



HAL
open science

Etude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires

Cristian Felipe Pérez Brokate

► **To cite this version:**

Cristian Felipe Pérez Brokate. Etude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066650 . tel-01561596

HAL Id: tel-01561596

<https://theses.hal.science/tel-01561596>

Submitted on 13 Jul 2017

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 PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Chimie Physique et Chimie Analytique

École doctorale : « Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre »

réalisée

au Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives

présentée par

Cristian Felipe PEREZ BROKATE

pour obtenir le grade de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par
automates cellulaires.**

Directeur de thèse :

**Dung di Caprio
Annie Chaussé**

Encadrants :

**Damien Féron
Jacques de Lamare**

soutenue le 29/09/2016

devant le jury composé de :

M.	Bernard Normand	Rapporteur
M.	Janusz Stafiej	Rapporteur
M.	Vincent Vivier	Examineur
M.	Boubakar Diawara	Examineur
M.	Jacques de Lamare	Co-Encadrant
M.	Dung di Caprio	Directeur de thèse

Remerciements

Tout d'abord, je remercie M. Vincent Vivier pour avoir accepté de présider ma soutenance de thèse. Je remercie également M. Bernard Normand, M. Januzs Stafiej et M. Boubakar Diawara d'avoir accepté de juger le contenu de cette thèse et de m'avoir permis des discussions particulièrement riches et approfondies qui ont suivi sa présentation. Je n'oublie pas Fabrice Legendre (Philippe Prené) et Marion Le Flem (Stéphane Perrin) qui m'ont accueillie respectivement au sein du SCCME et du LECA.

J'aimerais remercier sincèrement mes encadrants de thèse : Dung di Caprio, Damien Féron, Jacques de Lamare et Annie Chaussé de m'avoir aidé tout au cours de ces longues années de thèse.

Je voudrais exprimer mes reconnaissances au programme "Roberto Rocca" pour le soutien accordé et de m'avoir accepté au sein de leur famille de jeunes chercheurs.

J'aimerais remercier mes collègues du CEA qui m'ont soutenu au cours des dernières années.

Enfin, je voudrais remercier ma famille pour leur constant soutien et leur encouragements.

Introduction

La corrosion entraîne généralement la dégradation d'un matériau. Ses conséquences peuvent être d'ordre esthétique (apparence finale de la surface), mais peuvent aller jusqu'à la perte prématurée de fonctionnalité d'un composant. Elle a pour chaque pays un énorme impact économique. Si l'on inclut les pertes directes (remplacement des matériaux corrodés) et les dépenses indirectes (temps perdu et baisse de productivité), cet impact est estimé à environ 4% du produit intérieur brut annuel [1]. Il est important de garder à l'esprit que la corrosion est le plus souvent un phénomène naturel qui ne peut pas être éliminé complètement (pour la plupart des métaux par exemple, la corrosion n'est qu'une manifestation de leur retour progressif à leur état thermodynamiquement stable, sous forme d'oxyde).

Le contrôle de la corrosion, susceptible de permettre d'importantes économies sur les coûts de réparation, a fait l'objet de nombreuses études. Si les résultats expérimentaux sont essentiels pour la compréhension des mécanismes, il arrive souvent, par exemple dans le domaine du stockage des déchets nucléaires, que l'on ait besoin d'extrapoler les observations pour des prévisions à très long terme (plusieurs centaines voire milliers d'années). On dispose de peu d'observations sur ces échelles de temps et la plupart correspondent à des données archéologiques. La modélisation théorique apparaît donc comme un outil complémentaire aux observations expérimentales, notamment pour prédire et décrire les phénomènes de corrosion sur de longues durées.

L'objectif principal de cette thèse est le développement de modèles reposant sur la mise en oeuvre numérique de la méthode des automates cellulaires pour l'étude de la corrosion. En utilisant cette méthode on se place implicitement à une échelle spatiale dite "mésoscopique" (longueurs de l'ordre du μm), intermédiaire entre l'échelle microscopique (événements à l'échelle moléculaire et durées inférieures à la nanoseconde) et l'échelle macroscopique (qui correspond aux dimensions des objets étudiés). Cette position intermédiaire est idéale pour décrire un phénomène tel que la corrosion, qui est par essence multiéchelle. On peut le voir en considérant par exemple la rupture d'une couche protectrice d'oxyde, phénomène initié à l'échelle atomique, qui déclenche le début d'une corrosion caractérisée par des endommagements de taille macroscopique. La méthode des automates cellulaires, dans laquelle les événements microscopiques sont moyennés sur des volumes élémentaires représentatifs, permet ainsi d'obtenir une description et des résultats à des échelles spatio-temporelles macroscopiques si on dispose de capacités de calcul suffisantes.

La méthode des automates cellulaires que nous avons développée inclut des propriétés stochastiques et permet notamment la modélisation de problèmes dits "à

frontière mobiles". Elle apparaît donc complémentaire par rapport à la plupart des techniques déterministes macroscopiques. Les phénomènes physico-chimiques fondamentaux relatifs à la corrosion et la passivation des métaux y sont pris en compte au moyen de règles d'évolution simples, qui régissent l'évolution spatio-temporelle des éléments de volume élémentaires.

Les automates cellulaires sont utilisés pour modéliser la corrosion depuis une vingtaine d'années [2]. Les principaux résultats ont permis de faire des comparaisons qualitatives avec des données expérimentales. Une des critiques les plus courantes concerne la difficulté à interpréter les probabilités décrivant les règles d'évolution du système dans le formalisme des automates cellulaires en terme de propriétés cinétiques ou dynamiques des systèmes et phénomènes que l'on étudie.

Le premier chapitre est consacré à une analyse bibliographique. Nous y présentons tout d'abord des éléments importants concernant la corrosion en milieu aqueux, en mettant l'accent sur la notion de corrosion localisée. Puis nous abordons la modélisation de la corrosion et nous présentons la méthode des automates cellulaires. Nous comparons cette dernière avec les autres méthodes de modélisation existantes, et montrons comment elle a évolué dans le temps.

Dans le deuxième chapitre nous présentons une étude de la diffusion en 3D par les automates cellulaires, qui constitue l'un des fondements des modèles de corrosion que nous avons développés. Nous y présentons également le couplage de la diffusion en volume d'espèces en solution avec des réactions d'oxydation et de réduction en surface.

Notre modèle de corrosion complet est exposé au troisième chapitre, dans le cas particulier de trois scénarios :

- la corrosion généralisée sur une surface pour étudier la compétition entre la corrosion uniforme et localisée ;
- l'inclusion d'un défaut aléatoire sur une couche protectrice qui conduit au développement d'une corrosion par piqûre ;
- la corrosion en milieu confiné, avec développement d'une cavité.

Une synthèse des résultats obtenus fait l'objet du quatrième chapitre. Enfin nous présentons des perspectives d'utilisation de la méthode des automates cellulaires dans le dernier chapitre.

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	iii
I Analyse bibliographique	1
I.1 Généralités sur la corrosion	1
I.1.1 Types de corrosion	2
I.1.2 Corrosion généralisée	3
I.1.3 Corrosion localisée	3
I.1.4 <i>Chunk effect</i>	6
I.2 Les automates cellulaires	7
I.2.1 Définitions	7
I.2.2 Aspects déterministes et stochastiques	9
I.3 Modélisation de la corrosion	9
I.3.1 Modélisations déterministes	10
I.3.2 Modélisations stochastiques	11
II Modélisation diffusion et réactions	15
II.1 Modélisation de la diffusion	15
II.1.1 Mouvement d'une particule	15
II.1.2 Vérification de la loi de Fick avec les automates cellulaires	20
II.1.3 Mise en oeuvre des simulations	23
II.2 Couplage diffusion et réaction	27
III Modélisation de la corrosion	31
III.1 Modèle de corrosion par automates cellulaires	31
III.1.1 Description physicochimique	31
III.1.2 Description du modèle	34
III.1.3 Mise en oeuvre du modèle de corrosion	38
III.2 Corrosion généralisée	40
III.2.1 Conditions initiales	40
III.2.2 Résultats	41
III.2.3 Vitesse de corrosion	44
III.2.4 Courant électrique	45
III.3 Corrosion par piquûre	46
III.3.1 Conditions initiales	46

III.3.2 Résultats	47
III.4 Corrosion en milieu confiné	52
IV Conclusions et perspectives	55
IV.1 Conclusion générale	55
IV.2 Perspectives	57
Annexes	61
A Algorithmes pour le calcul parallèle	61
A.1 Description des algorithmes	61
A.2 Discussion du caractère stochastique	64
B Concours <i>Arts & Sciences</i>	68
Acronymes	69
Liste de symboles	71
Table des figures	73
Bibliographie	77

Chapitre I

Analyse bibliographique

Dans ce chapitre nous donnons d'une part une analyse bibliographique de la corrosion aqueuse, uniforme ou localisée, et d'autre part une présentation de la méthode des automates cellulaires et de son application à l'étude de la corrosion, en la comparant avec les autres méthodes de modélisation existantes. La fin du chapitre est consacrée à un article de revue que nous avons publié sur ces sujets [2].

I.1 Généralités sur la corrosion

Selon la norme ISO 8044 [3], la corrosion est définie comme "l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie."

Cette interaction est souvent de nature électrochimique, c'est-à-dire une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert de charges. Cet échange d'électrons est directement lié à la quantité de matière qui réagit. Il est donc possible de relier la perte de masse associée à la corrosion au courant électrique I généré, c'est la loi de Faraday :

$$I = zF \frac{dn}{dt}, \quad (\text{I.1.1})$$

où I est exprimé en ampères, F désigne la constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$), z le nombre adimensionnel de charges transférés par molécule et dn/dt représente une vitesse de réaction en moles par secondes.

La corrosion en milieu aqueux inclut au moins les quatre phénomènes suivants :

- une oxydation du métal, qui a lieu en un site dit "anodique" ;
- une réduction d'espèces présentes dans la solution, dont le lieu est appelé site "cathodique" ;
- une conduction ionique entre les deux sites anodiques et cathodiques par l'électrolyte ;
- une conduction électronique à travers le métal.

Sur la Fig. I.1 nous avons représenté les principaux phénomènes mis en jeu dans la corrosion électrochimique : des sites anodiques et cathodiques spatialement sépa-

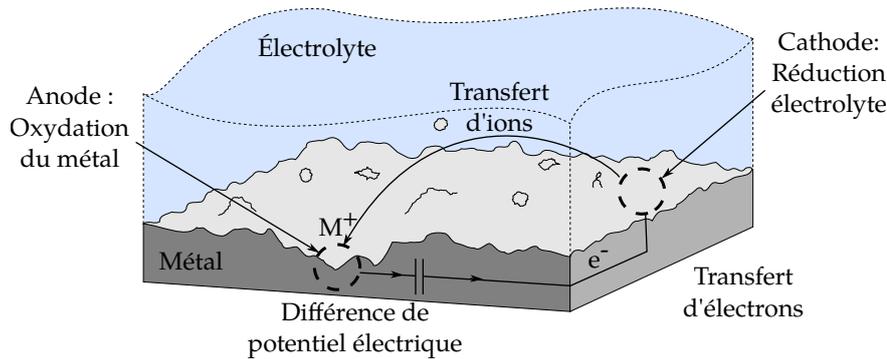


Fig. I.1 *Phénomènes de la corrosion en milieu aqueux : demi-réactions anodiques et cathodiques, différence de potentiel entre les deux sites associés, transferts d'ions dans l'électrolyte et d'électrons dans le métal, formant ainsi une boucle de courant.*

rés et une différence de potentiel électrique entre ces sites, qui entraîne un transfert d'ions et d'électrons. Nous utilisons la notion de "demi-réaction" pour faire référence individuellement aux composantes anodiques et cathodiques de la réaction de corrosion.

La réaction anodique transforme le métal dans un état oxydé, thermodynamiquement plus stable. L'accumulation des produits de corrosion insolubles peut créer une barrière protectrice entre la surface du métal et l'électrolyte, effet appelé "passivation".

La passivation, qui correspond donc à la formation d'une couche passive stable et adhérente, peut s'accompagner d'une réduction notable de la cinétique de corrosion [4]. Les aciers dits 'inoxydables' sont justement des aciers qui s'oxydent rapidement, avec création d'un film mince protecteur. Le système demeure ensuite hors d'équilibre thermodynamique, la cinétique de corrosion est ralentie jusqu'à devenir négligeable.

La stabilité du métal dans l'électrolyte dépend notamment du pH et du potentiel redox de la solution. Le diagramme potentiel-pH de chaque métal, plus connu sous le nom de diagramme de Pourbaix, indique ces zones de stabilité et de passivation [5].

I.1.1 Types de corrosion

Il existe différents types de corrosion. Une pièce de zinc ou de fer en milieu acide subira par exemple une corrosion généralisée. Dans ce cas la surface entière est le siège de réactions d'oxydation et réduction, il n'y a pas de distinction entre sites anodiques et cathodiques. Un acier inoxydable en milieu neutre chloruré subira quant à lui, le plus souvent, une corrosion localisée de type piqûre. La Fig. I.2 schématise la distribution des réactions anodiques et cathodiques pour une corrosion uniforme et une corrosion localisée.

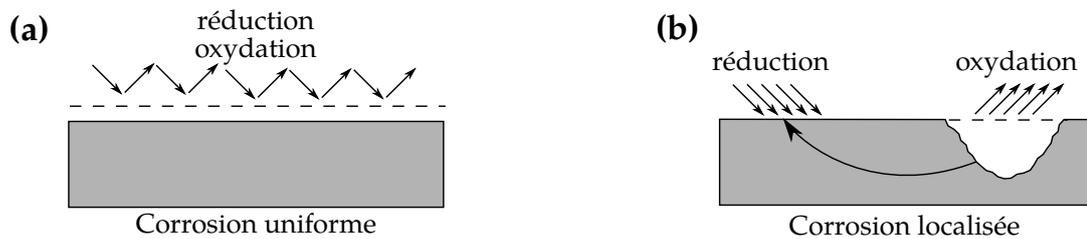


Fig. I.2 (a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme. (b) La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée [6].

I.1.2 Corrosion généralisée

De façon globale, la corrosion généralisée progresse sur l'ensemble de la surface du métal exposé au milieu corrosif. Si la progression de cette corrosion généralisée s'accomplit à une vitesse uniforme en tout point de la surface, on parle de corrosion uniforme. Si la progression des vitesses de corrosion est non homogène, on parle de corrosion localisée.

I.1.3 Corrosion localisée

Contrairement à la corrosion généralisée, la corrosion localisée focalise l'attaque dans certains points discrets. L'amorçage est lié à la rupture du film passif [7]. Les différentes formes de la corrosion localisée incluent :

- la piqûre ;
- la corrosion intergranulaire dans des joints de grains ;
- la corrosion caverneuse dans une zone confinée ;
- la propagation de fissures, en présence des contraintes.

Le phénomène de piqûration, de nature stochastique, est souvent difficile à prédire. Sa cinétique peut être élevée. La corrosion par piqûre représente donc un danger important pour le métal et sa fonctionnalité, d'où le grand nombre d'études qui lui sont consacrées.

a Corrosion par piqûre

L'amorçage de la corrosion par piqûres s'effectue généralement sur des singularités de la surface, comme des inclusions réactives, des précipités ou des défauts consécutifs à la mise en œuvre (rayures, pollution, etc) mais pas exclusivement. Elle peut également s'amorcer suite à une instabilité de la couche passive [8]. La rupture du film est un événement rare qui se déroule très rapidement à une échelle souvent nanométrique en un point difficile à prévoir ce qui rend les observations directes extrêmement difficiles [9]. L'amorçage de la piqûre est ainsi reconnu comme un phénomène ayant une composante aléatoire [10], c'est la raison pour laquelle il est difficile parfois à prédire.

On peut distinguer trois régimes dans la corrosion par piqûre :

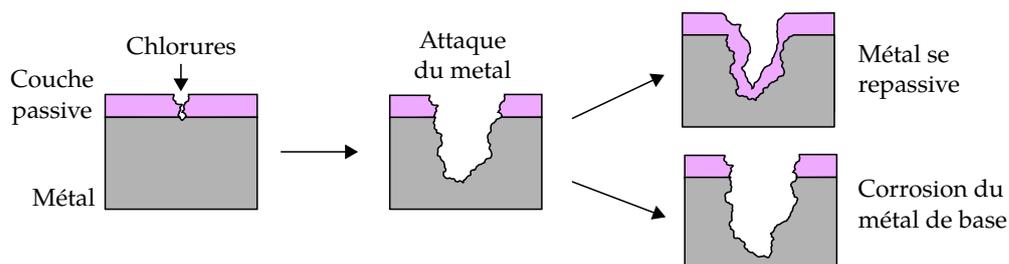


Fig. I.3 La piqûre s'amorce par la rupture locale du film passif provoquée par l'accumulation des chlorures. Elle se repassive si l'environnement ne demeure pas suffisamment agressif [7].

- une phase d'incubation au cours de laquelle se développent des conditions locales spécifiques permettant l'amorçage et la stabilisation d'une corrosion active ;
- une phase d'amorçage au cours de laquelle la piqûre démarre, liée par exemple à la rupture du film passif pour des alliages passivables.
- une phase de propagation au cours de laquelle se produisent les dommages significatifs dus au développement de cette corrosion active localisée dans une zone plus ou moins confinée.

La Fig. I.3 schématise les différentes phases du développement d'une piqûre dans un milieu chloruré d'un alliage passivable. La rupture du film passif est liée à la présence de chlorures dans cet exemple. La piqûre continue ensuite à grandir dans un état métastable, pendant lequel les conditions locales à l'intérieur de la cavité évoluent pour conduire à une propagation de la piqûre ou à sa repassivation.

Le milieu local dans la piqûre se concentre en complexes chlorures métalliques et son pH décroît de façon parfois très importante. Ainsi le pH en fond de piqûre peut atteindre 0 ou même des valeurs négatives [11], notamment dans le cas des aciers inoxydables.

Une piqûre peut avoir des formes différentes selon les conditions expérimentales. Ces formes sont représentées de façon schématique sur la Fig. I.4. Il existe des formes étroites et profondes Fig. I.4(a), des piqûres cavernieuses Fig. I.4(b) ou des formes hémisphériques Fig. I.4(c), souvent décrites dans la littérature [12-15].

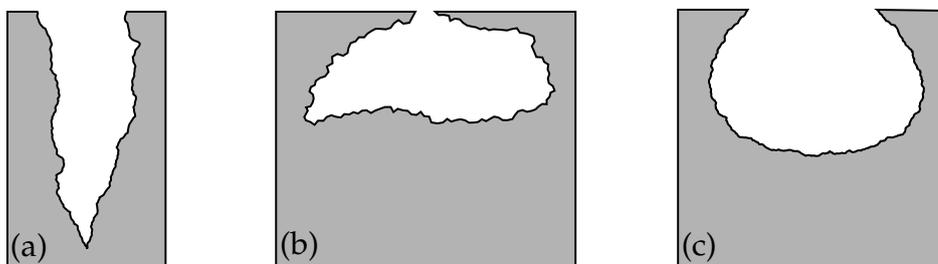


Fig. I.4 Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique [16].

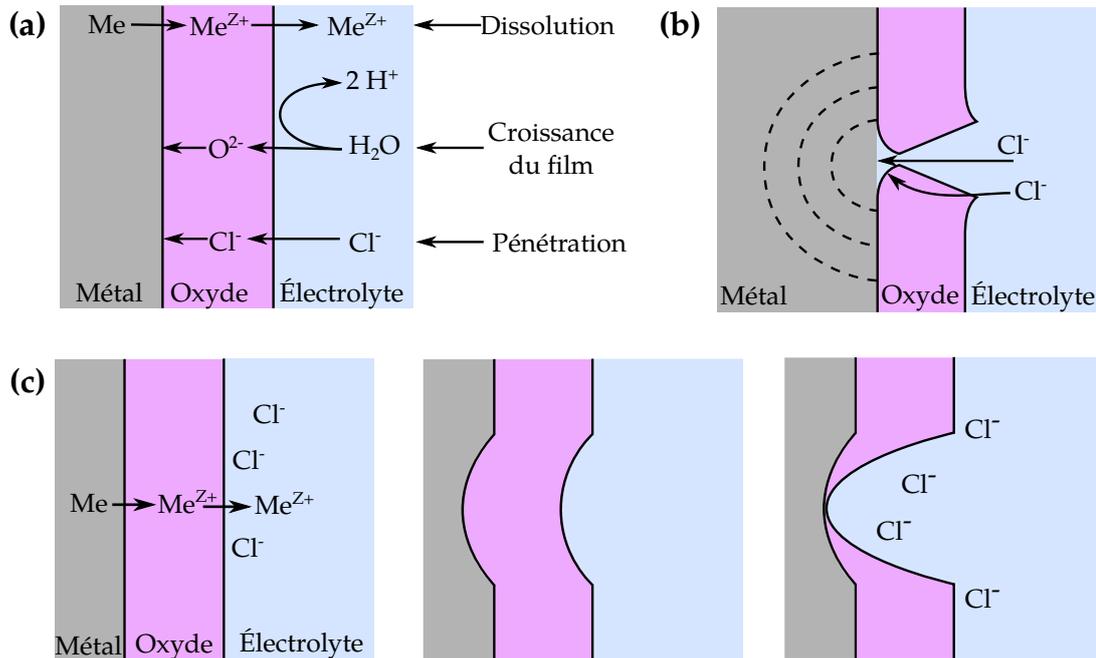


Fig. I.5 (a) Mécanisme d'amorçage de la piqûre par pénétration d'ions agressifs, (b) rupture du film passif, (c) mécanisme d'amorçage de la piqûre par adsorption [17].

b Rupture du film passif

La rupture du film passif résulte d'une variété de mécanismes [7]. Trois mécanismes principaux sont proposés dans la littérature [17] :

- **Mécanisme de pénétration par des ions agressifs** : Initialement présenté par Hoar *et al* [18], ce mécanisme implique un transfert d'anions à travers la couche d'oxyde vers l'interface métal / oxyde. Les anions agressifs pénètrent le film d'oxyde par action du champ électrique. L'incorporation de ces ions contamine le film passif, induisant une augmentation de sa conductivité ionique tout au long des parcours de pénétration. Le phénomène apparaît ainsi comme auto-catalytique. Certains auteurs associent la rupture du film à une concentration critique des ions chlorure [19,20]. D'autres en revanche ne trouvent aucune preuve de la présence d'ions chlorures dans le film passif [21,22]. L'apparition de fluctuations du potentiel de corrosion après l'immersion de l'échantillon est en accord avec ce dernier mécanisme [17]. Fig. I.5(a) représente schématiquement le mécanisme de pénétration.
- **Rupture du film** : Ce mécanisme suppose un film passif en constante régénération [23–25]. L'abondance d'ions agressifs fait apparaître des défauts et rend la surface active. L'effet des ions Cl^- est de limiter la repassivation et non de promouvoir la rupture du film passif. Dans ce modèle l'amorçage est basé sur la stabilité de la croissance de la piqûre. Fig. I.5(b) schématise ce mécanisme.
- **Amorçage des piqûres par adsorption** : Le mécanisme commence avec une adsorption préférentielle d'anions agressifs à l'interface oxyde/électrolyte.

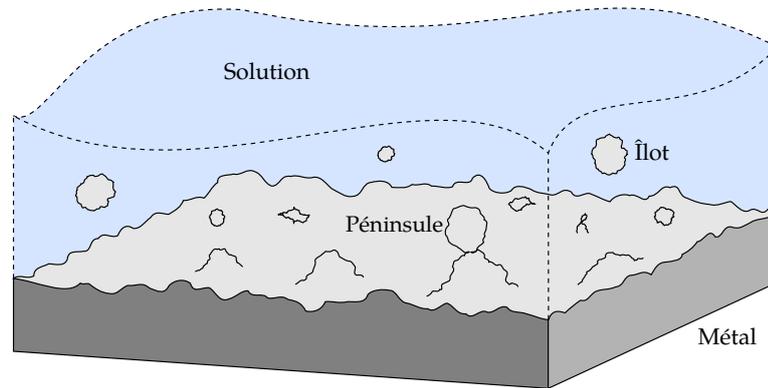


Fig. I.6 Illustration du "Chunk effect". Les péninsules de métal sont détachées du front principal de corrosion et des fragments métalliques partent en solution.

Ceci provoque une augmentation locale du champ électrique qui accélère la dissolution de la couche d'oxyde. Le résultat est un amincissement du film passif, une possible rupture complète de ce dernier et la formation d'une piqûre [18]. La Fig. I.5(c) schématise ce mécanisme.

I.1.4 *Chunk effect*

Lors d'expériences de corrosion, différents auteurs ont mis en évidence des différences entre les pertes de masse mesurées et les pertes de masse extrapolées à partir des courants mesurés (loi de Faraday eq. (I.1.1)). Ce phénomène a été mis en évidence la première fois par Thiel *and* Eckel [26] en 1928 dans le cas de la dissolution d'aluminium dans une solution d'hydroxyde de sodium.

En 1958, Straumanis *et al.* [27] analysent la dissolution de l'aluminium et observent que des îlots métalliques se séparent de la surface du métal sous l'effet de bulles d'hydrogène. La Fig. I.6 représente schématiquement la formation de ces îlots métalliques sur la surface et leur détachement du front principal de corrosion. Ces îlots sont ensuite dissous progressivement en solution.

En 1960, Marsh *and* Schaschl [28] observent à nouveau ce phénomène. Ils citent les travaux de Straumanis *et al.* en affirmant que les particules détachées sont des fragments d'aluminium. Ils décrivent un détachement de pièces larges qui n'ont pas de forme définie (*chunk*, en anglais) et qui sont ensuite dissoutes en solution. Le phénomène reçoit ainsi le nom de *chunk effect*. En étudiant l'influence des valeurs du courant sur ce phénomène, ils trouvent que cet effet apparaît même lorsque le métal se corrode librement.

En 1964, Straumanis *et al.* observent également ce phénomène dans le cas du fer [29], qui se dissout de façon plus rapide dans une solution de H_2SO_4 diluée que dans une solution de HCl à la même concentration. Des particules opaques de fer, de haute densité, ont été trouvées sur la surface et observées par microscopie optique. Les particules apparaissent dispersées de façon uniforme sur la surface, et leurs dissolutions indépendantes. L'apparition de ces particules dépend de la rupture de la couche protectrice d'oxyde et des propriétés intrinsèques de cette dernière, comme

l'adhésion des couches métalliques.

James *et al.* [30] observent aussi le phénomène pour Al, Be, Cd, Ga, Mg, Ag, Zn et Tl. Aida *et al.* [31] relie l'apparition du *chunk effect* à des potentiels anodiques plus négatifs et observent, par microscopie électronique à balayage et rayons X, l'apparition des particules métalliques sur la surface. La taille des particules varie de quelques atomes jusqu'à des agrégats de dimensions micrométriques. Lorsque les particules sont de taille micrométrique, l'effet est alors associé à des défauts cristallins (joints de grains, dislocations).

Dražić *et al.* [32] observent que cet effet est complètement indépendant de la concentration des anions, mais qu'il augmente avec la concentration des ions H^+ . Dans des travaux postérieurs, Dražić and Popic [33] décrivent cet effet dans le cas du Cr dans une solution acide. Ils utilisent le Cr parce qu'ils considèrent que le *chunk effect* est plus marqué que dans le cas du fer.

Guo *et al.* [34] attribuent ce phénomène aux effets hydrodynamiques (augmentation de la vitesse dans la solution ou diminution de la rugosité de la surface métallique). Ils observent également une augmentation de l'effet avec la densité de courant électrique anodique, ainsi que sa diminution, voir inhibition, dans des zones protégées cathodiquement. Ils comparent le phénomène à la corrosion-érosion en milieu acide.

Vautrin *et al.* [35] montrent à travers des simulations numériques avec des automates cellulaires que le *chunk effect* est un phénomène général de la corrosion et apparaît même pour le cas d'une surface idéale sans défauts. Ils trouvent que les particules détachées sont de taille nanométrique (échelle mésoscopique utilisée par leur modèle numérique).

Mendy [36] observe expérimentalement l'influence des propriétés mécaniques sur l'apparition de cet effet. Il lie l'augmentation de cet effet à celle de la rugosité du matériau. Une rugosité élevée favorise en effet la production de particules solides en fragilisant la surface et en la rendant plus sensible aux sollicitations mécaniques.

L'apparition du *chunk effect* n'a été décrite théoriquement qu'à l'aide de modèles numériques discrets utilisant la méthode des automates cellulaires, et prenant en compte la discontinuité et le caractère stochastique de la corrosion [35, 37–39].

I.2 Les automates cellulaires

Les automates cellulaires ont été initialement présentés par Von Neuman pour modéliser des systèmes auto reproductibles [40, 41].

I.2.1 Définitions

Un automate cellulaire est constitué d'un réseau de cellules identiques, qui forme un pavage régulier de l'espace considéré, qui communiquent entre elles et avec leurs voisinages au travers de règles que l'on se donne et qui déterminent leurs évolutions temporelles. Le temps et l'espace sont définis de façon discrète. Un automate cellulaire se caractérise par les notions de dimension, d'ensemble d'états, de règles de transition et de voisinage, dont nous donnons les définitions ci-après.

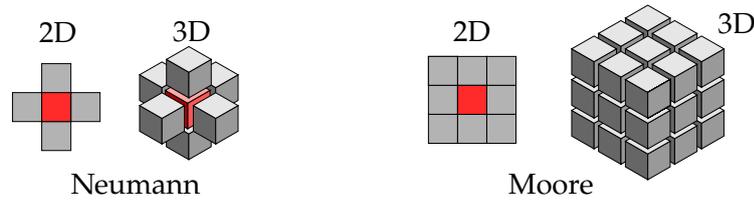


Fig. I.7 Représentation du voisinage de Moore et Von Neumann en réseau bidimensionnel (2D) et tridimensionnel (3D).

- **Dimension du réseau** : le réseau de cellules peut être défini en 1, 2 ou 3 dimensions. Pour le cas unidimensionnel chaque cellule correspond à un segment; pour le cas bidimensionnel la cellule correspond typiquement à un carré mais il en existe aussi des formes différentes, comme des hexagones; dans le cas tridimensionnel, les cellules sont en général des cubes.
- **Ensemble d'états** : à chaque cellule est attribué un état, qui correspond ou décrit sa nature. Dans le cas général, la taille des cellules et l'ensemble des états possibles pour chacune d'entre elles peuvent être quelconques, d'où la grande adaptabilité de la méthode des automates cellulaires. Dans le cas de l'étude de la corrosion les cellules sont de tailles "mésoscopiques", c'est-à-dire comprises entre quelques nanomètres et quelques micromètres, allant donc de quelques centaines d'atomes à des agrégats micrométriques. Les cellules sont dans des états qui représentent respectivement le métal, l'oxyde ou la solution électrolytique.
- **Règles de transition** : le système évolue discrètement avec le temps, ce qui veut dire que l'état du système à l'instant $t + 1$ est déterminé par l'état du système à l'instant t . L'état du système peut évoluer de deux façons :
 - * **synchrone** toutes les cellules sont mises à jour en même temps, de manière à ce que le nouvel état n'influence pas la transition ;
 - * **asynchrone** chaque cellule peut être mise à jour individuellement, de façon à ce que son nouvel état influence la transition des cellules avoisinantes.
- **Voisinage** : chaque cellule interagit localement avec des cellules voisines. Les voisinages les plus utilisés sont :
 - * **Von Neumann** qui prend en compte les sites adjacents à la cellule principale. Pour un réseau bidimensionnel, un carré possède 4 voisins. Dans le cas tridimensionnel, une cellule cubique possède 6 voisins.
 - * **Moore** qui prend en compte les sites adjacents et diagonaux à la cellule principale. Une cellule carrée possède 8 voisins. Dans le cas tridimensionnel, une cellule cubique possède 26 voisins.

Sur la Fig. I.7 sont représentés les voisinages de Moore et de Von Neumann en 2D et 3D.

I.2.2 Aspects déterministes et stochastiques

Le modèle des automates cellulaires le plus étudié est le 'jeu de la vie' inventé par John Conway [42] en 1970. Dans son modèle bidimensionnel, les cellules peuvent avoir un des deux états : 'vivant' ou 'mort'. Chaque cellule interagit avec ses huit voisins, le système est mis à jour de façon synchrone avec les règles suivantes d'évolution :

- une cellule morte possédant exactement trois voisines vivantes devient vivante ;
- une cellule vivante possédant deux ou trois voisines vivantes reste vivante, sinon elle meurt.

Ce modèle simple donne un nombre incroyable de motifs qui ont été étudiés en détail dans la littérature [43].

Ce type de modèle est essentiellement déterministe. En effet l'état du système à l'instant $t + 1$ découle de l'état du système à l'état t à travers des règles d'évolution invariables. Ce type d'automates cellulaire génère des motifs complexes avec des particularités universelles ainsi que des comportements cycliques dans le temps [44, 45].

Néanmoins, les motifs uniformes persistent difficilement dans les systèmes réels. En effet les systèmes réels sont souvent caractérisés par un grand nombre de paramètres qui varient de façon aléatoire ; l'état du système à l'instant $t + 1$ est alors déterminé à la fois par l'état du système à l'instant t et par les valeurs de ces paramètres aléatoires. Un type particulier d'automates cellulaires, dit "automates cellulaires stochastiques", a été créé pour permettre d'étudier ces systèmes. Nous en donnons ici une liste non exhaustive : reconnaissance de motifs [46, 47], modélisation de transports routiers [48–50], réseaux neuronaux [51], systèmes biologiques [52], croissances de cellules [53], développement des tumeurs [54], dynamique de végétation [55], structures bactériennes [56], systèmes écologiques [57], morphologie végétale [58], propagation du feu dans la forêt [59], ...

On trouve également de nombreuses applications en physicochimie : propagation de lave [60, 61], croissance de dendrites dans la solidification des métaux [62], propagation des ondes [63], modèles d'Ising [64], passivation [65, 66], anodisation [67, 68], électrochimie [69, 70], corrosion [2], ...

I.3 Modélisation de la corrosion

La corrosion est un phénomène complexe dans lequel de nombreux paramètres sont impliqués. Les systèmes d'intérêt sont multiphasiques (souvent gaz-liquide-solide) et multidimensionnels. Plusieurs phénomènes physico-chimiques sont mis en jeu : des réactions électrochimiques, des changements de phase, la diffusion d'espèces, des contraintes mécaniques, ... Dans les réactions électrochimiques interviennent des transferts de charges électriques entre les sites des demi-réactions anodiques et cathodiques, une acidification dans la demi-réaction anodique, une protection liée à une barrière d'oxyde dans la demi réaction cathodique. Pour pouvoir décrire adéquatement le phénomène, il faut de plus connaître les propriétés des matériaux et aussi celles de leur l'environnement. Cette complexité fait de la simulation

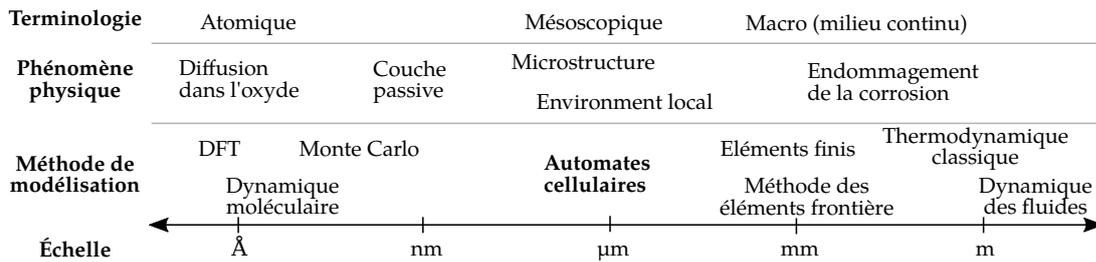


Fig. I.8 Spectre des modèles numériques qui représentent des phénomènes électrochimiques à différents échelles. Figure inspirée de [74].

de la corrosion un véritable défi.

La corrosion localisée par exemple est un phénomène multi-échelle : la germination et la propagation dépendent de phénomènes de surface à l'échelle atomistique [71,72], mais également des conditions environnementales à l'échelle macroscopique [73]. La Fig. I.8 schématise les échelles d'espace dans lesquelles les phénomènes de corrosion ont lieu. Comme on peut le constater, la corrosion couvre des échelles très différentes. Nous avons choisi de nous placer à une échelle intermédiaire mésoscopique, dans laquelle les phénomènes à l'échelle atomique sont moyennés sur un volume élémentaire représentatif (volume d'une cellule). Ce qui permet d'établir des extrapolations sur des durées représentatives des observations expérimentales ou de fonctionnement des installations.

Un autre aspect important à prendre en compte lorsque l'on étudie un phénomène particulier de corrosion concerne son caractère "plus ou moins déterministe" ou "plus ou moins aléatoire". L'étude de la propagation de la corrosion localisée par exemple, a jusqu'ici le plus souvent été étudiée à l'aide de modèles déterministes. En revanche l'amorçage de la corrosion localisée, les conséquences de la présence d'impuretés ou d'imperfections sur des surfaces, la localisation des demi-réactions anodiques et cathodiques ou encore la rupture de la couche passive sont des phénomènes aléatoires. Pour rendre compte de ces phénomènes qui ont une origine microscopique, la modélisation mésoscopique introduit une composante stochastique. Les deux paragraphes suivants sont consacrés aux études de corrosion réalisées par des méthodes de type déterministe et de type stochastique.

I.3.1 Modélisations déterministes

La corrosion a souvent été modélisée sous la forme de systèmes d'équations aux dérivées partielles [75], avec trois méthodes de discrétisation principales : la méthode des différences finies [76,77], la méthode des éléments finis [78,79] et la méthode des éléments frontière [80].

La méthode des différences finies a pour principal avantage la simplicité de son implémentation : les schémas de résolution par différences finies engendrent des problèmes dits "à matrices creuses", pour lesquels de nombreux et efficaces algorithmes de résolution numérique existent. Un de ses principaux inconvénients en revanche, réside dans l'impossibilité de résoudre avec cette méthode des problèmes à géométries complexes ou évolutives [81].

La méthode des éléments finis est plus compliquée en termes d'utilisation. Elle permet cependant de décrire des géométries complexes et des problèmes "irréguliers", notamment grâce à l'utilisation de maillages hétérogènes, ce qui explique son utilisation dans une très grande variété de domaines de la physique et de l'ingénierie (dynamique des fluides, électromagnétisme, transferts thermiques,...) [82–84].

Dans la méthode des éléments frontière, on discrétise uniquement les bords du domaine. Cette méthode est particulièrement adaptée pour décrire des problèmes électrochimiques et présente l'avantage de pouvoir définir des domaines infinis de part et d'autre d'une interface [81].

Un avantage commun aux méthodes déterministes est leur rapidité. La méthode des éléments finis s'avère par exemple plus rapide que la méthode des automates cellulaires pour l'obtention de courbes électrochimiques [69].

I.3.2 Modélisations stochastiques

Les deux principaux types de méthodes stochastiques sont la méthode de Monte-Carlo et la méthode des automates cellulaires probabilistes. Les deux types de modélisation peuvent gérer des formes géométriques complexes et susceptibles d'évoluer au cours de la simulation numérique. De nombreux sujets de corrosion ont été abordés à l'aide de la méthode de Monte-Carlo [85–98].

L'utilisation des automates cellulaires dans le domaine de la corrosion est relativement récente. Les premiers modèles ont été développés il y a une vingtaine d'années [99,100]. Ils mettent en oeuvre des règles d'évolution simples. Une dissolution est par exemple représentée par une dégradation progressive et une passivation par une protection du métal. Les modèles se sont ensuite progressivement complexifiés, prenant en compte la diffusion, l'acidification dans l'électrolyte, la passivation, la précipitation du film salin, la séparation spatiale des réactions anodiques et cathodiques, etc. Cette complexité croissante se traduit par des temps de calculs plus importants. Les références correspondantes, allant jusqu'à l'année 2013, sont indiquées dans l'article de revue que nous avons publié en 2014 dans 'Lecture Notes of Computer Science' [2] et qui fait l'objet du paragraphe suivant.

Depuis 2014, de nombreuses études par automates cellulaires ont permis des comparaisons quantitatives avec des résultats expérimentaux. Qiao *et al.* [101] utilisent ainsi une approche basée sur l'analyse du bruit électrochimique pour faire des prédictions de profondeur de corrosion. Rusyn *et al.* [102,103] déterminent les probabilités mises en oeuvre dans ses règles de transition à partir du diagramme de Pourbaix. Ils comparent les profondeurs de piqûres et morphologies intérieures des cavités données par leur modèle à celles observées expérimentalement. Xiao *et al.* [104] ont présenté un modèle qui prend en compte l'interaction des cations métalliques en solution et l'effet des ions chlorure dans la dépassivation. Le nombre de cellules corrodées est converti en courant électrique. Wang *et al.* [105] utilisent le courant électrique équivalent pour étudier la coalescence des piqûres. Plus récemment, Wang *et al.* [106] ont utilisé une méthode couplée par éléments finis et par automates cellulaires pour prendre en compte à la fois les contraintes mécaniques et la coalescence des piqûres dans une étude de corrosion sous contrainte.

Une représentation 3D est aussi nécessaire pour décrire intégralement la cor-

rosion localisée. Ce type de représentation a commencé à être utilisé récemment [101, 107–109].

Article : 'Overview of corrosion models by CA' [2]

Cristian Pérez-Brokate¹, Dung di Caprio², Damien Féron^{1,3}, Jacques de Lamare¹
and Annie Chaussé³

¹ CEA, DEN, DANS, DPC, Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, 91 191 Gif sur Yvette Cedex, France

² Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

³ Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587, CNRS-CEA-Université d'Evry Val d'Essonne, Bd F. Mitterrand 91 025 Evry, France

Chapitre II

Modélisation de la diffusion et des réactions électrochimiques

Dans ce chapitre nous abordons la modélisation de la diffusion par les automates cellulaires. Nous montrons comment le concept de diffusion microscopique d'une particule s'étend à la diffusion macroscopique d'un ensemble de particules représentées par les cellules de l'automate. Nous présentons également l'algorithme utilisé pour l'implémentation numérique parallèle de cette diffusion macroscopique. La fin du chapitre est consacré à un article de revue que nous avons publié sur le couplage de notre modèle de diffusion en volume avec des réactions électrochimiques de surface.

II.1 Modélisation de la diffusion

La diffusion correspond en général au mouvement d'une substance sous l'effet d'un gradient de concentration. D'un point de vue microscopique, la diffusion résulte du mouvement aléatoire des molécules ou particules qui constituent cette substance. Einstein a démontré en 1905 la validité de cet argument indépendamment de la taille de la particule [110]. La modélisation de ce mouvement aléatoire des particules fait l'objet de la première partie de ce sous paragraphe. D'un point de vue macroscopique le mouvement est décrit de façon déterministe par la loi de Fick, la substance migre d'un point de haute concentration vers un point de moindre concentration. Ainsi, la modélisation de la loi de Fick est abordé en seconde partie.

II.1.1 Mouvement d'une particule

a Déplacement moyen

On peut aborder la diffusion au niveau microscopique en considérant de manière simplifiée le mouvement aléatoire de particules selon une dimension, que nous noterons x . Supposons une particule située en $x = 0$ à l'instant $t = 0$. Ses déplacements s'effectuent selon les règles suivantes :

- La particule se déplace vers la gauche ou la droite sur une distance δ à chaque pas de temps.

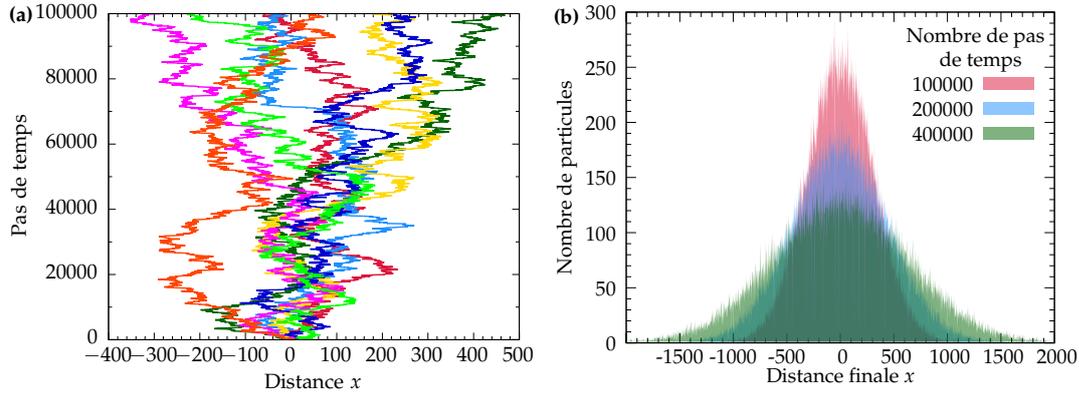


Fig. II.1 (a) Marche aléatoire de huit particules dans un espace à une dimension (a) Histogramme de la position finale de 100000 particules à des pas de temps données.

- La probabilité d'aller dans chaque sens est égale, 50% pour chaque côté. Chaque mouvement est indépendant du précédent (mouvement Markovien).
- La particule se déplace indépendamment du mouvement des autres particules. Les particules n'ont pas d'interactions entre elles.

Sur la Fig. II.1(a) sont représentées huit marches aléatoires différentes. Il est impossible de prédire la position exacte de chaque particule parce que c'est une marche stochastique, mais il est possible d'analyser le mouvement moyen des particules. La Fig. II.1(b) montre l'histogramme de la position finale de 100000 particules à des pas de temps différents. La position finale des particules en moyenne est 0, résultat attendu si l'on considère le fait que chaque particule a la même probabilité d'aller à gauche et à droite. Cela se démontre de manière itérative. Considérons en effet la position $x_i(n)$ d'une particule i à l'instant n . On sait que la position de cette particule est liée à sa position au pas de temps $(n - 1)$ par la relation

$$x_i(n) = x_i(n - 1) \pm \delta. \quad (\text{II.1.1})$$

Par ailleurs la position moyenne à l'instant n d'une assemblée de N particules parties de $x = 0$ à l'instant $t = 0$ est donnée par

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n). \quad (\text{II.1.2})$$

En combinant les deux relations précédentes on obtient

$$\langle x(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i(n - 1) \pm \delta] = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i(n - 1) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \pm \delta. \quad (\text{II.1.3})$$

Les règles de déplacement que nous avons supposées impliquent qu'en moyenne le déplacement $+\delta$ s'applique pour une moitié des particules et le déplacement $-\delta$ pour l'autre moitié. Pour un grand nombre N de particules le deuxième terme du membre de droite tend vers 0, et on obtient finalement $\langle x(n) \rangle = \langle x(n - 1) \rangle$. Cela signifie que la position moyenne de l'ensemble des particules ne dépend pas du temps et est donc égale à la position initiale $x = 0$.

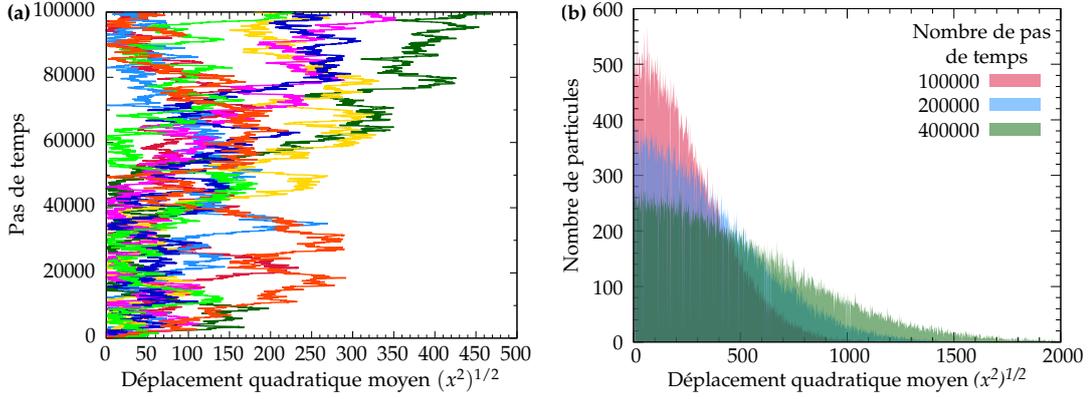


Fig. II.2 (a) Déplacement quadratique moyen pour huit marches aléatoires (b) Histogramme du déplacement quadratique moyen pour 100000 particules.

b Déplacement quadratique moyen

Même si le déplacement moyen des particules est égal à zéro, les particules se déplacent dans le temps. Une autre analyse de ce mouvement peut être effectuée en calculant le déplacement quadratique moyen $\langle x^2(n) \rangle^{1/2}$. Sur la Fig. II.2(a) sont représentées le déplacement quadratique moyen pour huit marches aléatoires. La Fig. II.2(b) montre l'histogramme du déplacement quadratique moyen de 100000 particules. Comme le carré d'un nombre est toujours positif, le résultat est non nul. En élevant au carré l'équation (II.1.1) on obtient

$$x_i^2(n) = x_i^2(n-1) \pm 2\delta x_i(n-1) + \delta^2. \quad (\text{II.1.4})$$

La moyenne des carrés des déplacements est définie par

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2(n). \quad (\text{II.1.5})$$

En reportant (II.1.4) dans cette définition on obtient

$$\langle x^2(n) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [x_i^2(n-1) \pm 2\delta x_i(n-1) + \delta^2] \quad (\text{II.1.6})$$

$$= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i^2(n-1) \pm \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 2\delta x_i(n-1) + \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \delta^2. \quad (\text{II.1.7})$$

Pour les raisons expliquées au paragraphe précédent, nous savons que la moyenne du deuxième terme du membre de droite est égal à zéro. On obtient donc finalement

$$\langle x^2(n) \rangle = \langle x^2(n-1) \rangle + \delta^2. \quad (\text{II.1.8})$$

Ce qui signifie qu'à chaque pas de temps la moyenne des carrés des déplacements augmente de δ^2 . Elle croît donc linéairement avec le temps $\langle x^2(n) \rangle = n\delta^2$ et le déplacement quadratique moyen varie quant à lui comme la racine carrée du temps, selon $\langle x^2(n) \rangle^{1/2} = \delta\sqrt{n}$.

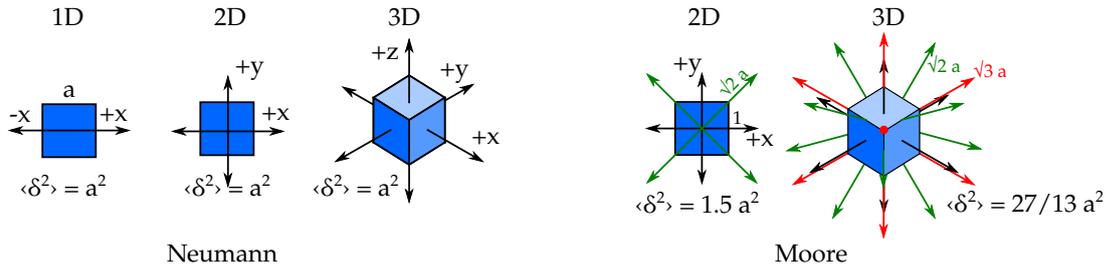


Fig. II.3 Caractéristiques du mouvement des particules selon le type de voisinage, Von Neumann ou Moore, en 1D, 2D et 3D. $\langle \delta^2 \rangle$ est la moyenne des carrés des déplacements par pas de temps et a la taille de chaque cellule.

Supposons le temps physique t décomposé en n pas de temps de durées égales à τ , soit $t = n\tau$. On obtient ainsi

$$\langle x^2(t) \rangle = n \delta^2 = \frac{t}{\tau} \delta^2 = \left(\frac{\delta^2}{\tau} \right) t \quad (\text{II.1.9})$$

En définissant un coefficient de diffusion $D = \delta^2/2\tau$ en $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, il est possible d'exprimer l'équation (II.1.9) en fonction de D et t

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt. \quad (\text{II.1.10})$$

c Cas multidimensionnel

Le mouvement des particules peut s'étendre à deux et trois dimensions. Si le mouvement selon chaque axe x , y et z est indépendant des autres on peut exprimer également le déplacement carré moyen dans chaque direction $\langle x^2 \rangle = 2Dt$, $\langle y^2 \rangle = 2Dt$ et $\langle z^2 \rangle = 2Dt$. En deux dimensions le carré de la distance à l'origine est $r^2 = x^2 + y^2$, ce qui amène à

$$\langle r^2 \rangle = 4Dt \quad (\text{II.1.11})$$

En trois dimensions on a $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, d'où

$$\langle r^2 \rangle = 6Dt \quad (\text{II.1.12})$$

Ces résultats sont valides dans le cas de mouvements isotropes. Dans la réalité le coefficient de diffusion peut varier selon la direction du mouvement. Le coefficient de diffusion n'est alors plus un scalaire simple, il devient un tenseur.

Dans le contexte des automates cellulaires, le mouvement des particules se fait sur un réseau régulier de cellules et dépend du type de voisinage choisi. Considérons une grille régulière divisée en cellules de taille a . Sur la Fig. II.3 sont représentées les directions possibles du mouvement dans le cas des voisinages de Moore et de Von Neumann. Pour le voisinage de Von Neumann (mouvement vers les cellules adjacentes), le mouvement est homogène : à chaque pas de temps la particule se déplace de $\pm a$. Il est en revanche hétérogène dans le cas du voisinage de Moore (mouvement vers les cellules adjacentes et diagonales) : à deux dimensions le déplacement est de a vers une cellule adjacente et de $\sqrt{2}a$ vers une cellule diagonale. Si

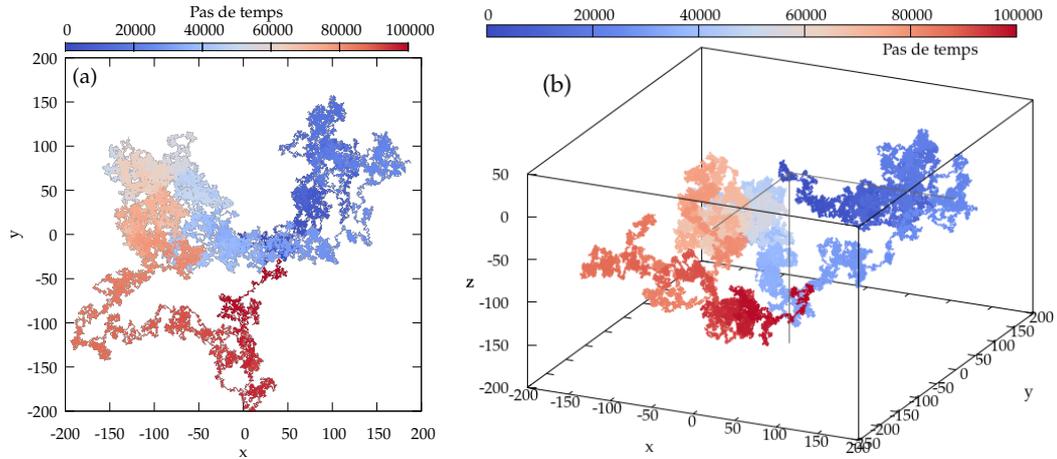


Fig. II.4 Mouvement aléatoire d'une particule en (a) 2D¹ et (b) 3D en fonction du temps pour un voisinage de Moore. Une particule a une tendance à explorer une région donnée complètement avant d'aller plus loin.

l'on considère que les particules ont la même probabilité de se déplacer dans toutes les directions, le déplacement moyen est nul quel que soit le voisinage choisi. Si l'on analyse les carrés des déplacements (toujours dans l'hypothèse isotrope), on obtient $\langle \delta^2 \rangle = a^2$ indépendamment du nombre de dimensions dans le cas du voisinage de Von Neumann. Dans le cas du voisinage de Moore on obtient en 2D

$$\langle \delta^2 \rangle = \frac{4(a)^2 + 4(\sqrt{2}a)^2}{8} = 1,5 a^2. \quad (\text{II.1.13})$$

Dans le cas 3D il existe 6 déplacements de a possibles vers des cellules adjacentes, 12 déplacements de $\sqrt{2}a$ vers les cellules diagonales par rapport aux arêtes et huit déplacements de $\sqrt{3}a$ vers les cellules diagonales par rapport aux coins. La moyenne du carré du déplacement s'écrit

$$\langle \delta^2 \rangle = \frac{6(a)^2 + 12(\sqrt{2}a)^2 + 8(\sqrt{3}a)^2}{26} = \frac{27}{13} a^2. \quad (\text{II.1.14})$$

La Fig. II.4 montre le mouvement d'une particule en 2D et 3D pour un voisinage de Moore. Le mouvement d'une particule étant isotrope et aléatoire, son parcours ne remplit pas uniformément l'espace et n'a pas de tendance particulière à explorer des régions qui n'ont pas été visitées précédemment.

Généralement une particule retourne souvent à son point de départ avant de s'en écarter à nouveau, mais les caractéristiques des mouvements ne sont pas identiques en 2D et 3D. Pólya [112, 113] a démontré en 1921 que la probabilité d'une particule de retourner à son origine $p(d)$, pour des pas de temps proches de l'infini, est de 1 pour le cas unidimensionnel et bidimensionnel ($p(1) = p(2) = 1$), mais pour une dimension supérieur à 2, la probabilité de retourner est inférieure à 1 ($p(3) < 1$).

1. Le graphe Fig. II.4(a) a obtenu le 3ème prix du concours Arts & Sciences organisée par l'association des doctorants de Sorbonne Universités et l'UPMC en 2014 [111]. La version utilisée pour le concours est dans l'annexe B.

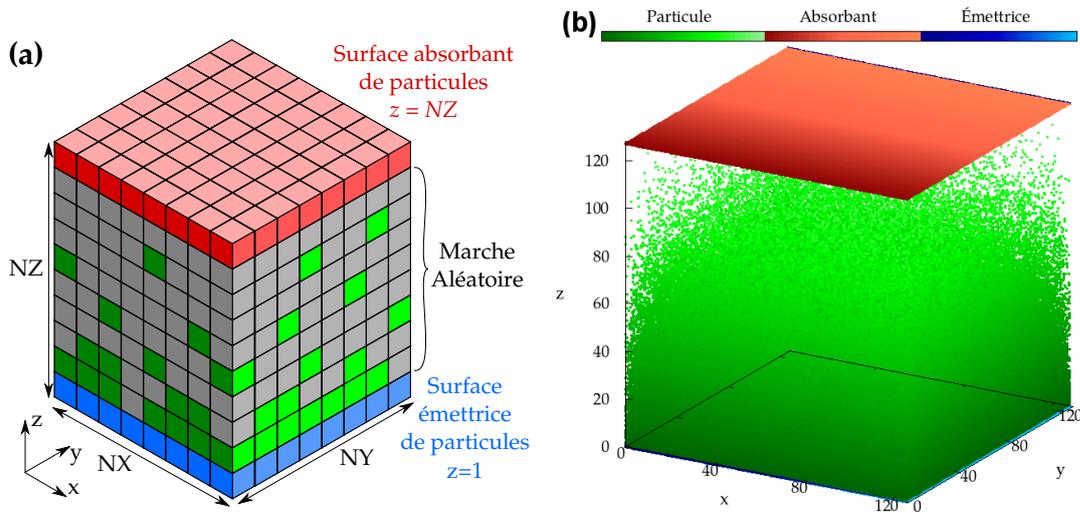


Fig. II.5 (a) Représentation du modèle des automates cellulaires pour vérifier la loi de Fick. (b) Simulation au pas de temps 1000.

McCrea & Whipple [114], Watson [115], Domb [116] et Grasser *and* Zucker [117] ont montré que $p(3) = 0.34053$.

II.1.2 Vérification de la loi de Fick avec les automates cellulaires

La loi de Fick est une loi phénoménologique qui exprime la proportionnalité entre le flux net de particules et le gradient de concentration. La constante de proportionnalité est le coefficient de diffusion

$$j = -D \frac{d\phi}{dx}. \quad (\text{II.1.15})$$

Le flux j (quantité de matière $\times \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$) mesure la quantité d'éléments en mouvement pendant une certaine unité de temps. D est le coefficient de diffusion ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), $d\phi/dx$ est le gradient de concentration, où ϕ est en (quantité de matière $\times \text{m}^{-3}$). Si les particules sont uniformément distribuées, le gradient de concentration est nul $d\phi/dx = 0$, donc il n'y a pas de flux $j = 0$.

En effectuant un bilan matière sur une tranche d'épaisseur dx comprise entre x et $x + dx$ et en utilisant la loi de Fick II.1.15, on obtient l'équation dite de diffusion (identique à celle de la chaleur)

$$\frac{d\phi}{dt} = D \frac{d^2\phi}{dx^2}. \quad (\text{II.1.16})$$

Si le gradient de concentration est spatialement constant, alors on a $d^2\phi/dx^2 = 0$, ce qui signifie que la concentration est constante dans le temps (régime stationnaire).

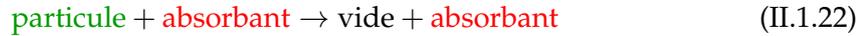
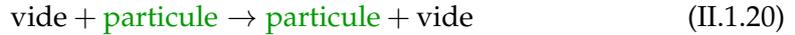
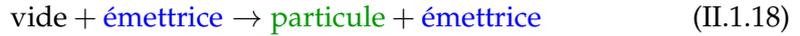
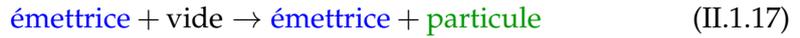
Dans le but de vérifier la loi de Fick avec les automates cellulaires, nous avons testé le cas de la diffusion d'un seul type de particule en considérant une boîte fermée en 3D, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- La surface inférieure $z = 1$ est composée de cellules émettrices de particules ;

- La surface supérieure $z = NZ$ est composée de cellules absorbantes de particules;
- Les quatre surfaces latérales sont traitées avec une condition limite périodique;
- Les cellules intérieures à la boîte sont initialement vides, et ne peuvent contenir qu'une particule.

La Fig. II.5(a) représente schématiquement ce modèle d'automates cellulaires. Nous avons choisi une taille de réseau de $128 \times 128 \times 128$. Les particules se déplacent aléatoirement sur les sites vides du réseau, en respectant une règle d'exclusion, on ne peut pas diffuser une particule sur une cellule déjà occupée. La condition périodique sur les surfaces latérales se matérialise par le fait que lorsqu'une particule sort de la boîte par une surface latérale donnée, une autre entre simultanément par la surface opposée. Par exemple si une particule sort en (NX, Y, Z) , on injecte une particule en $(1, Y, Z)$.

Balayage des cellules : pour chaque cellule sélectionnée nous choisissons une cellule voisine de façon aléatoire et selon la nature des cellules, appliquons une des règles de transition suivantes :



La Fig. II.6(a) montre la concentration de particules en fonction de z . Les particules créées effectuent une marche aléatoire vers les cellules vides et diffusent progressivement. A la fin du premier pas de temps, 43% des particules occupent le premier niveau. Au pas de temps 1000 le résultat obtenu est conforme à ce qui est prédit par l'équation (II.1.9) : les particules ont en moyenne exploré une distance de $\langle x^2 \rangle^{1/2} = \delta \sqrt{n} = (\sqrt{27/13} a) \sqrt{1000} = 45,5 a$. L'état global du système après 1000 pas de temps est représenté sur la Fig. II.5(b), où l'on constate que quelques particules sont déjà arrivées au dernier niveau. Sur la Fig. II.6(b), nous montrons la variation du flux de particules entrant dans le système par pas de temps. Le flux de particules augmente tout d'abord jusqu'à la saturation du plan situé au contact du mur émetteur (régime transitoire de montée sur quelques pas de temps, peu visible sur la figure). Il décroît ensuite pour atteindre sa valeur d'équilibre stationnaire. Le flux émis en $z = 1$ est alors égal au flux absorbé en $z = NZ$ et le profil de concentration est linéaire (voir Fig. II.6(a)). Dans le cas du voisinage de Moore, le temps d'atteinte du régime stationnaire est d'environ 12000 pas de temps, prédit par l'équation (II.1.9) de l'ordre proche du carré de la distance à parcourir par les particules (128^2).

La Fig. II.7 montre l'évolution en fonction du temps du profil de concentration dans un plan XZ (moyenne sur y). Nous constatons d'une part que le mouvement aléatoire conduit à une distribution uniforme de la concentration dans la direction horizontale, et d'autre part que le mouvement global s'effectue dans la direction

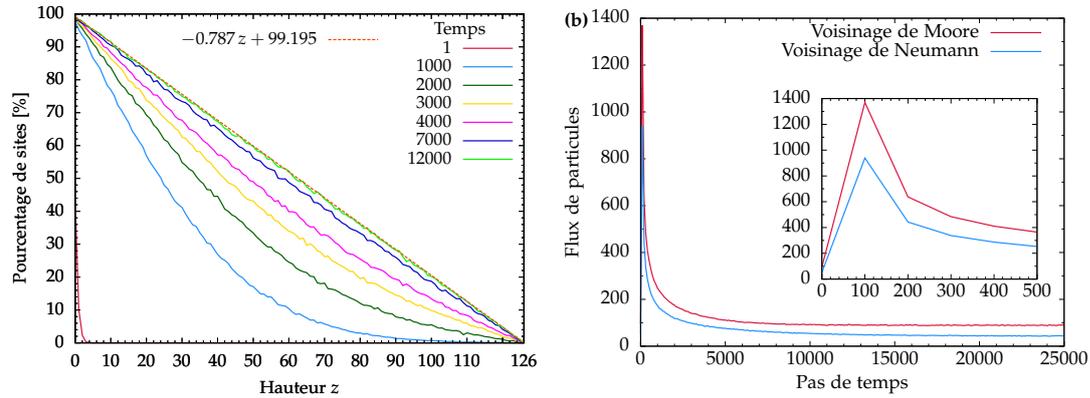


Fig. II.6 (a) Pourcentage de sites occupés en fonction de z pour différents pas de temps. (b) Flux de particules par pas de temps.

du gradient de concentration, conformément à ce qui est prédit par la loi de Fick (équation (II.1.15)).

Il est donc possible de remonter à la valeur du coefficient de diffusion grâce au résultat que nous obtenons en régime stationnaire, en faisant simplement le rapport du flux de particules au gradient de concentration. Le flux de particule j peut être obtenu par sommation du nombre de particules ajoutées dans le premier niveau pendant une durée τ . Le gradient de concentration $d\phi/dx$ s'obtient en divisant la différence des concentrations de particules entre les plans inférieur et supérieur par la hauteur de la boîte. Le flux calculé étant proportionnel à $a^{-2} \tau^{-1}$ et la concentration proportionnelle à a^{-3} , le coefficient de diffusion obtenu est à multiplier par $a^2 \tau^{-1}$.

Dans le cadre du formalisme "microscopique" 3D rappelé au paragraphe II.1.1.c, nous avons vu par ailleurs que la moyenne du carré du déplacement $\langle \delta^2 \rangle$ correspondant à un pas de temps est de $27/13 a^2$ pour le voisinage de Moore et de a^2 pour le voisinage de Von Neumann.

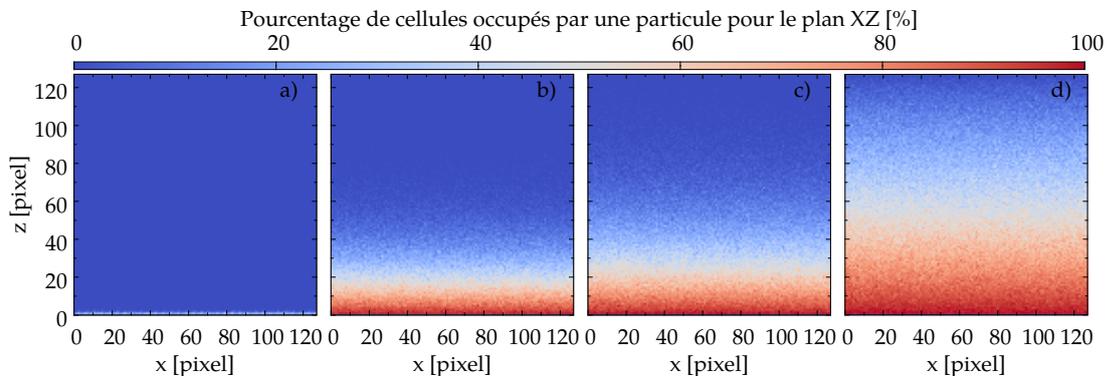


Fig. II.7 Pourcentage de cellules occupées par une particule (moyenne sur y , en fonction de z et x) pour différents temps : (a) 1 (b) 1000 (c) 2000 (d) 10000.

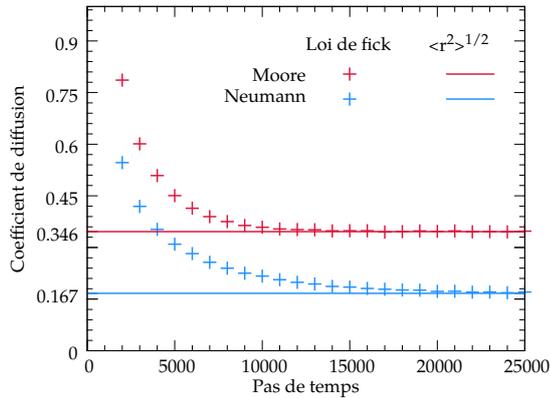


Fig. II.8 Coefficient de diffusion calculé par la loi de Fick (II.1.15) et déplacement quadratique moyen, équations (II.1.23 - II.1.24).

En utilisant le résultat II.1.12 on obtient donc, dans le cas du voisinage de Moore

$$D = \frac{27}{13} a^2 \frac{1}{6\tau} \approx 0,3462 \frac{a^2}{\tau}, \quad (\text{II.1.23})$$

et dans le cas du voisinage de Von Neumann

$$D = a^2 \frac{1}{6\tau} \approx 0,16[6] \frac{a^2}{\tau}. \quad (\text{II.1.24})$$

Les résultats obtenus par la méthode numérique et selon le formalisme microscopique sont comparés sur la Fig. II.8. On constate que la méthode numérique converge vers le résultat microscopique analytique quel que soit le type de voisinage, la convergence étant cependant plus rapide dans le cas du voisinage de Moore. Les résultats des simulations convergent vers 0,34697 et 0,16738, ce qui représente un écart de 0,22 % et 0,43 %. La précision des résultats est très bonne, considérant que l'on utilise un approche discrète du mouvement.

Il faut garder à l'esprit que le coefficient de diffusion réel ne dépend évidemment pas de la modélisation (voisinage de Moore ou Von Neumann). Pour un composé spécifique, sa valeur expérimentale sera utile dans le cas d'un modèle donné, pour déterminer l'échelle de temps de la diffusion dans la simulation (voir chapitre III).

II.1.3 Mise en oeuvre des simulations

Les simulations numériques par automates cellulaires probabilistes conduisent à la répétition d'un grand nombre d'opérations simples qui peuvent être réalisés en parallèle. Nous avons opté pour le calcul parallèle sur cartes graphiques, plus connues sous le terme de GPU qui est l'acronyme anglais de *Graphics Process Unit* (GPU). Actuellement le nombre de cœurs présents dans les microprocesseurs des *Central Processing Unit* (CPU) est au maximum de l'ordre de 18, alors que les cartes graphiques ont quelques milliers de cœurs. Les cœurs des CPU sont deux à trois fois plus rapides que ceux des GPU, mais l'architecture de ces dernières est faite pour réaliser plusieurs opérations en parallèle, au lieu d'une seule pour les CPU. Les GPU

ont été créés initialement pour faire du traitement d'images, mais le constructeur de cartes NVIDIA a développé CUDA (en anglais *Compute Unified Device Architecture*), une plateforme de programmation pour réaliser des calculs en parallèle sur ses cartes. Différents auteurs ont ainsi utilisé les GPU pour faire des calculs dans des architectures hétérogènes liées à d'autres applications [118]. Cette approche est connue sous le nom de *General Purpose computing on Graphical Processing Units (GPGPU)*.

CUDA possède une extension du C/C++ pour programmer les cartes graphiques. Le code de calcul doit prendre en compte le transfert des données vers la carte graphique, les opérations à faire sur la carte, le retour des résultats vers la mémoire du GPU et éventuellement le traitement des données de sortie. Les opérations sur la carte graphique peuvent s'exécuter en parallèle dans des *blocks*. Chaque *block* est composé de *threads* qui exécutent leur procédure individuellement en parallèle dans le *block*. Les *threads* sont exécutés en groupes de 32 (*warps*) indépendamment de leur structure dans les *blocks*. Cela veut dire par exemple que le lancement de 40 *threads* ou 64 demande l'utilisation de 2 *warps*, mais dans le deuxième cas il n'y aura pas de *threads* vides. Les *blocks* n'ont pas d'interactions mutuelles, sauf pour modifier des valeurs dans la mémoire globale du GPU.

NVIDIA recommande d'utiliser la mémoire propre des *blocks*, qui est une mémoire à accès rapide commune à tous les *threads* du *block*, pour réaliser les calculs et profiter ainsi au maximum de l'architecture de la carte graphique. Ces transferts entre la mémoire globale du GPU et les mémoires locales des *blocks* constituent cependant une étape lente, comparativement aux calculs eux-mêmes. Ils ne sont intéressants du point de vue temps de calcul que si un grand nombre de calculs sont effectués au sein d'un *block* entre chaque étape de transfert de mémoire. Ce n'était pas le cas dans nos simulations de diffusion, et nous avons donc fait les calculs directement sur la mémoire globale. Notre algorithme est par ailleurs conçu pour éviter les problèmes typiques des méthodes parallèles comme des collisions entre les opérations du programme.

a Description de l'algorithme

Sur la Fig. II.9(a) nous représentons le diagramme de flux du programme de diffusion, où apparaissent trois étapes principales :

- l'initialisation du domaine ;
- le calcul de diffusion ;
- la finalisation de la simulation.

Nous avons testé plusieurs algorithmes de diffusion mais nous ne présentons ici que celui que nous avons finalement retenu comme étant le plus efficace (les autres algorithmes testés sont décrits dans l'annexe A). Dans l'algorithme utilisé, la matrice globale est divisée en $(NX NY NZ / d^3)$ boîtes cubiques de tailles (d, d, d) , où d est un paramètre ajustable. Nous choisissons un point de coordonnées (i, j, k) , avec $1 \leq i \leq d$, $1 \leq j \leq d$, $1 \leq k \leq d$ par tirage aléatoire CPU dans l'une de ces boîtes. Les opérations associées à la diffusion sont ensuite effectuées en parallèle sur le GPU pour tous les points équivalents dans chacune des boîtes (points en rouge dans la Fig. II.9(b)). A la fin de ces opérations, on a une nouvelle configuration de chaque boîte dans la mémoire CPU. Cette opération (choix aléatoire d'un point + diffusion GPU) est

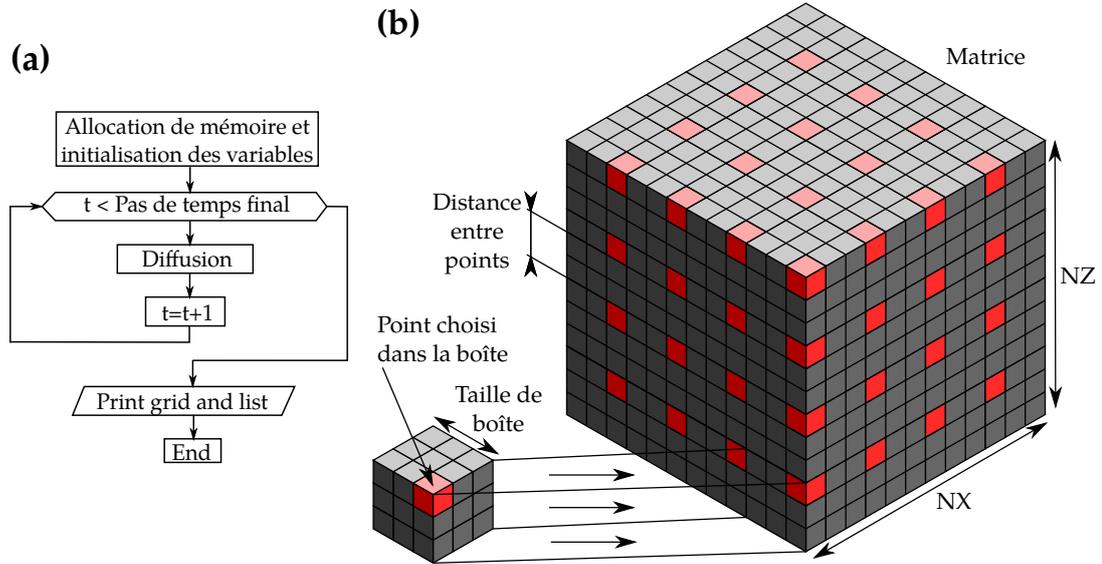


Fig. II.9 (a) Diagramme de flux pour le programme de diffusion. (b) Schéma de l'algorithme de diffusion en parallèle.

répétée d^3 fois.

En imposant la condition $d \geq 3$, on s'assure que les points qui sont traités en parallèle sont espacés de deux cellules au minimum. Les voisinages des cellules sélectionnées simultanément sont alors séparés, ce qui permet d'éviter tout risque de conflit (par exemple deux coeurs qui chercheraient à modifier au même instant l'état d'une cellule). Les points traités en parallèle sont représentés schématiquement en rouge sur la Fig. II.9(b). On applique des conditions périodiques aux bord pour déterminer les états des cellules voisines de celles qui sont situées sur les surfaces latérales de la matrice globale.

Selon la valeur de d choisie nous obtenons une optimisation plus ou moins efficace de l'algorithme. L'idée générale est d'augmenter le nombre de calculs faits en parallèle sur le GPU et de diminuer le nombre d'itérations à faire dans le CPU. Ainsi, une taille de boîte réduite permet d'exécuter un plus grand nombre d'opérations en parallèle. Nous avons essayé différentes tailles de boîtes pour comparer les temps de calcul dans le cas de matrices cubiques. Les résultats sont compilés dans le **Tableau II.1**. La taille de la matrice varie légèrement autour de 128 (puisque l'on doit s'assurer que d est un diviseur de NZ).

La troisième étape du programme est la finalisation de la simulation dans laquelle les résultats sont traités (production d'images et impression de données).

Tableau II.1 Temps de calcul pour différents taille de boîte.

Taille latérale de la matrice $NZ = NY = NX$	129	128	130	126	126	128
Taille latérale de la boîte	3	4	5	6	7	8
Durée d'un pas de diffusion [ms]	3,6	4,2	6,6	9,0	10,9	16,0

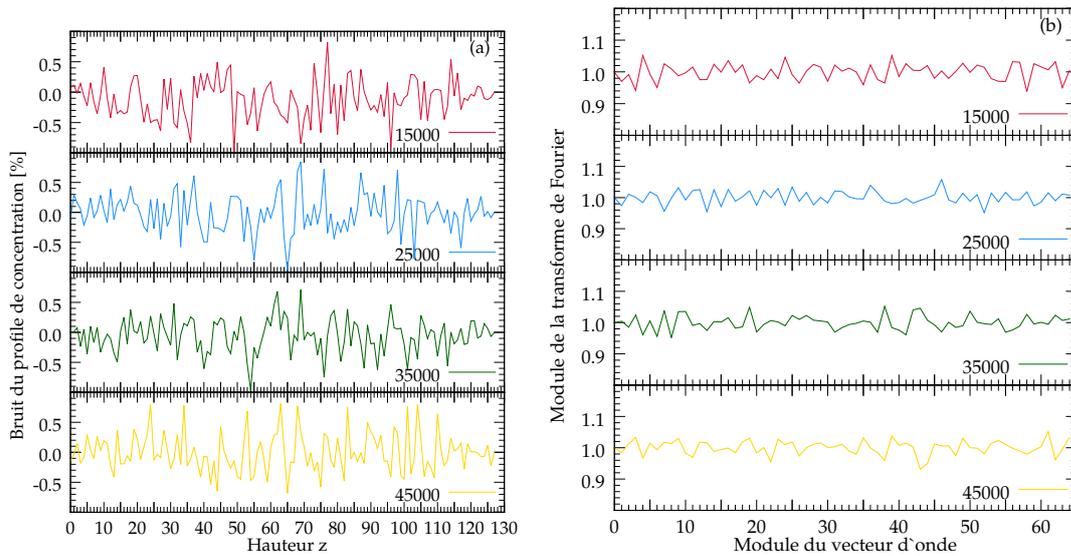


Fig. II.10 (a) Bruit du profil de concentration pour le pas de temps 15000, 25000, 35000 et 45000. (b) Transformé de Fourier du bruit du profil de concentration.

Cette étape est réalisée par le CPU et nécessite la copie des données du GPU vers le CPU. Cette opération de copie étant très coûteuse en temps de calcul, on essaie de la réaliser le moins souvent possible.

b Performance de l'algorithme

Nous utilisons des cartes graphiques GTX Titan avec 2688 cœurs à 0,88 GHz de fréquence et 6 Gb de mémoire RAM. La machine de travail est équipée d'un CPU cadencé à 3,5 GHz, 16 Gb de RAM et 3Tb d'espace du disque dur. Une simulation de 50000 pas de temps prend au total 220 secondes, pour une matrice de $129 \times 129 \times 129$ et une taille de boîte de trois. Tous les 1000 pas de temps, une procédure de transfert de données de la mémoire globale GPU vers la mémoire CPU est faite pour traiter les données en cours de simulation.

Un point primordial consiste à vérifier que l'algorithme et les paramètres utilisés (notamment la taille des boîtes d) n'engendre pas de corrélation dans le mouvement des particules. Pour ce faire nous avons analysé le bruit sur les profils de concentration en fonction de la hauteur z , par transformée de Fourier. Une telle analyse nous permet de détecter d'éventuelles composantes périodiques dans ces courbes, qui seraient donc associées à des corrélations induites notamment par des effets de taille. Nous nous sommes placés en régime stationnaire et avons soustrait la partie linéaire de la fonction. Les profils de concentration aux temps 15000, 25000, 35000 et 45000 sont représentés sur la Fig. II.10(a). L'amplitude du bruit est de moins de 1%.

Nous constatons, sur les transformées de Fourier représentées sur la Fig. II.10(b), l'absence de pic caractéristique en fréquence. Le bruit que nous observons sur les profils de concentration est donc lié uniquement à des fluctuations aléatoires typiques de notre algorithme stochastique.

II.2 Couplage diffusion et réaction

Dans la section précédente nous avons présenté notre méthode de modélisation de la diffusion par automates cellulaires et montré comment elle a été validée. Cette section est consacrée à un modèle couplé diffusion-réaction que nous avons développé dans le cas de la voltampérométrie cyclique. Nous avons effectué des comparaisons quantitatives d'une part avec des résultats expérimentaux issus de la littérature et d'autre part avec des résultats obtenus à l'aide d'autres méthodes numériques. Nous donnons une signification aux probabilités de réaction utilisées dans nos règles de transition en les reliant aux paramètres qui apparaissent dans les lois de Butler-Volmer et de Nernst. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont fait l'objet d'une publication dans 'Journal of Computational Science' [70].

Article : 'Cyclic voltammetry simulations with Cellular Automata' [70]

Cristian Pérez-Brokate¹, Dung di Caprio², Éric Mahé³, Damien Féron¹ and Jacques de Lamare¹

¹ CEA, DEN, DANS, DPC, Service de Corrosion et du Comportement des Matériaux dans leur Environnement, 91 191 Gif sur Yvette Cedex, France

² Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

³ Université Pierre-et-Marie Curie, Electrochimie et Liquides Ioniques, CNRS/UPMC UMR 8234 - PHENIX, 4 Place Jussieu, 75252 Paris, France

Chapitre III

Modélisation de la corrosion

Dans ce chapitre nous exposons le modèle de corrosion utilisé, nous décrivons les principes physicochimiques pris en compte et donnons leur transcription en termes d'automates cellulaires. Nous présentons également les principaux résultats des simulations numériques et des applications effectuées, ainsi que les algorithmes mis en oeuvre.

III.1 Modèle de corrosion par automates cellulaires

Le modèle que nous avons mis au point consiste essentiellement en une extension 3D d'un modèle 2D développé précédemment [119]. Certains des principaux mécanismes de la corrosion en milieux aqueux y sont pris en compte, et notamment les demi-réactions anodiques et cathodiques. Les trois applications principales que nous avons considérées sont les suivantes :

- la corrosion généralisée,
- la corrosion par piqûre,
- la corrosion en milieu confiné.

Les résultats obtenus sur la corrosion généralisée ont été présentés à *Long Term Corrosion Workshop, Toronto 2016* et sont en cours de rédaction pour être soumis à *Corrosion Engineering, Science and Technology* [120]. Ceux sur la corrosion par piqûre seront publiés dans les *Proceedings Eurocorr 2016, Montpellier* [121] et donneront probablement lieu à une ultérieure publication. Finalement, les résultats obtenus sur la corrosion en milieu confiné ont été publiés dans *Corrosion Science*. Le texte de la publication est reproduit dans la dernière partie de ce chapitre [122].

III.1.1 Description physicochimique

Dans notre modèle, les ions pris en compte dans l'électrolyte sont H^+ et OH^- (pas de polluants à l'exception d'un électrolyte support n'ayant pas de rôle direct sur la corrosion). Les réactions électrochimiques anodiques et cathodiques sont simplifiées, mais ont la particularité de pouvoir être spatialement séparées. Ce dernier point constitue l'une des différences essentielles entre notre modèle et les modèles antérieurs de corrosion par automates cellulaires issus de la littérature, dans lesquels les demi-réactions anodiques et cathodiques, si elles sont toutes deux prises

en compte, sont considérées comme ayant lieu simultanément et au même endroit [89, 106, 107, 123, 124]. La séparation éventuelle de ces deux demi-réactions est fondamentale pour modéliser de façon complète la corrosion aqueuse et notamment les phénomènes de corrosion localisée. Certains autres phénomènes réputés avoir une influence sur la corrosion, tels que la chute ohmique et la précipitation des ions salins, ne sont pas pris en compte dans le modèle actuel.

a Réactions électrochimiques

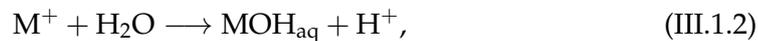
La corrosion du métal est contrôlée par deux demi-réactions électrochimiques, dites anodiques et cathodiques. Ces demi-réactions peuvent avoir lieu en différents points de la surface, supposés connectés électriquement à la fois via le métal et via l'électrolyte, créant ainsi une boucle de courant. Elles sont susceptibles de s'exprimer différemment selon l'acido-basicité de l'environnement et sont par ailleurs supposées distribuées aléatoirement sur la surface. Dans notre modèle nous les référençons comme demi-réactions SSE (acronyme anglais de *Spatially Separated Electrochemical (SSE)*).

Demi-réaction anodique en milieu acide ou neutre

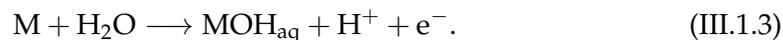
Nous supposons que l'oxydation du métal correspond à la libération d'un seul électron¹ et à la mise en solution d'un cation M^+ , selon la demi-réaction anodique suivante



En milieu aqueux, la mise en solution d'un cation métallique est souvent suivie par l'hydrolyse de ce cation :



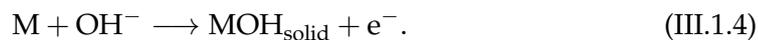
qui entraîne donc une acidification du milieu, selon un mécanisme qui peut s'avérer auto-catalytique. En additionnant les deux étapes précédentes on obtient la formulation simplifiée suivante pour la demi-réaction anodique en milieu acide ou neutre :



Ainsi la dissolution anodique du métal en milieu aqueux peut conduire à de faibles pH locaux et à une abondance d'anions agressifs au voisinage des surfaces de métal.

Demi-réaction anodique en milieu basique

Les hydroxydes métalliques sont moins solubles en milieu basique qu'en milieu acide d'une façon générale. La demi-réaction anodique correspond alors en milieu basique à la précipitation de l'hydroxyde et peut s'écrire globalement :



Elle s'accompagne donc d'une acidification du milieu, comme dans le cas précédent.

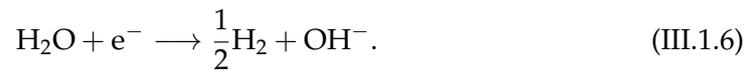
1. Il faut noter que le modèle peut aisément être généralisé à un nombre quelconque d'électrons.

Demi-réaction cathodique en milieu acide ou neutre

Dans notre modèle la demi-réaction cathodique correspond à la réduction du cation H^+ (proton). En milieu acide ou neutre elle s'écrit donc en général

**Demi-réaction cathodique en milieu basique**

En milieu basique, la demi-réaction cathodique s'écrit le plus souvent :

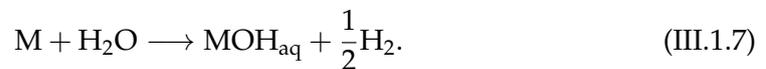


Les demi-réactions cathodiques (III.1.5) et (III.1.6) sont chimiquement équivalentes et conduisent à une alcalinisation de l'environnement.

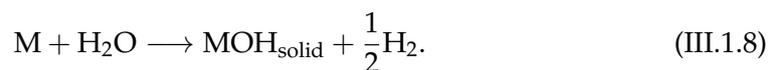
Dans le modèle 2D duquel est issu notre modèle, le cas où les demi-réactions anodiques et cathodiques ont lieu au même endroit est également envisagé. Afin de pouvoir comparer de la meilleure façon possible les résultats 2D et 3D nous avons conservé cette particularité. Les réactions sont alors dites spatialement combinées et référencées SJ (selon l'acronyme anglais de *Spatially Joint (SJ)*). A l'avenir, ces réactions SJ ne seront plus considérées car elles sont déjà modélisées par des réactions SSE ayant lieu dans des cellules voisines.

Réaction électrochimique en milieu acide ou neutre (cas SJ)

En milieu acide ou neutre, la réaction globale de corrosion à un seul endroit est la somme de (III.1.3) et (III.1.5) :

**Réaction électrochimique en milieu basique (cas SJ)**

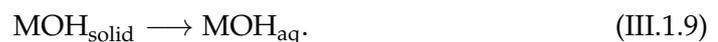
En milieu basique la réaction globale est la somme de (III.1.4) et (III.1.6) :



Remarque : quelle que soit l'acido-basicité de l'environnement ces réactions ne conduisent pas à une évolution locale du pH dans le cas des réactions spatialement combinées, contrairement au cas des réactions spatialement séparées envisagé précédemment.

Couche passive et dissolution des produits de corrosion

Notre modèle prend également en compte la dissolution des produits de corrosion MOH_{solid} , sous la forme :

**b Diffusion et discrétisation du temps**

La diffusion des ions H^+ et OH^- s'effectue selon une marche aléatoire, comme nous l'avons expliqué au chapitre II. La durée du pas de temps de diffusion est

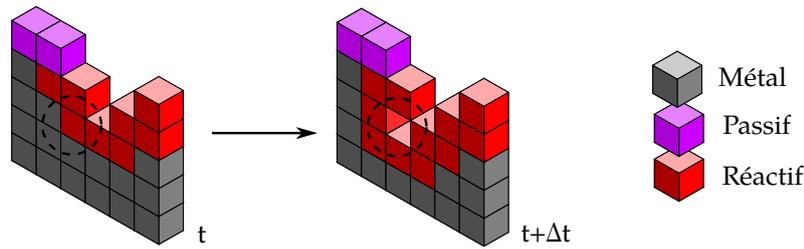


Fig. III.1 Transformation d'une cellule métallique M (au temps t) en cellule réactive R (au temps $t + \Delta t$) lorsque elle rentre en contact avec l'électrolyte.

déterminée à partir de l'équation du déplacement moyen quadratique (II.1.12) et le facteur $27/13$ du voisinage de Moore (II.1.23)

$$\Delta t_{\text{diff}} = \frac{27}{13} \frac{a^2}{6D}. \quad (\text{III.1.10})$$

Nous prenons en compte une éventuelle annihilation de charge électrique associée à la recombinaison entre ions H^+ et OH^- lorsqu'ils sont en contact, sous la forme :



III.1.2 Description du modèle

Les règles de transition mises en oeuvre dans notre modèle stochastique de corrosion par automates cellulaires sont basées sur les mécanismes physicochimiques décrits au paragraphe précédent. Elles ont un caractère probabiliste et déterminent l'évolution temporelle du réseau 3D des cellules représentant le système.

a Représentation du réseau

Comme nous l'avons expliqué au paragraphe I.2, à chaque cellule est associé un état. Les états possibles pour notre système sont symbolisés par des lettres :

- M pour le métal sans contact avec l'électrolyte,
- R pour le métal en contact avec l'électrolyte (donc réactif),
- P pour l'oxyde passif.

Les cellules représentant l'électrolyte ont trois états possibles en fonction du pH :

- A pour acide,
- B pour basique,
- E pour neutre.

Dans certains cas nous introduisons également des cellules inactives, correspondant à l'état W , qui représentent des parties inertes ou isolantes du système et qui ne changent pas d'état au cours du temps.

Lorsqu'une cellule réactive R ou passive P se dissout, les cellules métalliques M qui restent en contact avec la solution se transforment en cellules réactives R . Cette règle est illustrée sur la Fig. III.1.

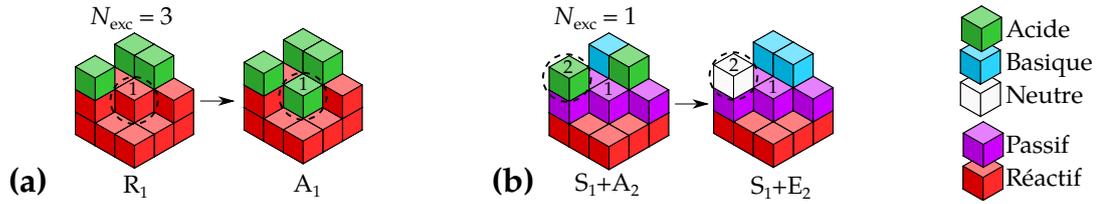


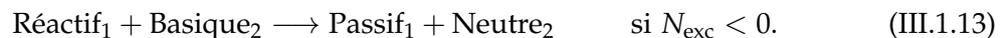
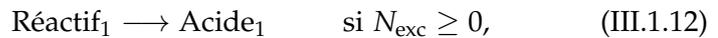
Fig. III.2 (a) Transformation d'une cellule métallique réactive en cellule de type solution acide dans la cas d'une demi-réaction anodique en milieu acide. (b) Transformation d'une cellule de type solution acide en une cellule de type solution neutre dans le cas d'une demi-réaction cathodique en milieu acide. Notons que les cellules non représentées autour de la cellule 1 (qui représente dans chaque cas le siège de la réaction) sont supposées être des cellules de type solution neutre.

La nature acide, basique ou neutre de l'environnement local d'une cellule donnée est déterminée selon le signe du paramètre N_{exc} , égal à la différence entre le nombre de cellules acides et basiques situées dans le voisinage de cette cellule. N_{exc} est donc positif pour un environnement local acide et négatif pour un environnement basique.

b Demi-réactions électrochimiques spatialement séparées SSE

Les demi-réactions (III.1.3 à III.1.6) sont décrites comme des événements simultanés mais séparés spatialement. Les deux demi-réactions faisant partie d'un circuit électrique, les cellules où elles ont lieu doivent donc être connectées électriquement d'une part à travers le métal (conduction électronique) et d'autre part à travers l'électrolyte. Dans le solide, cette condition implique qu'il doit exister au moins un chemin constitué de cellules réactives R , passives P ou métalliques M reliant les cellules concernées. La conduction dans l'électrolyte est assurée par le mouvement diffusif des ions.

Les règles de transition correspondant à la demi-réaction anodique en milieu acide ou neutre (III.1.3) et basique (III.1.4) sont respectivement :



Nous utilisons ici, ainsi que dans la suite du document, la convention suivante : l'indice 1 représente la cellule métallique siège de la réaction et l'indice 2 le voisin sélectionné par tirage aléatoire.

Les règles de transition correspondant à la demi-réaction cathodique en milieu acide ou neutre (III.1.5) et basique (III.1.6) sont respectivement :



Une cellule référencée "Surface" ci-dessus correspond à une partie du métal qui peut être soit réactive R soit passive P , son rôle étant de permettre le passage des

électrons. Un exemple de réaction anodique et cathodique avec un voisinage de Moore est représenté sur la [Fig. III.2](#).

Une particularité du système ci-dessus apparaît dans le cas où l'on considère une solution initiale neutre. Dans ce cas en effet, aucune des réactions cathodiques ([III.1.14](#)) et ([III.1.15](#)) ne peut avoir lieu, ce qui signifie que le processus de corrosion ne peut s'enclencher. Pour pallier à cette difficulté, nous plaçons dans l'algorithme une condition qui autorise la demi-réaction ([III.1.15](#)) à s'effectuer en milieu neutre ($N_{exc} = 0$) "tant qu'aucune cellule acide n'existe en solution". Dès que la première cellule acide est créée dans la matrice globale, cette condition est donc supprimée et les conditions de réalisation des réactions sont celles indiquées ci-dessus. Un résumé des demi-réactions SSE est donné dans le [Tableau III.1](#).

c Réactions spatialement combinées (SJ)

Toutes les cellules R et P de la matrice globale sont testées pour devenir, selon différentes probabilités dépendant de leurs environnements, le siège d'un couple de demi-réactions anodiques et cathodiques combinées.

Les règles de transition correspondant aux réactions ([III.1.7](#)) et ([III.1.8](#)) sont respectivement



La règle de transition pour la dissolution des produits de corrosion ([III.1.9](#)) est représentée par



Ces réactions ont lieu avec des probabilités qui dépendent du pH local, selon les règles indiquées dans le [Tableau III.2](#). Notons que la dissolution des cellules réactives apparaît uniquement en environnement acide, et que la passivation a lieu préférentiellement en environnement basique.

Tableau III.1 Synthèse des réactions SSE

Probabilité	Réactions anodiques	Environnement	Etats des cellules affectées
P_{sse}	$R_1 \rightarrow A_1$	acide ou neutre	R
P_{sse}	$R_1 + B_2 \rightarrow P_1 + E_2$	basique	R
Probabilité	Réactions cathodiques	Environnement	Etats des cellules affectées
P_{sse}	$S_1 + A_2 \rightarrow S_1 + E_2$	acide ou neutre	R ou P
P_{sse}	$S_1 + E_2 \rightarrow S_1 + B_2$	basique	R ou P

S= réactif ou passif R= réactif P= passif A= acide B= basique E= neutre

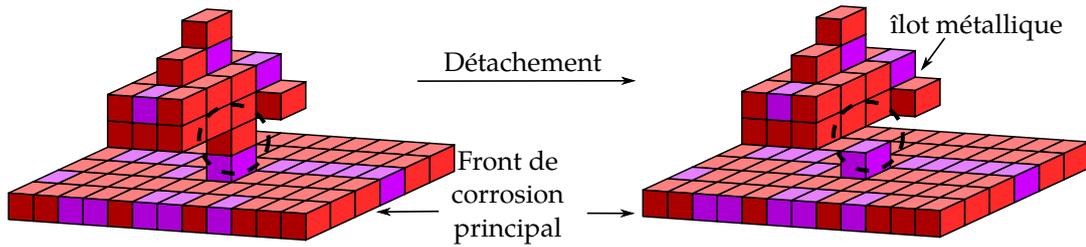
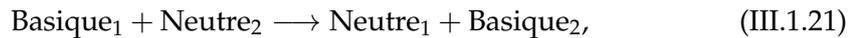
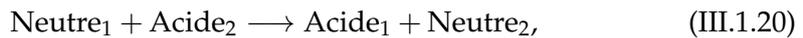
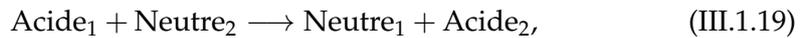


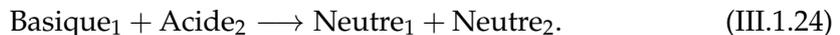
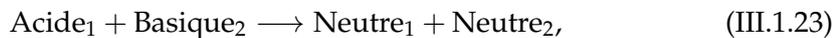
Fig. III.3 *Détachement d'îlot par dissolution irrégulière du métal.*

d Diffusion

La diffusion est simulée à l'aide de marches aléatoires. Les règles de transition correspondent à la permutation des cellules acide *A* ou basique *B* avec une cellule neutre *E*, comme indiqué ci-dessous :



Le cas d'une collision entre une cellule acide *A* et une cellule basique *B* conduit à une annihilation de ces dernières, qui deviennent neutres *E* :



e Probabilités

Les demi-réactions SSE ont une probabilité globale P_{sse} indépendante du pH local (voir [Tableau III.1](#)), contrairement aux réactions SJ (voir [Tableau III.2](#)). Dans le cas des réactions SJ la passivation apparaît uniquement en environnement basique, alors que pour un environnement acide les probabilités sont multipliées par l'acidité, de manière à favoriser la dissolution.

Remarque sur la dissolution d'îlots métalliques : dans certains cas la dissolution irrégulière de la surface d'un métal conduit au détachement de morceaux que nous appelons "îlots" (voir illustration sur la [Fig. III.3](#)). Lorsqu'un tel îlot se forme au

Tableau III.2 *Probabilités des réactions combinées SJ selon l'environnement*

Réactions	Acide	Neutre	Basique
$R \rightarrow E$	$P_{cor2} \times N_{exc}$	0	0
$P \rightarrow E$	$P'_{oxi} \times N_{exc}$	P_{oxi}	0
$R \rightarrow P$	0	P_{cor1}	1

R= réactif P= passif E= neutre

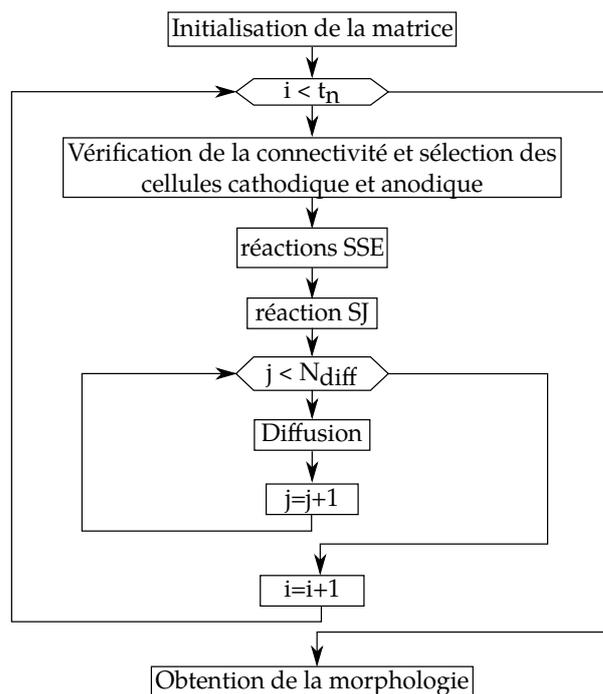


Fig. III.4 Organigramme de l'algorithme de corrosion

cours d'une simulation, nous attribuons aux cellules une probabilité de dissolution P_{diss} .

III.1.3 Mise en oeuvre du modèle de corrosion

L'organigramme de l'algorithme de corrosion est représenté sur la Fig. III.4. La vitesse de diffusion étant supérieure à la vitesse de corrosion (puisque nous considérons en général un électrolyte liquide) la boucle de diffusion est réalisée N_{diff} fois à l'intérieur de la boucle principale de corrosion. Le paramètre N_{diff} représente ainsi le rapport entre la vitesse de diffusion et la vitesse de corrosion.

Les paramètres d'entrée du modèle sont les différentes probabilités de corrosion, N_{diff} , la taille de cellule a , le coefficient de diffusion et le nombre de cellules $NX \times NY \times NZ$. Les réactions électrochimiques sont effectuées en parallèle par le GPU, selon un algorithme que nous détaillons ci-après.

a Connectivité électrique

Pour garantir la connectivité électrique entre les cellules où les demi-réactions anodiques et cathodiques ont lieu, on doit vérifier l'existence d'un chemin "conducteur" reliant ces cellules à travers le solide. C'est l'une des étapes de l'algorithme les plus coûteuses en temps de calcul. Afin de l'optimiser nous déterminons un front de corrosion principal, constitué des seules cellules pour lesquelles les demi-réactions SSE peuvent se produire (c'est-à-dire toutes les cellules R et P , à l'exclusion de celles appartenant à d'éventuels îlots, ces derniers ne pouvant que se dissoudre).

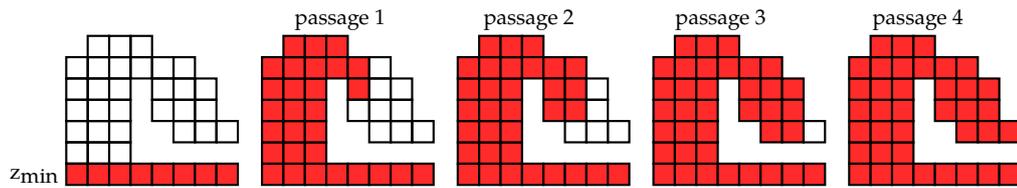


Fig. III.5 Schéma des itérations de l'algorithme de connectivité.

Algorithme de détermination du front de corrosion principal :

L'algorithme est basé sur la procédure de *Burning algorithm* [125–127] et adapté au calcul parallèle. La procédure est illustrée dans la Fig. III.5. L'opération consiste tout d'abord à marquer toutes les cellules métalliques situées sous la cellule réactive la plus basse comme étant connectées au front principal de corrosion. Le niveau de cette cellule réactive "la plus basse" est noté z_{\min} . On définit aussi z_{\max} comme le niveau de la plus haute cellule métallique (c'est-à-dire R ou P) de la matrice globale. Toutes les cellules de la matrice globale situées à $z = z_{\min}$ sont alors marquées, et on continue le marquage de voisins en voisins en remontant vers les valeurs de z supérieures, jusqu'au niveau supérieur z_{\max} .

Remarque : l'exécution de cet algorithme en parallèle sur le GPU conduit à l'absence de marquage de certaines cellules qui devraient pourtant l'être, lorsque l'état des voisins d'une cellule donnée n'a pas été mis à jour au moment où son voisinage est inspecté. Une autre difficulté, inhérente à cet algorithme, conduit également à un défaut de marquage de certaines cellules lorsque le processus de corrosion a fait naître à la surface des formes rentrantes (voir figure). On doit donc effectuer cet algorithme éventuellement plusieurs fois de suite, avec un critère d'arrêt qui intervient lorsque le nombre de cellules marquées devient nul.

b Réactions électrochimiques

L'algorithme d'exécution des réactions SSE consiste d'abord à créer deux listes de cellules pouvant être le lieu de la demi-réaction anodique (cellules R du front de corrosion principal) et de la demi-réaction cathodique (cellules P et R , c'est-à-dire la totalité du front de corrosion principal). On choisit ensuite par tirage aléatoire un couple de cellules dans ces deux listes, et les demi-réactions SSE s'effectuent respectivement sur chacune des cellules du couple avec la probabilité P_{sse} . A ce stade, des sites peuvent apparaître à deux endroits différents de la liste donnant lieu à ce que l'on appelle des "collisions". De tels événements sont éliminés de la liste, un site ne pouvant être impliqué que dans une seule réaction. Le résultat des demi-réactions SSE dépend de l'acidité locale du voisinage de chaque cellule comme indiqué dans le Tableau III.1.

Pour réaliser les réactions SJ, la matrice globale est balayée de $z = z_{\min}$ jusqu'à z_{\max} . Les règles de transition des réactions SJ sont testées sur chaque cellule sélectionnée avec une probabilité qui dépend de l'acidité locale, comme indiqué dans le Tableau III.2.

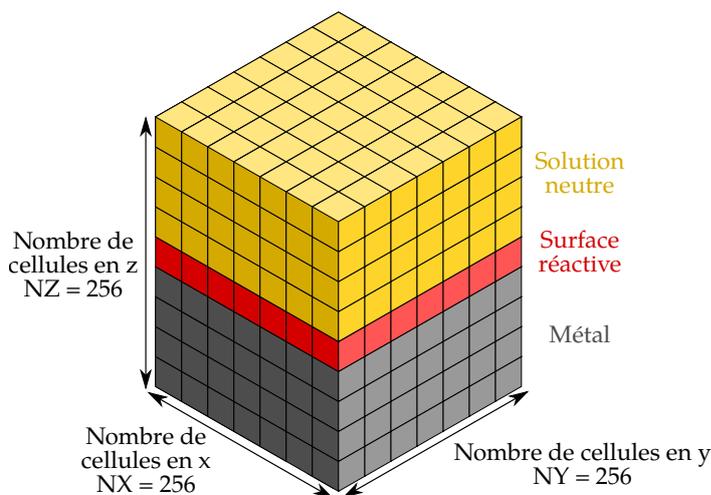


Fig. III.6 Représentation de l'état initial d'une surface métallique en contact avec une solution neutre.

III.2 Corrosion généralisée

L'objectif de ce premier scénario est d'étudier la compétition entre corrosion uniforme et corrosion localisée (voir paragraphe [Corrosion généralisée, page 3](#)) dans le cas d'une surface réactive.

III.2.1 Conditions initiales

Nous considérons une surface métallique réactive en contact avec un électrolyte neutre, comme indiqué sur la [Fig. III.6](#). La matrice globale représente une partie métallique solide surmontée d'une solution neutre. Dans notre description les éléments métalliques situés à l'interface liquide/métal sont donc réactifs, ce qui signifie que les demi-réactions anodiques et cathodiques peuvent s'y produire de façon homogène.

La taille du réseau est de $256 \times 256 \times 256$ cellules. Cette valeur est suffisamment grande pour que la condition périodique aux bords ne perturbe pas l'évolution des phénomènes qui apparaissent sur les durées simulées (développement de reliefs rugueux, de cavités, etc). Dans le but de pouvoir simuler une épaisseur corrodé supérieur à la taille de la matrice globale, nous ajoutons des cellules métalliques par le bas du modèle au fur et à mesure que la corrosion progresse. Afin de mettre en évidence les effets des réactions SSE, toutes les probabilités associées aux réactions SJ sont supposées nulles (voir [Tableau III.2](#)), à l'exception de la probabilité de passivation en milieu basique qui est maintenue égale à 1. On simule ainsi une tendance à la passivation analogue à celle rencontrée pour le fer en milieu basique (voir diagramme de Pourbaix du fer [128]). La propagation de la corrosion est liée uniquement à P_{sse} , qui est égale à 0.5.

III.2.2 Résultats

Initialement les demi-réactions électrochimiques sont distribuées de façon homogène sur la surface. La réaction anodique en milieu acide s'accompagne d'une dissolution de la cellule réactive considérée et entraîne une acidification de l'environnement (voir [Tableau III.1](#)). Ce type d'évènement confère à la réaction anodique en milieu acide un caractère auto-catalytique. En effet cette dernière d'une part nécessite un environnement acide pour avoir lieu, et d'autre part contribue en se réalisant à augmenter l'acidité locale. En milieu basique en revanche, la réaction anodique s'accompagne d'une passivation qui contribue à la protection locale du matériau. Les ions acides et basiques produits localement en surface diffusent dans la solution et sont susceptibles de s'annihiler entre eux. Tant que ce mécanisme d'annihilation est suffisamment efficace pour permettre l'homogénéisation du pH, on reste dans un régime de corrosion globalement uniforme sur la surface. Ce premier régime est illustré sur la [Fig. III.7\(a\)](#). Il arrive ensuite un moment (voir sur la [Fig. III.7\(b\)](#)) où la diffusion n'est plus suffisante pour empêcher d'éventuelles accumulations locales d'ions acides. Une séparation entre zones acides et basiques apparaît alors. Cette séparation occasionne une prédominance de la corrosion localisée et une augmentation locale de la vitesse de corrosion (effet auto-catalytique). Le métal en contact avec un environnement basique se passive (voir équation [\(III.1.13\)](#)). Dans ces zones passives s'accumulent ainsi des cellules qui ne peuvent être le siège que de demi-réactions cathodiques et ne se dissolvent pas. On assiste donc à une dissolution hétérogène de la surface qui génère des péninsules métalliques composées principalement de métal oxydé, comme illustré sur la [Fig. III.7\(c\)](#). Lorsque ces péninsules se détachent de la surface, elles forment des îlots qui sont supposés se dissoudre ensuite progressivement (voir remarque sur la dissolution d'îlots métalliques au paragraphe [Probabilités, page 37](#)). Notons que la création de péninsules a pu être associée expérimentalement à une forme de protection cathodique [\[34\]](#), et que l'apparition d'îlots métalliques en solution peut expliquer le *Chunk effect* (voir paragraphe [I.1.4](#)). Sur le cas présenté, dès le détachement de l'îlot, la surface totale du métal est majoritairement réactive. L'ensemble des sites de la surface est donc de nouveau susceptible d'accueillir des demi-réactions anodiques et cathodiques, de façon presque homogène. On assiste alors à une ré-homogénéisation du pH de la solution (voir [Fig. III.7\(d\)](#)) et l'ensemble "surface-solution" retourne dans un état quasi-identique à l'état initial. L'évolution du métal au contact de la solution a donc un caractère cyclique : on a une corrosion uniforme en moyenne sur le temps, qui passe par des étapes de corrosion plus localisée en des points répartis de façon aléatoirement homogène sur la surface.

a Caractéristiques morphologiques

Nous caractérisons l'évolution de la corrosion par une hauteur moyenne corrodée h_{loss} (exprimée en nombre de cellules) définie par

$$h_{\text{loss}} = \frac{N_{\text{corr}}}{NX \times NY}, \quad (\text{III.2.1})$$

où NX et NY désignent les dimensions latérales de la matrice globale (en nombre de cellules) et N_{corr} représente la somme totale des cellules métalliques corrodées, c'est-

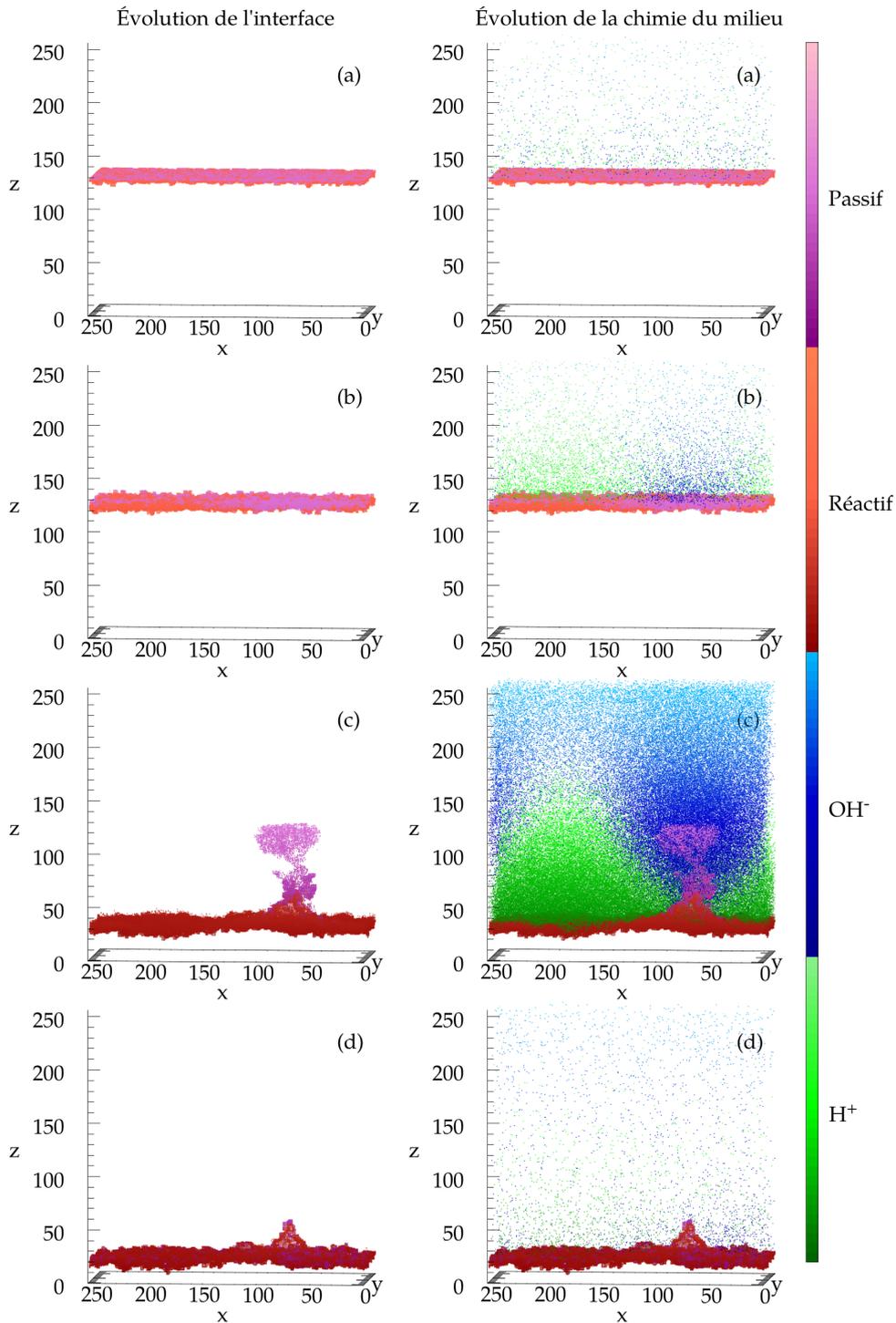


Fig. III.7 Exemple de scénario de corrosion généralisée. (a) Dans un premier temps, la corrosion est principalement uniforme. (b) L'accumulation locale d'ions acides induit une séparation de zones acide et basique. (c) Dans le deuxième régime, la corrosion localisée est prédominante, la zone basique protège le métal passif, on a formation d'îlots. (d) Une fois détachés, les îlots se dissolvent, on a ré-homogénéisation du pH et retour à un état quasi-initial pour l'ensemble "surface-solution". $N_{\text{diff}} = 100$, $P_{\text{sse}} = 0.5$.

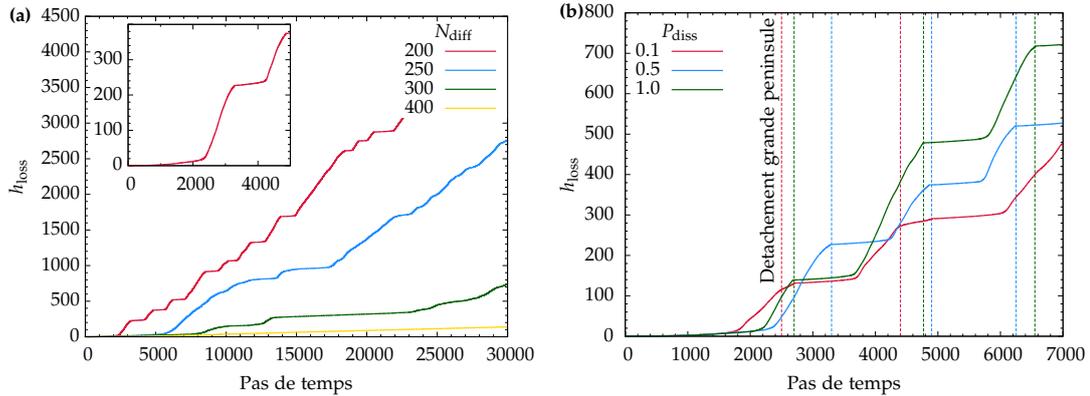


Fig. III.8 (a) Variation de hauteur corrodée h_{loss} en fonction du temps pour différentes valeurs de N_{diff} (rapport de la vitesse de diffusion sur la vitesse de corrosion), $P_{\text{diss}} = 0.5$. (b) idem mais pour différentes valeurs de la probabilité de dissolution P_{diss} à la surface des îlots, $N_{\text{diff}} = 200$. Les lignes pointillés verticales indiquent le détachement des péninsules de grande taille.

à-dire ayant été soit le siège d'une demi-réaction anodique (III.1.12) soit dissoutes à la surface de l'îlot auquel elles appartenaient.

L'évolution temporelle de h_{loss} est illustrée sur la Fig. III.8(a) pour différentes valeurs de N_{diff} . Notons que les valeurs de la hauteur corrodé peuvent être supérieures à la taille de la matrice due au fait que nous ajoutons des cellules métalliques par le bas du modèle. Quelle que soit la valeur de N_{diff} on constate des variations locales de la pente de ces courbes, qui correspondent aux alternances de régimes de corrosion uniforme et localisée. L'efficacité du mécanisme de neutralisation entre les ions acides et basiques est d'autant plus importante que N_{diff} augmente. Cela s'accompagne d'une réduction globale de l'acidité de la solution, et donc d'une diminution de la vitesse de corrosion. Notons également que la fréquence d'apparition du régime de corrosion localisée diminue lorsque N_{diff} augmente.

Nous représentons l'évolution de h_{loss} en fonction du temps pour différentes valeurs de la probabilité de dissolution P_{diss} sur la Fig. III.8(b). La durée de vie des îlots (liée à P_{diss}) n'a que peu d'influence sur leur fréquence d'apparition. Le lieu et l'instant d'apparition de ces îlots demeurent stochastiquement distribués, quelle soit la valeur de P_{diss} .

La morphologie des îlots a été aussi étudiée. Nous représentons le nombre et la taille des îlots sur la Fig. III.9. Le nombre d'îlots diminue quand la probabilité de dissolution augmente (en moyenne sur le temps). La majorité des îlots créés sont de petite taille. C'est ce qui explique la nette différence entre le nombre d'îlots correspondant à $P_{\text{diss}} = 0,1$ et ceux correspondant à $P_{\text{diss}} = 0,5$ et 1 jusqu'au 1500-ème pas de temps environ : ces petits îlots sont dissous lorsque le mécanisme de dissolution est efficace (donc d'autant plus que la valeur de P_{diss} est élevée).

A partir du 1500-ème pas de temps, pour $P_{\text{diss}} = 0,1$, on voit apparaître le début d'un régime chaotique correspondant au détachement d'îlots de taille plus importante. Ces derniers sont dissous assez rapidement pour $P_{\text{diss}} = 0,5$ et 1, mais pas pour $P_{\text{diss}} = 0,1$. Vers le 2000-ème pas de temps, pour $P_{\text{diss}} = 0,1$, la simula-

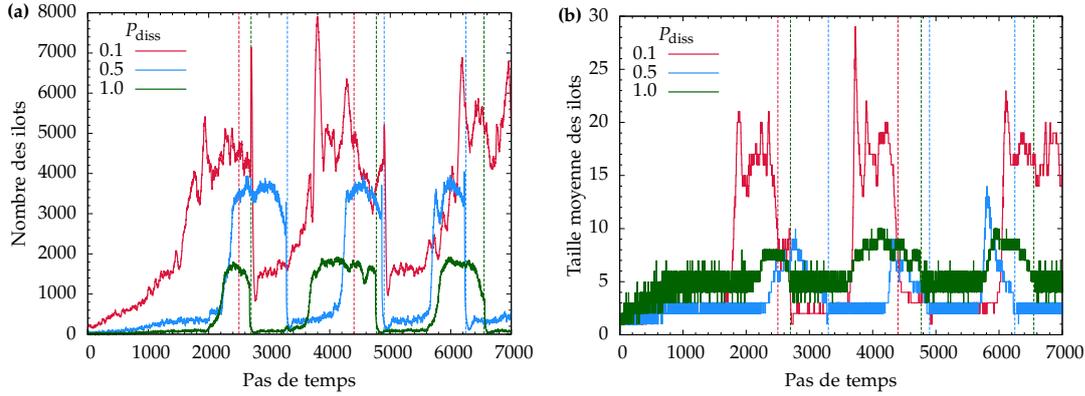


Fig. III.9 (a) Nombre et (b) taille des îlots en fonction du temps pour différentes valeurs de P_{diss} (probabilité de dissolution d'îlots). $N_{diff} = 200$ et $P_{sse} = 0.5$. Les lignes pointillées verticales indiquent le détachement des péninsules de grande taille.

tion montre la formation d'une péninsule de grande taille dont la hauteur croît au cours du temps (voir Fig. III.7). Cette péninsule relâche progressivement des îlots de grandes tailles (entre 10 et 20 cellules) en solution. Ces îlots ne peuvent être dissous rapidement, quelle que soit la valeur de P_{diss} . Ceci explique la croissance brutale de toutes les courbes (b) représentant les tailles moyennes des îlots à cet instant. Vers le 3000-ème pas de temps, pour $P_{diss} = 0,1$, le reste de la péninsule se détache du front principal de corrosion. La surface équivalente de ce dernier (ou le nombre de cellules concernées) diminue donc brutalement, puisque toutes les cellules passives qui constituaient la surface de la grande péninsule n'en font plus partie. D'autre part ce front de corrosion est désormais constitué essentiellement de cellules réactives situées au contact d'un milieu acide. On n'a donc plus la séparation des zones "acide-basique", ce qui entraîne la baisse d'efficacité du mécanisme de corrosion auto-catalytique. La production d'îlots diminue donc, et revient quasiment à ce qu'elle était au début de la simulation. Un nouveau cycle commence donc vers le 3500-ème pas de temps, qui s'achève à son tour vers le 5500-ème pas de temps, et ainsi de suite.

III.2.3 Vitesse de corrosion

Il est possible de définir une vitesse de corrosion à partir de la dérivée de la hauteur corrodée h_{loss} (donnée par (III.2.1)) de la façon suivante :

$$V_{corr} = \frac{a dh_{loss}}{\Delta t_{corr}} = \frac{a dh_{loss}}{N_{diff} \Delta t_{diff}} \quad (\text{III.2.2})$$

où a représente la taille caractéristique des cellules, et $\Delta t_{corr} = N_{diff} \Delta t_{diff}$ représente la durée réelle correspondant à un "pas de temps" du code de simulation (rappelons que le code effectue N_{diff} boucles de diffusion à chaque pas de temps, chacune représentant un temps "physique" Δt_{diff} lié à a et au coefficient de diffusion D par la relation (III.1.10).

La vitesse de corrosion est représentée en fonction du temps sur la Fig. III.10(a) pour différents valeurs de N_{diff} . Pour les faibles valeurs de N_{diff} on voit que la courbe

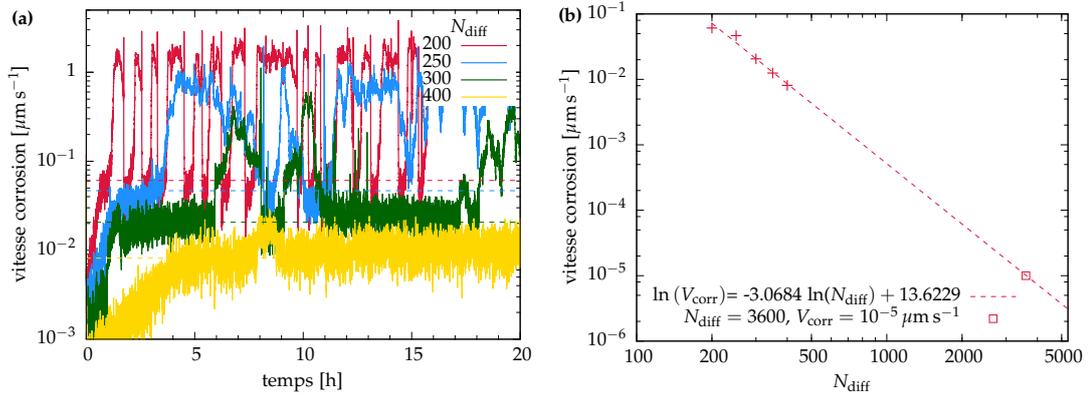


Fig. III.10 (a) Vitesse de corrosion en fonction temps en heures, (b) Vitesse de corrosion en fonction du paramètre N_{diff} , extrapolation pour vitesse de corrosion réels.

“oscille” entre deux régimes de vitesse : une vitesse élevée correspondant à une corrosion localisée, et une vitesse plus faible correspondant à une corrosion uniforme. Pour des valeurs plus élevées de N_{diff} (350 et 400), ces oscillations disparaissent : on n’a quasiment que de la corrosion uniforme, car l’efficacité élevée du mécanisme d’homogénéisation du pH par la diffusion empêche la séparation de zones acides et basiques. Nous pouvons souligner l’obtention de résultats qui représentent des événements à l’échelle de quelques heures, ce qui est un intérêt de notre méthode mésoscopique par rapport aux autres méthodes à l’échelle atomistique comme référencé au paragraphe I.3.

Nous avons représenté sur la Fig. III.10(b) la dépendance de la vitesse de corrosion (dans le régime de corrosion uniforme) par rapport à N_{diff} . Nous voyons que cette vitesse varie approximativement comme $1/(N_{\text{diff}})^3$. Nous voyons par ailleurs que les valeurs des vitesses de corrosion simulées, comprises entre 10^{-1} et $10^{-2} \mu\text{m s}^{-1}$, sont sensiblement plus élevées que les valeurs observées expérimentalement, qui sont plutôt de l’ordre de $10^{-5} \mu\text{m s}^{-1}$. Nous avons donc également reporté sur la figure une extrapolation de la droite de régression, qui nous montre que ces valeurs expérimentales correspondent à $N_{\text{diff}} \simeq 3600$.

III.2.4 Courant électrique

Il est possible de quantifier le nombre d’électrons mis en jeu lors des réactions électrochimiques (couples de demi-réactions anodiques et cathodiques) qui ont lieu pendant un pas de temps de durée Δt_{corr} , en traduisant la loi de Faraday (I.1.1) en termes d’automates cellulaires. On obtient ainsi :

$$I = zF \frac{dN}{dt} = zF \frac{\rho}{M} a^3 \frac{\Delta n}{\Delta t_{\text{corr}}}, \quad (\text{III.2.3})$$

où z est le nombre adimensionnel de charges transférées, F la constante de Faraday, M la masse molaire en gr mol^{-1} , ρ la densité en gr cm^{-3} , dN/dt représente la vitesse de réaction en mol s^{-1} , a est la taille caractéristique des cellules en cm, Δn est le nombre de cellules transformées par pas de temps Δt_{corr} exprimé en s. Nous re-

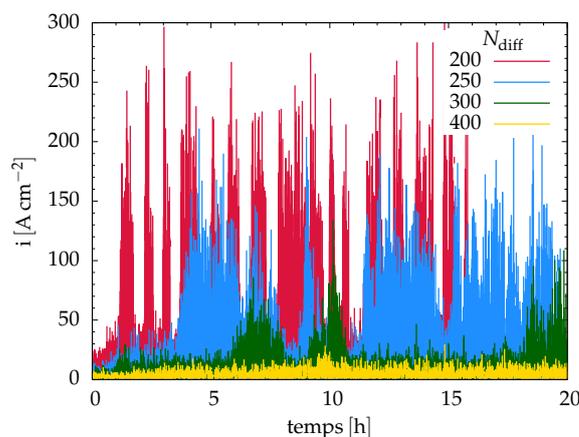


Fig. III.11 Densité du courant de corrosion en fonction du temps en heures, selon les valeurs de N_{diff} .

présentons la densité de courant électrique obtenue pour différentes valeurs de N_{diff} dans Fig. III.11.

III.3 Corrosion par piqûre

Dans ce cas nous étudions la propagation d'une piqûre dans un métal protégé par un film passif. Nous considérons que l'amorçage de la piqûre se fait à partir de la rupture de ce film. La réaction anodique a lieu à l'intérieur de la piqûre et contribue donc à l'augmentation locale de l'acidité de l'électrolyte situé à l'intérieur (voir [Tableau III.1](#)). La réaction cathodique a lieu à l'extérieur de la piqûre (surface du film passif) et conduit à l'augmentation du pH de l'environnement. Le trou ou défaut dans la couche passive joue un rôle fondamental dans ce type de scénario car il permet le mouvement d'ions en solution entre la zone acide et la zone basique. L'objectif de ce scénario est d'étudier d'une part l'influence de la séparation spatiale des demi-réactions électrochimiques sur la propagation de la piqûre et d'autre part le rôle de la couche passive dans ce phénomène.

III.3.1 Conditions initiales

Nous considérons un métal recouvert par une couche passive surmontée par un électrolyte neutre. Cette couche est supposée avoir initialement un défaut, qui est représenté par des cellules réactives. La matrice globale initiale correspondante est représentée en coupe sur la [Fig. III.12](#).

La taille du réseau est de $256 \times 256 \times 256$ cellules. De cette manière on modélise une épaisseur de métal d'environ 128 cellules. A titre d'exemple, si on considère une taille caractéristique des cellules de l'ordre de $a = 5 \mu\text{m}$ on obtient une profondeur de piqûre pouvant aller jusqu'à 0,6 mm. Cette valeur correspond à des valeurs couramment observées expérimentalement.

Les probabilités des réactions SJ sont supposées nulles ($P_{\text{cor1}} = P_{\text{cor2}} = P_{\text{oxi}} = 0$), à l'exception de la probabilité de dépassivation en milieu acide P'_{oxi} , qui vaut 10^{-3} .

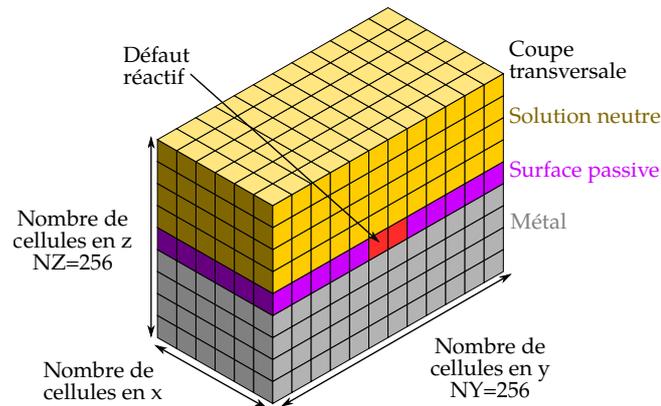


Fig. III.12 Vue 3D d'une coupe de la matrice globale initiale pour l'étude du scénario de corrosion par piqûre.

On simule ainsi une résistance à la dissolution de la couche, ce qui conduit aussi à éviter l'apparition de nouvelles piqûres à d'autres endroits. La propagation de la piqûre est donc uniquement liée aux réactions SSE.

III.3.2 Résultats

Une demi-réaction anodique se produit au niveau du défaut de la couche passive. La réaction cathodique correspondante (simultanée) se produit en un point choisi aléatoirement à l'interface couche passive/électrolyte. Les ions H^+ et OH^- créés au moment de la première réaction électrochimique diffusent dans l'électrolyte. La taille de la piqûre est susceptible d'augmenter (en fonction de P_{sse}) à chaque fois qu'un ion H^+ est au contact de la surface métallique réactive. L'évolution temporelle de la propagation de la piqûre est représentée qualitativement sur la Fig. III.13. Au départ la croissance est très lente, à cause de la faible concentration en ions H^+ de la solution intérieure à la piqûre. Lorsque la cavité atteint une taille suffisamment grande et la concentration des ions acides est suffisante pour que la diffusion soit incapable de neutraliser les ions créés à l'intérieur, il se produit une instabilité : le régime de croissance passe brutalement de sa phase lente (illustrée sur la Fig. III.13(a)) à sa phase rapide et stabilisée (voir Fig. III.13(c)). La phase de croissance instable est illustrée sur la Fig. III.13(b). Elle intervient environ au 44600-ème pas de temps. Notons sur cet exemple la très faible durée de cette phase d'instabilité (environ 500 pas de temps) par rapport au temps "d'amorçage" qui est d'environ 44000 pas de temps. C'est la raison pour laquelle nous parlons d'instabilité. Notons par ailleurs que la couche passive se dégrade lentement, comme illustré dans la Fig. III.14. Elle est dissoute "par l'intérieur" à cause des ions acides présents dans la cavité et constitue donc un obstacle à la diffusion qui favorise la séparation des zones acide et basique (les ions acides et basiques créés ne pouvant se neutraliser que s'ils passent à travers les ouvertures présentes dans la couche passive).

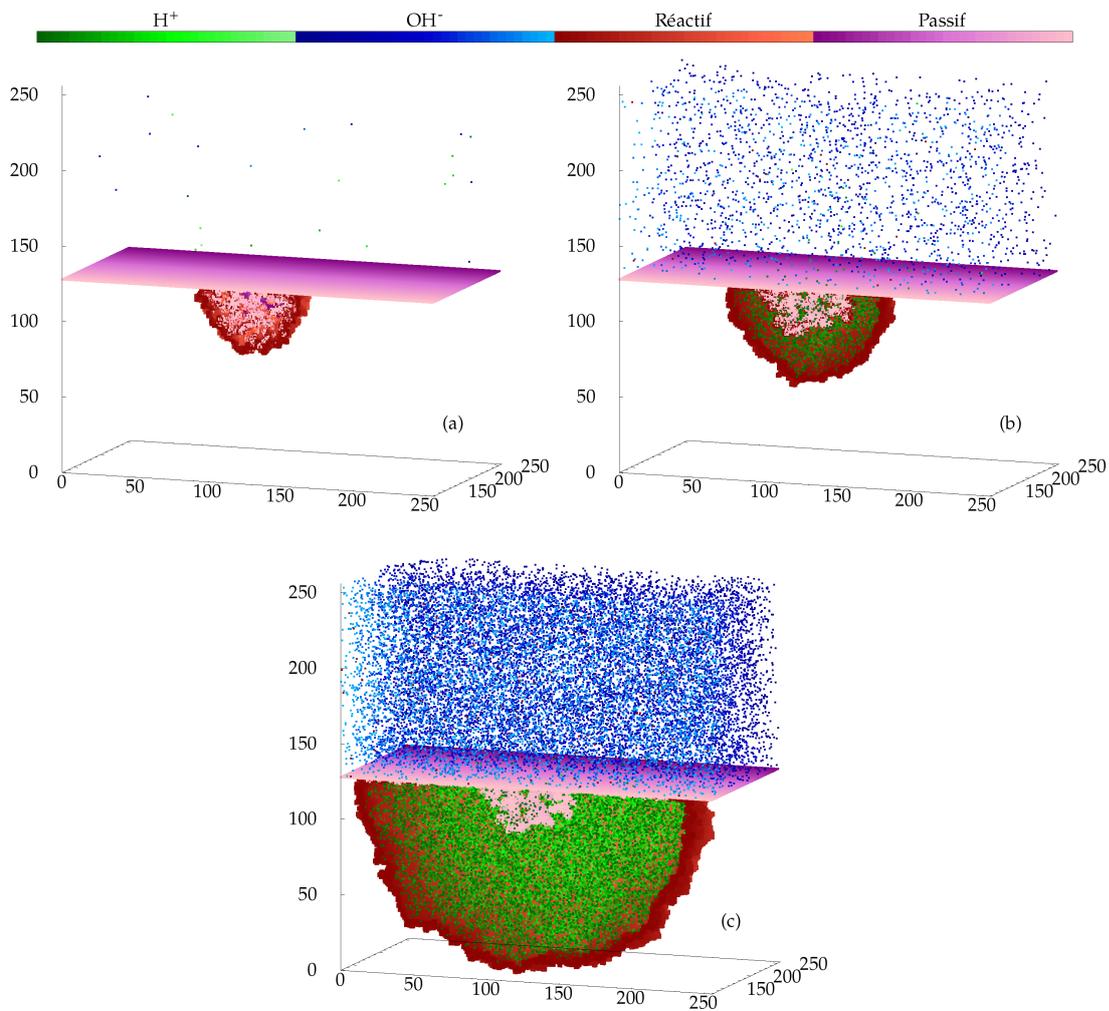


Fig. III.13 Vues diagonales coupées illustrant les différents régimes de croissance de la piqûre ($N_{\text{diff}}=2000$) : (a) amorçage (pour $t \leq 44400$), (b) instabilité de croissance (durée environ égale à 500 pas de temps, autour de $t = 44600$), (c) croissance rapide stable (à partir de $t = 45000$). $N_{\text{diff}} = 2000$ et $P_{\text{sse}} = 0.5$.

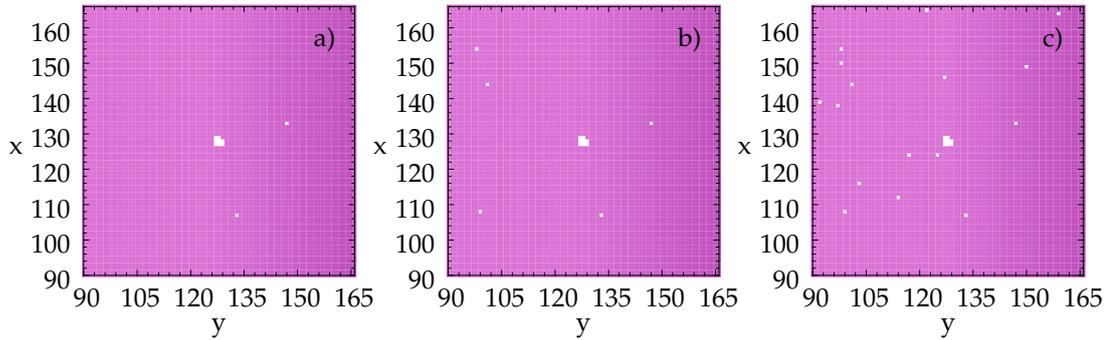


Fig. III.14 Dégradation de la couche passive aux temps : (a) 44400, (b) 44600, (c) 45000. Pas de couche passive aux points blancs. $N_{\text{diff}} = 2000$ et $P_{\text{sse}} = 0.5$.

a Caractéristiques morphologiques

Du point de vue géométrique la piqûre peut être considérée en première approximation comme une cavité hémisphérique dont le rayon équivalent R_{eq} peut donc être déduit du volume N_{corr} (exprimé en nombre de cellules) par

$$R_{\text{eq}} = \left(\frac{3 N_{\text{corr}}}{2 \pi} \right)^{1/3}. \quad (\text{III.3.1})$$

N_{corr} correspond au nombre total de cellules métalliques corrodées par la réaction anodique (III.1.12) et par dissolution d'îlots. L'évolution temporelle de R_{eq} est représentée sur la Fig. III.15(a) pour différentes valeurs de N_{diff} . Pendant toute la durée du régime d'amorçage décrit au paragraphe précédent, la croissance de R_{eq} est lente, et s'effectue à une vitesse qui croît avec N_{diff} . En revanche la durée de ce régime (ou ce qui revient au même l'instant qui correspond au début de l'instabilité de croissance) ne varie pas de façon monotone avec N_{diff} . Elle peut par ailleurs varier fortement d'une simulation à une autre pour une même valeur de N_{diff} . Cela s'explique par l'influence de la dégradation de la couche passive, phénomène irrégulier et stochastique qui contrôle la surface d'ouverture entre la zone basique et la zone acide. Notons que la transition entre les deux régimes décroît et devient plus rapide lorsque N_{diff} augmente.

Nous avons représenté sur la Fig. III.15(b) le nombre relatif n_a de cellules acides intra-cavité, défini comme le rapport du nombre de cellules acides sur le nombre total de cellules de type "solution" (acide, basique, neutre), tous ces nombres étant calculés en ne prenant en compte que le volume de la piqûre. On observe que le processus d'annihilation entre ions H^+ et ions OH^- à l'intérieur de la cavité, d'autant plus efficace que N_{diff} est grand, maintient à des valeurs très faibles la proportion d'ions acides durant toute la phase d'amorçage. On constate également l'augmentation brutale de n_a qui apparaît pendant le développement de l'instabilité, lorsque le mécanisme de neutralisation devient inefficace.

Nous avons également étudié l'évolution de la couche passive. Une coupe transversale de la piqûre est représentée sur la Fig. III.17 pour différents temps. On constate que des morceaux d'oxyde restent attachés à la couche passive pendant

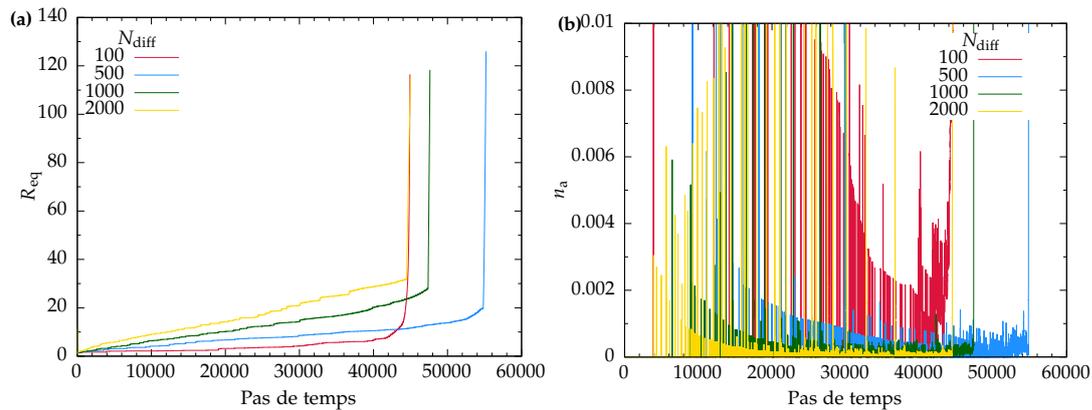


Fig. III.15 Evolutions temporelles comparées (en fonction de N_{diff}) : (a) du rayon équivalent R_{eq} , (b) du nombre relatif de cellules acides n_a .

la croissance de la cavité. La partie inférieure de ces morceaux se dissout progressivement avec le temps au contact d'ions acides situés à l'intérieur de la cavité. On voit également la couche passive initiale qui reste en place, bien qu'elle se dégrade progressivement. Sa persistance est due à la protection procurée par les ions basiques situés au voisinage de sa face extérieure ou entrant dans la cavité. Des observations expérimentales de ce phénomène existent dans la littérature [129–131], par exemple nous illustrons dans Fig. III.16 une image par tomographie d'une cavité.

b pH

Le pH à l'intérieur de la cavité peut être calculé à partir de la formule

$$\text{pH} = -\log(C_{H^+}), \quad (\text{III.3.2})$$

où $C_{H^+} = n_a n_{H^+}$ est la concentration d'ions acides à l'intérieur de la cavité, égale au produit du nombre relatif de cellules acides n_a intra-cavité (voir paragraphe précédent) par la concentration n_{H^+} d'ions H^+ dans une cellule de volume a^3 . Le calcul de n_{H^+} s'effectue en considérant le fait que lors de la réaction anodique d'une cellule (III.1.12), le nombre d'éléments métalliques transformés doit être égal au nombre d'ions H^+ générés. Si l'on considère par exemple la corrosion du fer, dont la concentration molaire à l'état solide est de $141.12 \text{ mol l}^{-1}$, on obtient donc $n_{H^+} =$

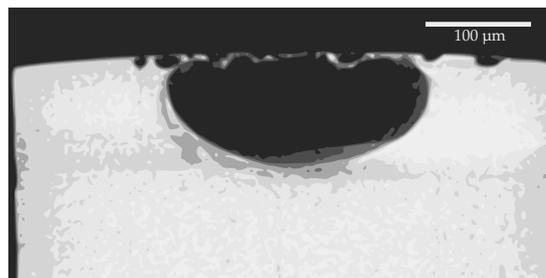


Fig. III.16 Image par tomographie d'une cavité et de sa fine couche passive [129].

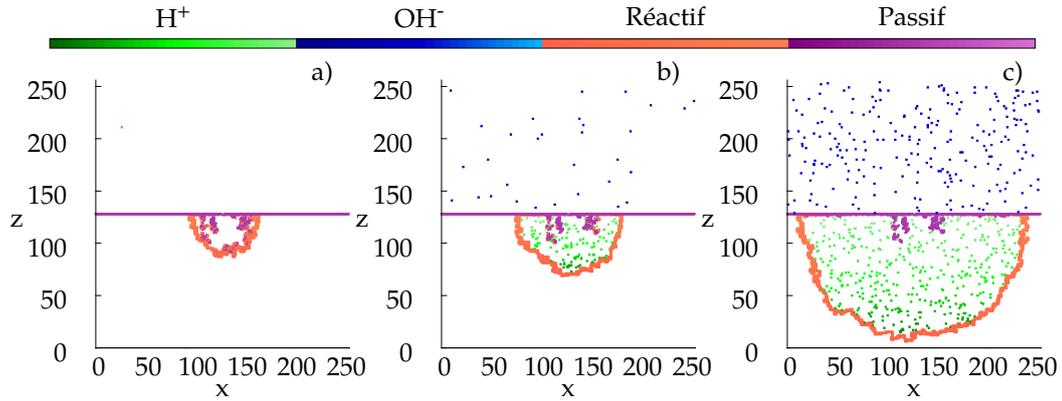


Fig. III.17 Coupe transversale de la piqûre aux temps : (a) 44400, (b) 44600, (c) 45000.

$141.12 \text{ mol l}^{-1}$. Considérons à titre d'exemple le cas du régime d'amorçage illustré sur la Fig. III.15 pour $N_{\text{diff}} = 1000$. La concentration moyenne de cellules acides est $n_a \approx 0.0005$. En reportant ces valeurs dans l'équation (III.3.2) on trouve $\text{pH} = 1.15$. L'évolution temporelle de ce pH local intra-cavité est représentée sur la Fig. III.18 pour différentes valeurs de N_{diff} . On constate qu'il augmente progressivement (en moyenne) durant toute la phase d'amorçage de la piqûre (en général appelée "régime métastable" dans la littérature). Ceci est dû à l'augmentation de taille de la cavité, qui produit un effet de dilution de la concentration en H^+ . Pendant cette phase, de nombreux pics correspondant à des baisses de pH apparaissent. Ils sont dus à la compétition entre le mécanisme de production d'ions acides sur la surface intérieure de la cavité et le mécanisme d'annihilation H^+/OH^- en solution. Ces oscillations de pH sont caractéristiques de la phase d'amorçage de la piqûre. Lors de la phase de croissance rapide, on constate une forte diminution du pH.

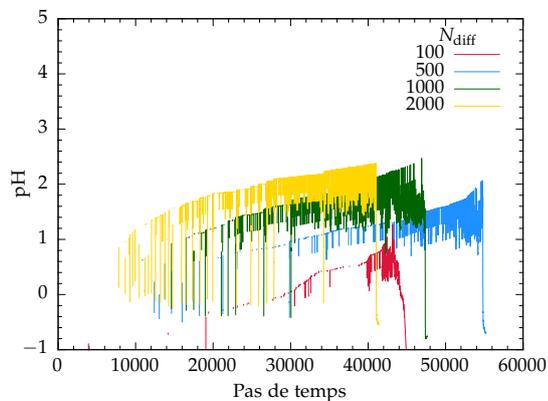


Fig. III.18 pH local l'intérieur de la piqûre.

III.4 Corrosion en milieu confiné

Nous envisageons ici le cas où la corrosion se développe dans un métal couvert par une surface isolante. En pratique une telle surface est généralement constituée d'une couche de peinture poreuse ou encore d'argile non soluble, mais peut également résulter de l'agglomération de produits de corrosion non conducteurs. Cette couche joue un rôle important d'une part parce qu'elle peut localement permettre le développement de la corrosion dans le métal à l'endroit où elle possède un défaut, et d'autre part parce qu'elle impose une condition de confinement. En effet, cette couche étant non conductrice, les transferts de charges (électroniques et ioniques) s'effectuent uniquement à l'intérieur de la cavité générée.

Contrairement au cas de la corrosion par piqûre que nous avons traité au paragraphe précédent, cette couche joue un rôle de barrière électrique. Aucun transfert de charge ne s'effectue à sa surface. L'inclusion de l'électrolyte à l'intérieur de la cavité ne peut se faire qu'à travers le défaut, et par conséquent la cavité générée est globalement neutre. Les réactions électrochimiques qui ont lieu sur la surface intérieure de la cavité produisent des ions H^+ et OH^- qui interagissent et se neutralisent lorsqu'ils entrent en collision. La neutralisation globale de la cavité est donc assurée par la diffusion. Lorsque la taille de la cavité évolue à une vitesse supérieure à la vitesse de diffusion, une séparation entre zone acide et zone basique apparaît dans la cavité. On a alors une croissance asymétrique : la zone acide est le siège d'un mécanisme auto-catalytique et croît à vitesse élevée, la zone basique est passivée et évolue lentement.

L'article suivant présente les différents résultats obtenus concernant les caractéristiques morphologiques de cette cavité et de son évolution. Nous y proposons également une théorie sur les différents régimes de croissance mis en évidence.

Article : 'Three dimensional discrete stochastic model of occluded corrosion cell' [122]

Cristian Pérez-Brokate¹, Dung di Caprio², Damien Féron^{1,3}, Jacques de Lamare¹
and Annie Chaussé³

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

² Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

³ Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR 8587, CNRS-CEA-Université d'Evry Val d'Essonne, Bd F. Mitterrand 91 025 Evry, France

Chapitre IV

Conclusions et perspectives

IV.1 Conclusion générale

Ce travail a pour objet la modélisation de la corrosion en milieu aqueux par la méthode des automates cellulaires probabilistes. L'objectif est de reproduire les évolutions morphologiques observées expérimentalement dans différents contextes de corrosion, ainsi que leurs cinétiques. Une étude bibliographique sur le sujet a été réalisée. La méthode des automates cellulaires a été appliquée, en 3D, pour simuler de façon couplée la diffusion d'ions en solution, des réactions électrochimiques sur des surfaces de différentes natures et enfin des phénomènes de passivation-dépassivation aux interfaces solide/liquide.

L'étude bibliographique nous a permis de rappeler un certain nombre de généralités sur les phénomènes de la corrosion aqueuse. Nous avons notamment abordé les notions de demi-réactions anodiques et cathodiques, les principaux mécanismes mis en jeu dans ces dernières ainsi que leur éventuelle séparation spatiale, qui conduit aux formes de corrosion dites localisées. Nous avons rappelé les fondements de la méthode des automates cellulaires, en soulignant la grande diversité des applications que ce type de modélisation a suscité. Nous avons ensuite abordé les différents types de modélisation de la corrosion existants. Ces méthodes ont été classifiées en deux grands groupes : déterministes et stochastiques. La fin de cette étude bibliographique est consacrée à un article que nous avons publié en 2014 [2]. Nous y avons d'une part recensé les différents modèles d'automates cellulaires mis en oeuvre pour simuler les phénomènes de corrosion (localisée ou généralisée), en présentant les résultats obtenus, et d'autre part effectué une comparaison critique entre ces méthodes et les méthodes déterministes, qui nous a permis d'en dégager les avantages et inconvénients respectifs.

Au deuxième chapitre, nous avons présenté la méthode que nous avons mise en oeuvre pour modéliser et simuler la diffusion des ions chargés dans un électrolyte. Nous montrons la méthode utilisée pour valider notre modèle, et en particulier la comparaison de nos résultats avec les prédictions issues de la première loi de Fick, en lien avec le traitement classique des marches aléatoires discrètes. Les détails de nature algorithmique, qui revêtent une importance particulière dans le cadre de la programmation parallèle sur cartes graphiques, sont discutés.

Nous avons ensuite abordé le couplage entre la diffusion en volume et une réaction de surface, à travers l'exemple de l'étude de la voltampérométrie cyclique. Nous avons effectué des comparaisons quantitatives des courants électriques que nous obtenons, d'une part avec les résultats expérimentaux issus de la littérature et d'autre part avec ceux issus de modèles déterministes mettant en oeuvre la méthode des éléments finis. Ceci nous a en particulier permis de relier les probabilités de réaction utilisées dans notre modèle aux paramètres physiques qui apparaissent dans les lois de Butler-Volmer et de Nernst. Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude ont fait l'objet d'une publication en 2015 [70].

Le modèle d'automates cellulaires probabilistes que nous avons développé pour l'étude de la corrosion est présenté au troisième chapitre. Ce modèle permet de coupler des demi-réactions électrochimiques délocalisées (oxydation et réduction) avec l'acido-basicité de l'électrolyte. L'échelle spatio-temporelle choisie est dite mésoscopique. Elle permet de décrire les phénomènes qui sont couramment observés en corrosion aqueuse à l'échelle de quelques micromètres. L'utilisation de règles de transition probabilistes dans notre modèle nous permet de rendre compte et de prédire certaines particularités typiques de ces phénomènes, de nature stochastique.

Cette étude nous a permis de décrire l'évolution de la morphologie de la corrosion dans différents contextes : corrosion généralisée, corrosion par piqûre et corrosion en milieu confiné. Les résultats obtenus ont donné lieu à :

- une publication sur la corrosion généralisée pour des applications sur le long terme [120],
- une publication dans le *Proceedings Eurocorr 2016* sur le cas de la corrosion par piqûre [121],
- une publication sur la corrosion en milieu confiné dans le journal 'Corrosion Science' [122].

D'une manière générale nous avons observé deux régimes de corrosion :

- un régime de corrosion uniforme, dans lequel les demi-réactions sont distribuées plus ou moins uniformément sur la surface et où la diffusion en solution garanti une homogénéité du pH global.
- un régime de corrosion localisée, caractérisé par la séparation spatiale de zones anodiques et cathodiques, et dans lequel on observe une augmentation de la cinétique anodique locale. Cette accélération est due au mécanisme suivant : la demi-réaction anodique induit une baisse locale du pH que la diffusion n'est pas capable de neutraliser, ce qui engendre une séparation des zones acide et basique. La demi-réaction anodique étant elle-même favorisée par un faible pH, on a ainsi un effet auto-catalytique.

Nous avons obtenu également des résultats quantitatifs en termes de pH et vitesses de corrosion. Les vitesses de corrosion obtenues dans le cadre de notre modèle 3D sont en général supérieures à celles qui sont observées expérimentalement. Ceci est du aux paramètres que nous avons du choisir en rapport à des contraintes liées au temps de calcul.

Nous avons déterminé par extrapolation les paramètres nécessaires pour simuler des vitesses de corrosion plus en accord avec la réalité.

Lors de l'évolution morphologique du front de corrosion, nous observons le détachement de morceaux métalliques qui forment des îlots passivés en solution. Ces

détachements sont dus à l'action combinée d'une forte rugosité de surface et de l'ablation de matière au niveau de la demi-réaction anodique. Ce phénomène est observé expérimentalement en solution, ainsi que sur des analogues archéologiques. A notre connaissance il n'a pu être décrit qu'à l'aide de la méthode des automates cellulaires. L'apparition de ces îlots métalliques est liée à ce qu'il est convenu d'appeler *Chunk effect* dans la littérature, c'est-à-dire un écart entre la valeur du courant électrique mesuré et sa valeur extrapolée à partir de mesures de pertes de masse en utilisant la loi de Faraday.

IV.2 Perspectives

Un des principaux attraits de la méthode des automates cellulaires réside dans le fait qu'elle permet de tester des systèmes modèles obéissant à des règles d'évolution simples, et de voir dans quelle mesure le comportement des systèmes simplifiés ainsi construits se rapprochent (ou non) de celui des systèmes complexes réels que l'on étudie. Dans le cas de la corrosion, les règles d'évolution simples mises en jeu sont relatives à des processus physiques et chimiques élémentaires. L'utilisation de cette méthode nous donne donc la possibilité d'augmenter le nombre de phénomènes pris en compte en ajoutant des règles d'évolution, ou encore d'affiner la description de telle ou telle caractéristique déjà incluse dans le modèle en augmentant le nombre d'états possibles des cellules du réseau (comme le pH par exemple). Dans son état actuel notre modèle prend en compte des réactions électrochimiques simplifiées, ainsi que la diffusion des ions H^+ et OH^- en solution. Dans l'avenir il est envisagé de prendre en compte des facteurs tels que :

- la présence d'**oxygène** ou de tout autre élément oxydant susceptible d'activer des réactions cathodiques, qui a donc une influence sur la cinétique de réduction. Il conviendra alors de tenir compte la diffusion de l'oxygène dans la solution. Par ailleurs si une couche d'oxyde se forme, créant une barrière protectrice, il conviendra de simuler la diffusion de l'oxygène dans cet oxyde.
- la présence dans la solution de **cations métalliques** issus de la réaction anodique, qui précipitent pour former une couche d'oxyde. Ce type de produit de corrosion a été considéré dans des modèles précédents [37].
- la **chute ohmique**, qui influence la séparation spatiale des réactions anodiques et cathodiques simultanées. Ce phénomène a été considéré précédemment de manière phénoménologique dans le cas de la corrosion par piqûre, et pris en compte sous forme d'une probabilité de dissolution qui diminue avec la profondeur de la cavité [107]. Pour l'introduire dans notre modèle nous avons comme perspective d'utiliser une modélisation stochastique quantitative du champ électrique, selon une approche similaire à celle utilisée dans [68] pour modéliser la dissolution assistée par champ électrique.
- la **précipitation du film salin** dans des piqûres ou des crevasses. Ce phénomène est dû à la chimie locale de l'intérieur de la piqûre, qui peut induire des processus d'hydrolyse de cations et affecter la valeur du pH. Elle a été considérée précédemment dans des modèles de corrosion, où la précipitation du film salin s'accompagne d'une acidification de l'électrolyte [123].

Il faut garder à l'esprit que la nature multiphysique de la corrosion ne conduit pas seulement à devoir prendre en compte une grande variété de phénomènes. En effet, ces derniers ayant chacun leur propres échelles (spatiale et temporelle), la modélisation de la corrosion apparaît naturellement comme multi-échelle. Ainsi les différents types de modélisation existants peuvent être couplés pour obtenir une meilleure description de la corrosion. Certains auteurs se sont déjà engagés dans cette voie [74, 132–134].

Dans notre modèle, la prise en compte du fait que la vitesse de diffusion de H^+ et OH^- en solution est très supérieure à la vitesse de corrosion nous impose de réaliser plusieurs itérations de la procédure de diffusion à l'intérieur d'un pas de temps de corrosion (paramètre N_{diff}). Avec les valeurs de N_{diff} que nous avons utilisées (typiquement quelques centaines), les vitesses de corrosion que nous simulons sont supérieures d'un facteur 100 à 1000 aux vitesses de corrosion observées expérimentalement. Nous avons réalisé des extrapolations concernant N_{diff} qui nous permettraient d'obtenir ce type de vitesses. Cela nous conduit à des valeurs de quelques milliers qui sont donc environ 10 fois supérieures à celles que nous avons mis en oeuvre, et qui ne sont limitées qu'en raison des volumes importants de calculs qu'elles impliquent (principalement dûs au caractère 3D de notre modèle). Les progrès rapides de la puissance des calculateurs hybrides CPU/GPU permettent d'envisager très prochainement ce type de simulation.

Notons que dans des cas de corrosion extrêmement lente où la vitesse de diffusion dans l'électrolyte peut être considérée comme quasi-infinie, les limitations que nous venons d'évoquer disparaissent. Dans de tels cas en effet, on pourra considérer que l'on a une homogénéisation globale du pH à tout instant, et par conséquent ne pas prendre en compte explicitement la diffusion.

Nous avons choisi une méthode de programmation utilisant des cartes graphiques GPU dans le but d'utiliser le grand nombre de cœurs dont elles disposent, qui permettent de réaliser en parallèle les opérations simples associées aux règles d'évolution des automates cellulaires. Il est connu dans la littérature que cette utilisation des GPU en parallèle peut conduire à une accélération importante des calculs par rapport à l'utilisation d'algorithmes optimisés en CPU [135–143]. Nous avons testé cette accélération dans le cadre d'opérations élémentaires typiques de notre modèle. Considérant l'exemple de l'opération "sélectionner un voisin d'une cellule" dans un réseau de 2097152 cellules (qui correspond à un réseau de 128^3 éléments), nous avons fait une moyenne du temps de calcul pour 1000 valeurs. Pour un processeur CPU Intel Xeon E5-2620, le temps de calcul est de 59 secondes. Pour une carte graphique GPU NVIDIA Titan avec 2688 cœurs le temps de calcul optimisé est de 0,86 secondes. L'accélération permise par la méthode parallèle en GPU est donc de $59/0.86 \approx 68$. Notons aussi qu'un avantage demeure en termes de coûts, car le rapport entre les prix des deux unités GPU et CPU en 2013 était de $543/221 \approx 2,45$. Un tel gain en vitesse n'est cependant qu'indicatif. En effet le gain réel dépend fortement du type d'algorithme utilisé. Le type de calcul (en données entières ou virgule flottante), la quantité d'information en mémoire, la fréquence des accès mémoire ou la divergence des algorithmes (test de branchement) sont autant de facteurs qui influencent grandement la vitesse d'exécution du calcul. L'architecture matérielle influence également cette vitesse. Notons enfin que ce facteur d'accélération de 68 est certainement

dépassé dans les supercalculateurs actuels les plus puissants qui combinent des dizaines de milliers de coeur CPU et des milliers de cartes graphiques GPU du type de celles que nous avons utilisées.

L'apparition de moyens de calcul plus puissants à l'avenir, mettant en oeuvre de nouvelles architectures avec davantage de coeurs et de mémoire disponible, permet d'envisager de nouvelles possibilités :

- définir **plus d'états**, ce qui est intéressant par exemple pour la discrétisation de l'acidité de l'électrolyte. Au lieu de définir trois états (acide, basique et neutre) nous pourrions utiliser une discrétisation plus fine du niveau d'acidité.
- utiliser des domaines ou **réseaux plus grands**, ce qui est intéressant soit pour mettre en oeuvre une physique à plus petite échelle, soit pour modéliser le comportement d'objets à une plus grande échelle.
- définir **plus de règles d'évolution**, ce qui nous apporterait la capacité de prendre en compte un plus grand nombre de mécanismes élémentaires et donc de mieux appréhender la complexité des phénomènes étudiés.

La méthode des automates cellulaires est une méthode d'avenir, en pleine évolution grâce à la progression des moyens de calcul. Elle devrait s'imposer dans la modélisation des phénomènes où l'aspect stochastique n'est pas négligeable, et plus encore lorsque les problématiques à traiter sont à frontières irrégulières et évolutives, comme c'est le cas la plupart du temps dans le domaine de la corrosion.

Annexes

A Algorithmes pour le calcul parallèle

Dans cette annexe nous décrivons deux algorithmes parallèles avec des variantes permettant de modéliser la diffusion. Nous visons deux objectifs comparer les performances en temps de calcul des algorithmes et vérifier que la discrétisation spatiale dans l’algorithme parallèle n’introduit pas de corrélations entre réactivité et diffusion susceptibles de modifier les résultats.

A.1 Description des algorithmes

Le réseau carré de l’automate cellulaire conduit naturellement à définir des boîtes en un maillage cubique, ce maillage s’organise en plans parallèles à la surface réactive. Les instructions dans les boîtes peuvent alors induire des corrélations entre création et mouvement des particules. Pour éviter cela, le premier algorithme choisi de tirer aléatoirement un point à l’intérieur des boîtes afin de ne pas créer systématiquement des particules dans un même plan. Le point pouvant se situer au bord de la boîte, il est nécessaire d’espacer en ne considérant qu’une boîte sur deux. C’est cet algorithme qui est présenté ci-dessous.

Algorithme un

Initialement nous avons divisé la matrice globale en boîtes de taille caractéristique SZB . L’exécution dans une boîte sur deux, nécessite de tirer la position de cette boîte parmi deux possibles dans une direction donnée et ceci dans les trois directions, ce qui correspond à 8 possibilités (voir représentation 2D sur la [Fig. A](#)) et détermine le sous maillage (réseau en bleu [Fig. A](#)) dans lequel s’effectueront les opérations sur le GPU. Le tirage est donc exécuté 8 fois pour couvrir l’ensemble des possibilités. Le code des opérations sur CPU s’écrit ainsi :

```
1 // Boucle principale effectue par le CPU, Algorithme 1
2 for( j=0; j<SZB_XYZ; j++){ //Boucle sur la boîte
3   for ( k = 0; k < 8; k++){ //Boucle sur les 8 positions possibles des
4     Bx = rand()%2; //Cordonnee aleatoire Bx de la boîte
5     By = rand()%2; //Cordonnee aleatoire By de la boîte
6     Bz = rand()%2; //Cordonnee aleatoire Bz de la boîte
7     diff_kernel2 <<< CURANDB,CURANDT >>>(d->d_type, Bx, By, Bz,
8     d->devStates ,d->d_flux); //Instruction CUDA en parallele sur GPU
9   }
```

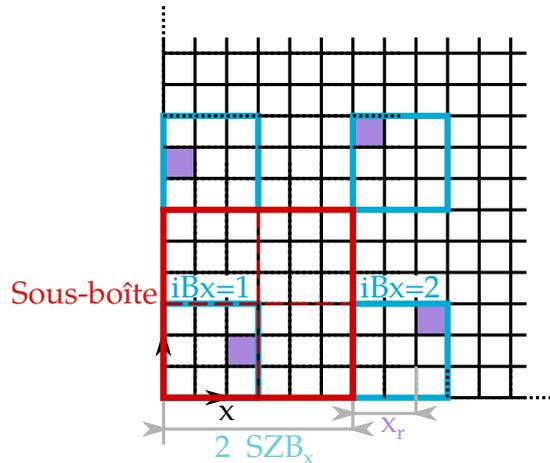


Fig. A Algorithme un de diffusion. Un point est choisi de façon aléatoire à l'intérieur de chaque boîte, et ces boîtes ne sont traitées en parallèle qu'une sur deux afin d'éviter la modification simultanée d'un site situé sur le bord d'une boîte, et donc adjacent à la boîte suivante.

```
10 }
11 . . .
```

Sur le GPU, les coordonnées du point sélectionné dans la matrice globale s'écrivent en fonction de trois paramètres :

- les indices de boîte choisis parmi les 8 boîtes, dans les trois directions (B_x, B_y, B_z)
- l'indice de boîte (iB_x, iB_y, iB_z) dans le sous maillage
- la position aléatoire du point à l'intérieur de la boîte : x_r, y_r, z_r .

Nous avons utilisé des conditions limites de périodicité pour indexer correctement les boîtes qui sont au bord de la matrice. La suite d'instructions CUDA destinées au GPU et correspondant à la diffusion s'écrit ainsi :

```
1 // Boucle de diffusion sur le GPU, Algorithme 1
2 __global__ void diff_kernel(char *type, int Bx, int By, int Bz, curandState
3 *state, int *flux){ //fonction CUDA
4 while ( id < N_XYZ/(SZB_XYZ*8) ) { //Boucle sur le nombre de boites
5 iBx = GET_X(id, NBB_X, NBB_Y); // Cordonne x de la boite en fonction du
6 thread et block
7 iBy = GET_Y(id, NBB_X, NBB_Y); // Cordonne y de la boite en fonction du
8 thread et block
9 iBz = GET_Z(id, NBB_X, NBB_Y); // Cordonne z de la boite en fonction du
10 thread et block
11 ind0 = (int)( (1.0 - curand_uniform(&localState)) * (float)SZB_XYZ ); //Nombre
12 aleatoire dans la boite
13 xr = GET_X(ind0, SZB_X, SZB_Y); //Cordonnes x du nombre aleatoire dans la
14 boite
15 yr = GET_Y(ind0, SZB_X, SZB_Y); //Cordonnes y du nombre aleatoire dans la
16 boite
17 zr = GET_Z(ind0, SZB_X, SZB_Y); //Cordonnes z du nombre aleatoire dans la
18 boite
19 x = BCX(xr + 2*SZB_X * iBx + SZB_X * Bx); //Position x dans la matrice
20 y = BCY(yr + 2*SZB_Y * iBy + SZB_Y * By); //Position y dans la matrice
```

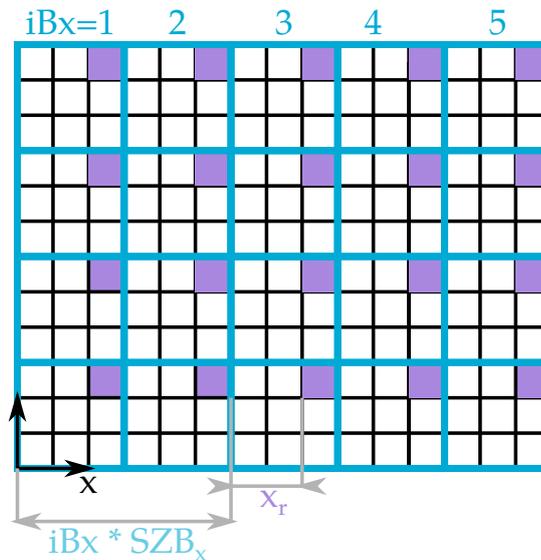


Fig. B Deuxième algorithme de diffusion. Un point est choisi dans la boîte et il est traité par translation dans toutes les autres boîtes.

```

14 z =      zr + 2*SZB_Z * iBz + SZB_Z * Bz; //Position z dans la matrice
15 . . .

```

Algorithme deux

Pour simplifier l'algorithme et améliorer le temps de calcul, dans le deuxième algorithme, la matrice globale est tout d'abord décomposée en boîtes de taille caractéristique SZB couvrant la totalité du réseau. Le CPU effectue ensuite SZB^3 fois une boucle principale qui consiste (voir ci-dessous) à choisir aléatoirement un point dans la première boîte et à reporter tous les "points équivalents" (situés dans chacune des autres boîtes), puis à traiter la diffusion de tous ces points en parallèle sur le GPU (voir représentation schématique de l'algorithme sur la Fig. B). Notons que tous les points traités en parallèle sont ainsi séparés d'au moins une taille de boîte. Ceci permet d'éviter l'interaction éventuelle de deux points situés dans des boîtes différentes, dès lors que la taille caractéristique SZB des boîtes est supérieure ou égale à trois cellules. Cette simplification conduit à considérer des points dans un plan parallèle à la surface, ce que nous avons évité dans le premier algorithme. Nous verrons dans la partie A.2 que cette simplification n'introduit fort heureusement pas de corrélations accidentelles.

Boucle principale effectuée par le CPU :

```

1 // Boucle principale effectuée par le CPU, Algorithme 2
2 for( j=0; j<SZB_XYZ; j++){ //Boucle sur la boîte
3   xr = rand()%SZB_X; //Cordonne aleatoire x de la boîte
4   yr = rand()%SZB_Y; //Cordonne aleatoire y de la boîte
5   zr = rand()%SZB_Z; //Cordonne aleatoire z de la boîte
6   diff_kernel2 <<< CURANDB,CURANDT >>>(d->d_type, xr, yr, zr, d->devStates,
7   d->d_flux); //Instruction CUDA en parallele
8 }

```

```

9 }
10 . . .

```

En ce qui concerne le temps d'exécution, une différence essentielle entre l'algorithme deux et l'algorithme un réside dans le nombre de tirages aléatoires effectués par le GPU (dans chaque boîte). En effet, dans l'algorithme deux, seul le voisin de la cellule sélectionnée est tiré aléatoirement par le GPU alors que dans l'algorithme un, la cellule sélectionnée était également tirée aléatoirement par le GPU ce qui correspond à deux fois de plus de tirages aléatoires. La partie adressage du kernel de diffusion CUDA s'écrit ainsi :

```

1 // Boucle de diffusion sur le GPU, Algorithme 2
2 __global__ void diff_kernel(char *type, int xr, int yr, int zr, curandState
3 *state, int *flux){ //fonction CUDA
4 while ( id < N_XYZ/(SZB_XYZ) ) { //Boucle sur le nombre de boites
5 iBx = GET_X(id, NBB_X,NBB_Y); // Cordonne de la boite x
6 iBy = GET_Y(id, NBB_X,NBB_Y); // Cordonne de la boite y
7 iBz = GET_Z(id, NBB_X,NBB_Y); // Cordonne de la boite z
8 x = BCX(xr + SZB_X * iBx); //Position x dans la matrice
9 y = BCY(yr + SZB_Y * iBy); //Position y dans la matrice
10 z =      zr + SZB_Z * iBz; //Position z dans la matrice
11 . . .

```

A titre d'exemple nous donnons dans le tableau A ci-dessous les résultats de performances de chacun des algorithmes présentés. Dans le cas d'une matrice globale cubique de taille 128^3 décomposée en 32768 boîtes de taille 4^3 , l'algorithme un occupe 4096 coeurs à chaque kernel alors que l'algorithme deux lance 32768 opérations. On constate qu'avec la simplification, l'algorithme deux est environ 5 fois plus rapide que l'algorithme un.

A.2 Discussion du caractère stochastique

Nous devons nous assurer que l'algorithme que nous avons utilisé préserve le caractère stochastique de la diffusion (vue comme somme de marches aléatoires).

a Suppression deux sens règles de transition

Au chapitre II.1.2 nous avons décrit les règles de transition pour la diffusion des particules. Si nous considérons un seul sens des règles de transition, ainsi :

$$\text{émettrice} + \text{vide} \rightarrow \text{émettrice} + \text{particule} \quad (\text{A.1})$$

$$\text{particule} + \text{vide} \rightarrow \text{vide} + \text{particule} \quad (\text{A.2})$$

$$\text{particule} + \text{absorbant} \rightarrow \text{vide} + \text{absorbant} \quad (\text{A.3})$$

Tableau A Temps de calcul pour différents algorithmes.

Algorithme	Un	Deux
Durée d'une pas de diffusion [ms]	20,2	4,2

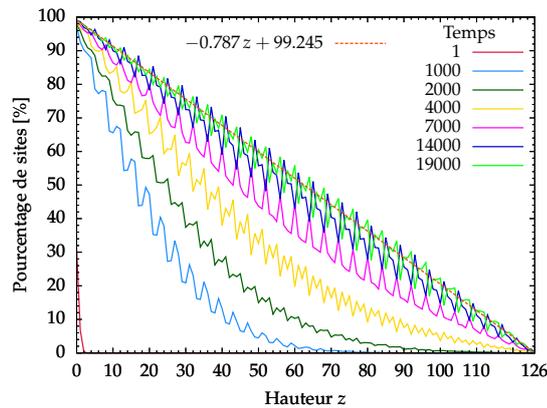


Fig. C Pourcentage de sites occupés en fonction de z pour différents pas de temps. Uniquement règles de transition dans un sens.

Le mouvement des particules est plus lent que si l'on considère les deux sens de la règle de transition. Nous arrivons à l'état stationnaire vers le pas de temps 19000 au lieu que 12000 pour l'algorithme initial (voir Fig. C). Nous observons également la présence d'oscillations périodiques dans les courbes de concentration de particules. Nous avons analysé le bruit sur les profils de concentration en fonction de la hauteur z , par transformée de Fourier et représenté sur Fig. D. Le bruit du profil de concentration présente des pics placés à différents points pour chaque pas de temps. Nous observons un pic caractéristique à la fréquence 32, qui correspond à une périodicité de 4 à savoir la taille de la boîte. Ces oscillations périodiques sont supprimées au moment de prendre les deux sens des règles de transition (voir chapitre II.1.2).

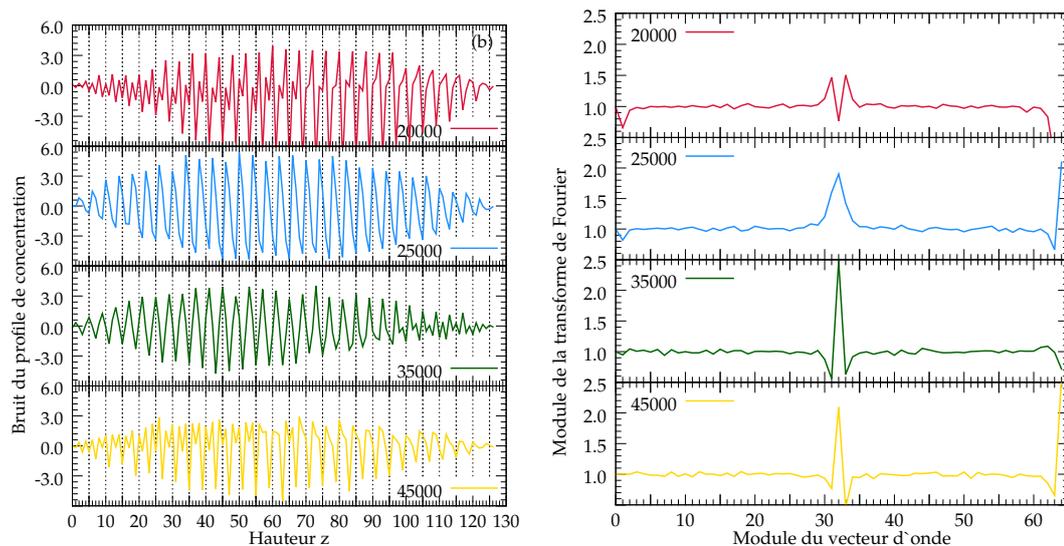


Fig. D (a) Bruit du profil de concentration pour le pas de temps 20000, 25000, 35000, 45000. (b) transformé de Fourier du bruit du profil de concentration.

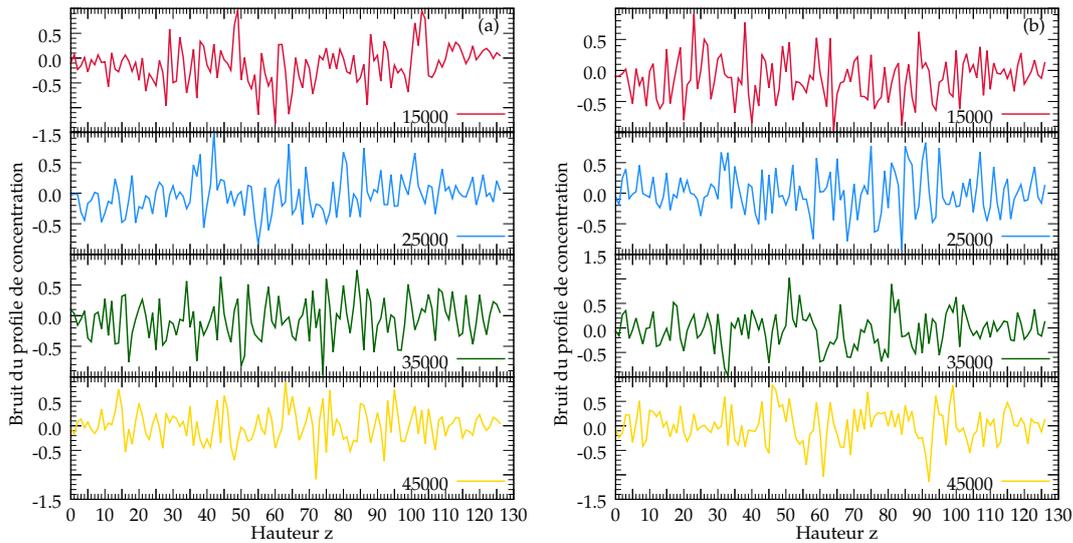


Fig. E Comparaison des bruits sur les profils de concentration selon l'algorithme de sélection de la cellule "diffusante" : (a) aléatoire (b) séquentiel.

b Suppression tirage aléatoire CPU

Dans le cas de l'algorithme deux, supposons par exemple que les SZB^3 tirages aléatoires de cellules effectués par le CPU dans la boîte choisie comme origine du réseau (boucle externe de l'algorithme) soit remplacés par un balayage séquentiel des SZB^3 points de cette boîte. Le code CPU est le suivant :

```

1 // Boucle de diffusion sur le GPU, Algorithme 2 sans aleatoire
2 for( j=0; j<SZB_XYZ; j++){ //Boucle dans la boîte
3     xr = GET_X(j,SZBX,SZBY) //Cordonne x de la boîte
4     yr = GET_Y(j,SZBX,SZBY) //Cordonne y de la boîte
5     zr = GET_Z(j,SZBX,SZBY) //Cordonne z de la boîte
6     diff_kernel2 <<< CURANDB,CURANDT >>>(d->d_type, xr, yr, zr, d->devStates,
7     d->d_flux); //Instruction CUDA en parallele
8 }
9 }
10 . . .

```

Avec cette modification, nous continuons à traiter tous les points de la matrice, mais la périodicité du réseau de boîtes doit apparaître plus nettement dans les résultats. Cela n'est pas clair si l'on observe les résultats en termes de bruit sur les profils de concentration (voir Fig. E où nous comparons le bruit obtenu dans le cas de l'algorithme trois (a) et le bruit obtenu dans le cas du choix de cellule effectué par balayage séquentiel non aléatoire (b)). Cela apparaît clairement en revanche si l'on effectue une analyse de Fourier de ces courbes de bruit, comme indiqué sur la Fig. F. Dans le cas du balayage séquentiel on observe en effet un pic caractéristique à la fréquence de 32, qui correspond comme précédemment à une périodicité de la taille de la boîte.

En conclusion nous pouvons dire que le caractère stochastique de la diffusion est obtenu avec une bonne précision, quel que soit le mode de sélection (aléatoire ou

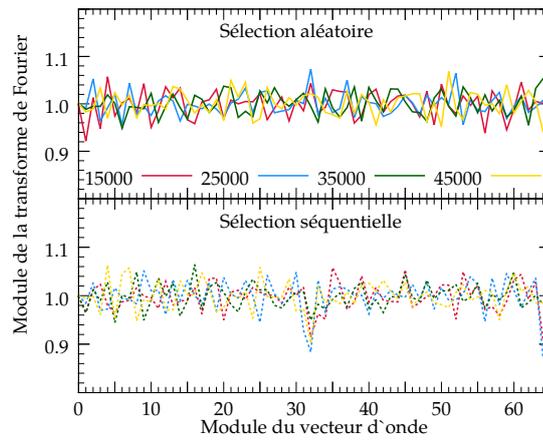


Fig. F *Transformé de Fourier pour les fonctions de la Fig. E*

séquentiel) de la cellule diffusante : cela se déduit des résultats sur les amplitudes de bruit, qui sont inférieures à un pourcent dans les deux cas. On met cependant en évidence un faible effet de périodicité associé à la taille des boîtes dans le cas du balayage séquentiel. Étant donné le coût négligeable en termes de temps calcul associé au tirage aléatoire CPU de la cellule diffusante (SZB^3 opérations au total), nous avons donc choisi de mettre en oeuvre ce mode de sélection dans l'algorithme trois.

B Concours Arts & Sciences

Le graphe **Fig. G** a obtenu le 3ème prix du Concours Arts & Sciences organisée par l'association des doctorants de Sorbonne Universités et l'UPMC en 2014 [111].

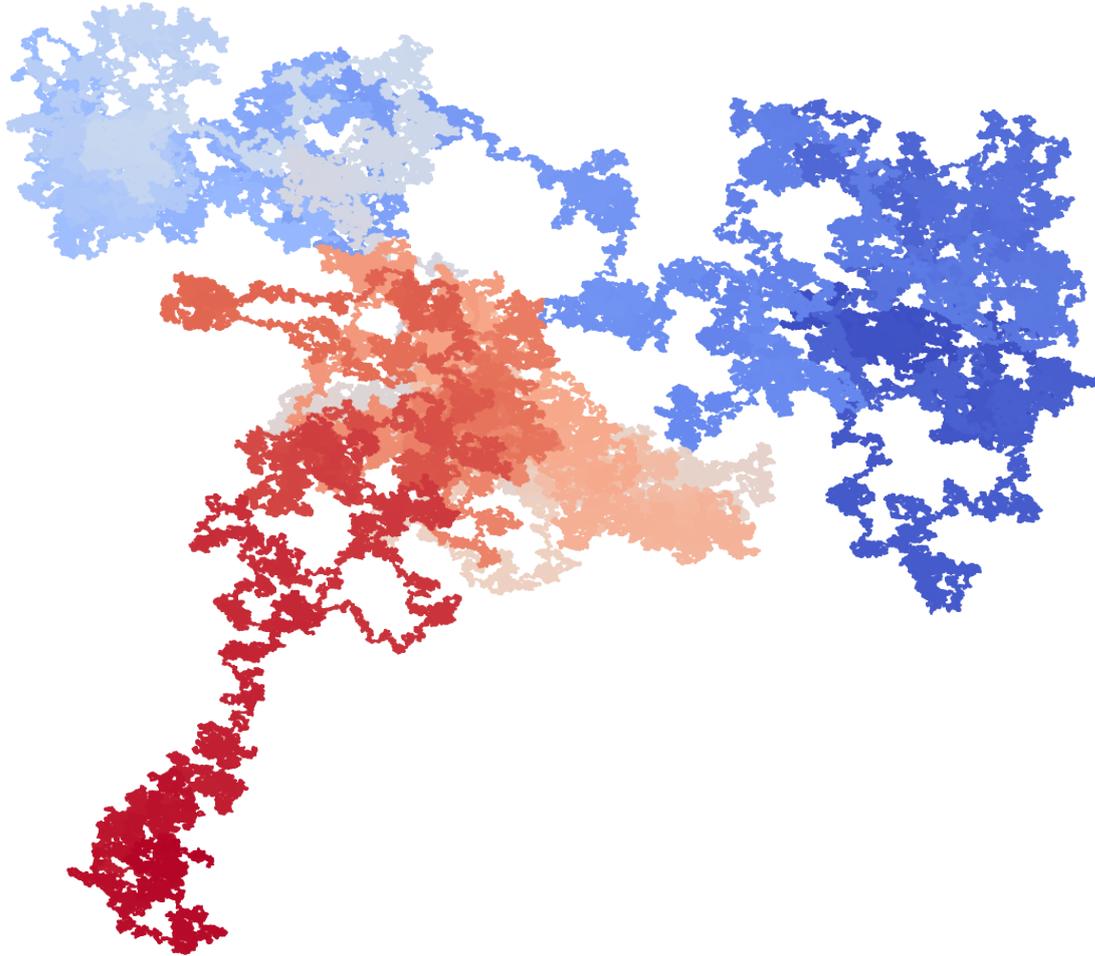


Fig. G *Marche aléatoire : Le caractère stochastique du mouvement des particules est évident dans la nature et la science.*

Acronymes

CPU Central Processing Unit. 31–34, 84, 85

GPGPU General Purpose computing on Graphical Processing Units. 32

GPU Graphics Process Unit. 31–34, 54, 55, 84, 85

SJ Spatially Joint. 49, 52, 53, 55, 56, 63

SSE Spatially Separated Electrochemical. 48, 49, 51–56, 63

Liste de symboles

- a Taille caractéristique de la cellule. 18, 19, 38, 44, 45, 50, 73
- C_{H^+} Concentration d'ions H^+ à l'intérieur de la cavité. 50
- d Taille caractéristique de la boîte cubique dans la matrice globale. 24, 26
- δ Déplacement d'une particule par pas de temps. 15–19, 21, 22, 73
- dn/dt Vitesse de réaction en moles par secondes. 1
- F La constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$). 1
- h_{loss} Hauteur moyenne corrodée. 41, 43, 44, 74
- I Courant électrique exprimé en ampères. 1
- j Flux, quantité de matière $\times \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$. 20
- n_a Nombre relative de cellules acides dans l'électrolyte. 49–51, 75
- N_{diff} Le rapport entre la vitesse de diffusion et la vitesse de corrosion.. 38, 42–46, 48–51, 58, 74, 75
- N_{exc} Différence algébrique de cellules acides et basiques au tour d'une cellule métallique sélectionnée. 35, 36
- n_{H^+} Concentration d'ions H^+ dans une cellule de volume a^3 . 50
- P_{diss} Probabilité de dissolution de cellules des îlots. 38, 43, 44, 74, 75
- SZB Taille de boîtes de division de la matrice globale. 61, 63
- ϕ Concentration, en quantité de matière $\times \text{m}^{-3}$. 20
- P_{sse} Probabilité de réactions SSE. 37, 39, 40, 42, 44, 47–49, 74, 75
- τ Durée du pas de temps. 18, 22, 23
- Δt_{corr} Durée du pas de temps de corrosion. 44, 45
- Δt_{diff} Durée du pas de temps de diffusion. 44
- $x_i(n)$ Position d'une particule i à l'instant n . 16
- z Nombre adimensionnel de charges transférés par molécule. 1, 45
- z_{max} Niveau de la cellule réactive plus haute. 39
- z_{min} Niveau de la cellule réactive plus basse. 39

Table des figures

I.1	Phénomènes de la corrosion en milieu aqueux : demi-réactions anodiques et cathodiques, différence de potentiel entre les deux sites associés, transferts d'ions dans l'électrolyte et d'électrons dans le métal, formant ainsi une boucle de courant.	2
I.2	(a) La distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme. (b) La localisation d'une des demi-réactions anodique ou cathodique génère une corrosion localisée [6].	3
I.3	La piqûre s'amorce par la rupture locale du film passif provoquée par l'accumulation des chlorures. Elle se repassive si l'environnement ne demeure pas suffisamment agressif [7].	4
I.4	Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique [16].	4
I.5	(a) Mécanisme d'amorçage de la piqûre par pénétration d'ions agressifs, (b) rupture du film passif, (c) mécanisme d'amorçage de la piqûre par adsorption [17].	5
I.6	Illustration du "Chunk effect". Les péninsules de métal sont détachées du front principal de corrosion et des fragments métalliques partent en solution.	6
I.7	Représentation du voisinage de Moore et Von Neumann en réseau bidimensionnel (2D) et tridimensionnel (3D).	8
I.8	Spectre des modèles numériques qui représentent des phénomènes électrochimiques à différents échelles. Figure inspirée de [74].	10
II.1	(a) Marche aléatoire de huit particules dans un espace à une dimension (a) Histogramme de la position finale de 100000 particules à des pas de temps données.	16
II.2	(a) Déplacement quadratique moyen pour huit marches aléatoires (b) Histogramme du déplacement quadratique moyen pour 100000 particules.	17
II.3	Caractéristiques du mouvement des particules selon le type de voisinage, Von Neumann ou Moore, en 1D, 2D et 3D. $\langle \delta^2 \rangle$ est la moyenne des carrés des déplacements par pas de temps et a la taille de chaque cellule.	18

II.4	Mouvement aléatoire d'une particule en (a) 2D et (b) 3D en fonction du temps pour un voisinage de Moore.	19
II.5	(a) Représentation du modèle des automates cellulaires pour vérifier la loi de Fick. (b) Simulation au pas de temps 1000.	20
II.6	(a) Pourcentage de sites occupés en fonction de z pour différents pas de temps. (b) Flux de particules par pas de temps.	22
II.7	Pourcentage de cellules occupées par une particule (moyenne sur y , en fonction de z et x) pour différents temps : (a) 1 (b) 1000 (c) 2000 (d) 10000.	22
II.8	Coefficient de diffusion calculé par la loi de Fick (II.1.15) et déplacement quadratique moyen, équations (II.1.23 - II.1.24).	23
II.9	(a) Diagramme de flux pour le programme de diffusion. (b) Schéma de algorithme de diffusion en parallèle.	25
II.10	(a) Bruit du profil de concentration pour le pas de temps 15000, 25000, 35000 et 45000. (b) Transformé de Fourier du bruit du profil de concentration.	26
III.1	Transformation d'une cellule métallique M (au temps t) en cellule réactive R (au temps $t + \Delta t$) lorsque elle rentre en contact avec l'électrolyte.	34
III.2	(a) Transformation d'une cellule métallique réactive en cellule de type solution acide dans la cas d'une demi-réaction anodique en milieu acide. (b) Transformation d'une cellule de type solution acide en une cellule de type solution neutre dans le cas d'une demi-réaction cathodique en milieu acide. Notons que les cellules non représentées autour de la cellule 1 (qui représente dans chaque cas le siège de la réaction) sont supposées être des cellules de type solution neutre.	35
III.3	Détachement d'îlot par dissolution irrégulière du métal.	37
III.4	Organigramme de l'algorithme de corrosion	38
III.5	Schéma des itérations de l'algorithme de connectivité.	39
III.6	Représentation de l'état initial d'une surface métallique en contact avec une solution neutre.	40
III.7	Exemple de scénario de corrosion généralisée. (a) Dans un premier temps, la corrosion est principalement uniforme. (b) L'accumulation locale d'ions acides induit une séparation de zones acide et basique. (c) Dans le deuxième régime, la corrosion localisée est prédominante, la zone basique protège le métal passif, on a formation d'îlots. (d) Une fois détachés, les îlots se dissolvent, on a ré-homogénéisation du pH et retour à un état quasi-initial pour l'ensemble "surface-solution". $N_{diff} = 100, P_{sse} = 0.5$	42
III.8	(a) Variation de hauteur corrodée h_{loss} en fonction du temps pour différentes valeurs de N_{diff} (rapport de la vitesse de diffusion sur la vitesse de corrosion), $P_{diss} = 0.5$. (b) idem mais pour différentes valeurs de la probabilité de dissolution P_{diss} à la surface des îlots, $N_{diff} = 200$. Les lignes pointillés verticales indiquent le détachement des péninsules de grande taille.	43

III.9	(a) Nombre et (b) taille des îlots en fonction du temps pour différents valeurs de P_{diss} (probabilité de dissolution d'îlots). $N_{\text{diff}} = 200$ et $P_{\text{sse}} = 0.5$. Les lignes pointillés verticales indiquent le détachement des péninsules de grande taille.	44
III.10	(a) Vitesse de corrosion en fonction temps en heures, (b) Vitesse de corrosion en fonction du paramètre N_{diff} , extrapolation pour vitesse de corrosion réels.	45
III.11	Densité du courant de corrosion en fonction du temps en heures, selon les valeurs de N_{diff}	46
III.12	Vue 3D d'une coupe de la matrice globale initiale pour l'étude du scénario de corrosion par piqûre.	47
III.13	Vues diagonales coupées illustrant les différents régimes de croissance de la piqûre ($N_{\text{diff}}=2000$): (a) amorçage (pour $t \leq 44400$), (b) instabilité de croissance (durée environ égale à 500 pas de temps, autour de $t = 44600$), (c) croissance rapide stable (à partir de $t = 45000$). $N_{\text{diff}} = 2000$ et $P_{\text{sse}} = 0.5$	48
III.14	Dégradation de la couche passive aux temps : (a) 44400, (b) 44600, (c) 45000. Pas de couche passive aux points blancs. $N_{\text{diff}} = 2000$ et $P_{\text{sse}} = 0.5$	49
III.15	Evolutions temporelles comparées (en fonction de N_{diff}) : (a) du rayon équivalent R_{eq} , (b) du nombre relatif de cellules acides n_a	50
III.16	Image par tomographie d'une cavité et de sa fine couche passive [129].	50
III.17	Coupe transversale de la piqûre aux temps : (a) 44400, (b) 44600, (c) 45000.	51
III.18	pH local l'intérieur de la piqûre.	51
A	Algorithme un de diffusion. Un point est choisi de façon aléatoire à l'intérieur de chaque boîte, et ces boîtes ne sont traitées en parallèle qu'une sur deux afin d'éviter la modification simultanée d'un site situé sur le bord d'une boîte, et donc adjacent à la boîte suivante.	62
B	Deuxième algorithme de diffusion. Un point est choisi dans la boîte et il est traité par translation dans toutes les autres boîtes.	63
C	Pourcentage de sites occupés en fonction de z pour différents pas de temps. Uniquement règles de transition dans un sens.	65
D	(a) Bruit du profil de concentration pour le pas de temps 20000, 25000, 35000, 45000. (b) transformé de Fourier du bruit du profil de concentration.	65
E	Comparaison des bruits sur les profils de concentration selon l'algorithme de sélection de la cellule "diffusante" : (a) aléatoire (b) séquentiel.	66
F	Transformé de Fourier pour les fonctions de la Fig. E	67
G	Marche aléatoire : Le caractère stochastique du mouvement des particules est évident dans la nature et la science.	68

Bibliographie

- [1] D. Landolt, *Corrosion and surface chemistry of metals* (EPFL Press, Lausanne, 2007). (document)
- [2] C. F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, et A. Chaussé, "Overview of Cellular Automaton Models for Corrosion," dans "Cellular Automata," (Springer International Publishing, 2014), numero 8751 dans Lecture Notes in Computer Science, p. 187–196. URL : http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-11520-7_20. (document), I, I.2.2, I.3.2, IV.1
- [3] ISO 8044, "Corrosion des métaux et alliages – Termes principaux et définitions," (2000). URL : http://www.iso.org/iso/fr/home/store/catalogue_tc/catalogue_detail.htm?csnumber=26132. I.1
- [4] H. H. Uhlig, "Passivity in metals and alloys," *Corrosion Science* **19**, 777–791 (1979). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X79801043>. I.1
- [5] M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, (Pergamon Press, Oxford ; New York, 1966). I.1
- [6] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, vol. 12 (PPUR presses polytechniques, 1997). URL : https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=0-OYFePi2YwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=landolt+corrosion+chimie&ots=amnu7E7InP&sig=eczUw3nLNmi6RzNWMT2Bm_nOPBM. I.2, B
- [7] G. S. Frankel, "Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors," *Journal of The Electrochemical Society* **145**, 2186–2198 (1998). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/145/6/2186>. I.1.3, I.3, b, B
- [8] T. Okada, "A Theory of Perturbation Initiated Pitting," *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 537–544 (1985). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/132/3/537>. a
- [9] T. Shibata, "Passivation of metals and semiconductors Stochastic studies of passivity breakdown," *Corrosion Science* **31**, 413–423 (1990). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X9090140Z>. a
- [10] T. Shibata et T. Takeyama, "Stochastic Theory of Pitting Corrosion," *Corrosion* **33**, 243–251 (1977). URL : <http://www.corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/0010-9312-33.7.243>. a
- [11] T. Suzuki, M. Yamabe, et Y. Kitamura, "Composition of Anolyte Within Pit Anode of Austenitic Stainless Steels in Chloride Solution," *Corrosion* **29**,

- 18–22 (1973). URL : <http://www.corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/0010-9312-29.1.18>. a
- [12] J. Newman, D. N. Hanson, et K. Vetter, "Potential distribution in a corroding pit," *Electrochimica Acta* **22**, 829–831 (1977). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468677800054>. a
- [13] J. N. Harb et R. C. Alkire, "Transport and Reaction during Pitting Corrosion of Ni in 0.5m NaCl I. Stagnant Fluid," *Journal of The Electrochemical Society* **138**, 2594–2600 (1991). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/138/9/2594>. a
- [14] D. B. Reiser et R. C. Alkire, "The measurement of shape change during early stages of corrosion pit growth," *Corrosion Science* **24**, 579–589 (1984). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X84900763>. a
- [15] R. M. Pidaparti et R. K. Patel, "Investigation of a single pit/defect evolution during the corrosion process," *Corrosion Science* **52**, 3150–3153 (2010). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X1000274X>. a
- [16] D. Di Caprio, C. Vautrin-UI, J. Stafiej, J. Saunier, A. Chaussé, D. Féron, et J. P. Badiali, "Morphology of corroded surfaces : Contribution of cellular automaton modelling," *Corrosion Science* **53**, 418–425 (2011). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X1000483X>. I.4, B
- [17] H.-H. Strehblow, "Nucleation and Repassivation of Corrosion Pits for Pitting on Iron and Nickel," *Materials and Corrosion* **27**, 792–799 (1976). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.19760271106/abstract>. I.5, b, B
- [18] T. P. Hoar, D. C. Mears, et G. P. Rothwell, "The relationships between anodic passivity, brightening and pitting," *Corrosion Science* **5**, 279–289 (1965). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X65906141>. b, b
- [19] T. E. Pou, O. J. Murphy, V. Young, J. O. Bockris, et L. L. Tongson, "Passive Films on Iron : The Mechanism of Breakdown in Chloride Containing Solutions," *Journal of The Electrochemical Society* **131**, 1243–1251 (1984). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/131/6/1243>. b
- [20] P. Marcus et J. M. Herbelin, "The entry of chloride ions into passive films on nickel studied by spectroscopic (ESCA) and nuclear (^{36}Cl radiotracer) methods," *Corrosion Science* **34**, 1123–1145 (1993). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X9390293P>. b
- [21] J. A. Bardwell, B. MacDougall, et G. I. Sproule, "Use of SIMS to Investigate the Induction Stage in the Pitting of Iron," *Journal of The Electrochemical Society* **136**, 1331–1336 (1989). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/136/5/1331>. b
- [22] R. Goetz, B. MacDougall, et M. J. Graham, "An aes and sims study of the influence of chloride on the passive oxide film on iron," *Electrochimica Acta* **31**, 1299–1303 (1986). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468686801517>. b

- [23] N. Sato, "A theory for breakdown of anodic oxide films on metals," *Electrochimica Acta* **16**, 1683–1692 (1971). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346867185079X>. **b**
- [24] J. A. Richardson et G. C. Wood, "A study of the pitting corrosion of Al by scanning electron microscopy," *Corrosion Science* **10**, 313–323 (1970). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X70800233>. **b**
- [25] D. H. Evans, K. M. O'Connell, R. A. Petersen, et M. J. Kelly, "Cyclic voltammetry," *Journal of Chemical Education* **60**, 290 (1983). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/ed060p290>. **b**
- [26] A. Thiel et J. Eckell, "The solution of metals accompanied by hydrogen evolution-the catalytic influence of non-homogeneous metals and their relationship to the overvoltage series." *Korrosion u. Metallschutz* **4**, 121–133 (1928). **I.1.4**
- [27] M. E. Straumanis, "Uncommon Valency Ions and the Difference Effect," *Journal of The Electrochemical Society* **105**, 284–286 (1958). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/105/5/284>. **I.1.4**
- [28] G. A. Marsh et E. Schaschl, "The Difference Effect and the Chunk Effect," *Journal of The Electrochemical Society* **107**, 960–965 (1960). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/107/12/960>. **I.1.4**
- [29] M. E. Straumanis, G. E. Welch, et W. J. James, "The Disintegration of Iron and Steel while Dissolving in Acids," *Journal of The Electrochemical Society* **111**, 1292–1293 (1964). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/111/11/1292>. **I.1.4**
- [30] W. J. James, M. E. Straumanis, et J. W. Johnson, "Anodic Disintegration of Metals Undergoing Electrolysis in Aqueous Salt Solutions," *Corrosion* **23**, 15–23 (1967). URL : <http://www.corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/0010-9312-23.1.15>. **I.1.4**
- [31] H. Aida, I. Epelboin, et M. Garreau, "Anodic Dissolution of Beryllium in Anhydrous Media," *Journal of The Electrochemical Society* **118**, 243–248 (1971). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/118/2/243>. **I.1.4**
- [32] D. M. Dražić, "Iron and Its Electrochemistry in an Active State," dans "Modern Aspects of Electrochemistry," , vol. 19 de *Modern Aspects of Electrochemistry* (Springer US, 1989), p. 69–192. URL : http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-8667-4_2, DOI : 10.1007/978-1-4684-8667-4_2. **I.1.4**
- [33] D. Dražić et J. Popic, "Anomalous dissolution of metals and chemical corrosion," *Journal of the Serbian Chemical Society* **70**, 489–511 (2005). URL : <http://www.doiserbia.nb.rs/Article.aspx?ID=0352-51390503489D>. **I.1.4**
- [34] H. X. Guo, B. T. Lu, et J. L. Luo, "Non-Faraday material loss in flowing corrosive solution," *Electrochimica Acta* **51**, 5341–5348 (2006). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468606001277>. **I.1.4, III.2.2**
- [35] C. Vautrin-UI, A. Taleb, J. Stafiej, A. Chaussé, et J. Badiali, "Mesoscopic modelling of corrosion phenomena : Coupling between electrochemical and mechanical processes, analysis of the deviation from the Faraday law," *Electro-*

- chimica Acta **52**, 5368–5376 (2007). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468607002939>. I.1.4
- [36] H. Mendy, “Études expérimentales et simulations des processus de corrosion aux interfaces matériaux métalliques-environnement,” Ph.D. Thesis, Université d’Évry-Val-d’Essonne., Evry, France (2008). URL : <http://www.biblio.univ-evry.fr/theses/2008/2008EVRY0026.pdf>. I.1.4
- [37] P. Córdoba-Torres, R. Nogueira, L. de Miranda, L. Brenig, J. Wallenborn, et V. Fairén, “Cellular automaton simulation of a simple corrosion mechanism : mesoscopic heterogeneity versus macroscopic homogeneity,” *Electrochimica Acta* **46**, 2975–2989 (2001). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468601005242>. I.1.4, IV.2
- [38] P. Córdoba-Torres, R. P. Nogueira, et V. Fairén, “Forecasting interface roughness from kinetic parameters of corrosion mechanisms,” *Journal of Electroanalytical Chemistry* **529**, 109–123 (2002). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072802009191>. I.1.4
- [39] F. A. Silveira et F. D. A. Aarão Reis, “Detachment of non-dissolved clusters and surface roughening in solid dissolution,” *Electrochimica Acta* **111**, 1–8 (2013). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468613015144>. I.1.4
- [40] J. Von Neumann, “The general and logical theory of automata,” *Cerebral mechanisms in behavior* **1**, 1–2 (1951). URL : http://old.nbu.bg/cogs/events/2002/materials/Jeff/L1R2_automat.PDF. I.2
- [41] J. Von Neumann, “Theory of self-reproducing automata,” University of Illinois Press (1966). URL : <http://lab.cba.mit.edu/events/03.11.ASE/docs/VonNeumann.pdf>, edited and completed by A. W. Burks. I.2
- [42] M. Gardner, “Mathematical games : The fantastic combinations of John Conway’s new solitaire game “life”,” *Scientific American* **223**, 120–123 (1970). URL : http://web.archive.org/web/20090603015231/http://ddi.cs.uni-potsdam.de/HyFISCH/Produzieren/lis_projekt/proj_gamelife/ConwayScientificAmerican.htm. I.2.2
- [43] A. Adamatzky, *Game of life cellular automata* (Springer, 2010). URL : <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-1-84996-217-9.pdf>. I.2.2
- [44] S. Wolfram, “Statistical mechanics of cellular automata,” *Reviews of Modern Physics* **55**, 601–644 (1983). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.55.601>. I.2.2
- [45] S. Wolfram, “Cellular automata as models of complexity,” *Nature* **311**, 419–424 (1984). URL : http://www.cs.unm.edu/~melaniem/courses/CAS2012/DiscussionPapers_files/wolfram_CA_nature_1984.pdf. I.2.2
- [46] A. R. Smith, “Two-dimensional formal languages and pattern recognition by cellular automata,” dans “, 12th Annual Symposium on Switching and Automata Theory, 1971,” (1971), p. 144–152. I.2.2
- [47] R. Raghavan, “Cellular automata in pattern recognition,” *Information Sciences* **70**, 145–177 (1993). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002002559390052N>. I.2.2

- [48] S. Maerivoet et B. De Moor, "Cellular automata models of road traffic," *Physics Reports* **419**, 1–64 (2005). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157305003315>. I.2.2
- [49] M. Rickert, K. Nagel, M. Schreckenberg, et A. Latour, "Two lane traffic simulations using cellular automata," *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **231**, 534–550 (1996). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378437195004424>. I.2.2
- [50] B. S. Kerner, S. L. Klenov, et D. E. Wolf, "Cellular automata approach to three-phase traffic theory," *Journal of Physics A : Mathematical and General* **35**, 9971 (2002). URL : <http://stacks.iop.org/0305-4470/35/i=47/a=303>. I.2.2
- [51] X. Li et A. G.-O. Yeh, "Neural-network-based cellular automata for simulating multiple land use changes using GIS," *International Journal of Geographical Information Science* **16**, 323–343 (2002). URL : <http://dx.doi.org/10.1080/13658810210137004>. I.2.2
- [52] G. B. Ermentrout et L. Edelstein-Keshet, "Cellular Automata Approaches to Biological Modeling," *Journal of Theoretical Biology* **160**, 97–133 (1993). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022519383710076>. I.2.2
- [53] A. R. Kansal, S. Torquato, G. R. Harsh IV, E. A. Chiocca, et T. S. Deisboeck, "Simulated Brain Tumor Growth Dynamics Using a Three-Dimensional Cellular Automaton," *Journal of Theoretical Biology* **203**, 367–382 (2000). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022519300920009>. I.2.2
- [54] S. Dormann et A. Deutsch, "Modeling of Self-Organized Avascular Tumor Growth with a Hybrid Cellular Automaton," *In Silico Biology* **2**, 393–406 (2002). URL : <http://content.iospress.com/articles/in-silico-biology/isb00058>. I.2.2
- [55] H. Balzter, P. W. Braun, et W. Köhler, "Cellular automata models for vegetation dynamics," *Ecological Modelling* **107**, 113–125 (1998). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304380097002020>. I.2.2
- [56] L. L. Sceller, C. Ripoll, M. Demarty, A. Cabin-Flamand, T. Nyström, M. S. Jr, et V. Norris, "Modelling Bacterial Hyperstructures with Cellular Automata," dans "Unifying Themes in Complex Systems," (Springer Berlin Heidelberg, 2006), p. 147–156. URL : http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-540-35866-4_15, DOI : 10.1007/978-3-540-35866-4_15. I.2.2
- [57] P. Hogeweg, "Cellular automata as a paradigm for ecological modeling," *Applied Mathematics and Computation* **27**, 81–100 (1988). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0096300388901002>. I.2.2
- [58] M. Markus, D. Böhm, et M. Schmick, "Simulation of vessel morphogenesis using cellular automata," *Mathematical Biosciences* **156**, 191–206 (1999). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025556498100664>. I.2.2
- [59] A. Alexandridis, D. Vakalis, C. I. Siettos, et G. V. Bafas, "A cellular automata model for forest fire spread prediction : The case of the wildfire that

- swept through Spetses Island in 1990," *Applied Mathematics and Computation* **204**, 191–201 (2008). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0096300308004943>. I.2.2
- [60] A. Herault, A. Vicari, A. Cirauda, et C. Del Negro, "Forecasting lava flow hazards during the 2006 Etna eruption : Using the MAGFLOW cellular automata model," *Computers & Geosciences* **35**, 1050–1060 (2009). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098300408000253>. I.2.2
- [61] G. Machado, V. Lupiano, M. V. Avolio, F. Gullace, et S. Di Gregorio, "A cellular model for secondary lahars and simulation of cases in the Vascún Valley, Ecuador," *Journal of Computational Science* **11**, 289–299 (2015). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877750315300065>. I.2.2
- [62] M. F. Zhu et C. P. Hong, "A Modified Cellular Automaton Model for the Simulation of Dendritic Growth in Solidification of Alloys," *ISIJ International* **41**, 436–445 (2001). I.2.2
- [63] J. R. Weimar, J. J. Tyson, et L. T. Watson, "Diffusion and wave propagation in cellular automaton models of excitable media," *Physica D : Nonlinear Phenomena* **55**, 309–327 (1992). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016727899290062R>. I.2.2
- [64] E. Domany et W. Kinzel, "Equivalence of Cellular Automata to Ising Models and Directed Percolation," *Physical Review Letters* **53**, 311–314 (1984). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.53.311>. I.2.2
- [65] D. Di Caprio et J. Stafiej, "Simulations of passivation phenomena based on discrete lattice gas automata," *Electrochimica Acta* **55**, 3884–3890 (2010). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468610001982>. I.2.2
- [66] D. Di Caprio et J. Stafiej, "The role of adsorption in passivation phenomena modelled by discrete lattice gas automata," *Electrochimica Acta* **56**, 3963–3968 (2011). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468611002301>. I.2.2
- [67] L. Bartosik, J. Stafiej, et D. Di Caprio, "Cellular automata model of anodization," *Journal of Computational Science* **11**, 309–316 (2015). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877750315000964>. I.2.2
- [68] L. Bartosik, J. Stafiej, et D. D. Caprio, "3d simulations of ordered nanopore growth in alumina," *Electrochimica Acta* **188**, 218–221 (2016). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615304126>. I.2.2, IV.2
- [69] M. Lucas, J. Stafiej, C. Slim, S. Delpéch, et D. Di Caprio, "Cellular automata modeling of Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) experiments," *Electrochimica Acta* **145**, 314–318 (2014). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468614017083>. I.2.2, I.3.1
- [70] C. F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, E. Mahé, D. Féron, et J. de Lamare, "Cyclic voltammetry simulations with cellular automata," *Journal of Computational Science* **11**, 269–278 (2015). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877750315300107>. I.2.2, II.2, IV.1

- [71] V. Maurice et P. Marcus, "Passive films at the nanoscale," *Electrochimica Acta* **84**, 129–138 (2012). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468612005245>. I.3
- [72] B. Diawara, Y.-A. Beh, et P. Marcus, "Nucleation and Growth of Oxide Layers on Stainless Steels (FeCr) Using a Virtual Oxide Layer Model," *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 19299–19307 (2010). URL : <http://dx.doi.org/10.1021/jp909445x>. I.3
- [73] I. S. Cole, N. S. Azmat, A. Kanta, et M. Venkatraman, "What really controls the atmospheric corrosion of zinc? Effect of marine aerosols on atmospheric corrosion of zinc," *International Materials Reviews* **54**, 117–133 (2009). URL : <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/174328009X411145>. I.3
- [74] D. R. Gunasegaram, M. S. Venkatraman, et I. S. Cole, "Towards multiscale modelling of localised corrosion," *International Materials Reviews* **59**, 84–114 (2013). URL : <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/1743280413Y.0000000024>. I.8, IV.2, B
- [75] R. S. Munn, *Computer Modeling in Corrosion* (ASTM International, 1992). I.3.1
- [76] P. Doig et P. E. J. Flewitt, "A Finite Difference Numerical Analysis of Galvanic Corrosion for Semi-Infinite Linear Coplanar Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society* **126**, 2057–2063 (1979). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/126/12/2057>. I.3.1
- [77] S. C. Kranc et A. A. Sagüés, "Detailed modeling of corrosion macrocells on steel reinforcing in concrete," *Corrosion Science* **43**, 1355–1372 (2001). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X0000158X>. I.3.1
- [78] S. M. Sharland, C. P. Jackson, et A. J. Diver, "A finite-element model of the propagation of corrosion crevices and pits," *Corrosion Science* **29**, 1149–1166 (1989). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X89900516>. I.3.1
- [79] H. J. Dagher et S. Kulendran, "Finite Element Modeling of Corrosion Damage in Concrete Structures," *Structural Journal* **89**, 699–708 (1992). URL : <https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal.aspx?m=details&ID=4155>. I.3.1
- [80] J. M. Chuang, N. G. Zamani, et C. C. Hsiung, "Some computational aspects of BEM simulation of cathodic protection systems," *Applied Mathematical Modelling* **11**, 371–379 (1987). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0307904X87900321>. I.3.1
- [81] N. G. Zamani, J. F. Porter, et A. A. Mufti, "A survey of computational efforts in the field of corrosion engineering," *International Journal for Numerical Methods in Engineering* **23**, 1295–1311 (1986). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/nme.1620230708/abstract>. I.3.1
- [82] O. Pironneau, *Méthodes des éléments finis pour les fluides* (Masson, 1988). URL : <http://infoscience.epfl.ch/record/24014>. I.3.1

- [83] O. C. Zienkiewicz et R. L. Taylor, *La méthode des éléments finis, Formulation de base et problèmes linéaires* (1991). URL : <http://infoscience.epfl.ch/record/60665>. I.3.1
- [84] D. R. Owen et E. Hinton, "Finite elements in plasticity," (1980). URL : <http://infoscience.epfl.ch/record/27719>. I.3.1
- [85] K. Sieradzki et R. C. Newman, "A Percolation Model for Passivation in Stainless Steels," *Journal of The Electrochemical Society* **133**, 1979–1980 (1986). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/133/9/1979>. I.3.2
- [86] T. Nagatani, "Dynamic scaling of pit-size distribution in corrosion patterns," *Physical review letters* **68**, 1616 (1992). URL : <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.68.1616>. I.3.2
- [87] T. Nagatani, "Multifractality of growth probability distribution in diffusion-limited-corrosion pit," *Physical Review A* **45**, R6985 (1992). URL : <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevA.45.R6985>. I.3.2
- [88] T. Nagatani, "Structural transition in pitting corrosion of binary alloys," *Physical Review A* **45**, 2480 (1992). URL : <http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevA.45.2480>. I.3.2
- [89] B. Malki et B. Baroux, "Computer simulation of the corrosion pit growth," *Corrosion Science* **47**, 171–182 (2005). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X04001222>. I.3.2, III.1.1
- [90] R. Reigada, F. Sagués, et J. M. Costa, "A Monte Carlo simulation of localized corrosion," *The Journal of Chemical Physics* **101**, 2329–2337 (1994). URL : <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/101/3/10.1063/1.467673>. I.3.2
- [91] Y. Z. Wang, D. Hardie, et R. N. Parkins, "The behaviour of multiple stress corrosion cracks in a Mn-Cr and a Ni-Cr-Mo-V steel : III—Monte Carlo simulation," *Corrosion Science* **37**, 1705–1720 (1995). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X9500039M>. I.3.2
- [92] F. Caleyó, J. Velázquez, A. Valor, et J. Hallen, "Probability distribution of pitting corrosion depth and rate in underground pipelines : A Monte Carlo study," *Corrosion Science* **51**, 1925–1934 (2009). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X09002145>. I.3.2
- [93] K. F. Khaled, "Monte Carlo simulations of corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M sulphuric acid by some green corrosion inhibitors," *Journal of Solid State Electrochemistry* **13**, 1743–1756 (2009). URL : <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-009-0845-y>. I.3.2
- [94] F. Caleyó, J. L. González, et J. M. Hallen, "A study on the reliability assessment methodology for pipelines with active corrosion defects," *International Journal of Pressure Vessels and Piping* **79**, 77–86 (2002). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308016101001247>. I.3.2
- [95] K. Sieradzki, R. R. Corderman, K. Shukla, et R. C. Newman, "Computer simulations of corrosion : Selective dissolution of binary alloys," *Philosophical Magazine A* **59**, 713–746 (1989). URL : <http://dx.doi.org/10.1080/01418618908209817>. I.3.2

- [96] A. K. Sheikh, J. K. Boah, et D. A. Hansen, "Statistical Modeling of Pitting Corrosion and Pipeline Reliability," *Corrosion* **46**, 190–197 (1990). URL : <http://www.corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/1.3585090>. I.3.2
- [97] S.-X. Li, S.-R. Yu, H.-L. Zeng, J.-H. Li, et R. Liang, "Predicting corrosion remaining life of underground pipelines with a mechanically-based probabilistic model," *Journal of Petroleum Science and Engineering* **65**, 162–166 (2009). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092041050900014X>. I.3.2
- [98] J. Hu, F. Liu, G. Cheng, et Z. Zhang, "Life prediction of steam generator tubing due to stress corrosion crack using Monte Carlo Simulation," *Nuclear Engineering and Design* **241**, 4289–4298 (2011). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0029549311006418>. I.3.2
- [99] P. Meakin, T. Jøssang, et J. Feder, "Simple passivation and depassivation model for pitting corrosion," *Physical Review E* **48**, 2906–2916 (1993). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.48.2906>. I.3.2
- [100] L. Balázs et J. F. Gouyet, "Two-dimensional pitting corrosion of aluminium thin layers," *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications* **217**, 319–338 (1995). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037843719500048C>. I.3.2
- [101] G. Qiao, Y. Hong, et J. Ou, "Quantitative monitoring of pitting corrosion based on 3-D cellular automata and real-time ENA for RC structures," *Measurement* **53**, 270–276 (2014). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224114001493>. I.3.2
- [102] B. P. Rusyn, R. V. Tors'ka, et A. Y. Pokhmurs'kyi, "Modeling of the Evolution of Corrosion Pitting with the Use of Cellular Automata," *Materials Science* **50**, 706–713 (2015). URL : <http://link.springer.com/article/10.1007/s11003-015-9775-2>. I.3.2
- [103] B. Rusyn, R. Tors'ka, et M. Kobasyar, "Application of the Cellular Automata for Obtaining Pitting Images during Simulation Process of Their Growth," dans "Man-Machine Interactions 3," (Springer International Publishing, 2014), numero 242 dans *Advances in Intelligent Systems and Computing*, p. 299–306. URL : http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-02309-0_32, DOI : 10.1007/978-3-319-02309-0_32. I.3.2
- [104] Z. Xiao, H. Jun, W. Yuqi, Z. Maosheng, et Z. Zaoxiao, "Simulation of Pitting Corrosion for Ni-based Alloy Using a Cellular Automata Model," *Rare Metal Materials and Engineering* **44**, 2347–2352 (2015). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875537216300182>. I.3.2
- [105] H. T. Wang et E. H. Han, "Cellular automata simulation of interactions between metastable corrosion pits on stainless steel," *Materials and Corrosion* **66**, 925–930 (2015). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.201408057/abstract>. I.3.2
- [106] H. Wang et E.-H. Han, "Computational simulation of corrosion pit interactions under mechanochemical effects using a cellular automaton/finite ele-

- ment model," *Corrosion Science* **103**, 305–311 (2016). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X15301761>. I.3.2, III.1.1
- [107] P. Van der Weeën, A. M. Zimer, E. C. Pereira, L. H. Mascaro, O. M. Bruno, et B. De Baets, "Modeling pitting corrosion by means of a 3d discrete stochastic model," *Corrosion Science* **82**, 133–144 (2014). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X14000249>. I.3.2, III.1.1, IV.2
- [108] J. Burridge et R. Inkpen, "Formation and arrangement of pits by a corrosive gas," *Physical Review E* **91**, 022403 (2015). URL : <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.91.022403>. I.3.2
- [109] N. Jain, P. Kalra, et S. Kumar, "Simulation and Rendering of Pitting Corrosion," dans "Proceedings of the 2014 Indian Conference on Computer Vision Graphics and Image Processing," (ACM, New York, NY, USA, 2014), ICVGIP '14, p. 38 :1–38 :8. URL : <http://doi.acm.org/10.1145/2683483.2683521>. I.3.2
- [110] A. Einstein, "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen," *Annalen der physik* **322**, 549–560 (1905). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/andp.19053220806/abstract>. II.1
- [111] Sorbonne Universités, "Concours Arts et Sciences," (2014). URL : <http://artsetsciences.doc-up.info/archives/edition-2014/>. 1, B
- [112] G. Pólya, "Über eine Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung betreffend die Irrfahrt im Stra\s sennetz," *Mathematische Annalen* **84**, 149–160 (1921). URL : <http://www.springerlink.com/index/P75N61T88U11N198.pdf>. c
- [113] F. Spitzer, *Principles of Random Walk*, vol. 34 de *Graduate Texts in Mathematics* (Springer New York, New York, NY, 1964). URL : <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4757-4229-9>. c
- [114] W. H. McCrea et F. J. W. Whipple, "XXII.—Random Paths in Two and Three Dimensions." *Proceedings of the Royal Society of Edinburgh* **60**, 281–298 (1940). URL : http://journals.cambridge.org/article_S0370164600020265. c
- [115] G. N. Watson, "Three triple integrals," *Physica* **5**, 465 (1938). URL : http://www.shiyayewu.com/download/CHE501/three_watson's_triple_integrals.pdf. c
- [116] C. Domb, "On multiple returns in the random-walk problem," *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **50**, 586–591 (1954). URL : http://journals.cambridge.org/article_S0305004100029716. c
- [117] M. L. Glasser et I. J. Zucker, "Extended Watson integrals for the cubic lattices," *Proceedings of the National Academy of Sciences* **74**, 1800–1801 (1977). URL : <http://www.pnas.org/content/74/5/1800>. c
- [118] J. Sanders et E. Kandrot, *CUDA by Example : An Introduction to General-Purpose GPU Programming, Portable Documents* (Addison-Wesley Professional, 2010). URL : https://books.google.fr/books?hl=fr&lr=&id=490mn0mTEtQC&oi=fnd&pg=PT16&dq=kandrot+sanders&ots=tr3a_nSnTV&sig=93AgP1ZLzwAlc1LuM28i6_jg4qE. II.1.3

- [119] C. Vautrin-UI, H. Mendy, A. Taleb, A. Chaussé, J. Stafiej, et J. Badiali, "Numerical simulations of spatial heterogeneity formation in metal Corrosion," *Corrosion Science* **50**, 2149–2158 (2008). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X08001601>. III.1
- [120] C. F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, et A. Chaussé, "Cellular automata model of generalized corrosion. Application to long term corrosion." *Corrosion Engineering, Science and Technology* (2016). In preparation. III.1, IV.1
- [121] C.-F. Perez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, et A. Chaussé, "Pitting corrosion modelling by means of a stochastic cellular automata based model," (Proceedings Eurocorr 2016, 2016). III.1, IV.1
- [122] C. F. Pérez-Brokate, D. di Caprio, D. Féron, J. de Lamare, et A. Chaussé, "Three dimensional discrete stochastic model of occluded corrosion cell," *Corrosion Science* **111**, 230–241 (2016). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X16301469>. III.1, III.4, IV.1
- [123] L. Li, X. Li, C. Dong, et Y. Huang, "Computational simulation of metastable pitting of stainless steel," *Electrochimica Acta* **54**, 6389–6395 (2009). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609007786>. III.1.1, IV.2
- [124] K.-C. Lan, Y. Chen, T.-C. Hung, H.-M. Tung, et G.-P. Yu, "Simulation of the growth of oxide layer of stainless steels with chromium using cellular automaton model : Verification and parameter study," *Computational Materials Science* **77**, 139–144 (2013). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025613002097>. III.1.1
- [125] D. Stauffer et A. Aharony, *Introduction to percolation theory* (CRC press, 1994). URL : https://books.google.fr/books?hl=en&lr=&id=v66plleij5QC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Percolation+Theory+Taylor+and+Francis+D.+Stauffer+1985&ots=22P065s7be&sig=j4vakEzcsHg20ekTgd74VN_EJ3w. a
- [126] D. P. Bentz et E. J. Garboczi, "Percolation of phases in a three-dimensional cement paste microstructural model," *Cement and Concrete Research* **21**, 325–344 (1991). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884691900149>. a
- [127] J. Stafiej, D. Di Caprio, et L. Bartosik, "Corrosion passivation processes in a cellular automata based simulation study," *The Journal of Supercomputing* **65**, 697–709 (2013). URL : <http://link.springer.com/article/10.1007/s11227-013-0933-8>. a
- [128] B. Beverskog et I. Puigdomenech, "Revised pourbaix diagrams for iron at 25–300 C," *Corrosion Science* **38**, 2121–2135 (1996). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X96000674>. III.2.1
- [129] S. M. Ghahari, A. J. Davenport, T. Rayment, T. Suter, J.-P. Tinnes, C. Padovani, J. A. Hammons, M. Stampanoni, F. Marone, et R. Mokso, "In situ synchrotron X-ray micro-tomography study of pitting corrosion in stainless steel," *Corrosion Science* **53**, 2684–2687 (2011). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X11002629>. a, III.16, B

- [130] S. M. Ghahari, D. P. Krouse, N. J. Laycock, T. Rayment, C. Padovani, T. Suter, R. Mokso, F. Marone, M. Stampanoni, M. Monir, et A. J. Davenport, "Pitting corrosion of stainless steel : measuring and modelling pit propagation in support of damage prediction for radioactive waste containers," *Corrosion Engineering, Science and Technology* **46**, 205–211 (2011). URL : <http://www.maneyonline.com/doi/abs/10.1179/1743278211Y.0000000003>. a
- [131] M. Ghahari, D. Krouse, N. Laycock, T. Rayment, C. Padovani, M. Stampanoni, F. Marone, R. Mokso, et A. J. Davenport, "Synchrotron X-ray radiography studies of pitting corrosion of stainless steel : Extraction of pit propagation parameters," *Corrosion Science* **100**, 23–35 (2015). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X15002954>. a
- [132] C. D. Taylor, "Modeling Corrosion, Atom by Atom," *The Electrochemical Society Interface* **23**, 59–64 (2014). URL : <http://interface.ecsdl.org/content/23/4/59>. IV.2
- [133] C. D. Taylor, "Corrosion informatics : an integrated approach to modelling corrosion," *Corrosion Engineering, Science and Technology* **50**, 490–508 (2015). URL : <http://dx.doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000012>. IV.2
- [134] M. Stancheva, B. Diawara, F. Lebreau, et M. Bojinov, "Multi-Scale Modeling of the Initial Stages of Anodic Oxidation of Titanium," *Journal of The Electrochemical Society* **161**, E3188–E3195 (2014). URL : <http://jes.ecsdl.org/content/161/8/E3188>. IV.2
- [135] J. E. Stone, J. C. Phillips, P. L. Freddolino, D. J. Hardy, L. G. Trabuco, et K. Schulten, "Accelerating molecular modeling applications with graphics processors," *Journal of Computational Chemistry* **28**, 2618–2640 (2007). URL : <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jcc.20829/abstract>. IV.2
- [136] T. Harada, S. Koshizuka, et Y. Kawaguchi, "Smoothed particle hydrodynamics on GPUs," dans "Computer Graphics International," (SBC Petropolis, 2007), p. 63–70. URL : <http://gpucomputing.net/sites/default/files/papers/1480/2007cgi.pdf>. IV.2
- [137] S. Ogawa et T. Aoki, "GPU Computing for 2-dimensional incompressible-flow Simulation based on Multigrid method," *Transactions of the Japan Society for Computational Engineering and Science* **2009**, 20090021–20090021 (2009). URL : https://www.jstage.jst.go.jp/article/jscs/2009/0/2009_0_20090021/_article. IV.2
- [138] J. Thibault et I. Senocak, "CUDA Implementation of a Navier-Stokes Solver on Multi-GPU Desktop Platforms for Incompressible Flows," dans "47th AIAA Aerospace Sciences Meeting including The New Horizons Forum and Aerospace Exposition," (American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2009). URL : <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2009-758>. IV.2
- [139] D. Rossinelli, M. Bergdorf, G.-H. Cottet, et P. Koumoutsakos, "GPU accelerated simulations of bluff body flows using vortex particle methods," *Journal of Computational Physics* **229**, 3316–3333 (2010). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021999110000197>. IV.2

- [140] E. Hermann, B. Raffin, F. Faure, T. Gautier, et J. Allard, "Multi-GPU and Multi-CPU Parallelization for Interactive Physics Simulations," dans "Euro-Par 2010 - Parallel Processing," , P. D'Ambra, M. Guarracino, et D. Talia, eds. (Springer Berlin Heidelberg, 2010), numero 6272 dans Lecture Notes in Computer Science, p. 235–246. URL : http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-15291-7_23, doi : 10.1007/978-3-642-15291-7_23. **IV.2**
- [141] B. Block, P. Virnau, et T. Preis, "Multi-GPU accelerated multi-spin Monte Carlo simulations of the 2d Ising model," *Computer Physics Communications* **181**, 1549–1556 (2010). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465510001463>. **IV.2**
- [142] W. Xian et A. Takayuki, "Multi-GPU performance of incompressible flow computation by lattice Boltzmann method on GPU cluster," *Parallel Computing* **37**, 521–535 (2011). URL : <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167819111000214>. **IV.2**
- [143] A. Boukedjar, M. E. Lalami, et D. El-Baz, "Parallel Branch and Bound on a CPU-GPU System," dans "20th International Conference on Parallel, Distributed and networked-based Processing," , I. CPS, ed. (Garching, Germany, 2012), p. 392–398. URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-01152948>. **IV.2**

Sujet : Étude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires.

Résumé : Les modèles numériques sont un outil complémentaire pour la prédiction de la corrosion. L'objectif de cette thèse est de développer un modèle de corrosion reposant sur la méthode des automates cellulaires pour l'étude de l'évolution morphologique des surfaces, ainsi que de la cinétique de corrosion. Le modèle développé couple les demi-réactions électrochimiques d'oxydation et de réduction. Au niveau cinétique, la simulation par automates cellulaires peut alors reproduire les courbes intensité-potentiel d'une réaction redox sur électrode inerte. L'échelle spatio-temporelle choisie décrit des phénomènes de corrosion à l'échelle mésoscopique, niveau intermédiaire par rapport aux approches habituelles. Dans notre modèle, les probabilités rendent compte de la nature stochastique des réactions anodiques et cathodiques. Cette étude nous a permis de décrire l'évolution de la morphologie de la corrosion dans différents contextes: corrosion généralisée, corrosion par piqûre et corrosion en milieu confiné. Deux régimes de corrosion ont été observés: un régime de corrosion uniforme dans lequel les demi-réactions sont distribuées de manière homogène suivi par un régime de corrosion localisée, caractérisé par une séparation spatiale des zones cathodiques et anodiques.

Mots clés : Automates cellulaires, Corrosion, Modélisation numérique, Piqûration.

Subject : Uniform and localized corrosion modelling by means of probabilistic cellular automata

Abstract : Numerical modelling is complementary tool for corrosion prediction. The objective of this work is to develop a corrosion model by means of a probabilistic cellular automata approach at a mesoscopic scale. In this work, we study the morphological evolution and kinetics of corrosion. This model couples electrochemical oxydation and reduction reactions. Regarding kinetics, cellular automata models are able to describe current as a function of the applied potential for a redox reaction on an inert electrode. The inclusion of probabilities allows the description of the stochastic nature of anodic and cathodic reactions. Corrosion morphology has been studied in different context: generalised corrosion, pitting corrosion and corrosion in an occluded environment. A general tendency of two regimes is found. A first regime of uniform corrosion where the anodic and cathodic reactions occur homogeneously over the surface. A second regime of localized corrosion when there is a spatial separation of anodic and cathodic zones, with an increase of anodic reaction rate.

Keywords : Cellular automata, Corrosion, Numerical modelling, Pitting.