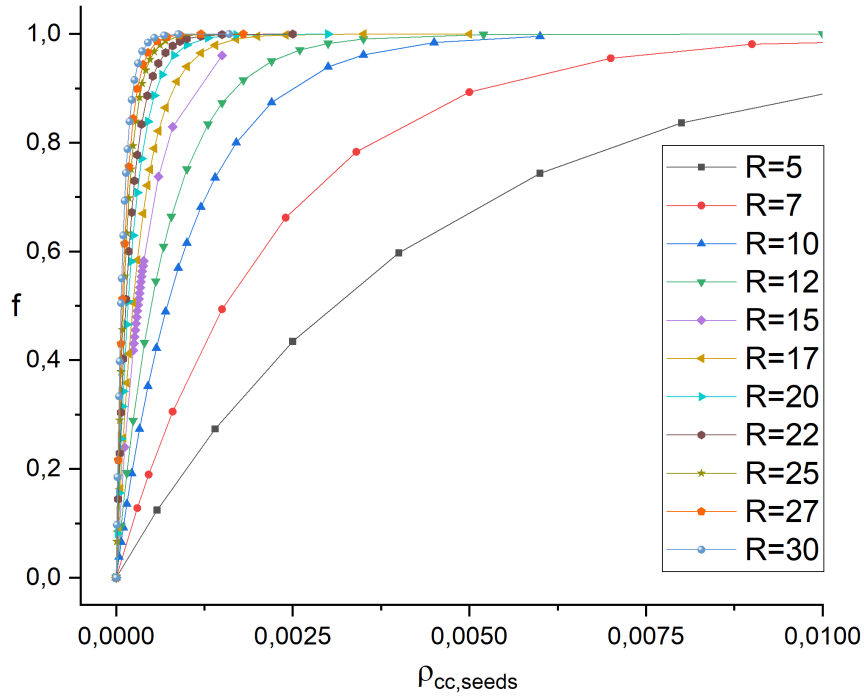


FIGURE 2.11 – Fraction des cellules intergranulaires occupée par des carbures en fonction de la concentration des germes de carbures de chrome dans le milieu intergranulaire et du rayon des carbures.

analytique approchée pour f que nous notons $\tilde{f} = g(R, \rho_{cc,seeds})$ dans ce qui suit. Nous verrons que les variations de \tilde{f} présentent des caractéristiques très proches de celles observées pour f , ce qui permet d'interpréter au moins qualitativement les résultats présentés sur les figures 2.11 et 2.12.

Considérons donc pour simplifier un réseau (2D) de cellules, convexe et plan, dont la surface totale S_{GB} (en nombre de cellules) est celle de l'ensemble des joints de grains au sein du matériau. On a donc $S_{GB} = \frac{1}{2}N_{ign,t=0}$ (la division par deux étant due au fait que l'épaisseur des joints de grains de notre modèle est égale à deux cellules). Supposons également que les $N_{cc,seeds}$ carbures de chrome de rayon R soient tirés aléatoirement selon une loi uniforme dans ce réseau de surface S_{GB} . On constitue ainsi un semis 2D dit "de Poisson" pour les germes, de densité $\lambda = \frac{N_{cc,seeds}}{S_{GB}} = \frac{N_{ign,t=0} \times \rho_{cc,seeds}}{S_{GB}} = 2\rho_{cc,seeds}$. Ce semis 2D a la propriété (processus de Poisson homogène et isotrope) suivante :

$$P(N(S) = n) = e^{-\lambda S} \frac{(\lambda S)^n}{n!} \quad (2.1)$$

où $n \geq 0$ et $P(N(S) = n)$ est la probabilité pour que le nombre de points $N(S)$ du semis contenus dans une surface S quelconque ($S \subset S_{GB}$) soit égal à n . Si l'on considère une cellule positionnée

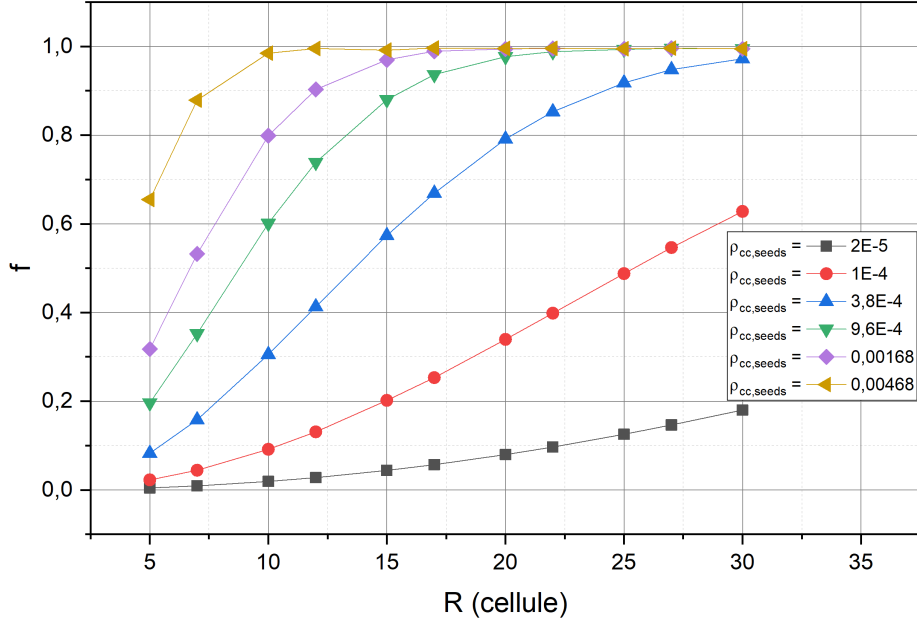


FIGURE 2.12 – Fraction des cellules intergranulaires occupée par des carbures en fonction du rayon des carbures pour certaines concentrations des germes de carbures de chrome dans le milieu intergranulaire.

en x au sein de la surface S_{GB} . D'après l'équation (2.1), la probabilité pour que le disque de centre x et de rayon R , $D(x,R)$, contienne au moins un germe de carbure de chrome est

$$P(N(D(x,R)) > 0) = 1 - P(N(D(x,R)) = 0) = 1 - e^{-\lambda\pi R^2}$$

Si l'on imagine maintenant que l'on tire successivement l'ensemble des cellules du réseau intergranulaire et que l'on compte 1 pour les cellules CC et 0 sinon, on voit que l'espérance du nombre de cellules étant à l'état CC sur le réseau de surface S_{GB} est :

$$\begin{aligned} E(N_{cc}) &= \sum_{S_{GB}} [1 \times (1 - e^{-\lambda\pi R^2}) + 0 \times e^{-\lambda\pi R^2}] = S_{GB}(1 - e^{-\lambda\pi R^2}) \\ \Rightarrow E\left(\frac{N_{cc}}{S_{GB}}\right) &= 1 - e^{-\lambda\pi R^2} \\ \Rightarrow \tilde{f} &\simeq 1 - e^{-\lambda\pi R^2} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Compte tenu de la définition de λ , on obtient donc comme annoncé une expression analytique du type $\tilde{f} = g(R, \rho_{cc,seeds})$, avec $g(R, \rho_{cc,seeds}) \simeq 1 - e^{-\lambda\pi R^2}$. D'un point de vue qualitatif, la dépendance de g par rapport à $\rho_{cc,seeds}$ à R constant correspond de manière évidente aux profils des courbes présentées sur la figure 2.11, ces derniers étant associés au remplissage progressif de la surface S_{GB} par des carbures de chrome de rayon R fixé. Le fait que ce remplissage soit d'autant plus rapide que R est grand, comme il apparaît lorsque l'on considère la famille de ces

courbes pour des valeurs de R croissantes, est également en accord avec notre résultat puisque la dérivée partielle de g par rapport à R , $g'_R = 2\pi\lambda R e^{-\lambda\pi R^2}$, est strictement positive.

Une particularité intéressante apparaît sur la figure 2.12, sur laquelle on constate sur chacune des courbes la présence d'un point d'inflexion, l'abscisse de ce dernier étant fonction décroissante de $\rho_{cc,seeds}$. En considérant la dérivée partielle seconde par rapport à R de la fonction g , donnée par $g''_R = 2\pi\lambda(1 - 2\pi\lambda R^2)e^{-\pi\lambda R^2}$, on constate en effet l'existence d'un point d'inflexion, quelle que soit la valeur de $\rho_{cc,seeds}$, donné par : $R_{infl} = \frac{1}{\sqrt{2\pi\lambda}}$.

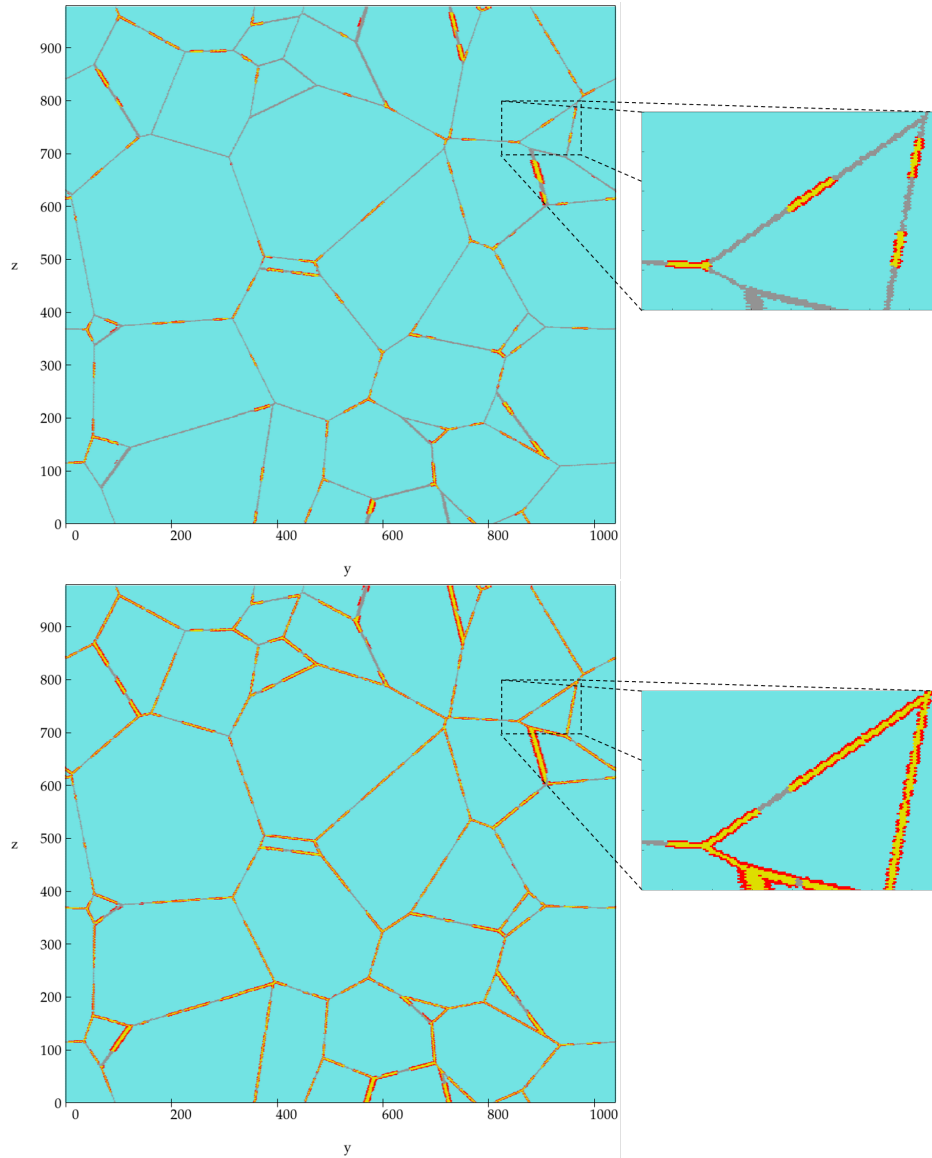


FIGURE 2.13 – Comparaison de deux coupes de deux Voronoïs sensibilisés : En haut, $f = 24\%$. En bas, $f = 74\%$. Des zooms sur la même zone sont visibles à droite des deux sous-figures. Les cellules GRN sont représentées en cyan, les IGN en gris, les CC en jaune et les GRNDEP en rouge.

Au point d'inflexion, on a $\tilde{f} \simeq 1 - e^{-\lambda\pi R_{infl}^2} = 1 - e^{-\frac{1}{2}} \simeq 0,39$. Cette valeur est très proche de la valeur de f pour laquelle les points d'inflexion sont observés sur les courbes représentées

sur la figure 2.12.

Notons enfin que pour $\rho_{cc,seeds}R^2$ très petit on a $g(R, \rho_{cc,seeds}) \simeq 2\pi\rho_{cc,seeds}R^2$, ce qui correspond bien à ce qui est observé au voisinage de 0 (croissance linéaire en $\rho_{cc,seeds}$ sur la figure 2.11, croissance en R^2 sur la figure 2.12)

Pour illustrer les effets de la sensibilisation telle que définie dans ce travail, deux coupes de Voronoï à des valeurs de f différentes sont présentées en figure 2.13. La coupe du haut correspond à un cas relativement peu sensibilisé selon l'échelle f qui est utilisée dans cette étude ($f = 24\%$). La coupe du bas correspond elle à un cas fortement sensibilisé ($f = 74\%$). Si des cas de carbures ayant coalescé sont visibles lorsque la sensibilisation est faible, le phénomène de coalescence est beaucoup plus apparent lorsque la sensibilisation est importante (voir zoom illustrant le phénomène sur chacune des vues en coupe).

2.4 Représentation d'un acier non sensibilisé dans le cadre d'une distribution de joints de grains à deux types d'énergies

2.4.1 Deux énergies - deux états de joints de grains

Nous montrons ici comment représenter une distribution hétérogène des joints de grains (voir § 1.4) de façon très simplifiée, ne comportant que deux classes : une classe de joints de haute énergie (que l'on suppose implicitement peu résistants à la corrosion intergranulaire et peu propices à la précipitation de carbures de chrome), et une classe de joints de basse énergie (supposés résistants, et également peu propices à la précipitation de carbures de chrome en leur sein).

Pour modéliser le matériau correspondant, l'état IGNLOW présenté au § 2.1.2 sera utilisé pour représenter les joints de grains de basse énergie. L'état IGN correspondra quant à lui aux joints de grains de haute énergie.

La génération d'un Voronoï à deux types de joints de grains se fait d'une manière assez similaire à celle décrite au § 2.2, avec une différence cependant au niveau du point 3 de l'algorithme : un processus supplémentaire est ajouté avant d'assigner les états finaux GRN, IGN et IGNLOW aux cellules du système. Après avoir assigné à toutes les cellules du volume une étiquette "sphère" ou "frontière", une liste des joints de grains existants dans le système est généré. Pour cela, il suffit de déterminer pour chaque cellule de type "frontière" son propre numéro de grain et celui de son voisin. Une étiquette unique est alors créée pour désigner le joint de grains de cette frontière. L'étiquette d'un joint de grains $(GB)_{ij}$ est $ind_{(GB)_{ij}} = i + N_{seeds} \times j$, avec i et j les numéros des deux grains voisins, en imposant $i < j$ et N_{seeds} le nombre de germes de grains dans le Voronoï considéré.

On introduit une proportion f_{Σ} de joints de grains à basse énergie dans le modèle. Les états des joints de grains sont alors déterminés par tirage aléatoire : un joint de grains $(GB)_{ij}$ est IGNLOW si et seulement si le chiffre δ_{ij} tiré entre 0 et 1 est inférieur à f_{Σ} . Le principe décrivant la formation des deux états intergranulaires est résumé dans la formule suivante (2.3).

$$\begin{cases} (GB)_{ij} = \text{IGN}, & \text{si } \delta_{ij} > f_{\Sigma} \\ (GB)_{ij} = \text{IGNLOW}, & \text{si } \delta_{ij} < f_{\Sigma} \end{cases} \quad (2.3)$$

Les cellules "frontières" voient leurs états assignés selon le tirage aléatoire effectué sur les joints de grains, en tant qu'entités composées de deux grains i et j . Un exemple de Voronoï obtenu par cette méthode est représenté sur la figure 2.14.

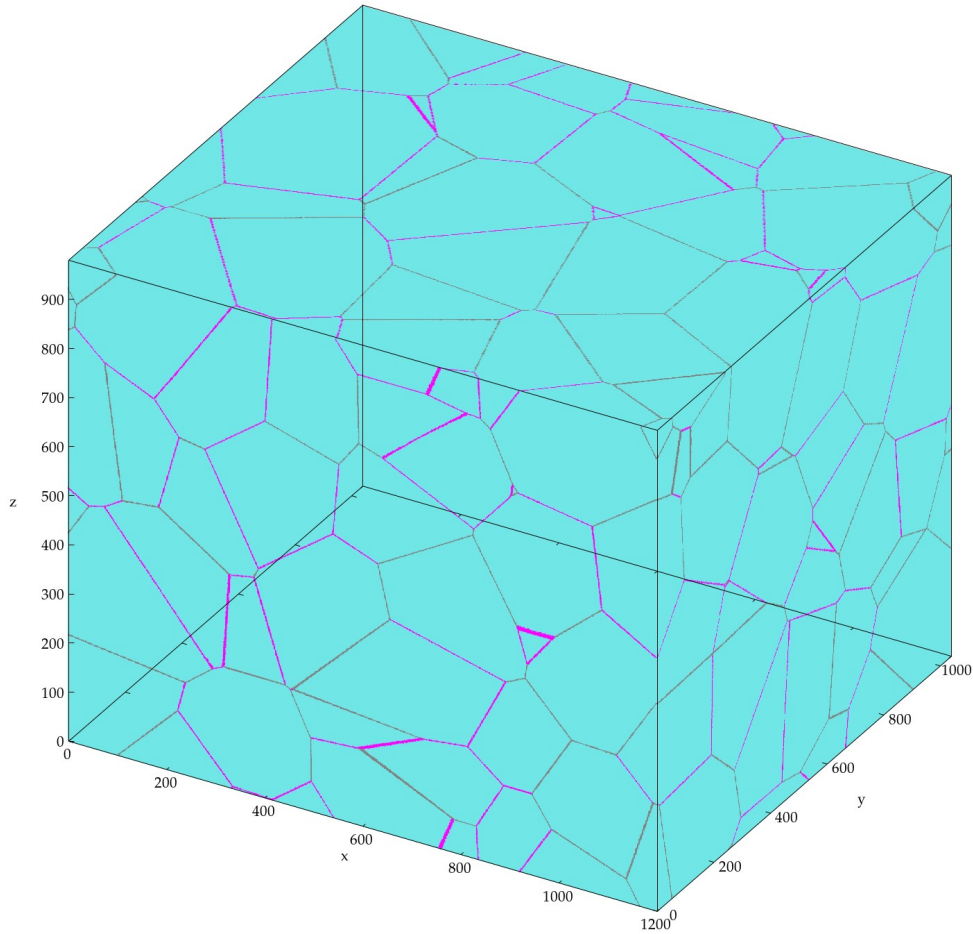


FIGURE 2.14 – Tessellation de Voronoï ayant deux types de joints de grains. Les cellules GRN sont en cyan, les cellules IGN sont en gris et les cellules IGNLOW en magenta. Cas $f_{\Sigma} = 0,5$.

2.4.2 Deux énergies - quatre états de joints de grains

Nous montrons ici comment représenter une distribution hétérogène des joints de grains (voir § 1.4) de façon plus complexe que dans le paragraphe précédent, en prenant en compte quatre classes : trois classes de joints de basse énergie (supposés implicitement plus résistants à la corrosion intergranulaire et peu propices à la précipitation de carbures de chrome), et une classe de joints de haute énergie (supposés moins résistants et également plus propices à la précipitation de carbures de chrome en leur sein).

Pour modéliser le matériau correspondant, les états de basse énergie correspondant aux joints de grains spéciaux $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$ présentés au § 1.4 seront utilisés. Ils correspondent à une subdivision de l'état IGNLOW. L'état IGN correspondra quant à lui aux joints de grains de haute énergie.

La génération d'un Voronoï à deux types de joints de grains se fait d'une manière assez similaire à celle décrite au § 2.2, avec une différence cependant au niveau du point 3 de l'algorithme : l'assignation de l'état des joints de grains va suivre une procédure complexe décrite ci-dessous.

Après que les grains ont fini de croître et que tout l'espace est rempli, on détermine de la

même manière les étiquettes "sphère" ou "frontière" pour chaque cellule du système. Une liste des joints de grains existants est alors créée mais aussi une liste de toutes les jonctions triples existantes.

Pour l'assignation des joints de grains, nous nous inspirons de l'algorithme proposé par Schuh *et al.* [87] qui permet la génération d'un milieu intergranulaire complexe. En partant de l'hypothèse que deux des joints de grains sur les trois composant une jonction triple peuvent avoir leur état assigné par un tirage aléatoire et le dernier joint de grains est contraint dans sa construction par les deux autres. Cette observation avait déjà été mis en évidence par différents travaux [72, 88, 89]. Cela correspond à une contrainte cristallographique au niveau de la jonction triple, que Miyazawa *et al.* [71] ont déterminé. On appelle cette contrainte la règle de produit- Σ , ou règle de combinaison.

Elle est définie comme suit :

$$\Sigma a \cdot \Sigma b = m^2 \Sigma c \quad (2.4)$$

où a , b et c désignent les indices de coïncidence des trois joints de grains à la jonction triple et m est un diviseur commun des indices de coïncidence de a et b . De ce fait, si l'on considère les joints de grains spéciaux avec des indices de coïncidence Σ strictement supérieur à 27, seul un certain nombre de combinaisons de trois joints de grains est possible à une jonction triple. En notant R (pour "random") les joints de grains de haute énergie, 3 les joints de grains $\Sigma 3$, 9 les joints de grains $\Sigma 9$ et 27 les joints de grains $\Sigma 27$, les combinaisons possibles, classées en fonction du type de jonctions triples, sont les suivantes :

- 0-CSL : (R, R, R) ,
- 1-CSL : $(3, R, R)$, $(9, R, R)$, $(27, R, R)$,
- 2-CSL : $(3, 27, R)$, $(9, 27, R)$, $(27, 27, R)$, $(9, 9, R)$,
- 3-CSL : $(3, 3, 9)$, $(3, 9, 27)$, $(9, 27, 27)$, $(9, 27, 27)$.

Toute permutation de ces combinaisons est aussi une combinaison valable, c'est-à-dire que $(R, 27, 9)$ est une combinaison aussi valide que $(9, 27, R)$. Le détail des calculs de ces combinaisons est donné dans l'annexe A.

Le modèle de Schuh *et al.* considère qu'il y a une proportion f_Σ de joints de grains résistants à la CIG. Une deuxième proportion A est introduite qui représente f_3 la proportion de joints de grains $\Sigma 3$ parmi cette proportion f_Σ : $A = \frac{f_3}{f_\Sigma}$. La valeur de A est typiquement comprise entre 0,4 et 0,9 [72, 88]. Si un joint de grains résistant n'est pas $\Sigma 3$, il est soit $\Sigma 9$, soit $\Sigma 27$. Ce joint de grains a ensuite une probabilité A d'être un $\Sigma 9$ et $1 - A$ d'être $\Sigma 27$. Il s'agit d'un nouveau tirage mais pour lequel on conserve le même paramètre de probabilité A . Ceci est justifié par des données expérimentales [72, 88], où $A = \frac{f_3}{f_\Sigma} \simeq \frac{f_9}{f_9 + f_{27}}$, f_9 et f_{27} sont respectivement

les proportions de joints de grains $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$ dans tout le système. Du fait de la valeur de A typiquement comprise entre 0,4 et 0,9, les joints de grains $\Sigma 3$ sont majoritaires parmi les joints de grains résistants et le nombre de joints de grains $\Sigma 9$ est plus grand que le nombre de joints de grains $\Sigma 27$ dans la même proportion.

En résumé, les probabilités d'assignation d'un état pour un joint de grains non contraint sont :

- $f_R = 1 - f_\Sigma$,
- $f_3 = f_\Sigma A$,
- $f_9 = f_\Sigma A(1 - A)$,
- $f_{27} = f_\Sigma(1 - A)^2$.

L'assignation de l'état des joints de grains dans le modèle de Schuh *et al.* se déroule ainsi : On sélectionne un par un les joints de grains du système. Si un joint de grains n'a pas encore d'état assigné, on effectue un premier tirage aléatoire pour savoir s'il sera de type Σ ou non. S'il est de type Σ , un autre tirage est effectué pour savoir s'il sera de type $\Sigma 3$ ou $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$. S'il n'est pas de type $\Sigma 3$, un dernier tirage aléatoire est effectué pour savoir s'il sera de type $\Sigma 9$ ou $\Sigma 27$. Après l'assignation de l'état, consécutive à la procédure de tirages aléatoires, l'algorithme vérifie si les autres joints de grains de la jonction triple à laquelle appartient le joint de grains dont on vient de déterminer l'état sont assignés. Si ce n'est pas le cas, on choisit un autre joint de grains dans le système pour lui assigner un état. Si tous les joints de grains d'une jonction triple ont un état assigné alors on vérifie que la contrainte cristallographique de l'équation (2.4) est vérifiée. Si ce n'est pas le cas, le dernier joint de grains évalué repasse une procédure d'assignation par tirage aléatoire, jusqu'à ce que la combinaison soit valable.

A la différence du modèle de Schuh *et al.*, notre modèle n'assigne pas l'état des joints de grains en itérant sur la liste des joints de grains mais sur la liste des jonctions triples, et l'assignation se faisant de proche en proche. Après avoir évalué toutes les jonctions triples du système et donc tous les joints de grains, les cellules du système sont assignées à leur état final. Les cellules "frontières" voient alors leurs états assignés selon toute la procédure décrite précédemment et les cellules "sphère" deviennent des cellules GRN.

Un exemple de tessellation de Voronoï obtenue par cette méthode est représentée sur la figure 2.15.

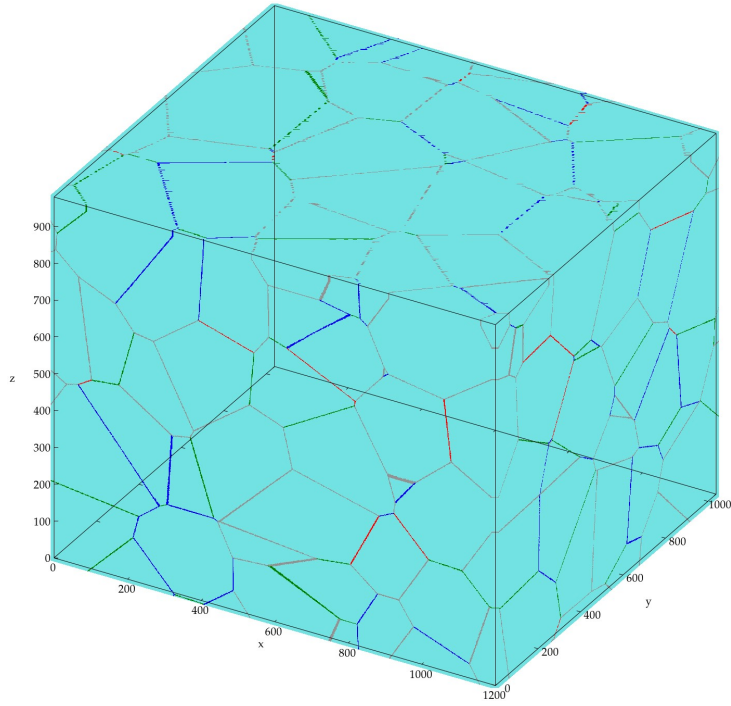


FIGURE 2.15 – Tessellation de Voronoï ayant 4 types de joints de grains. Les cellules GRN sont en cyan, les cellules IGN en gris, les cellules $\Sigma 3$ sont en bleu foncé et les cellules $\Sigma 9$ en vert et les cellules $\Sigma 27$ en rouge. Cas $A = 0,66667$ et $f_{\Sigma} = 0,5$.

2.5 Règles de transition pour la corrosion

Les règles de transition explicitées ici, de nature probabiliste, sont celles qui sont utilisées pour les simulations de corrosion intergranulaire. Elles doivent refléter l'interaction chimique entre le matériau et son environnement (solution corrosive). La cinétique de dissolution dépend de l'interaction locale entre les espèces chimiques du matériau et de la solution. Comme toute réaction chimique, il est possible de décrire cette cinétique à l'échelle mésoscopique par un processus stochastique. Cela nous permet de traduire le caractère fondamentalement aléatoire et/ou inhomogène des phénomènes mis en jeu à l'échelle microscopique : orientations cristallographiques différentes entre grains adjacents (énergie des joints de grains), fluctuations et profils de concentration de l'espèce oxydante dans la solution, configurations énergétiques locales de l'interface solide / solution. Le choix de règles de transition probabilistes est donc bien adapté à la modélisation de ces phénomènes.

Afin d'introduire les cinétiques de dissolution dans le domaine transpassif de corrosion des différents types de cellules solides introduites dans le modèle, nous pouvons nous baser sur des données issues de la littérature (vues au § 1.3.1). Nous avons alors $v_{ign}/v_{grn} \simeq 10$, $v_{cc} = 0$ et $v_{dep}/v_{grn} \simeq 100$, où v_{ign} est la vitesse de corrosion intergranulaire, v_{grn} est la vitesse de corrosion granulaire, v_{cc} est la vitesse de corrosion des carbures de chrome et v_{dep} est la vitesse de corrosion de la zone appauvrie en chrome.

Nous faisons l'hypothèse que ces rapports de vitesses sont égaux aux rapports de probabilités leur correspondant. Ainsi $v_{ign}/v_{grn} = P_{IGN}/P_{GRN}$ et $v_{dep}/v_{grn} = P_{dep}/P_{GRN}$. Étant donné que la vitesse de corrosion des carbures est nulle, cela revenant à faire l'hypothèse que les carbures de chrome sont stables dans les milieux corrosifs considérés et qu'ils jouent le rôle de cathodes dans les processus de corrosion que nous étudions, la probabilité de dissolution des CC dans notre modèle sera nulle.

Nous introduisons deux probabilités correspondant à la zone appauvrie en chrome : la probabilité de dissolution des grains appauvris en chrome P_{GRNDEP} et la probabilité de dissolution des joints grains appauvris en chrome P_{IGNDEP} . Nous supposons $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP}$, ce qui revient à considérer que la vitesse de dissolution d'un milieu est principalement déterminée par l'appauvrissement local en chrome, indépendamment du caractère granulaire ou intergranulaire de la zone considérée. Nous avons alors $v_{dep}/v_{grn} = P_{GRNDEP}/P_{GRN} = P_{IGNDEP}/P_{GRN}$.

Pour que les simulations soient optimales, il faut que la probabilité de dissolution la plus haute de toute soit égale à 1. Dans le cas des corrosions d'aciers sensibilisés, cela correspond aux probabilités P_{GRNDEP} et P_{IGNDEP} .

Nous introduisons finalement la probabilités P_{IGNLOW} , correspondant à la probabilité de dissolution des joints de grains spéciaux. Nous supposons que $P_{IGNLOW} = P_{GRN}$, ce qui revient à considérer que la résistance à la corrosion des joints de grains faiblement désorientés ou de basse énergie est quasi-équivalente à celle des grains eux-mêmes.

Dans le cas de la corrosion intergranulaire d'aciers non sensibilisé ayant plusieurs types de joints de grains, la probabilité de dissolution la plus élevée considérée est la probabilité de dissolution intergranulaire.

Toutes ces probabilités de dissolution sont pondérées par un facteur environnemental. Ce dernier permet de prendre en compte l'effet de la surface exposée à la solution de la cellule solide considérée sur sa vitesse de dissolution : plus le nombre de voisins de type "solution" est important, plus la probabilité de dissolution de cette cellule est importante.

Ce facteur, noté env , est défini par :

$$env = \frac{n_{SOL}}{n_{tot}}$$

Avec n_{SOL} le nombre de voisins étant à l'état SOL dans le voisinage et n_{tot} le nombre total de premiers voisins (12 dans le cas du réseau hexagonal, tous équidistants de la cellule considérée). Les probabilités utilisées dans les règles de transition sont alors définies de la manière suivante :

$$P'_i = env \times P_i$$

Une illustration du facteur env pour deux cas différents est donné en figure 2.16. Les cellules autres que SOL ne sont pas représentées pour faciliter la lisibilité. En supposant que la cellule 1

et la cellule 2 soit dans un même état solide ayant une probabilité P , donc $P_1 = P_2 = P$, leur facteur d'environnement respectif fait que nous avons la relation $P'_1 < P'_2$.

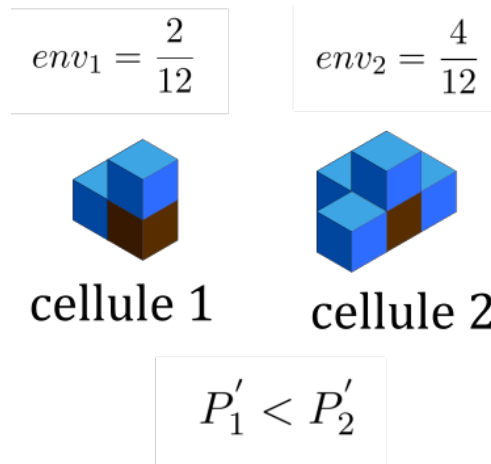


FIGURE 2.16 – Représentation du principe du facteur env . Respectivement à droite et à gauche, la cellule 1 et 2 sont entouré d'un nombre différent de cellules SOL.

Les règles de transition obéissent au principe suivant. Si une cellule SOL est en contact avec une cellule solide (GRN, IGN, GRNDEP, CC, IGNDP ou IGNLOW), un nombre aléatoire $\delta \in]0, 1]$ est tiré. Ce nombre est alors comparé à la probabilité corrigée P'_i de la cellule à l'état i en contact avec la cellule SOL. Si $\delta < P'_i$, alors l'état de la cellule solide à l'état i est changé en SOL. Il faut noter qu'avec ce jeu de règles de transition, les cellules à l'état CC ne sont jamais transformées en SOL car δ ne pourra jamais être égal à 0. Une cellule SOL ne pourra pas être changée en un autre état. Une représentation du principe des règles de transition de la corrosion intergranulaire est donnée sur la figure 2.17.

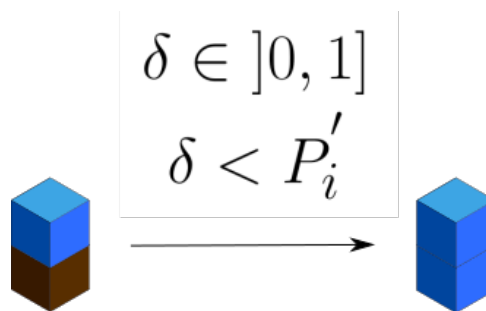


FIGURE 2.17 – Règle de transition de la CIG. La cellule marron est dans un état solide quelconque et les cellules bleues sont des cellules à l'état solution.

Notons que dans les simulations effectuées dans le cadre de cette thèse, les probabilités de dissolution sont des paramètres indépendants du temps, ce qui signifie que l'on suppose constantes dans le temps les propriétés du milieu corrosif. Remarquons également que la propriété d'homogénéité en espace et la constance dans le temps des règles de transition et des probabilités associées à la dissolution (voir remarque 2 au début du § 2.1) entraîne l'hypothèse implicite selon

laquelle les produits de corrosion formés n'ont pas d'influence sur la cinétique locale de la CIG. Par ailleurs, le fait d'attribuer un unique état SOL à la solution corrosive revient à faire l'hypothèse implicite d'une solution homogène (on suppose donc un réservoir "infini" et une diffusion rapide des espèces oxydantes dans la solution, ou encore un milieu continuellement agité).

2.6 Processus percolatifs au sein du réseau intergranulaire d'une tessellation de Voronoï

Le réseau intergranulaire d'une tessellation de Voronoï est constitué de facettes planes (les joints de grains) qui se coupent les unes les autres de manière "aléatoire". Un exemple de réseau intergranulaire est représenté en pseudo-3D sur la figure 2.18.

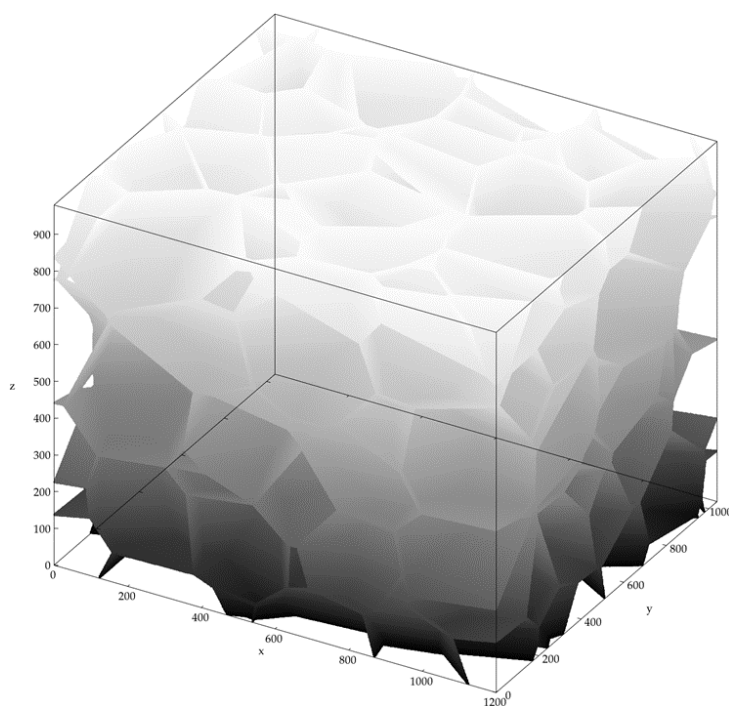


FIGURE 2.18 – Représentation du milieu intergranulaire d'un Voronoï, siège de la précipitation des carbures de chrome. Le dégradé de gris dans la direction z ne sert qu'à la lisibilité de la figure.

Dans le cadre de l'étude sur la corrosion des aciers sensibilisés présentée au chapitre 3, la question de la coalescence des carbures de chrome et de l'éventuelle percolation des zones constituées par ces carbures au sein du réseau intergranulaire est centrale, pour deux raisons. Tout d'abord parce qu'elle est en lien direct avec d'éventuels processus percolatifs au sein du réseau formé par les zones déchromées adjacentes et que ces dernières sont le lieu d'une CIG accélérée. Ensuite parce que les CC sont supposés indissolubles (voir § 2.5). Imaginons en effet un cluster de grains dont la totalité des joints de grains représentant sa surface externe serait sensibilisée (*i.e.* constituée de cellules CC) : dans ce cas les grains constituant le cluster ne sont plus accessibles

à la solution agressive de manière directe, le cluster ne peut qu'être contourné par la CIG.

Dans le cadre du modèle dans lequel la distribution des énergies des joints de grains comporte deux classes (voir § 2.4), l'apparition de phénomènes percolatifs au sein du sous-réseau de joints de grains de haute énergie est susceptible d'influer grandement sur les dégradations engendrées par la corrosion et leurs cinétiques "moyennes" (*i.e.* à l'échelle de plusieurs grains). Dans l'étude présentée au chapitre 4 concernant la corrosion de ces aciers, l'occurrence de ces phénomènes est étudiée en fonction de la fraction f_{Σ} des joints de grains de basse énergie (*i.e.* présentant une forte résistance à la corrosion).

Pour déterminer si des processus de percolation apparaissent effectivement dans ces études, nous avons développé un algorithme 3D permettant de rechercher et classer des clusters de cellules (sous-ensembles connexes du réseau) d'un type particulier (ou de plusieurs types) au sein d'une tessellation de Voronoï.

La description de cet algorithme, inspiré d'un algorithme 2D dit "Hoshen-Kopelman" (du nom de ses auteurs) [90] et que nous notons HK, est proposée en annexe B. Nous avons également développé un algorithme 2D spécifique pour la recherche de clusters à la surface des échantillons. Dans chacune des études présentées aux chapitres 3 et 4, les choix des algorithmes et des cellules sur lesquelles les recherches de clusters ont été effectuées sont explicités et discutés.

Différentes méthodes existent pour déterminer si un cluster percole (on dit dans ce cas qu'il existe un cluster de taille infinie). Une illustration schématique en 2D d'un résultat de l'algorithme HK est donné sur la figure 2.19 (N_x et N_y représentant le nombre total de cellules dans chacune des directions x et y). Les clusters de cellules intergranulaires d'un type quelconque sont représentés en rouge dans le milieu intergranulaire en noir, et le cluster de taille maximale est indiqué par $Cluster_{max}$.

Nous considérerons pour caractériser la percolation, les deux méthodes suivantes :

- Méthode "length" : $Cluster_{max}$ est soumis à un critère binaire. La probabilité de percolation θ de clusters d'un type de cellule donné est donnée en fonction de la proportion p de ces cellules par :

$$\theta(p) = \begin{cases} 0, & \text{si } i_{max}(Cluster_{max}) - i_{min}(Cluster_{max}) < N_i \\ 1, & \text{si } i_{max}(Cluster_{max}) - i_{min}(Cluster_{max}) = N_i \end{cases} \quad (2.5)$$

où i est l'indice des coordonnées dans la direction d'espace considérée. Dans la figure 2.19, le critère s'applique dans la direction y . i_{max} ou $i_{min}(Cluster_{max})$ est la valeur maximale ou minimale de la position du cluster maximal dans la direction i .

- Méthode "mass" : La probabilité de percolation $\theta(p)$ est donnée par :

$$\theta(p) = \frac{mass(Cluster_{max})}{mass_{all\ GB}} \quad (2.6)$$

où $mass(Cluster_{max})$ est la masse du cluster maximal (en nombre de cellules) et $mass_{all\ GB}$ est la masse totale du milieu intergranulaire (en cellules). Ce dernier contient donc les cellules du type choisi pour la recherche des clusters, de sorte que l'on a toujours $mass(Cluster_{max}) \leq mass_{all\ GB}$ et par conséquent $0 \leq \theta(p) \leq 1$.

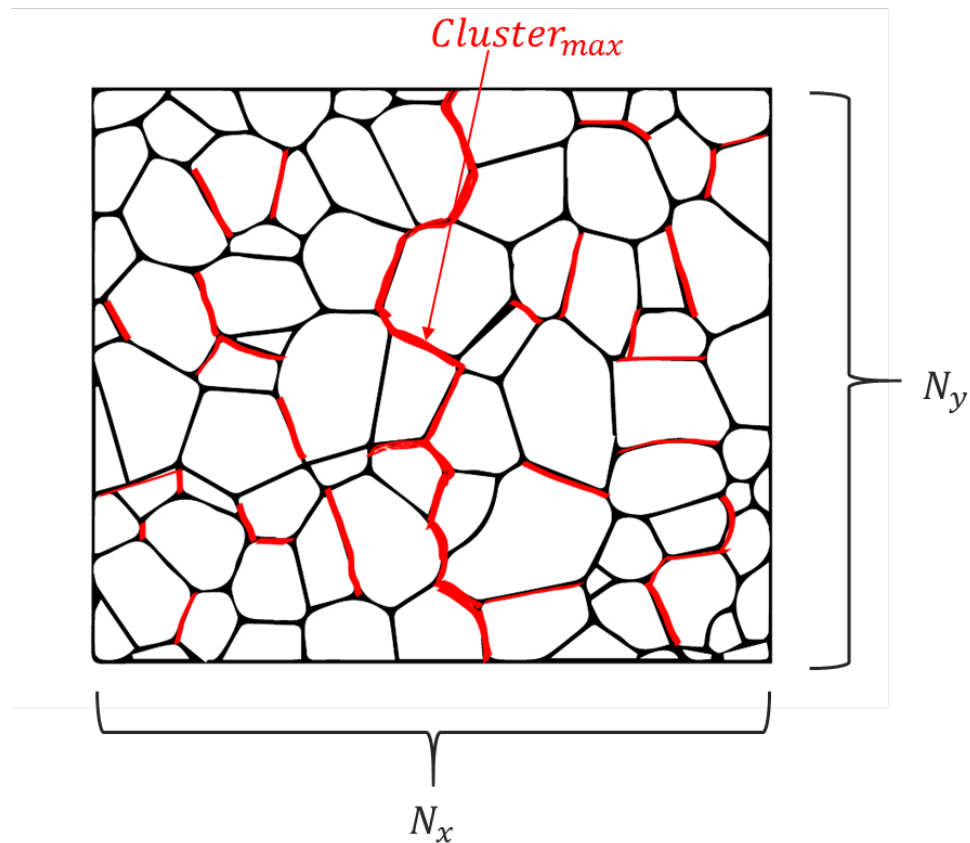


FIGURE 2.19 – Représentation schématique d'un résultat issu de l'algorithme HK sur une espèce intergranulaire quelconque. Les clusters sont en rouge et le milieu intergranulaire en noir.

Chapitre 3

Corrosion intergranulaire (CIG) d'un acier austénitique sensibilisé

Nous avons vu au chapitre précédent comment générer numériquement des structures simplifiées mais néanmoins représentatives d'aciers sensibilisés. Nous avons également présenté la manière dont nous abordons la modélisation de la CIG subie par ces derniers dans le cadre de la méthode des AC.

Dans le présent chapitre nous illustrons la puissance de cette méthode en montrant les éléments de réponse qu'elle permet d'apporter, dans le domaine de la CIG des aciers sensibilisés, aux questions suivantes :

- 1) A quel point des mesures expérimentales de l'évolution de la perte de masse sont-elles un indicateur fiable et suffisant pour caractériser la vitesse de dégradation ?
- 2) A quelles différences peut-on s'attendre si l'on compare des mesures expérimentales de perte de masse (donc de vitesses de corrosion moyennées sur des surfaces d'échantillons) avec des mesures visant à déterminer les vitesses maximales de propagation de la corrosion dans le réseau intergranulaire (mesures qui ne sont possibles expérimentalement que sur des temps courts, par l'examen statistique des sillons creusés par la CIG le long des joints de grains) ?
- 3) Quelles particularités peuvent apparaître dans le cas des aciers sensibilisés, concernant les deux questions précédentes, qui n'apparaîtraient pas dans le cas des aciers non sensibilisés ?
- 4) Les conséquences de la sensibilisation (en termes de vitesse de perte de masse et de vitesse maximale de propagation de la CIG) évoluent-elles linéairement par rapport à la fraction volumique des CC (ou de celle des zones déplétées, ce qui revient au même) ?
- 5) Si la déplétion en chrome, au niveau des zones des joints de grains adjacentes à des CC, se situe sous le seuil critique de concentration : est-elle pour autant susceptible de jouer un rôle notable vis-à-vis de la corrosion à l'échelle macroscopique ?

- 6) A fraction volumique f égale, la taille caractéristique des CC a-t-elle une influence sur la corrosion à l'échelle macroscopique ?
- 7) Dans quelle mesure les réponses apportées aux questions 1) à 6) ci-dessus dépendent-elles du régime de corrosion particulier, transpassif ou passif, que l'on considère ?

Dans tout ce chapitre, les conséquences sur la corrosion des processus percolatifs présentés au § 2.6 sont mises en évidence et discutées. Les seuils de percolation f_{crit} relatifs aux différents ensembles de cellules (CC, CC+GRNDEP, CC+IGNDEP) qui sont concernés selon la configuration étudiée, sont déterminés au § 3.2. Dans le cadre de l'hypothèse d'indissolubilité des CC que nous avons retenue ($P_{cc} = 0$, qui revient essentiellement à considérer que les CC précipités aux joints de grains jouent le rôle de cathodes dans la CIG), nous montrons en particulier ces processus percolatifs jouent un rôle déterminant sur la façon dont les vitesses de corrosion "macroscopiques" (qu'il s'agisse de la vitesse moyenne équivalente à la perte de masse ou de la vitesse maximale atteinte localement) évoluent avec le degré de sensibilisation, ce qu'aucune mesure ni aucun test expérimental effectué en surface d'un échantillon ne pourrait montrer.

En vue d'approfondir notre compréhension des résultats de CIG des aciers sensibilisés par AC, nous avons mis au point un modèle phénoménologique de type "homogénéisation" pour la CIG de ces aciers. Ce modèle permet d'obtenir la dépendance en temps de la vitesse de perte de masse, de la surface de grain en contact avec le milieu agressif ainsi que de la perte de masse elle-même, via des formules analytiques. Ce modèle simplifié est présenté à l'annexe C, où nous effectuons également une comparaison de ses résultats avec ceux des simulations par AC dans le régime transpassif.

Les calculs réalisés par la méthode des AC sont présentés selon l'organisation suivante.

Nous traitons au § 3.5 le cas de la corrosion dans le domaine transpassif, c'est-à-dire dans lequel aucune couche d'oxyde protectrice stable n'intervient à l'interface entre la solution agressive et le solide. Au § 3.6 on aborde la corrosion dans le domaine passif. On a alors une corrosion/dissolution rapide uniquement au niveau des zones déplétées en chrome qui sont en contact avec la solution. Dans l'étude de chacun de ces deux régimes de corrosion on distingue deux cas pour le rayon (en cellules) des carbures de chrome, $R = 15$ et $R = 5$, qui sont traités dans des paragraphes séparés. Enfin pour chacune des deux tailles de ces carbures, on étudie deux sous cas : Dans le premier on fait l'hypothèse selon laquelle la concentration en chrome dans les zones des joints de grains qui sont adjacentes à des carbures de chrome est inférieure à la concentration critique, de manière analogue à ce qui est supposé dans les zones déplétées granulaires. Dans le deuxième on considère au contraire que la concentration en chrome dans ces zones ne descend pas sous la concentration critique, et par conséquent que ces dernières présentent une résistance à la corrosion analogue à celle des zones des joints de grains qui ne sont pas affectées par la sensibilisation.

Sauf précision contraire, les simulations de corrosion ont été réalisées sur 10 tessellations de Voronoï, chacune ayant été "sensibilisée" selon le procédé décrit au § 2.3.1. Les résultats présentés correspondent aux moyennes effectuées sur ces 10 simulations.

3.1 Définition d'un DOS par la méthode des AC et lien avec la fraction volumique de carbures de chrome.

Pour caractériser quantitativement la sensibilisation d'un acier, la communauté des corrosio-nistes a développé le concept de degré de sensibilisation (DOS, voir § 1.2.3).

Rappelons que le DOS est défini par :

$$DOS = \frac{I_r}{I_a}$$

où I_r et I_a désignent respectivement les courants de réactivation et d'activation obtenus lors des tests EPR, selon les spécifications de la norme ISO 12732 [33].

Pour rendre compte de manière très simplifiée de ces tests EPR à l'aide de la méthode automates cellulaires, nous représentons les courants électrochimiques à l'aide des probabilités de dissolution P_i des différents états i . Nous définissons donc I_r et I_a de la manière suivante :

$$I_r = \sum_{i \in \text{états solides}} P_i^r \times N_i$$

et

$$I_a = \sum_{i \in \text{états solides}} P_i^a \times N_i$$

où N_i représente le nombre de cellules dans l'état i à la surface du système, P_i^r et P_i^a désignant respectivement les probabilités de dissolution des cellules dans l'état i lors de la réactivation et l'activation. Les valeurs utilisées dans le modèle sont regroupées dans le tableau 3.1, en fonction de l'état de la cellule.

TABLE 3.1 – Liste des différentes probabilités de dissolution utilisées dans le calcul du DOS.

	P_{GRN}	P_{IGN}	P_{GRNDEP}	P_{IGNDEP}	P_{CC}
à l'activation	1	1	1	1	0
à la réactivation	0	0	1	1	0

Le choix de ces probabilités de dissolution est guidé par les phénomènes se produisant lors d'un test EPR. Lors du balayage d'activation, le potentiel appliqué traverse le domaine actif. Au cours de cette phase, toute la surface du matériau exposée à la solution agressive se dissout à la

même vitesse, à l'exception de la surface exposée des carbures de chrome. On fixe donc toutes les probabilités de dissolution P_i^a à leur valeur maximale égale à 1, quel que soit l'état i , excepté pour les carbures de chrome qui ne se dissolvent pas. Lors du balayage de réactivation, le matériau est initialement polarisé dans son domaine passif. On suppose donc l'existence d'une couche d'oxyde résistante à la corrosion initialement formée à la surface, partout où la teneur en chrome locale est suffisamment élevée (supérieure ou égale à 13%). En tout point (cellule) où cette couche passive est formée (*i.e.* quelle que soit la nature GRN ou IGN de la cellule), la probabilité de dissolution P_i^r est nulle, de même qu'au niveau des cellules CC. Au niveau des zones appauvries en chrome représentées par les cellules GRNDEP et IGNDEP, où la couche passive ne s'est pas formée, les probabilités P_i^r sont égales à 1.

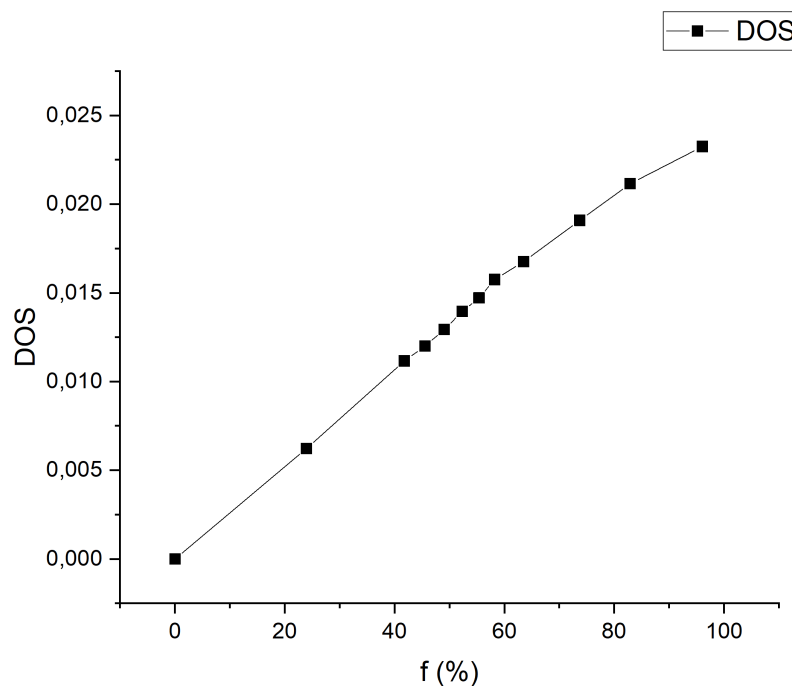


FIGURE 3.1 – Degré de sensibilisation (DOS) en fonction de f .

Sur la figure 3.1 nous avons représenté la dépendance du DOS défini par AC par rapport à la fraction volumique f de carbures dans le milieu intergranulaire.

Remarquons qu'on observe une dépendance quasi-linéaire entre le DOS et f . Au-delà de confirmer le lien entre la réactivité d'un acier sensibilisé et la fraction volumique des zones déplétées en chrome dans le matériau, cela montre que le fait de considérer l'un ou l'autre de ces indicateurs dans le cadre de l'interprétation de résultats de corrosion est équivalent.

Rappelons que dans cette description simplifiée on considère une sensibilisation indépendante du temps. Implicitement cela signifie que les simulations de corrosion doivent correspondre à des durées "physiques" sur lesquelles la sensibilisation du matériau n'évolue pas, au moins du point de vue de la répartition des carbures de chrome au sein du réseau intergranulaire et du

profil de concentration en chrome dans les zones déplétées adjacentes. On pourrait en revanche, si nécessaire, considérer des probabilités de dissolution dépendantes du temps, à f fixé. On obtiendrait dans ce cas un DOS dépendant du temps, susceptible de rendre compte soit d'une évolution de la solution agressive au cours de l'expérience de corrosion que l'on simule, soit d'une évolution temporelle du profil de déplétion au chrome au voisinage des CC (voir § 1.2).

3.2 Percolation des carbures de chrome dans le milieu intergranulaire

Pour cette étude, l'algorithme 3D de recherche de clusters a été utilisé, avec une probabilité de percolation déterminée selon la méthode "length" (voir § 2.6). Nous avons effectué la recherche de clusters dans quatre cas : espèce CC uniquement, ensemble des espèces CC+GRNDEP (les cellules constitutives des clusters obtenus sont soit CC, soit GRNDEP), ensemble des espèces CC+IGNDEP, ensemble des espèces GRNDEP+IGNDEP. Étant donné la position des cellules IGNDEP (qui correspondent aux zones des joints de grains qui sont adjacentes aux CC et occupent donc tout leur pourtour lorsque ces derniers sont en position isolée, voir figure 2.10), on s'attend évidemment à ce que la création de larges clusters soit favorisée dans le cas CC+IGNDEP et dans le cas GRNDEP+IGNDEP par rapport aux autres cas, quel que soit le rayon des CC.

Sur la figure 3.2 est représenté un exemple qui permet de visualiser la différence entre la clusterisation sur les cellules uniquement CC (à gauche) et la clusterisation sur le système CC + GRNDEP (à droite), pour une valeur de $f = 49\%$ et une même tessellation de Voronoï. A chaque cluster est attribué une couleur. On constate la présence dans les deux cas d'un cluster de couleur noire. Il correspond au plus grand cluster du système et le plus souvent au cluster de taille "infinie", c'est-à-dire qui percole à travers le système. On constate comme attendu que la taille des clusters obtenus est d'autant plus grande que l'on permet la clusterisation sur un plus grand nombre d'états.

En effectuant l'étude de la percolation sur un nombre suffisant de Voronoïs sensibilisés, on peut déterminer une valeur critique de f , notée f_{crit} , au-delà de laquelle la probabilité de percolation est non nulle. Ainsi définie, f_{crit} correspond au seuil de percolation p_c communément utilisé dans la littérature (voir figure 1.19). Dans ce qui suit nous présentons les résultats des études que nous avons réalisées pour deux tailles particulières de CC, $R = 15$ et $R = 5$ (sur 100 Voronoïs dans chaque cas). Pour chacune de ces valeurs de R , il s'est agi de déterminer la probabilité de percolation en fonction de f et par conséquent d'identifier f_{crit} , pour les quatre types de clusters décrits précédemment. Nous verrons que la connaissance de ces valeurs f_{crit} est très utile pour l'interprétation des résultats présentés aux § 3.5 et 3.6.

Cas des carbures de chrome de rayon $R = 15$

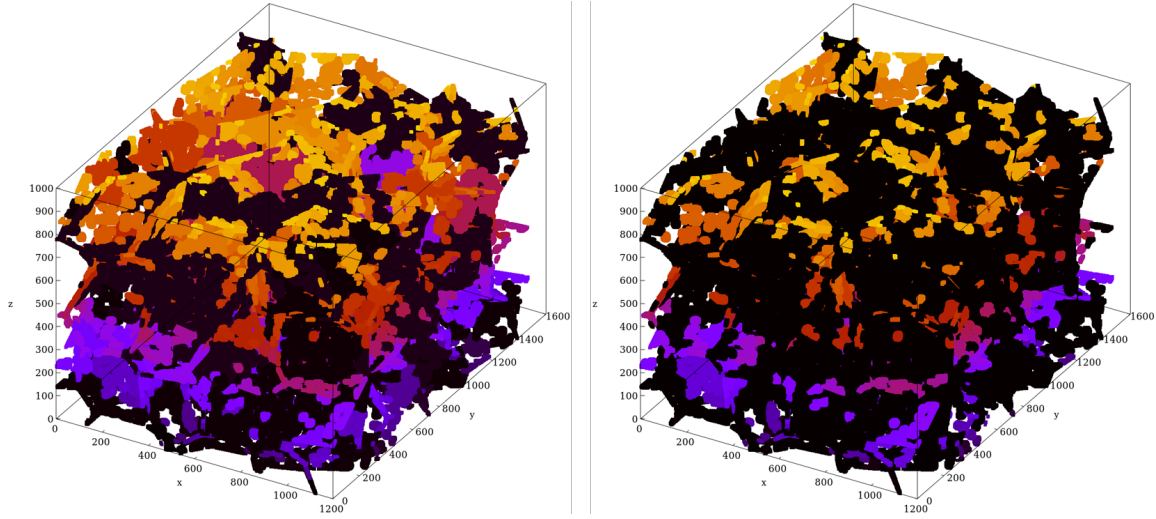


FIGURE 3.2 – Comparaison entre deux exécutions d'algorithme HK pour l'identification des clusters de cellules "CC" (à gauche) et "CC ou GRNDEP" (à droite), pour $f = 49\%$.

Les résultats obtenus dans le cas $R = 15$ sont représentés sur la figure 3.3.

Si l'on considère la percolation uniquement sur les cellules CC, on obtient $f_{crit,cc} \simeq 49\%$. La transition est progressive et la percolation est certaine pour $f \gtrsim 56\%$. En considérant la percolation sur les cellules CC et GRNDEP, on obtient $f_{crit,cc+gd} \simeq 45,5\%$ et la percolation se produit toujours si $f \gtrsim 52\%$. L'écart entre $f_{crit,cc}$ et $f_{crit,cc+gd}$ s'explique qualitativement par le fait que dans le cas "CC + GRNDEP" le nombre de cellules qui sont candidates à faire partie d'un cluster donné est toujours supérieur à celui du cas "CC". La probabilité d'existence d'un cluster percolant, f étant fixé, est donc toujours supérieure dans le cas "CC + GRNDEP". Topologiquement parlant, l'ajout des cellules GRNDEP peut également permettre la formation de "ponts" entre deux CC ou clusters de CC, par exemple s'ils sont situés au bord d'une jonction triple. Remarquons enfin que le décalage entre les transitions de percolation du cas CC+IGNDEP et du cas CC+GRNDEP est de l'ordre de 0,5% (on a $f_{crit,cc+igndep} \simeq 45\%$) et que les courbes pour CC+IGNDEP et GRNDEP+IGNDEP sont quasi-superposées.

Cas des carbures de chrome de rayon $R = 5$

Les résultats obtenus dans le cas $R = 5$ diffèrent sensiblement du cas $R = 15$, comme on peut l'observer sur la figure 3.4. On constate par exemple que le seuil de percolation sur les cellules CC, $f_{crit,cc} \simeq 52,5\%$, est nettement décalé "vers la droite" par rapport au cas $R = 15$, alors qu'à l'inverse le seuil $f_{crit,cc+igndep} \simeq 42,5\%$ est décalé "vers la gauche". D'une manière générale on observe d'une part que la séparation des différentes transitions de percolation est plus marquée que pour $R = 15$ (à l'exception des transitions CC+IGNDEP et GRNDEP+IGNDEP qui sont à nouveau superposées), et d'autre part que ces transitions sont plus abruptes. L'ensemble de ces observations s'interprète bien en considérant deux points essentiels. En premier lieu l'écart relatif entre la surface d'un ensemble CC+IGNDEP (soit $\pi(R+1)^2$) et celle du CC associé (πR^2) varie

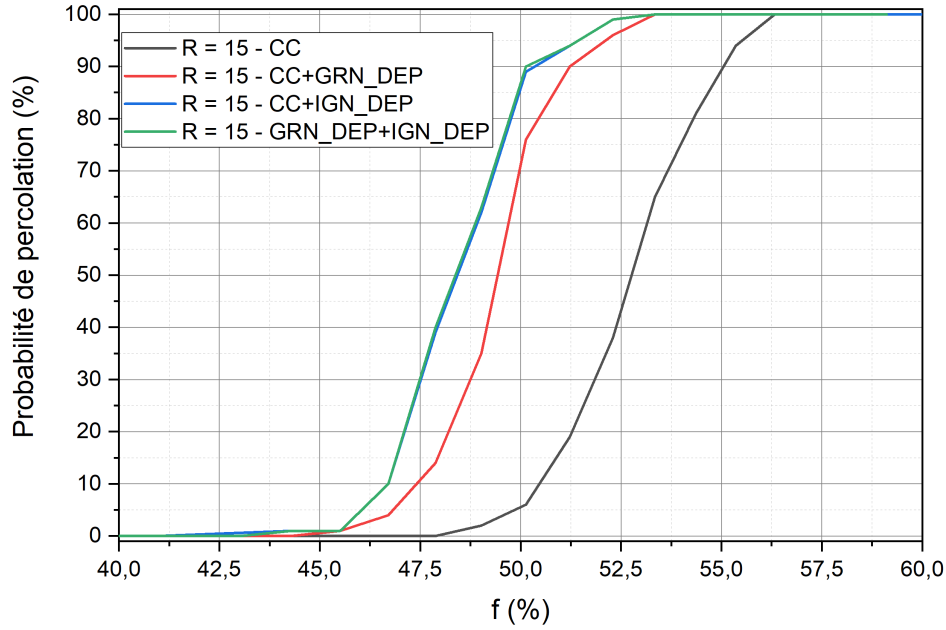


FIGURE 3.3 – Probabilité de percolation en fonction de la fraction f du réseau intergranulaire occupée par des carbures de chrome de rayon $R = 15$, dans les quatre cas : CC (en noir), CC+GRNDEP (en rouge), CC+IGNDEP (en bleu) et GRNDEP+IGNDEP (en vert). Les courbes bleue et verte sont quasi-superposées.

comme $1 / R$. Autrement dit, dans le cas $R = 5$ (f étant fixé) on ajoute beaucoup plus de cellules lorsque l'on passe des ensembles CC aux ensembles CC+IGNDEP, que dans le cas $R = 15$. Cela explique d'une part que les différentes transitions de percolation soient nettement plus "séparées" dans le cas $R = 5$ que dans le cas $R = 15$, et d'autre part que la transition $f_{crit,cc+igndep}$ du cas $R = 5$ soit décalée vers la gauche par rapport à celle du cas $R = 15$. Le deuxième point à considérer est que, f étant fixé, les CC de rayon $R = 5$ sont plus nombreux et occupent donc l'espace intergranulaire de manière statistiquement plus homogène que les CC de rayon $R = 15$. Ils ont donc une probabilité plus faible de se toucher (et donc de créer des clusters) que ces derniers. Ceci explique le décalage vers la droite de la transition $f_{crit,cc}$ par rapport au cas $R = 15$.

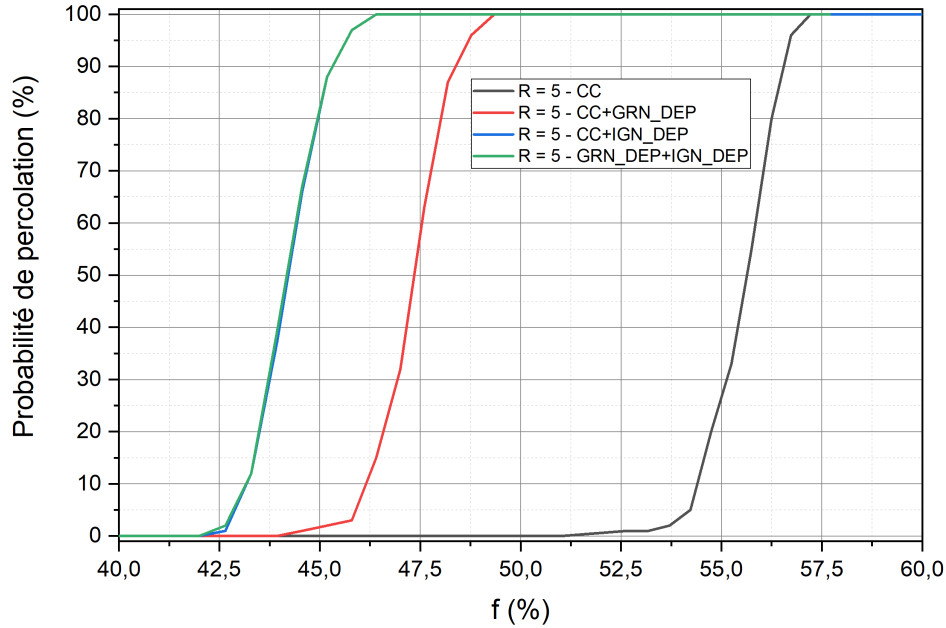


FIGURE 3.4 – Probabilité de percolation en fonction de la fraction f du réseau intergranulaire occupée par des carbures de chrome de rayon $R = 5$, dans les quatre cas : CC (en noir), CC+GRNDEP (en rouge), CC+IGNDEP (en bleu) et GRNDEP+IGNDEP (en vert). Les courbes bleue et verte sont quasi-superposées.

3.3 Considérations qualitatives sur la CIG des aciers sensibilisés

L'objectif de cette partie est de mettre en évidence les principales tendances qui se dégagent lorsque l'on observe l'évolution temporelle de la morphologie d'un acier sensibilisé soumis à la CIG. Les exemples choisis correspondent à la CIG dans le domaine transpassif.

La structure de la grille 3D de cellules utilisée pour les simulations de corrosion est la suivante. Les trois couches supérieures du système sont constituées de cellules dans l'état SOL. Ces couches représentent la solution initiale, la corrosion progressant du haut vers le bas. Les deux couches les plus basses sont constituées de cellules inertes, dont le rôle est d'empêcher la remontée de cellules solutions à partir du bas du système (phénomène purement numérique qui apparaîtrait, si cette précaution n'était pas prise, en raison des conditions spatiales périodiques imposées). Entre la solution et les couches inertes se situe le matériau généré par tessellation de Voronoï.

Les résultats présentés sur la figure 3.5 permettent une comparaison qualitative entre les évolutions temporelles d'un système non sensibilisé (à gauche) et d'un système sensibilisé avec $f = 24\%$ (à droite). Les résultats présentés sur la figure 3.6 correspondent à des systèmes sensibilisés respectivement avec $f = 49\%$ (à gauche) et $f = 74\%$ (à droite). Afin de faciliter les comparaisons, les vues présentées sur ces deux figures correspondent à une même coupe

(perpendiculaire à la surface de l'échantillon exposée à la solution corrosive) au sein d'un même Voronoï, ce dernier étant sensibilisé à différents degrés. Les figures 3.7 et 3.8 correspondent deux à deux aux figures respectivement 3.5 et 3.6 (en termes de paramètres utilisés pour les simulations), mais permettent de visualiser les évolutions temporelles de la morphologie selon une coupe différente et totalement indépendante de celle utilisée pour ces dernières. Cela permet d'asseoir la validité et le caractère général des observations qualitatives et commentaires qui suivent, dans le sens où ils ne dépendent pas d'un choix particulier de coupe.

Pour chacune de ces figures les valeurs du temps t (qui correspondent au nombre d'itérations, avec l'hypothèse d'un pas de temps $\delta t = 1$) sont égaux à 0, 2000 et 4000 lorsque l'on parcourt la figure de haut en bas. Les couleurs associées aux états CC, IGN, GRN, GRNDEP correspondent à celles qui ont été définies au § 2.1.2 (voir figure 2.2) et les valeurs des probabilités de dissolution correspondent à celles du régime transpassif, dont l'étude détaillée fait l'objet du § 3.5.

Observations qualitatives et commentaire des figures 3.5 à 3.8 :

1. Compte tenu du rapport $P_{ign} / P_{grn} = 10$, on peut considérer que la configuration considérée pour l'ensemble de ces figures correspond à la corrosion d'un acier dans le domaine transpassif, observée en fonction du degré de sensibilisation de ce dernier [49, 53].
2. On constate que la vitesse de dégradation du matériau augmente fortement avec le degré de sensibilisation.
3. Dans la mesure où l'on sait que les processus de CIG aboutissent à un processus de décrochement "grain par grain" (de manière uniforme à la surface du matériau et à partir d'un temps qui est de l'ordre de la durée moyenne de contournement d'un grain, voir annexe C), l'écart de profondeur à t fixé entre la cellule SOL la plus profonde (*i.e.* d'ordonnée z minimale) et la cellule solide (GRN ou IGN) la moins profonde (*i.e.* d'ordonnée z maximale) dépend évidemment de la distribution de taille des grains (plus la taille moyenne des grains est grande, plus cet écart est susceptible d'être grand). On constate par ailleurs sur les résultats présentés que cet écart semble très supérieur dans les cas sensibilisés par rapport à ce qu'il est dans le cas non sensibilisé. Cela est dû à l'existence de chemins 3D "privilegiés" pour la CIG dans les cas sensibilisés, c'est-à-dire des chemins comportant une part importante de zones déplétées en chrome et se corrodant donc rapidement.
4. Pour mieux visualiser l'existence des chemins rapides de CIG évoqués au point 3., nous avons représenté quelques zones particulières notées A, B, C et D sur la figure 3.5 à droite. On constate à $t = 2000$ que la CIG est déjà parvenue au niveau des zones A et B, alors même que les parties supérieures des joints de grains correspondants ne sont pas encore affectées. La CIG est parvenue dans ces zones en empruntant des chemins 3D privilégiés, dont certaines parties se situent à l'extérieur de la coupe 2D choisie. On constate de la même

manière à $t = 4000$, que la CIG est parvenue au niveau de la zone C bien avant son arrivée dans la zone D pourtant située à la même profondeur. En effet la corrosion granulaire a eu le temps de dissoudre une portion des grains adjacents beaucoup plus importante dans la zone C que dans la zone D, preuve du fait que l'arrivée de la CIG en C est nettement antérieure à son arrivée en D. Le même type d'observation peut être effectué sur les autres figures dans les cas sensibilisés.

5. On constate que le caractère triangulaire et bien défini des sillons initialement creusés par la CIG à la surface, dans les cas non sensibilisés (voir à gauche, à $t = 2000$, sur les figures 3.5 et 3.7), a tendance à se dégrader lorsque le degré de sensibilisation augmente. Cette dégradation est également due à l'existence des chemins 3D rapides pour la CIG et a une conséquence importante : dans les cas sensibilisés, la méthode expérimentale classique permettant de déterminer les vitesses de corrosion granulaire et intergranulaire dans le cas des aciers non sensibilisés (vitesses déduites des mesures d'une part de l'angle des sillons observés sur des coupes d'échantillons, et d'autre part de l'épaisseur uniformément corrodée en surface de ces derniers [49, 50]) risque fort de ne pas pouvoir être mise en oeuvre avec une fiabilité suffisante dans le cas des aciers sensibilisés.
6. Dans le cas $f \simeq 74\%$ (à droite sur les figures 3.6 et 3.8), où f est donc très supérieure à tous les seuils de percolation f_{crit} déterminés au § 3.2, on constate la présence de segments jaunes situés dans le réseau intergranulaire qui apparaissent comme "en suspension dans la solution". Ces segments, constitués de cellules CC, appartiennent en réalité à un unique cluster 3D traversant de cellules CC. Ces cellules étant supposées non solubles dans le modèle, elles apparaissent donc sur les figures, du fait qu'elles soient rattachées à la zone solide non encore dissoute via ce cluster traversant.

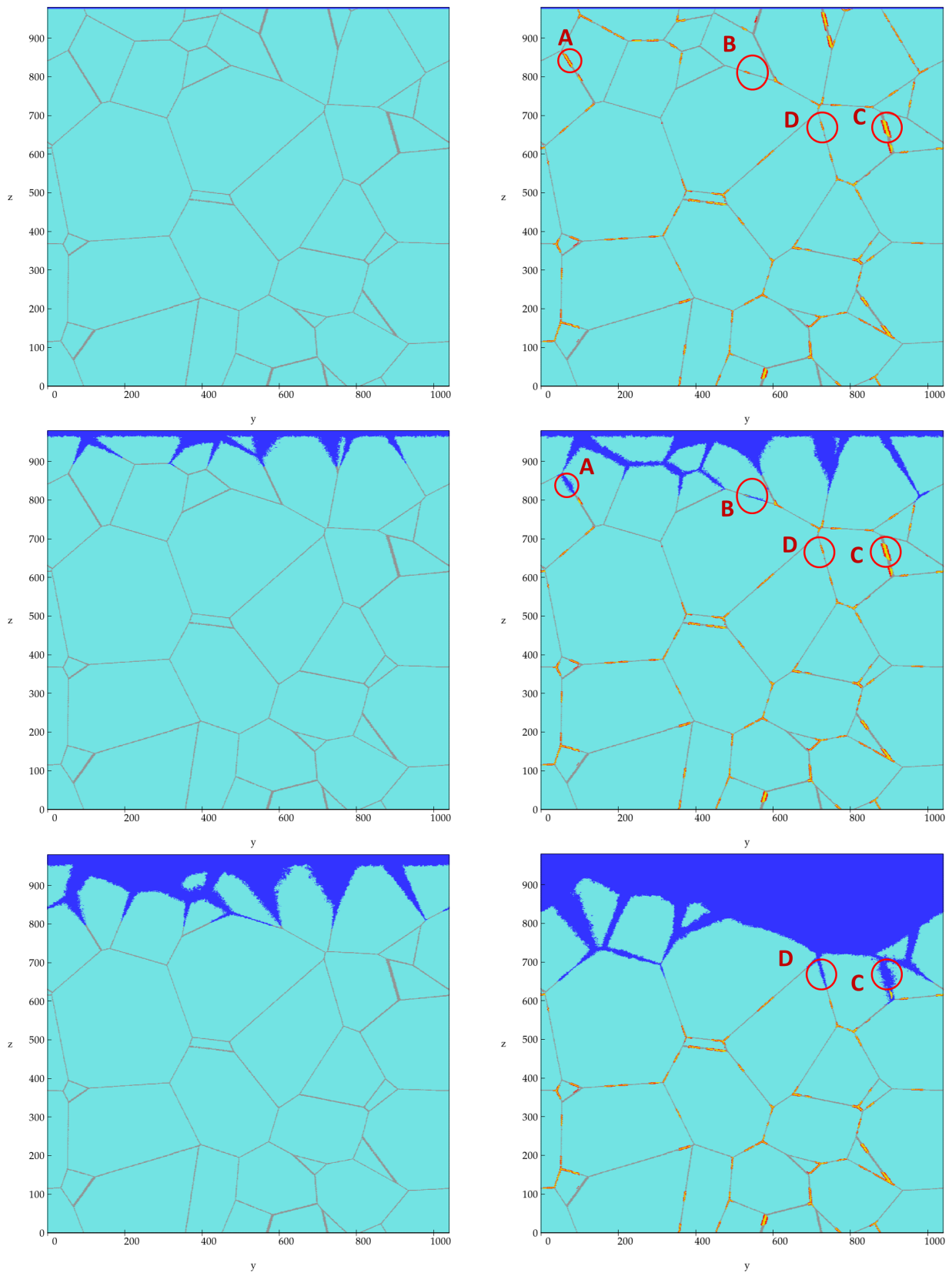


FIGURE 3.5 – Évolution temporelle comparée de la CIG dans le cas non sensibilisé (à gauche) et sensibilisé avec $f = 24\%$ (à droite). En haut à $t = 0$, au milieu $t = 2000$, en bas $t = 4000$. Vues selon une coupe perpendiculaire à la surface initiale de l'échantillon exposée à la solution.

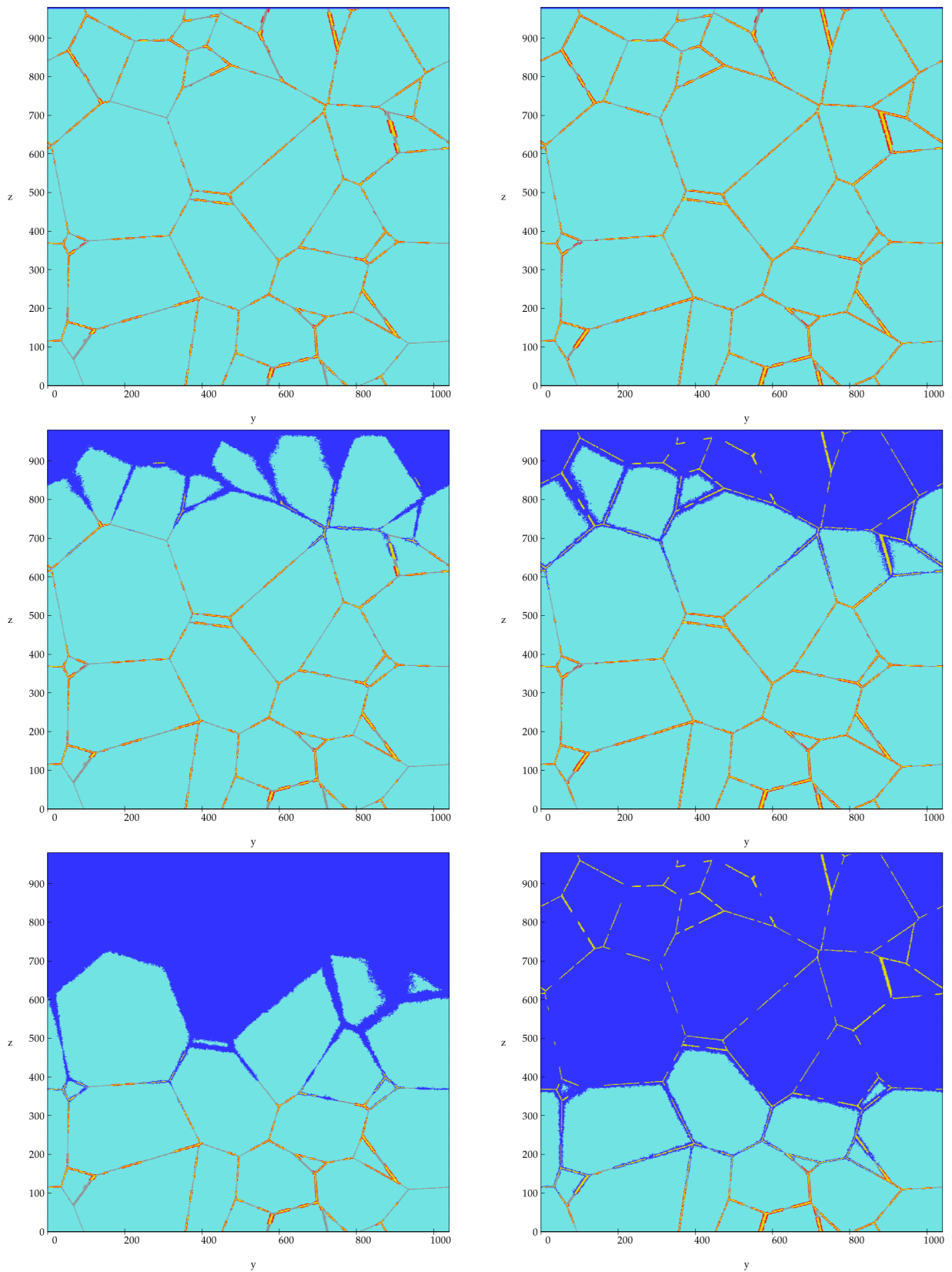


FIGURE 3.6 – Évolution temporelle comparée de la CIG dans le cas sensibilisé avec $f = 49\%$ (à gauche) et sensibilisé avec $f = 74\%$ (à droite). En haut à $t = 0$, au milieu $t = 2000$, en bas $t = 4000$. Vues selon la même coupe que celle utilisée pour la figure 3.5.

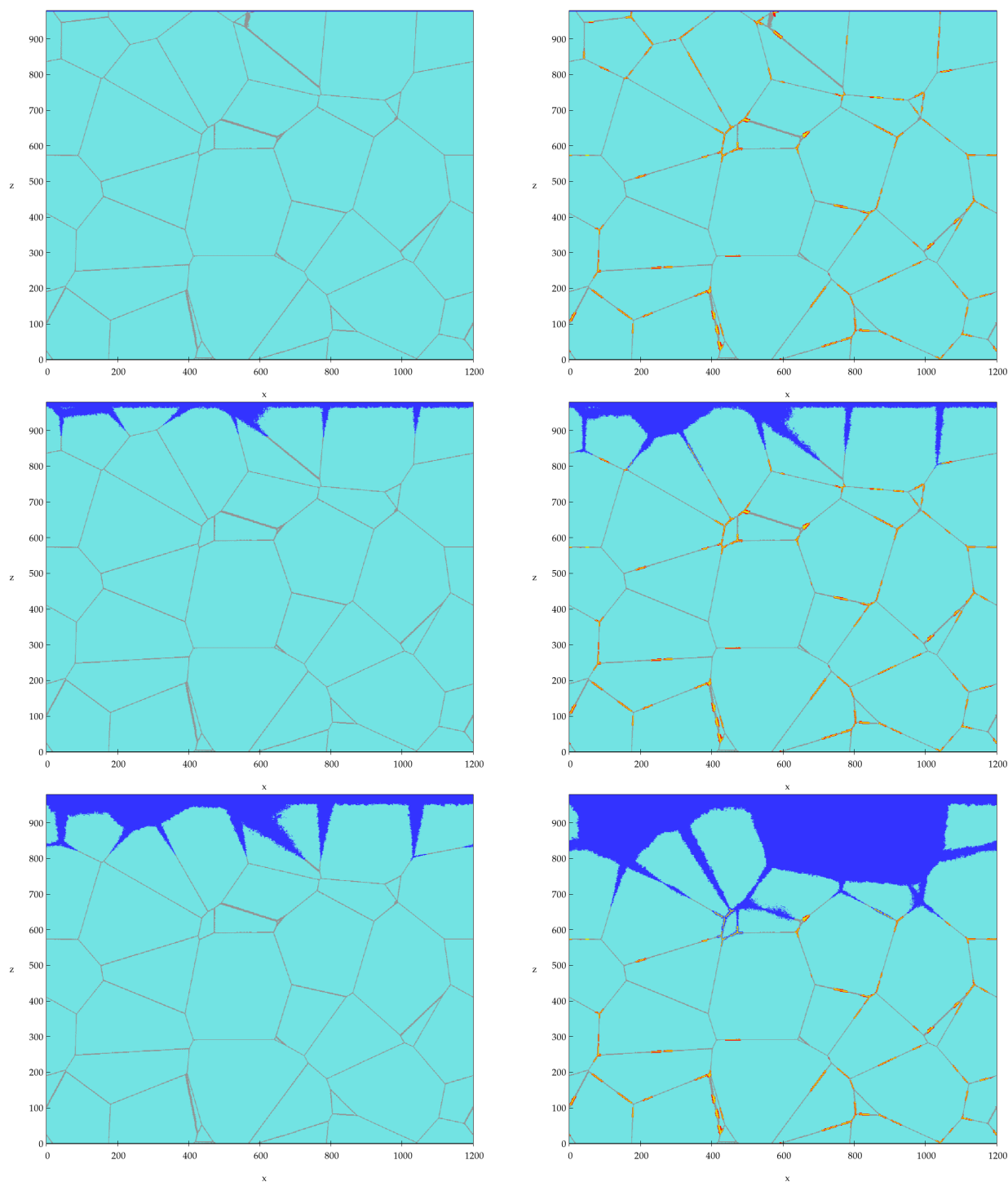


FIGURE 3.7 – Évolution temporelle comparée de la CIG dans le cas non sensibilisé (à gauche) et sensibilisé avec $f = 24\%$ (à droite). En haut à $t = 0$, au milieu $t = 2000$, en bas $t = 4000$. Vues selon une coupe perpendiculaire à la surface initiale de l'échantillon exposée à la solution, différente et indépendante de celle utilisée pour les figures 3.5 et 3.6.

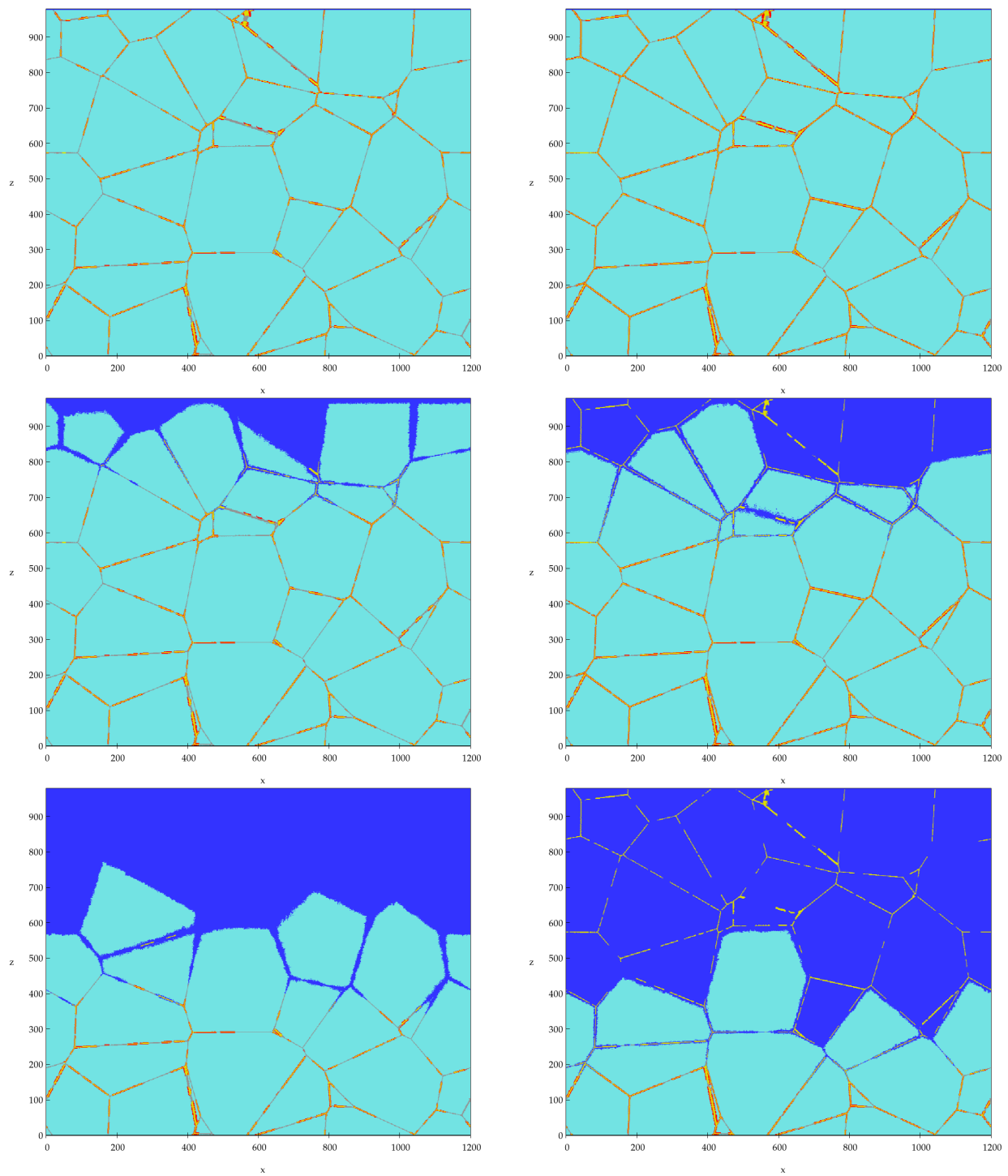


FIGURE 3.8 – Évolution temporelle comparée de la CIG dans le cas sensibilisé avec $f = 49\%$ (à gauche) et sensibilisé avec $f = 74\%$ (à droite). En haut à $t = 0$, au milieu $t = 2000$, en bas $t = 4000$. Vues selon la même coupe que celle utilisée pour la figure 3.7.

3.4 Indicateurs pour la caractérisation quantitative de la corrosion

Épaisseur équivalente perdue

Dans les études expérimentales de corrosion on utilise classiquement un suivi massique pour caractériser la cinétique de dégradation/dissolution d'un matériau dans un environnement agressif. La perte de masse mesurée peut être traduite en termes d'épaisseur équivalente perdue (dont on utilise dans la suite l'acronyme anglais, pour Equivalent Thickness Loss : *ETL*). L'*ETL* est alors définie par l'épaisseur dont le produit par la surface totale initiale de l'échantillon et par la masse volumique du matériau est égal à la masse perdue. Dans cette thèse on la définit de la manière suivante :

$$ETL(t) = \frac{N_{mat}(0) - N_{mat}(t)}{N_{xy}} A_z$$

où $N_{mat}(t)$ est le nombre de cellules du Voronoï qui sont dans un état solide au temps t , N_{xy} le nombre de cellules dans un plan XY et $A_z = \sqrt{\frac{2}{3}}$ est un facteur géométrique qui traduit la distance selon la direction z entre deux plans voisins du réseau hexagonal.

Remarque 1 : Avec cette définition et en imaginant qu'une masse soit attribuée à chaque cellule solide, on constate bien que l'*ETL*(t) est directement proportionnelle à la perte de masse au temps t , le facteur de proportionnalité étant (A_z / N_{xy}). Le temps t représentant un nombre d'itérations dans le contexte des AC, on voit par ailleurs que si l'on attribue une taille réelle h aux cellules et qu'on fait correspondre un intervalle de temps réel à une itération, l'épaisseur équivalente perdue dans le cas réel que l'on simule est égale au produit $h \times ETL(t)$ (le temps t désignant alors le temps réel).

Remarque 2 : Dans le cadre de la CIG des aciers non sensibilisés, lorsque les caractéristiques du milieu agressif sont constantes dans le temps, on observe en général deux régimes successifs pour l'évolution temporelle de la perte de masse [49, 54]. Le premier est un régime transitoire durant lequel la surface accessible à la solution agressive croît avec le temps (ainsi que la vitesse de perte de masse). Le suivant est un régime dit "de perte de masse par déchaussement de grains", durant lequel les grains sont déchaussés les uns après les autres, et donc par rangées successives à l'échelle d'une surface comportant de nombreux grains (voir § 1.3.1). Cette phase de déchaussement se caractérise principalement par un régime stationnaire qui est atteint après une durée de l'ordre de 1,5 fois le temps de contournement moyen des grains par la CIG. La surface accessible à la solution et la vitesse moyenne de perte de masse sont alors quasi-constantes, à la condition que la surface de l'échantillon considéré soit suffisante pour pouvoir comporter un grand nombre de grains (dans ce cas en effet les variations de la vitesse de perte de masse autour de sa valeur moyenne, qui sont associées aux détachements individuels de grains, deviennent peu perceptibles à cause de l'effet de moyenne surfacique). L'*ETL* croît alors linéairement avec le

temps. Dans notre modèle par AC, un grain est considéré comme déchaussé dès l'instant où, la totalité de sa surface ayant été affectée par la CIG, il n'est donc plus raccordé à la partie solide non corrodée du matériau. Sa masse à cet instant est alors comptabilisée dans le calcul de l'*ETL*, même s'il n'est pas encore totalement dissous par ailleurs (via la corrosion granulaire).

Remarque 3 : Dans les études présentées aux § 3.5 et 3.6 les *ETL(t)* données sont des valeurs moyennées sur $\Delta t = 300$ itérations. Les profils temporels de *ETL(t)* représentés sont donc des moyennes glissantes sur 300 itérations. Il faut que la valeur de Δt soit suffisamment importante pour lisser au mieux les fluctuations sur les courbes.

Vitesse moyenne de corrosion

La vitesse de corrosion (Corrosion rate - *CR*) est définie comme étant la dérivée temporelle de l'*ETL*. Elle représente donc la vitesse de perte d'épaisseur équivalente à la perte de masse et est définie par :

$$CR(t) = \frac{ETL(t + \frac{\Delta t}{2}) - ETL(t - \frac{\Delta t}{2})}{\Delta t}$$

où $\Delta t = 300$ dans ce qui suit. Dans la suite nous notons CR_{max} la valeur maximale atteinte par $CR(t)$ durant le régime stationnaire de perte de masse (voir remarque 2 dans la définition de *ETL(t)*).

Distribution des points de pénétration les plus profonds

Il est important de pouvoir déterminer l'évolution temporelle de l'épaisseur maximale de matériau réellement affectée par la CIG. Connaissant l'épaisseur d'un composant, cela permet par exemple de déterminer (par complémentarité) l'évolution de ce que l'on peut appeler son "épaisseur saine", c'est-à-dire l'épaisseur sur laquelle on peut être certain que le matériau constitutif de ce composant possède les propriétés pour lesquelles il a été choisi initialement. La mesure de cette épaisseur affectée à un instant t n'est en général pas réalisable expérimentalement sans détériorer le matériau. Il est donc d'un intérêt considérable d'avoir accès à cette information grâce à des simulations.

A cette fin nous introduisons ici le concept de distribution spatiale des points de pénétration les plus profonds. Il s'agit de la distribution spatiale des cellules du milieu intergranulaire qui sont à la fois en contact avec au moins une cellule SOL et par ailleurs les plus éloignées de l'interface matériau-solution initiale. Nous l'appelons par la suite "Interface RIG-SOL" (RIG étant ici l'acronyme de Réseau Inter-Granulaire, ce dernier étant constitué par les cellules IGN et CC de la grille de l'AC). Un exemple d'un système sensibilisé corrodé et de l'interface RIG-SOL correspondante est représenté sur la figure 3.9.

Du point de vue algorithmique la détermination de cette interface s'effectue en cherchant "de haut en bas" (pour chaque coordonnée horizontale (x, y) de la grille simulée) la cellule SOL la plus profonde qui soit en contact avec une cellule IGN ou CC. Dans les paragraphes qui suivent

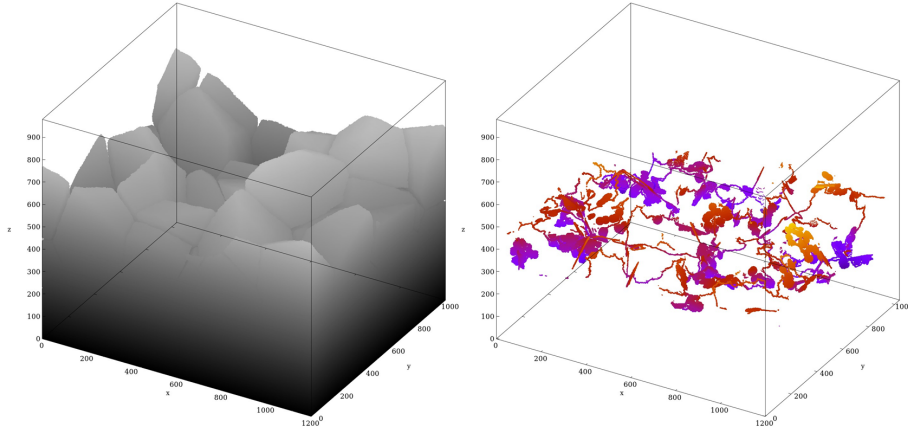


FIGURE 3.9 – À gauche) Exemple d'un système sensibilisé ($f = 42\%$) dans un état de corrosion avancé (corrosion dans le domaine transpassif). À droite) Interface RIG-SOL correspondante. Plus les cellules de cette interface sont profondes, plus elles sont "foncées" (en allant du jaune au violet).

nous associons au point le plus profond de cette interface la notion de "pénétration maximale de l'interface RIG-SOL", qui n'est autre que la perte d'épaisseur saine du matériau à l'instant t (et qui par définition est supérieure à la perte d'épaisseur $ETL(t)$). En nous donnant accès à la perte d'épaisseur saine, l'interface RIG-SOL nous permet donc de caractériser l'évolution de la CIG d'une manière complémentaire par rapport à ce qu'apportent les indicateurs $ETL(t)$ et $CR(t)$ définis précédemment.

Vitesse maximale V_{max} de progression de la CIG

On peut associer une vitesse à l'évolution temporelle de la pénétration maximale de l'interface RIG-SOL. Nous la notons V_{max} dans ce qui suit. Il s'agit de la vitesse maximale de progression de la CIG selon z , dans le sens où elle correspond exactement à la "vitesse de perte d'épaisseur saine" du matériau durant la corrosion. Pour toute valeur de f fixée, on observe que V_{max} est constante dans le temps au cours des processus de CIG que nous simulons.

Temps final d'une simulation, lien avec les vitesses V_{max} et V'_{max}

La position initiale de l'interface RIG-SOL étant située en $z = 1200A_z = 980$, chaque simulation de corrosion d'un Voronoï donné est arrêtée à l'itération t_{fin} au cours de laquelle une première cellule SOL est créée en $z = 50A_z = 41$ (ou ce qui revient au même l'instant où l'interface RIG-SOL atteint pour la première fois la profondeur correspondant à $z = 41$). L'épaisseur traversée par la CIG à cet instant est donc de 939 (en taille de cellule) et par conséquent la valeur de t_{fin} nous renseigne directement sur la valeur de V_{max} . Cette dernière étant constante on a en effet, par définition, $V_{max} = 939/t_{fin}$. Dans les paragraphes 3.5 et 3.6 qui suivent on donne, dans chaque cas étudié et en fonction de f , les valeurs moyennes $\langle t_{fin} \rangle$ et les écarts-types $\sigma(t_{fin})$ sur les 10 Voronoïs dont on a simulé la corrosion. Ces écarts-types permettent d'apprécier

la variabilité de la vitesse maximale V_{max} que l'on observerait si on pouvait la mesurer en nous déplaçant à la surface d'un échantillon, avec un pas représentant "quelques grains" (*i.e.* en passant d'un Voronoï à l'autre). En faisant cette expérience de pensée on comprend qu'en certains points il se pourrait qu'on mesure des vitesses encore supérieures à V_{max} , que nous notons V'_{max} et définissons par $V'_{max} = 939 / (\langle t_{fin} \rangle - \sigma(t_{fin}))$. Les comparaisons quantitatives entre les valeurs des vitesses CR_{max} , V_{max} et V'_{max} sont présentées au paragraphe 3.5.3 pour tous les cas étudiés en régime transpassif, et au paragraphe et 3.6.3 pour tous les cas étudiés en régime passif.

ETL et épaisseur saine perdue au temps final

Nous donnons également aux § 3.5 et 3.6 qui suivent les valeurs moyennes $\langle ETL(t_{fin}) \rangle$ et les écarts-types $\sigma(ETL(t_{fin}))$, afin de permettre de bien appréhender la différence entre la perte d'épaisseur saine et la perte d'épaisseur équivalente à la perte de masse. Cette différence, qui à l'instant t_{fin} est par définition égale à $939 - ETL(t_{fin})$, est très significative dans certains cas, particulièrement en régime passif.

3.5 CIG d'un acier sensibilisé dans le domaine transpassif

Dans le but de mettre en évidence et de quantifier le rôle éventuel d'une déplétion intergranulaire en chrome au voisinage des CC, on introduit des cellules dont l'état est IGNDP dans les zones correspondantes (voir § 2.3), auxquelles on associe une probabilité de dissolution P_{IGNDEP} . La vitesse de dissolution des zones granulaires déplétées en chrome adjacentes aux CC (représentées par les cellules dans l'état GRNDP) étant toujours la plus élevée, on pose toujours $P_{GRNDP} = 1$ (voir table 3.2 suivante).

Lorsque l'on a $P_{IGNDEP} = P_{GRNDP}$, on suppose implicitement que les déplétions intergranulaire et granulaire en chrome se traduisent par des vitesses de corrosion identiques dans les zones associées. Notons qu'il est possible que cette égalité ne soit pas rigoureusement représentative de ce qui peut se passer dans la réalité. En effet, étant donné l'écart observé dans certaines études expérimentales concernant les profils de concentration en chrome associés respectivement aux déplétions intergranulaire et granulaire (voir paragraphe 1.2), on pourrait imaginer que la corrosion ne progresse pas exactement à la même vitesse dans ces deux types de zones. Cependant, en l'absence de résultats expérimentaux disponibles dans la littérature et susceptibles de justifier une différence entre P_{IGNDEP} et P_{GRNDP} , nous les supposons égales si l'on prend en compte la déplétion intergranulaire en chrome.

Lorsque la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas prise en compte en revanche, on pose $P_{IGNDEP} = P_{IGN}$, ce qui revient à faire l'hypothèse que les zones intergranulaires adjacentes aux carbures de chrome se comportent du point de vue de la corrosion comme des joints de grains

non affectés par la sensibilisation.

TABLE 3.2 – Probabilités de dissolution utilisées pour représenter le domaine transpassif.

P_{GRN}	P_{IGN}	P_{GRNDEP}	P_{IGNDEP}	P_{CC}
0,01	0,1	1	1 ou 0,1	0

L'ensemble des valeurs indiquées dans la table 3.2 découle des considérations abordées au § 2.5.

3.5.1 Cas des carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules

Sur la figure 3.10 sont représentées les évolutions temporelles de l' ETL en fonction de f (pour $f > 0$), dans le cas où la déplétion intergranulaire est prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$). Sur la figure 3.11 est représenté le résultat obtenu dans le cas particulier non sensibilisé $f = 0$, pour comparaison (bien noter la différence d'échelle des temps par rapport à la figure 3.10). Les valeurs moyennes et écarts-types sur t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, sont représentés pour chaque valeur de f sur la figure 3.12, où les barres d'incertitudes horizontales et verticales correspondent à $\pm\sigma$ (voir table 3.3 pour connaître les valeurs exactes). Les vitesses moyennes $CR(t)$ sont représentées sur la figure 3.13 (ainsi que sur la figure 3.14 pour le cas non sensibilisé, afin de pouvoir comparer).

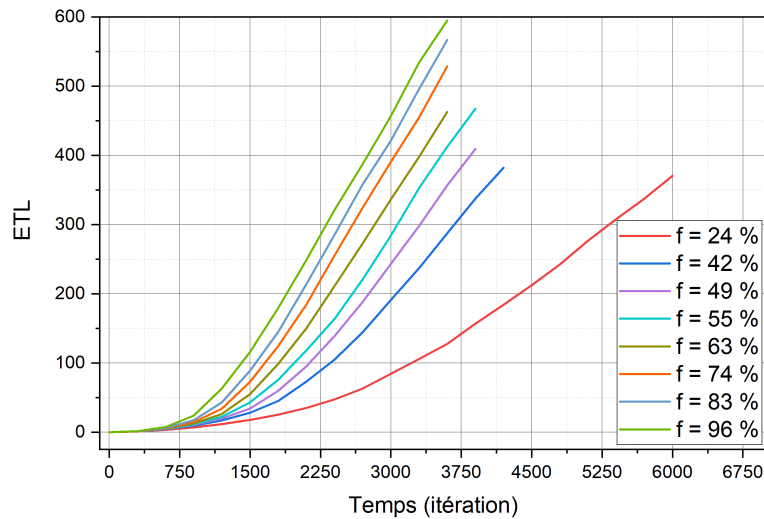


FIGURE 3.10 – Évolution temporelle de l' ETL en fonction de la sensibilisation, en régime transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

D'une manière générale on constate que plus la fraction f de carbures dans le milieu intergra-

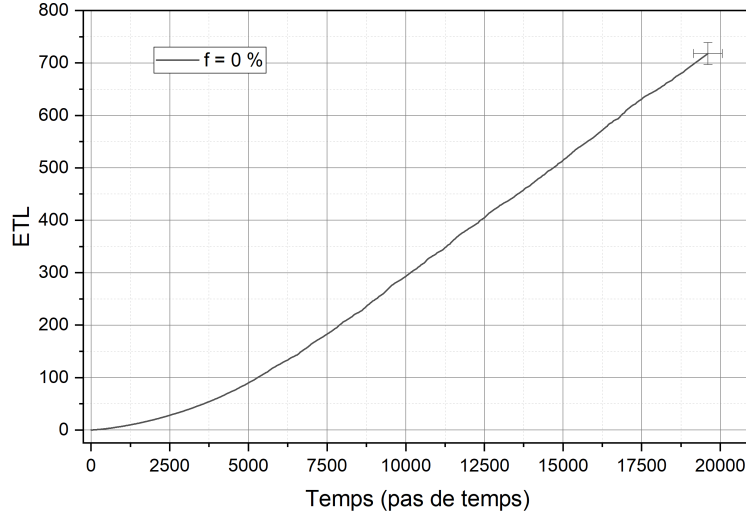


FIGURE 3.11 – Évolution temporelle de l' ETL pour un acier non sensibilisé ($f = 0$), en régime transpassif.

TABLE 3.3 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime transpassif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

$f(\%)$	0	24	42	49	55	63	74	83	96
$\langle t_{fin} \rangle$	19603	7570	4973	4455	4188	3940	3767	3678	3681
$\sigma(t_{fin})$	460	549	206	167	50	90	38	43	26
$\langle ETL(t_{fin}) \rangle$	718	550	535	548	561	590	619	635	676
$\sigma(ETL(t_{fin}))$	20	63	45	30	23	20	15	18	12

nulaire est grande, plus la vitesse de corrosion (quel que soit le type de vitesse que l'on considère) est élevée. On peut le voir de différentes manières : en observant l'augmentation avec f de la pente des courbes $ETL(t)$ et en particulier des pentes en régime stationnaire (*i.e.* CR_{max}), en considérant les valeurs de $\langle t_{fin} \rangle$ indiquées sur la première ligne de la table 3.3, qui par passage à l'inverse nous renseignent sur l'évolution en fonction de f de la vitesse V_{max} , ou enfin en observant sur la figure 3.15 l'évolution en fonction de f de la pénétration maximale de l'interface RIG-SOL à $t = 3500$ itérations. Cette tendance est conforme à ce que l'on pouvait attendre, dans la mesure où la proportion de cellules qui se corrodent rapidement (GRNDEP et IGNDEP) est directement liée à la valeur de f . D'un point de vue plus quantitatif on constate par exemple que les rapports entre les valeurs pour $f = 96\%$ et $f = 0\%$ des différentes vitesses caractéristiques envisagées est de l'ordre de 4,7 si on considère les processus de perte de masse (via CR_{max} ou via $\langle ETL(t_{fin}) \rangle / \langle t_{fin} \rangle$) et d'environ 5,3 si on considère V_{max} ou le rapport des pénétrations

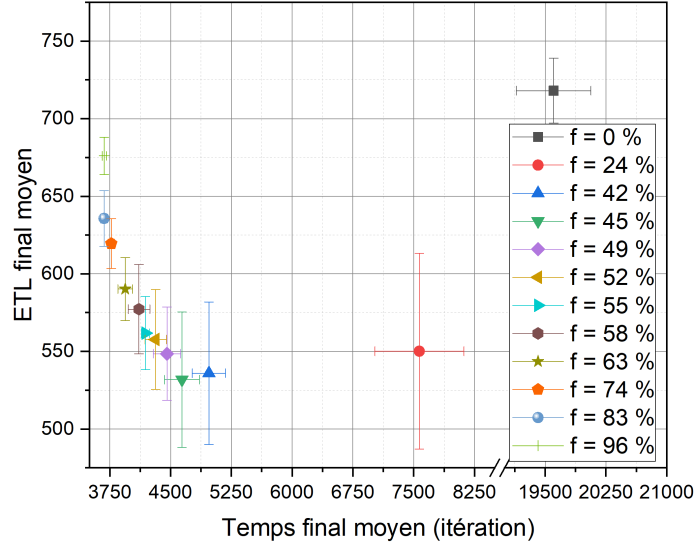


FIGURE 3.12 – ETL finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas du régime transpassif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

maximales de l'interface RIG-SOL à $t = 3500$ itérations.

Les profils caractéristiques observés dans le cas non sensibilisé sur la figure 3.11 pour $ETL(t)$ et sur la figure 3.14 pour $CR(t)$ sont déjà bien connus (voir remarque 2 dans la présentation de $ETL(t)$ au § 3.4) et interprétés. On constate que ces profils caractéristiques sont qualitativement identiques, quelle que soit la valeur de f considérée, ce qui montre que l'identification et l'interprétation des différents régimes de perte de masse ou d'épaisseur équivalente à la perte de masse demeure valable, quel que soit le degré de sensibilisation.

On constate par ailleurs sur les figures 3.10, 3.12, 3.13 et 3.15 un certain nombre de phénomènes et tendances particulièrement intéressants :

1. La vitesse CR_{max} augmente rapidement avec f dans le domaine $0 \leq f < f_{crit}$. Il en est de même pour V_{max} : on le voit en remarquant que $\langle t_{fin} \rangle$ diminue rapidement avec f dans ce domaine de valeurs de f , ou encore en observant par exemple sur la figure 3.15 l'évolution en fonction de f de la pénétration maximale de l'interface RIG-SOL à $t = 3500$ itérations.
2. Le taux de croissance de ces vitesses avec f diminue nettement à partir de f_{crit} , jusqu'à manifester une quasi-saturation pour $f \geq 80\%$.
3. Les écarts-types sur t_{fin} et $ETL(t_{fin})$ croissent avec f dans le domaine $0 \leq f \leq f_{crit}$, avant de décroître fortement pour atteindre leurs valeurs minimales aux grandes valeurs de f . Illustrons-en le sens en prenant l'exemple du cas $f = 24\%$ sur la figure 3.12 et en considérant l'écart-type sur t_{fin} , qui est de l'ordre de 7% de sa valeur moyenne $\langle t_{fin} \rangle$.

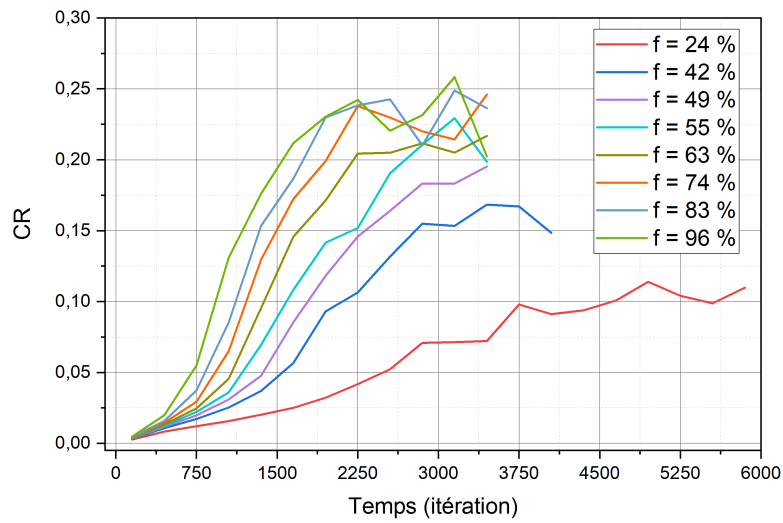


FIGURE 3.13 – Évolution temporelle en régime transpassif de la vitesse de corrosion CR , avec ses variations liées aux déchaussements de grains, en fonction du degré de sensibilisation. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

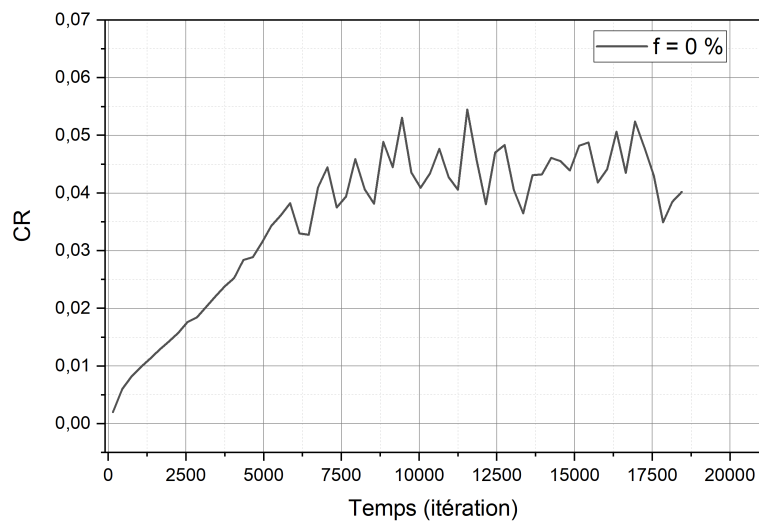


FIGURE 3.14 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR dans le cas non sensibilisé en régime transpassif, avec ses variations liées aux déchaussements de grains.

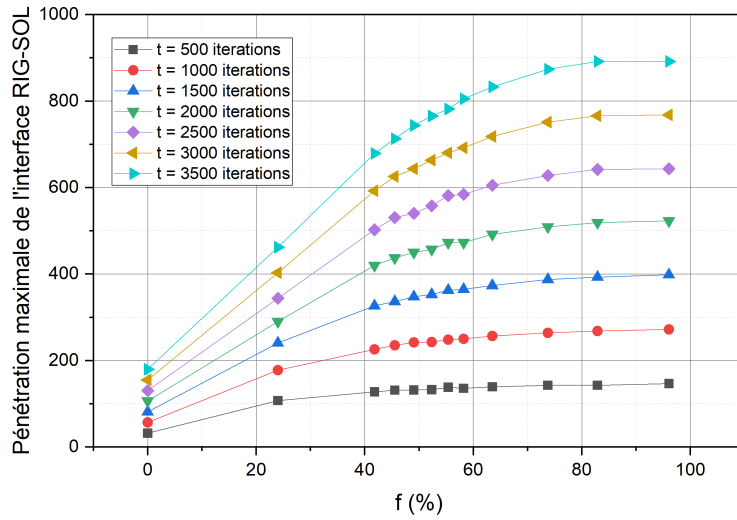


FIGURE 3.15 – Pénétration maximale de l’interface RIG-SOL en fonction de f , en régime transpassif et dans le cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

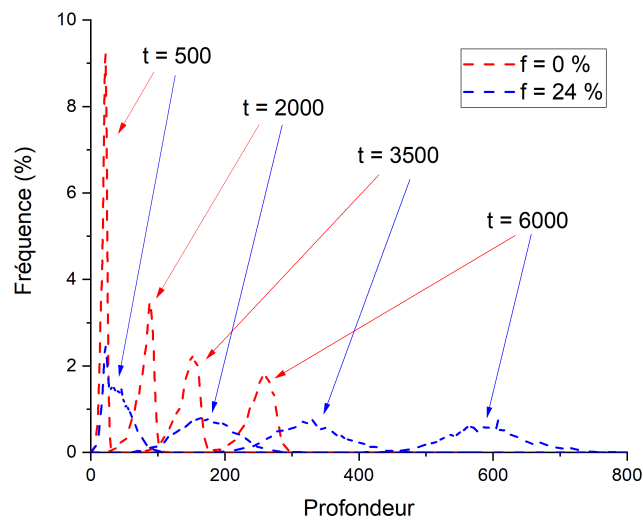


FIGURE 3.16 – Distributions des profondeurs de l’interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 0\%$ et $f = 24\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

Cela signifie que si l'on se déplaçait par pas de plusieurs grains (passant donc d'un Voronoï à l'autre) à la surface d'un échantillon d'acier sensibilisé à $f = 24\%$ ayant subi la CIG sur une durée de l'ordre $\langle t_{fin} \rangle$, on constaterait que la perte d'épaisseur saine varierait de l'ordre de $\pm 7\%$ d'un point d'observation à un autre. En considérant de la même manière le rapport $\sigma(ETL(t_{fin}))/\langle ETL(t_{fin}) \rangle$, qui est de l'ordre de 11% , on voit que l'on constaterait des variations locales de $\pm 11\%$ sur la perte d'épaisseur équivalente à la perte de masse.

4. On constate sur la figure 3.12 que $\langle ETL(t_{fin}) \rangle$ décroît fortement et de manière non linéaire par rapport à f dans l'intervalle $0 \leq f < f_{crit}$, avant de croître à nouveau pour $f > f_{crit}$. Ce fait est directement lié aux caractéristiques de l'étalement progressif de l'interface RIG-SOL et sa dépendance par rapport à f . Nous avons représenté sur les figures 3.16 et 3.17, à titre d'exemple, les évolutions temporelles de cette interface dans les cas $f = 0, 24, 49$ et 74% . La perte d'épaisseur saine étant par définition égale à 939 dans tous les cas qui ont permis de générer la figure 3.12, on voit sur la table 3.3 que la différence entre cette dernière et $\langle ETL(t_{fin}) \rangle$ est en moyenne de l'ordre de 400 lorsque f est compris entre 24% et f_{crit} , ce qui correspond à environ "2 grains" (la taille caractéristique d des grains étant, lorsqu'elle est mesurée en taille de cellule, de l'ordre de $255A_z$, soit environ 200). On voit également, en considérant l'écart-type $\sigma(ETL(t_{fin})) = 63$ pour $f = 24\%$, que cette différence a même pu être de l'ordre de $939 - \langle ETL(t_{fin}) \rangle + \sigma(ETL(t_{fin}))$ pour certains Voronoïs, soit environ 460 , ce qui correspond à "2,3 grains". A titre de comparaison on constate qu'elle est de l'ordre de "1 grain" dans le cas non sensibilisé. L'ensemble des observations que venons de faire est évidemment directement corrélé aux différentes valeurs de CR_{max} , V_{max} et V'_{max} . Ces dernières sont données et discutées au paragraphe 3.5.3.

Remarque : Sur la figure 3.17 on constate que les distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL sont d'autant plus asymétriques par rapport à la position de leurs pics que l'on considère un temps avancé dans la CIG (cet effet étant par ailleurs encore plus marqué dans le cas $f = 74\%$ que dans le cas $f = 49\%$). Cela est dû à la présence de clusters percolants de carbures de chrome - qui font partie du milieu intergranulaire - tel que celui que nous avons représenté à titre d'exemple sur la figure 3.18 (rappelons que l'on a $f_{crit,cc+igndep} \simeq 45\%$ dans le cas considéré ici, voir figure 3.4 au §3.2). Pour le comprendre, considérons une cellule de coordonnées (x, y, z) appartenant à ce cluster, située à une profondeur faible par rapport à la surface initiale du matériau. Il se peut tout à fait qu'à un instant donné aucune cellule du milieu intergranulaire de même coordonnées horizontales (x, y) mais située dans une position z' plus profonde ne soit également en contact avec la solution. Dans ce cas la cellule (x, y, z) considérée initialement fait partie, par définition, de l'interface RIG-SOL. En pratique de nombreuses cellules des clusters percolants de CC sont dans ce cas, c'est ce qui explique le net élargissement vers les faibles profondeurs (les "queues de distributions" qui donnent cet aspect asymétrique) des distributions

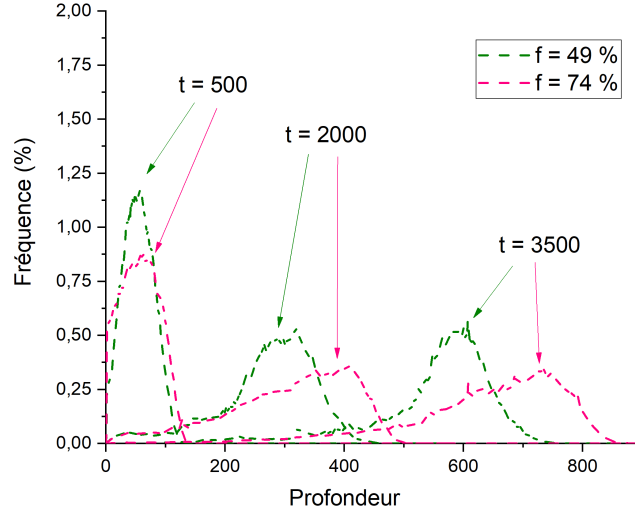


FIGURE 3.17 – Distributions des profondeurs de l’interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 49\%$ et $f = 74\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

observées sur la figure 3.17. Il s’agit donc d’un pur artefact, liés aux définitions que nous avons choisies.

Toutes les observations que nous venons de faire, tous les phénomènes mis en évidence à partir des résultats obtenus dans le cas où la déplétion intergranulaire est prise en compte, sont également observés dans le cas où elle ne l’est pas ($P_{IGNDEP} = P_{IGN} = 0,1$). Les résultats correspondants sont reportés dans l’annexe D, sous forme d’une série de figures équivalentes à celles que nous venons de présenter dans le cas ($P_{IGNDEP} = 1$). D’un point de vue quantitatif, il existe néanmoins des écarts entre ces deux configurations. En ce qui concerne les valeurs moyennes et les écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$ par exemple, on peut quantifier les différences observées en comparant les résultats présentés dans la table 3.4 avec ceux présentés précédemment dans la table 3.3.

Les différences obtenues entre les vitesses caractéristiques CR_{max} , V_{max} et V'_{max} , selon que l’on prend en compte ou non la déplétion intergranulaire en chrome, sont présentées de manière quantitative au paragraphe 3.5.3.

Interprétation des résultats à l’aide du modèle phénoménologique présenté à l’annexe C :

Le modèle présenté à l’annexe C permet l’interprétation complète, dans le domaine $0 \leq f \leq f_{crit}$, de l’ensemble des résultats que nous venons de présenter concernant les processus de perte de masse (y compris les écarts qui apparaissent selon qu’on prend en compte ou non une déplétion intergranulaire). Il permet également de prédire la dépendance de ces processus par rapport à

TABLE 3.4 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime transpassif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

$f(\%)$	0	24	42	49	55	63	74	83	96
$\langle t_{fin} \rangle$	19603	8475	5647	4999	4718	4307	4069	3921	3871
$\sigma(t_{fin})$	460	445	227	250	114	139	85	37	41
$\langle ETL(t_{fin}) \rangle$	718	574	560	556	585	589	620	636	673
$\sigma(ETL(t_{fin}))$	20	45	35	39	16	27	22	17	18

la taille des carbures de chrome considérée, rendant donc notamment compte des différences qui apparaissent entre les résultats présentés dans le présent paragraphe et dans le § 3.5.2 qui suit. Ce modèle repose sur trois points essentiels, dont les deux premiers sont :

M.1) L'existence de "chemins rapides" pour la progression de la CIG, c'est-à-dire permettant la traversée totale de l'échantillon en un temps minimal, leur part de trajet effectuée le long de zones déplétées étant maximisée.

M.2) Le calcul de la surface de grain exposée à chaque instant t à la corrosion granulaire.

A partir des transitions de percolation et pour les valeurs de f supérieures, ce modèle ne permet plus de rendre compte de manière quantitative de la dépendance par rapport à f de la vitesse $CR(t)$ et de la vitesse maximale locale de progression de la CIG (associée par définition au(x) chemin(s) de corrosion qui déterminent t_{fin} dans les simulations). Il permet néanmoins d'en donner une interprétation qualitative, via l'introduction d'une vision conceptuelle qui constitue le troisième point essentiel du modèle :

M.3) Pour $f \geq f_{crit}$, il existe une compétition entre les deux effets contradictoires que sont d'une part l'augmentation de la vitesse maximale de progression de la CIG avec f (telle qu'on peut la concevoir en imaginant certains trajets s'effectuant le long de zones déplétées associées à des clusters percolants, voir figure 3.18) et d'autre part l'augmentation avec f du temps caractéristique de contournement des grains par la CIG (cette dernière étant induite par la clusterisation croissante des carbures de chrome indissolubles). Cette compétition est responsable de la quasi-saturation progressive des taux de croissance des différentes vitesses de corrosion au fur et à mesure que f croît au-delà de f_{crit} .

Remarque : Ce modèle, dans son état de développement actuel, ne rend pas compte non plus de manière directe des variations avec f de l'étalement des distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL.

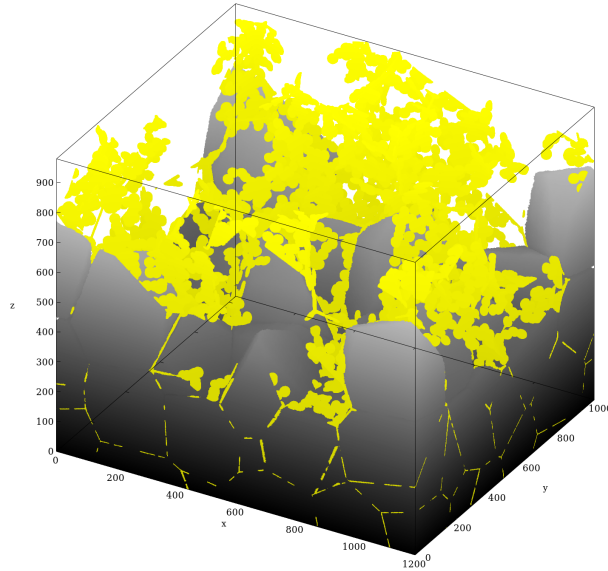


FIGURE 3.18 – Exemple de vue "3D" issue d'une simulation de CIG après un nombre d'itérations élevé, mettant en évidence un cluster percolant de carbures de chrome (en jaune). Les grains sont représentés par un gradient de gris. $f = 56\%$

3.5.2 Cas des carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules

On peut reproduire à peu près mot pour mot les commentaires et interprétations qui ont été faits au paragraphe précédent dans le cas des carbures de chrome de rayon $R = 5$. Les mêmes phénomènes et tendances apparaissent, seules les valeurs (de $ETL(t)$, des différentes vitesses, de l'étalement des profondeurs de l'interface RIG-SOL) diffèrent. Les figures équivalentes à celles du paragraphe précédent, dans le cas où la déplétion intergranulaire est prise en compte, sont données ici pour $ETL(t)$ (figure 3.19, à comparer à la figure 3.10), pour les valeurs moyennes et écarts-types sur t_{fin} et $ETL(t_{fin})$ (figure 3.20, à comparer à la figure 3.12, ainsi que dans la table 3.5, à comparer avec la table 3.3), pour les vitesses $CR(t)$ (figure 3.21, à comparer à la figure 3.13), pour la pénétration maximale de l'interface RIG-SOL (figure 3.23, à comparer à la figure 3.15) et pour l'évolution de la distribution des profondeurs de cette dernière dans le cas $f = 24\%$ (figure 3.22, à comparer à la figure 3.16).

On constate d'une manière très générale qu'à f fixé, quel que soit l'instant t considéré, la vitesse de perte de masse et la vitesse V_{max} sont sensiblement plus élevées dans le cas $R = 5$ que dans le cas $R = 15$. Les écarts observés croissent avec f jusqu'à la zone des transitions de percolation (autour de $f = 50\%$), puis décroissent ensuite quand f croît au-delà¹.

1. Pour une valeur $f \leq f_{crit}$ donnée ces écarts s'expliquent qualitativement à l'aide du premier argument que nous avons employé pour justifier l'accroissement de la séparation entre les différentes transitions de percolation lorsque l'on passe de $R = 15$ à $R = 5$ dans la partie consacrée au cas $R = 5$ au § 3.2. L'effet invoqué dans cet argument (augmentation du nombre de cellules IGNDP quand on passe de $R = 15$ à $R = 5$) tend par ailleurs à saturer à partir des transitions de percolation et au-delà, puisque les surfaces des disques de CC créées

Lorsque la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas prise en compte, en revanche, la comparaison des résultats obtenus dans les cas $R = 15$ et $R = 5$ révèle des écarts globalement beaucoup plus faibles (voir modèle phénoménologique à l'annexe C, qui permet de prédire et donc d'interpréter ces observations).

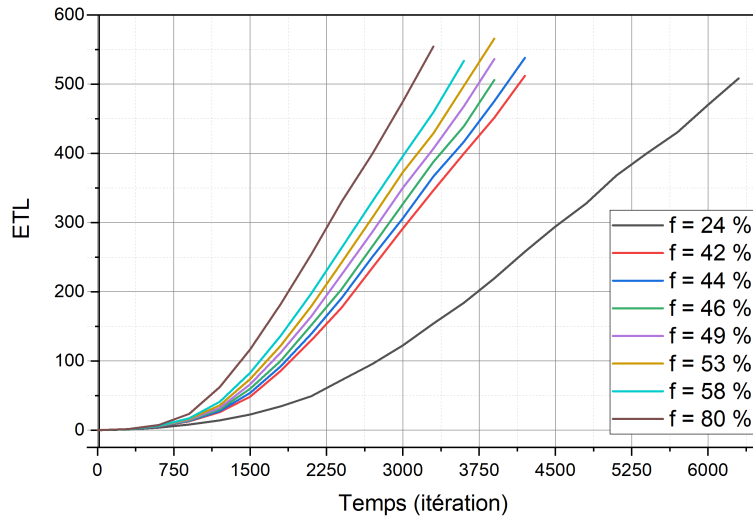


FIGURE 3.19 – Évolution temporelle de l'ETL en fonction de la sensibilisation, dans le régime transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

TABLE 3.5 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime transpassif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

$f(\%)$	0	24	42	49	53	58	80
$\langle t_{fin} \rangle$	19603	6993	4569	4163	4044	3903	3536
$\sigma(t_{fin})$	460	246	117	58	78	51	18
$\langle ETL(t_{fin}) \rangle$	718	612	606	620	627	625	641
$\sigma(ETL(t_{fin}))$	20	33	25	19	25	11	16

s'additionnent de moins en moins au fur et à mesure que f croît. On a alors de plus en plus de gros clusters de CC, avec des rapports "périmètre / surface" qui diminuent, et par conséquent la proportion de cellules IGNDEP également.

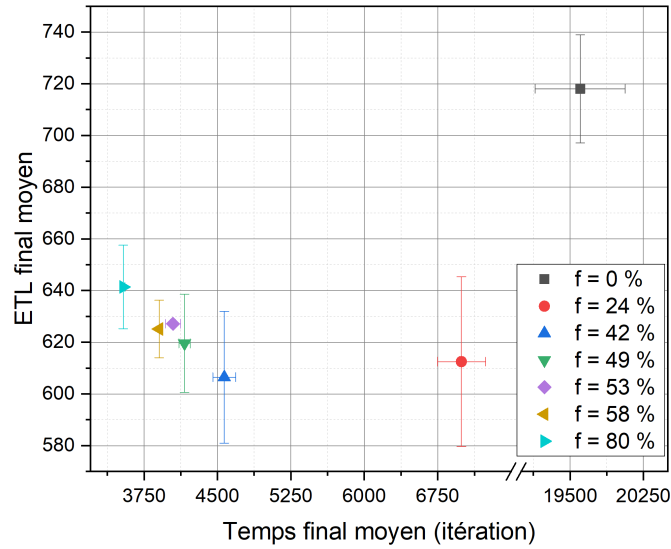


FIGURE 3.20 – *ETL* finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas du régime transpassif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

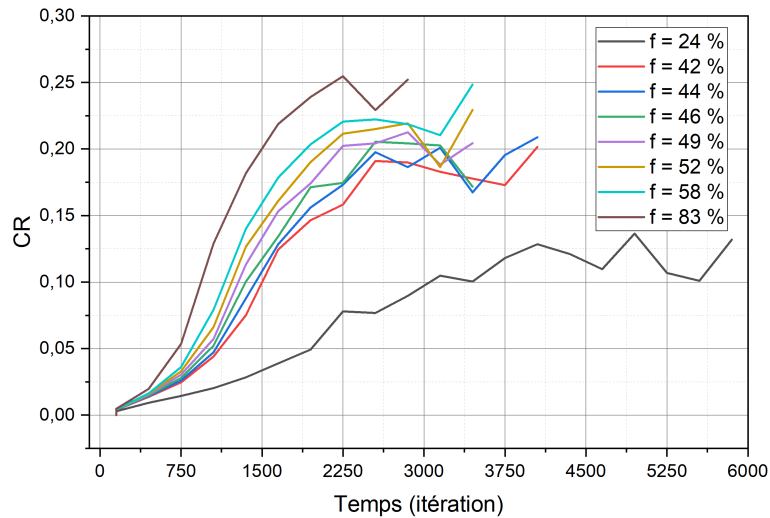


FIGURE 3.21 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, dans le régime transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

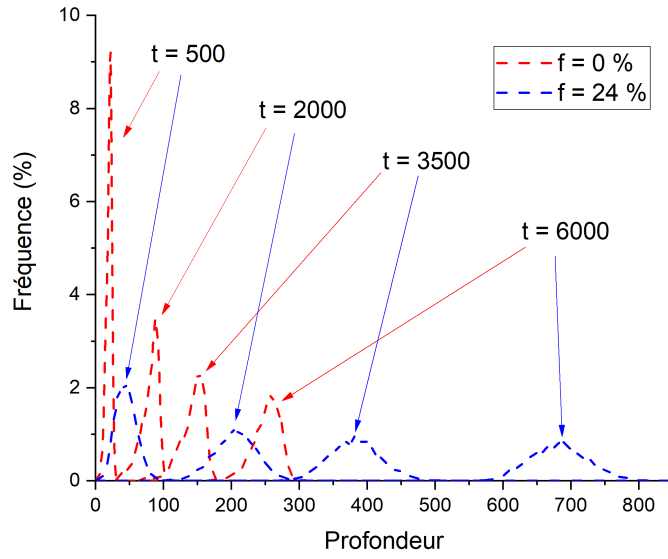


FIGURE 3.22 – Distributions des profondeurs de l’interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 0\%$ et $f = 24\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$ avec carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

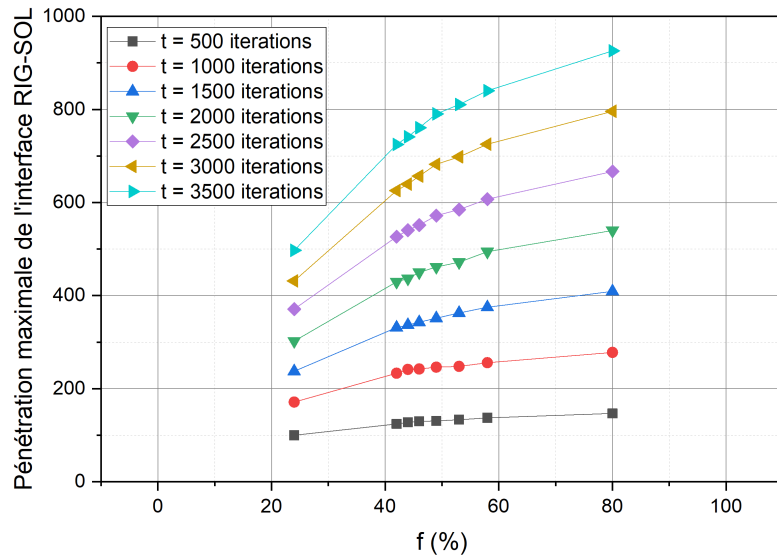


FIGURE 3.23 – Pénétration maximale de l’interface RIG-SOL en fonction de f , en régime transpassif et dans le cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

TABLE 3.6 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime transpassif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

$f(\%)$	0	24	42	49	53	58	80
$\langle t_{fin} \rangle$	19603	9255	6011	5258	5016	4686	3978
$\sigma(t_{fin})$	460	266	109	133	80	70	35
$\langle ETL(t_{fin}) \rangle$	718	642	625	625	625	619	643
$\sigma(ETL(t_{fin}))$	20	26	22	23	21	16	14

3.5.3 Conclusions sur le régime transpassif

Nous synthétisons ici, de manière quantitative, les différents résultats obtenus dans les deux paragraphes précédents. Nous comparons pour cela les valeurs des différentes vitesses caractéristiques de perte de masse et d'épaisseur saine, ainsi que leurs écarts. Nous montrons ensuite comment ces résultats permettent d'apporter des éléments de réponse aux six questions que nous nous sommes posées dans l'introduction de ce chapitre 3, dans le cas du régime transpassif.

Sur les figures 3.24 et 3.25 nous avons représenté les vitesses V_{max} et CR_{max} sous forme de fonctions de f . Dans chacun des cas étudiés on observe que ces fonctions croissent de manière quasi-linéaire pour f compris entre 0 et la zone correspondant à la transition de percolation correspondante, leur croissance étant ralentie ensuite, jusqu'à une quasi-saturation observée à partir $f = 80\%$ environ. Les valeurs maximales alors atteintes par V_{max} et CR_{max} sont de l'ordre de 5 fois supérieures à leurs valeurs respectives dans le cas non sensibilisé $f = 0$ (la valeur de ce rapport étant directement liée au rapport 10 que nous avons choisi entre la probabilité de dissolution des zones déplétées et celle des joints de grains non déplétés).

Nous avons représenté sur la figure 3.26 l'écart relatif entre V_{max} et CR_{max} et sur la figure 3.27 l'écart relatif entre V'_{max} et CR_{max} , dans chacun des cas traités, sous forme de fonctions de f . On constate que cet écart entre la vitesse de perte d'épaisseur saine et la vitesse de perte de masse, qui est de l'ordre de 10% dans le cas non sensibilisé, peut par exemple atteindre des valeurs de l'ordre de 20 à 30% dans le cas des carbures de chrome de rayon $R = 15$, et ce de manière relativement indépendante du fait de savoir si la déplétion intergranulaire en chrome est située sous la concentration critique ou non. Dans le cas des CC de rayon $R = 5$ en revanche, les écarts observés sont de l'ordre 15% au maximum, ce qui les rend assez peu différents du cas non sensibilisé. Cette différence entre les cas $R = 15$ et $R = 5$ s'explique par le fait que, f étant fixé, les zones déplétées associées aux CC de rayon $R = 5$ sont plus nombreuses et réparties de manière statistiquement plus homogène dans l'espace que celles des CC de rayon $R = 15$. Cette meilleure homogénéité spatiale induit une meilleure homogénéité aussi de la progression de la CIG, qui se

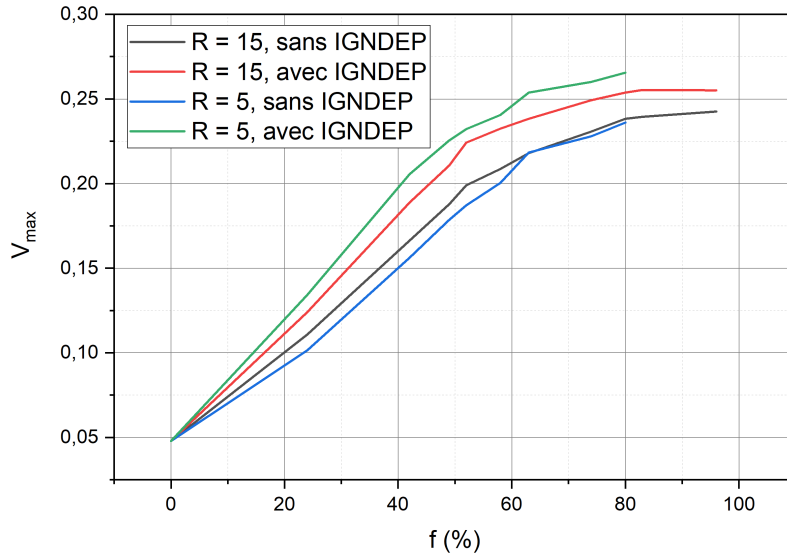


FIGURE 3.24 – Vitesse maximale V_{max} de progression de la CIG, ou vitesse de perte d'épaisseur saine, en fonction de f et selon les configurations, en régime transpassif.

traduit par une réduction de l'étalement de l'interface RIG-SOL et par conséquent de moindres écarts entre V_{max} et CR_{max} . Les fonctions observées présentent toutes une structure faisant apparaître un premier pic pour des valeurs de f situées entre 0 et la transition de percolation des CC, suivi d'un minimum relatif au niveau de ces transitions, puis d'un deuxième pic qui précède une saturation à partir de $f = 80\%$.

Sur la figure 3.28 (resp. 3.29) sont représentés, sous forme de fonctions de f , les écarts relatifs sur V'_{max} (resp. CR_{max}) entre les différentes configurations. On constate par exemple sur la figure 3.28 que le fait que la déplétion intergranulaire en chrome soit sous-critique ou non dans le cas des CC de rayon 5 (courbe bleue) peut engendrer des différences de l'ordre de 30% sur la vitesse de perte d'épaisseur saine V'_{max} lorsque f est inférieur à f_{crit} . Cette différence diminue quand le rayon R augmente, comme nous l'avons expliqué dans les paragraphes précédents, et on voit par exemple qu'elle n'excède jamais 15% dans le cas des CC de rayon 15 (courbe noire), quel que soit le degré de sensibilisation. Comparativement on voit en observant la courbe rouge (resp. verte) que la différence de taille des CC à f fixé n'engendre pas de différences sur V'_{max} supérieures à 5% si la déplétion intergranulaire est sous-critique (resp. 10% si elle ne l'est pas).

On observant les résultats présentés sur la figure 3.29 pour la vitesse de perte de masse on constate, concernant le rôle de la déplétion intergranulaire en chrome (sous-critique ou non), que la tendance est inverse par rapport à celle observée sur V'_{max} : on voit que les écarts liés au fait que cette hypothèse soit faite ou non sont supérieurs dans le cas $R = 5$ (pouvant aller jusqu'à 30%, voir courbe bleue) à ceux du cas $R = 15$ (inférieurs à 20%, voir courbe noire). On observe par

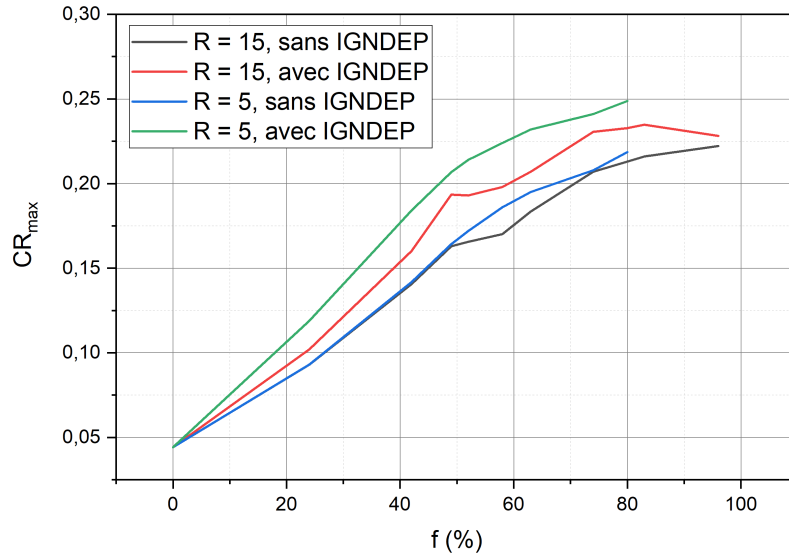


FIGURE 3.25 – Vitesse maximale de perte de masse CR_{max} en fonction de f et selon les configurations, en régime transpassif.

ailleurs que lorsque la déplétion intergranulaire est prise en compte (courbe rouge), les vitesses de perte de masse sont supérieures de l'ordre d'environ 15% dans le cas $R = 5$ par rapport au cas $R = 15$ dans le domaine des valeurs de f comprises entre 24% et f_{crit} , alors qu'elles sont quasiment identiques sinon, au moins en dehors de la zone des transitions de percolation (courbe verte). Ces observations sont conformes à ce que prédit le modèle phénoménologique présenté à l'annexe C.

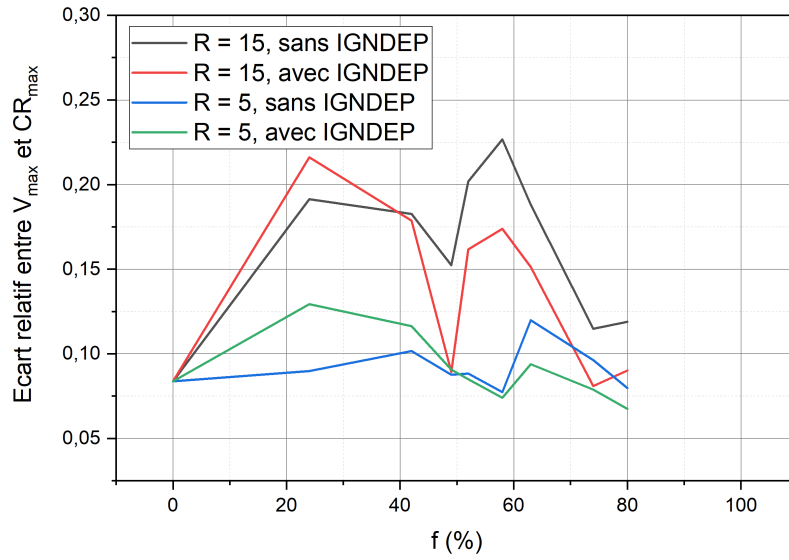


FIGURE 3.26 – Ecart relatif entre V_{max} et CR_{max} en fonction de f et selon les configurations, en régime transpassif.

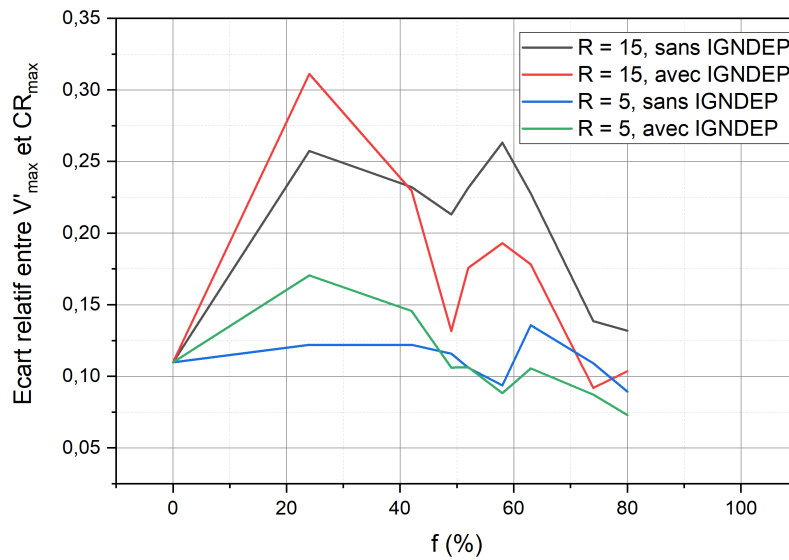


FIGURE 3.27 – Ecart relatif entre V'_{max} et CR_{max} en fonction de f et selon les configurations, en régime transpassif.

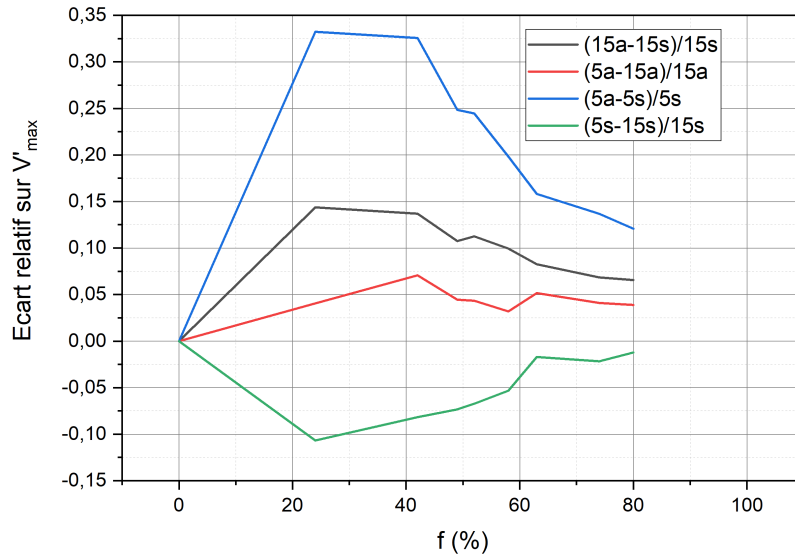


FIGURE 3.28 – Ecart relatif entre les V'_{max} selon les configurations, en fonction de f et en régime transpassif. 15a : $R = 15$ avec IGNDP, 15s : $R = 15$ sans IGNDP, 5a : $R = 5$ avec IGNDP, 5s : $R = 5$ sans IGNDP.

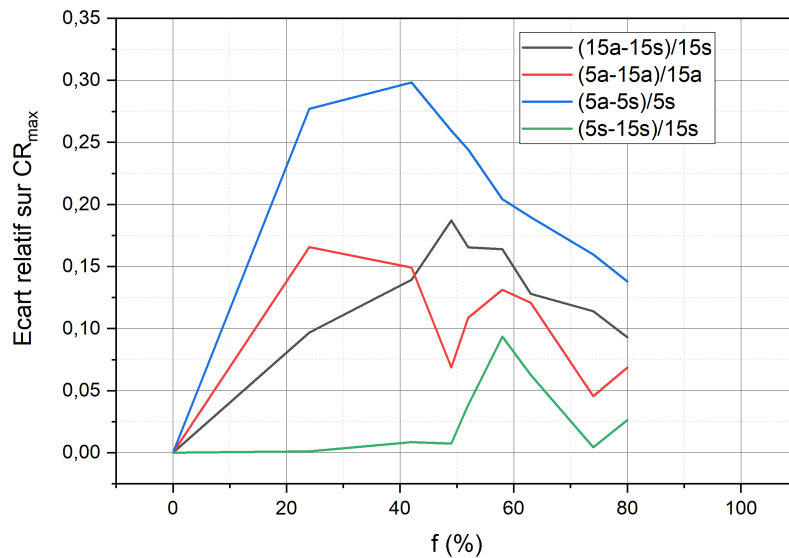


FIGURE 3.29 – Ecart relatif entre les CR_{max} des différentes configurations en fonction de f . 15a : $R = 15$ avec IGNDP, 15s : $R = 15$ sans IGNDP, 5a : $R = 5$ avec IGNDP, 5s : $R = 5$ sans IGNDP.

Nous présentons ci-dessous une étude de cas destinée à illustrer la manière dont les résultats acquis dans ce chapitre 3 peuvent être utilisés dans des cas concrets, en mettant notamment en évidence les prédictions quantitatives qu'ils permettent. Son scénario a été choisi de manière à ce qu'elle soit tout à fait cohérente avec des situations réelles potentielles. Les ordres de grandeur qui y sont considérés sont par ailleurs typiques de ce que l'on peut trouver dans la littérature.

Étude de cas : Considérons un composant en acier inoxydable austénitique mis en service sur une longue durée dans un environnement tel qu'il subit une CIG en régime transpassif. Supposons qu'une soudure soit présente sur ce composant, au voisinage de laquelle l'acier soit sensibilisé à quasiment 100%, et que dans les autres parties du composant l'acier ait subit en service une sensibilisation lente à basse température, de sorte qu'il soit désormais sensibilisé à $f = 24\%$ (Phénomène de Low Temperature Sensitization vu au § 1.2.2). Supposons enfin que la vitesse de perte de masse de cet acier ait été mesurée à $100 \mu\text{m}/\text{an}$ dans les conditions de service, sur un échantillon non sensibilisé, et qu'on sache que cette vitesse CR_{max} est 10 fois supérieure (soit $1 \text{ mm}/\text{an}$) lorsque cet acier est sensibilisé à environ 100%.

Que nous disent alors les résultats des simulations par AC ?

1. Dans nos simulations nous avons considéré un rapport des probabilités de dissolution des zones déplétées et de dissolution des joints de grains égal à 10, qui a conduit à un rapport $CR_{max}(f = 100\%) / CR_{max}(f = 0)$ environ égal à 5. Dans ce cas nous avons observé que le rapport $CR_{max}(f = 24\%) / CR_{max}(f = 0)$ est de l'ordre de 2 (voir figure 3.25), soit 0,4 fois le rapport entre les valeurs extrêmes. Dans l'étude de cas que nous considérons, le rapport $CR_{max}(f = 100\%) / CR_{max}(f = 0)$ étant égal à 10, on en déduit qu'au niveau des zones où l'acier a été sensibilisé à 24% (donc en dehors du voisinage de la soudure), la vitesse de perte de masse est devenue égale à $0,4 \times 1 \text{ mm}/\text{an}$, soit $400 \mu\text{m}/\text{an}$.
2. A partir de la réponse obtenue au point 1) ci-dessus, les résultats représentés sur la figure 3.27 permettent d'estimer la vitesse de perte d'épaisseur saine V'_{max} dans les mêmes zones non concernées par la soudure. Dans le cas où le rayon des CC formés serait dans un rapport proche de $15 / 250$ par rapport à la taille caractéristique d des grains, V'_{max} est susceptible d'être supérieure à CR_{max} d'environ 30% : cela signifie que V'_{max} pourrait localement être de l'ordre de $520 \mu\text{m}/\text{an}$. Dans le cas de CC plus petits, dont le rayon serait dans un rapport $5 / 250$ par rapport à la taille caractéristique d des grains, la différence observée serait de l'ordre de 17% si la déplétion intergranulaire en chrome au voisinage des CC correspond à des concentrations en chrome inférieures à la concentration critique, soit V'_{max} de l'ordre de $470 \mu\text{m}/\text{an}$, et de l'ordre de 12% sinon.

Conclusion de l'étude de cas : Dans les zones situées en dehors de la soudure, on obtient des vitesses de dégradation susceptibles d'être de l'ordre de $500 \mu\text{m}/\text{an}$, soit 5 fois supérieures

à ce qu'un exploitant qui n'aurait pas connaissance de leur sensibilisation partielle et de ses conséquences supposerait ($100 \mu\text{m}/\text{an}$).

Pour clore cette discussion nous revenons maintenant aux questions que nous nous sommes posées dans l'introduction de ce chapitre 3.

1. Les vitesses de perte d'épaisseur saine V'_{max} étant évidemment supérieures à la vitesse maximale de perte de masse CR_{max} , nous avons quantifié les écarts correspondants. Ils sont de l'ordre de 10%, pour des aciers non sensibilisés ou au contraire fortement sensibilisés ($f > 80\%$). Ces écarts peuvent atteindre de l'ordre de 30% pour des degrés de sensibilisation moindres, de l'ordre de $20\% < f < 50\%$. La mesure de la vitesse de perte de masse n'est donc pas totalement fiable du point de vue de l'évaluation des vitesses de dégradation, à moins de lui appliquer une majoration de principe d'un facteur de l'ordre de 1,5.
2. et 3. Dans le cas des aciers partiellement sensibilisés ($20\% < f < 80\%$), le très fort étalement de l'interface RIG-SOL nous montre que l'utilisation de la méthode d'évaluation des vitesses de dissolution granulaires et intergranulaires (c'est-à-dire des vitesses v_{grn} et v_{eff} définies dans l'annexe C) reposant sur l'observation des sillons intergranulaires aux temps courts n'est vraisemblablement pas applicable d'un point de vue concret : les dispersions observées seraient trop élevées.
4. La croissance des différentes vitesses caractéristiques de la CIG que nous avons définies n'est linéaire en f que dans le domaine $f < f_{crit}$. Le taux de croissance diminue ensuite, s'annulant quasiment pour $f > 80\%$.
5. La prise en compte ou non de la déplétion intergranulaire en chrome peut engendrer des écarts pouvant aller jusqu'à 30% sur les différentes vitesses qui caractérisent l'évolution de la CIG (voir courbes bleues et noires sur les figures 3.28 et 3.29). Ces écarts diminuent lorsque la taille des CC augmente, f étant fixé par ailleurs.
6. f étant fixée, nous avons vu que la taille des CC influe sur les vitesses de corrosion surtout quand la déplétion intergranulaire en chrome est prise en compte (ces vitesses sont alors susceptibles d'augmenter fortement si cette taille est très petite). En revanche si la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas associée à des concentrations sous-critiques, alors la taille des CC (à f fixée) n'a que peu d'influence sur les vitesses de CIG.

3.6 CIG d'un acier sensibilisé dans le domaine passif

Cette section est consacrée à l'étude de la CIG des aciers sensibilisés en régime passif. Les différentes simulations de corrosion ont été effectuées avec les probabilités de dissolution indiquées dans la table 3.7.

TABLE 3.7 – Probabilités de dissolution utilisées pour représenter le domaine passif.

P_{GRN}	P_{IGN}	P_{GRNDEP}	P_{IGNDEP}	P_{CC}
0,01	0,01	1	1 ou 0,01	0

La seule différence par rapport à l'étude du régime transpassif présentée dans la section précédente réside donc dans la valeur de P_{IGN} (voir table 3.2). Nous la supposons ici égale à la probabilité de dissolution granulaire P_{GRN} , ce qui signifie en particulier qu'elle est 10 fois inférieure à ce qu'elle était dans le cas transpassif. Il s'avère que cette différence a des conséquences très importantes sur les cinétiques des différents processus que nous avons décrits au paragraphe précédent (durée du transitoire vers le régime stationnaire de perte de masse par déchaussement de grains, vitesses maximales de perte de masse et d'épaisseur saine CR_{max} et V_{max}), ainsi que sur l'évolution temporelle de la surface de grain exposée à la corrosion (selon les valeur de f).

L'interprétation qualitative d'une grande partie de ces différences est possible en considérant deux points essentiels :

1. En comparant les images représentées sur la figure 3.30 avec celles représentées sur la figure 3.9 au § 3.4, on constate que la différence entre la perte d'épaisseur saine (soit le produit $V_{max} t$) et l'épaisseur équivalente à la perte de masse $ETL(t)$ est très supérieure dans le cas de la figure 3.30. Notons que cela signifie en particulier que la surface de grain $S_g(t)$ exposée à la solution agressive est très supérieure dans ce cas également. L'explication de ces différences tient à une observation qu'il est possible de faire sur l'image de gauche dans la figure 3.30. On y constate en effet que la plupart des grains déjà abordés par la CIG ne sont pas encore totalement contournés par cette dernière : ils ne sont donc pas encore décrochés car il subsiste des "ponts" entre eux, qui correspondent à des zones non encore dissoutes. Ces ponts sont dus à l'existence de zones du milieu intergranulaire qui sont initialement dépourvues de CC (rappelons que la position des germes de CC est déterminée par un tirage aléatoire de densité uniforme sur l'ensemble du réseau intergranulaire) et dont la surface est supérieure à la surface moyenne séparant les CC. Ces zones étant dissoutes à une vitesse qui est dix fois inférieure à ce qu'elle était dans le cas transpassif, le temps caractéristique de leur dissolution devient donc déterminant, par rapport au processus de déchaussement des grains. On constate en effet que ce déchaussement ne s'est pas encore réalisé, pour de très nombreux grains situés "en surface", alors même que l'interface RIG-SOL a déjà pénétré profondément dans le matériau. Notons que la dimension caractéristique des zones que nous venons d'évoquer est proportionnelle à l'espacement moyen $\lambda(f, R)$ entre les germes de CC (voir équation (C.1) à l'annexe C), donc proportionnelle à R/\sqrt{f} . On s'attend par conséquent à ce que cet effet soit d'autant plus marqué, à f fixé, que R est

grand. C'est que l'on constate en comparant les obtenus dans les paragraphes 3.6.1 et 3.6.2 qui suivent, où on observe que le retard sur le déchaussement des grains est moindre dans le cas $R = 5$, par rapport au cas $R = 15$.

2. On peut anticiper sur le fait que la différence sur les vitesses de perte d'épaisseur saine V_{max} , entre le régime passif et le régime transpassif, ne devrait pas être très importante dans le domaine des valeurs élevées de f (*i.e.* $f \geq f_{crit}$). Pour ces valeurs de f en effet, les chemins "les plus rapides pour la CIG" (voir remarque 1 à la fin du paragraphe C.1 de l'annexe C, où nous les avons définis) sont d'une part assez probables, et d'autre part constitués d'une proportion très élevée de trajets s'effectuant dans des zones déplétées. Le temps de parcours associé à ces derniers est donc peu dépendant de la valeur de P_{IGN} . Dans le domaine $f \ll f_{crit}$ en revanche, on s'attend à constater des différences très marquées entre les vitesses V_{max} en régime transpassif et en régime passif : Ces vitesses doivent être très inférieures dans le cas passif, du fait de la prédominance des zones parcourues à faible vitesse par la CIG.

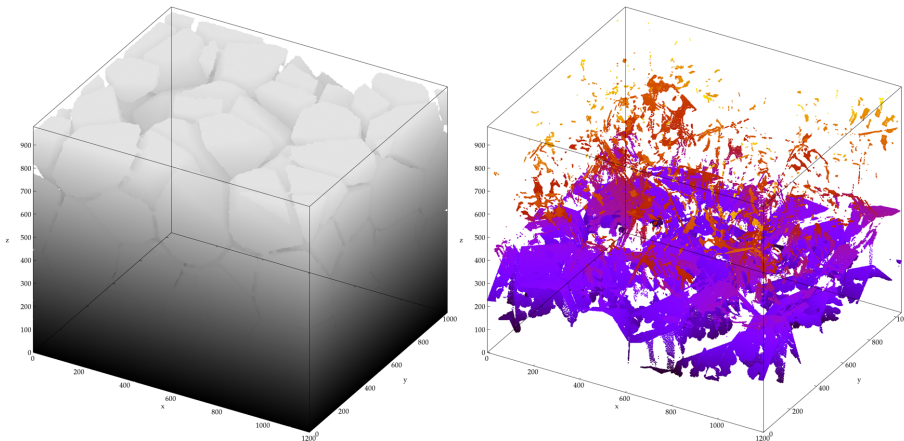


FIGURE 3.30 – À gauche, Exemple d'un système sensibilisé ($f = 74\%$) dans un état de corrosion avancé (corrosion en régime passif, $t = 3500$, carbures de chrome de rayon $R = 15$). À droite, Interface RIG-SOL correspondante. Plus les cellules de cette interface sont profondes, plus elles sont "foncées" (en allant du jaune au violet).

3.6.1 Cas des carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules

Nous considérons en premier lieu le cas où la déplétion intergranulaire en chrome est prise en compte. En observant les résultats présentés sur les figures 3.31 et 3.32, on constate tout d'abord que le régime stationnaire de perte de masse par déchaussements de grains n'est atteint que dans le cas $f = 24\%$, et en toute fin de simulation (l'axe des temps n'est pas prolongé jusqu'à $\langle t_{fin} \rangle (f = 24\%)$ sur les figures 3.31 et 3.32). Pour les autres valeurs de f , la CIG a déjà traversé la totalité de l'échantillon à la vitesse maximale $V_{max} = 939 / \langle t_{fin} \rangle$ (voir table 3.8), alors

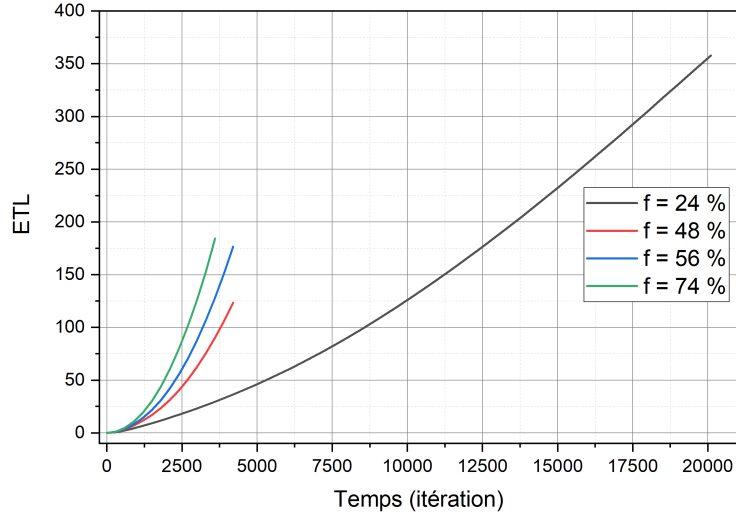


FIGURE 3.31 – Évolution temporelle de l' ETL en fonction de la sensibilisation, en régime passif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

que ce régime n'est pas atteint. Ces phénomènes s'interprètent exactement, d'un point de vue qualitatif, à l'aide des explications données dans l'introduction de cette section (voir points 1. et 2.). En comparant les valeurs de $\langle ETL(t_{fin}) \rangle$ indiquées dans la table 3.8 et sur la figure 3.33 avec celles obtenues dans le cas transpassif correspondant (table 3.3, figure 3.12), on peut clairement mesurer la grande différence en termes d'épaisseur équivalente perdue au temps final entre les deux régimes, notamment pour les valeurs intermédiaires de f . Cette particularité peut également se concevoir et s'interpréter grâce à l'observation de la différence des distributions de l'interface RIG-SOL obtenues pour $f = 49\%$ à $t = 3500$ respectivement dans le cas passif (figure 3.34) et dans le cas transpassif (figure 3.17). Dans le cas passif on constate que cette distribution est à la fois "retardée" (son pic se situant à une profondeur comprise entre 350 et 400) et surtout beaucoup plus étalée, que dans le cas transpassif (pic vers la profondeur 600).

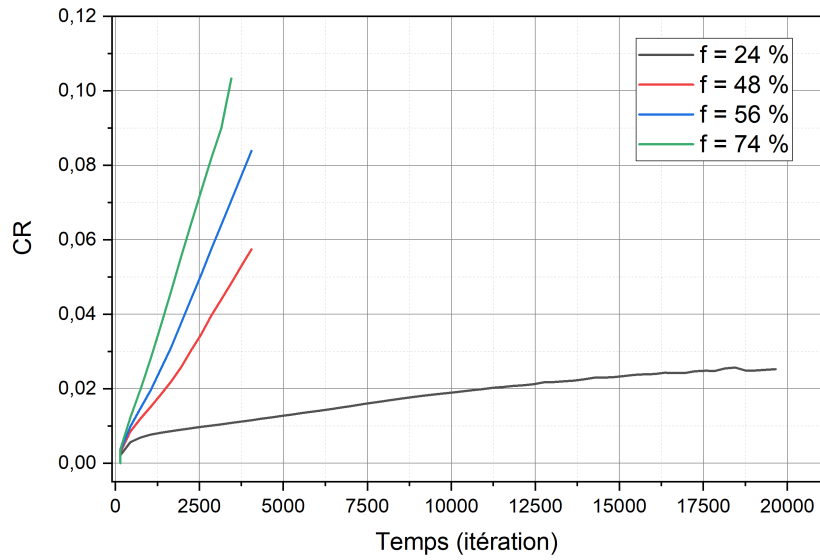


FIGURE 3.32 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, en régime passif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

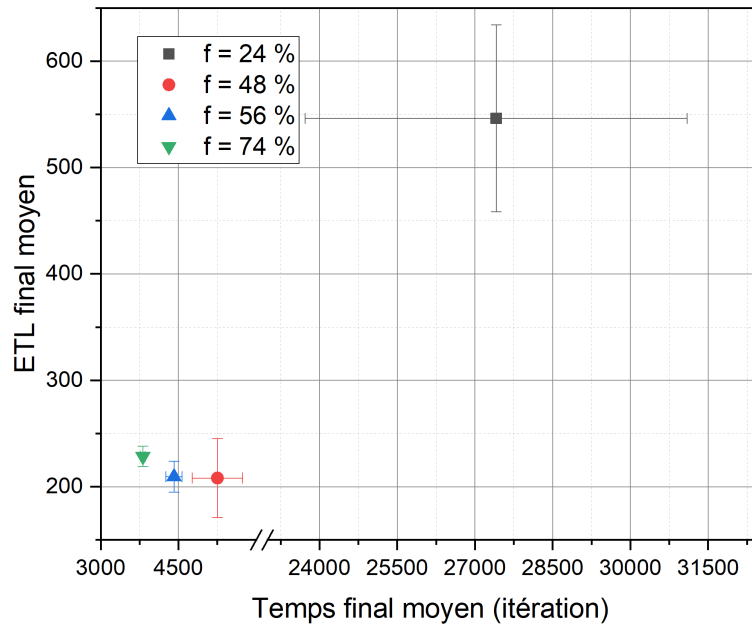


FIGURE 3.33 – ETL finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

TABLE 3.8 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

$f(\%)$	24	48	56	74
$\langle t_{fin} \rangle$	27410	5251	4415	3815
$\sigma(t_{fin})$	3685	487	156	42
$\langle ETL(t_{fin}) \rangle$	546	208	209	228
$\sigma(ETL(t_{fin}))$	88	37	15	10

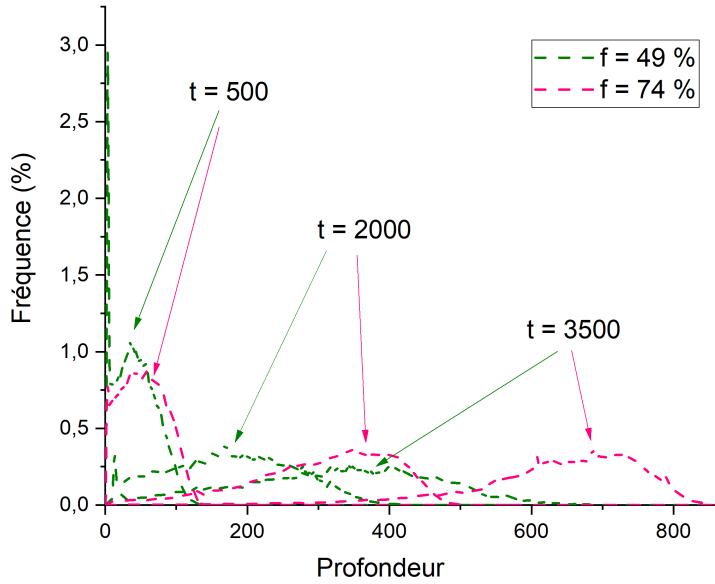


FIGURE 3.34 – Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 49\%$ et $f = 74\%$ à différents pas de temps. Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

Dans le cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas prise en compte, on obtient les résultats dans la table 3.9, ainsi que sur les figures 3.35, 3.36 et 3.37. Les différences observées par rapport au cas où la déplétion intergranulaire est prise en compte (notamment la réduction de V_{max}), sont de même nature que celles observées dans le domaine transpassif au § 3.5.1.

TABLE 3.9 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

$f(\%)$	24	42	49	55	63	74	83	96
$\langle t_{fin} \rangle$	31880	9913	6431	5482	4897	4448	4277	4227
$\sigma(t_{fin})$	3993	1148	552	212	228	130	99	61
$\langle ETL(t_{fin}) \rangle$	589	361	259	257	271	283	330	471
$\sigma(ETL(t_{fin}))$	84	59	38	22	25	20	27	20

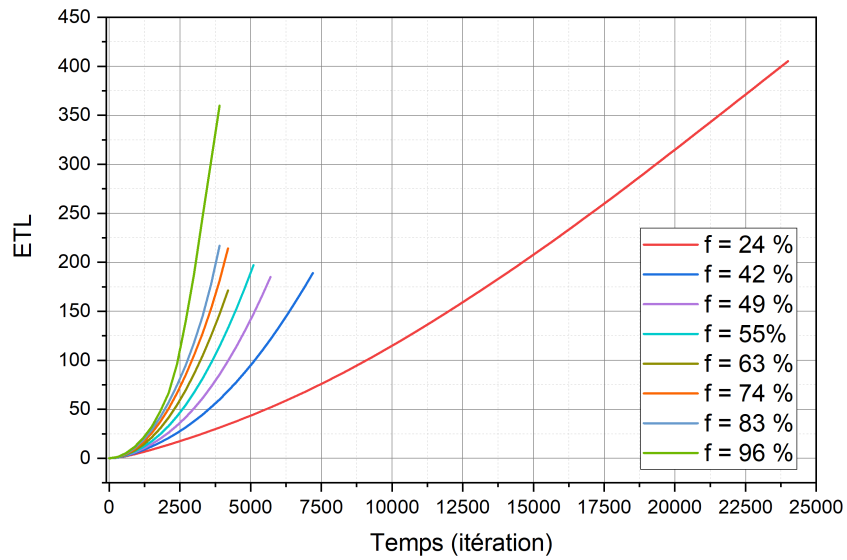


FIGURE 3.35 – Évolution temporelle de l'*ETL* en fonction de la sensibilisation. Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

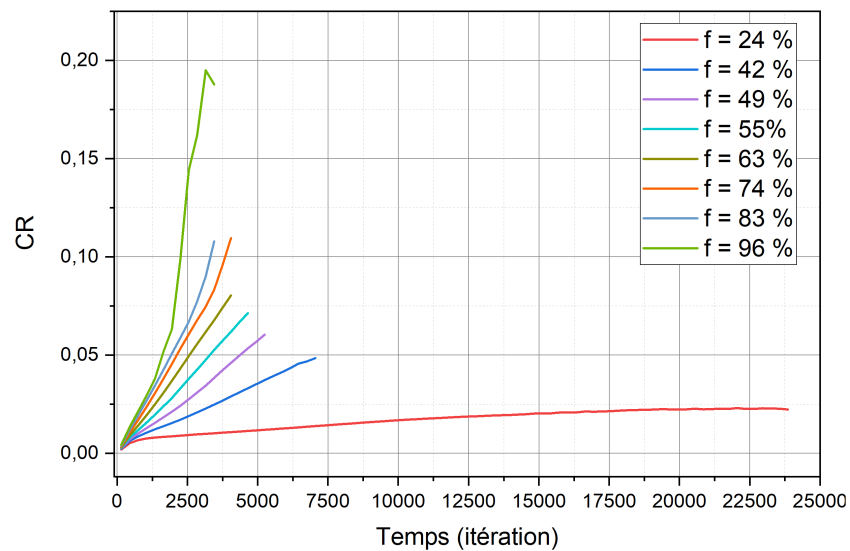


FIGURE 3.36 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion *CR* en fonction de la sensibilisation. Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

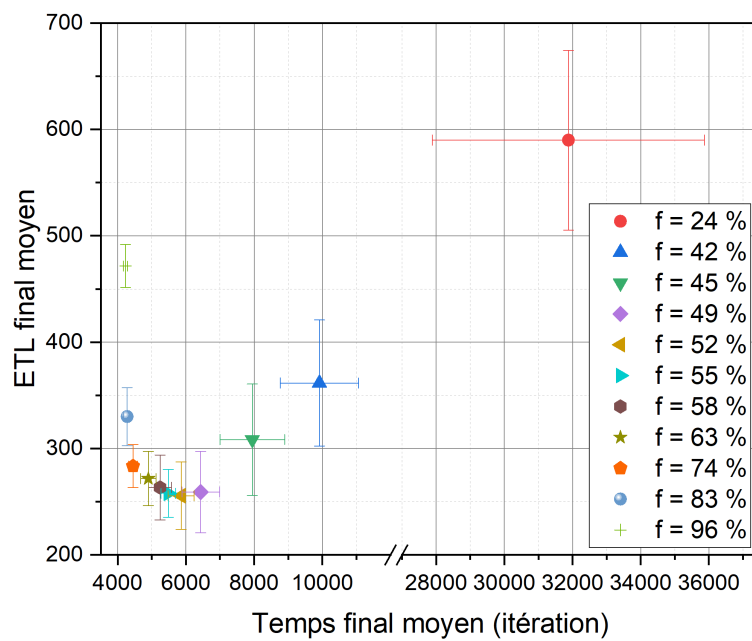


FIGURE 3.37 – *ETL* finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

3.6.2 Cas des carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules

Les résultats obtenus pour $R = 5$, dans le cas où la déplétion intergranulaire est prise en compte, sont présentés dans la table 3.10 et sur les figures 3.38, 3.39 et 3.40.

L'influence de la taille des carbures de chrome sur la vitesse V_{max} de perte d'épaisseur saine ($V_{max} = 939 / \langle t_{fin} \rangle$), à f fixé, est de même nature que celle observée en régime transpassif. Comme nous l'avons annoncé au début en introduction de cette section (voir points 1. et 2.), on constate pour $R = 5$ que le retard constaté sur la mise en place du régime de perte de masse par déchaussement de grains par rapport à la perte d'épaisseur saine est significativement moindre que dans le cas $R = 15$ (pour les valeurs intermédiaires de f). Cette observation est également valable lorsque la déplétion en chrome n'est pas prise en compte (pour le voir on peut par exemple comparer les valeurs de $\langle ETL(t_{fin}) \rangle$ indiquées dans la table 3.11 avec celles de la table 3.9), ou encore comparer deux à deux les figures respectivement 3.41 et 3.42 avec les figures 3.36 et 3.37.

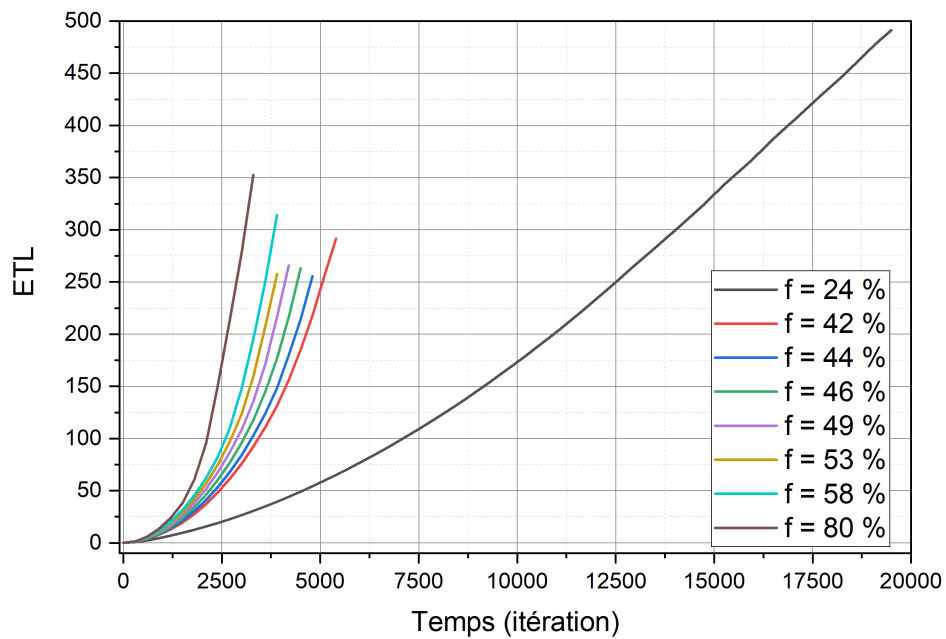


FIGURE 3.38 – Évolution temporelle de l'ETL en fonction de la sensibilisation, en régime passif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

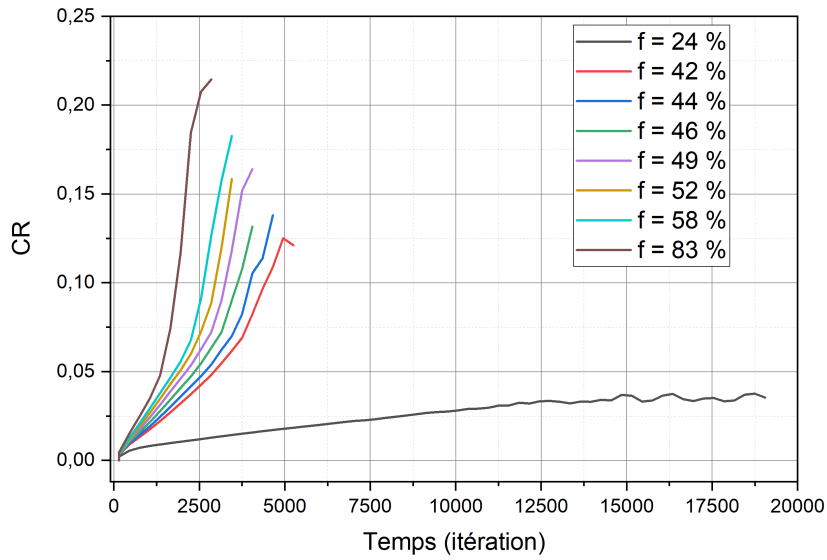


FIGURE 3.39 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, dans le régime passif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

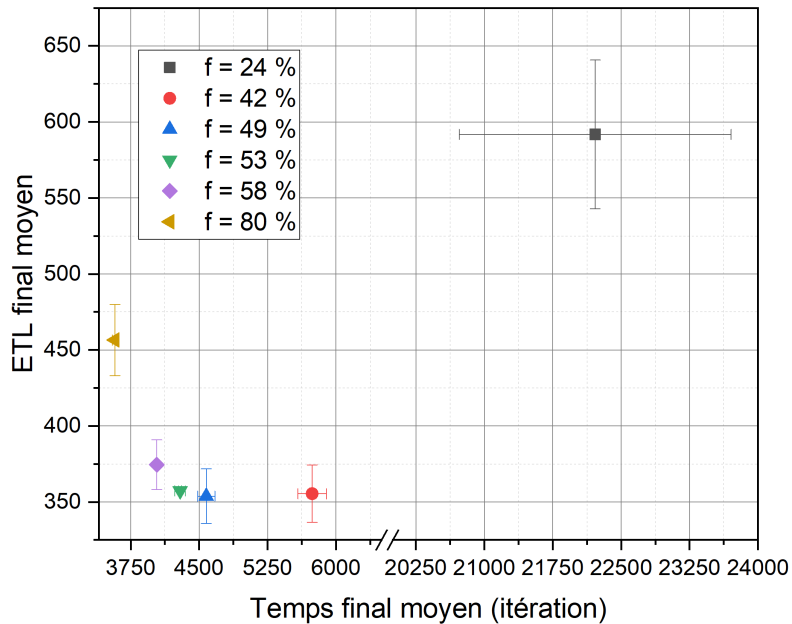


FIGURE 3.40 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

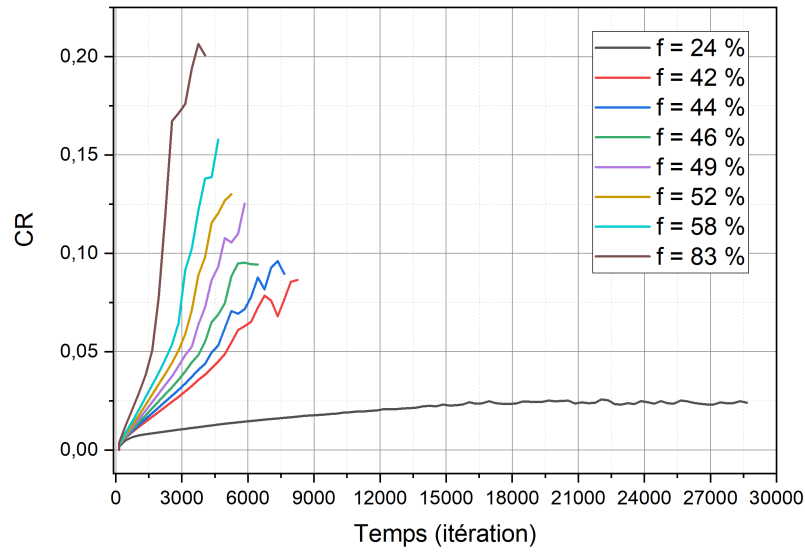


FIGURE 3.41 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation. Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

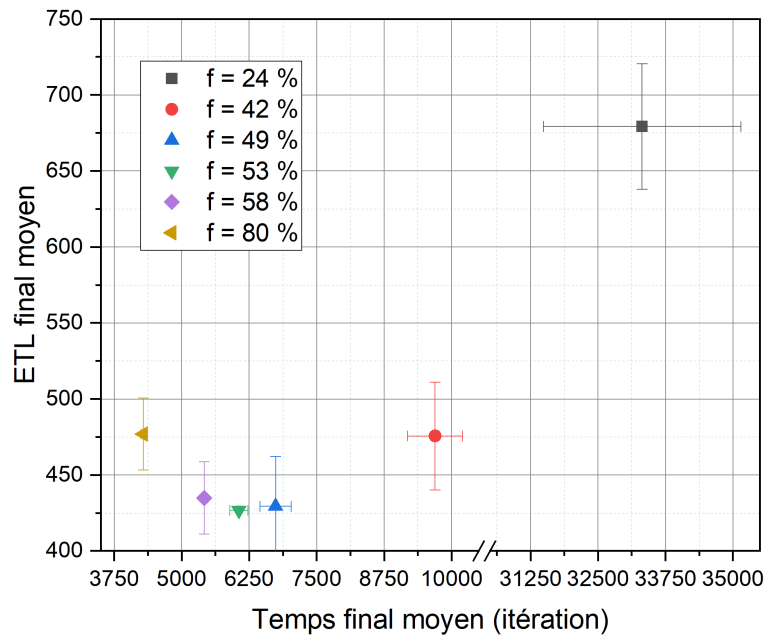


FIGURE 3.42 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

TABLE 3.10 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

$f(\%)$	24	42	49	53	58	80
$\langle t_{fin} \rangle$	22216	5740	4578	4292	4035	3577
$\sigma(t_{fin})$	1490	156	94	59	50	30
$\langle ETL(t_{fin}) \rangle$	592	355	354	357	375	457
$\sigma(ETL(t_{fin}))$	49	19	18	15	16	23

TABLE 3.11 – Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

$f(\%)$	24	42	49	53	58	80
$\langle t_{fin} \rangle$	33317	9693	6738	6058	5416	4287
$\sigma(t_{fin})$	1828	508	289	165	142	46
$\langle ETL(t_{fin}) \rangle$	679	476	429	427	435	477
$\sigma(ETL(t_{fin}))$	41	35	33	20	24	24

3.6.3 Conclusions sur le régime passif

Les deux principales différences constatées, par rapport au régime transpassif, concernent la durée nécessaire à l’instauration du régime stationnaire de perte de masse (qui est très supérieure dans le cas passif), d’une part, et les valeurs de la vitesse de perte d’épaisseur saine V_{max} , d’autre part. Ces dernières sont très inférieures dans le cas passif, dans le domaine $f < f_{crit}$, et la différence est d’autant plus marquée que le degré de sensibilisation f est faible². Les vitesses de perte de perte d’épaisseur saine V_{max} et V'_{max} obtenues en régime passif pour chaque configuration étudiée sont représentées en fonction de f sur les figures respectivement 3.43 et 3.44. Leur écarts relatifs sont donnés sur la figure 3.45 en fonction de f .

Pour les raisons que nous venons d’évoquer, les vitesses $CR_{max}(f)$ n’ont pas pu être déterminées de manière fiable dans le cas passif, car les Voronoïs mis en oeuvre n’étaient pas de dimensions suffisantes (selon z) pour que le régime stationnaire de perte de masse soit atteint, à l’exception du cas $f = 24\%$ ($CR_{max}(f = 24\%)$ est de l’ordre de 0,024 à 0,035 selon les confi-

2. En première approximation on peut déduire les vitesses V_{max} du cas passif de celles du cas transpassif, par une simple interpolation, en considérant que leurs valeurs entre le seuil haut des transitions de percolation (soit $f \simeq 60\%$) et $f = 100\%$ sont très proches, d’une part, et que pour $f = 0$ elles sont respectivement égales à 0,0065 et 0,048.

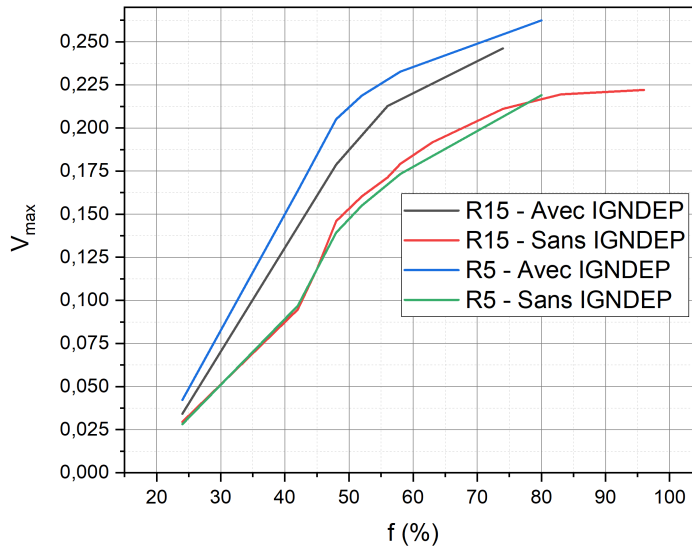


FIGURE 3.43 – Vitesse maximale V_{max} de progression de la CIG, ou vitesse de perte d'épaisseur saine, en fonction de f et selon les configurations, en régime passif.

gurations). Dans ce cas en effet, la valeur de $V_{max}(f = 24\%)$ étant très inférieure aux valeurs observées à partir des transitions de percolation, le régime stationnaire de perte de masse par déchaussement de grains a pu être atteint.

Quoiqu'il en soit on peut affirmer, de manière qualitative et sans que nous ayons pu le constater au travers des résultats de simulations, que dans le cas du régime passif le profil de $CR_{max}(f)$ "suit" le profil de $V_{max}(f)$, de la même manière que dans le cas transpassif.

Compte tenu de la durée très supérieure nécessaire à la mise en place du régime stationnaire de perte de masse par déchaussement de grains, par rapport au cas transpassif, on s'attend à ce que la surface de grains S_g exposée à la corrosion granulaire atteigne des valeurs très supérieures dans le cas passif (l'image de gauche sur la figure 3.30 illustre parfaitement ce fait : plusieurs couches de grains sont affectées par la CIG, sans pour autant que les grains concernés soient encore décrochés). Dans de telles situations, la perte d'épaisseur saine atteint une valeur correspondant à plusieurs tailles de grains, sans que les grains correspondant ne soient décrochés. Il est possible que cela débouche sur un régime de CIG limité par la diffusion des espèces agressives en solution. La prise en compte d'un tel régime dans des simulations par AC nécessite alors de considérer des probabilités de dissolution dépendantes du temps.

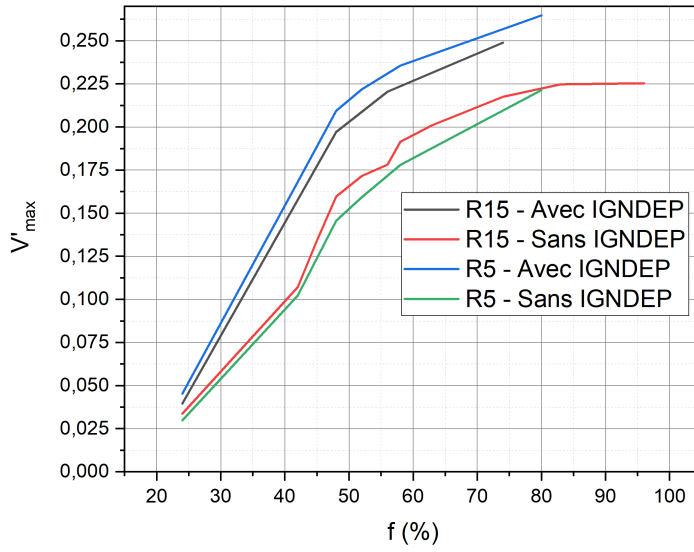


FIGURE 3.44 – Vitesse maximale V'_{max} de progression de la CIG, ou vitesse de perte d'épaisseur saine, en fonction de f et selon les configurations, en régime passif.

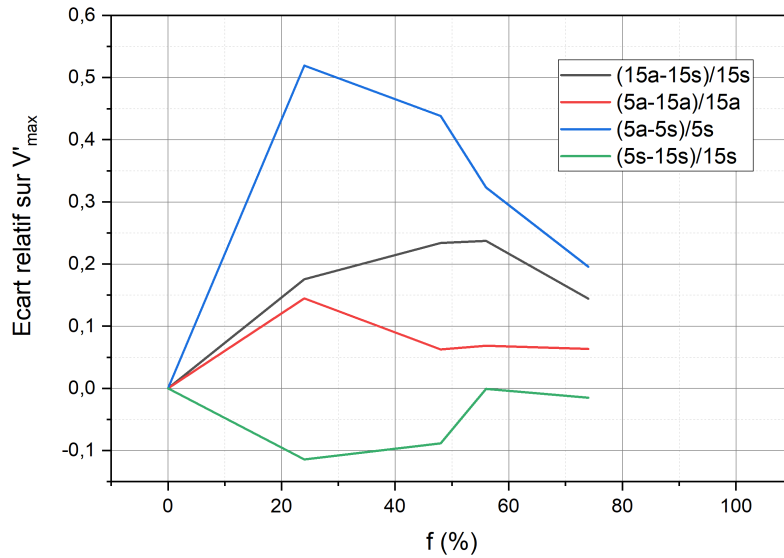


FIGURE 3.45 – Ecart relatif entre les V'_{max} en fonction de f , selon les configurations, en régime passif. 15a : $R = 15$ avec IGNDP, 15s : $R = 15$ sans IGNDP, 5a : $R = 5$ avec IGNDP, 5s : $R = 5$ sans IGNDP.

Chapitre 4

Cas d'un acier non sensibilisé ayant un milieu intergranulaire hétérogène

Nous avons vu au § 2.4 comment générer numériquement des milieux intergranulaires hétérogènes. Nous avons également présenté la manière dont nous abordons la modélisation de la CIG subie par ces derniers dans le cadre de la méthode des AC.

Le présent chapitre a pour objectif de simuler et étudier ces aciers non sensibilisés puis d'interpréter l'évolution temporelle de la dégradation subie par ces aciers lorsqu'ils sont soumis à ce type de corrosion, en fonction de la fraction de joints de grains résistants à la corrosion. Le rôle des processus percolatifs présentés au paragraphe 2.6 est systématiquement mis en évidence et discuté. Dans ce chapitre, sauf indication contraire, les simulations relatives à la percolation ont été réalisées sur 100 tessellations de Voronoï, alors que les simulations de corrosion ont été réalisées sur 10 tessellations de Voronoï, dans la mesure où elles décrivent l'évolution dans le temps des systèmes et représentent donc un temps de calcul beaucoup plus long et des volumes de données aussi plus grands. Les moyennes présentées ont donc été effectuées sur ces échantillonnages.

4.1 Voronoï composé de joints de grains à haute et basse énergie - deux états de joints de grains

Dans cette partie sont présentées des simulations obtenues à partir de la méthode explicitée au § 2.4.1.

4.1.1 Caractérisation du matériau

Percolation des joints de grains à haute énergie

Pour étudier la percolation, plusieurs algorithmes de recherche de clusters ont été utilisés : l'algorithme 3D "length" mais aussi les algorithmes 2D "length" et "mass". L'espèce sur laquelle

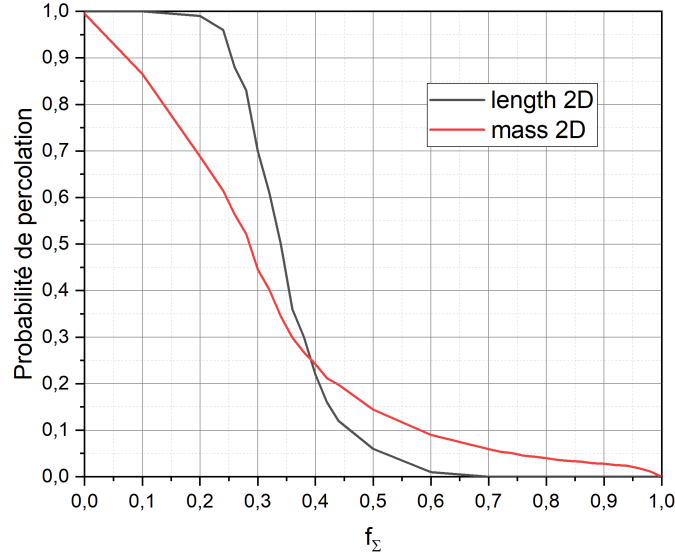


FIGURE 4.1 – Probabilité de percolation en fonction de f_{Σ} en 2D.

l'algorithme effectuée la clusterisation est l'espèce IGN, correspondant aux joints de grains de haute énergie, plus susceptibles d'être attaqués par la solution corrosive que les joints de grains d'état IGNLOW.

La figure 4.1 présente les probabilités de percolation en 2D en fonction de la fraction de joints de grains résistant à la corrosion f_{Σ} , pour la méthode "length" et pour la méthode "mass" obtenues en évaluant la surface de tessellations de Voronoï. Pour la méthode "length", on peut estimer que le seuil de percolation $f_{\Sigma,crit}$ correspond à la condition $\theta(f_{\Sigma,crit}) = 0,5$, c'est-à-dire que la probabilité de percolation au seuil de percolation soit égale à $1/2$. Nous avons alors $f_{\Sigma,crit} \simeq 0,34$. Étant donné que les systèmes sont de taille finie, il en résulte que l'on n'a pas une transition nette entre percolation et non percolation. Pour la méthode "mass", on peut estimer que le seuil de percolation $f_{\Sigma,crit} \simeq 0,29$. Les régimes sont moins marqués dans ce cas puisque la probabilité de percolation est liée à une grandeur qui varie progressivement : la taille en cellules du cluster de taille maximale. Les transitions se font alors plus progressivement que dans le cas de la méthode "length".

McGarrity *et al.* [91] ont déterminé les seuils de percolation en 2 et 3 dimensions pour des systèmes polycristallins réalistes de deux façons : en faisant percoler les grains connexes (Strong Aggregate Percolation - *SAP*) ou en faisant percoler les joints de grains généraux du matériau (Weak Boundary Percolation - *WBP*). Nos résultats nous permettent de comparer les seuils obtenus avec la méthode *WBP*. La probabilité de percolation est définie par l'existence d'un amas aussi long (ou profond) que la taille du système dans une dimension (méthode "length"). Nous pouvons alors comparer nos résultats aux seuils calculés selon la méthode *WBP*. Le seuil

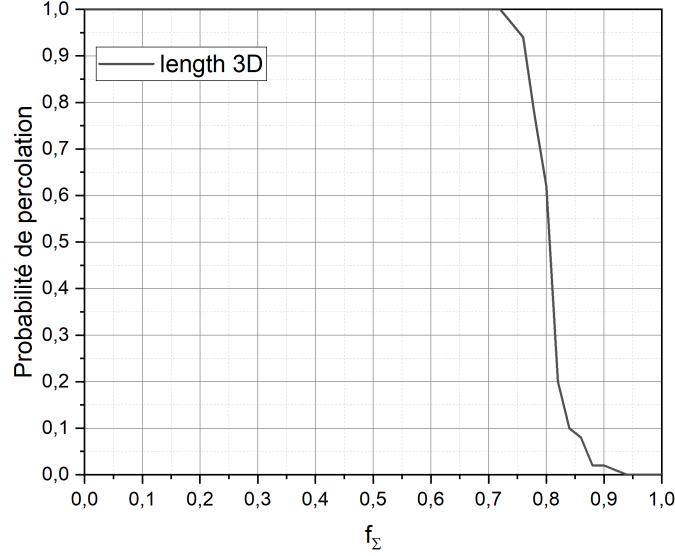


FIGURE 4.2 – Probabilité de percolation en fonction de f_{Σ} en 3D.

de percolation de McGarrity *et al.* est $f_{\Sigma}^{2D,WBP} = 0,38 \pm 0,01$. Cette valeur est proche de celle que nous avons obtenu. Nous pouvons aussi nous référer aux travaux de Becker *et al.* [92], qui donne un seuil critique de percolation $p_c = 0,7151$. Cependant, ce seuil est calculé pour une probabilité qu'un joint de grains soit "fermé" alors que f_{Σ} correspondrait à une probabilité qu'un joint de grains soit "ouvert". Leur valeur est donc complémentaire : $p_{\text{ouvert}} = 1 - p_{\text{fermé}}$. Alors $p_{c,\text{fermé}} = 1 - 0,7151 = 0,2849$. La valeur de $f_{\Sigma,\text{crit}}$ pour la méthode "length" est alors comprise entre ces deux valeurs de références.

La figure 4.2 présente la probabilité de percolation en fonction de la fraction de joints de grains résistant à la corrosion f_{Σ} déterminée en 3D. Cette probabilité est déterminée selon la méthode "length". On peut déterminer $f_{\Sigma,\text{crit}}$ de la même manière que précédemment, ce qui nous donne $f_{\Sigma,\text{crit}} \simeq 0,8$.

Ici encore, les résultats de McGarrity *et al.* sont utiles pour pouvoir comparer la validité de la modélisation. Le seuil de percolation qu'ils obtiennent pour leur modèle est $f_{\Sigma}^{3D,WBP} = 0,77 \pm 0,03$. La valeur du seuil de percolation que nous avons déterminée est alors très proche de ces résultats là. Les travaux de Jerauld *et al.* [93] donnent une valeur de seuil $p_c = 0,1453 \pm 0,002$, mais comme précédemment, il s'agit d'une probabilité pour laquelle le joint de grains est "ouvert", c'est-à-dire que le joint de grains est un joint de grains général. Le seuil critique si l'on considère une probabilité que le joint de grains est fermée (et donc un joint de grains spécial) est alors $p_{c,\text{fermé}} = 1 - 0,1453 = 0,8457$. La valeur de $f_{\Sigma,\text{crit}}$ est alors comprises entre ces deux valeurs de référence.

Caractérisation d'un matériau par la distribution de ses jonctions triples

Les jonctions triples et la distribution selon leurs types ont été définies au § 1.4. Notre modèle permet de déterminer toutes les jonctions triples de la microstructure ainsi que leur nature, par l'intermédiaire de l'état des trois joints de grains les composant.

La manière dont nous avons généré le milieu intergranulaire, en effectuant un tirage aléatoire sans contrainte particulière nous permet d'obtenir une formule exacte des distributions des jonctions triples en fonction de f_Σ la proportion de joints de grains de basse énergie dans le système et de n le nombre de joints de grains CSL (n -CSL) dans la jonction triple.

Pour chaque type de jonction triple, les distributions sont :

- $P(0\text{-CSL}) = (1 - f_\Sigma)^3$.
- $P(1\text{-CSL}) = 3f_\Sigma(1 - f_\Sigma)^2$.
- $P(2\text{-CSL}) = 3f_\Sigma^2(1 - f_\Sigma)$.
- $P(3\text{-CSL}) = f_\Sigma^3$.

Il est possible de condenser ces quatre formules en une seule :

$$P(n, f_\Sigma) = (-n^2 + 3n + 1)f_\Sigma^n(1 - f_\Sigma)^{3-n} \quad (4.1)$$

La figure 4.3 présente la distribution des jonctions triples selon leur nature pour chaque tessellation de Voronoï simulée (triangles, losanges, carrés ou cercles) ainsi que la distribution des jonctions triples moyennée sur 100 tessellations de Voronoï (lignes pointillées). Les triangles correspondent à la proportion de 0-CSL, les losanges à la proportion de 1-CSL, les carrés à la proportion de 2-CSL et les cercles à la proportion de 3-CSL.

La proportion de 0-CSL est maximale lorsque $f_\Sigma = 0$, cela correspond au cas non sensibilisé de l'étude du chapitre 3 où seul un type de joint de grain existe, et qui est faiblement résistant dans le domaine transpassif. Les proportions de 1-CSL, 2-CSL et 3-CSL sont alors nulles. La proportion de 0-CSL décroît lorsque f_Σ augmente, jusqu'à devenir nulle lorsque $f_\Sigma = 1$. A cette valeur de f_Σ , tous les joints de grains du système sont résistants. La proportion de 3-CSL a un comportement inverse : elle est nulle lorsque $f_\Sigma = 0$ et croît jusqu'au maximum lorsque f_Σ augmente et atteint son maximum des distributions théoriques. La proportion de 1-CSL est nulle lorsque la proportion de joints de grains résistants est nulle. La proportion de 1-CSL va croître jusqu'à atteindre une valeur maximale pour une valeur de $f_\Sigma \simeq 0,33$. Après ce maximum, la proportion de 1-CSL va alors décroître pour atteindre une valeur nulle lorsque la proportion de joints de grains résistants est maximale. La proportion de 2-CSL suit un comportement similaire, excepté qu'elle atteint son maximum (vraisemblablement le même que celui de la proportion de 1-CSL) à $f_\Sigma \simeq 0,66$.

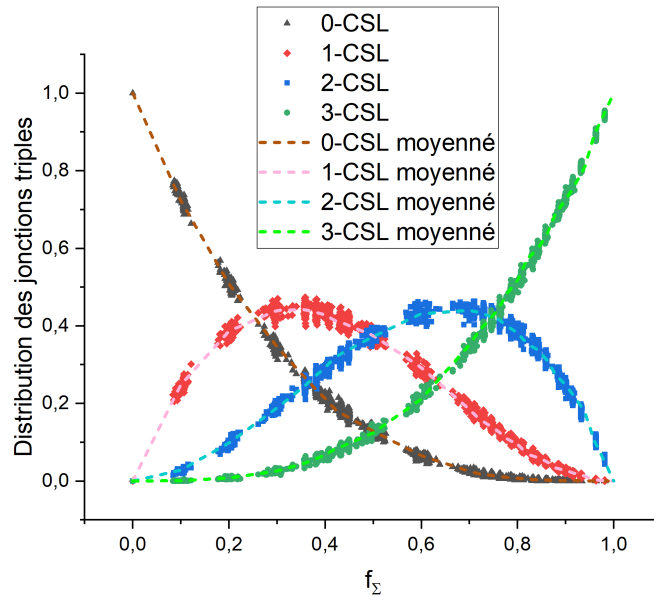


FIGURE 4.3 – Distributions des jonctions triples selon leur type. Les distributions moyennes sont représentées par des lignes pointillées. Les simulations individuelles par des points. Les triangles noirs représentent les 0-CSL, les losanges rouges représentent les 1-CSL, les carrés bleus représentent les 2-CSL et les cercles verts représentent les 3-CSL.

Fortier *et al.* [94] proposent un modèle de génération d’une microstructure dont les hypothèses concernant l’attribution des états des joints de grains sont les mêmes que les nôtres. Nous pouvons alors comparer les résultats des simulations à ceux de ce modèle.

La figure 4.4 présente les moyennes des distributions de 0, 1, 2 et 3-CSL ainsi que les distributions théoriques correspondants à l’équation (4.1). Les triangles représentent les 0-CSL, les losanges représentent les 1-CSL, les carrés représentent les 2-CSL et les cercles représentent les 3-CSL. Les moyennes des distributions sont dans des teintes plus foncées et les distributions théoriques sont dans des teintes plus claires. Il apparaît immédiatement que pour chaque distribution de CSL, les moyennes sont très proches des valeurs théoriques.

Les résultats du modèle présenté ici reproduisent quasi exactement les distributions de jonctions triples du modèle de Fortier *et al.*. Cependant, ces deux modèles sont des modélisations simplifiées du milieu intergranulaire. Dans notre cas, l’assignation des états des joints de grains se fait après que la croissance des grains soit terminée sans considérations sur l’orientation cristalline (non définie dans notre modèle), alors que leur modèle prend directement en compte l’orientation des grains lors de l’assignation des états des joints de grains. Les deux modèles partagent ce critère aléatoire sans contrainte dans l’assignation des états des joints de grains.

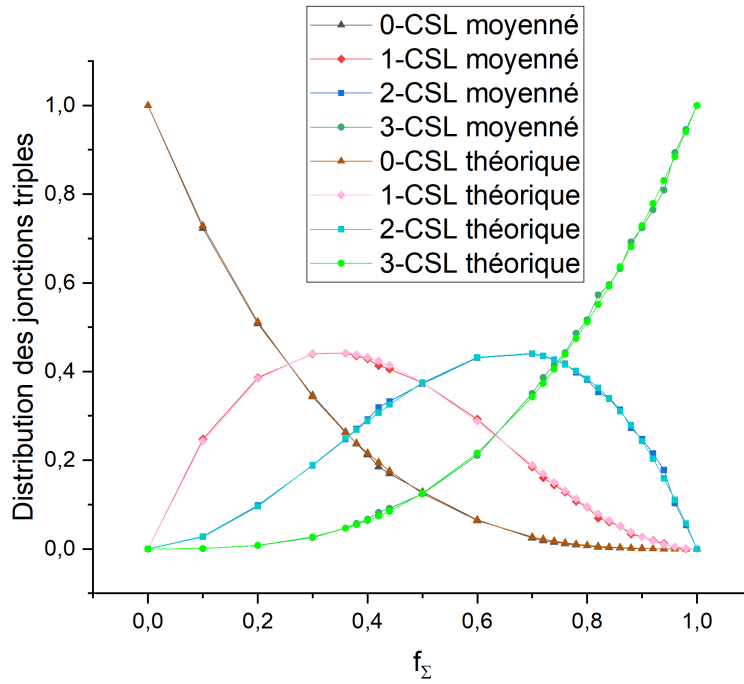


FIGURE 4.4 – Comparaison entre les distributions des jonctions triples selon leur type selon les distributions moyennées des simulation et les distributions théoriques.

Facteur de résistance des jonctions triple

Le facteur de résistance, défini selon l'équation (1.3) est également une donnée calculable dans ce modèle par automates cellulaires.

La figure 4.5 présente le facteur de résistance des jonctions triples en fonction de f_Σ la proportion de joints de grains résistants à la corrosion intergranulaire. Les points noirs représentent une tessellation de Voronoï et la ligne en traits pointillés rouge représente la moyenne du facteur de résistance sur 100 tessellations de Voronoï ayant le même f_Σ .

Le facteur de résistance des jonctions triple est nul lorsque f_Σ est nul car toutes les jonctions triples sont de type 0-CSL. Cette configuration est la plus vulnérable de toutes par rapport à la corrosion intergranulaire. En augmentant le nombre de joints de grains résistants à la corrosion, les proportions des 1, 2 et 3-CSL augmentent, à des taux propres à chacun, au détriment de la proportion des 0-CSL, comme vu à la figure 4.4. Le facteur de résistance, va alors augmenter de manière quasi-linéaire. f_{res} n'est pas défini en $f_\Sigma = 1$, mais on peut définir la limite de f_{res} lorsque f_Σ tend vers 1 comme égale à 1.

Pour ce modèle de système composé de joints de grains à haute et basse énergie, nous avons une relation quasi-linéaire entre la proportion de joints de grains spéciaux (et donc résistants à la corrosion) et la fréquence des jonctions triples résistantes à la corrosion intergranulaire.

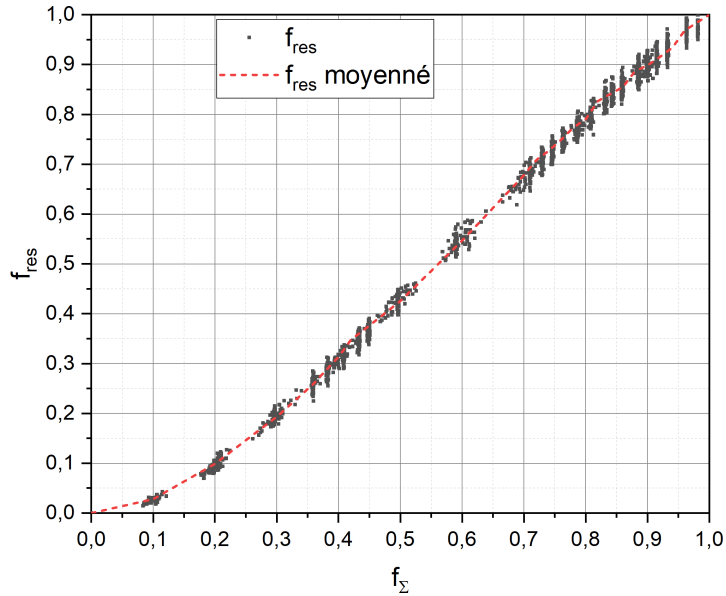


FIGURE 4.5 – Facteur de résistance des jonctions triples en fonction de f_{Σ} . Chaque point noir représente une tessellation de Voronoï, la courbe en pointillés rouges représente la moyenne de ce facteur.

4.1.2 CIG transpassive d’acier non sensibilisé ayant un milieu intergranulaire hétérogène - deux états de joints de grains

Après s’être intéressés à la caractérisation du matériau généré, nous étudions l’effet de la corrosion. Nous utilisons les mêmes indicateurs pour la caractérisation quantitative de la corrosion (définis au § 3.4), à savoir l’épaisseur équivalente perdue et la vitesse de corrosion. La corrosion que subissent les matériaux est typique de la corrosion intergranulaire dans le milieu transpassif des aciers non sensibilisé. La table 4.1 résume les différentes probabilités utilisées dans cette étude.

TABLE 4.1 – Liste des différentes probabilités de dissolution utilisées pour représenter le domaine transpassif.

P_{GRN}	P_{IGN}	P_{IGNLOW}
0,1	1	0,1

L’étude de la vitesse de corrosion en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux est donnée sur la figure 4.6. Le cas $f_{\Sigma} = 0$ correspond au cas d’un acier non sensibilisé comparable à ceux de la figure 3.14 pour $f = 0$ mais avec d’autres probabilités de dissolution. Nous retrouvons bien l’allure attendue pour une étude gravimétrique de CIG : un régime transitoire suivi d’un

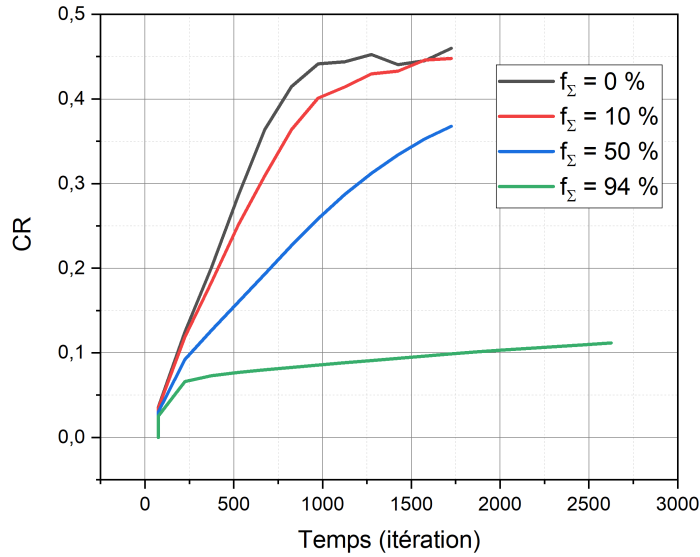


FIGURE 4.6 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux, dans le régime transpassif.

régime stationnaire. Les autres cas sur la figure sont aussi des matériaux non sensibilisés, et on trouve qu'en augmentant la fraction des joints de grains spéciaux on accroît la résistance à la corrosion intergranulaire.

L'étude des temps finaux moyens des simulations nous éclaire sur certains phénomènes dépendants de f_Σ . La figure 4.7 donne les temps finaux moyens des simulations de corrosion en fonction du facteur f_Σ . Pour f_Σ allant de 0,1 à 0,6, il n'y a pas de variation notable dans les temps finaux moyens, ils augmentent faiblement mais pas de manière significative. Cependant à partir de $f_\Sigma = 0,7$, le temps final moyen d'une simulation augmente considérablement. Les simulations peuvent alors prendre jusqu'à 4 fois plus d'itérations pour se terminer, par rapport à des valeurs plus faibles de f_Σ . L'écart type des temps finaux augmente fortement lui aussi passé cette valeur de f_Σ . Ceci signifie que malgré l'augmentation de la fraction des joints de grains spéciaux, plus résistants à la corrosion, il est possible que certaines simulations finissent relativement rapidement et donc que la solution corrosive a pénétré suffisamment profondément dans l'épaisseur de l'échantillon. Cela signifie que la seule connaissance de f_Σ ne suffit pas à prédire le comportement en corrosion du matériau.

De même, l'étude des ETL finaux moyens des simulations associés aux temps finaux moyens permettent de nous éclairer sur les effets de f_Σ . La figure 4.8 donne les ETL finaux moyens des simulations de corrosion en fonction du facteur f_Σ . Pour des faibles valeurs de f_Σ , comprises entre 0,1 et 0,8, la perte de masse est moins importante si f_Σ augmente. Cela rejoint le fait que le facteur f_Σ correspond à la fraction de joints de grains résistants à la CIG. Ainsi, plus ils sont

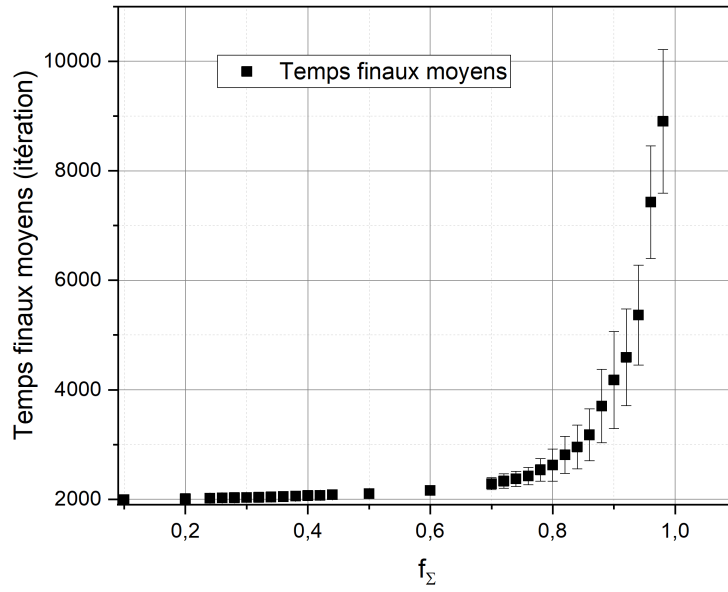


FIGURE 4.7 – Temps finaux moyens en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ .

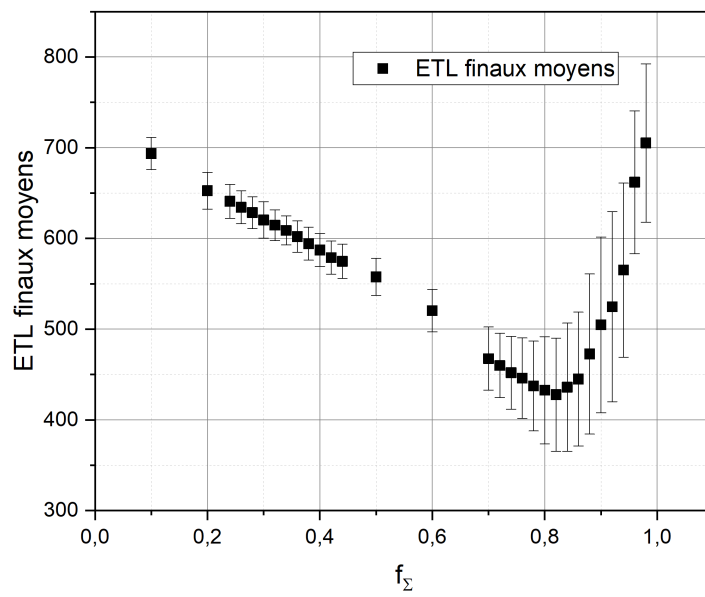


FIGURE 4.8 – *ETL* finaux moyens en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ .

nombreux moins le système perd de masse. Notons que cela correspondait à des temps finaux moyens qui ne variaient pas de manière significative avec f_Σ pour ce même intervalle. Cependant à partir de $f_\Sigma = 0,8$, les *ETL* moyens finaux se remettent à croître fortement, et leurs dispersions augmente elle aussi.

Notons que cette nette augmentation de la valeur des temps finaux moyens et la réaugmentation des valeurs des *ETL* finaux moyens se situent à la valeur de f_Σ pour laquelle les systèmes commencent à ne plus percoler sur les joints de grains généraux en trois dimensions (ceux-ci étant plus susceptibles de se corroder) (cf § 4.2). Avec la non percolation des joints de grains généraux, le chemin le plus rapide de corrosion n'existe plus et la progression de la CIG se retrouve alors entravée. Cela se traduit par des temps plus long de corrosion et donc des pertes de masse plus importantes du fait cette fois de la corrosion granulaire, ce qui ne signifie pas pour autant que les vitesses de corrosion soient plus importantes lorsque f_Σ augmente (cf figure 4.6).

4.2 Voronoï composé de joints de grains à haute et basse énergie, avec plusieurs types de joint de grains de basse énergie

La section précédente présentait une modélisation d'un matériau polycristallin possédant une distribution des énergies des joints de grains simplifiée avec uniquement deux états. Cette partie présente l'étude de systèmes formés de joints de grains à haute énergie et de plusieurs types de joint de grains de basse énergie obtenus à partir de la méthode explicitée au § 2.4.2.

Dans cette approche, l'équation (2.4) régit la répartition des joints de grains. Cette contrainte, sur la nature des joints de grains, fait que la percolation ne peut alors plus être abordé comme un simple tirage aléatoire avec une loi binaire [87].

Rappelons que la classe de joints de grains généraux (haute énergie) correspond à l'état IGN de l'étude précédente. La classe de joints de grains à basse énergie est maintenant subdivisée en 3 nouveaux états correspondants à des joints de grains spéciaux : $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ et $\Sigma 27$.

Cette étude s'attache à montrer l'impact de différents paramètres de simulation tels que la proportion f_Σ de joints de grains résistants à la CIG et la proportion A qui représente la proportion de joints de grains $\Sigma 3$ parmi cette proportion f_Σ .

4.2.1 Caractérisation du matériau

Percolation des joints de grains à haute énergie

Les mêmes algorithmes de recherche de clusters de l'étude précédente ont été utilisés. L'espèce sur laquelle l'algorithme effectue la clusterisation est l'espèce IGN. L'effet de la variable A est étudié en détail en générant des matériaux ayant trois valeurs d'entrée de A différentes et

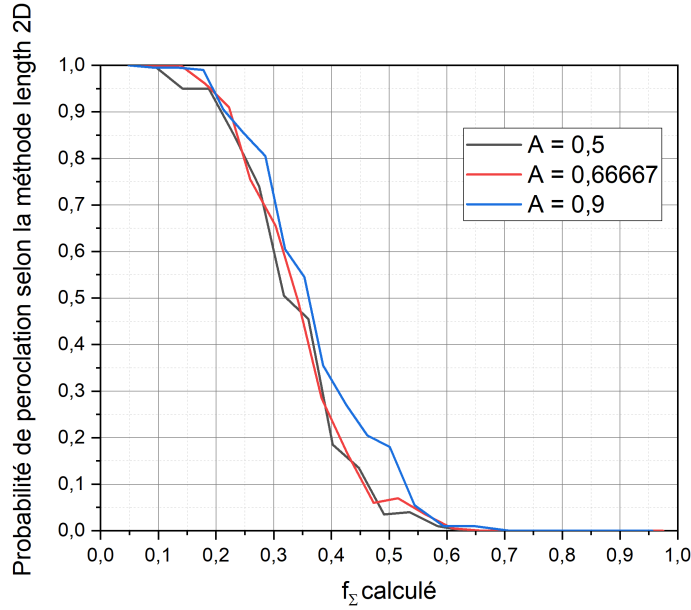


FIGURE 4.9 – Probabilité de percolation selon la méthode length en fonction de f_{Σ} en 2D, pour différentes valeurs de A .

caractéristiques de matériaux réels : $A = 0,5$, $A = 0,66667$ et $A = 0,9$.

Dans cette étude, nous faisons la distinction entre la valeur de f_{Σ} donnée en paramètre du code générant le milieu intergranulaire et les f_{Σ} notés comme "calculés", c'est-à-dire ceux que l'on calcule en sortie d'exécution du code. Cette différence résulte des contraintes sur la distribution des joints de grains et peut être plus ou moins importante en fonction du f_{Σ} d'entrée.

Nous nous intéressons en premier à la percolation en 2D. La figure 4.9 présente les probabilités de percolation en fonction de la fraction de joints de grains résistant à la corrosion f_{Σ} pour la méthode "length" en 2D, pour trois valeurs de A . Les différents seuils de percolation sont estimés à $f_{\Sigma,crit}^{A=0,5} \simeq 0,32$, $f_{\Sigma,crit}^{A=0,66667} \simeq 0,34$ et $f_{\Sigma,crit}^{A=0,9} \simeq 0,36$. Les trois seuils sont quasiment égaux entre eux malgré la différence en A .

Les valeurs sont inférieures à celles trouvées par Schuh *et al.* [87], qui obtiennent $f_{\Sigma,crit}^{A=0,5} \simeq 0,55$ et $f_{\Sigma,crit}^{A=0,66667} \simeq 0,5$. Nous pouvons expliquer cela par le fait que leur microstructure est générée directement en 2D, tandis que la nôtre est générée en 3D et nous effectuons des coupes pour déterminer les seuils de percolation en 2D. Ce n'est donc pas une manière équivalente de gérer les contraintes cristallographiques.

La figure 4.10 présente les probabilités de percolation en fonction de la fraction de joints de grains résistant à la corrosion f_{Σ} pour la méthode "mass" en 2D, pour trois valeurs de A . Les différents seuils de percolation sont estimés à $f_{\Sigma,crit}^{A=0,5} \simeq 0,3$, $f_{\Sigma,crit}^{A=0,66667} \simeq 0,27$ et $f_{\Sigma,crit}^{A=0,9} \simeq 0,32$.

Encore une fois, les trois seuils sont quasiment égaux pour les différentes valeurs de A . Tsure-

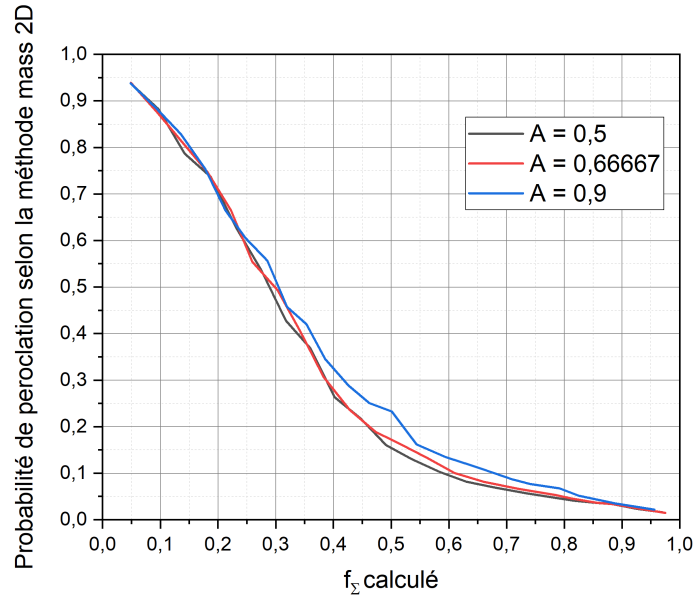


FIGURE 4.10 – Probabilité de percolation selon la méthode mass en fonction de f_{Σ} en 2D, pour différentes valeurs de A .

kawa *et al.* [73] obtiennent un seuil de percolation en 2D $f_{\Sigma,crit}^{Tsurekawa} = 0,7 \pm 0,05$ pour des aciers SUS304L, mais la valeur de A n'est pas indiquée.

En ce qui concerne la percolation en 3D, la figure 4.11 présente les probabilités de percolation en fonction de la fraction de joints de grains résistant à la corrosion f_{Σ} pour la méthode "length" en 3D, pour trois valeurs de A . Les différents seuils de percolation sont estimés à $f_{\Sigma,crit}^{A=0,5} \simeq 0,82$, $f_{\Sigma,crit}^{A=0,66667} \simeq 0,84$ et $f_{\Sigma,crit}^{A=0,9} \simeq 0,86$.

Là aussi, les trois seuils sont quasiment égaux entre eux malgré la différence en A . Les travaux de Frary *et al.* [95] donnent une valeur de $f_{\Sigma,crit} = 0,801$. Leur modélisation permet la génération d'un matériau en 3D composé de tétrakaidécaèdres. Les contraintes cristallographiques sur les seules jonctions triples ne suffisent plus à générer un matériau cohérent, il faut alors considérer des conditions sur les points quadruples du systèmes (eux-mêmes constitués de 4 jonctions triples). Les règles de combinaison des jonctions triples doivent être alors appliquées de manière consécutive sur trois des quatre jonctions triples du point quadruple et ceci dans un ordre bien défini.

Leurs travaux ne précisent pas la valeur de A mais le fait d'avoir obtenu dans notre étude des seuils de percolation proches entre eux pour les différentes valeurs de A n'influence pas la possibilité de comparaison avec le seuil de percolation obtenu dans leur étude.

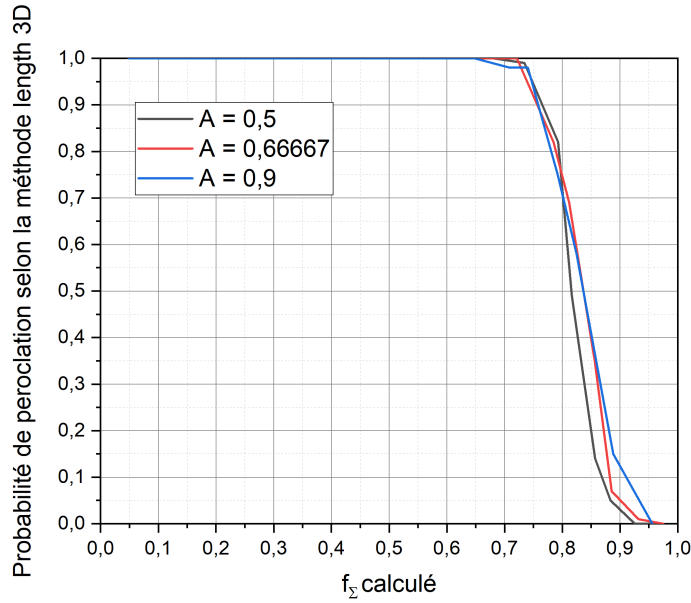


FIGURE 4.11 – Probabilité de percolation selon la méthode length en fonction de f_{Σ} en 3D, pour différentes valeurs de A .

Caractérisation d'un matériau par la distribution de ses jonctions triples

La figure 4.12 présente les fréquences des différentes distributions de jonctions triples moyennées sur 100 tessellations de Voronoï pour trois valeurs distinctes de A , comparées aux distributions moyennes théorique du modèle de Fortier *et al.* [94].

On note que les distributions des jonctions triples simulées divergent des distributions issues du modèle de Fortier *et al.* quand A augmente. La prise en compte de la règle de combinaison affecte particulièrement la distribution 2-CSL, causant une baisse importante en fréquence si A augmente. En revanche cette baisse est compensée par une augmentation en fréquence des distributions 1-CSL et 3-CSL. La distribution des 0-CSL n'est guère affectée par la variation du paramètre A .

Les jonctions triples 1-CSL, 2-CSL et 3-CSL étant désormais composées de plusieurs types de jonctions triples (cf. Annexe A), le facteur A , déterminant la proportion de joints de grains spéciaux $\Sigma 3$ sur l'ensemble des joints de grains spéciaux, influence directement quels types de jonctions triples sont les plus probables. Par exemple, les jonctions triples 1-CSL peuvent être l'une des trois suivantes : $(3,R,R)$, $(9,R,R)$ ou $(27,R,R)$. Cependant, si A est important, nous aurons alors une proportion plus importante de jonctions triples $(3,R,R)$. Pour ce qui est des jonctions triples 2-CSL, elles peuvent être l'une des quatre suivantes : $(3,27,R)$, $(9,27,R)$, $(27,27,R)$, $(9,9,R)$. Seule une de ces distributions est composée d'un joint de grains $\Sigma 3$. Ainsi, il sera plus probable que les jonctions 2-CSL soient majoritairement des $(3,27,R)$. Ceci entraîne une baisse globale en fréquence de ce type de distribution de jonction triple. La proportion des 3-CSL s'en

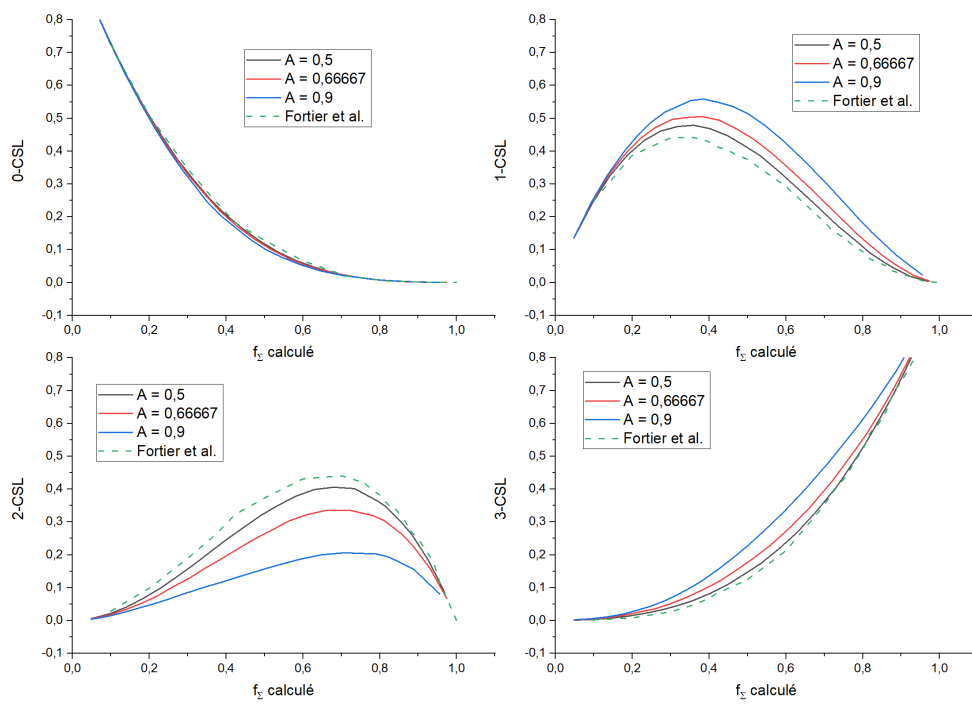


FIGURE 4.12 – Distribution des jonctions triples selon la valeur de A . Dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas pour 0-CSL, 1-CSL, 2-CSL et 3-CSL.

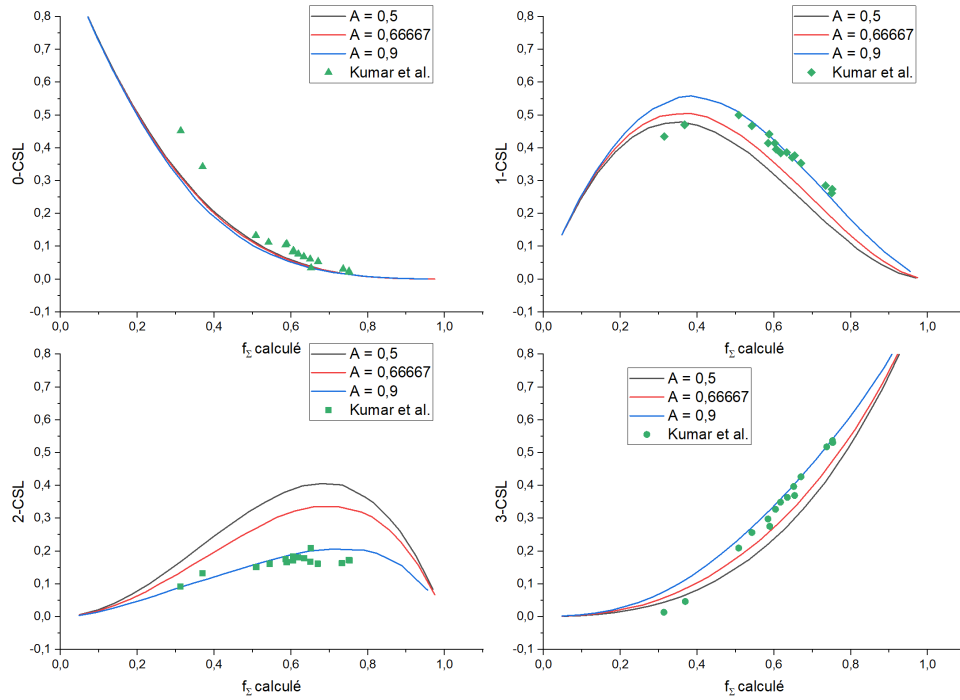


FIGURE 4.13 – Distribution des jonctions triples selon la valeur de A . Dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas pour 0-CSL, 1-CSL, 2-CSL et 3-CSL. Comparaison avec des résultats expérimentaux [72].

retrouve aussi affectée puisque deux des quatre types de jonctions triples qui la composent ont des joints de grains $\Sigma 3$.

La figure 4.13 présente les mêmes distributions de jonctions triples que précédemment, comparées à des GBCD issues d'échantillons de cuivre et d'Inconel 600 des travaux de Kumar *et al.* [72]. Les résultats semblent particulièrement coller à ceux issu de simulations ayant le paramètre $A = 0,9$. Cependant il est difficile de comparer directement et de conclure sur la validité de cette modélisation. En effet, le paramètre A des échantillons a varié au gré des procédés de GBE, en plus de la valeur de f_Σ . Cependant, nous savons que la valeur de A expérimentale est typiquement comprise entre 0,4 et 0,9, les simulations sont donc bien dans l'intervalle.

Facteur de résistance des jonctions triple

La figure 4.14 présente le facteur de résistance des jonctions triples en fonction de f_Σ . Chaque point représente une tessellation de Voronoï pour une valeur de A donnée ($A = 0,5$ en rouge, $A = 0,66667$ en bleu et $A = 0,9$ en vert) et les lignes en traits pointillés colorisées représentent la moyenne du facteur de résistance selon la valeur de A correspondante.

Le facteur de résistance moyen pour $A = 0,5$ donne une relation quasi-linéaire, similaire à

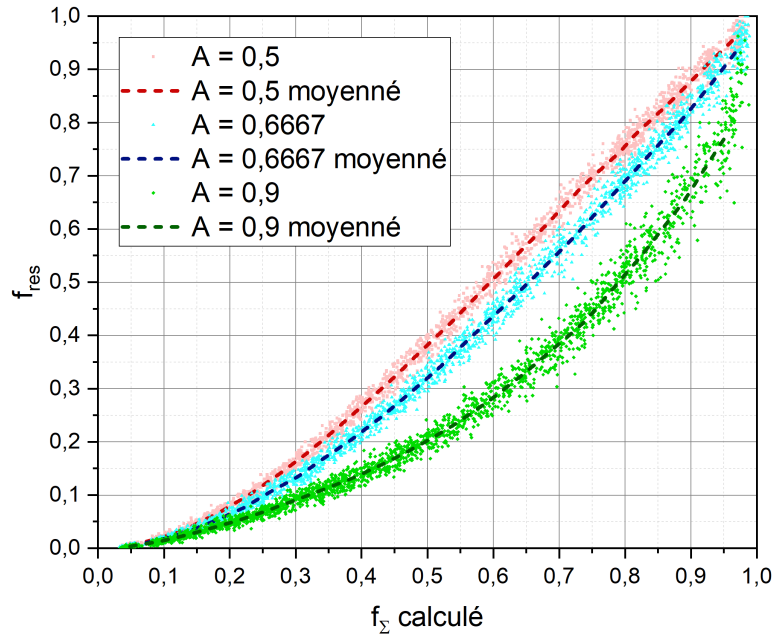


FIGURE 4.14 – Facteur de résistance des jonctions triples en fonction de f_{Σ} . Chaque point colorié représente une tessellation de Voronoï, et les courbes en pointillés représentent la moyenne de ce facteur pour un A donné.

celle déterminée au paragraphe § 4.1.1 en fonction de f_{Σ} . Ce comportement reste plutôt vrai pour $A = 0,66667$, bien que le facteur de résistance soit légèrement inférieur. Le facteur de résistance moyen pour $A = 0,9$ ne donne plus de relation linéaire. Les valeurs du facteur de résistance sont bien inférieures à celles des deux autres cas, si ce n'est pour $f_{\sigma} = 0$ et 1 qui sont des points communs à toutes les valeurs de A .

Le facteur de résistance donné par l'équation (1.3) dépend de la distribution des jonctions triples n -CSL ($n = 0, 1, 2, 3$), en particulier de la distribution 2-CSL dont nous avons vu qu'elle diminuait avec A et ce qui fait que le facteur de résistance aussi.

Cela signifie que pour les traitements de GBE, il ne faut pas excessivement augmenter la valeur de A , c'est-à-dire promouvoir les jonctions $\Sigma 3$, puisque la résistance n'augmenterait pas autant que souhaité.

4.2.2 CIG transpassive d'acier non sensibilisé ayant un milieu intergranulaire hétérogène - quatre états de joints de grains

Dans cette partie, les matériaux non sensibilisés générés vont subir les effets de la corrosion. La corrosion que subissent ces matériaux est typique de la corrosion intergranulaire dans le milieu transpassif des aciers non sensibilisé. La table 4.2 donne la vue d'ensemble des différentes probabilités de dissolution utilisées dans cette étude. Ici, nous étudierons l'effet de la corrosion

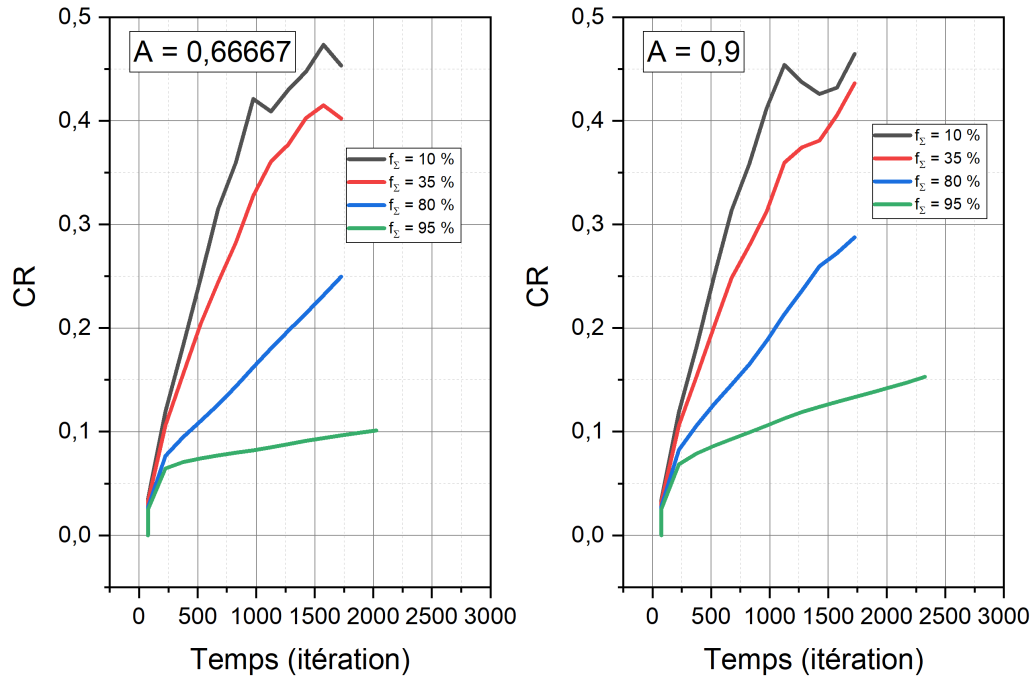


FIGURE 4.15 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux, dans le régime transpassif. À droite pour $A = 0,66667$, à gauche pour $A = 0,9$.

sur des systèmes ayant deux valeurs distinctes de A : $A = 0,66667$ et $A = 0,9$.

TABLE 4.2 – Liste des différentes probabilités de dissolution utilisées pour représenter le domaine transpassif.

P_{GRN}	P_{IGN}	$P_{\Sigma 3}$	$P_{\Sigma 9}$	$P_{\Sigma 27}$
0,1	1	0,1	0,1	0,1

La figure 4.15 présente les vitesses de corrosion de systèmes à différentes valeurs de f_{Σ} pour $A = 0,66667$ et $A = 0,9$. Quelque soit la valeur de A , la vitesse de corrosion est moins importante si f_{Σ} augmente, ce qui s'explique par le fait que le nombre de joints de grains résistants à la corrosion augmente, ce qui impacte directement la capacité du matériau à résister à la CIG. Lorsque f_{Σ} est faible, les vitesses de corrosion sont similaires entre les deux valeurs de A . Cependant, quand f_{Σ} est suffisamment important, les vitesses de corrosion sont moindres dans le cas $A = 0,66667$, ce qui indique qu'un matériau avec cette valeur de A serait souhaitable pour être résistant à la CIG.

La figure 4.16 présente les pertes de masse moyennes à $f_{\Sigma} = 55\%$ pour deux valeurs de A . Les facteurs de résistance des jonctions triples sont $f_{res}^{moy}(f_{\Sigma} = 55\%, A = 0,66667) = 0,38$ et

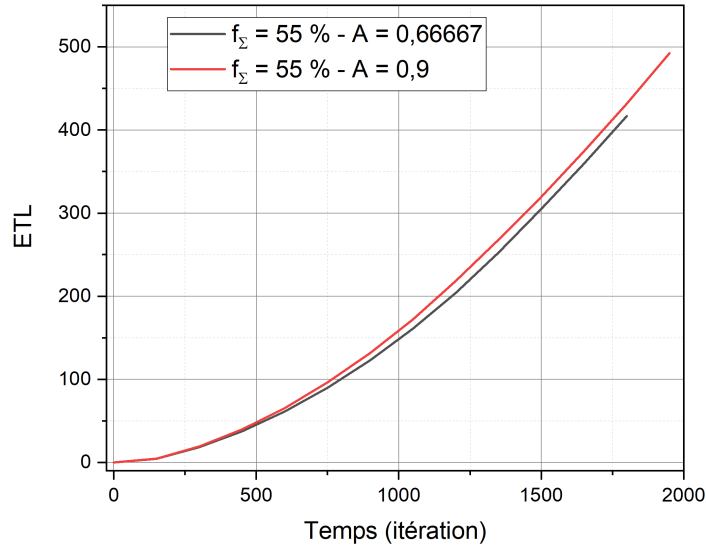


FIGURE 4.16 – Évolution temporelle de l'ETL à $f_{\Sigma} = 55\%$, dans le régime transpassif. Avec $A = 0,66667$ en noir et $A = 0,9$ en rouge.

$f_{res}^{moy}(f_{\Sigma} = 55\%, A = 0,9) = 0,22$. Nous retrouvons une similitude avec le résultat de l'étude de Tsurekawa *et al.* [73], qui avait montré que la proportion de joints de grains spéciaux ne suffit pas à caractériser la résistance à la corrosion et que deux échantillons ayant la même valeur de f_{Σ} n'avaient pas forcément la même valeur de f_{res} ni la même résistance à un essai de corrosion normalisé. En effet, nous avons vu que le paramètre A a une influence importante sur la valeur du facteur de résistance et cela ce traduit aussi dans la perte de masse de nos simulations de corrosion. Néanmoins, l'étude de Tsurekawa *et al.* ne précise pas la valeur de A des deux échantillons comparés à f_{Σ} égal, il est alors difficile de conclure.

Comme pour l'étude portant sur uniquement deux états de joints de grains, l'analyse des temps finaux moyens des simulations nous éclaire sur les effets de f_{Σ} . La figure 4.17 donne les temps finaux moyens des simulations de corrosion en fonction du facteur f_{Σ} pour différentes valeurs de A . Quelque soit la valeur de A , pour f_{Σ} allant de 0,1 à 0,8, il n'y a pas de variation notable dans les temps finaux moyens, ils augmentent faiblement avec le renforcement du nombre de joints résistants mais pas de manière significative. Cependant à partir de $f_{\Sigma} = 0,85$, le temps final moyen d'une simulation augmente énormément ainsi que l'écart type des temps finaux. L'augmentation de l'écart type signifie qu'à partir de cette valeur de f_{Σ} , une simulation peut finir en des temps très variés, l'effet augmentant avec f_{Σ} . Le seuil de la transition entre les deux régimes est proche de celui de la percolation dont nous avons vu qu'il était compris entre 0,82 et 0,86 pour les valeurs de A étudiées et qu'il ne dépendait que peu de A . Les effets sont effectivement comparables entre les deux valeurs de A étudiées, bien que les temps finaux moyens du cas $A = 0,9$

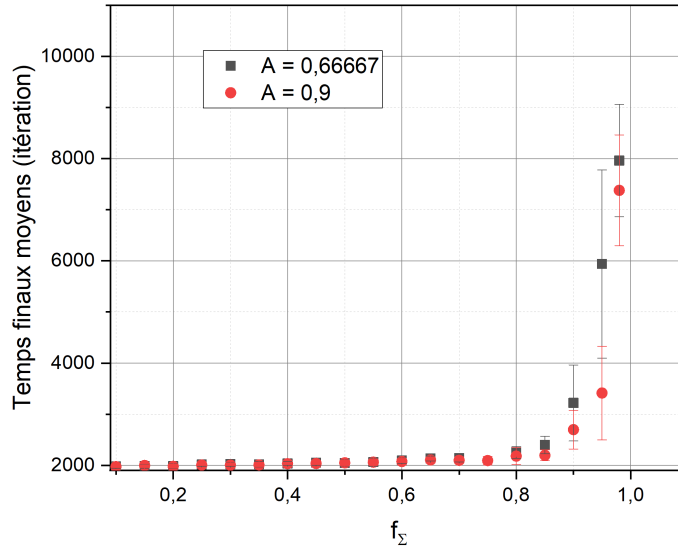


FIGURE 4.17 – Temps finaux moyens en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_{Σ} . À droite pour $A = 0,66667$, à gauche pour $A = 0,9$.

soient inférieurs. Comme pour le modèle vu dans la section précédente, avec l’augmentation de la fraction des joints de grains spéciaux, on augmente la résistance du matériau et les temps de corrosion s’allongent. Néanmoins, il peut toujours, de manière casuelle, rester ou ne pas rester des chemins de joints de grains à haute énergie qui font que la corrosion y est plus rapide. Ceci explique la forte dispersion des temps de corrosion.

De la même manière, l’étude des *ETL* finaux moyens des simulations associés aux temps finaux moyens nous éclairent sur les effets de f_{Σ} . La figure 4.18 donne les *ETL* finaux moyens des simulations de corrosion en fonction du facteur f_{Σ} . Quelque soit la valeur de A , pour des faible valeurs de f_{Σ} , comprises entre 0,1 et 0,85, la perte de masse est moins importante si f_{Σ} augmente. Cela rejoint le fait que le facteur f_{Σ} correspond à la fraction de joints de grains résistants à la CIG. Ainsi, plus ils sont nombreux et plus le système résiste, c’est-à-dire qu’il perd moins de masse. Notons que cela allait de pair avec des temps finaux moyens qui ne variaient pas de manière significative avec f_{Σ} pour ce même intervalle. Cependant à partir de $f_{\Sigma} = 0,9$, les *ETL* moyens finaux se remettent à croître fortement, et leur dispersion augmente elle aussi. Ceci est similaire aux résultats obtenus lors de l’étude avec deux types de joints de grains, où l’augmentation des *ETL* se comprenait par l’augmentation des temps finaux se traduisant par une plus importante corrosion cette fois essentiellement granulaire. L’effet de A sur ces dernières valeurs de f_{Σ} est tel que les *ETL* finaux moyens sont moins importants dans le cas où $A = 0,9$.

Notons encore que cette forte augmentation dans la valeur des temps finaux moyens et la réaugmentation des valeurs des *ETL* finaux moyens se situent à la valeur de f_{Σ} pour laquelle les

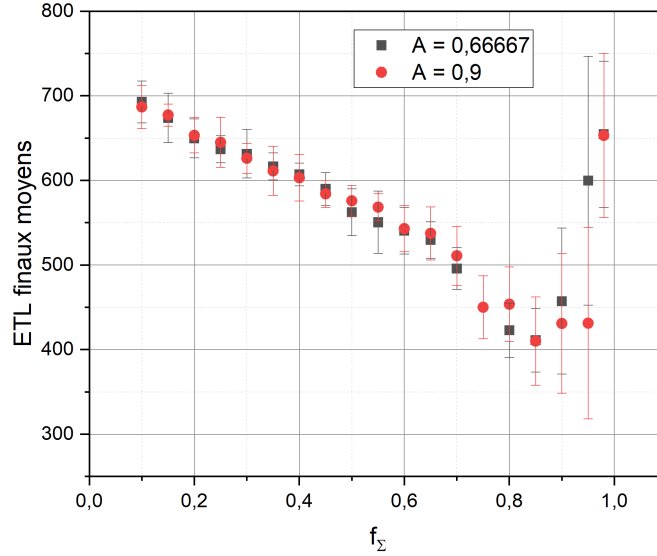


FIGURE 4.18 – *ETL* finaux moyens en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_Σ pour $A = 0,66667$ et $A = 0,9$.

systèmes commencent à ne plus percoler sur les joints de grains généraux en trois dimensions (cf § 4.11).

4.3 Discussions sur la validité des modèles présentés

Nous avons vu deux manières de générer un matériau non sensibilisé dont les joints de grains peuvent être soit généraux soit spéciaux. La première est la plus simple qu'il soit et ne prend pas en compte la cristallographie des matériaux modélisés, l'autre est un peu plus complexe et prend en compte un certain nombre de données cristallographique : les joints de grains spéciaux sont tous des variantes de joints de macle $\Sigma 3^n$, $n \leq 3$ pour lesquels une règle de combinaison est imposée aux jonctions triples.

La première manière de modéliser ne rend pas compte des distributions des jonctions triples typiquement retrouvés dans les travaux de la littérature, en revanche la deuxième approche permet de retrouver des distributions plus proches, en jouant sur la valeur du paramètre A , représentant la fraction des joints de grains $\Sigma 3$ sur l'ensemble des joints de grains spéciaux. Les valeurs de A utilisées dans cette étude sont réalistes car comprises dans l'intervalle typiquement donné dans la littérature à ce sujet.

Les seuils de percolation en 2D et 3D ont été déterminés dans les deux approches. Nous avons retrouvé des seuils proches des valeurs déterminées dans d'autres travaux de la littérature. Cependant, dans la deuxième approche, nous n'avons pas retrouvé l'effet de A sur le déplacement du seuil de percolation en 2D mis en évidence par Schuh *et al.* [87]. Il faut néanmoins prendre

en compte que leur modèle, bien que nous nous soyons basés en partie sur lui, représente des microstructures régulières en 2D. Bien que nous pouvons obtenir des microstructures en 2D à partir de coupes de nos tessellations de Voronoï en 3D, les microstructures générées en 2D ne sont pas comparables aux nôtres et il n'apparaît pas évident que la seule contrainte cristallographique appliquée en 2D suffise à comprendre ou prédire les phénomènes de connectivité et de topologie du réseau intergranulaire [95].

Les travaux de Frary *et al.* [95] proposent une approche dans laquelle les microstructures générées en 3D prennent en compte la distribution des points quadruples avec des considérations sur trois des quatre jonctions triples composant un point quadruple pour que le système généré soit cristallographiquement cohérent. Ce sont des contraintes de premier ordre, telles que celles que nous avons utilisé. Ils supposent aussi l'existence de contraintes de second ordre au niveau des points quadruples mais trouvent qu'elles ne contribuent pas énormément (environ 5% dans 75% des points quadruples et au maximum 15% pour tous les points quadruples) ce qui ne nécessite pas de les implémenter dans la procédure de génération de microstructures. A partir de la distribution des jonctions triples, ils peuvent directement déterminer la distribution des points quadruples, c'est-à-dire qu'une connaissance de la distribution des jonctions triples en 2D permet de connaître des informations sur la connectivité du réseau en 3D (comme le seuil de percolation). Bien que notre modélisation soit plus simple, nous retrouvons des seuils de percolation proches, ce qui peut se comprendre dans la mesure où les contraintes de second ordre n'ont pas un trop grand effet. Cela justifie notre choix de modélisation.

Il ressort des travaux de la littérature [73] que la connaissance du seuil de percolation en 2D a une importance primordiale pour la compréhension des phénomènes de corrosion. Cependant, nos travaux montrent que la connaissance du seuil de percolation en 3D est plus importante pour prédire le comportement des matériaux face à la corrosion. Cela montre aussi que les informations portant sur la surface d'un échantillon avec la méthode EBSD, comme il est l'usage de faire dans les travaux expérimentaux, sont insuffisantes pour une analyse prédictive complète du comportement du matériau soumis à la corrosion.

Nous avons aussi vu que concevoir un matériau avec une proportion de joints de grains spéciaux très élevée (au delà du seuil de percolation en 3D) ne suffit pas pour prévoir son comportement face à la corrosion, comme le montre l'écart type important des temps finaux de simulations. Autrement dit, maximiser la proportion des joints de grains spéciaux n'est pas un gage de résistance à la corrosion et il faudra être particulièrement attentif aux essais de corrosion dans l'évaluation de ces matériaux.

Conclusions et perspectives

Conclusions générales

Ce travail a eu pour objectif la réalisation d'un modèle de corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques sensibilisés par la méthode des automates cellulaires.

Après avoir modélisé le matériau granulaire, nous avons modélisé son degré de sensibilisation. Pour ce faire nous avons adopté une description simplifiée qui relie de manière directe ce degré de sensibilisation avec la fraction volumique f des cellules représentant les carbures de chrome dans le réseau intergranulaire, ces derniers étant supposés entourés par des zones déplétées en chrome. Ces carbures ont été supposés de forme cylindrique, leur taille R étant un paramètre de l'étude. Anticipant sur l'influence de la valeur de f sur les processus de CIG subis par les aciers sensibilisés, nous avons étudié les propriétés de percolation des différents réseaux constitués par ces carbures et/ou les zones déplétées connexes.

Une étude paramétrique de la CIG subie par ces systèmes a ensuite été réalisée, selon leur degré de sensibilisation, dans le cadre des deux régimes de corrosion transpassif et passif. Au-delà de l'influence de la valeur de f sur les cinétiques des différents processus qui caractérisent la CIG, nous nous sommes attachés à déterminer, pour chaque régime et à f fixé, d'une part le rôle de la taille des carbures (en considérant deux cas de tailles différentes) et d'autre part les conséquences d'une déplétion intergranulaire sous-critique en chrome (en faisant cette hypothèse ou non). Les résultats obtenus ont notamment permis de mettre en évidence et de quantifier les différences entre les cinétiques de perte de masse et de perte d'épaisseur saine des aciers. Ces dernières, ainsi donc que les écarts entre elles, évoluent considérablement selon les valeurs des différents paramètres de l'étude, et de manière encore plus marquée entre les deux régimes de corrosion considérés. Ces résultats sont susceptibles de fournir une aide significative pour l'interprétation de résultats d'expériences visant à caractériser la CIG des aciers inoxydables sensibilisés. Il apparaît par exemple qu'en régime passif cette CIG débouche de manière quasi-certaine, aux temps longs, sur des processus de corrosion dits "limités par la diffusion", dès lors que l'acier n'est pas soit totalement sensibilisé soit très faiblement sensibilisé. Afin de pouvoir interpréter les nombreux résultats acquis dans ce contexte et d'appréhender au mieux leur grande variabilité, nous avons créé un modèle phénoménologique pour la CIG des aciers. Ce modèle permet de rendre compte

quantitativement des résultats acquis par la méthode des AC lorsque f est inférieure à la fraction critique associée aux transitions de percolation des zones déplétées en chrome. Il permet en outre d'interpréter qualitativement les résultats obtenus par AC lorsque f est supérieure à cette fraction critique.

Nous avons également modélisé, avant de simuler par la suite leur corrosion, des matériaux dont la distribution des énergies des joints de grains est complexe. Dans ce cadre nous nous sommes inspiré des travaux qui relèvent du domaine de la GBE, dont l'objectif est d'obtenir par des traitements thermo-mécaniques des matériaux dont la distribution des joints des grains est optimisée afin de leur conférer des propriétés maximales de résistance à la CIG et/ou à la corrosion sous contraintes. Pour cela nous avons implémenté des algorithmes pouvant générer des distributions particulières de joints de grains.

L'étude des distributions des jonctions triples issues de nos simulations nous a permis de faire des comparaisons avec des matériaux issus d'études expérimentales, révélant un bon accord. Nous avons aussi pu mettre en évidence les phénomènes de percolation au sein du sous-réseau des joints de grains non résistants à la corrosion. Ces processus génèrent des chemins de CIG rapide, de manière analogue à ce qui a été mis en évidence dans l'étude des aciers sensibilisés.

L'étude de la CIG de ces matériaux non sensibilisés, qui a été réalisée de manière paramétrique en considérant la fraction de joints de grains résistants, a mis en évidence que la seule connaissance de cette fraction n'est pas une donnée suffisante pour prédire le comportement en corrosion.

Perspectives

De nombreuses pistes de complexification du modèle que nous avons présenté sont possibles.

La première piste concerne la sensibilisation des aciers à proprement parler. Nous avons fait l'hypothèse que le degré de sensibilisation de ces derniers pouvait être caractérisé par un facteur, f , relatif au taux d'occupation des carbures dans le milieu intergranulaire. Au sein des systèmes types que nous avons modélisés, tous les carbures étaient représentés par des cylindres de rayon R et la position de leurs germes était déterminée par tirage aléatoire dans le milieu intergranulaire. Il s'agit évidemment d'une description simplifiée, leurs formes réelles pouvant être plus variées et leurs tailles dépendre de facteurs tels que le temps d'incubation des germes de carbures et le temps de croissance. Par ailleurs, modéliser la croissance des carbures de chrome nécessite de prendre en compte la température, des données thermodynamiques (comme l'énergie libre de nucléation des carbures par exemple), ainsi que la diffusion du chrome. Pour aborder ces aspects, un couplage des automates cellulaires avec des bases de données et des calculs thermodynamiques (voir logiciel Thermo-Calc par exemple) est nécessaire.

Nous avons aussi fait l'hypothèse que les probabilités de dissolution étaient des paramètres indépendants du temps, ce qui signifiait notamment que le milieu corrosif était homogène. L'in-

tégration des réactions d'oxydo-réduction entre le matériau et des espèces oxydantes du milieu liquide pourraient complexifier le calcul des probabilités de dissolution qui dépendraient alors du temps et de l'espace. La complexification du milieu corrosif nécessiterait le développement d'un code capable de gérer le transport de matière (notamment celui des espèces oxydantes), ce qui permettrait d'aborder la modélisation des processus de corrosion limités par la diffusion en solution.

Nous avons proposé une génération de matériau ayant un milieu intergranulaire complexe en introduisant des hypothèses simplificatrices. Pour aller plus loin, il est possible d'imaginer que la génération du matériau par tessellation de Voronoï soit complexifiée. En considérant par exemple une orientation cristalline propre à chaque grain, permettant ainsi de déterminer directement l'angle de désorientation des joints de grains, ou encore en faisant en sorte que des espèces puissent précipiter dans certains types de joints de grains et non dans d'autres.

Nous pouvons finalement proposer de coupler notre modèle d'automates cellulaires à un modèle d'éléments finis, afin de prendre en compte les effets thermiques. On suivrait alors une démarche analogue à celle de la méthode CAFE, dont on recense de nombreuses applications dans la littérature (voir l'exemple récent de travaux visant à prédire la structure de grain d'un composant en acier 316L élaboré par fabrication additive fusion laser sur lit de poudre [96]). Nous pouvons aussi envisager des modèles couplés "mécanique - corrosion par AC", dans lesquels les contraintes mécaniques seraient calculées par une méthode d'éléments finis, ce qui permettrait d'aborder les processus de corrosion sous contraintes avec des perspectives très prometteuses.

Bibliographie

- [1] G. Koch. Cost of corrosion. *Trends in oil and gas corrosion research and technologies*, pages 3–30, 2017.
- [2] S. Ulam. *Adventures of a mathematician*. Charles Scribner's Sons, 1976.
- [3] J. Von Neumann and A. W. Burks. *Theory of self-reproducing automata*. University of Illinois Press, Urbana and London, 1966.
- [4] K. Zuse. Rechnender raum (calculating space). *Schriften Zur Dataverarbeitung*, 1, 1969.
- [5] K. Zuse. The computing universe. *International Journal of Theoretical Physics*, 21(6) :589–600, 1982.
- [6] L. B. Kier, P. G. Seybold, and C.-K. Cheng. *Cellular automata modeling of chemical systems : a textbook and laboratory manual*. Springer, 2005.
- [7] M. Gardner. The fantastic combinations of John Conway's new solitaire game "life". *Scientific American*, 223 :120–123, 1970.
- [8] N. Gotts. Ramifying feedback networks, cross-scale interactions, and emergent quasi individuals in conway's game of life. *Artificial life*, 15 :351–75, 04 2009.
- [9] P. Rendell. A universal turing machine in conway's game of life. In *2011 International Conference on High Performance Computing and Simulation*, pages 764–772, 2011.
- [10] A. Nowak and M. Lewenstein. *Modeling Social Change with Cellular Automata*, pages 249–285. Springer Netherlands, Dordrecht, 1996.
- [11] S. A. Bremer and M. Mihalka. Machiavelli in machina : Or politics among hexagons. *Problems of world modeling*, pages 303–338, 1977.
- [12] G. B. Ermentrout and L. Edelstein-Keshet. Cellular automata approaches to biological modeling. *Journal of Theoretical Biology*, 160(1) :97–133, 1993.
- [13] M. Gerhardt and H. Schuster. A cellular automaton describing the formation of spatially ordered structures in chemical systems. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 36(3) :209–221, 1989.
- [14] F. Dabosi, G. Béranger, and B. Baroux. *Corrosion localisée*. EDP Sciences, 1st edition, 1994.

- [15] E. L. Hall and C. L. Briant. Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels. *Metallurgical Transactions A*, 15(5) :793–811, 1984.
- [16] R. A. Mulford, E. L. Hall, and C. L. Briant. Sensitization of austenitic stainless steels II. commercial purity alloys. *Corrosion*, 39(4) :132–143, 1983.
- [17] C. Stawström and M. Hillert. An improved depleted-zone theory of intergranular corrosion of 18-8 stainless steel. *Journal of the Iron and Steel Institute*, 207 :77–85, 1969.
- [18] D. Landolt. *Corrosion and surface chemistry of metals*. CRC press, 2007.
- [19] S. Saeed Mohammed, M. Kök, I. Qader, and R. Qadir. A review on the effect of mechanical and thermal treatment techniques on shape memory alloys. *Journal of Physical Chemistry and Functional Materials*, 5 :51 – 61, 07 2022.
- [20] E.A. Trillo, R. Beltran, J.G. Maldonado, R.J. Romero, L.E. Murr, W.W. Fisher, and A.H. Advani. Combined effects of deformation (strain and strain state), grain size, and carbon content on carbide precipitation and corrosion sensitization in 304 stainless steel. *Materials Characterization*, 35(2) :99–112, 1995.
- [21] S. Degallaix and J. Foct. L’azote dans les aciers inoxydables austénitiques. I : Influence sur les caractéristiques métallurgiques. *Mémoires et études scientifiques de la revue de métallurgie*, 84(2) :645–653, 1987.
- [22] E. Folkhard. *Welding metallurgy of stainless steels*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [23] P. Layus, P. Kah, E. Khlusova, and V. Orlov. Study of the sensitivity of high-strength cold-resistant shipbuilding steels to thermal cycle of arc welding. *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, 13 :3, 2018.
- [24] P. de Lima-Neto, J. P. Farias, L. F. G. Herculano, H. C. de Miranda, W. S. Araújo, J.-B. Jorcin, and N. Pébère. Determination of the sensitized zone extension in welded aisi 304 stainless steel using non-destructive electrochemical techniques. *Corrosion Science*, 50(4) :1149–1155, 2008.
- [25] K. Poorhaydari, B. M. Patchett, and D. G. Ivey. Estimation of cooling rate in the welding of plates with intermediate thickness. *Welding Journal*, 84(10) :149s–155s, 2005.
- [26] S. Kou. *Welding Metallurgy*. John Wiley & Sons Inc, New York, 2020.
- [27] D. Rosenthal. Mathematical theory of heat distribution during welding and cutting. *Welding journal*, 20(5) :220s–234s, 1941.
- [28] D. Rosenthal. The theory of moving sources of heat and its application to metal treatments. *Transactions of the American Society of Mechanical Engineers*, 68(8) :849–865, 1946.

- [29] R. K. Dayal, N. Parvathavarthini, and Baldev Raj. Influence of metallurgical variables on sensitisation kinetics in austenitic stainless steels. *International Materials Reviews*, 50(3) :129–155, 2005.
- [30] N. Parvathavarthini, R. K. Dayal, S. K. Seshadri, and J. B. Gnanamoorthy. Continuous cooling and low temperature sensitization of AISI types 316 SS and 304 SS with different degrees of cold work. *Journal of Nuclear Materials*, 168 :83–96, 1989.
- [31] ASTM International. Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI type 304 and 304L stainless steels. Standard ASTM G108 :2015, ASTM International, 2015.
- [32] R. Jargelius, S. Hertzman, E. Symniotis, H. Hänninen, and P. Aaltonen. Evaluation of the EPR technique for measuring sensitization in type 304 stainless steel. *Corrosion*, 47 :429–435, 1991.
- [33] International Organization for Standardization. Corrosion of metals and alloys — electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method (based on Čihal’s method). Standard ISO 12732 :2006, International Organization for Standardization, 2006.
- [34] S. Kolli. *Sensitization in austenitic stainless steels : Quantitative prediction considering multicomponent thermodynamic and mass balance effects*. PhD thesis, Oulu University, 2020.
- [35] R.L. Fullman. A thermodynamic model of the effects of composition on the susceptibility of austenitic stainless steels to intergranular stress corrosion cracking. *Acta Metallurgica*, 30(7) :1407–1415, 1982.
- [36] T.M. Devine. The mechanism of sensitization of austenitic stainless steel. *Corrosion Science*, 30(2) :135–151, 1990.
- [37] A. Anderko, N. Sridhar, and G. Tormoen. Localised corrosion of heat-treated alloys part II – predicting grain boundary microchemistry and its effect on repassivation potential. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 45(3) :204–223, 2010.
- [38] T. Sourmail, C. Too, and H. Bhadeshia. Sensitisation and evolution of chromium-depleted zones in Fe-Cr-Ni-C systems. *Isij International - ISIJ INT*, 43 :1814–1820, 2003.
- [39] H. Sahlaoui, H. Sidhom, and J. Philibert. Prediction of chromium depleted-zone evolution during aging of Ni-Cr-Fe alloys. *Acta Materialia*, 50(6) :1383–1392, 2002.
- [40] Y. F. Yin and R. G. Faulkner. Modelling the effects of alloying elements on precipitation in ferritic steels. *Materials Science and Engineering : A*, 344(1-2) :92–102, 2003.
- [41] Y. F. Yin and R. G. Faulkner. Model predictions of grain boundary chromium depletion in inconel 690. *Corrosion science*, 49(5) :2177–2197, 2007.

- [42] Y. F. Yin, R. G. Faulkner, P. Moreton, I. Armson, and P. Coyle. Grain boundary chromium depletion in austenitic alloys. *Journal of materials science*, 45 :5872–5882, 2010.
- [43] C. Zener. Theory of growth of spherical precipitates from solid solution. *Journal of Applied Physics*, 20(10) :950–953, 1949.
- [44] X. Yu, S. Chen, and L. Wang. Effect of solution treatment conditions on the sensitization of austenitic stainless steel. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 74(11) :1293–1302, 2009.
- [45] X. Yu and S. Chen. A simulation of Cr depletion in austenitic stainless steel with cellular automaton. *Computational Materials Science*, 45(4) :899–904, 2009.
- [46] X. Yu, S. Chen, and L. Wang. Simulation of recrystallization in cold worked stainless steel and its effect on chromium depletion by cellular automaton. *Computational Materials Science*, 46(1) :66–72, 2009-07-01.
- [47] X. Yu, S. Chen, Y. Liu, and F. Ren. A study of intergranular corrosion of austenitic stainless steel by electrochemical potentiodynamic reactivation, electron back-scattering diffraction and cellular automaton. *Corrosion Science*, 52(6) :1939–1947, 2010.
- [48] International Organization for Standardization. Corrosion des métaux et alliages — vocabulaire. Standard ISO 8044 :2020, International Organization for Standardization, 2020.
- [49] B. Gwinner, M. Auroy, F. Balbaud-Célérier, P. Fauvet, N. Larabi-Gruet, P. Laghoutaris, 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.
- [50] L. Beaunier, M. Froment, and C. Vignaud. A kinetical model for the electrochemical grooving of grain boundaries. *Electrochimica Acta*, 25(10) :1239–1246, 1980.
- [51] V. Bague, S. Chachoua, Q. T. Tran, and P. Fauvet. Determination of the long-term intergranular corrosion rate of stainless steel in concentrated nitric acid. *Journal of Nuclear Materials*, 392(3) :396–404, 2009.
- [52] A. Ohno. Numerical model for intergranular corrosion rate of stainless steel in nitric acid. In *Proc. Int. Symp. Plant Aging and Life Prediction of Corrodible Structures, Sapporo, Japan, May 15-18, 1995*, volume 869, 1997.
- [53] S. Guiso, N. Brijou-Mokrani, J. de Lamare, D. Di Caprio, B. Gwinner, V. Lorentz, and F. Miserque. Intergranular corrosion in evolving media : Experiment and modeling by cellular automata. *Corrosion Science*, 205 :110457, 2022.
- [54] S. Guiso, D. di Caprio, J. de Lamare, and B. Gwinner. Intergranular corrosion : Comparison between experiments and cellular automata. *Corrosion Science*, 177 :108953, 2020.
- [55] A. Emery. *Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant*. PhD thesis, PSL Research University, 2020.

- [56] H. S. Khatak and B. Raj. *Corrosion of austenitic stainless steels : mechanism, mitigation and monitoring*. Woodhead publishing, 2002.
- [57] P.-J. Cunat. Aciers inoxydables critères de choix et structure. *Techniques de l'ingénieur Étude et propriétés des métaux*, base documentaire : TIP551WEB.(ref. article : m4540), 2000.
- [58] ASTM International. Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels. Standard ASTM A262 :2021, ASTM International, 2021.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] 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.
- [62] 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.
- [63] T. Igarashi, A. Komatsu, T. Motooka, F. Ueno, and M. Yamamoto. Three-dimensional computational modeling and simulation of intergranular corrosion propagation of stainless steel. *Corrosion Science and Technology*, 20(3) :105 – 111, 2021. Cited by : 0.
- [64] 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.
- [65] 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. *Journal of Computational Science*, 53 :101322, 2021.
- [66] J. C. Reinoso-Burrows, N. Toro, M. Cortés-Carmona, F. Pineda, M. Henriquez, and F. M. Galleguillos Madrid. Cellular automata modeling as a tool in corrosion management. *Materials*, 16(17) :6051, 2023.
- [67] G. S. Rohrer. Grain boundary energy anisotropy : a review. *Journal of Materials Science*, 46(18) :5881–5895, 2011.
- [68] R. G. Faulkner. Segregation to boundaries and interfaces in solids. *International Materials Reviews*, 41(5) :198–208, 1996.
- [69] M. Saha. Grain boundary segregation in steels : Towards engineering the design of internal interfaces. 2022.

- [70] T. Watanabe. An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals. *Res mechanica*, 11(1) :47–84, 1984.
- [71] K. Miyazawa, Y. Iwasaki, K. Ito, and Y. Ishida. Combination rule of σ values at triple junctions in cubic polycrystals. *Acta Crystallographica Section A : Foundations of Crystallography*, 52(6) :787–796, 1996.
- [72] M. Kumar, W. E. King, and A. J. Schwartz. Modifications to the microstructural topology in f.c.c. materials through thermomechanical processing. *Acta Materialia*, 48(9) :2081–2091, 2000.
- [73] S Tsurekawa, S Nakamichi, and T Watanabe. Correlation of grain boundary connectivity with grain boundary character distribution in austenitic stainless steel. *Acta Materialia*, 54(13) :3617–3626, 2006.
- [74] D. Stauffer. *Introduction to Percolation Theory*. Francis & Taylor, 2nd edition, 1985.
- [75] M. Sahimi. *Applications of percolation theory*, volume 213. Springer Nature, 2023.
- [76] A. Hunt, R. Ewing, and B. Ghanbarian. *Percolation theory for flow in porous media*, volume 880. Springer, 2014.
- [77] V.Y. Gertsman and K. Tangri. Modelling of intergranular damage propagation. *Acta materialia*, 45(10) :4107–4116, 1997.
- [78] V. Beffara and V. Sidoravicius. Percolation theory, to appear in encyclopedia of mathematical physics, 2006.
- [79] B. Derrida and D. Stauffer. Corrections to scaling and phenomenological renormalization for 2-dimensional percolation and lattice animal problems. *J. Phys. France*, 46(10) :1623–1630, 1985.
- [80] S. Guiso. *Modélisation de la corrosion intergranulaire par automates cellulaires*. PhD thesis, PSL Research University, 2020.
- [81] J. C. Fisher. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. *Journal of Applied Physics*, 22(1) :74–77, 1951.
- [82] D. Gryaznov, J. Fleig, and J. Maier. An improved procedure for determining grain boundary diffusion coefficients from averaged concentration profiles. *Journal of Applied Physics*, 103(6) :063717, 2008.
- [83] Z. Tókei, K. Hennesen, H. Viehhaus, and H. J. Grabke. Diffusion of chromium in ferritic and austenitic 9–20 wt-%chromium steels. *Materials Science and Technology*, 16(10) :1129–1138, 2000.
- [84] M. Fátima Vaz and M.A. Fortes. Grain size distribution : The lognormal and the gamma distribution functions. *Scripta Metallurgica*, 22(1) :35–40, 1988.

- [85] J. Rasti. Study of the grain size distribution during preheating period prior to the hot deformation in aisi 316L austenitic stainless steel. *Physics of Metals and Metallography*, 120 :584–592, 2019.
- [86] K. Matsuura, Y. Itoh, M. Kudoh, T. Ohmi, and K. Ishii. Three-dimensional grain size distribution in SUS304 stainless steel. *ISIJ international*, 34(2) :186–190, 1994.
- [87] C. A. Schuh, R. W. Minich, and M. Kumar. Connectivity and percolation in simulated grain-boundary networks. *Philosophical Magazine*, 83(6) :711–726, 2003.
- [88] C.A. Schuh, M. Kumar, and W.E. King. Connectivity of CSL grain boundaries and the role of deviations from exact coincidence. *Zeitschrift fuer Metallkunde/Materials Research and Advanced Techniques*, 94(3) :323–328, 2003.
- [89] V.Y. Gertsman, M. Janecek, and K. Tangri. Grain boundary ensembles in polycrystals. *Acta Materialia*, 44(7) :2869–2882, 1996-07.
- [90] J. Hoshen and R. Kopelman. Percolation and cluster distribution. I. cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Phys. Rev. B*, 14 :3438–3445, 1976.
- [91] E. S. McGarrity, P. M. Duxbury, and E. A. Holm. Statistical physics of grain-boundary engineering. *Physical Review E*, 71(2), 2005.
- [92] A. M. Becker and R. M. Ziff. Percolation thresholds on two-dimensional Voronoi networks and Delaunay triangulations. *Phys. Rev. E*, 80 :041101, 2009.
- [93] G. R. Jerauld, L. E. Scriven, and H. T. Davis. Percolation and conduction on the 3D Voronoi and regular networks : a second case study in topological disorder. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 17(19) :3429, 1984.
- [94] P. Fortier, W. A. Miller, and K. T. Aust. Triple junction and grain boundary character distributions in metallic materials. *Acta Materialia*, 45(8) :3459–3467, 1997.
- [95] M. Frary and C. A. Schuh. Connectivity and percolation behaviour of grain boundary networks in three dimensions. *Philosophical Magazine*, 85(11) :1123–1143, 2005.
- [96] A. Baumard, D. Ayrault, O. Fandeur, C Bordreuil, and F. Deschaux-Beaume. Numerical prediction of grain structure formation during laser powder bed fusion of 316 L stainless steel. *Materials & Design*, 199 :109434, 2021.

Annexe A

Détermination des différentes combinaisons de jonctions triple calculées selon la règle de produit- Σ

L'équation de la règle de combinaison permet de déterminer la nature des joints de grains pour un jonction triple :

$$\Sigma a \cdot \Sigma b = m^2 \Sigma c \quad (\text{A.1})$$

où a , b et c désignent les trois joints de grains à la jonction triple et m est un diviseur commun des indices de coïncidence de a et b .

Si l'on connaît a et b , la valeur de c sera déterminée les deux premières valeurs et la valeur au carré du diviseur commun. Nous imposons que les valeurs de a , b et c soient égales à 3, 9, 27 ou R , qui correspond à un indice de coïncidence > 27 , c'est-à-dire que $R = 3^n$, où $n \in \mathbb{N}$ et $n > 4$.

Avec ces quatre valeurs possibles pour les trois joints de grains, il y a $4^3 = 64$ combinaisons de jonctions triples uniques possibles. Néanmoins, ce chiffre de jonctions triples possibles peut être réduit grâce à la propriété de commutativité des jonctions triples, c'est-à-dire $(a, b, c) = (b, a, c) = (a, c, b)$, etc.

Nous avons alors 20 combinaisons auxquelles soumettre la règle de combinaison et déterminer si elles la respectent. Le tableau A.1 donne le calcul pour les 20 combinaisons et indique les 12 combinaisons satisfaisant la règle de combinaison.

Par exemple, la jonction triple $(a,b,c) = (3,3,9)$ est valide puisque $a \times b = 9 = m^2 c$ avec $m = 1$ comme diviseur commun de a et b . La jonction triple $(a,b,c) = (3,3,3)$ n'est pas valide puisque $a \times b = 9$, le diviseur commun peut être 1 ou 3 et on obtient dans un cas $m^2 c = 1^2 \cdot 3 = 3$ et dans l'autre cas $m^2 c = 3^2 \cdot 3 = 27$, valeurs différentes de 9.

TABLE A.1 – Détermination des jonctions triples remplissant le critère de combinaison.

Jonction triple	a	b	c	$a \times b$	m^2c	$\Sigma a \cdot \Sigma b = m^2 \Sigma c?$
(R,R,R)	R	R	R	$3^n \cdot 3^l$	$1^2 \cdot 3^p$ avec $n + l = p$	✓
$(3,R,R)$	3	R	R	$3 \cdot 3^n$	$1^2 \cdot 3^l, n = 4, l = 5$	✓
$(9,R,R)$	9	R	R	$9 \cdot 3^n$	$1^2 \cdot 3^l, n = 4, l = 6$	✓
$(27,R,R)$	27	R	R	$27 \cdot 3^n$	$1^2 \cdot 3^l, n = 4, l = 7$	✓
$(3,3,R)$	3	3	R	9	$1^2 \cdot 3^n$ ou $3^2 \cdot 3^n, \forall n > 4$	✗
$(3,3,3)$	3	3	3	9	$1^2 \cdot 3$ ou $3^2 \cdot 3$	✗
$(3,3,9)$	3	3	9	9	$1^2 \cdot 9$	✓
$(3,3,27)$	3	3	27	9	$1^2 \cdot 27$ ou $3^2 \cdot 27$	✗
$(9,9,R)$	9	9	R	81	$1^2 \cdot 3^n, n = 4$	✓
$(9,9,3)$	9	9	3	81	$1^2 \cdot 3$ ou $3^2 \cdot 3$ ou $9^2 \cdot 3$	✗
$(9,9,9)$	9	9	9	81	$3^2 \cdot 9$	✓
$(9,9,27)$	9	9	27	81	$1^2 \cdot 27$ ou $3^2 \cdot 27$ ou $9^2 \cdot 27$	✗
$(27,27,R)$	27	27	R	729	$1^2 \cdot 3^n, n = 6$	✓
$(27,27,3)$	27	27	3	729	$1^2 \cdot 3$ ou $3^2 \cdot 3$ ou $9^2 \cdot 3$ ou $27^2 \cdot 3$	✗
$(27,27,9)$	27	27	9	729	$9^2 \cdot 9$	✓
$(27,27,27)$	27	27	27	729	$1^2 \cdot 27$ ou $3^2 \cdot 27$ ou $9^2 \cdot 27$ ou $27^2 \cdot 27$	✗
$(3,9,R)$	3	9	R	27	$1^2 \cdot 3^n$ ou $3^2 \cdot 3^n, \forall n > 4$	✗
$(3,27,R)$	3	27	R	81	$1^2 \cdot 3^n, n = 4$	✓
$(9,27,R)$	9	27	R	243	$1^2 \cdot 3^n, n = 5$	✓
$(3,9,27)$	3	9	27	27	$1^2 \cdot 27$	✓

Annexe B

Algorithme d'Hoshen Kopelman dans un réseau 3D hexagonal périodique

L'algorithme que nous utilisons pour rechercher les clusters maximaux (de carbures de chrome et / ou de cellules déplétées en chrome) est un algorithme de type Hoshen-Kopelman. Il a été proposé en 1976 par Joseph Hoshen et Raoul Kopelman [90] pour déterminer des amas sur une grille 2D carrée régulière avec voisinage de Von Neumann. Nous l'avons étendu au cas d'un réseau 3D hexagonal périodique qui correspond à celui de notre étude.

La grille d'entrée de l'algorithme original est composée de cellules occupées (état -1) et inoccupées (état 0). La grille de sortie est composée de cellules inoccupées (comme pour la grille d'entrée) et d'agrégats de cellules contiguës étiquetées de 1 à n dans le cas où l'on a n amas. Les cellules occupées correspondent aux cellules dans l'état pour lequel on veut étudier le phénomène de percolation.

Un cas simple se présente ainsi : comment passer de la grille d'entrée à gauche à un résultat à droite dans la figure B.1 ?

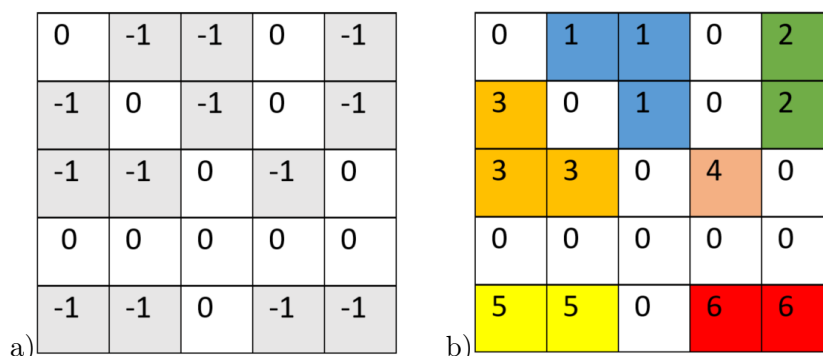


FIGURE B.1 – a) Exemple simple d'un système dont on cherche à déterminer les agrégats. b) Le résultat attendu.

L'algorithme fait traverser un pointeur sur les cellules de la grille en évaluant si une cellule

est occupée ou non. Chaque cellule occupée se verra assigner une étiquette qui détermine l'amas auquel elle appartient. Lorsque le pointeur arrive sur une cellule occupée, trois cas s'offrent à lui :

- Si la cellule ne possède aucun voisin, on lui assigne une étiquette qui n'a pas encore été attribuée (création d'un nouvel agrégat).
- Si la cellule possède un voisin occupé et déjà étiqueté, on assigne l'étiquette du voisin à cette cellule.
- Si la cellule possède plus d'un voisin étiqueté, on lui assigne l'étiquette avec le numéro le plus bas à la cellule et crée une classe d'équivalence entre les étiquettes des agrégats.

Une fois le balayage du système effectué une première fois et les classes d'équivalence établies, un deuxième balayage est effectué pour ré-étiqueter les cellules de différentes classes d'équivalence, faisant partie d'un même amas, en une étiquette unique qui sera propre à chaque classe d'équivalence. Le ré-étiquetage est fait de telle sorte à avoir une série d'étiquettes continue sans qu'il n'y ait de trous du fait de l'existence de classes d'équivalences qui réduisent le nombre d'étiquettes utiles.

L'algorithme d'HK fait appel à des routines dites d'*union* et *find*. On commence par créer une liste d'étiquettes de la taille du système N . En effet, on peut considérer qu'on aura un maximum un nombre d'étiquettes intermédiaire égal à N . Le nombre final d'étiquettes sera inférieur. Initialement, chaque élément se voit assigner sa propre classe d'équivalence. La routine *find* va pouvoir déterminer quelle est la classe d'équivalence d'une cellule mais aussi si deux cellules font partie d'une même classe d'équivalence. La routine *union* va se charger de créer la classe d'équivalence entre ces deux étiquettes.

Un aspect important à saisir, en particulier en vue de la généralisation pour le réseau hexagonal que nous utilisons, est la manière dont le système est parcouru et comment sont évalués les voisins de chaque cellule. Le système est parcouru selon la manière d'un ratissage (*rastering* en anglais), c'est-à-dire que nous évaluons d'abord chaque point d'une ligne puis ensuite la suivante, en avançant colonne par colonne. Le parcours est représenté en pointillés et gris dans la figure B.2 dans le cas du système 2D.

Les cellules grises sont celles qui ont déjà été inspectées une première fois. Si l'on considère la cellule occupée en rouge lors du balayage du système, l'algorithme *find* va considérer les voisins occupés dans les directions opposées à celles du balayage, c'est-à-dire $-x$ et $-y$, et donc dans cette illustration, les voisins de gauche et du haut en jaune. Ce balayage nous permet de ne considérer que la moitié des voisins et toutes les cellules seront étiquetées correctement de cette manière.

Lorsqu'un voisinage plus complexe est considéré, on prend en compte les cellules voisines

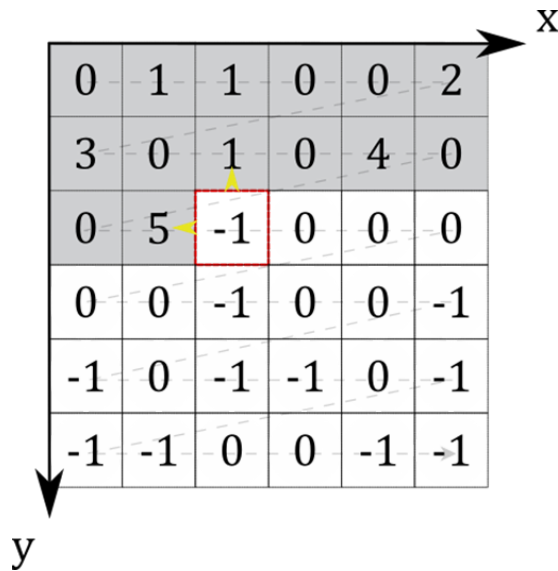


FIGURE B.2 – Représentation de l'évaluation d'une cellule du système en suivant le serpentement ligne par ligne.

diagonales dans l'algorithme de find. On peut introduire ce que l'on appelle les « directions croisées », en opposition avec les « directions pures » ($-x$ et $-y$) considérées précédemment. Les voisins des directions croisées ne sont considérés que lorsque les voisins des directions pures leur correspondant sont inoccupés.

Soulignons aussi que le nombre de directions totales considérées dépend du nombre total de voisins. Dans le cas HK 2D carré avec voisinage de von Neumann, une cellule possède 4 voisins (haut-bas, droite-gauche), on a alors 2 directions à considérer lors du ratissage (haut et gauche). Dans le cas HK 2D voisinage de Moore, une cellule possède 8 voisins (les mêmes que précédemment plus les quatre cellules voisines aux diagonales), il faudra considérer 4 directions lors du ratissage, mais certaines de ces directions sont considérées uniquement si les voisins des directions dites pures sont inoccupés, évitant alors tout ratissage redondant. Ainsi, lors du ratissage, on considère toujours 2 directions (nombre lié à la dimension de la grille) mais les dites directions varient en fonction du voisinage d'occupation (lié au nombre de voisins considérés).

Nous souhaitons appliquer l'algorithme HK à un réseau hexagonal 3D périodique. La difficulté ajoutée des réseaux hexagonaux par rapport au ratissage des cellules est que les directions des voisins dans les directions croisées varient en fonction de la parité de certaines coordonnées (y et z).

Pour passer des indices entiers des cellules (x, y, z) aux coordonnées cartésiennes (indice "cart"), on utilise le jeu d'équations suivant :

$$\begin{cases} x_{cart} = x + \frac{1 - (y \pmod{2})}{2} \\ y_{cart} = \frac{\sqrt{3}}{2}[y + (z \pmod{2})] \\ z_{cart} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}}z \end{cases} \quad (\text{B.1})$$

où "mod" indique l'opérateur modulo. Ainsi, il y a quatre cas de directions croisées à considérer en fonction de la position du pointeur de ratissage en y et z . Nous avons 3 directions pures (x , y , z) et 3 directions croisées, dont le total correspond bien à la moitié des 12 voisins d'une cellule d'une grille hexagonale 3D.

Une grille hexagonale 3D a été construite pour permettre de mieux visualiser (figure B.3) et comprendre le voisinage de chaque cellule en fonction de la parité des y et z . Les indices de quelques points ont été explicités sur la figure pour aider à la compréhension.

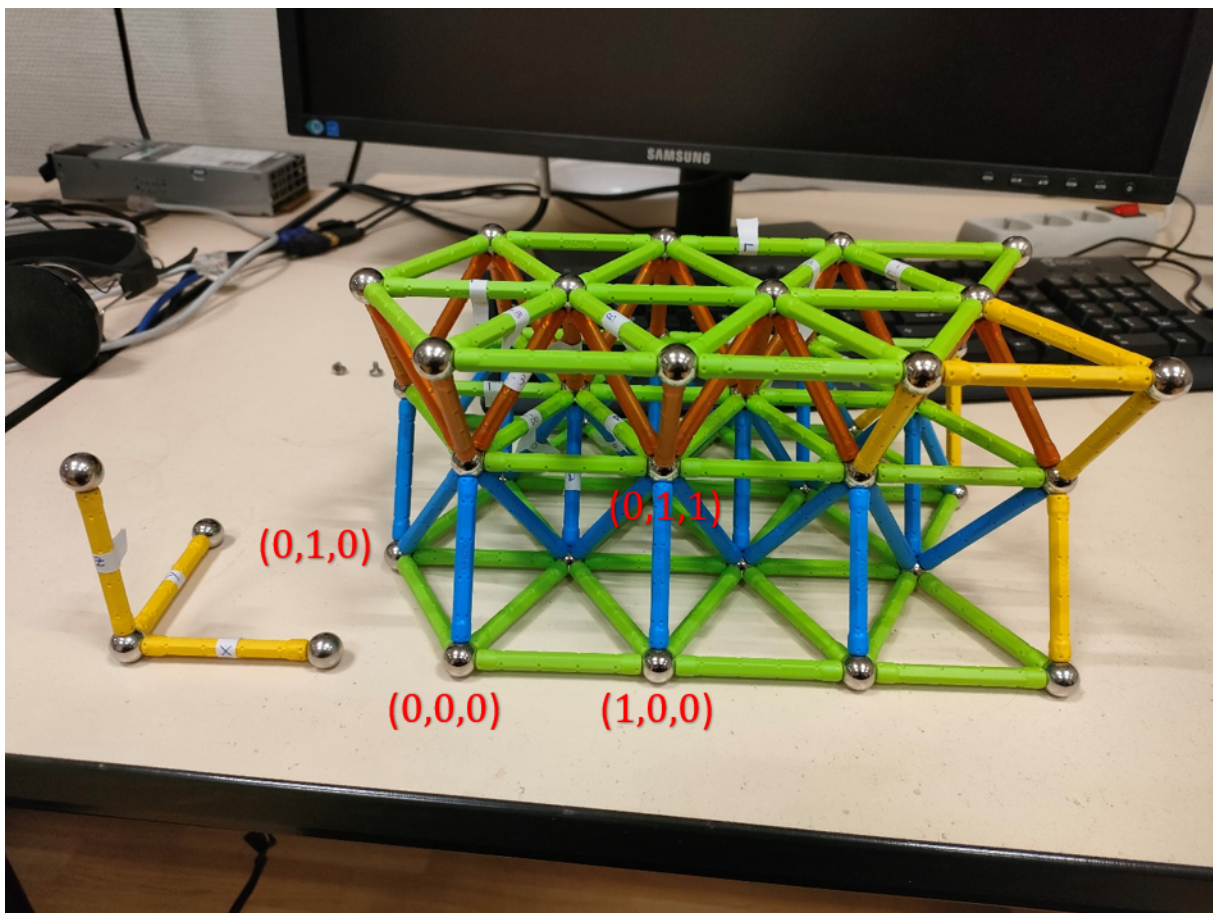


FIGURE B.3 – Réseau hexagonal en 3D respectant le jeu d'équations (B.1) pour sa construction. Les axes du repère cartésien sont donnés par la construction en jaune à gauche et pour quelques points les indices correspondants dans le réseau sont indiqués sur la grille hexagonale en rouge.

Nous allons voir quelles sont les « directions croisées » dans chacun des quatre cas différents selon la parité des y et z de la cellule évaluée par l'algorithme.

Cas y pair et z pair :

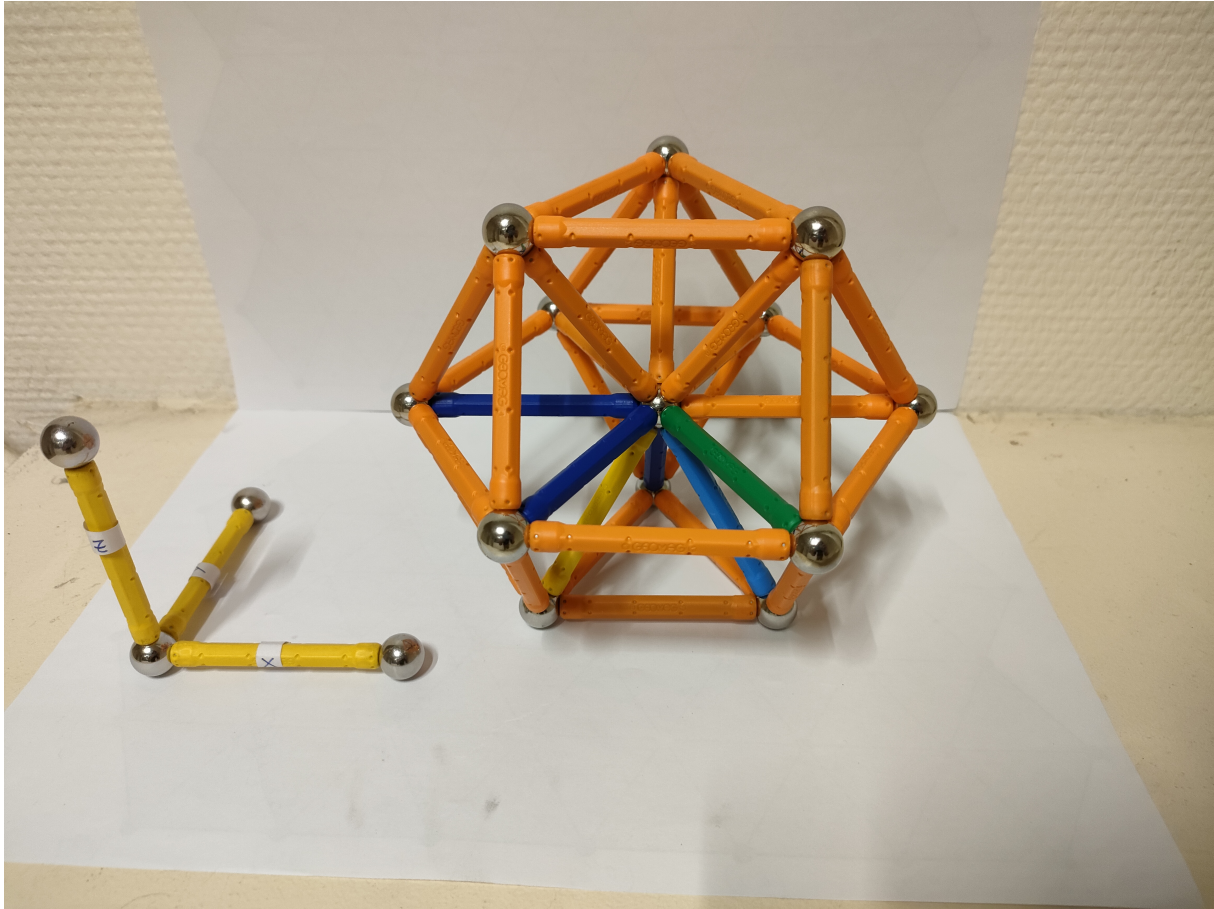


FIGURE B.4 – Représentation d’une cellule (au centre du cuboctaèdre orange) et de ces 12 voisins si y est pair et z est pair. Les bâtonnets en bleu foncé représentent les « directions pures » et les bâtonnets en jaune, vert et bleu clair représentent les « directions croisées ». Tout autre bâtonnet en orange représente une direction quelconque.

Considérons la cellule (x, y, z) au centre du cuboctaèdre sur la figure B.4 :

- Si le voisin de gauche de la cellule est inoccupé $(x - 1, y, z)$, on vérifiera si le voisin en arrière et en bas $(x, y - 1, z - 1)$ est occupé (bâtonnet jaune).
- Si le voisin en arrière de la cellule est inoccupé $(x, y - 1, z)$, on vérifiera si le voisin à droite et en arrière $(x + 1, y - 1, z)$ est occupé (bâtonnet vert).
- Si le voisin du bas de la cellule est inoccupé $(x, y, z - 1)$, on vérifiera si le voisin à droite, en arrière et en bas $(x + 1, y - 1, z - 1)$ est occupé (bâtonnet bleu clair).

Cas y impair et z pair :

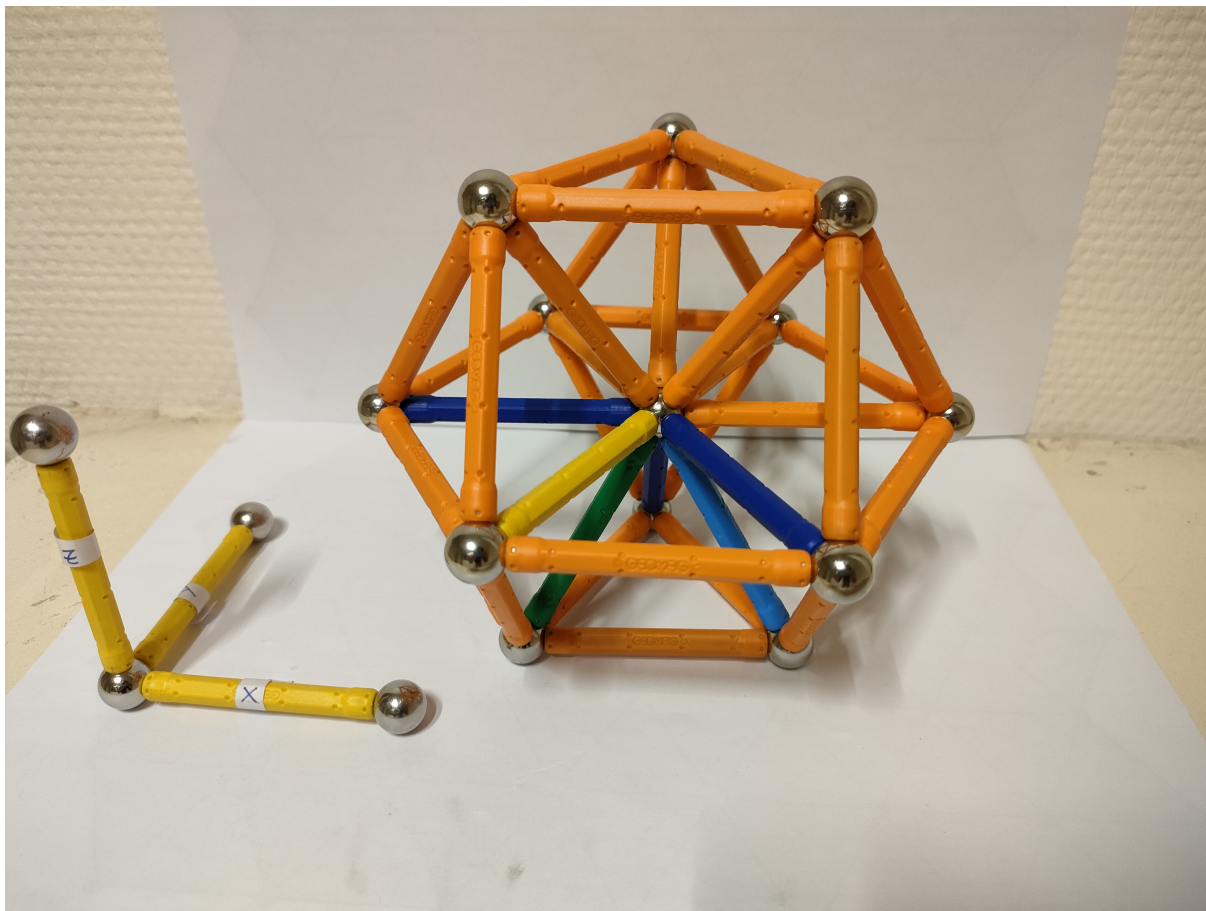


FIGURE B.5 – Représentation d’une cellule (au centre du cuboctaèdre orange) et de ces 12 voisins si y est impair et z est pair. Les bâtonnets en bleu foncé représentent les « directions pures » et les bâtonnets en jaune, vert et bleu clair représentent les « directions croisées ». Tout autre bâtonnet en orange représente une direction quelconque.

Considérons la cellule (x, y, z) au centre du cuboctaèdre sur la figure B.5 :

- Si le voisin de gauche de la cellule est inoccupé $(x - 1, y, z)$, on vérifiera si le voisin à gauche et en bas $(x - 1, y - 1, z)$ est occupé (bâtonnet jaune).
- Si le voisin en arrière de la cellule est inoccupé $(x, y - 1, z)$, on vérifiera si le voisin en arrière et en bas $(x, y - 1, z - 1)$ est occupé (bâtonnet bleu clair).
- Si le voisin du bas de la cellule est inoccupé $(x, y, z - 1)$, on vérifiera si le voisin à gauche, en arrière et en bas $(x - 1, y - 1, z - 1)$ est occupé (bâtonnet vert).

Cas y pair et z impair :

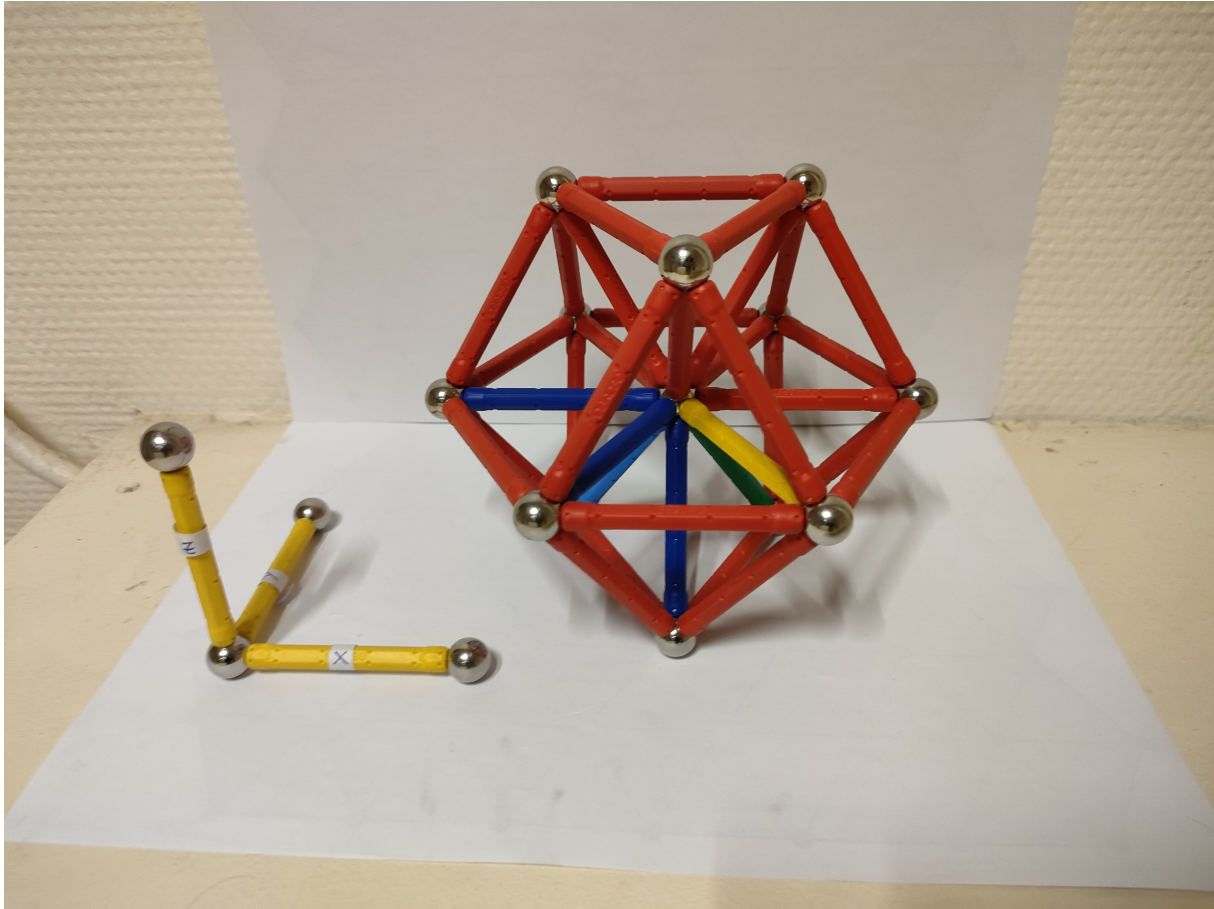


FIGURE B.6 – Représentation d’une cellule (au centre du cuboctaèdre rouge) et de ces 12 voisins si y est pair et z est impair. Les bâtonnets en bleu foncé représentent les « directions pures » et les bâtonnets en jaune, vert et bleu clair représentent les « directions croisées ». Tout autre bâtonnet en rouge représente une direction quelconque.

Considérons la cellule (x, y, z) au centre du cuboctaèdre sur la figure B.6 :

- Si le voisin de gauche de la cellule est inoccupé $(x - 1, y, z)$, on vérifiera si le voisin en avant et en bas $(x, y + 1, z - 1)$ est occupé (bâtonnet bleu clair).
- Si le voisin en arrière de la cellule est inoccupé $(x, y - 1, z)$, on vérifiera si le voisin à droite et en arrière $(x + 1, y - 1, z)$ est occupé (bâtonnet jaune).
- Si le voisin du bas de la cellule est inoccupé $(x, y, z - 1)$, on vérifiera si le voisin à droite, en avant et en bas $(x + 1, y + 1, z - 1)$ est occupé (bâtonnet vert).

Cas y impair et z impair :

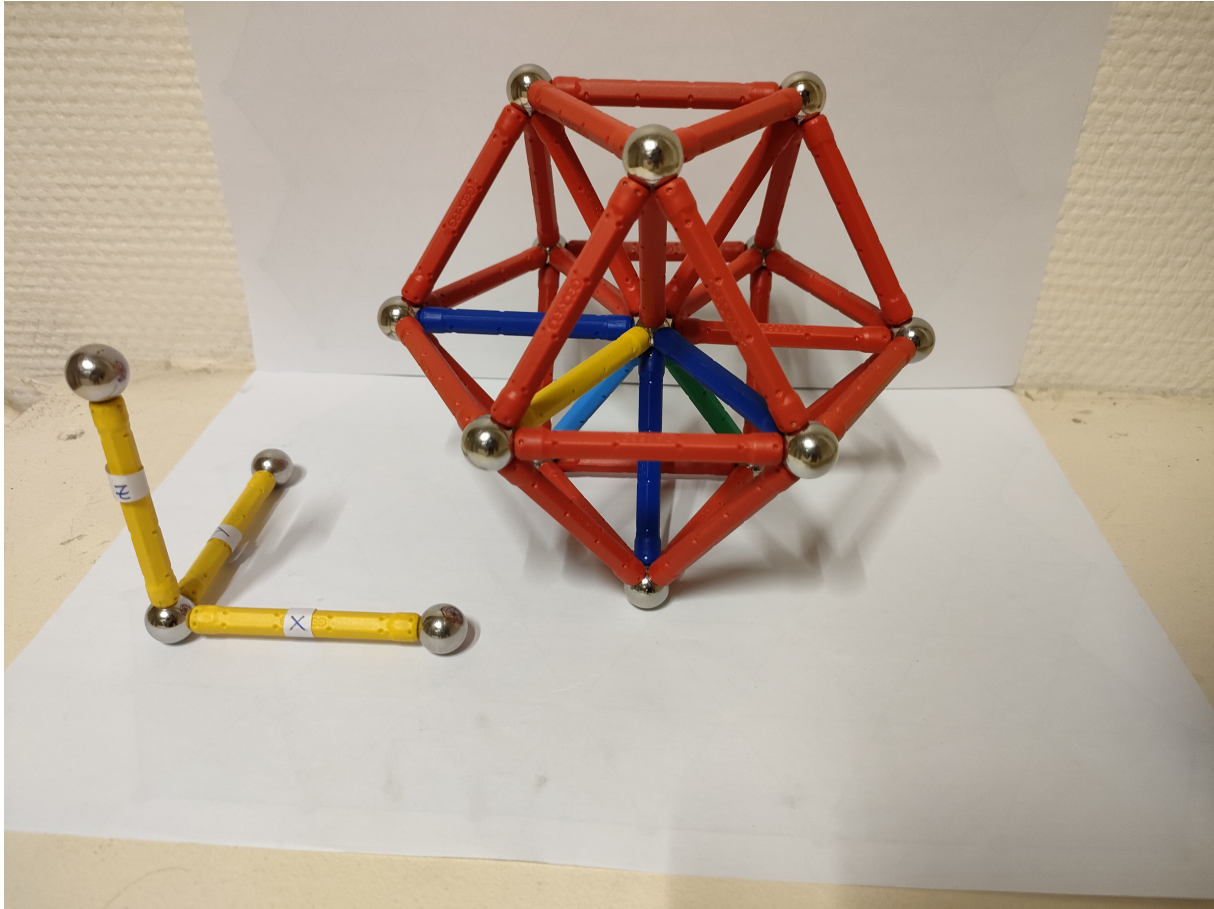


FIGURE B.7 – Représentation d’une cellule (au centre du cuboctaèdre rouge) et de ces 12 voisins si y est impair et z est impair. Les bâtonnets en bleu foncé représentent les « directions pures » et les bâtonnets en jaune, vert et bleu clair représentent les « directions croisées ». Tout autre bâtonnet en rouge représente une direction quelconque.

Considérons la cellule (x, y, z) au centre du cuboctaèdre sur la figure B.7 :

- Si le voisin de gauche de la cellule est inoccupé $(x - 1, y, z)$, on vérifiera si le voisin à gauche, en avant et en bas $(x - 1, y + 1, z - 1)$ est occupé (bâtonnet bleu clair).
- Si le voisin en arrière de la cellule est inoccupé $(x, y - 1, z)$, on vérifiera si le voisin à gauche et en arrière $(x - 1, y - 1, z)$ est occupé (bâtonnet jaune).
- Si le voisin du bas de la cellule est inoccupé $(x, y, z - 1)$, on vérifiera si le voisin en avant et en bas $(x, y + 1, z - 1)$ est occupé (bâtonnet vert).

Conditions de périodicité :

Pour finaliser le nouvel algorithme, il est nécessaire d'introduire les conditions périodiques de bord. Deux cellules aux bord du système pourront être étiquetées du même cluster même si elles sont séparées par une vaste étendue de cellules inoccupées.

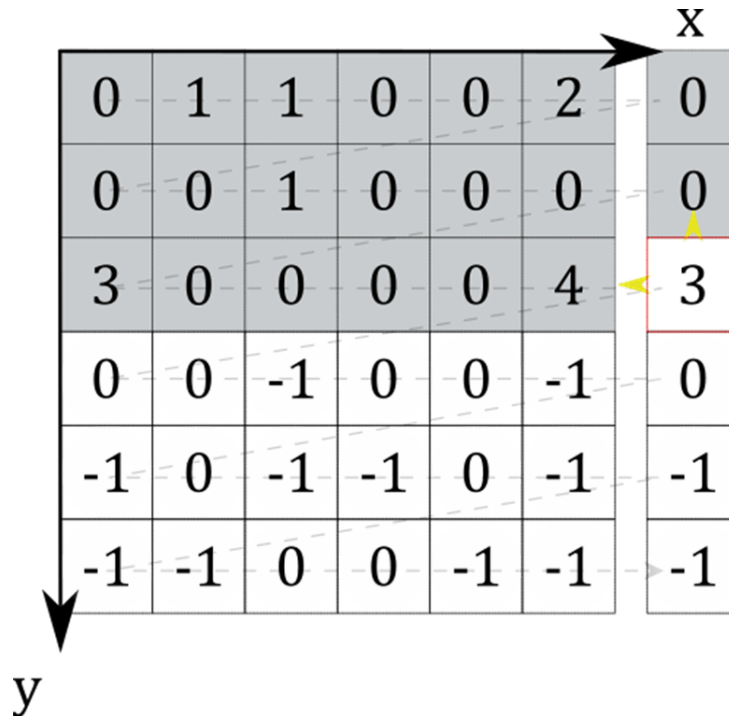


FIGURE B.8 – Représentation de l'évaluation d'une cellule du système en suivant le serpentement ligne par ligne, en prenant en compte les conditions périodiques de bord.

Pour procéder ainsi, l'astuce algorithmique consiste à passer à nouveau sur les bords du système en effectuant une copie du bord initial. Comme illustré sur la figure B.8, quand le ratisseur arrive au bout d'une ligne, il ne va pas descendre à la suivante mais passer sur la cellule copiée et ainsi créer une classe d'équivalence entre les deux cellules sur les bords opposés. Ainsi, une fois le ratissage initial terminé, lors de la réétiquetage final, les cellules seront considérées comme voisines et donc faisant partie du même ensemble. Ici par exemple, une classe d'équivalence va être créée entre les clusters numérotés 3 et 4 alors que cette classe d'équivalence n'existerait pas pour la même grille dans une configuration non périodique.

Nous avons donc développé un code permettant d'exécuter l'algorithme d'Hoshen-Kopelman sur un réseau 3D hexagonal périodique. Il peut être appliqué sur nos systèmes et sur différents états parmi notre liste d'états, afin d'étudier les phénomènes de percolation.

Annexe C

Modèle phénoménologique analytique de CIG pour l'interprétation des résultats issus du modèle par AC.

Notations :

- f = fraction volumique des carbures de chrome dans le réseau intergranulaire
- t = temps
- z = axe vertical de progression de la corrosion
- N_g = nombre de grains du Voronoï ($N_g = 104$ dans la thèse)
- V_{tot} = Volume du Voronoï ($V_{tot} = N_{xyz}$ en cellules)
- V_{IGN} = Volume du réseau intergranulaire (en cellules, joints de grains d'épaisseur 2)
- S = Surface du Voronoï exposée à la solution agressive à $t = 0$ ($S = N_{xy}$ en cellules)
- d = dimension caractéristique des grains ($d \simeq (N_{xyz}/N_g)^{1/3}$)
- ϵ = facteur de tortuosité associé à la géométrie des grains
- L = longueur caractéristique de contournement des grains ($L = \epsilon d$, avec $\epsilon \simeq 1.3$ dans le cas de grains convexes quasi-isotropes)
- t_c = temps effectif de contournement d'un grain (fonction de f)
- n = fraction de t_c correspondant au début du régime transitoire de décrochement de grains
- t_{deb} = temps correspondant au début du régime transitoire de décrochement de grains
($t_{deb} = t_c/n$)
- t_{trans} = durée du régime transitoire de décrochement de grains ($t_{trans} = 1,5 t_c - t_{deb} = (1,5 - 1/n)t_c$)
- $R_{\Sigma\omega}$ = rapport surface sur volume des grains ($R_{\Sigma\omega} \simeq 0.5V_{IGN}/N_{xyz} \simeq 3,25/d$)

- R = rayon des carbures de chrome
- n_{cc} = nombre total de CC de volume $2\pi R^2$ dans le réseau intergranulaire ($n_{cc} \simeq fV_{IGN}/(2\pi R^2)$)
- $\lambda(f)$ = distance moyenne séparant les germes des CC, pour f fixé
- v_{grn} = vitesse de corrosion granulaire (liée à P_{GRN} dans le modèle AC)
- v_{ign} = vitesse de corrosion intergranulaire (liée à P_{IGN} dans le modèle AC)
- v_{depl} = vitesse des zones déplétées (liée à $P_{GRNDEP} = 1$ dans le modèle AC)
- $S_g(t)$ = surface exposée à la corrosion granulaire au temps t
- $ETL(t)$ = perte homogène d'épaisseur, équivalente à la perte de masse (ou volume), au temps t
- $CR(t)$ = vitesse de perte de masse (dérivée de $ETL(t)$ par rapport au temps)
- CR_{max} = vitesse maximale de perte de masse (dérivée de $ETL(t)$ en régime stationnaire)
- $CR_{diss}(t)$ = vitesse de perte de masse par corrosion granulaire ($CR_{diss}(t) = v_{grn}S_g(t)/S$)
- v_{eff} = vitesse effective de corrosion des joints de grains dans le réseau intergranulaire (fonction de f)
- v_z = projection sur l'axe Oz de la vitesse effective v_{eff}
- $\Omega_{cig}(t)$ = volume moyen affecté par la CIG au temps t

C.1 Principes, hypothèses et limites du modèle

Le modèle qui suit permet d'obtenir sous forme analytique l'évolution temporelle de la surface de grain $S_g(t)$ en contact avec la solution, ainsi que sa dépendance par rapport à f . On déduit directement de cette dernière l'évolution de la vitesse de corrosion $CR(t)$ et de l'épaisseur équivalente perdue $ETL(t)$. Les formules sont obtenues grâce à une description schématique des processus, valable en moyenne statistique, qui repose d'une part sur les concepts simplifiés illustrés sur la figure C.1, et d'autre part sur l'hypothèse d'un processus de corrosion en trois étapes (voir figure C.2) :

- **Étape 1** ($0 \leq t \leq t_{deb}$) : Le matériau n'est soumis qu'à des processus de dissolution. Aucun grain n'étant encore totalement « contourné » par la CIG, la perte de masse par déchaussement de grain demeure nulle, mais la surface exposée à la solution $S_g(t)$ croît.
- **Étape 2** ($t_{deb} \leq t \leq 1,5t_c = t_{deb} + t_{trans}$) : Parmi tous les grains contribuant à la surface initiale exposée à la corrosion (supposée plane), les premiers grains déchaussés sont ceux dont les volumes sont les plus petits. On suppose donc qu'à partir de l'instant $t_{deb} = (1/n)t_c$, qui correspond au temps de contournement d'un grain de taille $(1/n)$ fois la taille moyenne des grains, le processus de déchaussement progressif des grains débute. Au cours de cette

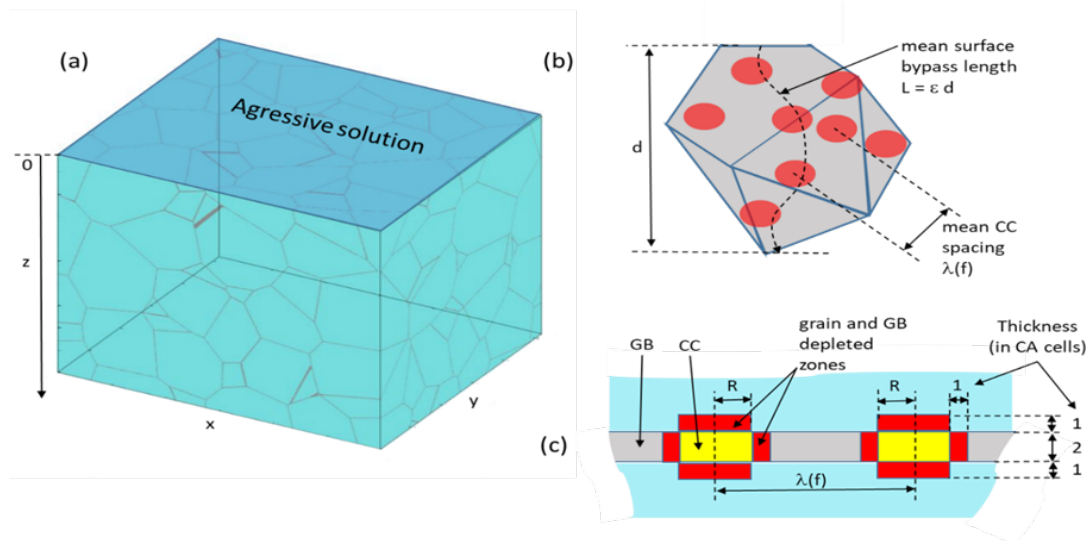


FIGURE C.1 – (a) Vue 3D du Voronoï et de la solution agressive à $t = 0$. (b) Contournement schématique d'un grain de taille « d » via les joints de grains qui l'entourent, qui résulte en un chemin moyen de longueur $L = \epsilon d$. En régime stationnaire, ce contournement est effectué par la CIG en un temps effectif $t_c = d/v_z$. Les zones déplétées associées aux CC sont en rouge, les centres de ces derniers étant distants de $\lambda(f)$. (c) Vue en coupe d'un joint de grain (en gris) séparant deux grains (en bleu turquoise), avec deux CC de rayon R (en jaune) et les zones déplétées adjacentes (en rouge).

étape de durée t_{trans} on suppose par ailleurs que la contribution du décrochement des grains à la vitesse $CR(t)$ croît linéairement avec le temps, à partir de 0, pour atteindre sa valeur maximale v_z à $t = 1,5t_c$, c'est-à-dire au moment où la CIG a pénétré à une profondeur correspondant (en moyenne) à 1,5 fois la taille caractéristique d des grains.

- **Etape 3** ($t > 1,5t_c$) : On suppose que le processus de corrosion a atteint son régime stationnaire. On a alors $CR(t) = CR_{max}$. La définition de ce régime suppose qu'on se place à l'échelle d'une surface comportant un très grand nombre de grains : en moyenne sur une telle surface, le nombre de grains qui se décrochent par unité de temps n'évolue plus et correspond au nombre de nouveaux grains attaqués par la CIG. Notons que ces grains sont déjà partiellement dissous au moment du décrochement. L'interface solide-solution se déplace alors à la vitesse constante v_z vers l'intérieur du matériau selon un processus auto-entretenu, se renouvelant « à surface $S_g(t)$ constante ».

Hypothèses principales du modèle :

- **H.1** On suppose que la vitesse v_{eff} de progression de la CIG le long des joints de grain ($v_{eff} = \epsilon d/t_c$) est très supérieure à v_{grn} , quelle que soit la valeur de f . La proportion déjà dissoute des grains, au moment de leur décrochement, reste donc faible en moyenne. Nous verrons que cette hypothèse est d'autant plus justifiée que v_{ign} est grand devant v_{grn} , d'une

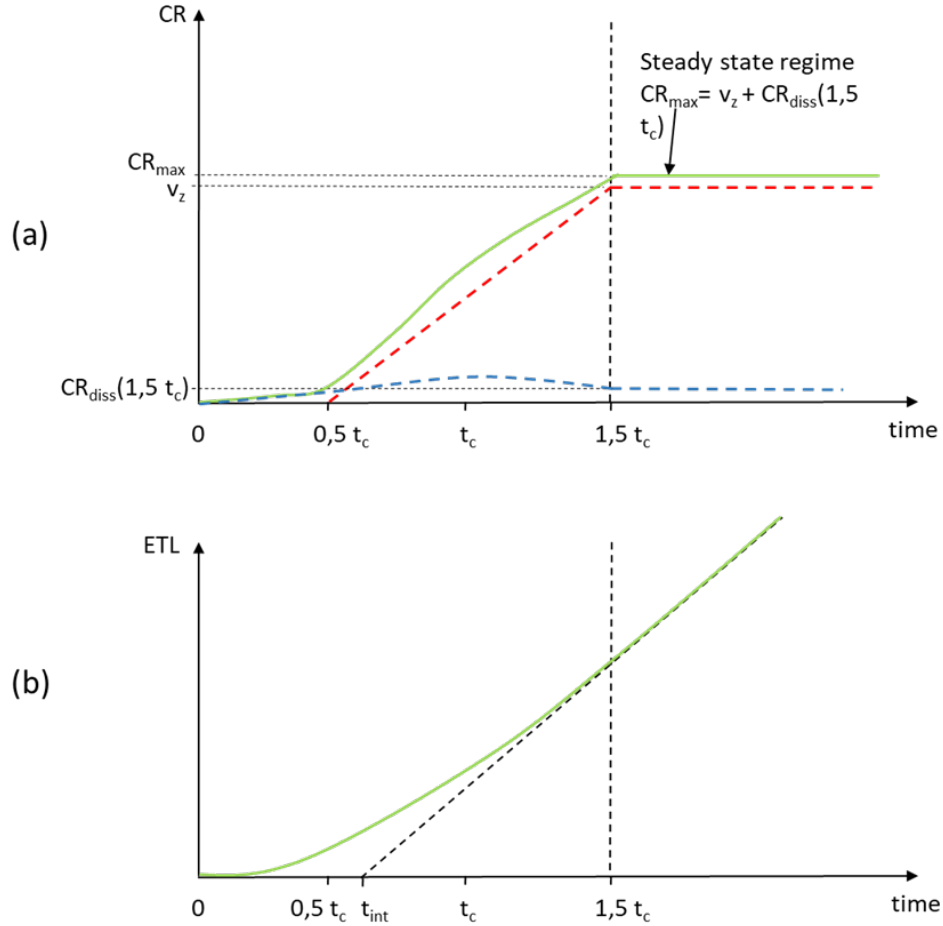


FIGURE C.2 – Succession et superposition des régimes de pertes de masse au cours de la CIG, illustration dans le cas $n = 2$, soit $t_{deb} = 0,5 t_c$. (a) Vitesses de pertes de masse : par dissolution granulaire $CR_{diss}(t)$ (pointillés bleus), par décrochement de grains (pointillés rouge), vitesse totale CR (somme des pertes par dissolution granulaire et par décrochement de grains, en vert). (b) $ETL(t)$ (en vert), soit l'intégrale sur le temps de la courbe $CR(t)$ représentée en vert sur la figure (a). La tangente à $ETL(t)$ durant le régime stationnaire (en pointillés noirs) coupe l'axe des abscisses à un temps t_{int} compris entre $0,5 t_c$ et t_c . On a par définition $CR_{max} = ETL(1,5 t_c)/(1,5 t_c - t_{int})$, soit $t_{int} = 1,5 t_c - ETL(1,5 t_c)/CR_{max}$.

part, et que f est grand d'autre part (v_{depl} étant par ailleurs supposé supérieur à v_{ign}).

- **H.2** En conséquence de l'hypothèse H.1, on peut supposer que le rapport surface sur volume $R_{\Sigma\omega}$ des grains n'évolue pas de façon notable au cours de la période précédant leur décrochement durant laquelle ils sont exposés à la corrosion granulaire. Nous supposons donc $R_{\Sigma\omega}$ constant.

Limite de validité « $f \leq f_{crit}$ » du modèle :

Pour des valeurs de f supérieures au seuil de percolation f_{crit} , la question des zones d'accès aux grains pour la solution corrosive devient centrale. En effet, étant donné l'hypothèse d'indissolubilité des carbures de chrome, la probabilité qu'un grain fasse partie d'un cluster de grains dont les frontières constituées de CC ne laissent que peu d'accès pour la solution augmente avec f (voir figure C.3). Dans ce cas il est clair que le seul concept de temps caractéristique de contournement des grains ne peut plus suffire à décrire l'évolution temporelle de la vitesse moyenne de perte de masse. Il faudrait lui adjoindre un temps caractéristique d'accès aux grains, t_{acc} , qui augmenterait fortement à partir du seuil f_{crit} . L'équilibre entre la diminution du temps de contournement t_c et l'augmentation de t_{acc} avec f conduirait alors au comportement de quasi-saturation (croissance très lente) de la vitesse CR observé dans les simulations par AC lorsque f croît au-delà de f_{crit} , ainsi qu'au décalage progressif vers les temps longs du régime de déchaussement de grains (voir partie C.3 de cette annexe). Le modèle simplifié exposé ici ne prend pas en compte ces aspects liés à la percolation au sein du réseau de CC, il n'est donc valable que pour $f \leq f_{crit}$.

Détermination de v_{eff} et v_z :

Cas "sans IGNDP"

Dans le cas d'un acier sensibilisé, un chemin de contournement moyen de longueur $L = \epsilon d$ est parcouru d'autant plus rapidement par la CIG qu'il comporte une part importante de zones déplétées (voir figure C.1(b)). En considérant la surface « 2D » totale du réseau intergranulaire (égale à $0,5 V_{IGN}$) comme la somme des surfaces des joints de grains, on voit que la distance moyenne séparant les centres des CC situés dans un même joint de grain est :

$$\lambda(f) \simeq \left(\frac{0.5V_{IGN}}{n_{cc}} \right)^{1/2} \simeq \left(\frac{\pi}{f} \right)^{1/2} R \quad (C.1)$$

Afin d'optimiser leur vitesse de parcours par la CIG, on peut concevoir les chemins de contournement moyen les plus rapides comme une succession de segments de longueur $\lambda(f)$ reliant les centres de deux CC voisins. La CIG parcourt donc ces chemins de la manière qu'elle parcourt les segments $\lambda(f)$, c'est-à-dire qu'une proportion $[(\lambda(f) - 2R)/\lambda(f)]$ est parcourue à la vitesse v_{ign} , et une proportion $[2R/\lambda(f)]$ à la vitesse v_{depl} . En raisonnant ainsi on obtient le temps effectif t_c

de contournement d'un grain

$$t_c = \left(\frac{\epsilon d}{\lambda(f)} \right) \left[\frac{\lambda(f) - 2R}{v_{ign}} + 2 \frac{R}{v_{depl}} \right] \quad (C.2)$$

$$= \epsilon d \frac{[(\pi/f)^{1/2} - 2]v_{depl} + 2v_{ign}}{v_{ign}v_{depl}(\pi/f)^{1/2}} \quad (C.3)$$

que l'on peut réécrire à l'aide de C.1 :

$$t_c = \left(\frac{\epsilon d}{\lambda(f)} \right) \frac{[\alpha(f) - 2]v_{depl} + 2v_{ign}}{\alpha(f)v_{ign}v_{depl}} \quad (C.4)$$

où $\alpha(f) = (\pi/f)^{1/2}$.

Cela nous permet de définir la vitesse effective $v_{eff} = \epsilon d/t_c$ de progression de la CIG au sein du réseau intergranulaire :

$$v_{eff} = \frac{v_{ign}v_{depl}\alpha(f)}{[\alpha(f) - 2]v_{depl} + 2v_{ign}} \quad (C.5)$$

Ainsi que sa projection v_z sur l'axe z , soit $v_z = d/t_c = v_{eff}/\epsilon$, donnée par :

$$v_z = \frac{v_{ign}v_{depl}\alpha(f)}{\epsilon[\alpha(f) - 2]v_{depl} + 2v_{ign}} \quad (C.6)$$

Cas "avec IGNDEP"

Dans la détermination t_c et v_{eff} ci-dessus, on a considéré que le segment de longueur $\lambda(f)$ était constitué d'une proportion $[(\lambda(f) - 2R)/\lambda(f)]$ parcourue à la vitesse v_{ign} et d'une proportion complémentaire $2R/\lambda(f)$ parcourue à la vitesse v_{depl} . Lorsque les cellules IGNDEP sont prises en compte (voir figure C.1(c)), on doit modifier cette répartition des longueurs à l'intérieur du segment $\lambda(f)$: on a une partie $[(\lambda(f) - 2R - 2)/\lambda(f)]$ parcourue à la vitesse v_{ign} et d'une partie complémentaire $2(R + 1)/\lambda(f)$ à la vitesse v_{depl} . On obtient ainsi

$$t'_c = \epsilon d \frac{[\alpha(f) - 2(1 + 1/R)]v_{depl} + 2(1 + 1/R)v_{ign}}{\alpha(f)v_{depl}v_{ign}} \quad (C.7)$$

Ce qui donne, comme dans le cas précédent

$$v'_{eff} = \frac{v_{ign}v_{depl}\alpha(f)}{[\alpha(f) - 2(1 + 1/R)]v_{depl} + 2(1 + 1/R)v_{ign}} \quad (C.8)$$

Ainsi que sa projection v_z sur l'axe z , soit $v_z = d/t_c = v_{eff}/\epsilon$, donnée par :

$$v'_z = \left(\frac{1}{\epsilon} \right) \frac{v_{ign}v_{depl}\alpha(f)}{[\alpha(f) - 2(1 + 1/R)]v_{depl} + 2(1 + 1/R)v_{ign}} \quad (C.9)$$

Remarque 1 (Lien entre la vitesse v_z et la vitesse V_{max} définie au § 3.4) :

Les chemins que nous venons de définir, qui nous ont permis de définir la vitesse $v_z(f)$, sont des "chemins moyens les plus rapides". Remarquons cependant qu'étant donné le positionnement aléatoire des germes de CC, il existe nécessairement des chemins encore plus rapides permettant de traverser le Voronoï, que nous pourrions appeler "chemins optimaux" : ils correspondent à des configurations particulières du positionnement des disques de CC, qui génèrent localement des

chemins tels qu'en moyenne sur ces chemins, la distance entre les disques est inférieure à $\lambda(f)$. Autrement dit ces "chemins optimaux" sont parcourus à une vitesse qui correspond à $v_z(f')$, où $f' = f + \delta f$. C'est au plus rapide de ces chemins optimaux que correspond la vitesse V_{max} définie au § 3.4. Cela permet de comprendre pourquoi on a systématiquement $V_{max} > CR_{max}$ dans les simulations par AC puisque, comme nous le montrons dans cette annexe, $CR_{max}(f)$ est directement lié à $v_z(f)$. On a donc qualitativement $V_{max} - CR_{max} \simeq v_z(f + \delta f) - v_z(f)$ dans le domaine $0 < f < f_{crit}$. Remarquons enfin que, la dérivée seconde de v_z par rapport à f et v_{ign} étant négative, on s'attend à ce que la différence $V_{max} - CR_{max}$ soit d'autant plus grande que v_{ign} est petit (v_{depl} étant fixé par ailleurs). C'est exactement ce que l'on observe dans les simulations par AC, lorsque l'on passe du régime transpassif au régime passif, les écarts entre V_{max} et CR_{max} étant exacerbés dans ce dernier.

Remarque 2 : Compte-tenu du fait que $v_{depl} > v_{ign}$ (voir hypothèse H.1), on a nécessairement $t'_c < t_c$, $v'_{eff} > v_{eff}$ et $v'_z > v_z$, ces inégalités étant d'autant plus marquées que R est petit. Cela signifie qu'on s'attend à ce que les différences entre les résultats « avec » et « sans » IGNDP des simulations par AC soient plus prononcées dans le cas $R = 5$ que dans le cas $R = 15$ dans l'intervalle $0 \leq f \leq f_{crit}$.

Remarque 3 (domaine de validité des définitions de t_c et t'_c) : Dans le cas « sans IGNDP », on doit vérifier que $\alpha(f) \leq 2$ pour que la définition de t_c ait un sens (au-delà de f_{max} tel que $\alpha(f_{max}) = 2$, les disques de CC se touchent deux à deux, les chemins correspondants sont donc entièrement parcourus à la vitesse v_{depl} , et on a donc $v_{eff} \simeq v_{depl}$). On obtient alors la condition de validité $f \leq f_{max} = \pi/4 \simeq 0,78$. De la même manière on obtient $f \leq f'_{max}(R) = \pi/(4(1 + 1/R))$ dans le cas « avec IGNDP », ce qui donne $f'_{max}(R = 15) \simeq 0,74$ et $f'_{max}(R = 5) \simeq 0,65$. Dans tous les cas étudiés ici, nous voyons que les limites f_{max} sont supérieures aux seuils de percolation f_{crit} correspondants, qui définissent les limites de ce modèle analytique. On peut donc utiliser cette description des chemins de contournement dans tout le domaine $f \leq f_{crit}$.

NB : Dans la partie C.2 qui suit on notera indifféremment les quantités t_c , v_{eff} et v_z associées aux deux cas « avec » et « sans » IGNDP. On se rappellera néanmoins que les prédictions du modèle analytique à f fixé ne dépendent pas de R dans le cas « sans IGNDP », alors qu'elles dépendent de R dans le cas « avec IGNDP ».

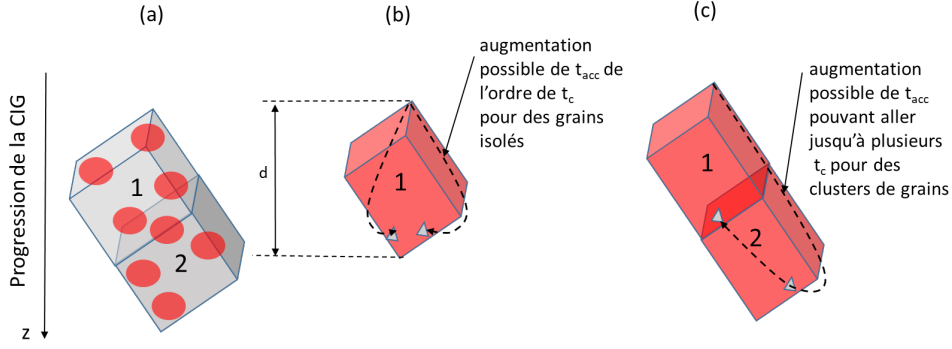


FIGURE C.3 – (a) Représentation schématique de deux grains connexes, dans un cas partiellement sensibilisé, avec les zones déplétées aux CC en rouge. (b) Cas d'un degré de sensibilisation plus élevé, certains grains ont leur surface externe quasi-totalement entourée de CC indissolubles. Le temps nécessaire à la CIG pour les contourner et les détacher augmente, car t_{acc} peut être du même ordre de grandeur que t_c . (c) Si le degré de sensibilisation est encore plus élevé, la vision schématique exprimée en (b) s'applique à des clusters de grains. Le temps d'accès t_{acc} augmente encore.

C.2 Évolution de $S_g(t)$, $CR(t)$ et $ETL(t)$

En l'absence de décrochement de grains, les variations temporelles de $S_g(t)$ résultent du bilan net entre deux processus : d'une part la « création de surface de grain exposée au milieu agressif » (due à l'augmentation du volume $\Omega_{cig}(t)$ affecté par la CIG au cours du temps), et d'autre part la « consommation instantanée de surface de grain » par dissolution granulaire à la vitesse v_{grn} . On a donc pour $S_g(t)$ l'équation bilan suivante, dans le cas général où v_{grn} est fonction du temps :

$$\frac{dS_g(t)}{dt} = R_{\Sigma\omega} \frac{d\Omega_{cig}(t)}{dt} - R_{\Sigma\omega} S_g(t) v_{grn}(t) \quad (C.10)$$

Il s'agit d'une équation différentielle linéaire du premier ordre, dont la solution est connue :

$$S_g(t) = \exp\left(-\int_0^t R_{\Sigma\omega} v_{grn}(u) du\right) \left[S_g(0) + R_{\Sigma\omega} \int_0^t \frac{d\Omega_{cig}(u)}{du} \exp\left(\int_0^u R_{\Sigma\omega} v_{grn}(s) ds\right) du \right] \quad (C.11)$$

Dans la suite on considère que la vitesse de corrosion granulaire est constante, soit $v_{grn}(t) = v_{grn}$, on pose par ailleurs $V_c = R_{\Sigma\omega} v_{grn}$, $B_d = V_c t_{deb}$ et $B_t = V_c t_{trans}$, où V_c (dont la dimension est un $temps^{-1}$) représente la vitesse globale de dissolution d'un grain de rapport surface/volume $R_{\Sigma\omega}$ lorsque la vitesse locale de dissolution est égale à v_{grn} .

Étape 1 ($0 \leq t \leq t_{deb}$) :

Au cours de l'étape 1, on a une progression du volume moyen affecté par la CIG qui s'écrit simplement $(d\Omega_{cig}(t)/dt) = S v_z$. D'après l'équation (C.11), sachant qu'à $t = 0$ on a $S_g(0) = S$ (la surface initiale du matériau étant supposée « plane » et constituée de faces de grains), on

obtient :

$$\frac{S_g(t)}{S} = \exp(-V_c t) + \frac{v_z}{v_{grn}} (1 - \exp(-V_c t)) \quad (\text{C.12})$$

En se rappelant que l'on a $t_c = d/v_z$, on obtient par C.12, la valeur de S_g à l'instant $t = t_{deb} = t_c/n$ où le processus de décrochement de grains débute :

$$\frac{S_g(t_{deb})}{S} = \exp(-B_d) + \frac{v_z}{v_{grn}} (1 - \exp(-B_d)) \quad (\text{C.13})$$

La vitesse de perte de masse par dissolution $CR_{diss}(t)$ étant par définition égale à $v_{grn} S_g(t)/S$, on déduit de C.12 :

$$CR(t) = CR_{diss}(t) = v_{grn} \exp(-V_c t) + v_z (1 - \exp(-V_c t)) \quad (\text{C.14})$$

$$CR(t_{deb}) = CR_{diss}(t_{deb}) = v_{grn} \exp(-B_d) + v_z (1 - \exp(-B_d)) \quad (\text{C.15})$$

Ainsi que la perte d'épaisseur équivalente donnée par $ETL(t) = \int_0^t CR(u) du$:

$$ETL(t) = v_z t + \left(\frac{1}{R_{\Sigma\omega}} \right) \left(1 - \frac{v_z}{v_{grn}} \right) (1 - \exp(-V_c t)) \quad (\text{C.16})$$

$$ETL(t_{deb}) = v_z t_{deb} + \left(\frac{1}{R_{\Sigma\omega}} \right) \left(1 - \frac{v_z}{v_{grn}} \right) (1 - \exp(-B_d)) \quad (\text{C.17})$$

Étape 2 ($t_{deb} \leq t \leq 1,5t_c = t_{deb} + t_{trans}$) :

Au cours de l'étape 2, le processus de décrochement de grains débute. On doit donc traduire le bilan net des deux effets contradictoires que sont le décrochement et la progression de la CIG dans le matériau, en termes d'évolution temporelle de la surface accessible à la corrosion granulaire. On suppose pour cela que la vitesse de variation du volume moyen affecté par la CIG diminue linéairement avec le temps à partir de sa valeur initiale Sv_z à $t = t_{deb}$, atteignant la valeur 0 à $t = 1,5t_c$, instant où l'on considère que le processus de perte de masse a atteint un régime stationnaire. Cela s'écrit simplement $(d\Omega_{cig}(t)/dt) = Sv_z(1,5t_c - t)/t_{trans}$, pour $t_{deb} \leq t \leq 1,5t_c$. Afin de simplifier l'écriture on raisonne dans ce qui suit sur $t' = (t - t_{deb})$, de sorte que t' varie entre 0 et t_{trans} , $S_g(t' = 0) = S_g(t_{deb})$ et $(d\Omega_{cig}(t)/dt) = Sv_z(1 - t'/t_{trans})$. On exprime par ailleurs tous les résultats en fonction de $S_g(t_{deb})$ donnée par C.13. D'après C.11 on a donc :

$$S_g(t') = \exp(-R_{\Sigma\omega} v_{grn} t') \left[S_g(t_{deb}) + R_{\Sigma\omega} \int_0^{t'} Sv_z \left(1 - \frac{u}{t_{trans}} \right) \exp(R_{\Sigma\omega} v_{grn} u) du \right] \quad (\text{C.18})$$

Soit

$$S_g(t') = \exp(-V_c t') S_g(t_{deb}) + S \left(\frac{v_z}{v_{grn}} \right) \left[\left(1 + \frac{1}{B_t} \right) (1 - \exp(-V_c t')) - \frac{t'}{t_{trans}} \right] \quad (\text{C.19})$$

Ce qui donne finalement (en se rappelant que $t' = t - t_{deb}$), pour $t_{deb} \leq t \leq 1,5t_c$:

$$S_g(t) = \exp(-V_c(t - t_{deb})) S_g(t_{deb}) + S \left(\frac{v_z}{v_{grn}} \right) \left[\left(1 + \frac{1}{B_t} \right) [1 - \exp(-V_c(t - t_{deb}))] - \frac{t - t_{deb}}{t_{trans}} \right] \quad (\text{C.20})$$

Et

$$S_g(t_c) = \exp(-Bt)S_g(t_{deb}) + S \left(\frac{v_z}{v_{grn}} \right) \left[\left(1 + \frac{1}{Bt} \right) (1 - \exp(-Bt)) - 1 \right] \quad (C.21)$$

On déduit de (C.20), comme à l'étape 1, l'expression de $CR_{diss}(t)$ pour $t_{deb} \leq t \leq 1,5t_c$:

$$CR_{diss}(t) = v_{grn} \exp(-V_c(t - t_{deb})) \frac{S_g(t_{deb})}{S} + v_z \left[\left(1 + \frac{1}{Bt} \right) [1 - \exp(-V_c(t - t_{deb}))] - \frac{t - t_{deb}}{t_{trans}} \right] \quad (C.22)$$

Que l'on peut aussi réécrire

$$CR_{diss}(t) = \exp(-V_c(t - t_{deb})) \left[v_{grn} \frac{S_g(t_{deb})}{S} - v_z \left(1 + \frac{1}{Bt} \right) \right] + v_z \left[1 + \frac{1}{Bt} - \frac{t - t_{deb}}{t_{trans}} \right] \quad (C.23)$$

d'où

$$CR_{diss}(1,5t_c) = \exp(-Bt) \left[v_{grn} \frac{S_g(t_{deb})}{S} - v_z \left(1 + \frac{1}{Bt} \right) \right] + \frac{v_z}{Bt} \quad (C.24)$$

Pour obtenir $CR(t)$ on doit ajouter à $CR_{diss}(t)$ la vitesse de perte de masse par décrochement de grain. Rappelons que nous avons supposé que cette dernière croît linéairement avec le temps à partir de sa valeur initiale 0 à $t = t_{deb}$, atteignant sa valeur maximale v_z à $t = 1,5t_c$, instant où l'on considère que le processus de perte de masse a atteint un régime stationnaire. On a donc :

$$CR(t) = CR_{diss}(t) + v_z \frac{t - t_{deb}}{t_{trans}} \quad (C.25)$$

D'où son expression complète avec $CR_{diss}(t)$ donné par C.23, pour $t_{deb} \leq t \leq 1,5t_c$:

$$CR(t) = \exp(-V_c(t - t_{deb})) \left[v_{grn} \frac{S_g(t_{deb})}{S} - v_z \left(1 + \frac{1}{Bt} \right) \right] + v_z \left[1 + \left(\frac{1}{Bt} \right) \right] \quad (C.26)$$

d'où l'on tire

$$CR(1,5t_c) = \exp(-Bt) \left[v_{grn} \frac{S_g(t_{deb})}{S} - v_z \left(1 + \frac{1}{Bt} \right) \right] + v_z \left[1 + \frac{1}{Bt} \right] \quad (C.27)$$

Pour $t_{deb} \leq t \leq 1,5t_c$ on a enfin $ETL(t) = ETL(t_{deb}) + \int_{t_{deb}}^t CR(u)du$ où $ETL(t_{deb})$ est donnée par C.17 et CR est donnée par C.26, soit :

$$ETL(t) = ETL(t_{deb}) + \frac{1}{R_{\Sigma\omega}} \left[\frac{S_g(t_{deb})}{S} - \frac{v_z}{v_{grn}} \left(1 + \frac{1}{Bt} \right) \right] [1 - \exp(-V_c(t - t_{deb}))] + v_z(t - t_{deb}) \left(1 + \frac{1}{Bt} \right) \quad (C.28)$$

Soit

$$ETL(1,5t_c) = ETL(t_{deb}) + \frac{1}{R_{\Sigma\omega}} \left[\frac{S_g(t_{deb})}{S} - \frac{v_z}{v_{grn}} \left(1 + \frac{1}{Bt} \right) \right] [1 - \exp(-Bt)] + v_z t_{trans} \left(1 + \frac{1}{Bt} \right) \quad (C.29)$$

Etape 3 ($t > 1,5t_c$) :

Au cours de l'étape 3 le régime stationnaire est établi. La vitesse équivalente de perte de masse est constante, égale à sa valeur maximale $CR(1,5t_c)$ (qui correspond à la valeur CR_{max} obtenue

par les AC). La perte d'épaisseur équivalente à la perte de masse évolue alors linéairement avec le temps et s'écrit :

$$ETL(t) = ETL(1,5t_c) + CR(1,5t_c)(t - 1,5t_c) \quad (C.30)$$

où $CR(1,5t_c)$ est donnée par (C.27) et $ETL(1,5t_c)$ par (C.27).

C.3 Comparaison des résultats issus du modèle simplifié avec les simulations par AC

L'objectif de cette comparaison est de montrer qu'on peut trouver un jeu unique de valeurs des vitesses de corrosion v_{grn} , v_{ign} , et v_{depl} (*i.e.* valable quel que soient les valeurs de f comprises entre 0 et $f_{crit} \simeq 50\%$, quelle que soit la configuration « avec ou sans IGNDP » et quelle que soit la valeur $R = 15$ ou $R = 5$ du rayon des CC) qui permette d'obtenir un bon accord entre les formules analytiques et les simulations par AC obtenues pour $CR(t)$ et $ETL(t)$. Dans toute cette partie le jeu de paramètres utilisé pour le modèle analytique est : $v_{depl} = 1$; $v_{ign} = 0,04$; $v_{grn} = 0,01$; $t_{deb} = t_c/3$; $\epsilon = 1,3$.

NB : La valeur initiale $CR(t = 0)$ donnée par le modèle analytique est par définition à peu près égale à v_{grn} . On considère en effet que la corrosion s'attaque à une surface initiale S supposée plane et constituée quasi-uniquement de grains¹, et que la vitesse de corrosion granulaire est égale à v_{grn} , de manière homogène sur cette surface. La vitesse initiale obtenue par les AC est en revanche choisie égale à 0. Cela explique le décalage entre formules analytiques et simulations par AC pour les valeurs de CR à $t = 0$.

C.3.1 Régime transpassif ($P_{depl} = 1, P_{ign} = 0,1; P_{grn} = 0,01$), sans IGNDP, $R = 15$

Dans ce paragraphe, les valeurs de $ETL(t)$ issues des simulations par AC sont des moyennes sur $\Delta t = 300$ itérations (les valeurs de CR issues des AC le sont donc aussi, puisque CR est définie comme la dérivée temporelle de ETL). Le cas $f = 0\%$ est par définition un cas sans CC, donc indépendant de la valeur de R et « sans IGNDP », nous l'abordons ici. Nous avons représenté à gauche sur la figure C.4 les évolutions temporelles de $CR(t)$ et $CR_{diss}(t)$ obtenues avec les formules analytiques, celle de $CR(t)$ issue des simulations par AC ainsi que la valeur de CR_{max} définie par la pente en régime stationnaire de la courbe $ETL(t)$ obtenue par AC. On constate que l'accord entre le modèle analytique et les simulations par AC en ce qui concerne la valeur de CR_{max} . On constate également que le processus de décrochement de grains démarre vers $t_c/4$

1. Les joints de grains ne représentent qu'une fraction V_{IGN}/V_{tot} (soit de l'ordre de 2,5%) de la surface initiale, dans le cas $f = 0\%$. Cette même fraction se répartit ensuite entre cellules CC, IGNDP et IGN lorsque f est non nul.

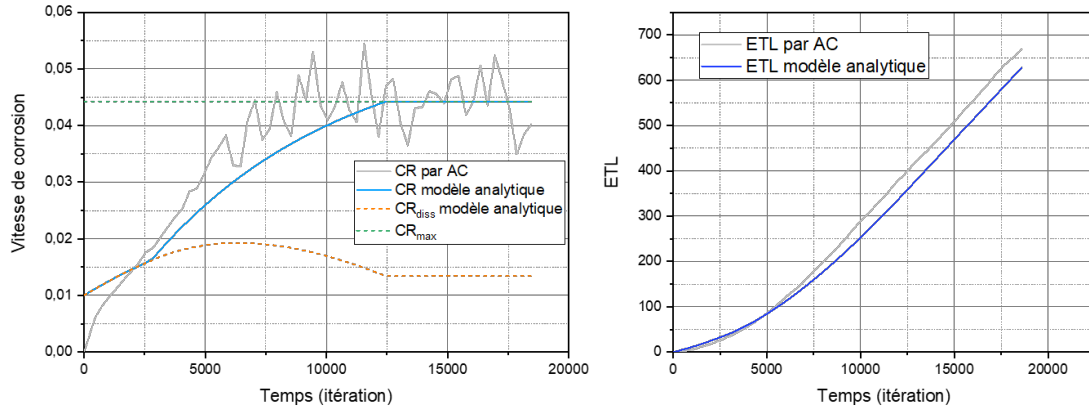


FIGURE C.4 – Valeurs des différentes vitesses de corrosion équivalentes dans le cas $f = 0\%$. En vert : vitesse CR_{max} obtenue par AC. En gris : $CR(t)$ obtenue par AC (dérivée temporelle des valeurs de $ETL(t)$ moyennées sur $\Delta t = 300$ itérations). En bleu : $CR(t)$ par le modèle analytique. En orange : $CR_{diss}(t)$ par modèle analytique.

dans le cas des AC, donc un peu avant la valeur $t_c/3$ attribuée à t_{deb} dans le modèle analytique. A droite sur la figure C.4 sont représentées les évolutions temporelles de ETL , dans le cas AC (en gris) et dans le cas du modèle analytique. On retrouve bien sur ces courbes l'accord parfait sur les pentes associées au régime stationnaire de décrochement de grains, avec un décalage constant sur les valeurs de ETL , qui est dû au décalage sur le démarrage du processus de décrochement.

Nous avons représenté sur la figure C.5, pour $f = 24, 42, 49$ et 52% , les évolutions temporelles de $CR(t)$ et $CR_{diss}(t)$ obtenues avec les formules analytiques, celle de $CR(t)$ issue des simulations par AC, ainsi que la valeur de CR_{max} obtenue par AC.

Dans le tableau C.1 sont regroupées les valeurs des principales vitesses de corrosion issues du modèle analytique et des simulations par AC, ainsi que la valeur de t_c , en fonction de f . On constate que les prédictions du modèle analytique sont conformes aux résultats des simulations par AC, avec des écarts relatifs de l'ordre de 5%, en ce qui concerne les valeurs de la vitesse de perte de masse en régime stationnaire, de $f = 0$ jusqu'à $f = 0,52$ inclus. Notons que les valeurs de $CR_{diss}(1,5t_c)$ montrent que la surface de grain exposée à la solution en régime stationnaire $S_g(1,5t_c)$ est de l'ordre de $1,35 S$ pour $f = 0$, et qu'elle croît jusqu'à environ $3,1 S$ pour $f = 0,52^2$.

2. On a par définition $CR_{diss}(1,5t_c) = v_{grn} S_g(1,5t_c)/S$, avec ici $v_{grn} = 0,01$.

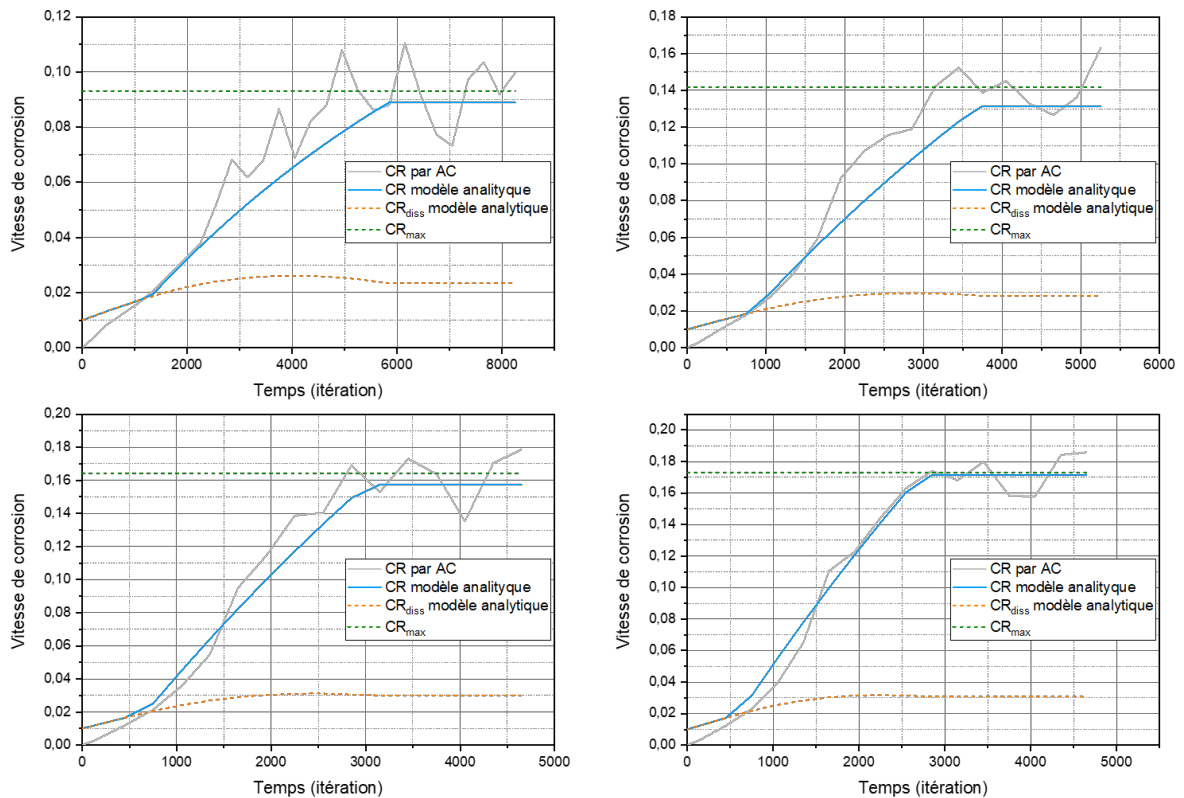


FIGURE C.5 – Valeurs des différentes vitesses de corrosion équivalentes dans les cas $f = 0,24$ (a) ; $f = 0,42$ (b) ; $f = 0,49$ (c) ; $f = 0,52$ (d), sans IGNDP, pour $R = 15$. En vert : vitesse CR_{max} obtenue par AC. En gris : $CR(t)$ obtenue par AC (dérivée temporelle des valeurs de $ETL(t)$ moyennées sur $\Delta t = 300$ itérations). En bleu : $CR(t)$ par modèle analytique. En orange : $CR_{diss}(t)$ par modèle analytique.

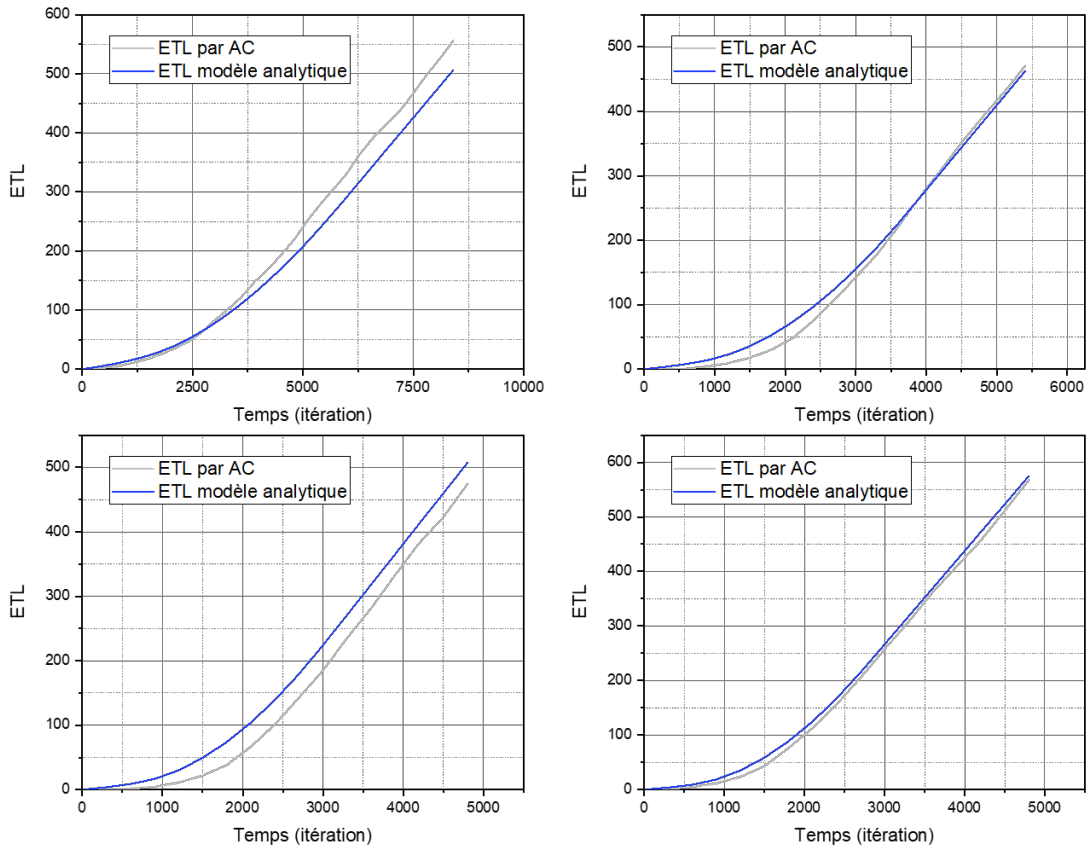


FIGURE C.6 – Évolutions temporelles comparées de $ETL(t)$, en bleu pour le modèle analytique, en gris pour les simulations par AC, dans le cas « sans IGNDP ». (a) $f = 0,24$; (b) $f = 0,42$; (c) $f = 0,49$; (d) $f = 0,52$. Noter l'échelle des abscisses différente dans le cas (a).

TABLE C.1 – sans IGNDP, $R = 15$

f en %	0	24	42	49	52	63
CR_{max} par AC	0,0442	0,093	0,1406	0,163	0,1656	0,1835
$CR(1,5t_c)$	0,0442	0,089	0,1315	0,1574	0,1714	0,2532
v_z	0,030	0,0655	0,1032	0,1273	0,140	0,2194
$CR_{diss}(1,5t_c)$	0,0135	0,0235	0,0283	0,0301	0,0314	0,0338
t_c	8239	3892	2471	2004	1815	687

Nous avons représenté sur la figure C.6, pour $f = 24, 42, 49$ et 52 %, les évolutions temporelles comparées de $ETL(t)$ entre le modèle analytique (courbes bleues) et les simulations par AC (courbes grises).

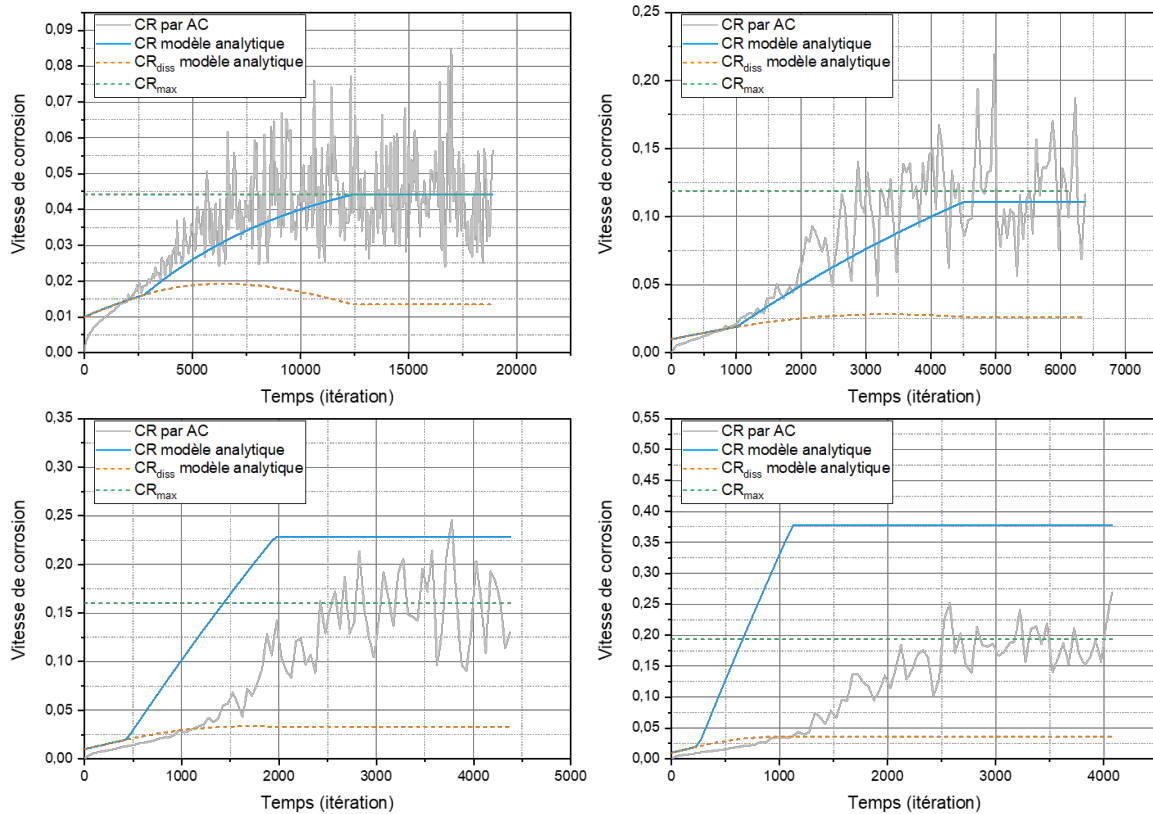


FIGURE C.7 – Valeurs des différentes vitesses de corrosion équivalentes dans les cas $f = 0$ (a) ; $f = 0,24$ (b) ; $f = 0,42$ (c) ; $f = 0,49$ (d). En vert : vitesse CR_{max} obtenue par AC. En gris : $CR(t)$ obtenue par AC (dérivée temporelle des valeurs de $ETL(t)$ moyennées sur $\Delta t = 50$ itérations). En bleu : $CR(t)$ par modèle analytique. En orange : $CR_{diss}(t)$ par modèle analytique.

C.3.2 Régime transpassif ($P_{depl} = 1, P_{ign} = 0,1; P_{grn} = 0,01$), avec IGNDEP, $R = 15$

Sur la figure C.7 sont représentées (pour $f = 0, 24, 42$ et 49%) les évolutions temporelles de $CR(t)$ et $CR_{diss}(t)$ obtenues avec les formules analytiques, celle de $CR(t)$ issue des simulations par AC, ainsi que la valeur de CR_{max} . Notons que les échelles des ordonnées et des abscisses évoluent d'un cas à l'autre. Dans ce paragraphe, les valeurs de $ETL(t)$ issues des simulations par AC sont des moyennes sur $\Delta t = 50$ itérations. On obtient ainsi un meilleur échantillonnage des variations temporelles de $CR(t)$ qu'au paragraphe précédent. C'est la raison pour laquelle nous faisons figurer le cas $f = 0$ sur cette figure, bien qu'il n'y ait pas de cellules IGNDEP dans ce cas.

Si les décrochements successifs de grains sont clairement visibles dans le cas $f = 0$, on constate par ailleurs que l'amplitude des variations de vitesse associées augmente fortement avec f . Cela est dû à l'apparition progressive de clusters de grains (de taille croissante au fur et à mesure que f augmente), qui ne peuvent être détachés qu'en tant que clusters. Les pertes de masse associées sont plus importantes, mais leur contournement par la CIG est plus long que pour des grains

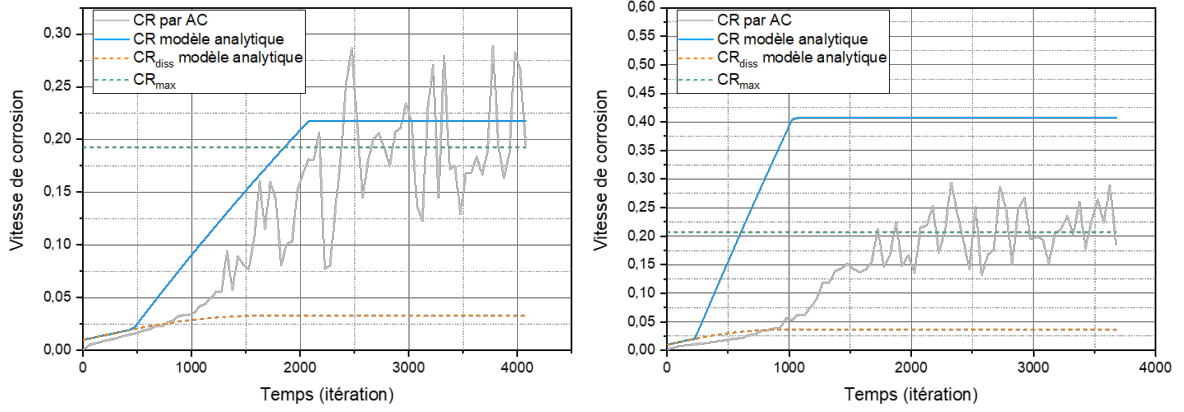


FIGURE C.8 – Valeurs des différentes vitesses de corrosion équivalentes dans les cas $f = 0,52$ (a) et $f = 0,63$ (b). En vert : vitesse CR_{max} obtenue par AC. En gris : $CR(t)$ obtenue par AC (dérivée temporelle des valeurs de $ETL(t)$ moyennées sur $\Delta t = 50$ itérations). En bleu : $CR(t)$ par modèle analytique. En orange : $CR_{diss}(t)$ par modèle analytique. Paramètres du modèle analytique : $v_{depl} = 1$; $v_{ign} = 0,04$; $v_{grn} = 0,01$; $v_{ign} = 0,04$; $t_{deb} = t_c/3$; $\epsilon = 1,3$.

individuels (voir figure C.3).

On constate par ailleurs que le démarrage du processus de déchaussement de grain observable sur les courbes CR par AC (en gris) s'effectue à partir d'un temps qui se décale progressivement vers les temps longs, au fur et à mesure que f croît, par rapport à la valeur $t_c/3$ (où se situe la première rupture de pente sur les courbes bleues issues du modèle analytique). Pour f égal à 0 % et 42 %, ce démarrage se situe à des temps proches respectivement de $t_c(f = 0)/4$ et $t_c(f = 0,24)/3$. Pour $f = 49$ %, il se situe vers $t_c(f = 0,49)/2$. Ce décalage s'amplifie encore lorsque f croît au-delà de f_{crit} , comme on l'observe sur la figure C.8 avec les cas $f = 52$ % (seuil haut de la percolation sur les cellules CC + IGNDP dans le cas $R = 15$, voir figure 3.3 de la thèse) et $f = 63$ %. Dans le cas $f = 63$ %, on constate par exemple que le démarrage des déchaussements se situe vers $t_c(f = 0,63)$. Ce décalage progressif du début du régime de déchaussement de grains, au fur et à mesure que f croît, s'accompagne d'une saturation progressive des valeurs de CR_{max} obtenues par AC vers une valeur limite comprise entre 0,22 et 0,25 environ (voir synthèse C.3.3 ci-après). Comme indiqué dans la partie C.1 (Limite de validité « $f \leq f_{crit}$ » du modèle), cette saturation résulte de la concurrence entre les effets contradictoires que sont d'une part l'apparition de clusters de grains présentant un accès de plus en plus limité à la corrosion granulaire au fur et à mesure que f augmente, et d'autre part l'augmentation avec f de la vitesse v_{eff} de contournement des grains.

Dans le tableau ci-dessous sont regroupées les valeurs des principales vitesses de corrosion issues du modèle analytique et des simulations par AC, ainsi que la valeur de t_c , en fonction de f . On constate comme dans le cas « sans IGNDP » que les prédictions du modèle analytique

sont conformes aux résultats des simulations par AC, avec des écarts relatifs de l'ordre de 5% en ce qui concerne les valeurs de la vitesse de perte de masse en régie stationnaire, de $f = 0$ jusqu'à $f = 0,49$ inclus. Les valeurs de $CR_{diss}(1,5t_c)$ montrent que la surface de grain exposée à la solution en régime stationnaire croît jusqu'à environ $3,2 S$ pour $f = 0,49$.

TABLE C.2 – avec IGNDP, $R = 15$

f en %	0	24	42	49	52	63
CR_{max} par AC	0,0442	0,102	0,1602	0,1935	0,193	0,207
$CR(1,5t_c)$	0,0442	0,095	0,1523	0,1928	0,217	0,407
v_z	0,030	0,071	0,1225	0,1609	0,184	0,371
$CR_{diss}(1,5t_c)$	0,0135	0,024	0,0298	0,0319	0,033	0,036
t_c	8239	3598	2083	1585	1383	687

Sur la figure C.9 sont représentées les évolutions comparées de ETL , pour $f = 0, 24, 42$ et 49 %.

C.3.3 Synthèse des résultats et comparaison modèle / simulations par AC

Pour synthétiser la comparaison des résultats issus du modèle avec ceux issus des simulations par AC, nous avons représenté sur la figure C.10 les vitesses $CR(1,5t_c)$ (courbes en pointillés) et les vitesses CR_{max} (courbes en traits pleins) en tant que fonctions de f , dans les quatre cas étudiés. On constate un très bon accord entre le modèle et les simulations par AC dans le domaine $0 \leq f \leq f_{crit}$. Pour les valeurs de f supérieures le modèle n'est plus apte à rendre compte des conséquences des processus liés à la clusterisation des CC sur le temps de contournement des grains (comme annoncé dans la partie C.1), et donc plus apte non plus à prédire quantitativement l'évolution des vitesses de perte de masse en fonction de f .

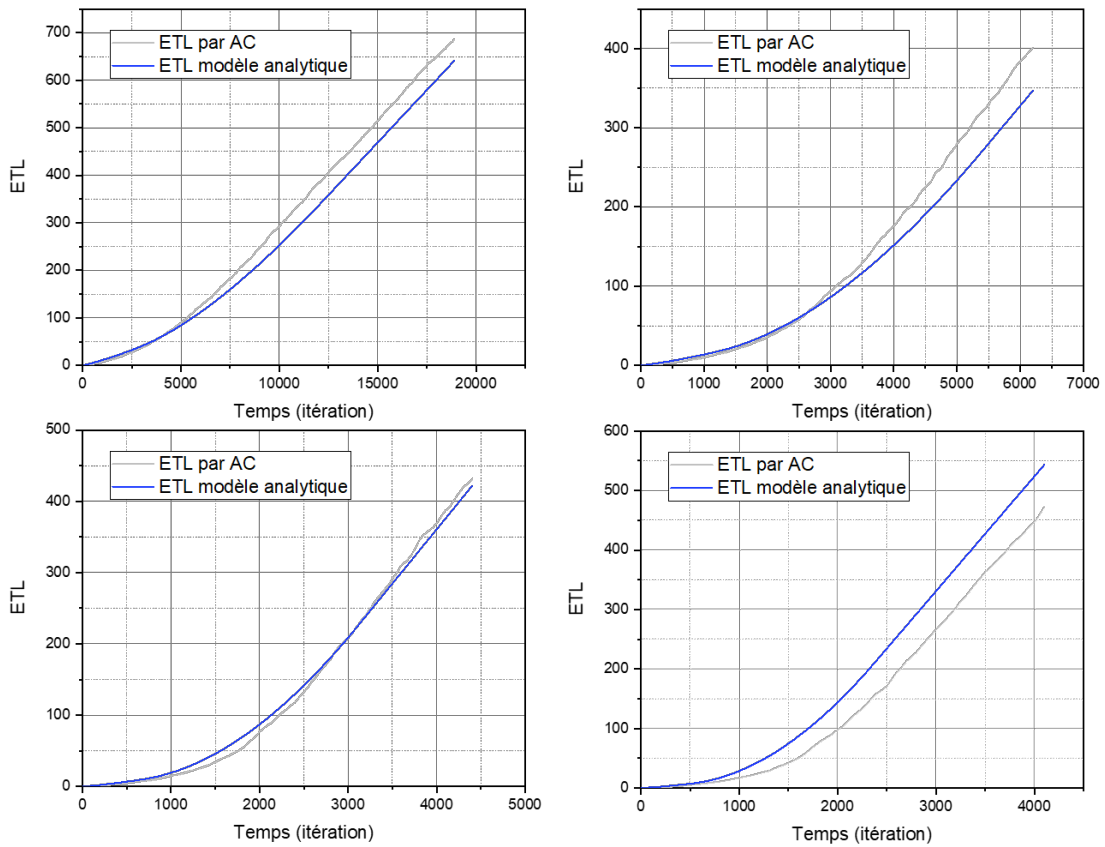


FIGURE C.9 – Évolutions temporelles comparées de $ETL(t)$, en bleu pour le modèle analytique, en gris pour les simulations par AC. CC(a) $f = 0$; (b) $f = 0,24$; (c) $f = 0,42$; (d) $f = 0,49$.
 Noter les changements d'échelle.

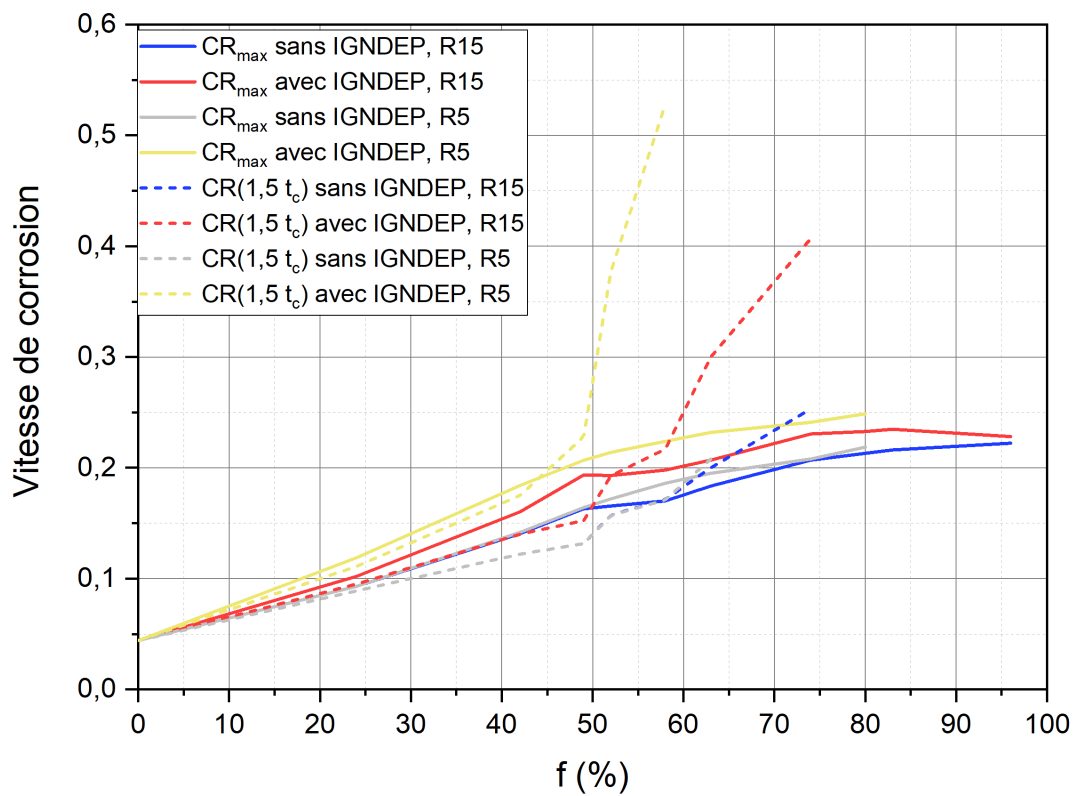


FIGURE C.10 – Régime transpassif. Évolution des vitesses $CR(1,5t_c)$ (en pointillés) et des vitesses CR_{max} (en traits pleins), dans les quatre cas étudiés, chaque couleur correspondant à un cas.

Annexe D

Résultats issus des cas sans IGNDP

D.1 Régime transpassif, cas des carbures de chrome de rayon $R = 15$

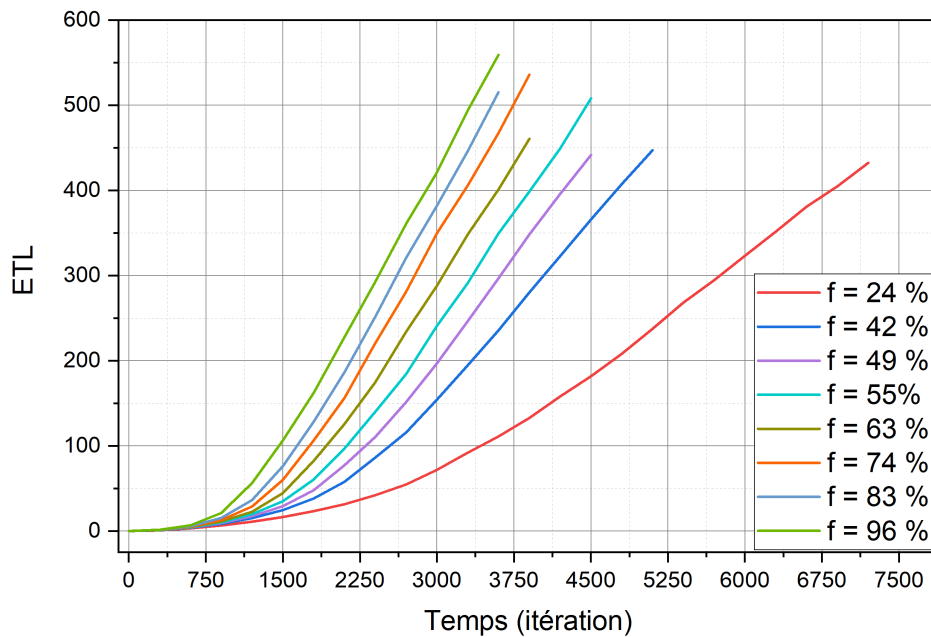


FIGURE D.1 – Évolution temporelle de l' ETL en fonction de la sensibilisation, en régime transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$). Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

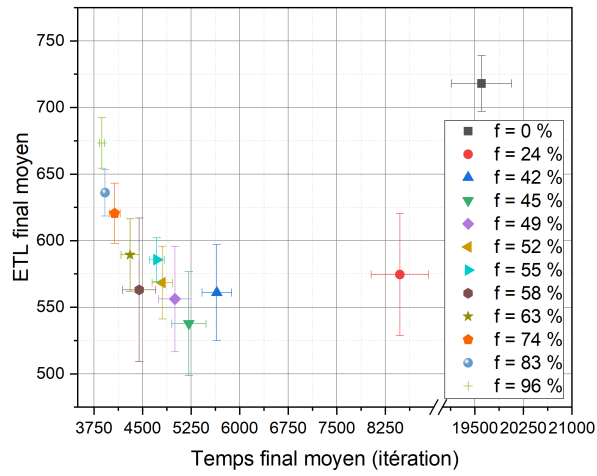


FIGURE D.2 – *ETL* finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas $P_{IGNDEP} = 0,1$. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

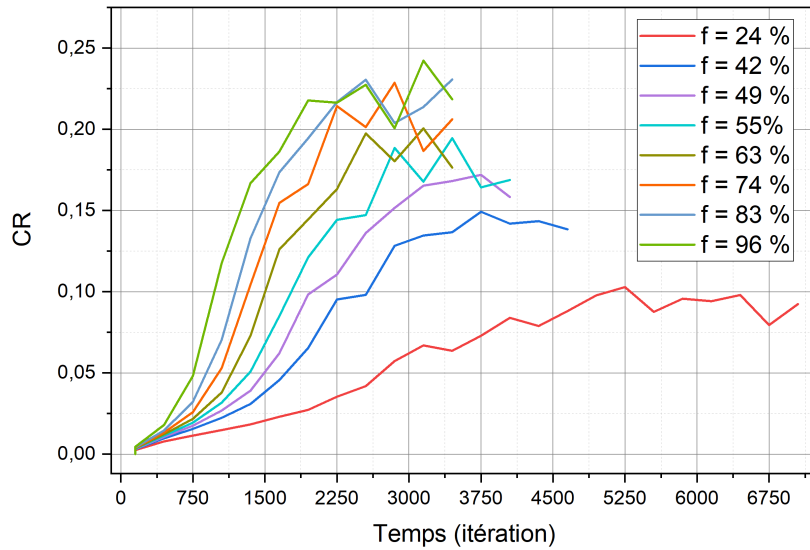


FIGURE D.3 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, dans le régime transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$). Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

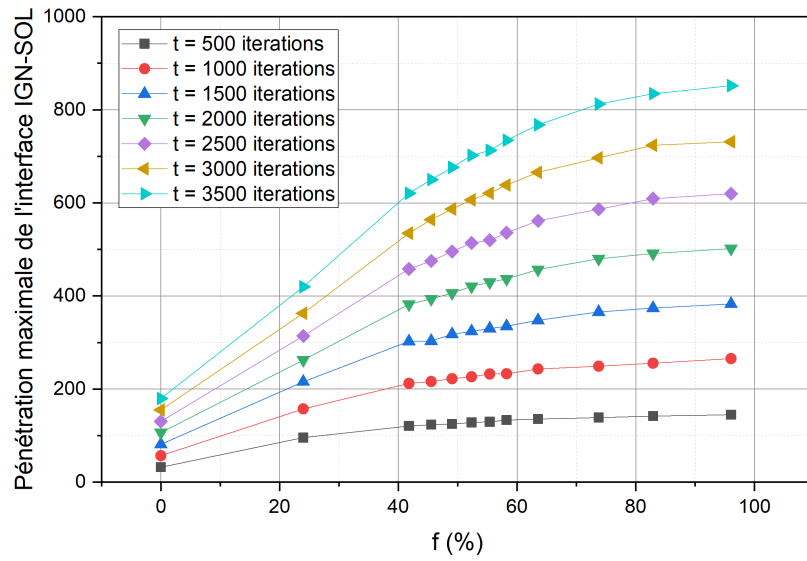


FIGURE D.4 – Pénétration maximale de l'interface RIG-SOL en fonction de f . Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$), avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

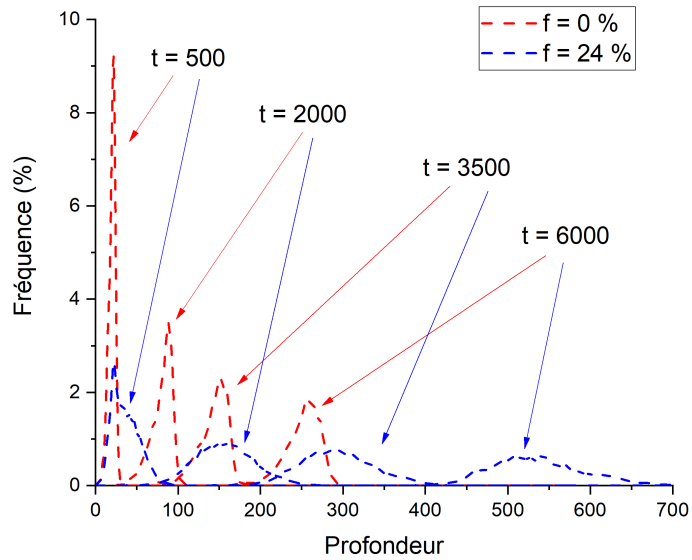


FIGURE D.5 – Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 0\%$ et $f = 24\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$), avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

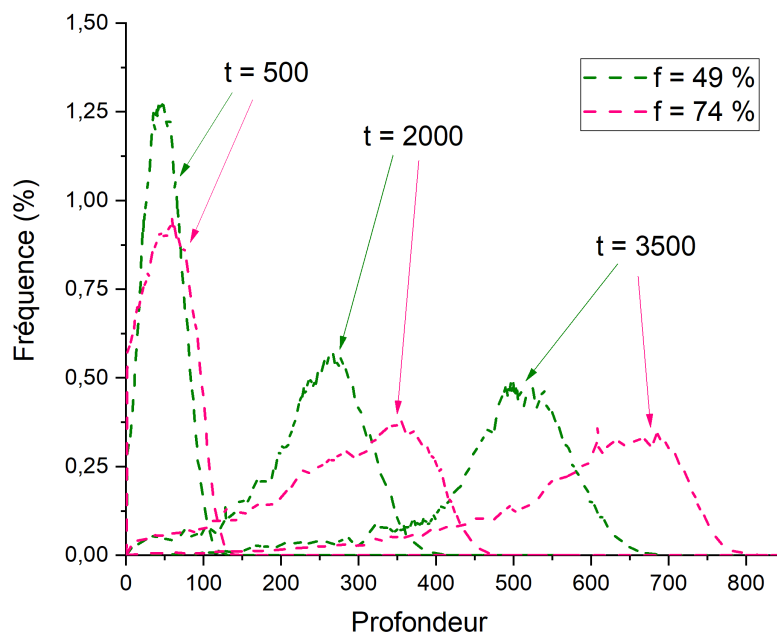


FIGURE D.6 – Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 49\%$ et $f = 74\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$), avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.

D.2 Régime transpassif, cas des carbures de chrome de rayon R $= 5$

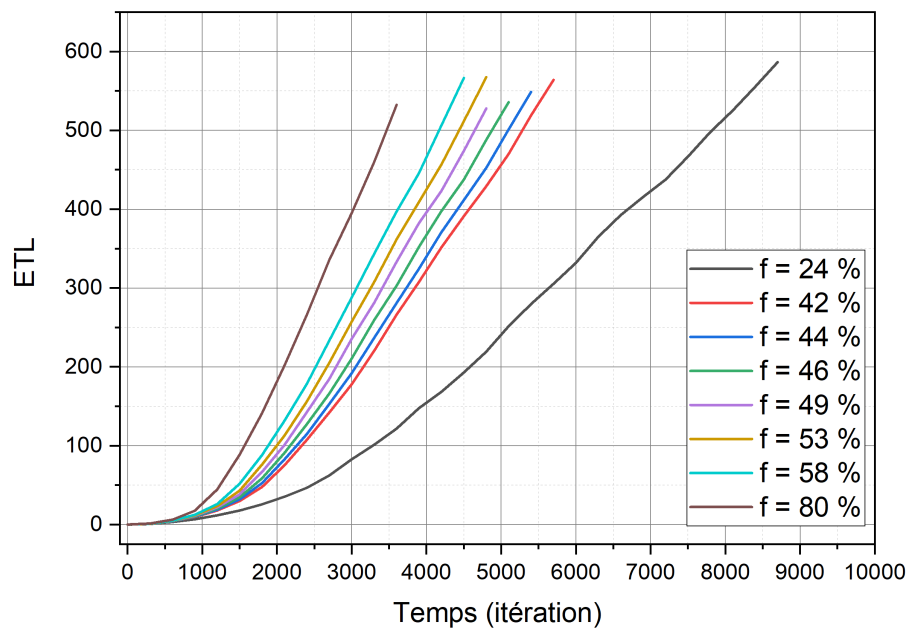


FIGURE D.7 – Évolution temporelle de l' ETL en fonction de la sensibilisation, en régime transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$). Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

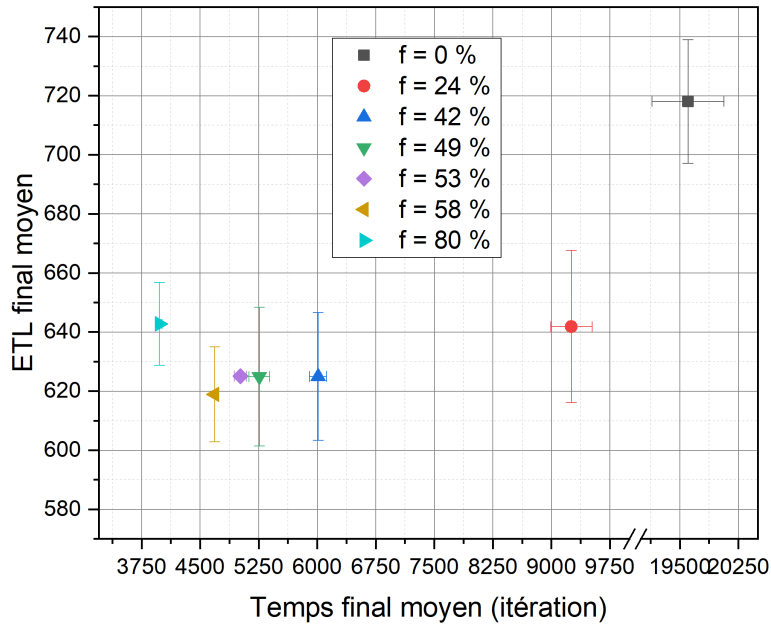


FIGURE D.8 – *ETL* finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas $P_{IGNDEP} = 0,1$. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

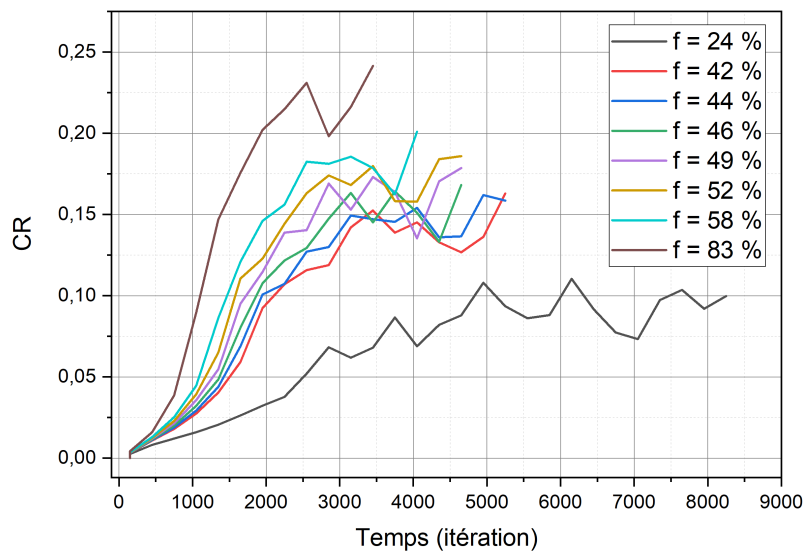


FIGURE D.9 – Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, dans le régime transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$). Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

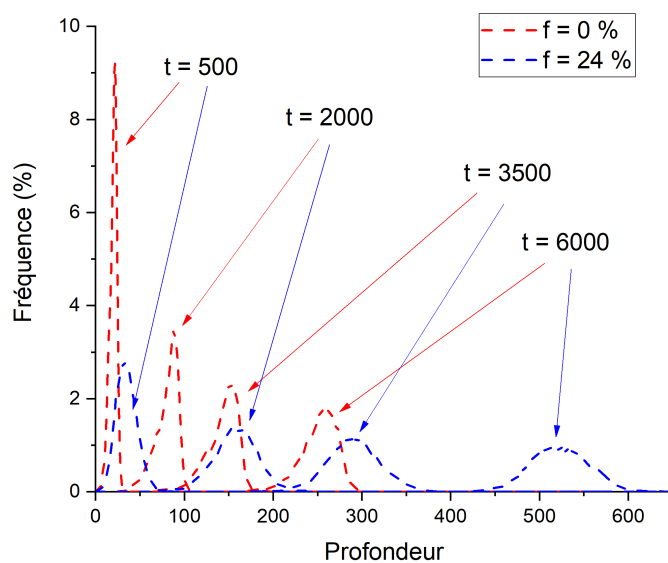


FIGURE D.10 – Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 0\%$ et $f = 24\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif, sans les cellules IGNDEP. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

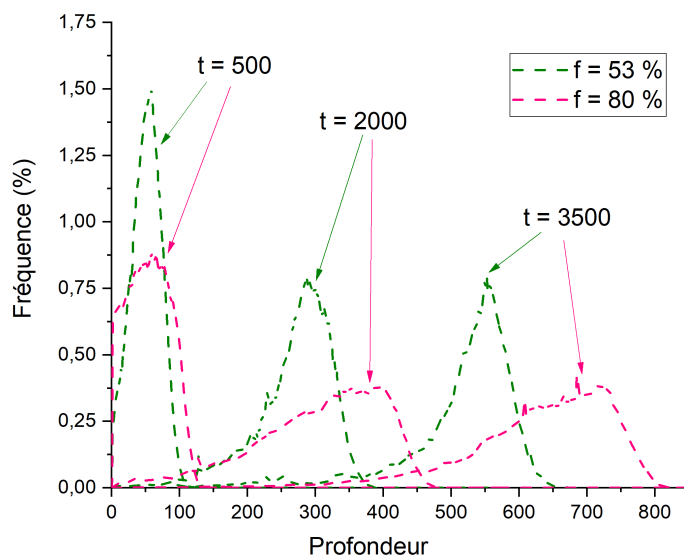


FIGURE D.11 – Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 53\%$ et $f = 80\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif, sans les cellules IGNDEP. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.

Liste des figures

1.1	Exemples de motifs simples et stables dans le "Game of Life" [8].	4
1.2	Phénomène de sensibilisation. a) précipitation des carbures de chrome et formation des zones déchromées. b) profil de concentration en chrome au niveau d'un carbure de chrome dans un joint de grains [14].	6
1.3	Représentation schématique d'un recuit selon un diagramme temps-température [19].	8
1.4	Diagrammes TTS de plusieurs concentrations en carbone, avec mise en évidence (en rouge) des durées de sensibilisation t_s (10^{-1} h) et de guérison t_g (10^2 h) dans l'exemple d'un vieillissement isotherme à 675°C d'un acier 304 à 0,05%C. [20]. . .	9
1.5	Diagrammes TTS obtenus par le test de Strauss (ASTM 262 A) a) influence de la structure de l'acier (ferrite / austénite), b) influence de la teneur en carbone, c) influence de la teneur en silicium, d) influence de la teneur en chrome, e) influence de la teneur en azote, f) influence de la teneur en molybdène, g) influence de la teneur en niobium et h) influence de la teneur en titane [22].	10
1.6	Représentation schématique d'une soudure et du diagramme de phase fer-carbone correspondant [23]	11
1.7	Sensibilisation d'un acier austénitique a) diagramme de phase b) cycle thermique (diagramme temps-température) c) diagramme TTS d) microstructure [26]. . . .	12
1.8	Courbes intensité-potential acquises sur deux régions différentes du même échantillon de 304. a) région non sensibilisée b) région sensibilisée [24].	13
1.9	Hypothèses géométriques sur la représentation de la croissance de CC précipités dans un GB. (a) Modèle 1D-plan, le CC occupe la totalité d'un GB représenté par un plan infini, la croissance s'effectue de manière symétrique par rapport au GB, perpendiculairement à son plan. (b) Modèle avec croissance / coalescence des CC alimentée par le chrome ségrégré, dont la concentration est supposée uniforme dans le GB. (c) Flux de diffusion du chrome dans la matrice, supposé 1D perpendiculaire au plan du GB dans le cadre des deux représentations (a) et (b).	15
1.10	Distribution de la concentration en chrome pour des recuits a) à 600°C b) à 650°C c) à 700°C [45].	18
1.11	Illustration du comportement anodique d'un acier inoxydable selon sa sensibilisation [49].	20
1.12	Épaisseur équivalente perdue et vitesse de corrosion en fonction du temps estimées à partir du suivi gravimétrique d'un acier inoxydable 310L dans de l'acide nitrique concentré et bouillant [49].	21
1.13	Évolution de l'énergie des joints de grains en fonction de l'angle de désorientation pour des métaux cubiques à face centrées a) selon l'axe [100] b) selon l'axe [110] [67].	25

1.14	GBCD d'un Inconel 600 ayant subi un traitement de recristallisation sous contrainte à 1000 °C [72].	26
1.15	Distribution de jonctions triple pour des données expérimentales issues de caractérisations sur des échantillons de cuivre et d'Inconel 600 (points) et des distributions simulées (pointillés) [72].	27
1.16	Distribution des jonctions triple d'un Inconel 600 ayant subi un traitement de recristallisation sous contrainte à 1000 °C [72].	28
1.17	Représentations schématiques de deux jonctions triples. A gauche) une jonction triple 1-CSL. A droite) une jonction triple 3-CSL.	28
1.18	Représentation schématique de la "site-percolation". Les sommets sont représentés par l'intérieur des carrés et ont un rond bleu s'ils sont occupés.	29
1.19	Probabilité de percolation en fonction de la probabilité qu'un nœud du réseau soit occupé [78].	30
2.1	Représentation d'un réseau hexagonal 3D en tant qu'empilement périodique de plans A et B [54].	33
2.2	Représentation des différents états possibles pour une cellule pour le modèle de CIG d'un acier austénitique sensibilisé.	34
2.3	Représentation d'un sous-système "cube", constitué de 8 sous cubes. Le sous cube évalué (bleu foncé) est choisi aléatoirement parmi les 8 et en répétant 8 fois l'exécution du calcul in fine tous les cubes sont évalués.	36
2.4	Représentation d'un système composé de 16 sous-systèmes. Chaque processeur va travailler sur un des 16 sous-systèmes, les cellules en rouge sont évaluées simultanément. Les calculs en parallèles sont possible puisque les cellules rouges sont suffisamment éloignées les unes des autres.	38
2.5	Représentation schématique de la génération d'une tessellation de Voronoï.	40
2.6	a) Histogramme en fréquence de la taille des grains d'un Voronoï (en nombre de cellules). b) Histogramme cumulé (normalisé par la taille moyenne des grains).	41
2.7	Tessellation de Voronoï dans un cas non sensibilisé. Les cellules GRN sont en cyan et les cellules IGN sont en gris.	42
2.8	Représentation schématique d'un carbure de chrome (en jaune) dans un joint de grains (en gris) a) vue de dessus b) vue en coupe. c) vue en coupe de la croissance sphérique (centre au point rouge) d'un CC au croisement de trois joints de grains.	43
2.9	Représentation schématique de deux zones déplétées en chrome (en rouge) adjacentes à un carbure de chrome (en jaune) dans un joint de grains (en gris) a) en vue de dessus b) en vue de coupe.	44
2.10	Représentation schématique de deux zones déplétées en chrome (en rouge) adjacentes à un carbure de chrome (en jaune) dans un joint de grains (en gris), avec un tore de joint de grains déplété en chrome (en cyan) a) vue de dessus b) vue en coupe.	44
2.11	Fraction des cellules intergranulaires occupée par des carbures en fonction de la concentration des germes de carbures de chrome dans le milieu intergranulaire et du rayon des carbures.	46

2.12	Fraction des cellules intergranulaires occupée par des carbures en fonction du rayon des carbures pour certaines concentrations des germes de carbures de chrome dans le milieu intergranulaire.	47
2.13	Comparaison de deux coupes de deux Voronoï sensibilisés : En haut, $f = 24\%$. En bas, $f = 74\%$. Des zooms sur la même zone sont visibles à droite des deux sous-figures. Les cellules GRN sont représentées en cyan, les IGN en gris, les CC en jaune et les GRNDEP en rouge.	48
2.14	Tesselation de Voronoï ayant deux types de joints de grains. Les cellules GRN sont en cyan, les cellules IGN sont en gris et les cellules IGNLOW en magenta. Cas $f_{\Sigma} = 0,5$	51
2.15	Tesselation de Voronoï ayant 4 types de joints de grains. Les cellules GRN sont en cyan, les cellules IGN en gris, les cellules $\Sigma 3$ sont en bleu foncé et les cellules $\Sigma 9$ en vert et les cellules $\Sigma 27$ en rouge. Cas $A = 0,66667$ et $f_{\Sigma} = 0,5$	54
2.16	Représentation du principe du facteur <i>env</i> . Respectivement à droite et à gauche, la cellule 1 et 2 sont entouré d'un nombre différent de cellules SOL.	56
2.17	Règle de transition de la CIG. La cellule marron est dans un état solide quelconque et les cellules bleues sont des cellules à l'état solution.	56
2.18	Représentation du milieu intergranulaire d'un Voronoï, siège de la précipitation des carbures de chrome. Le dégradé de gris dans la direction z ne sert qu'à la lisibilité de la figure.	57
2.19	Représentation schématique d'un résultat issu de l'algorithme HK sur une espèce intergranulaire quelconque. Les clusters sont en rouge et le milieu intergranulaire en noir.	59
3.1	Degré de sensibilisation (DOS) en fonction de f	64
3.2	Comparaison entre deux exécutions d'algorithme HK pour l'identification des clusters de cellules "CC" (à gauche) et "CC ou GRNDEP" (à droite), pour $f = 49\%$	66
3.3	Probabilité de percolation en fonction de la fraction f du réseau intergranulaire occupée par des carbures de chrome de rayon $R = 15$, dans les quatre cas : CC (en noir), CC+GRNDEP (en rouge), CC+IGNDEP (en bleu) et GRNDEP+IGNDEP (en vert). Les courbes bleue et verte sont quasi-superposées.	67
3.4	Probabilité de percolation en fonction de la fraction f du réseau intergranulaire occupée par des carbures de chrome de rayon $R = 5$, dans les quatre cas : CC (en noir), CC+GRNDEP (en rouge), CC+IGNDEP (en bleu) et GRNDEP+IGNDEP (en vert). Les courbes bleue et verte sont quasi-superposées.	68
3.5	Évolution temporelle comparée de la CIG dans le cas non sensibilisé (à gauche) et sensibilisé avec $f = 24\%$ (à droite). En haut à $t = 0$, au milieu $t = 2000$, en bas $t = 4000$. Vues selon une coupe perpendiculaire à la surface initiale de l'échantillon exposée à la solution.	71
3.6	Évolution temporelle comparée de la CIG dans le cas sensibilisé avec $f = 49\%$ (à gauche) et sensibilisé avec $f = 74\%$ (à droite). En haut à $t = 0$, au milieu $t = 2000$, en bas $t = 4000$. Vues selon la même coupe que celle utilisée pour la figure 3.5.	72

3.7	Évolution temporelle comparée de la CIG dans le cas non sensibilisé (à gauche) et sensibilisé avec $f = 24\%$ (à droite). En haut à $t = 0$, au milieu $t = 2000$, en bas $t = 4000$. Vues selon une coupe perpendiculaire à la surface initiale de l'échantillon exposée à la solution, différente et indépendante de celle utilisée pour les figures 3.5 et 3.6.	73
3.8	Évolution temporelle comparée de la CIG dans le cas sensibilisé avec $f = 49\%$ (à gauche) et sensibilisé avec $f = 74\%$ (à droite). En haut à $t = 0$, au milieu $t = 2000$, en bas $t = 4000$. Vues selon la même coupe que celle utilisée pour la figure 3.7.	74
3.9	À gauche) Exemple d'un système sensibilisé ($f = 42\%$) dans un état de corrosion avancé (corrosion dans le domaine transpassif). À droite) Interface RIG-SOL correspondante. Plus les cellules de cette interface sont profondes, plus elles sont "foncées" (en allant du jaune au violet).	77
3.10	Évolution temporelle de l' <i>ETL</i> en fonction de la sensibilisation, en régime transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	79
3.11	Évolution temporelle de l' <i>ETL</i> pour un acier non sensibilisé ($f = 0$), en régime transpassif.	80
3.12	<i>ETL</i> finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas du régime transpassif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	81
3.13	Évolution temporelle en régime transpassif de la vitesse de corrosion CR , avec ses variations liées aux déchaussements de grains, en fonction du degré de sensibilisation. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	82
3.14	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR dans le cas non sensibilisé en régime transpassif, avec ses variations liées aux déchaussements de grains.	82
3.15	Pénétration maximale de l'interface RIG-SOL en fonction de f , en régime transpassif et dans le cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	83
3.16	Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 0\%$ et $f = 24\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	83
3.17	Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 49\%$ et $f = 74\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	85
3.18	Exemple de vue "3D" issue d'une simulation de CIG après un nombre d'itérations élevé, mettant en évidence un cluster percolant de carbures de chrome (en jaune). Les grains sont représentés par un gradient de gris. $f = 56\%$	87
3.19	Évolution temporelle de l' <i>ETL</i> en fonction de la sensibilisation, dans le régime transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	88

3.20	<i>ETL</i> finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas du régime transpassif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	89
3.21	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, dans le régime transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	89
3.22	Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 0\%$ et $f = 24\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$ avec carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	90
3.23	Pénétration maximale de l'interface RIG-SOL en fonction de f , en régime transpassif et dans le cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	90
3.24	Vitesse maximale V_{max} de progression de la CIG, ou vitesse de perte d'épaisseur saine, en fonction de f et selon les configurations, en régime transpassif.	92
3.25	Vitesse maximale de perte de masse CR_{max} en fonction de f et selon les configurations, en régime transpassif.	93
3.26	Ecart relatif entre V_{max} et CR_{max} en fonction de f et selon les configurations, en régime transpassif.	94
3.27	Ecart relatif entre V'_{max} et CR_{max} en fonction de f et selon les configurations, en régime transpassif.	94
3.28	Ecart relatif entre les V'_{max} selon les configurations, en fonction de f et en régime transpassif. 15a : $R = 15$ avec IGNDEP, 15s : $R = 15$ sans IGNDEP, 5a : $R = 5$ avec IGNDEP, 5s : $R = 5$ sans IGNDEP.	95
3.29	Ecart relatif entre les CR_{max} des différentes configurations en fonction de f . 15a : $R = 15$ avec IGNDEP, 15s : $R = 15$ sans IGNDEP, 5a : $R = 5$ avec IGNDEP, 5s : $R = 5$ sans IGNDEP.	95
3.30	À gauche, Exemple d'un système sensibilisé ($f = 74\%$) dans un état de corrosion avancé (corrosion en régime passif, $t = 3500$, carbures de chrome de rayon $R = 15$). À droite, Interface RIG-SOL correspondante. Plus les cellules de cette interface sont profondes, plus elles sont "foncées" (en allant du jaune au violet).	99
3.31	Évolution temporelle de l' <i>ETL</i> en fonction de la sensibilisation, en régime passif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	100
3.32	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, en régime passif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	101
3.33	<i>ETL</i> finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	101

3.34	Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 49\%$ et $f = 74\%$ à différents pas de temps. Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	102
3.35	Évolution temporelle de l' ETL en fonction de la sensibilisation. Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	104
3.36	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation. Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	104
3.37	ETL finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	105
3.38	Évolution temporelle de l' ETL en fonction de la sensibilisation, en régime passif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	106
3.39	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, dans le régime passif. Cas $P_{IGNDEP} = P_{GRNDEP} = 1$, c'est-à-dire où les déplétions granulaire et intergranulaire en chrome sont équivalentes du point de vue de la corrosion. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	107
3.40	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	107
3.41	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation. Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	108
3.42	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	108
3.43	Vitesse maximale V_{max} de progression de la CIG, ou vitesse de perte d'épaisseur saine, en fonction de f et selon les configurations, en régime passif.	110
3.44	Vitesse maximale V'_{max} de progression de la CIG, ou vitesse de perte d'épaisseur saine, en fonction de f et selon les configurations, en régime passif.	111
3.45	Écart relatif entre les V'_{max} en fonction de f , selon les configurations, en régime passif. 15a : $R = 15$ avec IGNDEP, 15s : $R = 15$ sans IGNDEP, 5a : $R = 5$ avec IGNDEP, 5s : $R = 5$ sans IGNDEP.	111
4.1	Probabilité de percolation en fonction de f_{Σ} en 2D.	114
4.2	Probabilité de percolation en fonction de f_{Σ} en 3D.	115
4.3	Distributions des jonctions triples selon leur type. Les distributions moyennes sont représentées par des lignes pointillées. Les simulations individuelles par des points. Les triangles noirs représentent les 0-CSL, les losanges rouges représentent les 1-CSL, les carrés bleus représentent les 2-CSL et les cercles verts représentent les 3-CSL.	117

4.4	Comparaison entre les distributions des jonctions triples selon leur type selon les distributions moyennées des simulation et les distributions théoriques.	118
4.5	Facteur de résistance des jonctions triples en fonction de f_{Σ} . Chaque point noir représente une tessellation de Voronoï, la courbe en pointillés rouges représente la moyenne de ce facteur.	119
4.6	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux, dans le régime transpassif.	120
4.7	Temps finaux moyens en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_{Σ}	121
4.8	ETL finaux moyens en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_{Σ}	121
4.9	Probabilité de percolation selon la méthode length en fonction de f_{Σ} en 2D, pour différentes valeurs de A	123
4.10	Probabilité de percolation selon la méthode mass en fonction de f_{Σ} en 2D, pour différentes valeurs de A	124
4.11	Probabilité de percolation selon la méthode length en fonction de f_{Σ} en 3D, pour différentes valeurs de A	125
4.12	Distribution des jonctions triples selon la valeur de A . Dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas pour 0-CSL, 1-CSL, 2-CSL et 3-CSL.	126
4.13	Distribution des jonctions triples selon la valeur de A . Dans l'ordre de gauche à droite et de haut en bas pour 0-CSL, 1-CSL, 2-CSL et 3-CSL. Comparaison avec des résultats expérimentaux [72].	127
4.14	Facteur de résistance des jonctions triples en fonction de f_{Σ} . Chaque point colorié représente une tessellation de Voronoï, et les courbes en pointillés représentent la moyenne de ce facteur pour un A donné.	128
4.15	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux, dans le régime transpassif. À droite pour $A = 0,66667$, à gauche pour $A = 0,9$	129
4.16	Évolution temporelle de l' ETL à $f_{\Sigma} = 55\%$, dans le régime transpassif. Avec $A = 0,66667$ en noir et $A = 0,9$ en rouge.	130
4.17	Temps finaux moyens en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_{Σ} . À droite pour $A = 0,66667$, à gauche pour $A = 0,9$	131
4.18	ETL finaux moyens en fonction de la fraction des joints de grains spéciaux f_{Σ} pour $A = 0,66667$ et $A = 0,9$	132
B.1	a) Exemple simple d'un système dont on cherche à déterminer les agrégats. b) Le résultat attendu.	147
B.2	Représentation de l'évaluation d'une cellule du système en suivant le serpentement ligne par ligne.	149
B.3	Réseau hexagonal en 3D respectant le jeu d'équations (B.1) pour sa construction. Les axes du repère cartésien sont donnés par la construction en jaune à gauche et pour quelques points les indices correspondants dans le réseau sont indiqués sur la grille hexagonale en rouge.	150
B.4	Représentation d'une cellule (au centre du cuboctaèdre orange) et de ces 12 voisins si y est pair et z est pair. Les bâtonnets en bleu foncé représentent les « directions pures » et les bâtonnets en jaune, vert et bleu clair représentent les « directions croisées ». Tout autre bâtonnet en orange représente une direction quelconque.	151

B.5	Représentation d'une cellule (au centre du cuboctaèdre orange) et de ces 12 voisins si y est impair et z est pair. Les bâtonnets en bleu foncé représentent les « directions pures » et les bâtonnets en jaune, vert et bleu clair représentent les « directions croisées ». Tout autre bâtonnet en orange représente une direction quelconque.	152
B.6	Représentation d'une cellule (au centre du cuboctaèdre rouge) et de ces 12 voisins si y est pair et z est impair. Les bâtonnets en bleu foncé représentent les « directions pures » et les bâtonnets en jaune, vert et bleu clair représentent les « directions croisées ». Tout autre bâtonnet en rouge représente une direction quelconque.	153
B.7	Représentation d'une cellule (au centre du cuboctaèdre rouge) et de ces 12 voisins si y est impair et z est impair. Les bâtonnets en bleu foncé représentent les « directions pures » et les bâtonnets en jaune, vert et bleu clair représentent les « directions croisées ». Tout autre bâtonnet en rouge représente une direction quelconque.	154
B.8	Représentation de l'évaluation d'une cellule du système en suivant le serpentement ligne par ligne, en prenant en compte les conditions périodiques de bord.	155
C.1	(a) Vue 3D du Voronoï et de la solution agressive à $t = 0$. (b) Contournement schématique d'un grain de taille « d » via les joints de grains qui l'entourent, qui résulte en un chemin moyen de longueur $L = \epsilon d$. En régime stationnaire, ce contournement est effectué par la CIG en un temps effectif $t_c = d/v_z$. Les zones déplétées associées aux CC sont en rouge, les centres de ces derniers étant distants de $\lambda(f)$. (c) Vue en coupe d'un joint de grain (en gris) séparant deux grains (en bleu turquoise), avec deux CC de rayon R (en jaune) et les zones déplétées adjacentes (en rouge).	158
C.2	Succession et superposition des régimes de pertes de masse au cours de la CIG, illustration dans le cas $n = 2$, soit $t_{deb} = 0,5t_c$. (a) Vitesses de pertes de masse : par dissolution granulaire $CR_{diss}(t)$ (pointillés bleus), par décrochement de grains (pointillés rouge), vitesse totale CR (somme des pertes par dissolution granulaire et par décrochement de grains, en vert). (b) $ETL(t)$ (en vert), soit l'intégrale sur le temps de la courbe $CR(t)$ représentée en vert sur la figure (a). La tangente à $ETL(t)$ durant le régime stationnaire (en pointillés noirs) coupe l'axe des abscisses à un temps t_{int} compris entre $0,5 t_c$ et t_c . On a par définition $CR_{max} = ETL(1,5t_c)/(1,5t_c - t_{int})$, soit $t_{int} = 1,5t_c - ETL(1,5t_c)/CR_{max}$	159
C.3	(a) Représentation schématique de deux grains connexes, dans un cas partiellement sensibilisé, avec les zones déplétées aux CC en rouge. (b) Cas d'un degré de sensibilisation plus élevé, certains grains ont leur surface externe quasi-totalement entourée de CC indissolubles. Le temps nécessaire à la CIG pour les contourner et les détacher augmente, car t_{acc} peut être du même ordre de grandeur que t_c . (c) Si le degré de sensibilisation est encore plus élevé, la vision schématique exprimée en (b) s'applique à des clusters de grains. Le temps d'accès t_{acc} augmente encore.	163

C.4	Valeurs des différentes vitesses de corrosion équivalentes dans le cas $f = 0\%$. En vert : vitesse CR_{max} obtenue par AC. En gris : $CR(t)$ obtenue par AC (dérivée temporelle des valeurs de $ETL(t)$ moyennées sur $\Delta t = 300$ itérations). En bleu : $CR(t)$ par le modèle analytique. En orange : $CR_{diss}(t)$ par modèle analytique.	167
C.5	Valeurs des différentes vitesses de corrosion équivalentes dans les cas $f = 0,24$ (a) ; $f = 0,42$ (b) ; $f = 0,49$ (c) ; $f = 0,52$ (d), sans IGNDP, pour $R = 15$. En vert : vitesse CR_{max} obtenue par AC. En gris : $CR(t)$ obtenue par AC (dérivée temporelle des valeurs de $ETL(t)$ moyennées sur $\Delta t = 300$ itérations). En bleu : $CR(t)$ par modèle analytique. En orange : $CR_{diss}(t)$ par modèle analytique.	168
C.6	Évolutions temporelles comparées de $ETL(t)$, en bleu pour le modèle analytique, en gris pour les simulations par AC, dans le cas « sans IGNDP ». (a) $f = 0,24$; (b) $f = 0,42$; (c) $f = 0,49$; (d) $f = 0,52$. Noter l'échelle des abscisses différente dans le cas (a).	169
C.7	Valeurs des différentes vitesses de corrosion équivalentes dans les cas $f = 0$ (a) ; $f = 0,24$ (b) ; $f = 0,42$ (c) ; $f = 0,49$ (d). En vert : vitesse CR_{max} obtenue par AC. En gris : $CR(t)$ obtenue par AC (dérivée temporelle des valeurs de $ETL(t)$ moyennées sur $\Delta t = 50$ itérations). En bleu : $CR(t)$ par modèle analytique. En orange : $CR_{diss}(t)$ par modèle analytique.	170
C.8	Valeurs des différentes vitesses de corrosion équivalentes dans les cas $f = 0,52$ (a) et $f = 0,63$ (b). En vert : vitesse CR_{max} obtenue par AC. En gris : $CR(t)$ obtenue par AC (dérivée temporelle des valeurs de $ETL(t)$ moyennées sur $\Delta t = 50$ itérations). En bleu : $CR(t)$ par modèle analytique. En orange : $CR_{diss}(t)$ par modèle analytique. Paramètres du modèle analytique : $v_{depl} = 1$; $v_{ign} = 0,04$; $v_{grn} = 0,01$; $v_{ign} = 0,04$; $t_{deb} = t_c/3$; $\epsilon = 1,3$	171
C.9	Évolutions temporelles comparées de $ETL(t)$, en bleu pour le modèle analytique, en gris pour les simulations par AC. CC(a) $f = 0$; (b) $f = 0,24$; (c) $f = 0,42$; (d) $f = 0,49$. Noter les changements d'échelle.	173
C.10	Régime transpassif. Évolution des vitesses $CR(1,5t_c)$ (en pointillés) et des vitesses CR_{max} (en traits pleins), dans les quatre cas étudiés, chaque couleur correspondant à un cas.	174
D.1	Évolution temporelle de l' ETL en fonction de la sensibilisation, en régime transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$). Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	175
D.2	ETL finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas $P_{IGNDEP} = 0,1$. Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	176
D.3	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion CR en fonction de la sensibilisation, dans le régime transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$). Carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	176
D.4	Pénétration maximale de l'interface RIG-SOL en fonction de f . Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$), avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	177

D.5	Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 0\%$ et $f = 24\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$), avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	177
D.6	Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 49\%$ et $f = 74\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$), avec carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	178
D.7	Évolution temporelle de l' <i>ETL</i> en fonction de la sensibilisation, en régime transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$). Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	179
D.8	<i>ETL</i> finaux moyens en fonction du temps final moyen de simulation, selon f . Cas $P_{IGNDEP} = 0,1$. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	180
D.9	Évolution temporelle de la vitesse de corrosion <i>CR</i> en fonction de la sensibilisation, dans le régime transpassif. Cas où la déplétion intergranulaire en chrome n'est pas considérée ($P_{IGNDEP} = 0,1$). Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	180
D.10	Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 0\%$ et $f = 24\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif, sans les cellules IGNDP. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	181
D.11	Distributions des profondeurs de l'interface RIG-SOL pour des systèmes à $f = 53\%$ et $f = 80\%$ à différents pas de temps, dans le domaine transpassif, sans les cellules IGNDP. Carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	181

Liste des tableaux

2.1	Liste des états et de leurs abréviations.	34
2.2	Caractéristiques d'une tessellation de Voronoï (avant sensibilisation) du type de celle utilisés au chapitre 3 pour les calculs de corrosion, de dimensions ($N_x = 1200$, $N_y = 1200$, $N_z = 1200$) donc de volume total $V = 1,728 \times 10^9$ cellules, contenant $N_G = 104$ grains, avec une épaisseur des joints de grains égale à 2 cellules (Volumes donnés en nombre de cellules).	41
3.1	Liste des différentes probabilités de dissolution utilisées dans le calcul du DOS.	63
3.2	Probabilités de dissolution utilisées pour représenter le domaine transpassif.	79
3.3	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime transpassif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	80
3.4	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime transpassif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	86
3.5	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime transpassif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	88
3.6	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime transpassif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	91
3.7	Probabilités de dissolution utilisées pour représenter le domaine passif.	98
3.8	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	102
3.9	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif, déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 15$ cellules.	103
3.10	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire prise en compte ($P_{IGNDEP} = 1$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	109
3.11	Valeurs moyennes et écarts-types de t_{fin} et $ETL(t_{fin})$, en fonction de f . Cas du régime passif avec déplétion intergranulaire non prise en compte ($P_{IGNDEP} = 0,01$) et carbures de chrome de rayon $R = 5$ cellules.	109
4.1	Liste des différentes probabilités de dissolution utilisées pour représenter le domaine transpassif.	119

4.2	Liste des différentes probabilités de dissolution utilisées pour représenter le domaine transpassif.	129
A.1	Détermination des jonctions triples remplissant le critère de combinaison.	146
C.1	sans IGNDP, $R = 15$	169
C.2	avec IGNDP, $R = 15$	172

RÉSUMÉ

La modélisation de la corrosion est un enjeu majeur, d'une part pour la compréhension fine des processus en jeu et d'autre part pour la quantification de leur impact sur le vieillissement et les dégradations subies par les matériaux à long terme. L'objectif principal de ce travail de thèse est de contribuer, via la modélisation par la méthode des automates cellulaires (AC), à comprendre le lien entre le comportement en corrosion et la microstructure des aciers sensibilisés. Ces derniers sont caractérisés par la présence en leur sein de zones déchromées, qui leur confèrent une sensibilité particulière à la corrosion intergranulaire (CIG) dans certains environnements agressifs. Dans une première étape, un modèle a été développé pour simuler des structures granulaires représentatives d'un acier à l'aide d'une tessellation de Voronoï. Dans une deuxième étape, le modèle a été adapté pour représenter de manière réaliste la microstructure caractéristique d'un acier sensibilisé, selon deux approches. Dans la première approche on se focalise sur le caractère plus ou moins propice à la sensibilisation des joints de grains (en rapport avec les travaux relatifs à la Grain Boundary Engineering (GBE), dont l'objectif principal est d'influer sur la distribution des énergies des joints de grain au sein des matériaux afin d'optimiser leur résistance à la CIG et/ou à la corrosion sous contraintes). On introduit dans un premier temps deux classes de joints de grains, respectivement de basse énergie (*i.e.* résistants à la CIG) et de haute énergie (non résistants), leur proportion étant un paramètre de l'étude. Dans un deuxième temps on raffine la description de la classe de joints de grains résistants en la décomposant en trois sous-classes de joints de grains de type CSL (Coincident Site Lattice). On caractérise les propriétés des réseaux de joints de grains obtenus, notamment sous l'angle de la résistance des jonctions triples. Dans la deuxième approche, on analyse le processus de sensibilisation en considérant la formation des carbures de chromes dans les joints de grains ainsi que la formation de zones déchromées en leurs voisinages. Les résultats obtenus sont analysés en termes de fraction (volumique ou linéaire) sensibilisée du réseau des joints de grains. Dans ce cadre, on s'est particulièrement intéressé à déterminer les seuils de percolation de la fraction des joints de grains de haute énergie, qui sont des paramètres critiques pour la corrosion intergranulaire. Enfin le comportement en CIG des aciers sensibilisés (selon chacune des deux approches) a été modélisé et étudié de manière paramétrique. Comparés aux résultats expérimentaux et modèles théoriques existants dans ce domaine, ces modélisations par la méthode des automates cellulaires permettent d'apporter un regard critique complémentaire à l'état des connaissances sur le sujet.

MOTS CLÉS

Corrosion, corrosion intergranulaire, sensibilisation, automates cellulaires

ABSTRACT

Modelling corrosion phenomena is a major challenge, on the one hand for a better understanding of the processes at play and on the other hand for the quantification of their impact on the ageing and the inflicted degradations on materials in the long run. The main objective of this doctoral work is to contribute, via the cellular automata (CA) modelling, to the understanding the link between the behavior in regards to corrosion and the microstructure of sensitized steels. These materials are characterized by the presence of chromium depleted zones in the vicinity of their grain boundaries, making them particularly prone to intergranular corrosion (IGC) in some aggressive environments. First, a modelling was developed granular microstructures of a steel in a representative way, using Voronoi tessellations. Then, the modelling was adapted to represent in a more realistic fashion the characteristic microstructure of a sensitized steel, according to two approaches. In one of them, the focus is put on the nature of the grain boundaries, which can be more or less susceptible to be sensitized, in relation with works of Grain Boundary Engineering (GBE). The main goal of GBE is to influence the energy distribution of materials to optimize resistance to phenomena such as IGC and/or stress cracking corrosion (SCC). In the other approach, we analyze the process of sensitization by considering the formation of chromium carbides inside the grain boundaries and the formation of chromium depleted zones at their vicinity. Lastly, the IGC behavior of the obtained sensitized steels was modelled and studied parametrically. In this study, we have determined percolation thresholds, which are parameters of interest for IGC and SCC. Compared to experimental results and theoretical models in this domain, these modelling by the cellular automata method can give a complementary critical look on the state of the art on the matter.

KEYWORDS

Corrosion, Intergranular corrosion, sensitization, cellular automata