

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA
Faculté des Sciences de l'Ingénieur
Département de Chimie Industrielle



MEMOIRE DE MAGISTER

En Chimie Industrielle
Spécialité : Génie chimique

INHIBITION DE LA CORROSION LOCALISEE D'UN ACIER ORDINAIRE PAR LES CARBONATES ET LES BICARBONATES

Par

Yacoub BOUKHARI

Devant le Jury composé de

Pr. N. BACHA	Professeur U S D, Blida	Président
Pr. A. KHELIFA	Professeur U S D, Blida	Examineur
Dr. D. EL-HADI	Maître de Conférence - A – U S D, Blida	Examineur
Dr. N. KAMEL-BENHABILES	Maître de Recherche - B – C R N A	Invitée
Dr. M N. BOUCHERIT	Maître de Recherche - A – C R N B	Rapporteur

Blida, Avril 2012

RESUMES

Ce travail a été mené au Centre de Recherche Nucléaire de Birine : CRNB. Le Centre dispose d'un réacteur nucléaire de recherche en fonctionnement depuis deux décennies. Le réacteur est doté d'un système de refroidissement qui inclut un circuit dit secondaire. Ce dernier est fait d'un acier au carbone. Il véhicule de l'eau légère et il est ouvert sur une atmosphère agressive. Dans ces conditions, l'acier est naturellement exposé à la corrosion.

Notre travail rentre dans le cadre de la prévention contre la corrosion localisée. Nous nous sommes intéressés à l'emploi d'inhibiteurs inorganiques et non-toxiques : les carbonates et les bicarbonates ainsi qu'à l'association d'un agent oxydant : les iodates. Le travail a été réalisé en deux parties : une étude électrochimique et une modélisation par neuro-flou.

Les résultats montrent une efficacité toute relative des carbonates à prévenir la corrosion localisée. L'efficacité des bicarbonates est encore moindre. Nous n'avons, par ailleurs, observé aucune synergie avec les iodates.

Mots clés : Corrosion localisée, Carbonate, Bicarbonate, Iodate, Neuro-Flou

ملخص

هذا العمل أجري في مركز البحث النووي بالبرين CRNB . المركز يحتوي على مفاعل نووي للبحث يشتغل منذ عقدين من الزمن. المفاعل لديه نظام تبريد يشتمل على دارة تسمى الدارة الثانوية تتكون من الفولاذ الكربوني. هذه الدارة، التي تقوم بنقل الماء الخفيف، مفتوحة على جو قاس. في مثل هذه الظروف، من الطبيعي أن يتعرض الفولاذ للتآكل.

عملنا يندرج في اطار الوقاية من التآكل الموضوعي. ينصب اهتمامنا في هذا الاطار على استعمال المثبطات الغير عضوية والغير سامة: البيكربونات الكربونات، فضلا عن إضافة عامل مؤكسد: الايودات. هذا العمل تم إنجازه في جزأين : الكهروكيميائية والنمذجة بالعصب-غامض.

النتائج تظهر الفعالية النسبية للكربونات في تثبيط التآكل. بينما فعالية البيكربونات كانت أقل مقارنة بالكربونات. علاوة على ذلك، لم يظهر أي تعاضد مع الايودات.

الكلمات المحورية: التآكل الموضوعي، الكربونات، البيكربونات، النمذجة بالعصب-غامض.

Abstract

This work was conducted at the Nuclear Research Centre of Birine: CRNB. The Centre possess a nuclear research reactor in operation for two decades. The reactor has a cooling system that includes a circuit called “the secondary circuit”. It is made of carbon steel and it contains light water. The circuit is open on an aggressive atmosphere. Under these conditions we can consider that the steel is naturally exposed to corrosion.

The scope of the work is to prevent localized corrosion. We are interested in the use of inorganic and non-toxic inhibitors: carbonates and bicarbonates, as well as the addition of an oxidizing agent: the iodates. The work was conducted in two parts: an electrochemical study and a fuzzy neurone modelling.

Results show a very weak efficiency of the carbonates to prevent localised corrosion. The efficiency of the bicarbonates is weaker again. On the other hand, we didn't see any synergistic effect with iodates.

Key words: Localised corrosion, Carbonate, Bicarbonate, Iodate, Neuro-fuzzy

DEDICACES

Je dédie ce travail à...

Mes chers parents;

Mes frères et mes sœurs;

Toute ma famille;

Mes amis;

A tous ceux que j'aime.

REMERCIEMENTS

Je remercie DIEU, tout puissant pour nous avoir donné la santé et nous avoir guidé vers la connaissance.

Je remercie les responsables du Centre de Recherche Nucléaire de Birine pour m'avoir accueilli et m'avoir permis de concrétiser ce travail : Mr. A. KERRIS : Directeur Général, Mr. A. BENAAZA : Secrétaire Général et Mr. M. SEMINE : Directeur de la Division de Technologie Nucléaire.

Je remercie le promoteur de ce travail : Dr. M.N BOUCHERIT, Maître de Recherche-A au CRNB pour les précieux conseils qu'il m'a prodigué tout au long de mon travail.

Mes sincères remerciements au professeur N. BACHA pour avoir bien voulu présider la séance de présentation orale de mon mémoire.

Je remercie Pr. A. KHELIFA, Dr N. KAMAL-BENHABILES, pour avoir bien voulu évaluer le présent travail.

Un grand Merci à l'ensemble du personnel de l'université de Blida.

J'aimerais aussi exprimer toute ma reconnaissance à l'ensemble du personnel du CRNB pour tous les bons moments passés ensemble.

Mes remerciements vont à toutes les personnes qui m'ont aidé durant la période d'étude, et qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

RESUMES	2
INTRODUCTION	13
1. CHAPITRE 1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	15
1.1 Les installations nucléaires.....	15
1.1.1 Les besoins énergétiques dans le monde de l'industrie.....	15
1.1.2 La solution nucléaire	15
1.1.3 Le principe	16
1.1.4 Les réacteurs nucléaires.....	17
1.1.5 Les accidents nucléaires.....	21
1.2 Les processus de corrosion.....	23
1.2.1 Définitions et classifications	23
1.2.2 Les facteurs qui influent sur la corrosion.....	25
1.2.3 Mécanisme de la corrosion	26
1.2.4 Les inhibiteurs de corrosion	32
1.3 Les carbonates et bicarbonates.....	35
1.3.1 La chimie des carbonates et des bicarbonates.....	35
1.3.2 Mécanisme d'inhibition de la corrosion uniforme	37

1.4	Neuro-flou.....	39
1.4.1	Principe.....	39
2.	CHAPITRE 2 PROCEDURES EXPERIMENTALES.....	42
2.1	Matériau utilisé.....	42
2.2	Préparation des solutions.....	43
2.3	Préparation de la cellule électrochimique.....	45
2.4	Préparation de l'électrode de travail.....	46
2.5	L'équipement électrochimique.....	47
2.6	Procédure de contrôle et l'acquisition des données.....	48
2.6.1	Le potentiel du circuit ouvert.....	48
2.6.2	Le potentiel de piqûration.....	50
3.	CHAPITRE 3	RESULTATS &
	DISCUSSION.....	54
3.1	Etude électrochimique.....	55
3.1.1	Effet des concentrations des réactifs chimiques sur les propriétés de la solution.....	55
3.1.2	Effet de la concentration des réactifs sur le potentiel libre.....	59
3.1.3	Effet de la concentration de l'agent piqûrant sur la piqûration.....	64
3.1.4	Etudes des bicarbonates.....	65
3.1.5	Etudes des carbonates.....	69
3.1.6	Effet des iodates.....	73
3.2	Observations de surface.....	75

3.3	Modélisation	77
3.3.1	Programme	78
3.3.2	Description du programme.....	79
3.4	Comparaison de l'efficacité des différents inhibiteurs étudiés	82
	CONCLUSION.....	84
	RÉFÉRENCES	86
	ANNEXE A	94
	ANNEXE B	100
	ANNEXE C	101

TABLE DES FIGURES

Figure 1-1: Distribution mondiale des centrales nucléaires.	16
Figure 1-2: principe d'une réaction de fission nucléaire.....	17
Figure 1-3: Schéma synoptique de l'installation nucléaire de Birine.	20
Figure 1-4: Modélisation de l'échelle INES	23
Figure 1-5: Diagramme de Pourbaix du fer.....	27
Figure 1-6: Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif	30
Figure 1-7: les proportions des espèces carboniques en fonction du pH.	37
Figure 1-8: Structure du carbonate de sodium. [83]	37
Figure 1-9 : Structure du bicarbonate de sodium. [84].....	37
Figure 1-10: Architecture ANFIS.....	41
Figure 2-1: Observation au microscope optique : (a) observation brute, (b) après pollissage, (c) après polissage et révélation au nital	43
Figure 2-2: Espace expérimental.....	44
Figure 2-3: pH-mètre et conductivimètre utilisé	45
Figure 2-4 : Image descriptive du montage électrochimique	45
Figure 2-5: Image descriptif de la cellule électrochimique	46
Figure 2-6: Image de notre électrode de travail	47
Figure 2-7: potentiostat de marque EG&G modèle 273A	48
Figure 2-8: L'interface du logiciel "Soft Corr. III M352"	48

Figure 2-9: Interface de contrôle pour l'acquisition du potentiel du circuit ouvert..	49
Figure 2-10: Courbe type montrant l'évolution du potentiel de circuit ouvert au cours du temps	50
Figure 2-11: Interface de contrôle pour l'acquisition du courant en fonction de la variation du potentiel.....	51
Figure 2-12: Courbe type montrant l'acquisition du courant en $\log(I)$ en fonction du potentiel E contrôlé	52
Figure 2-13: Courbe type montrant l'acquisition du courant (I) en fonction du potentiel (E)	53
Figure 3-1 effet de la concentration des chlorures sur le pH et conductivité.....	56
Figure 3-2: effet de la concentration des carbonates sur le pH et la conductivité .	57
Figure 3-3: effet de la concentration des bicarbonates sur le pH et la conductivité	58
Figure 3-4: effet de la concentration des iodates sur le pH et la conductivité	59
Figure 3-5: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour différentes concentrations de chlorure.....	60
Figure 3-6: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour les différents réactifs	62
Figure 3-7: Variation du potentiel de corrosion en fonction de la présence simultanée de l'inhibiteur et de l'oxydant	63
Figure 3-8: voltamogramme en absence et en présence de différente concentration de chlorures	65
Figure 3-9: Voltamogramme du fer en présence de différentes concentrations de bicarbonates	67
Figure 3-10: voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des bicarbonates $[C] = 0,001$ mole/litre	68

Figure 3-11: voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des bicarbonates [Cl] = 0,005 mole/litre	68
Figure 3-12: voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des bicarbonates [Cl] = 0,01 mole/litre	69
Figure 3-13: Voltamogramme du fer en présence de différentes concentrations de carbonates.....	70
Figure 3-14: voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des carbonates [Cl] = 0,001 mole/litre	71
Figure 3-15: voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des carbonates [Cl] = 0,005 mole/litre	72
Figure 3-16: voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des carbonates [Cl] = 0,01 mole/litre	72
Figure 3-17: Voltamogramme du fer en présence de différentes concentrations d'iodates	73
Figure 3-18: Variation du potentiel de piqûration en fonction de la concentration de l'inhibiteur et de l'oxydant [Cl] = 0,001 M/L (a) et (b) cas des carbonates (c) et (d) cas des bicarbonates.....	75
Figure 3-19: Analyse au MEB (a et b) et par EDX (c et d) de la surface avant (a et c) et après piqûration (b et d).....	76
Figure 3-20: Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou. Données ayant servi à l'apprentissage	81
Figure 3-21: Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou. Données correspondant à la phase de test	81
Figure 3-22: Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou. Données correspondant à la deuxième table de données expérimentales.....	82

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Les principaux types de réacteurs.	19
Tableau 1-2: Accidents dans des centrales nucléaires de production d'électricité	21
Tableau I-3: Accidents et événements dans le domaine militaire :	21
Tableau 1-4: Accidents dans le domaine de la recherche	21
Tableau 1-5: Accidents liés à l'utilisation de sources radioactives en médecine et dans l'industrie.....	22
Tableau I-6: Accidents liés à l'industrie civile du combustible et des déchets	22
Tableau 2-1: Analyse en pourcentage massique de l'acier	42
Tableau 3-1: programme de modélisation par neuro-flou	78
Tableau 3-2 : Comparatif des effets de quelques inhibiteurs de corrosion localisée	83

INTRODUCTION

Le Centre de Recherche Nucléaire de Birine dispose depuis 1992 d'un réacteur de recherche nucléaire. Ce réacteur génère des neutrons et de la chaleur. Les neutrons sont exploités à des fins d'analyse ou de production de radio-isotopes. La chaleur produite par les réactions nucléaires est par contre subie. Contrairement aux réacteurs nucléaires de puissance qui exploitent la chaleur pour produire de l'électricité, les réacteurs de recherche doivent inclure des systèmes d'évacuation de la chaleur.

Le système d'évacuation de la chaleur du réacteur EsSalem est composé : d'un circuit primaire, fermé et constitué d'un acier inoxydable ; d'un circuit secondaire, ouvert et fait d'un acier au carbone et ; des tours de refroidissement en contact avec l'atmosphère. La chaleur extraite du cœur du réacteur est véhiculée à travers le circuit primaire par l'eau lourde qui sert à la fois de liquide caloporteur et aussi de modérateur. Le passage par des échangeurs de chaleur permet le transfert de cette chaleur à un circuit secondaire.

L'objet de notre travail est le circuit secondaire du réacteur EsSalem. Ce circuit est constitué d'un acier au carbone. Il peut contenir jusqu'à 1200 m³ d'eau. L'eau circule d'une manière intermittente et selon le fonctionnement de l'installation. Avec le temps, le volume de l'eau se réduit par suite d'évaporations et de déversements au niveau des piscines, qui sont disposées de manière à collecter l'eau traversant les tours de refroidissement. Pour maintenir la quantité d'eau requise des appoints d'eau déminéralisée sont effectués. Le contact de l'eau avec l'air dans des conditions climatiques sévères, caractérisées par des vents de sables saisonniers, fait craindre une augmentation de la corrosivité de l'eau, notamment par l'élévation de la concentration des chlorures ou d'autres éléments agressifs. Pour cette raison, le circuit est drainé, nettoyé et rempli d'eau déminéralisée une fois par an. Toutefois, si cette procédure garanti une faible

concentration d'agents piqûrants, le remplacement d'une eau contenant du fer déjà en équilibre avec l'acier par une eau déminéralisée conduit inévitablement à une dissolution additionnelle du fer et donc une consommation de l'acier qui réduit de fait la durée de vie de l'installation.

La lutte contre la corrosion ne se limite pas à l'élimination des facteurs corrosifs. Elle peut également inclure l'emploi d'inhibiteurs chimiques. Les inhibiteurs chimiques n'agissent pas tous de la même manière. Techniquement, un inhibiteur est efficace dans des situations bien précises. Au-delà de l'efficacité le choix d'un inhibiteur doit également inclure des considérations de coût, de stabilité, de toxicité, d'effets secondaires etc.

L'un des effets secondaires d'un inhibiteur de corrosion est le risque d'entartrage. Ce risque doit être impérativement évité dans le cas d'un système de refroidissement incluant des échangeurs de chaleur tel que notre circuit. Une autre limitation d'emploi des inhibiteurs est la toxicité. Le réacteur de Birine se trouve dans une région d'habitation rurale. La vidange annuelle de l'eau de refroidissement implique le passage de cette eau vers la nappe phréatique par laquelle la région avoisinante est alimentée en eau. Il est donc nécessaire de veiller à ne pas polluer cette réserve par des réactifs chimiques toxiques.

Un projet de recherche a été initié au département de chimie pour évaluer l'état de dégradation par corrosion du circuit et des études sur l'efficacité de certains inhibiteurs non-toxiques. Ces études ont porté sur les tungstates, les molybdates les silicates et certaines formes de phosphates. Dans le présent travail nous étudions l'efficacité des carbonates et bicarbonates et nous comparons l'efficacité de ces inhibiteurs avec ceux étudiés précédemment.

Nous abordons le présent document par une étude bibliographique qui inclue une présentation des besoins énergétiques et de l'option nucléaire pour y répondre. Nous décrivons ensuite les réactions d'interface solide/liquide susceptibles d'apparaître lors de la corrosion, de la passivation, de la rupture du film et du rôle des inhibiteurs de corrosion. Le chapitre II est réservé aux procédures expérimentales. Le chapitre III est consacré aux résultats obtenus. Tous les résultats expérimentaux bruts sont rassemblés dans une table en annexe.

CHAPITRE 1

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Les installations nucléaires

1.1.1 Les besoins énergétiques dans le monde de l'industrie

A la fin du mois d'octobre 2011, le nombre d'habitants de la planète a dépassé, selon le fond des Nations Unies pour la population [1], pour la première fois 7 milliards d'habitants. Il semblerait que ce nombre augmente à raison d'un milliards toutes les douze années. Si bien qu'en l'an 2100, nous serons 15 milliards de terriens. La vitesse d'augmentation des besoins énergétiques de la population est encore plus importante, étant donné l'amélioration de la qualité de la vie, et l'augmentation de l'espérance de vie. Par exemple, entre 1900 et 2000 la population a subi une augmentation de 1,48% (de 1,65 à 6 milliards). Alors que la consommation énergétique a été multipliée par dix passant de 1 à 10 Gtep (Giga tonne équivalent pétrole).

Devant ces défis, l'homme est appelé à améliorer et à diversifier ses sources énergétiques. Seulement, le souci de préservation de l'environnement pousse davantage l'homme à chercher des options énergétiques qui préservent l'environnement.

1.1.2 La solution nucléaire

L'énergie nucléaire est une option pour laquelle l'homme s'est intéressé depuis le début du 20^{ième} siècle. Cette source présente beaucoup d'avantages mais également des contraintes que nous allons évoquer dans la suite [2].

Une grande partie de l'apport énergétique dans les pays développés découle directement du nucléaire. Actuellement, on compte 440 centrales nucléaires dans

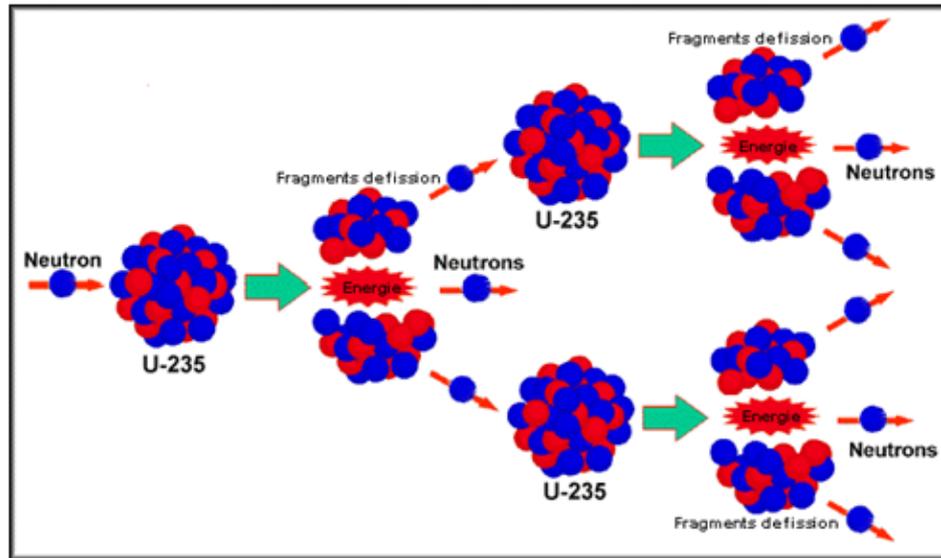


Figure 1-2: principe d'une réaction de fission nucléaire.

Dans la réalité les neutrons générés à la suite d'une fission sont tellement rapide que la probabilité de produire de nouvelles réactions est faible. La vitesse de ces neutrons doit être modérée par un modérateur approprié. Ainsi le combustible nucléaire est placé dans un modérateur qui peut être de l'eau légère ou de l'eau lourde ou du graphite [6].

On peut observer sur la Figure 1-2 qu'à l'issue de chaque fission, nous avons libération d'énergie et des neutrons. Dans les installations de puissance cette énergie est utilisée pour créer de la vapeur pour faire tourner des turbines et générer de l'électricité. Par contre dans un réacteur de recherche tel que le réacteur Essalem de Birine on ne s'intéresse qu'aux neutrons. La chaleur n'est pas exploitée. Elle doit être évacuée. Pour cela nous utilisons un caloporteur qui transfère la chaleur du cœur du réacteur vers les systèmes annexes : circuit primaire, circuit secondaire, tours de refroidissement [7].

1.1.4 Les réacteurs nucléaires

Pour produire et contrôler des neutrons on peut se doter d'un réacteur nucléaire. Un réacteur nucléaire est donc une installation conçue pour entretenir une réaction de fission en chaîne. De façon plus formelle, un réacteur nucléaire est un milieu fini dans lequel les physiciens assurent les conditions nécessaires et suffisantes à l'entretien contrôlé d'une réaction de fission en chaîne de noyaux

fissiles [8]. Différents modèles de réacteurs nucléaires ont été développés au cours du siècle dernier. Différentes classifications ont été avancées. Parmi lesquelles une classification basée sur la nature du combustible, celle du modérateur et celle du caloporteur. Le combustible est le corps qui contient les noyaux lourds ; le modérateur est la phase qui sert à ralentir les neutrons ; le caloporteur est par contre la phase qui sert à transférer la chaleur [9]. Dans le cœur du réacteur, on peut également retrouver des poisons ou des barres de contrôle qui servent à absorber et donc réduire la population des neutrons [10].

1.1.4.1 Les principaux types de réacteurs

Les principaux types de réacteurs peuvent être classés selon le Tableau 1-1 [11]. Cette classification n'est pas absolue. Il existe d'autres classifications possibles notamment celles basées sur la nature de l'exploitation, du principe technologique, de la puissance fournie etc.

Tableau 1-1: Les principaux types de réacteurs.

Réacteurs thermiques			
Type	Combustible	Modérateur	Caloporteur
LWR	UO ₂ enrichi en U ²³⁵ (3%)		H ₂ O
Réacteurs à eau légère			
HWR	UO ₂ enrichi en U ²³⁵		H ₂ O
Réacteurs à eau lourde	faiblement enrichi		
HTGR	UO ₂ très enrichi (93%) + ThO ₂	Graphite	Hélium
Réacteur refroidi à gaz			
MSR	Fluorures d'uranium et de thorium (sels fondus)	Graphite	Combustible
Réacteur à sel dissout			
Réacteurs rapides			
Type	Combustible	Caloporteur	
LMFBR	PuO ₂ +UO ₂	Sodium liquide	
Réacteur rapide refroidi à métal liquide			
GCFR	PuO ₂ +UO ₂	Hélium	
Réacteur rapide refroidi à gaz			

1.1.4.2 Le réacteur Essalem

Le réacteur Essalem est un réacteur de recherche. C'est-à-dire qu'on y produit des neutrons utilisés à des fins d'analyse et d'autres exploitations. La chaleur est également produite, mais contrairement aux réacteurs de puissance, elle n'est pas exploitée. Elle est dissipée vers l'atmosphère à travers deux circuits de refroidissement. Un schéma synoptique de l'installation est porté sur la Figure 1-3.

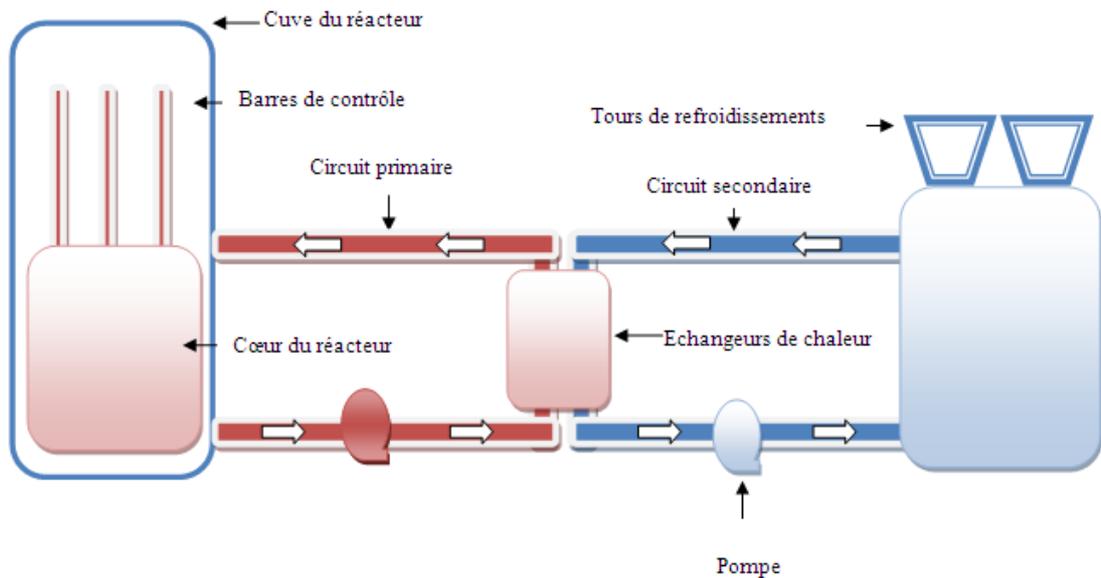


Figure 1-3: Schéma synoptique de l'installation nucléaire de Birine.

Dans le cœur du réacteur, les réactions en chaînes, basées sur la fission de l' ^{235}U , sont entretenues par des barres de contrôle qui régulent la puissance. L'eau lourde qui sert à la fois de modérateur et de liquide caloporteur véhicule la chaleur produite à travers un circuit primaire. Un échangeur de chaleur assure le transfert de cette chaleur du circuit primaire vers un circuit secondaire. Le circuit secondaire, fait d'un acier au carbone, contient de l'eau légère. Cette dernière prend alors en charge la chaleur et la transmet à l'air au niveau de tours de refroidissement.

Le bon fonctionnement de l'installation est tributaire du bon fonctionnement de chaque module. L'un des risques de dysfonctionnement les plus craints et les plus étudiés est le phénomène de perte de réfrigérant. C'est-à-dire des ruptures provoquant une perte du liquide caloporteur et qui exposent le réacteur à une dangereuse surchauffe. Ces phénomènes désignés par le terme LOCA « Loss Of Coolant Accident » ont été largement étudiés [12, 13, 14]. La raison est qu'ils ont été à l'origine de certains incidents et accidents nucléaires.

1.1.5 Les accidents nucléaires

Les accidents nucléaires sont des événements aux conséquences graves pour l'environnement. Cette gravité réside dans la contamination et donc la condamnation de zones entières pour des périodes très importantes.

Au cours de ses activités technologiques basées sur l'exploitation du nucléaire, l'homme a été confronté à plusieurs accidents de gravités diverses. Sur les tableaux ci-dessous, nous énumérons quelques accidents et incidents les plus significatifs et dans les différents domaines d'activité [15].

Tableau 1-2: Accidents dans des centrales nucléaires de production d'électricité

année	Pays	Cause	niveau
17 octobre 1969	France	Fusion de cinq éléments combustibles	4
28 mars 1979	États-Unis,	Panne des pompes d'alimentation (C.S)	5
26 avril 1986,	Ukraine (Tchernobyl)	Erreurs humaines ; défauts de conception	7
27 décembre 1999	France	Tempête qui frappe alors la France	2
25 juillet 2006	Suède	Défaillance d'un système de secours	2
11 mars 2011	Japon	Conséquences d'un tsunami	7

Tableau 1-3: Accidents et événements dans le domaine militaire :

année	Pays	Cause
7 octobre 1957	G.Bretagne	Incendie du réacteur Windscale Pile 1
31 janvier 1958	Maroc	Un B-47 portant une bombe H s'écrase et brûle.
4 juillet 1961	Norvège	Défaillance du système de refroidissement
1962	Tchécoslovaquie	Prés d'une mine d'uranium, mort de 80 % du bétail
1 mai 1962	Algérie	Deuxième essai nucléaire souterrain français

Tableau 1-4: Accidents dans le domaine de la recherche

année	Pays	Cause
24 juin 1942	Allemagne	Déclenchement d'un feu dans le laboratoire
1959	Etats-Unis	fusion partielle du cœur d'un réacteur
21 janvier 1969	Suisse	L'éclatement d'un tube de force (4)
30 novembre 1975	Russie	Défaillance de la machine de chargement

Tableau 1-5: Accidents liés à l'utilisation de sources radioactives en médecine et dans l'industrie

année	Pays	Cause
1982	Taiwan	Ferraillage contaminé par une source de cobalt 60
1987	Brésil	Vol d'un appareil de radiothérapie, abandonné dans un ancien hôpital
25 mai 1998	Espagne	Fonte d'une capsule radioactive dans de hauts-fourneaux
12 mars 2008	France	Un travailleur s'expose à une source radioactive de haute activité
25 août 2008	Belgique	Fuite d'iode radioactif
29 sept 1957	Russie	Contamination radioactive

Tableau 1-6: Accidents liés à l'industrie civile du combustible et des déchets

année	Pays	Causes
24 juillet 1964	Rhode Islande	une usine de fabrication de combustible nucléaire
1972	États-Unis	Une usine ferme et laisse des réservoirs de déchets radioactifs
1981	France	incendie d'un silo à l'usine de retraitement de La Hague
30 sept 1999	Japon	Erreur de manipulation
Octobre 2009	Cadarache	Disparition d'une quantité de plutonium
12 sept 2011	France	Explosion d'un four dans un centre de traitement de déchets

Après l'accident de la centrale de Tchernobyl (Ukraine, 1986) et afin d'aider la population et les médias à comprendre immédiatement la gravité d'un incident ou d'un accident dans le domaine nucléaire, une échelle de gravité a été créée. Elle est utilisée au plan international depuis 1991. Elle est appelée échelle INES (International Nuclear Event Scale) et elle comporte 8 niveaux, de 0 à 7. La

Figure 1-4 montre les différents niveaux. Les niveaux 1 à 3 correspondent à des incidents, les niveaux 4 à 7 à des accidents [16].

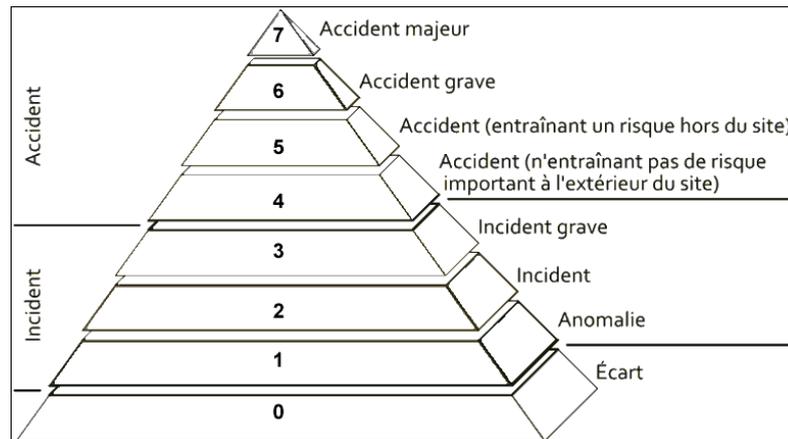


Figure 1-4: Modélisation de l'échelle INES

La perte du réfrigérant est à l'origine de certains incidents et accidents. Cette perte peut être causée par des ruptures des conduites et des systèmes contenant l'eau de refroidissement. Ces ruptures peuvent être causées par la corrosion ou des jonctions dans lesquelles intervient ce phénomène.

Les installations nucléaires renferment beaucoup d'interfaces solide/liquide. L'étude des phénomènes de corrosion constitue une préoccupation majeure dans les installations nucléaires [17].

1.2 Les processus de corrosion

1.2.1 Définitions et classifications

Différents acteurs s'intéressent à la corrosion : le scientifique, le technologiste, l'industriel etc. Chacun possède sa propre conception du phénomène. De ce fait chacun possède sa propre définition. Celle-ci reflète le besoin ou la préoccupation de l'acteur.

D'un point de vue purement **économique**, la corrosion peut être définie par : « une altération graduelle et une dégradation d'un métal suite à des réactions chimiques ou électrochimiques entre le matériau et son environnement » [18].

D'un point de vue **pédagogique et scientifique**, la définition suivante de la corrosion peut être émise : « ... le phénomène suivant lequel les matériaux,

métaux ainsi que les polymères et les céramiques ont tendance, sous l'action de plusieurs facteurs chimiques et physiques, intervenants d'une manière complexe, à retourner à leur état originel d'oxyde » [19].

Pour un **technologiste** la définition peut être émise de la façon suivante : « la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement » [20].

Il existe en plus une définition selon la **norme** ISO 8044 qui stipule que la corrosion est une...:

Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

De même que pour la définition la classification des différents types de corrosion est subjective. Dans la littérature, nous avons rencontré différentes classifications :

- Des classifications basées sur la nature de l'attaque et qui parlent de corrosion sèche, humide [21], électrochimique [22] ; biologiques [23].
- Des classifications basées sur la contribution d'autres phénomènes notamment mécaniques : corrosion sous contraintes ; fatigue-corrosion... [24].
- Des classifications basées sur la forme de l'attaque : corrosion uniforme, corrosion localisée, corrosion par crevasse... [25].

Dans notre travail, nous nous intéressons à la corrosion localisée. Celle-ci est définie par opposition à la corrosion uniforme, et selon la norme ISO 8044 en ces termes :

« Corrosion intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif ».

D'une façon générale, nous pouvons dire qu'une corrosion localisée intervient chaque fois qu'il existe, dans le système une hétérogénéité soit du métal, soit du

milieu, soit des conditions physico-chimiques existantes à l'interface [26]. A partir de là, il devient clair que beaucoup de facteurs peuvent intervenir : provoquer ou accélérer le processus de corrosion.

1.2.2 Les facteurs qui influent sur la corrosion

Nous ne citerons, dans ce qui suit que les facteurs les plus fréquents qui peuvent intervenir dans les processus de corrosion.

La température : la température est un paramètre qui intervient directement dans la cinétique de transport et d'activation des réactions chimiques en général. Il en est donc de même pour les réactions électrochimiques et celles en relation avec la corrosion. Il semblerait que le taux de corrosion augmente d'un facteur 2 ou 3 par 30° [27]. L'augmentation de la température favorise également l'initiation des piqûres et leur propagation [28].

La conductivité ionique : Comme nous le verrons ci-dessous, le phénomène de corrosion repose sur le transport de charges sous forme d'une pile fermée. Plus le nombre de transporteurs de charge est élevé plus les réactions électrochimiques sont accélérées. Dans la phase liquide, les transporteurs de charge sont des ions. La conductivité ionique de la solution est la somme des contributions de tous les acteurs ioniques [29, 30, 31].

Le pH : Le pH est un paramètre très important dans les réactions de corrosion. D'une part l'acidité favorise la corrosion, de l'autre l'alcalinité provoque la formation de films passifs. Le diagramme de Pourbaix est un outil universellement reconnu. Il permet de distinguer différents états du matériau : corrosion ; passivation ; immunité, en fonction du pH et du potentiel auquel il est soumis [32].

L'oxygène dissout : L'oxygène dissout intervient, comme nous le verrons juste après, dans les réactions cathodiques complémentaires aux réactions de dissolution du matériau. Cet élément se trouve naturellement dans les solutions aqueuses exposées à l'air. En l'absence de l'oxygène dissout, les réactions cathodiques nécessaires pour compenser les réactions anodiques sont toutefois assurées par la réduction de l'eau. Les charges issues de ces réactions sont

toutefois très faibles. En l'absence de l'oxygène dissout la corrosion est freinée [33, 34].

La présence d'agents piqûrants : Il existe des conditions dans lesquelles, à priori, il n'y a pas ou peu de corrosion. C'est le cas notamment des aciers inoxydables et des matériaux passivables en général. Cependant la présence de certains agents chimiques tels les halogènes et les sulfates peut provoquer des attaques localisées : c'est-à-dire une rupture locale du film d'oxyde protecteur. Dans ces conditions. Toute la surface du matériau devient cathode et la zone attaquée subira, selon sa condition d'anode une dissolution accélérée du matériau. Parmi les agents piqûrants les plus craints et les plus étudiés, figure les chlorures [35, 36].

La norme ISO 8044 définit également ce que c'est qu'un agent ou un milieu corrosif :

Un agent corrosif est une substance qui, mise en contact avec un métal donné, provoque la corrosion.

alors que :

Un milieu corrosif est un milieu contenant un ou plusieurs agents corrosif.

1.2.3 Mécanisme de la corrosion

1.2.3.1 La corrosion

La mise en solution d'un matériau métallique conduit à une adaptation des deux phases solide et liquide. Cette adaptation est assurée par un ensemble de réactions électrochimiques qui dépendent des propriétés chimiques des éléments mis en jeu. Elle commence dans un premier temps par une dissolution du matériau dans la solution. En fonction de la nature du matériau et des conditions thermodynamiques, cette dissolution peut alors se poursuivre, s'accélérer ou ralentir par la formation d'un film protecteur. Le diagramme de Pourbaix s'avère particulièrement utile pour la prévision du comportement du matériau. Il permet surtout de prévoir le comportement d'une surface, par exemple de fer, en fonction

de son potentiel et du pH du milieu. La Figure 1-5 présente le diagramme de Pourbaix du fer [32].

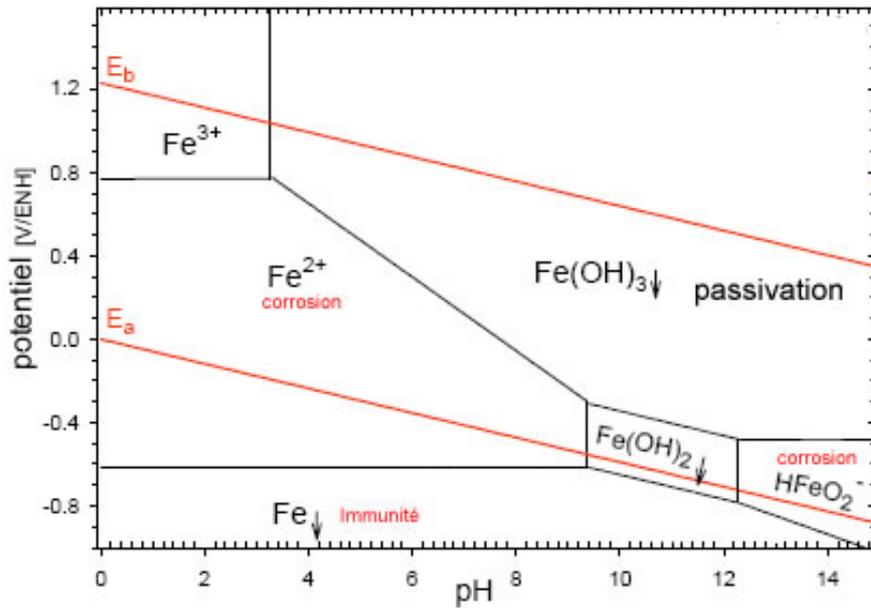


Figure 1-5: Diagramme de Pourbaix du fer

La présence d'éléments d'addition dans l'acier, les inclusions, les défauts de toute nature ainsi que les différentes situations thermohydrauliques, favorisent la dissolution du fer sur certains sites plutôt que d'autres. Les endroits privilégiés de dissolution du fer sont les sièges de réactions anodiques. Ces réactions libèrent des électrons et ces électrons doivent alors être consommés dans des réactions complémentaires sur des zones dites cathodiques tel que c'est indiqué sur la Figure 1-6.

Sur les zones anodiques le métal se dissout et libère des électrons :



Sur les zones cathodiques des réactions de réduction consomment les électrons selon trois processus possibles:





Les deux premières réactions dégagent de l'hydrogène atomique qui peut se combiner pour former le gaz d'hydrogène. Cependant une fraction de cet hydrogène reste à l'état atomique, ce qui entraîne sa dissolution dans le matériau et peut provoquer par la suite une fragilisation ou initier une corrosion localisée [37, 38]. Des trois réactions cathodiques, la réaction (1.4) est la plus probable lorsqu'on est en présence d'un milieu aéré. Il a été en effet démontré que, dans une solution saturée en oxygène près de 90% du courant cathodique est fourni par la réaction (1.4) [39].

Dans le cas du fer ou des aciers au carbone, la réaction (1.1) peut alors s'écrire :



Le fer(II) dissout dans la solution peut alors passer à un état d'oxydation supérieur en présence d'un oxydant pour former le fer(III) selon la réaction :



En solution les ions de fer sont en fait entourés de molécules d'eau qui forment des complexes hexa- aquo- de fer : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [39].

Sur le diagramme de Pourbaix, il apparaît que la dissolution du fer peut soit se poursuivre par la formation selon le pH d'ions Fe^{2+} ou HFeO_2^- , ou s'arrêter suite à la précipitation d'un hydroxyde de fer qui initie la formation d'un film passif.

1.2.3.2 Formation du film passif

Dans le cas du fer en milieu basique, il est généralement admis que le film passif est composé de deux couches : une couche qui couvre directement le matériau composée de l'oxyde Fe_3O_4 appelé magnétite et une couche externe d'oxyhydroxyde FeOOH dont la structure cristalline dépend aussi bien de la cinétique de croissance du film que de la présence d'anions actifs [40].

Lorsque le fer se dissout comme indiqué dans la réaction (1.5) il peut ensuite soit :
s'hydrolyser :



Ou s'oxyder selon la réaction (1.6) pour ensuite s'hydrolyser



La réaction (1.6) est toutefois favorisée par la présence d'un agent oxydant.

Une différence majeure entre $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ réside dans leur solubilité. Leurs constantes de solubilité vaut respectivement $7,9 \cdot 10^{-15}$ et $6,3 \cdot 10^{-38}$. Ceci veut dire que le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a tendance à se précipiter. Il se déshydrate alors dans un premier temps pour former une couche d'oxyhydroxyde de fer: FeOOH selon la réaction



Le fer(II) issu alors de la dissolution du matériau évolue selon la réaction (1.7) mais se retrouve piégé par l'oxyhydroxyde de fer (III). Alors il se déshydrate selon la réaction :



En parallèle, la partie interne de l'oxyhydroxyde de fer (III) subit à son tour une déshydratation selon la réaction



Cette déshydratation de la couche interne de l'oxyhydroxyde et la présence simultanée de l'oxyde FeO forme alors la magnétite Fe_3O_4 selon la réaction :



A la fin, le film passif serait composé d'une double couche $\text{FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. La magnétite étant stable et l'oxyhydroxyde se cristallise selon les conditions thermodynamiques présentes [41, 42, 43]. La Figure 1-6 rassemble toutes les réactions précédentes.

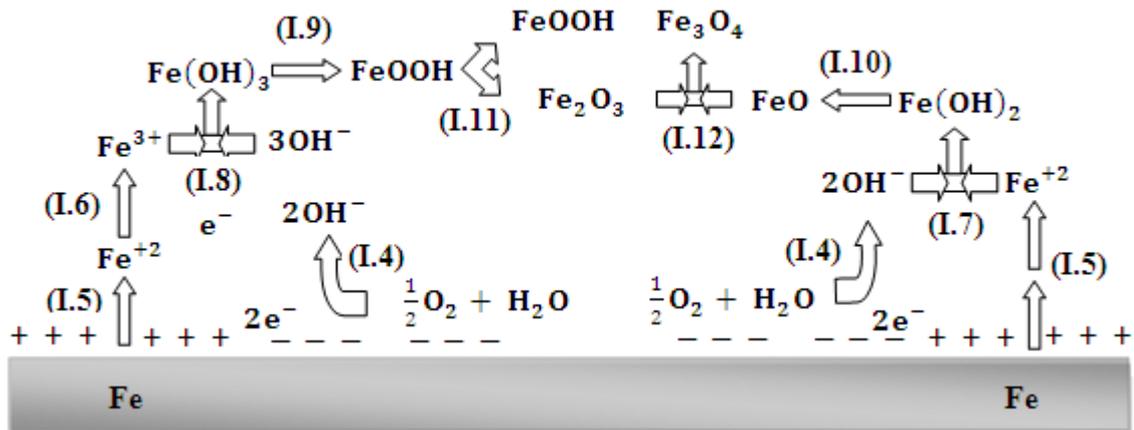


Figure 1-6: Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif

1.2.3.3 Evolution du film passif

Le film passif ainsi formé évolue alors en épaisseur. Différentes théories ont été avancées parmi lesquelles celle de Sato [44] qui se base sur un concept d'échange de positions de l'oxygène et du matériau dans le film passif. Cette théorie est applicable uniquement pour les premières monocouches du film passif. Macdonald et Urquidi [45] ont développé une théorie qui se base sur le mouvement des défauts dans le film. D'Alkaine et Boucherit [46] se sont basé sur le calcul de la résistivité ionique du film passif dans son état transitoire lorsque le film est encore amorphe en raison de la quantité d'eau qu'il renferme.

1.2.3.4 Rupture du film passif

Le film passif n'est jamais stable. Il évolue continuellement et sous l'influence de divers facteurs il est perpétuellement le siège de dissolutions et repassivations. L'importance d'un facteur chimique ou physique quelconque peut à un moment provoquer une rupture irréversible du film. Cette rupture qui n'est pas uniforme sur toute la surface s'appelle corrosion localisée. Celle-ci peut être cavernieuse, intergranulaire, ou corrosion par piqûre.

La corrosion par piqûre est généralement considérée comme la forme de corrosion la plus désastreuse en raison de la difficulté à la prévoir. En effet, elle peut être provoquée par une multitude de facteurs dont le plus important est la présence du chlore qui est un agent fréquent mais extrêmement agressif. Par

ailleurs, sous l'influence conjuguée d'une multitude de paramètres, les piqûres peuvent s'initier à n'importe quel endroit du matériau. Vu leurs dimensions microscopiques, elles sont difficilement décelables. Enfin dès qu'une piqûre est stabilisée, elle évolue à une vitesse telle qu'il est impossible de la freiner. Dans une installation astreinte à des obligations de refroidissement strictes, les conséquences peuvent alors être fatales.

La présence d'inclusions dans le matériau est un facteur important dans l'initiation et l'évolution des piqûres. Un nombre important de travaux leur ont été consacrés [47, 48, 49]. Il a été en effet prouvé que l'orientation géométrique des inclusions influe de manière significative sur l'initiation des piqûres. En présence de tensions mécaniques l'initiation de piqûres aux environs des inclusions est favorisée davantage [50]. Des observations expérimentales sur des inclusions artificielles ont permis à Williams [49] d'expliquer l'initiation de piqûres à travers le changement chimique induit par le soufre lors de la fabrication même du matériau.

En addition aux inclusions, la structure de phase du matériau semble jouer un rôle important dans l'initiation des piqûres. Garfias [51] a montré que les piqûres et les produits de corrosion se développent sur des grains contenus dans la phase ferritique. La distribution latérale des éléments dans le film passif dépend de la structure de phase sous-jacente. Comme chaque grain possède une orientation cristalline donnée, il est tout à fait envisageable que les conditions de piqûration diffèrent d'un grain à un autre. Kruger [52] a été le premier à rapporter ce phénomène et ses travaux ont été confirmés par la suite [53, 54, 55]. Il apparaît donc que le phénomène de corrosion localisée peut surgir en tout point du matériau, à tout moment de fonctionnement dès lors qu'apparaît une discontinuité soit dans le matériau, soit dans son environnement où même dans les conditions de fonctionnement.

Un métal exposé à des conditions d'environnement sévères s'expose indéniablement à la corrosion localisée surtout en présence d'ions chlorure.

Plusieurs mécanismes liés à la présence d'ions chlorures ont été proposés. Ces ions peuvent initier des piqûres par la rupture locale de la couche passive. Les

principales étapes sont l'adsorption d'ions chlorures, la pénétration et l'accélération de la dissolution [56].

Le mécanisme de pénétration proposé par Hoar et Coll. [57], met en jeu le transfert d'anions à travers le film d'oxyde jusqu'à la surface du métal où débute leur action spécifique. Le mécanisme de rupture du film, avancé par Vetter et Strehblow [58] et Sato [59, 60], nécessite des ruptures dans le film qui permettent l'accès direct des anions à la surface métallique non protégée.

Le mécanisme d'adsorption de Kolotyркиn [61] et Hoar [62] débute avec l'adsorption des anions agressifs sur la surface de l'oxyde, ce qui augmente catalytiquement le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte. Ceci conduit à l'amincissement du film passif, éventuellement à sa disparition finale totale, et au démarrage d'une intense dissolution locale. Une stricte différenciation de ces mécanismes ne peut pas toujours être faite.

1.2.4 Les inhibiteurs de corrosion

1.2.4.1 Définition

La corrosion étant un évènement ou une situation non souhaitée, il existe plusieurs façons d'y remédier. Ces façons peuvent être préventives ou curatives. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion peut avoir un impact préventif ou même curatif. Dans la mesure où les réactions chimiques provoquées par l'inhibiteur peuvent soit bloquer l'initiation de la corrosion, ou remédier à une dégradation de la surface par un recouvrement adéquat visant à ralentir la dissolution du matériau.

Il est nécessaire de connaître les caractéristiques des inhibiteurs telles que la toxicité, stabilité, mode d'action, l'efficacité, et ce afin de pouvoir les utiliser avec efficacité. La définition de l'inhibiteur varie selon les auteurs et les domaines d'intérêt. Parmi ces définitions :

Selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE): Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu

corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif [63].

Selon la norme ISO 8044 :

... Un inhibiteur de corrosion est une substance chimique qui, présente à une concentration appropriée dans un système de corrosion, diminue la vitesse de corrosion, sans changer notablement la concentration en agent corrosif.

1.2.4.2 Classification des inhibiteurs

Des sources bibliographiques, nous avons relevé que les inhibiteurs peuvent être classés en :

- fonction de leur composition chimique
 - organiques [64, 65, 66]
 - inorganiques [67, 68, 69].
- Ou bien selon la réaction sur laquelle ils interviennent [70]:
 - Anodique
 - Cathodique
 - mixte

1.2.4.2.1 Inhibiteurs organiques

Un inhibiteur organique est un composé organique susceptible d'être utilisé comme inhibiteur. Les complexes de surface se forment à partir de composés organiques bi ou trifonctionnels (diamines, diphosphines, amino-alcools), les différents centres actifs (atomes d'azote, de phosphore, d'oxygène...) s'adsorbant avec cyclisation de la molécule sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface (chélation ou pontage) [64, 65].

Dans les installations de distillation du pétrole ou de traitement des eaux de chaudières on utilise l'ammoniac et des amines neutralisantes comme inhibiteurs de corrosion [66].

1.2.4.2.2 Inhibiteurs inorganiques

Un inhibiteur inorganique est un composé inorganique qui contient souvent de l'oxygène. Ces inhibiteurs sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Ils ont la capacité d'intervenir par la formation d'un précipité ou un film d'oxyde. Nous pouvons distinguer deux classes:

- les inhibiteurs non passivants qui agissent plutôt par la formation d'un composé protecteur, précipité en surface. Ils forment des composés peu solubles. Il s'agit généralement de sels d'acides faibles et de bases fortes. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinisation du milieu corrosif. Ces composés sont considérés comme des inhibiteurs anodiques. Plusieurs études ont été consacrées aux carbonates et bicarbonates dans l'inhibition de la corrosion uniforme [67, 68, 69].
- les inhibiteurs passivants qui agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante [71]. Ce sont des composés du type MeO_4^{x-} ($x = 1, 2$ ou 3), Me représente un métal. Ces inhibiteurs sont parfois appelés de manière impropre inhibiteurs oxydants. Parmi ces inhibiteurs les Chromates CrO_4^{2-} et bichromates $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, Molybdates MoO_4^{2-} , Tungstates WO_4^{2-} , Vanadates VO_4^{3-} . Les nitrites et chromates sont très efficaces, mais ils sont considérés comme dangereux et toxiques [72].

1.2.4.2.3 Les inhibiteurs anodiques

Les inhibiteurs anodiques bloquent la réaction d'oxydation du fer (réactions 1.1 et 1.5). Ce sont généralement les plus efficaces sous réserve qu'ils soient suffisamment dosés [26]. Car à faible concentration ils peuvent être dangereux : dans ces conditions, la présence de l'inhibiteur, réduit juste la surface anodique. Il demeure donc des zones non recouvertes qui vont agir comme anodes. Le rapport de surface anode/cathode diminue ce qui provoque une dissolution virulente du matériau dans la zone anodique restante, et qui conduit à des formes de corrosion localisée [73, 74, 75].

1.2.4.2.4 Les inhibiteurs cathodiques

Qui interviennent pour limiter les réactions de réduction au niveau des zones cathodiques (équations 1.2, 1.3 et 1.4). Ce type d'inhibiteurs ne présente pas de risque de corrosion localisée. En effet dans le cas d'un surdosage, il se forme un film de sel insoluble par précipitation [26]. Dans certaines situations industrielles, les inhibiteurs cathodiques sont préférés [76].

1.2.4.2.5 Les inhibiteurs mixtes

Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles mais modifient très peu le potentiel de corrosion [Erreur ! Source du renvoi introuvable.20]. Dans l'industrie, environ 80% des inhibiteurs sont des composés organiques qui ne peuvent être classés anodiques ou cathodiques. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à leur capacité d'adsorption et de couvrement de la surface du métal [77].

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à une forme particulière de corrosion qu'est la corrosion localisée. Nous avons choisi d'étudier l'inhibition de cette forme particulière de corrosion par les carbonates et bicarbonates. Ces réactifs ont été utilisés comme inhibiteurs de corrosion uniforme, tel que nous l'avons mentionné ci-haut [67, 68, 69].

1.3 Les carbonates et bicarbonates

1.3.1 La chimie des carbonates et des bicarbonates

Les carbonates est un terme qui regroupe généralement les composés contenant l'ion carbonate CO_3^{2-} . Lorsque cet ion est lié à un atome métallique, on parle de carbonate inorganique. Différents carbonates inorganiques existent dans la nature : la calcite (CaCO_3), la magnésite (MgCO_3), la sidérite (FeCO_3), la smithsonite (ZnCO_3) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) qui est très utilisé dans la vie quotidienne.

Commercialement, les carbonates se présentent sous forme d'une poudre blanche, cristalline, inodore et non toxique. Les carbonates des métaux alcalins se dissolvent facilement dans l'eau. Ils se décomposent sous l'action de la chaleur. Le carbonate de sodium Na_2CO_3 et le bicarbonate ou hydrogénocarbonates NaHCO_3 de sodium sont des substances qui ne peuvent être oxydées ou biodégradées par les microorganismes [78, 79]. Les bicarbonates des métaux d'alcali sont habituellement moins solubles que les carbonates [80].

Le carbonate de sodium est un exemple de base polyfonctionnelle. L'ion carbonate est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate. Ce dernier assure les équilibres suivants [81]:



Les constantes d'acidité pK_a pour le premier et le deuxième équilibre valent respectivement : 6,35 et 10,33.

Lorsque le CO_2 se dissout dans l'eau, il réagit partiellement pour former le H_2CO_3 ($\sim 0,1\%$). Le reste du gaz demeure sous forme de $\text{CO}_2(\text{aq})$ [82]. Le CO_2 est l'espèce prédominante à un pH inférieur à 6,35. Tandis que le HCO_3^- est l'espèce principale dans la gamme de pH [6,35 - 10,33]. Aux pH supérieurs c'est le CO_3^{2-} qui devient l'espèce majoritaire [78]. La Figure 1-7 montre les proportions des espèces carboniques rencontrées en fonction du pH à 20 °C.

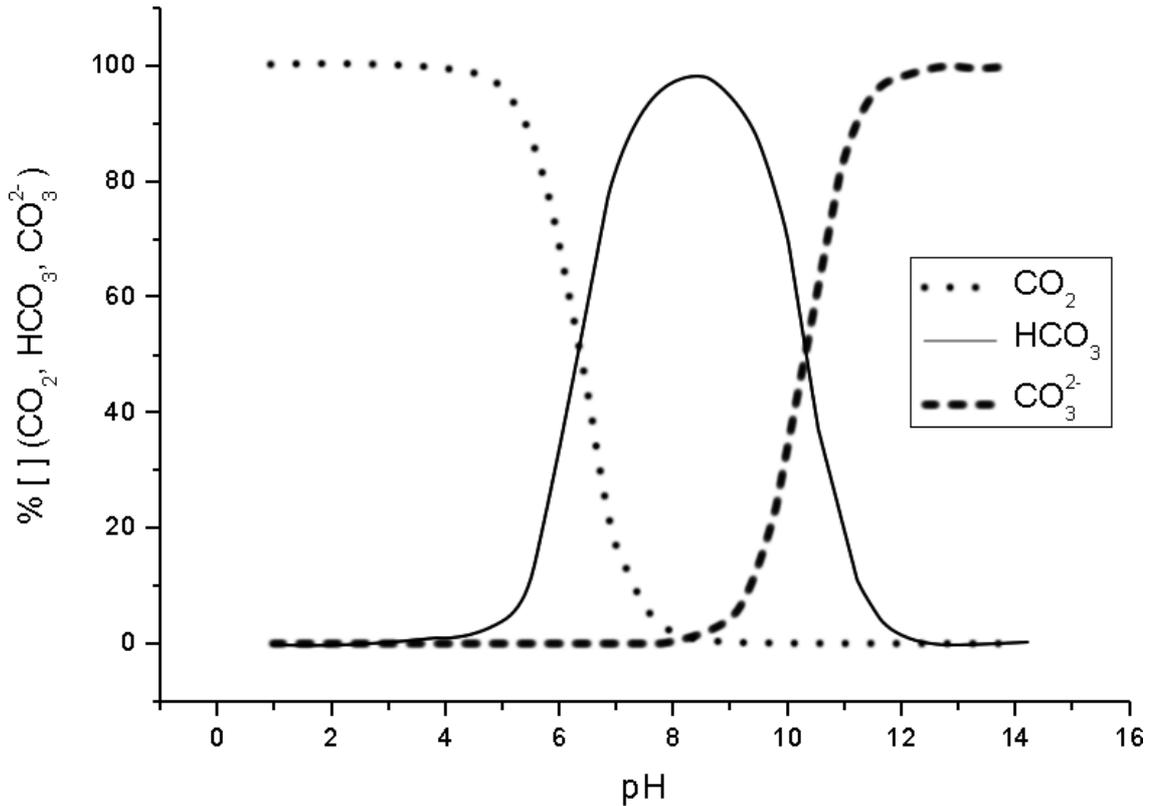


Figure 1-7: les proportions des espèces carboniques en fonction du pH.

Les différentes structures des carbonates sont présentées dans la Figure 1-8 et la Figure 1-9 [83, 84] :

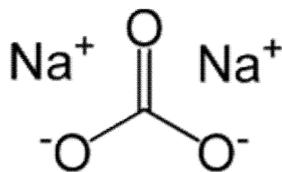


Figure 1-8: Structure du carbonate de sodium. [83]

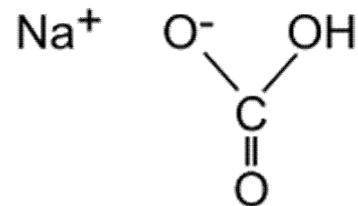


Figure 1-9 : Structure du bicarbonate de sodium. [84]

1.3.2 Mécanisme d'inhibition de la corrosion uniforme

Plusieurs études ont été consacrées à l'utilisation des carbonates, et surtout les bicarbonates comme des inhibiteurs de corrosion en raison de leur pH neutre [85, 86, 87]. Le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les bicarbonates reste toutefois imprécis.

Le film passif formé sur les métaux en présence des carbonates protège les métaux contre la corrosion par la formation d'une barrière entre la surface et l'environnement agressif. La formation du film passif dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration de l'inhibiteur, la température, le pH et la vitesse de précipitation [88, 89]. En outre, il a été prouvé que la microstructure d'un acier influe sur la morphologie, la porosité et l'homogénéité des films de sidérite formés durant la corrosion [90, 91].

La sidérite FeCO_3 peut former un film protecteur de l'acier dans une solution de bicarbonate selon la réaction ci-dessous [92, 93]. Cette réaction dépend du pH et de la concentration du HCO_3^- .



En présence de carbonates le même phénomène de précipitation de la sidérite est observé tel que montré dans la réaction ci-dessous [94, 95].



Lorsque les concentrations des ions Fe^{2+} et des carbonates dépassent un seuil, le FeCO_3 se dépose sur la surface de l'acier [96, 97]. Lorsque le potentiel devient plus anodique, le FeCO_3 peut s'oxyder en Fe_2O_3 et Fe_3O_4 .

Le phénomène de corrosion fait intervenir un ensemble de paramètres : des facteurs liés au matériau, d'autres à son environnement ainsi que des paramètres liés à la condition d'asservissement. Dans le domaine de la corrosion localisée, la prévision du comportement du matériau est délicate dans la mesure où le nombre de paramètres qui interviennent est important. L'indicateur de performance comme nous allons le voir dans le chapitre III est souvent le potentiel de piqûration. Hormis quelques relations empiriques simplistes proposées dans la bibliographie, il n'existe pas de relations théoriques formelles qui puissent intégrer tout les paramètres influents. Par ailleurs, nous constatons expérimentalement que la performance des matériaux dans des conditions corrosives sont à peu de

choses près reproductibles. Il existe, donc, indéniablement une relation qui lie la performance aux conditions expérimentales choisies.

Ces dernières années, compte tenu du développement des moyens de calcul, l'intelligence artificielle offre des outils très intéressants pour la modélisation de phénomènes complexes. De tous ces outils, nous nous sommes intéressés au neuro-flou qui n'a que rarement été utilisés dans les études de corrosion.

1.4 Neuro-flou

Les neuro-flou (NF) sont des algorithmes qui combinent les outils de neurones artificiels et la logique floue [98, 99]. L'utilité de ces algorithmes se situe dans leur aptitude à relier des observables physiques à des variables ou des facteurs spécifiques. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à ces outils car nous sommes dans la situation type où ces outils peuvent apporter des solutions. En effet comme nous le verrons dans le chapitre III. Notre souci sera porté sur le suivi de la performance d'un inhibiteur de corrosion par la mesure d'un potentiel de piqûration. Mais nous sommes liés par la contrainte et que ce potentiel de piqûration ne peut être lié de façon directe à nos variables expérimentales.

1.4.1 Principe

Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont des outils mathématiques, dont la conception est inspirée du modèle biologique. Leur application s'étend à plusieurs domaines : classification des données, identification des modèles et approximation des fonctions. Les réseaux de neurones ont démontré leur capacité à modéliser des phénomènes assez complexes, Leur principal avantage, comparé aux modèles de connaissance, est leur capacité à modéliser des processus sans avoir une connaissance approfondie des mécanismes mis en jeu. Ils s'appuient donc davantage sur la perception que sur le raisonnement [100, 101]. Les RNA ont connu des débuts prometteurs vers la fin des années 50, mais le manque d'approfondissement de la théorie a gelé ces travaux jusqu'aux années 80 où un intérêt plus important leur a été accordé à la faveur du développement des outils de calcul modernes.

Les bases théoriques de la logique floue ont été établies en 1965 et publiées en 1973 par le professeur Lotfi A. Zadeh de l'Université de Californie de Berkeley [102]. La logique floue est une logique qui se substitue à la logique binaire. C'est une logique fondée sur des variables pouvant prendre outre les valeurs vrai ou faux, des valeurs intermédiaires vraies ou fausses avec un certain degré [103, 104, 105].

L'utilisation conjointe des réseaux de neurones et de la logique floue permet de tirer des avantages de ces deux méthodes : les capacités d'apprentissage de la première et la lisibilité et la souplesse de la seconde. Diverses combinaisons de ces deux méthodes ont été développées depuis 1988. Elles ont donné naissance aux systèmes neuro-flous, qui sont le plus souvent orientés vers la commande de système complexe et les problèmes de classification [106].

La résolution des problèmes de prédiction de séries temporelles non linéaire montrent que les performances des NF dépassent celles d'autres méthodes aussi bien en terme de précision des résultats que d'efficacité d'apprentissage [107]. Ils sont, par ailleurs, excellents dans le cas où les données disponibles sont limitées [108].

Selon l'interaction entre la logique floue et les réseaux de neurones, et compte tenu de nos objectifs, nous avons retenu deux types de systèmes neuro-flous à savoir : systèmes D'inférence neuro-flou adaptatifs (ANFIS) et inférence neuro-flou (INF) [109].

Systèmes d'inférence neuro-flou adaptatifs (ANFIS)

Dans ce qui suit nous allons travailler avec la structure ANFIS, c'est un modèle de génération automatique de règles floues basé sur le modèle d'inférence de Takagi Sugeno, proposé par J-S.R. Jang [110, 111]. C'est une structure à 5 couches qui affine les règles comme la montre la Figure **1-10**.

La première couche cachée fuzzifie "floue" les variables d'entrées : (Couche 1 Génération du degré d'appartenance 'des gaussienne') et les opérateurs type T-

norme calculent la partie prémisse des règles dans la deuxième couche cachée (Génération du poids de la règle i). La troisième couche cachée (Normalisation des poids de la règle i) normalise les poids des règles suivit par la quatrième couche cachée (Calcul de la sortie des règles) où les paramètres des parties conclusions des règles sont déterminés. La couche de sortie (Couche 5 somme les sorties de la couche 4) calcule la somme de tous les signaux venant de la quatrième couche [112].

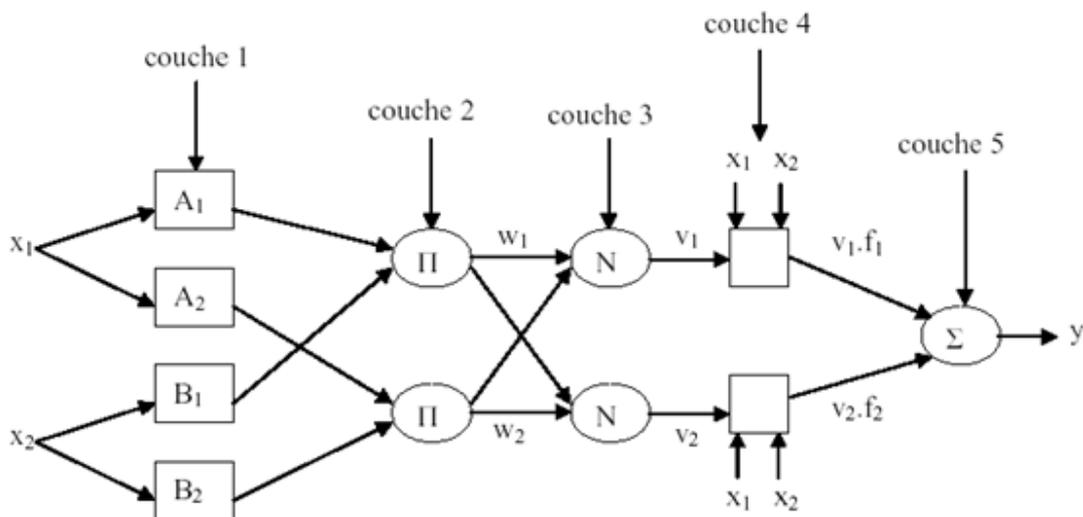


Figure 1-10: Architecture ANFIS

Le réseau ANFIS utilisé dans ce travail a été programmé par les outils de la logique floue dans le logiciel Matlab (version 7.1) [113].

Les procédures invoquées sont :

- `genfis1` qui reçoit comme argument les données d'apprentissage, les degrés de fonction, et le type de la fonction d'appartenance.
- `anfis` qui reçoit les données d'apprentissage, la structure issue de `genfis` et le nombre fixé d'itération au cours de l'apprentissage.
- `evalis` sert à évaluer la structure générée en prenant comme arguments toujours les données d'entrée pour l'apprentissage et la sortie générée par `anfis`.

CHAPITRE 2

PROCEDURES EXPERIMENTALES

2.1 Matériau utilisé

L'objet du présent travail est de voir l'efficacité d'inhibiteur chimique pour la prévention contre la corrosion localisée du circuit de refroidissement secondaire du réacteur Essalem du CRNB. Sur la Figure 1-3, nous avons présenté un schéma de ce circuit. Ce circuit d'une capacité 1200 m³ est conçu d'un acier au carbone. C'est cet acier là qui est objet de notre étude.

L'acier est un alliage à base de fer additionné d'une faible quantité de carbone. La teneur en carbone a une influence considérable sur les propriétés de l'acier. L'augmentation de la teneur en carbone a tendance à améliorer la résistance mécanique et la dureté de l'alliage [114]. Dans notre travail l'échantillon est fait d'un acier à 0,18 % de carbone en masse. Sa composition chimique, indiquée dans le Tableau 2-1, a été déterminée par fluorescence X au complexe sidérurgique d'El Hadjar. La fluorescence X est un processus d'émission important du point de vue analytique. Elle s'observe lorsque les atomes ou des molécules, excités par l'absorption d'un rayonnement électromagnétique, reviennent à leur état fondamental en libérant l'excès d'énergie sous forme de photon [81]. Ces résultats permettent de classer l'acier selon la norme française NF A 35-551, comme étant un acier ordinaire XC18.

Tableau 2-1: Analyse en pourcentage massique de l'acier

Éléments	C	Mn	Si	P	S	Al	Ti	Ni	Cu	Mo	Sn
%	0,18	0,52	0,22	0,009	0,008	0,007	0,003	0,039	0,063	0,015	0,006

La présence d'inclusions métalliques et non-métalliques induit souvent une initiation de corrosion localisée [47, 48]. La raison est la différence de composition qui conduit à une différence de potentiel laquelle provoque la formation de piles

locales. Nous avons effectué des observations au microscope optique de la surface de l'acier étudié. Ces observations sont rassemblées dans la Figure 2-1. L'image (a) est une observation brute de la surface du matériau. La deuxième image est obtenue après polissage de la surface et avec un grossissement x500, alors que la dernière image est obtenue après une attaque de la surface par du nital. L'attaque au nital permet en effet de distinguer les phases qui constituent l'acier. Le nital est un mélange de 3 % acide nitrique et 97 % alcool. En plongeant le matériau dans le nital pendant 10 secondes, nous obtenons une attaque préférentielle de la surface. La phase claire de l'image (c), est appelée ferrite. Elle est composée du fer. La phase sombre, appelée perlite, est composée de ferrite et de cémentite et c'est au niveau de la cémentite que le carbone est présent. Le rapport de phase perlite/ferrite est faible. Des travaux précédents menés dans notre laboratoire ont étudié l'influence du taux de carbone et donc du rapport des phases sur les performances de l'acier face à la corrosion localisée. Il a été démontré que pour une faible concentration de chlore et pour un faible taux de carbone le rapport perlite/ferrite est faible et dans ces conditions la performance face à la corrosion localisée est importante [115].

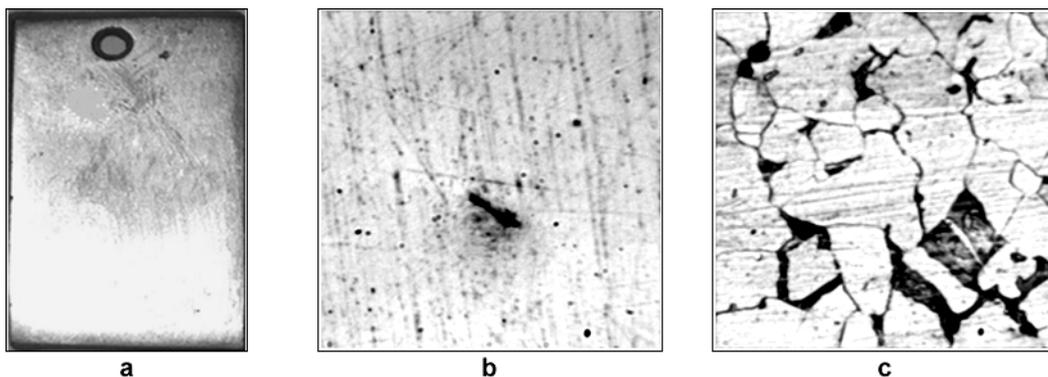


Figure 2-1: Observation au microscope optique : (a) observation brute, (b) après polissage, (c) après polissage et révélation au nital

2.2 Préparation des solutions

Dans pratiquement tout notre travail, nous préparons différentes solutions contenant différentes concentrations de réactifs chimiques et nous mesurons la performance de l'acier dans ces environnements pour en déduire l'efficacité de l'inhibiteur.

Toutes nos solutions ont été préparées à partir de l'eau desionisée à conductivité ionique d'environ 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH neutre. Nous avons utilisé :

- NaCl comme source d'ions chlorures. Les ions chlorures jouent le rôle d'agent piqûrant.
- Les carbonates de sodium Na_2CO_3 et bicarbonates de sodium NaHCO_3 comme sources respectivement des carbonates CO_3^{2-} et bicarbonates HCO_3^- . Les carbonates et bicarbonates jouent le rôle de l'inhibiteur
- Les iodates de potassium KIO_3 comme source d'iodates IO_3^- . Les iodates jouent le rôle d'un agent oxydant qui peut stimuler le rôle inhibiteur des carbonates et bicarbonates.
- Occasionnellement, nous avons utilisé de la soude NaOH ou de l'acide nitrique HNO_3 pour effectuer des ajustements de pH.

Notre espace expérimental est décrit par la Figure 2-2

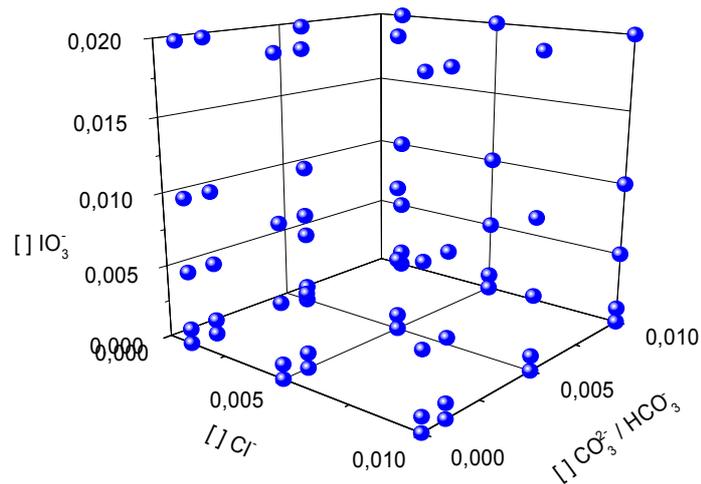


Figure 2-2: Espace expérimental

Chaque point de cet espace correspond à une solution préparée et à des mesures de performance de l'acier dans la solution en question. Le choix de ces concentrations a été défini de façon à ce que la piqûration ait lieu dans le domaine de la passivité tel que nous le verrons dans le chapitre III et que la concentration

de l'inhibiteur soit en mesure de faire varier ce potentiel. En effet la concentration des chlorures dans le circuit secondaire est trop basse pour que l'on puisse voir au cours d'un balayage électrochimique une initiation de piqûre.

Parmi les facteurs physiques les plus influents dans notre étude figurent le pH, la conductivité ionique et la température. La température de la solution est censée être constante aux environs de 20°C. Le pH et la conductivité varient avec la composition chimique de la solution. Ces deux grandeurs sont mesurées directement après la préparation de la solution au moyen d'un pH-mètre conductimètre Consort 835.



Figure 2-3: pH-mètre et conductivimètre utilisé

2.3 Préparation de la cellule électrochimique

Les études électrochimiques ont été menées au moyen d'un montage électrochimique à trois électrodes que l'on peut voir sur la Figure 2-4.

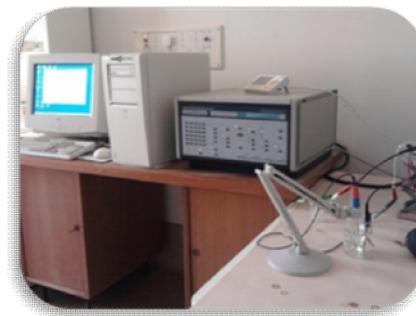


Figure 2-4 : Image descriptive du montage électrochimique

Une cellule en verre ouverte d'une capacité de 250 ml a été adaptée pour contenir des électrodes et la solution à étudier. Nous avons volontairement choisi de travailler dans des solutions aérées. Après avoir rempli la cellule par la solution à étudier, nous y plaçons trois électrodes : une électrode de travail, une électrode de référence et une contre électrode.

L'électrode de travail est constituée de l'acier au carbone, dont seule une extrémité est exposée à la solution. Sur l'autre extrémité, nous avons soudé un fil en cuivre pour contrôler le potentiel électrique du matériau. L'ensemble est protégé par un enrobage en résine. Le potentiel de l'électrode de travail se réfère à l'électrode de référence dont le potentiel est fixe et qui ne réagit pas avec le milieu. Dans tous nos travaux, nous avons utilisé une électrode de référence au calomel saturée constituée d'un fil de platine plongé dans une solution KCl saturée soit 3,4 mole/litre. La collecte du courant est assurée par la contre électrode composée d'une feuille de platine de 20 cm². Le platine est un bon conducteur électrique mais il est suffisamment inerte chimiquement.

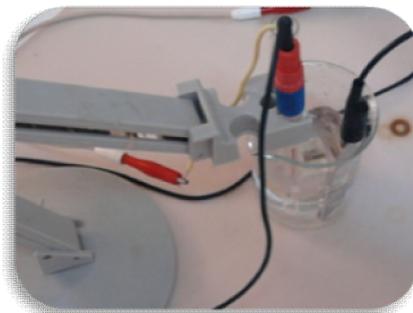


Figure 2-5: Image descriptif de la cellule électrochimique

2.4 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est préparée à partir de l'acier dont la composition est donnée dans le Tableau 2-1. L'échantillon est au préalable soumis à un traitement thermique à 950°C pendant une demie heure suivi d'un refroidissement lent, afin de lui procurer une homogénéité structurale. Sur une surface, un fil électrique est ensuite soudé. Tout l'échantillon est recouvert au préalable d'un vernis isolant électrique et inerte chimiquement et qui permet de protéger le contour de

l'échantillon des attaques latérales. L'échantillon est ensuite enrobé dans une résine époxy tel qu'indiqué sur la Figure 2-6.

La surface du matériau exposée à la solution est : 0.224 cm^2 . Avant chaque expérience, la surface est polie au papier abrasif x800, ensuite rincée avec l'acétone puis l'eau désionisée.

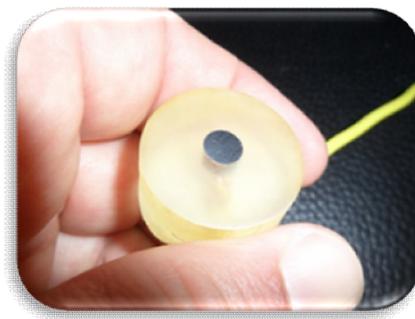


Figure 2-6: Image de l'électrode de travail

2.5 L'équipement électrochimique

Les manipulations électrochimiques ont été menées au moyen d'un potentiostat de marque EG&G modèle 273A capable de délivrer des courants stables dans la gamme $1\mu\text{A}$ -2A (Figure 2-7). Le potentiostat possède trois sorties pour le contrôle des trois électrodes et une interface de contrôle et d'acquisition de données. Il est piloté par le logiciel "Soft Corr. III M352" dont l'interface est indiquée par la Figure 2-8.

Tous nos travaux se basent sur des balayages potentiodynamiques qui consistent à varier le potentiel de l'électrode de travail et à collecter le courant. Dans la majorité des expériences, nos conditions expérimentales étaient les suivantes :

- Vitesse de balayage de : 1 mV/s ;
- Bornes de potentiel : de $-0,8$ à $+1 \text{ V/SCE}$;
- Sensibilité du courant : $1\mu\text{A}$;



Figure 2-7: potentiostat de marque EG&G modèle 273A

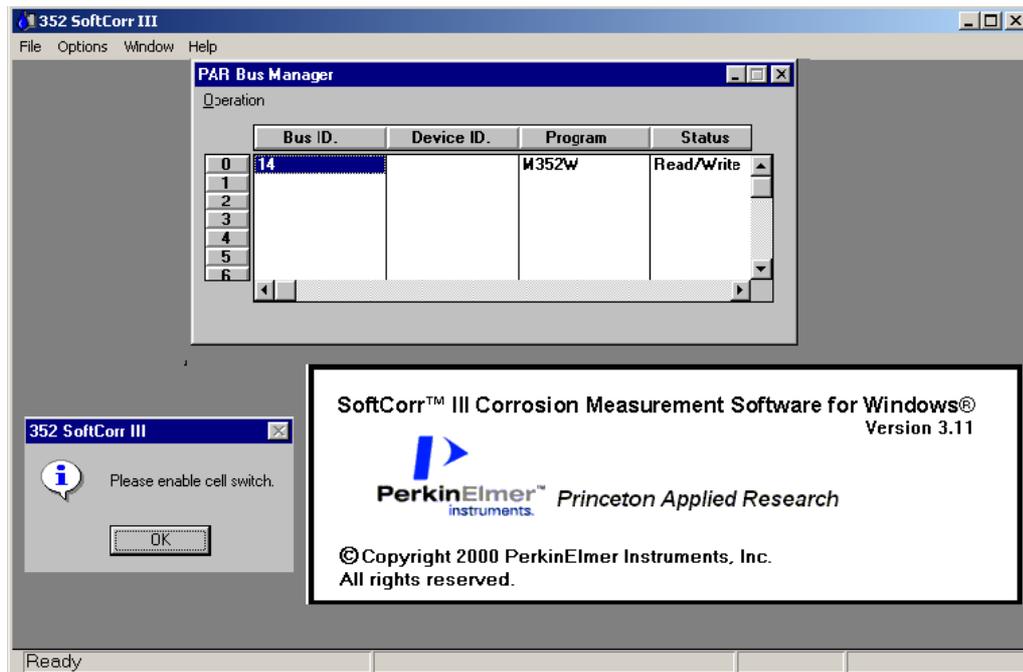


Figure 2-8: L'interface du logiciel "Soft Corr. III M352"

2.6 Procédure de contrôle et l'acquisition des données

Les mesures électrochimiques se font en deux étapes. Pour chaque point de l'espace expérimental de la Figure 2-2, nous prélevons dans une expérience le potentiel du circuit ouvert et ensuite dans une autre expérience totalement indépendante le potentiel de piqûration.

2.6.1 Le potentiel du circuit ouvert

Ce potentiel correspond à l'équilibre du matériau dans l'environnement, c'est-à-dire la solution préparée. Ce potentiel dépend de la composition chimique de la

solution. Il est nécessaire de le relever avant de faire le balayage en potentiel, car le potentiel de piqûration devrait être rapporté au potentiel de circuit ouvert.

Pour prélever le potentiel du circuit ouvert, avec le logiciel SoftCorr III, nous contrôlons la cellule à travers l'interface dédiée et indiquée sur la Figure 2-9.

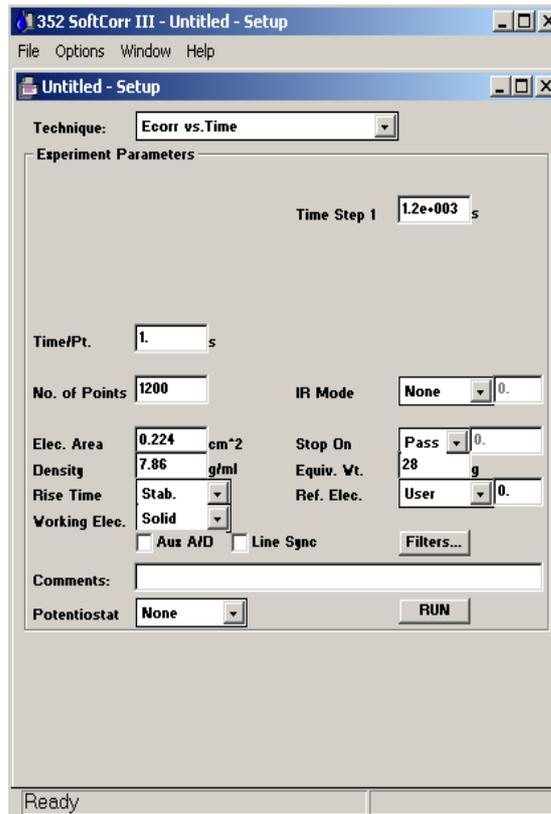


Figure 2-9: Interface de contrôle pour l'acquisition du potentiel du circuit ouvert

Une fois les paramètres introduits, nous lançons le programme à travers le bouton "run". Le potentiel de circuit ouvert (E) évolue en cours d'acquisition tel que montré sur la Figure 2-10. Après 20 minutes, nous considérons que le potentiel du circuit ouvert a été atteint. Ce potentiel est alors prélevé.

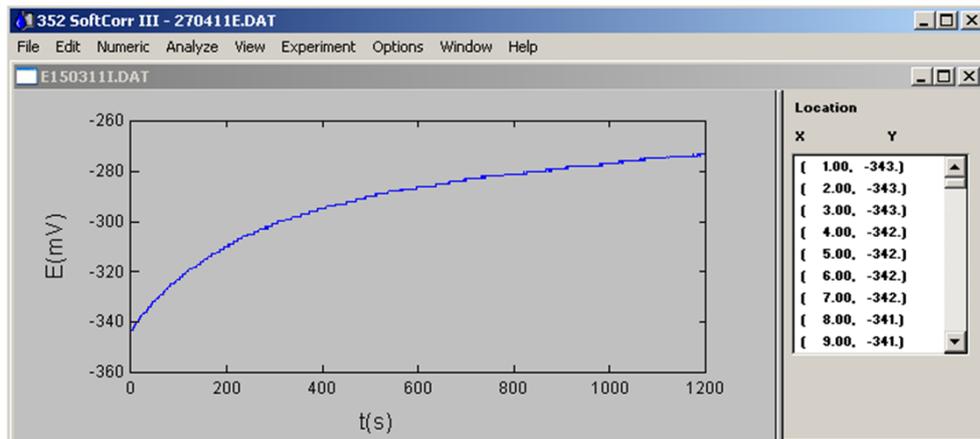


Figure 2-10: Courbe type montrant l'évolution du potentiel de circuit ouvert au cours du temps

2.6.2 Le potentiel de piqûration

Le potentiel de piqûration est notre indicateur de performance. Il nous permet de voir à quel niveau de potentiel le matériau est capable d'arriver sans qu'il y ait rupture du film passif. Plus ce potentiel est élevé plus l'inhibiteur utilisé est efficace. Le potentiel de piqûration est obtenu des voltammogrammes. Un voltammogramme est la réponse en courant de l'interface acier/solution suite à la variation du potentiel du matériau au cours du temps.

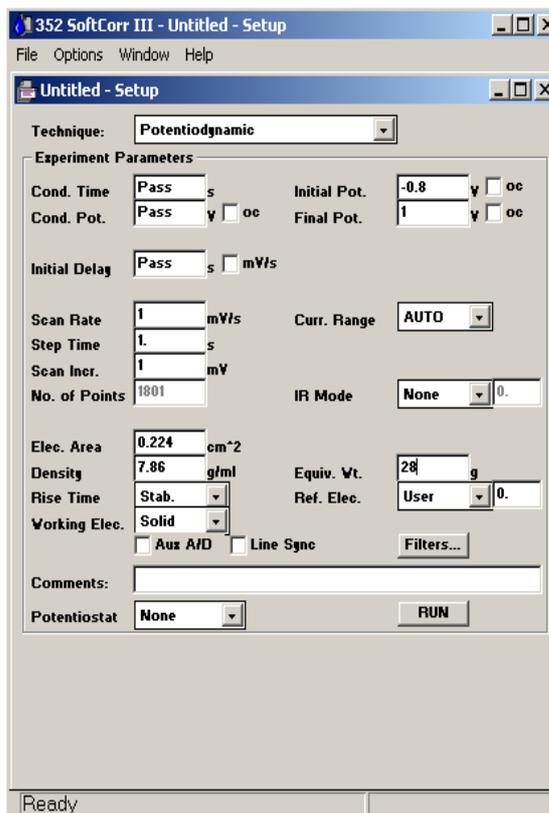


Figure 2-11: Interface de contrôle pour l'acquisition du courant en fonction de la variation du potentiel

Pour l'acquisition d'un voltamogramme, nous introduisons les données de contrôle grâce à l'interface de la Figure 2-11. Nous introduisons par exemple les limites et la vitesse de balayage la sensibilité etc. Nous lançons le programme avec le bouton "Run".

Le balayage en potentiel s'initie alors et l'acquisition des données s'effectue dans l'interface de la Figure 2-12. A gauche de l'interface, nous observons graphiquement le courant $\log(I)$ collecté sur l'axe des abscisses en fonction de la variation du potentiel portée sur l'axe des ordonnées. Il est également possible d'obtenir le même graphe sous forme $I=f(E)$ tel que montré sur la Figure 2-13. Les données sont également rassemblées numériquement dans une table à droite de l'interface.

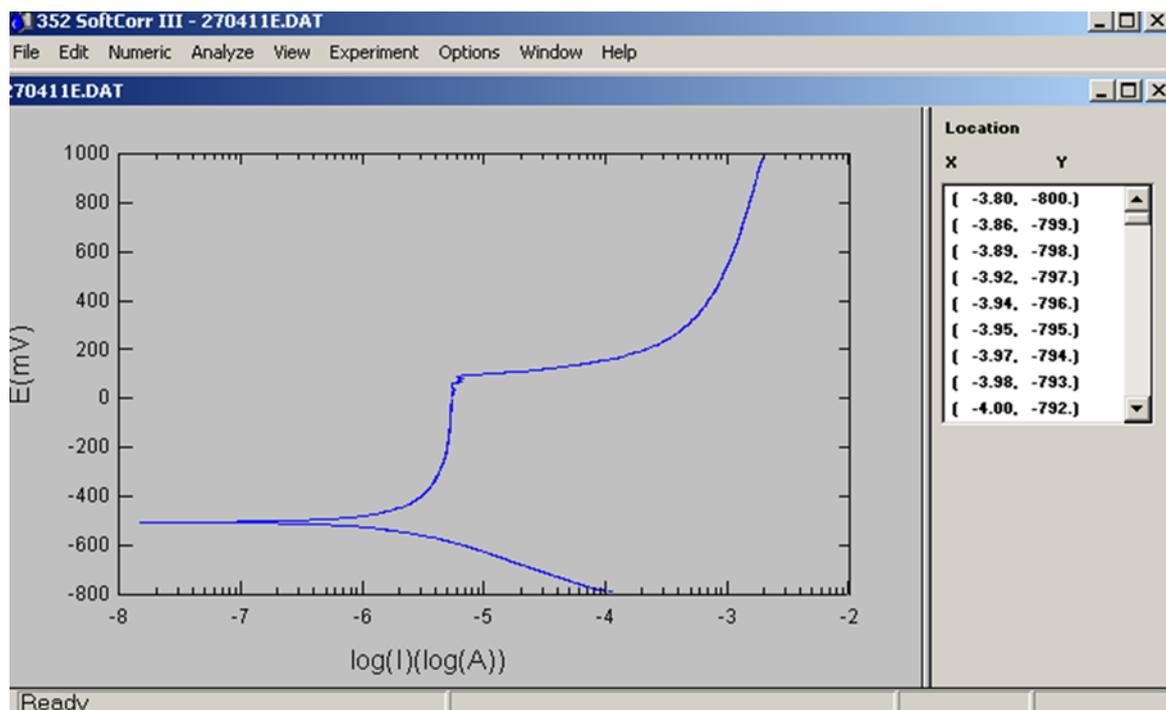


Figure 2-12: Courbe type montrant l'acquisition du courant en $\log(I)$ en fonction du potentiel E contrôlé

Une fois le voltamogramme obtenu, nous en tirons le potentiel de piqûration. Pour cela, nous avons choisi le mode d'affichage de la Figure 2-13. En effet, il est plus facile sur la Figure 2-13 que sur la Figure 2-12 de relever des variations brusques de courant dans le domaine passif. Nous avons considéré dans tout notre travail que le potentiel de piqûration est celui qui correspond à une augmentation brusque du courant dans le domaine de la passivité. Cette augmentation ne devrait pas correspondre à des réactions d'oxydation ni au courant d'évolution de l'oxygène qui a lieu au-delà de $1V/ECS$.

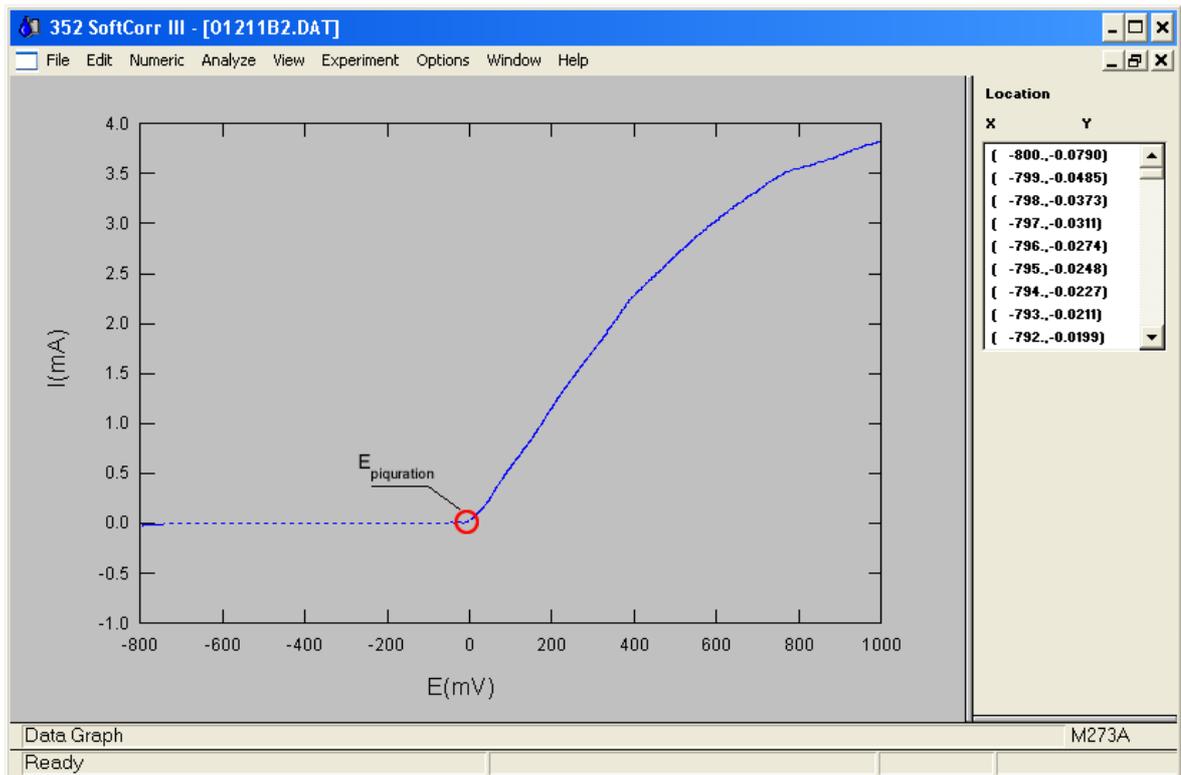


Figure 2-13: Courbe type montrant l'acquisition du courant (I) en fonction du potentiel (E)

Après avoir réalisé tout le programme de l'espace expérimental de la Figure 2-2, nous rassemblons nos résultats dans une table exploitée entre autre par la suite dans le travail de modélisation.

Chaque expérience a été répétée deux fois. Les deux tables expérimentales ont été placées en Annexe A du présent document.

CHAPITRE 3

RESULTATS & DISCUSSION

Le présent chapitre est formé de trois parties :

La première rassemble les résultats que nous avons obtenus au cours des expériences électrochimiques. Dans cette partie nous avons essayé de voir quel était l'effet des concentrations des réactifs chimiques sur les propriétés physico-chimiques des solutions. Ensuite, nous avons étudié, indépendamment pour chaque réactif, l'efficacité d'inhibition de la corrosion localisée ; l'effet de synergie avec un oxydant et nous avons mené une comparaison entre les carbonates et les bicarbonates.

Dans la seconde partie nous présentons quelques observations de surface au moyen de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à une analyse chimique ponctuelle par EDX.

Dans la troisième partie, nous présentons les résultats sur l'application d'un programme basé sur les neuro-flous, qui est une combinaison des réseaux de neurones artificiels avec la logique floue, dans le but de prévoir le potentiel de piqûration en fonction des propriétés physico-chimiques des solutions.

A l'issue de ce chapitre nous comparons les résultats que nous avons obtenus avec les carbonates et bicarbonates et ceux obtenus par le passé au laboratoire, et qui concernent d'autres inhibiteurs inorganiques et non toxiques : les tungstates, les molybdates, les silicates et les phosphates.

3.1 Etude électrochimique

3.1.1 Effet des concentrations des réactifs chimiques sur les propriétés de la solution

Les réactions chimiques, électrochimiques, les réactions au niveau de l'interface solide/liquide sont fortement influencées par l'acidité du milieu et par la quantité d'espèces chargées. Ces influences sont indiquées par les grandeurs pH et conductivité. Dans ce qui suit nous allons utiliser des réactifs qui affectent différemment le pH et la conductivité. Il est donc important de connaître les influences séparées sur ces grandeurs.

Sur la Figure **3-1** nous représentons l'influence de la concentration des chlorures sur le pH et la conductivité. Les deux axes ordonnés représentent ces deux grandeurs.

Nous constatons que la concentration des chlorures n'a absolument aucune influence sur le pH de la solution. Par ailleurs il apparaît clairement sur la figure une dépendance linéaire de la conductivité ionique en fonction de la concentration de chlorure.

Ce comportement des chlorures est prévisible dans la mesure où le sel de chlorure se dissout en solution totalement et les ions chlorure ne s'hydratent pas pour affecter de pH.

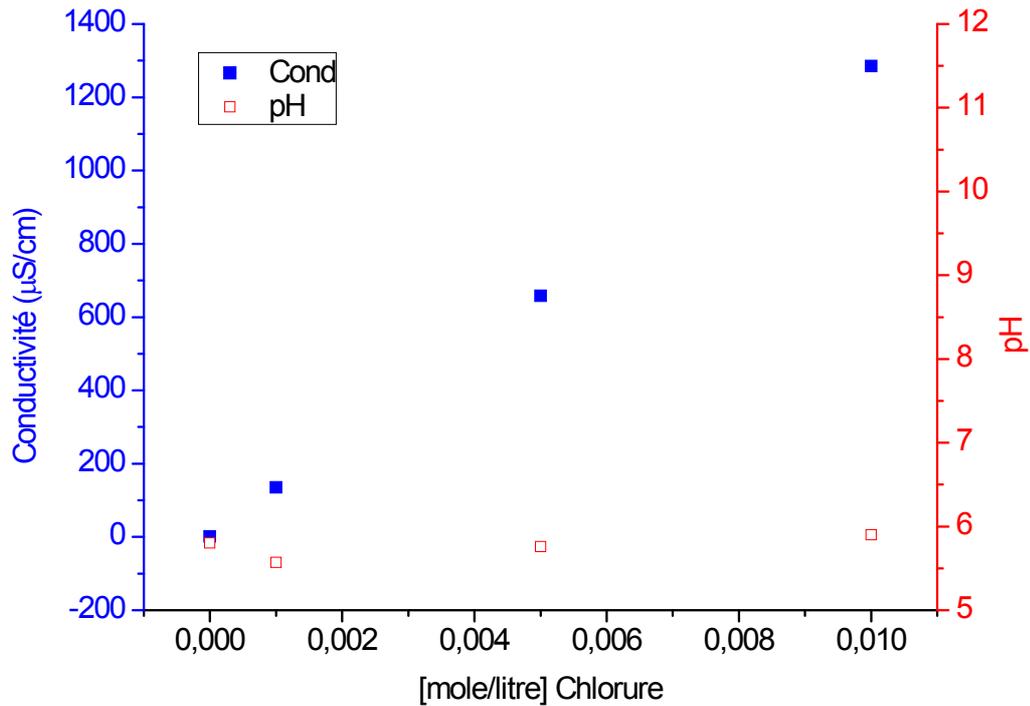


Figure 3-1 effet de la concentration des chlorures sur le pH et conductivité

Les concentrations des carbonates ont des influences sur les caractéristiques de la solution préparée. Comme nous avons vus dans le cas des chlorures, cette influence sur le pH et la conductivité, représentée sur la figure ci-dessous, on constate que le l'augmentation de la conductivité évolue proportionnellement avec l'augmentation de la concentration des carbonates. Cette évolution est prévisible. Elle est vérifiée par la relation:

$$(Eq.3.1)$$

Où z_j , u_j et C_j sont respectivement la charge, la mobilité et la concentration de chaque espèce ionique présente dans l'eau. Alors que F est la constante de Faraday, elle vaut : 96484.6 C. La mobilité d'une espèce est exprimée par la relation:

$$(Eq.3.2)$$

où η et r représentent respectivement la viscosité du milieu et le rayon de la particule chargée.

La dissolution des carbonates dans la solution induit une augmentation de la conductivité et du pH tel que nous l'observons sur la Figure 3-2. Ceci en raison de l'équilibre carbonique qui s'établit entre les différentes espèces carboniques. Le carbonate prédomine dans la zone de pH élevée et supérieure à 10,33. L'équilibre de ces espèces s'établit selon les réactions ci-dessous :

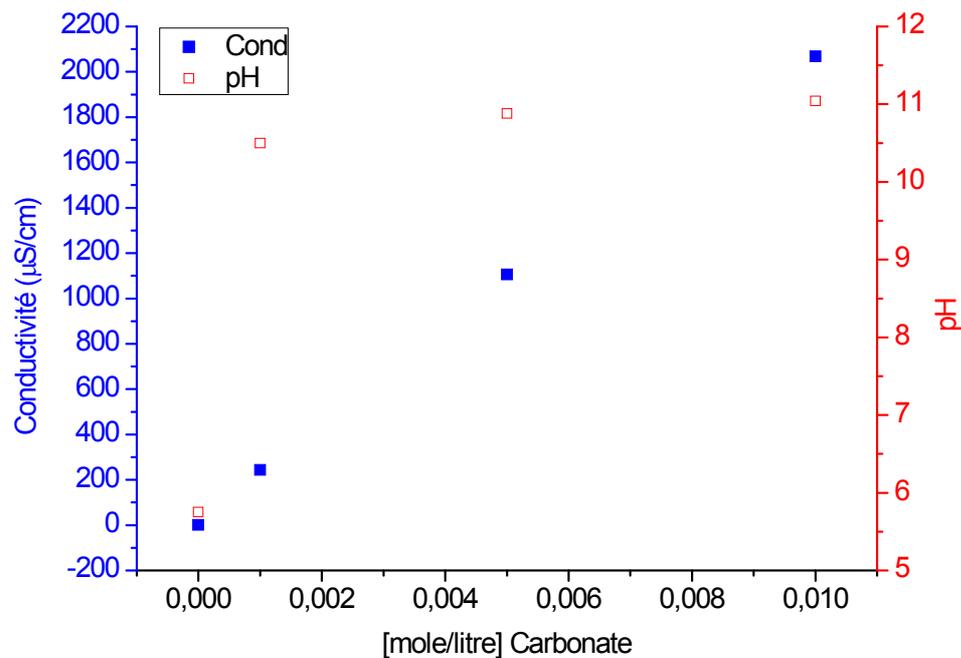
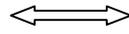


Figure 3-2: effet de la concentration des carbonates sur le pH et la conductivité

Sachant que les bicarbonates sont des bases conjuguées des carbonates et que leur domaine de prédominance est essentiellement dicté par le pH, il serait intéressant de voir quelle est l'influence de la concentration des bicarbonates sur le pH et la conductivité des solutions. Sur la Figure 3-3 nous avons disposé l'évolution du pH et de la conductivité en fonction de la concentration des bicarbonates. Les résultats montrent, comme la figure précédente, une évolution linéaire de la conductivité ionique de la solution et également une influence sur le cours du pH. Les valeurs du pH restent néanmoins faibles par rapport à ceux obtenus avec les carbonates. Ces évolutions sont prévisibles dans la mesure où

nous avons dissociation des molécules de bicarbonates en solution et établissement d'équilibres selon les réactions précédemment citées.

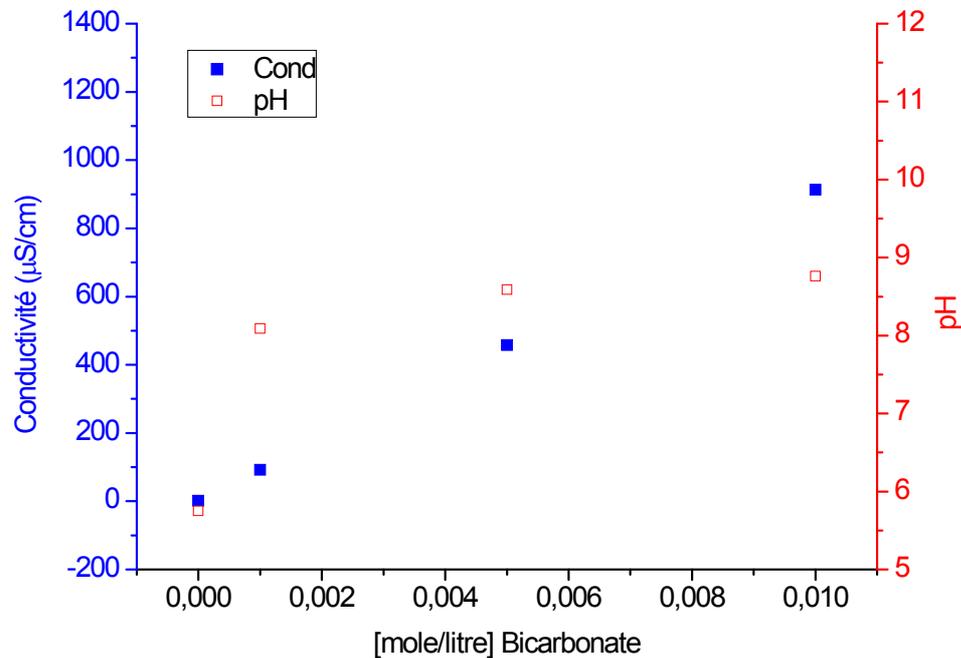


Figure 3-3: effet de la concentration des bicarbonates sur le pH et la conductivité

Comme nous avons utilisé les iodates en tant qu'agent oxydant, il est également important de connaître leur influence sur la conductivité et le pH. Cette influence est représentée sur la Figure 3-4. De même que les figures précédentes, nous représentons les grandeurs pH et conductivité sur les axes verticaux en fonction de la concentration des iodates et en absence autres réactifs. Contrairement aux carbonates et bicarbonates, les iodates n'ont absolument aucune influence sur le pH de la solution. Par contre la conductivité ionique évolue, comme dans les cas précédents, linéairement avec la concentration du réactif. Ce comportement des iodates en solution est prévisible dans la mesure où les ions IO_3^- ne s'hydratent pas ce qui n'altère pas le pH de la solution, mais la dissociation de la molécule KIO_3 est totale.

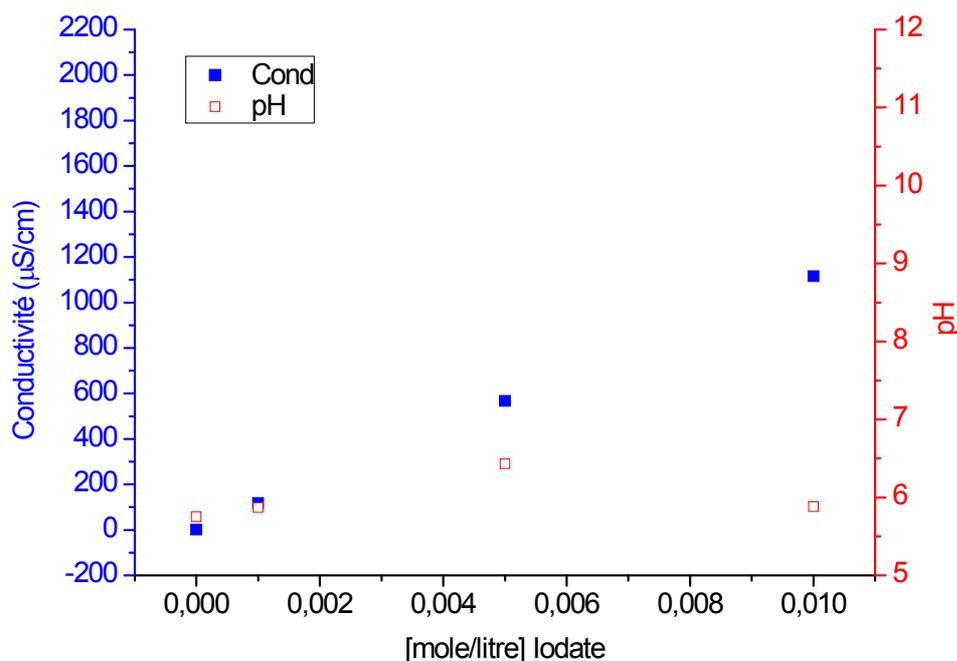


Figure 3-4: effet de la concentration des iodates sur le pH et la conductivité

3.1.2 Effet de la concentration des réactifs sur le potentiel libre

Le potentiel libre est le potentiel atteint par un matériau dans un environnement donné. Dans un environnement, l'interface du matériau est le siège d'un ensemble de réactions notamment électrochimiques parmi lesquelles des dissolutions et des réductions. Le potentiel du matériau varie alors en fonction des réactions mises en jeu. Au bout d'un certain temps, un équilibre des réactions est atteint. Le potentiel du matériau se stabilise. C'est ce potentiel que l'on appelle : potentiel libre, potentiel du circuit ouvert ou potentiel de corrosion [29].

Connaître le potentiel libre d'un matériau dans un environnement est très important, car en réalité toutes les réactions d'oxydations, de réduction ou de toute autre nature se font relativement à ce potentiel d'équilibre. La variation de ce potentiel peut également donner des indications sur le type d'actions d'un inhibiteur de corrosion.

Dans ce qui suit, nous discutons la variation du potentiel libre en fonction de la composition chimique des solutions. Dans un premier temps nous nous intéressons à l'effet de chaque réactif sur ce potentiel. Ensuite nous verrons

comment varie ce potentiel en fonction d'une présence simultanée des carbonates et de l'iodate.

Sur la Figure 3-5 Nous avons représenté l'évolution du potentiel du circuit ouvert de notre électrode de travail sans polarisation externe. Cette évolution a été suivie durant 20 minutes. Nous considérons en effet qu'au bout de cette durée. Le potentiel d'équilibre est atteint. Ce suivi a porté sur les trois concentrations des chlorures.

Ce que nous constatons c'est que :

- Le potentiel initial est différents quelque soit la composition de la solution. Même en reprenons les mêmes conditions expérimentales le potentiel libre initial est à chaque fois différent ;
- Au cours de la durée de suivie, le potentiel évolue négativement ;
- Le potentiel libre final augmente "cathodiquement" avec la concentration des chlorures.

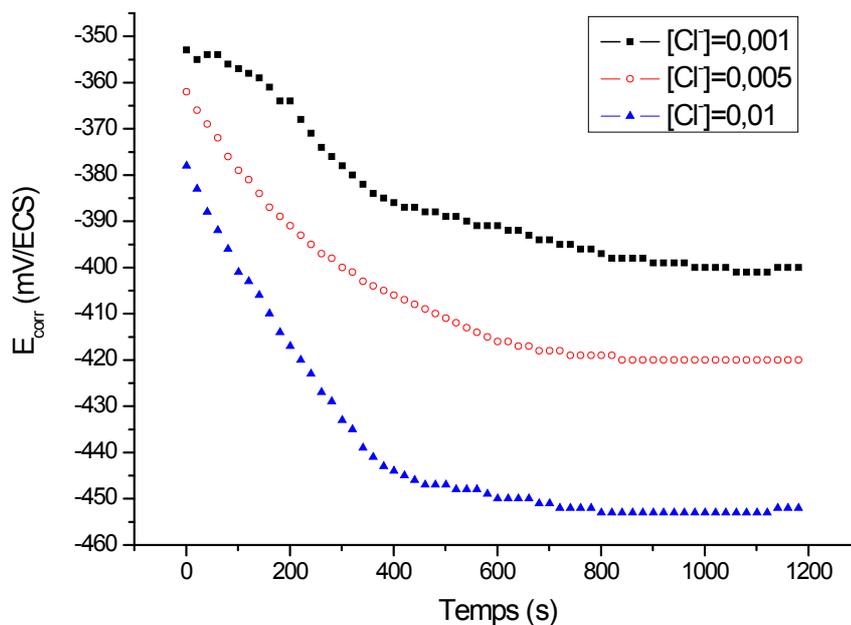


Figure 3-5: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour différentes concentrations de chlorure

Le fait que le potentiel du circuit ouvert soit différent au début de chaque expérience peut être lié à la différence de la concentration des réactifs, mais également à l'état de la surface à l'issue de chaque préparation. En effet il est tout à fait possible qu'après polissage, rinçage et séchage de la surface il se forme un film naturel à la surface du matériau dont la composition et l'épaisseur dépendent d'une multitude de facteurs [46]. L'état initial de la surface et les conditions expérimentales ne sont jamais parfaitement reproductibles.

L'évolution cathodique du potentiel de circuit ouvert est due essentiellement à la réduction du film naturel, éventuellement à une réduction partielle de l'oxygène dissout selon la réaction (1.4).

La stagnation du potentiel du circuit ouvert s'effectue à un potentiel qui dépend de la concentration des chlorures est due au caractère corrosif des chlorures. Plus le potentiel du circuit ouvert est négatif plus le matériau est corrodable.

L'évolution du potentiel du circuit ouvert et sa stagnation dépendent fortement de la composition du milieu. La Figure **3-6** en est le témoignage.

Sur cette figure, nous avons disposé des courbes d'évolution du potentiel libre similaires à celles de la figure précédente. Chaque courbe correspond à la présence d'un réactif donné. Nous avons choisi délibérément de maintenir une faible concentration des chlorures.

Nous constatons que :

- Comme pour la figure précédente, les potentiels libres initiaux sont aléatoire. Les valeurs finales dépendent de la composition de la solution ;
- Nous constatons en plus que la présence des bicarbonates à 0,01 M/L déplace légèrement le potentiel libre à des valeurs plus négatives;
- Ce qui est encore plus notable c'est le déplacement anodique du potentiel libre induit par les carbonates et les iodates.

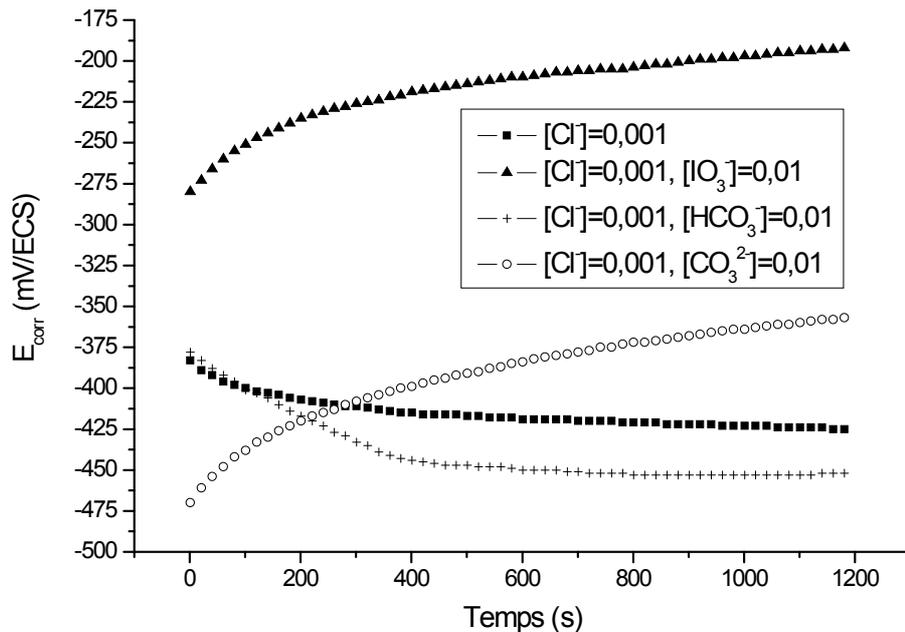


Figure 3-6: Evolution du potentiel de corrosion en fonction du temps pour les différents réactifs

De ces observations, nous pouvons dès à présent constater la faible performance des bicarbonates, contrairement aux carbonates et iodates. En effet, la présence des bicarbonates à cette concentration a tendance à rendre le matériau plus vulnérable, en ramenant son potentiel de corrosion à des valeurs basses. Ceci malgré l'augmentation du pH provoquée par la présence des bicarbonates.

Les carbonates et iodates possèdent toutefois un effet positif sur le potentiel libre. En effet nous pouvons constater que la présence de ces réactifs place le potentiel de corrosion à des valeurs plus élevées. Le pH n'y est pour rien car comme nous l'avons constaté sur la Figure 3-4. Les iodates n'affectent que très peu le pH.

Chaque réactif agit à sa manière sur le potentiel de corrosion. Son effet dépend également de sa concentration. La présence simultanée des réactifs possède également une influence sur ce potentiel. C'est cet effet que nous essayons de montrer sur les figures suivantes.

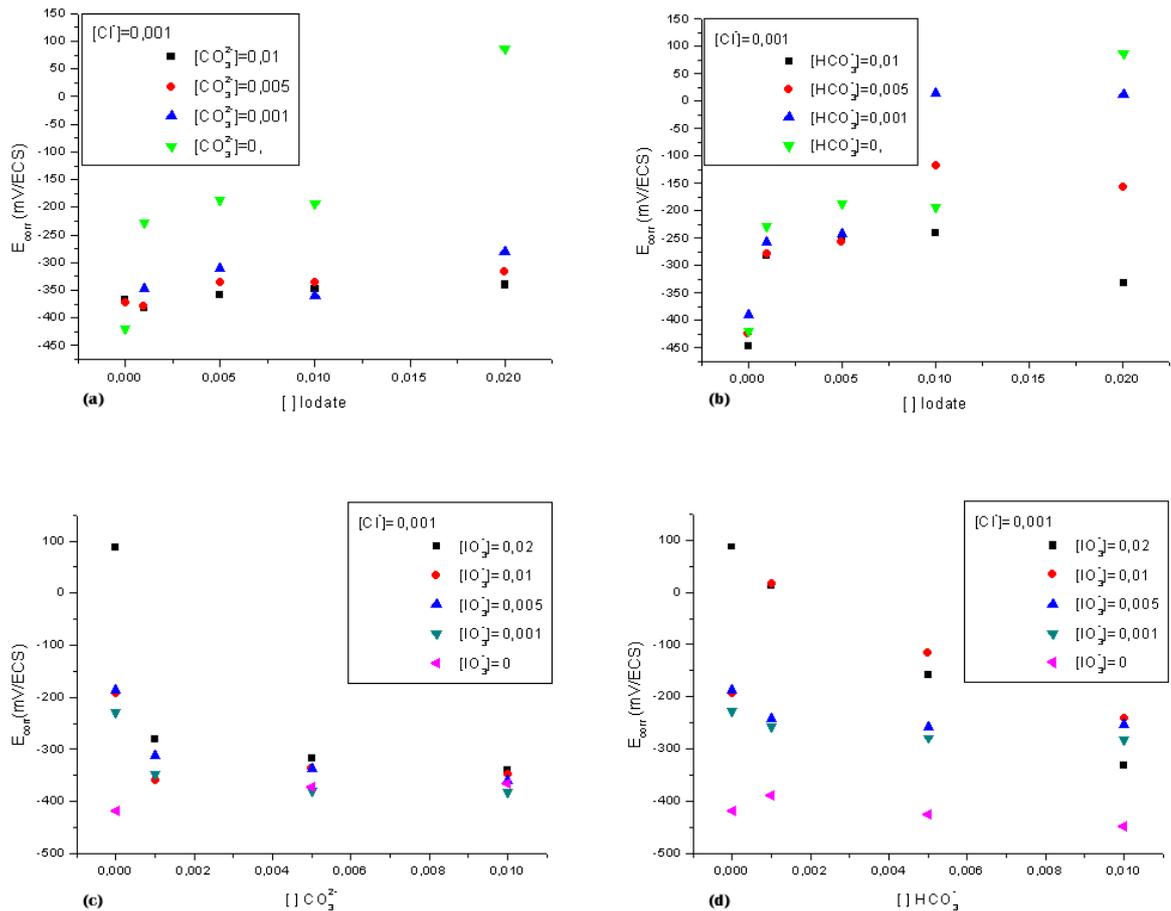


Figure 3-7: Variation du potentiel de corrosion en fonction de la présence simultanée de l'inhibiteur et de l'oxydant

Les quatre figures ont toutes été obtenues avec 0,001 M/L de chlorures. Les figures (a) et (c) correspondent à la présence simultanée des carbonates et iodates. Il s'agit des mêmes points expérimentaux que nous avons disposés de deux manières différentes de façon à observer l'influence de chaque réactif sur le potentiel de corrosion. Les figures (b) et (d) ont été obtenus de la même manière sauf que nous avons utilisé les bicarbonates à la place des carbonates.

Ce que nous constatons de ces figures c'est que le potentiel libre en présence des carbonates est assez reproductible quelque soit la concentration des iodates et même celle des carbonates. Alors que en présence des bicarbonates, on constate tel que indiqué sur la figure (d), un rapprochement des potentiels de circuit ouverts à mesure que la concentration des bicarbonates augmente.

La raison à ce comportement serait liée au pH de la solution. En effet ce pH augmente fortement avec la concentration des carbonates. Il augmente faiblement

avec celle des bicarbonates. Mais il n'augmente pas du tout avec la concentration des iodates ou des chlorures. Aux pH élevés le potentiel libre va donc dépendre en grande partie du pH de la solution alors que pour les solutions neutres ou proches de la neutralité, plusieurs facteurs notamment la concentration des réactifs peuvent affecter la valeur de ce potentiel.

3.1.3 Effet de la concentration de l'agent piqûrant sur la piqûration

Le potentiel de piqûration de la corrosion localisée est un facteur important pour déterminer la résistance du matériau à une attaque localisée. Ce potentiel est prélevé de la courbe du courant obtenue en faisant varier le potentiel du métal. Sur le voltamogramme, ce potentiel correspond au moment où l'on enregistre une augmentation brusque du courant anodique. Tout au long de notre étude, nous avons considéré cette grandeur comme un indicateur de performance : un bon inhibiteur aura donc à déplacer anodiquement ce potentiel et à l'inverse un agent piqûrant devrait réduire ce potentiel.

Sur la figure 5, nous avons disposé un ensemble de voltamogrammes obtenus dans des solutions de différentes concentrations de chlorures, mais en l'absence de tout inhibiteur ou oxydant. L'idée est de voir quelle est l'influence de la concentration des chlorures sur le potentiel de piqûration et cela en l'absence de tout réactif à caractère inhibiteur.

Ce que l'on constate de cette figure, c'est la présence d'un faible courant cathodique qui en fait dépend de la conductivité ionique de la solution. En effet pour une concentration nulle de chlorures, nous avons une conductivité ionique de l'ordre de quelque $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ce que l'on constate dans le domaine anodique c'est que lorsqu'il y a piqûration, celle-ci apparaît toujours au même potentiel. La concentration des chlorures ne semble avoir une influence que sur la pente de la densité de courant.

Ce comportement de l'acier en milieu piqûrant et en l'absence d'inhibiteurs est prévisible. Car dans ce domaine de pH (neutre) la surface du matériau ne se passive pas. L'attaque localisée des chlorures intervient alors dès que

thermodynamiquement nous nous plaçons dans des conditions de dissolution du fer selon la réaction :



Il n'y a pas de film passif pour retarder la piqûration c'est la raison pour laquelle toutes les courbes semblent décrocher au même potentiel. La différence dans la pente des courants est due au fait que les chlorures accélèrent l'évolution des piqûres éventuellement en augmentant le nombre de sites de piqûration ou encore en accélérant l'attaque en profondeur.

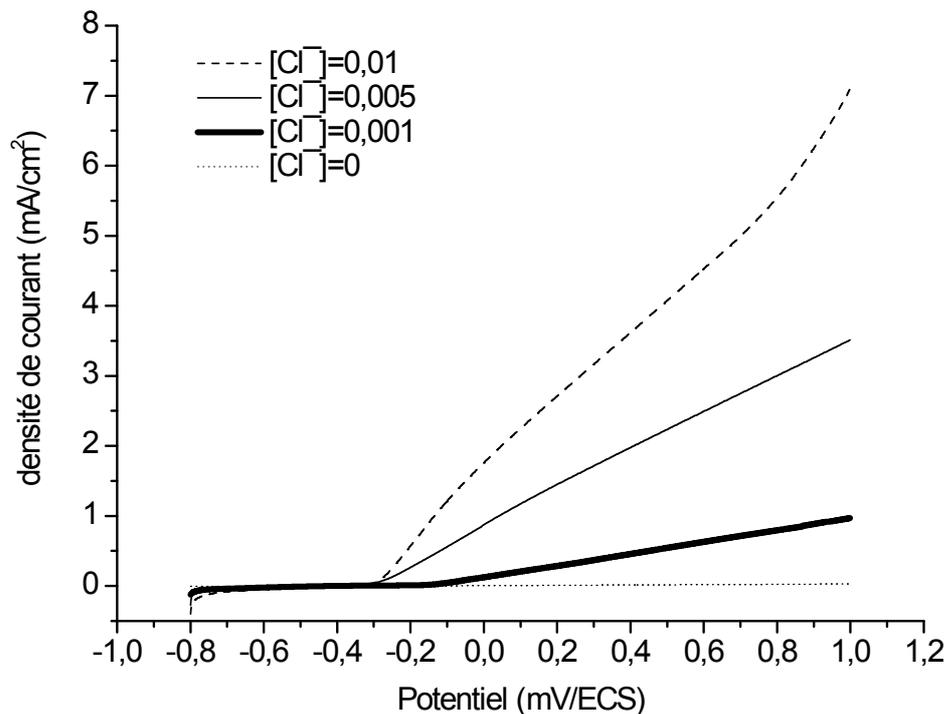


Figure 3-8: voltammogramme en absence et en présence de différentes concentrations de chlorures

3.1.4 Etudes des bicarbonates

Avant de connaître la capacité d'un réactif à retarder ou à bloquer des attaques localisées de surface, il est intéressant de savoir quel est le comportement électrochimique de ce réactif en présence du matériau étudié et en absence de l'agent piqûrant.

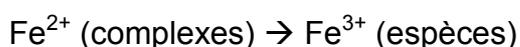
Sur la Figure 3-9, nous avons placé un ensemble de voltammogrammes obtenus pour différentes concentrations de bicarbonates.

Ce que nous constatons c'est la présence de deux pics de courant anodiques qui semblent se déplacer dans un premier temps anodiquement à mesure que la concentration des bicarbonates augmente. Au-delà d'une concentration de 0,0125 mole/litre, les pics de courant se déplacent de nouveau mais dans le sens cathodique. Nous constatons également un inversement des hauteurs relatives de ces pics. Sur ces voltammogrammes, nous avons également relevé des perturbations de courant anodiques pour les potentiels élevés.

Les réactions anodiques relevées sur ces voltammogrammes sont reproductibles et sont dues à des réactions mettant en jeu des échanges d'électrons. Nous avons essayé de reproduire ces voltammogrammes en l'absence d'oxygène, en faisant barboter de l'azote une demie heure avant le tracé des voltammogrammes. Les résultats de la Figure 3-9 ont été reproduits. Ceci signifie que ces réactions anodiques ne font pas intervenir l'oxygène. La recherche bibliographique nous a montré que plusieurs réactions étaient possibles. Selon Legrand [25] Le premier pic de courant est dû à une première dissolution du fer en Fe^{2+} selon la réaction :



La chute du courant suivant l'augmentation du courant est due à une première précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Le deuxième pic de courant est cette fois due à l'oxydation des ions ferreux en ions ferrique Fe^{3+} . La précipitation qui s'ensuit peut se faire par formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qui évoluerait selon les réactions présentées au chapitre 1 en magnétite Fe_3O_4 . Ou bien le précipité incorporerait des ions de carbone donnant ainsi naissance à des formes dites rouilles vertes selon les réactions :



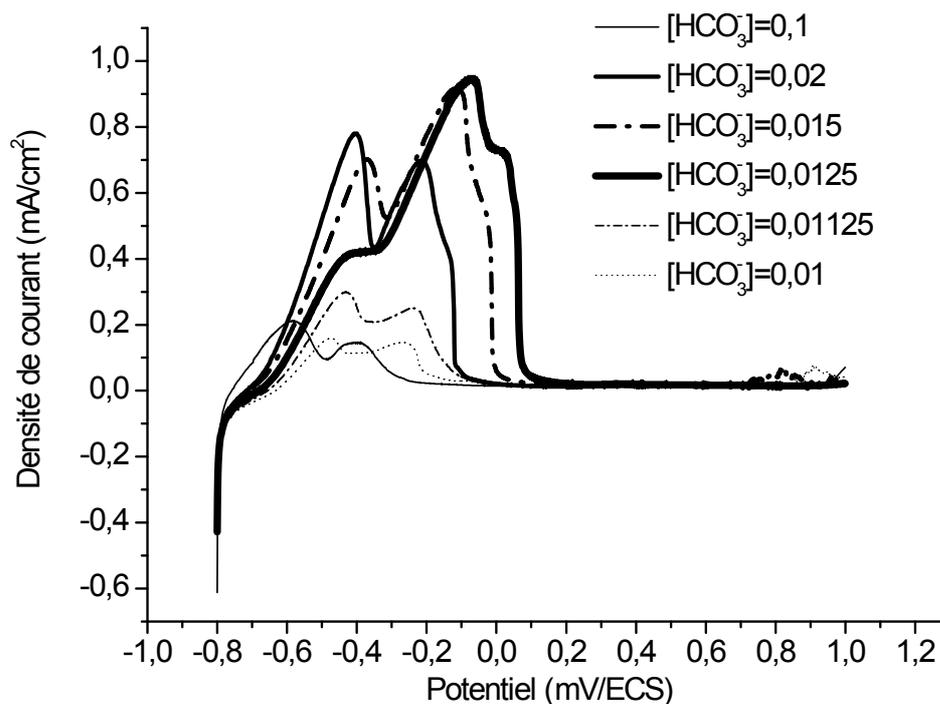


Figure 3-9: Voltammogramme du fer en présence de différentes concentrations de bicarbonates

Les conditions d'obtention des voltammogrammes précédents ont été reproduites en présence cette fois de l'agent piqûrant et pour différentes concentrations de ce dernier. Les résultats sont séparément présentés sur les trois figures suivantes.

Dans les trois cas de figures, quelque soit la concentration de l'agent piqûrant, nous observons la présence des deux pics de courant anodiques, le deuxième étant souvent masqué par l'augmentation du courant due à la piqûration. Plus la concentration des chlorures augmente et plus tôt intervient la piqûration de l'acier. Par ailleurs ce que l'on constate est que les bicarbonates n'ont que peu ou pas du tout d'influence sur le déplacement anodique du potentiel de piqûration. Nous savons d'après la Figure 3-3 que les bicarbonates augmentent le pH mais de façon pas aussi significative que les carbonates. Nous sommes donc dans des situations de faible alcalinité. Dans ces conditions la passivation de la surface du métal est assurée par un film de faible épaisseur qui ne devrait pas se comporter comme un film isolant. La surface est alors vulnérable, cette vulnérabilité augmente avec la concentration de l'agent piqûrant, et les bicarbonates

n'interviennent en aucune façon pour inhiber l'initiation ou la propagation des piqûres.

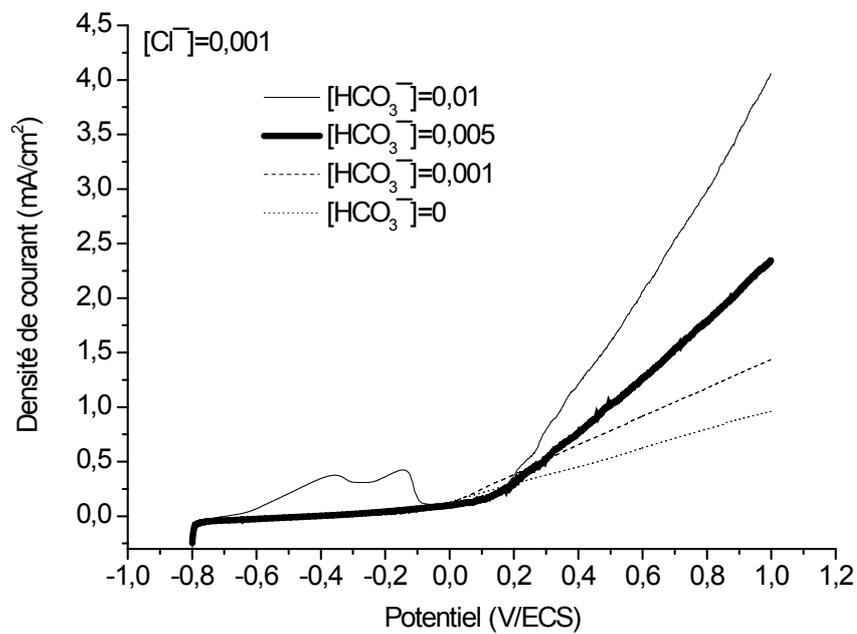


Figure 3-10: voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des bicarbonates $[Cl^-] = 0,001$ mole/litre

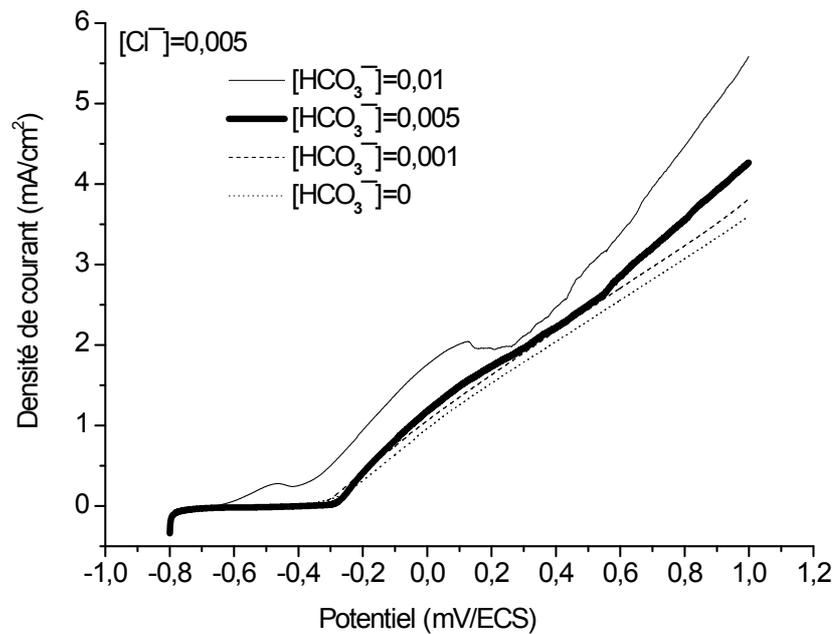


Figure 3-11: Voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des bicarbonates $[Cl^-] = 0,005$ mole/litre

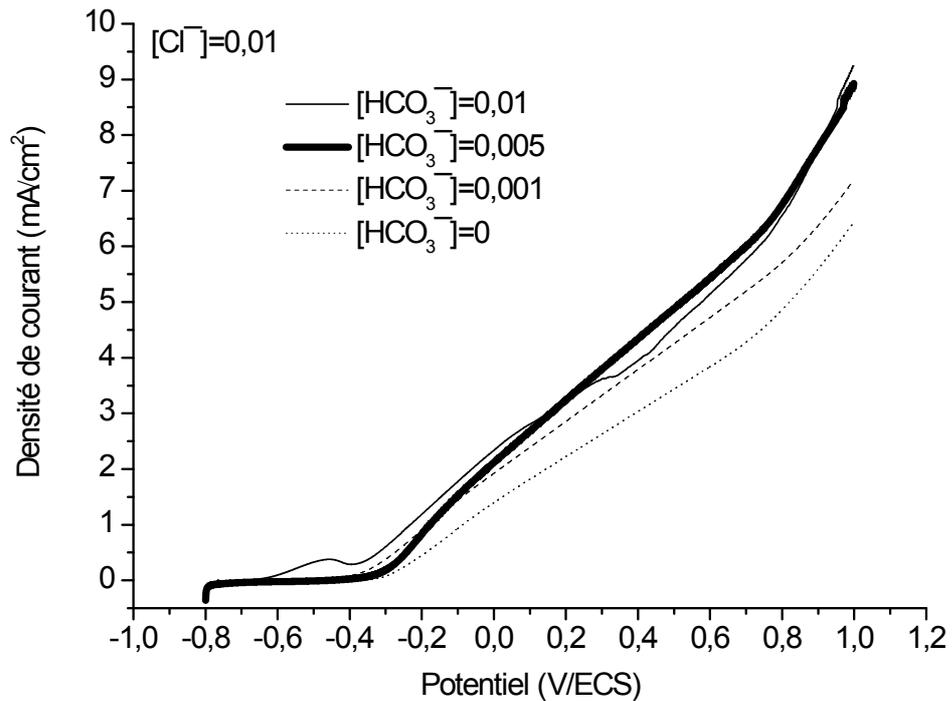


Figure 3-12: Voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des bicarbonates [Cl] = 0,01 mole/litre

3.1.5 Etudes des carbonates

Les carbonates se distinguent des bicarbonates dans leur aptitude à augmenter le pH du milieu dans lequel ils sont dissouts tel que nous le montrons sur la Figure 3-2 et la Figure 3-3. En augmentant le pH on devrait renforcer l'épaisseur et la cristallisation du film passif. Donc avec les carbonates, nous devrions avoir une influence substantielle de la concentration sur le potentiel de piqûration.

Comme nous l'avons fait avec les bicarbonates, nous avons dans un premier temps voulu voir quelle est la forme des voltamogrammes en présence de carbonates sans se placer dans des situations de piqûration. La Figure 3-13 montre les différents voltamogrammes obtenus pour différentes concentrations de carbonates. Contrairement au cas des bicarbonates, nous n'avons présence d'aucun courant anodique aux environs de -600 à -200 mV/ECS. Par contre nous avons apparition d'un courant de transpassivité qui apparaît au-delà de 700 mV/ECS.

Ce courant de transpassivité serait dû à l'oxydation d'un composé contenant des ions ferreux. En effet avec les carbonates, la formation de carbonates de fer à des potentiels plus bas peut avoir lieu. Les ions ferreux ne subissent une oxydation en ions ferriques qu'à des potentiels élevés.

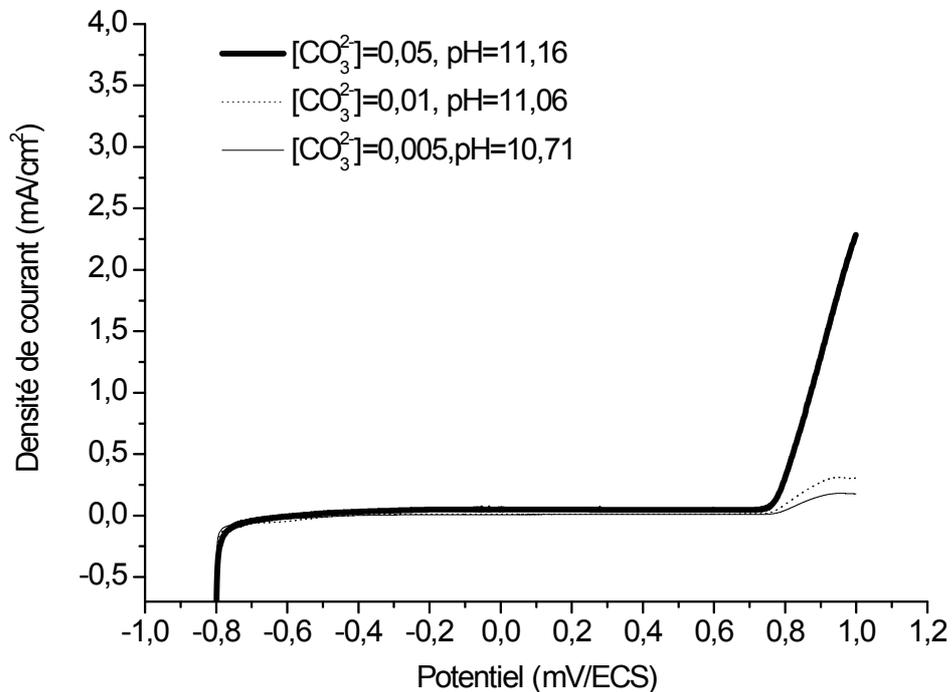


Figure 3-13: Voltamogramme du fer en présence de différentes concentrations de carbonates

La Figure 3-14, la Figure 3-15 et la Figure 3-16 rassemblent des voltamogrammes obtenus pour différentes concentrations de chlorures. Sur chaque figure nous avons fait varier la concentration des carbonates.

Ce que l'on constate c'est que pour une faible concentration des chlorures, l'augmentation de la concentration des carbonates déplace anodiquement le potentiel de piqûration. Cependant pour une faible concentration de l'inhibiteur, l'attaque intervient plutôt. Cette amélioration de la performance de l'acier par le déplacement du potentiel de piqûration s'amenuise à mesure que la concentration des chlorures augmente. Pour les concentrations élevées des chlorures, la piqûration apparaît à des potentiels proches de ceux obtenus avec les bicarbonates. L'effet néfaste pour une faible concentration de l'inhibiteur relevé sur

la Figure 3-14 a été observé pour tous les inhibiteurs de corrosion anodiques. Il serait du à un recouvrement partiel de la surface du matériau ce qui conduit à des attaques plus virulentes sur les zones non-recouvertes.

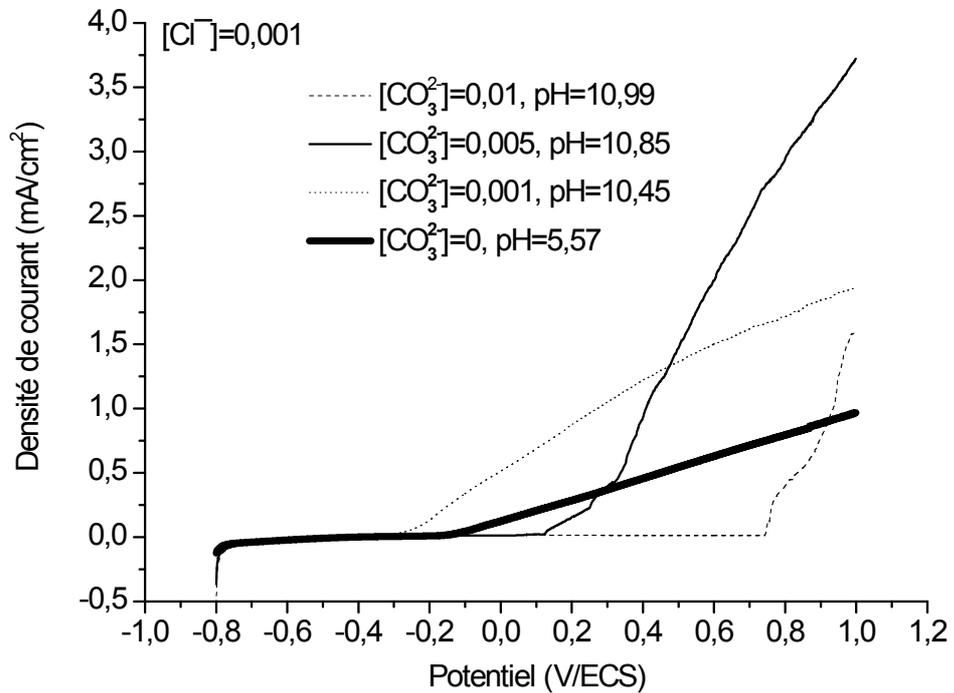


Figure 3-14: voltammogramme du fer en présence de différentes concentration des carbonates [Cl] = 0,001 mole/litre

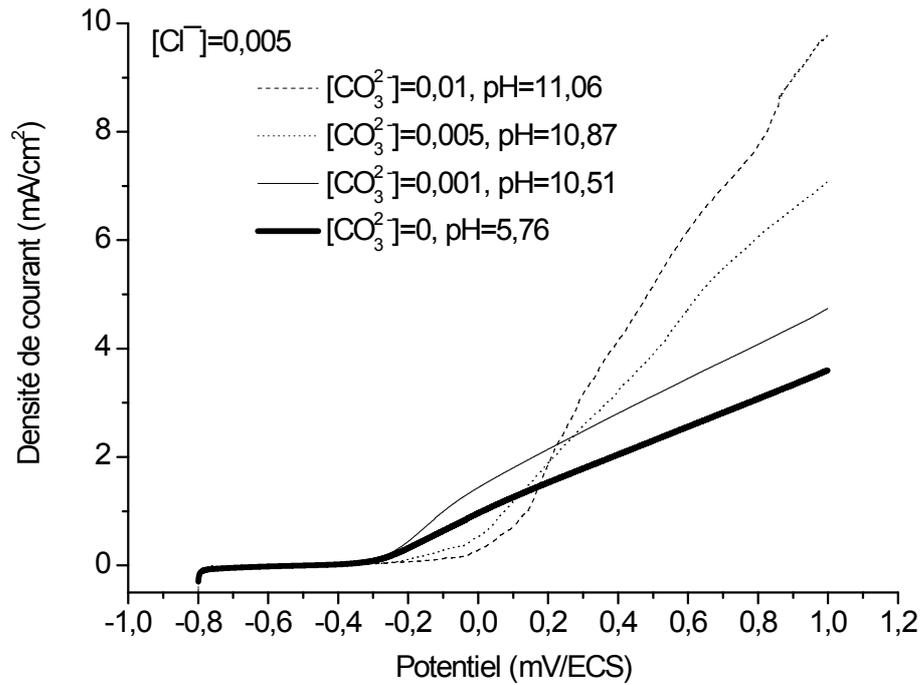


Figure 3-15: Voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des carbonates $[Cl^-] = 0,005$ mole/litre

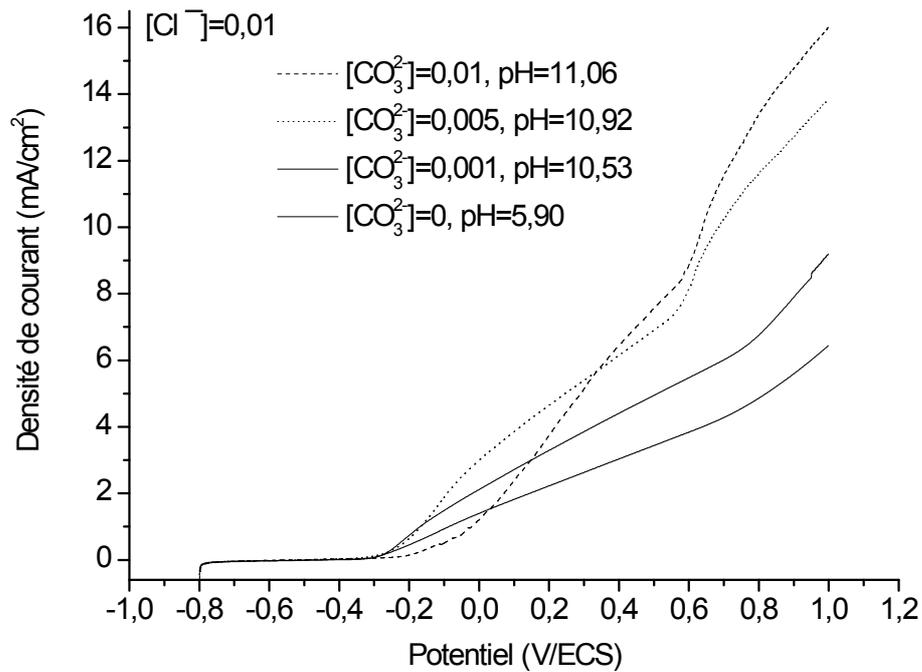


Figure 3-16: Voltamogramme du fer en présence de différentes concentration des carbonates $[Cl^-] = 0,01$ mole/litre

3.1.6 Effet des iodates

Les iodates ont été utilisés dans des études similaires menées au laboratoire de Birine et qui ont porté sur d'autres inhibiteurs : tungstates, molybdates, phosphates et silicates. Dans beaucoup de cas, il a été observé un déplacement évident du potentiel de piqûration à des valeurs plus anodiques.

En l'absence d'inhibiteurs, les iodates possèdent une capacité à déplacer anodiquement le potentiel de piqûration. En effet, nous pouvons observer sur la Figure 3-17 cette amélioration de la résistance à la corrosion localisée.

Le rôle d'un oxydant n'est pas de former un composé protecteur de la surface mais son intérêt réside dans l'oxydation des espèces ferreuses, par exemple $\text{Fe}(\text{OH})_2$, en espèce ferriques, $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce dernier précipite plus vite que le $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et devrait renforcer davantage la structure du film passif.

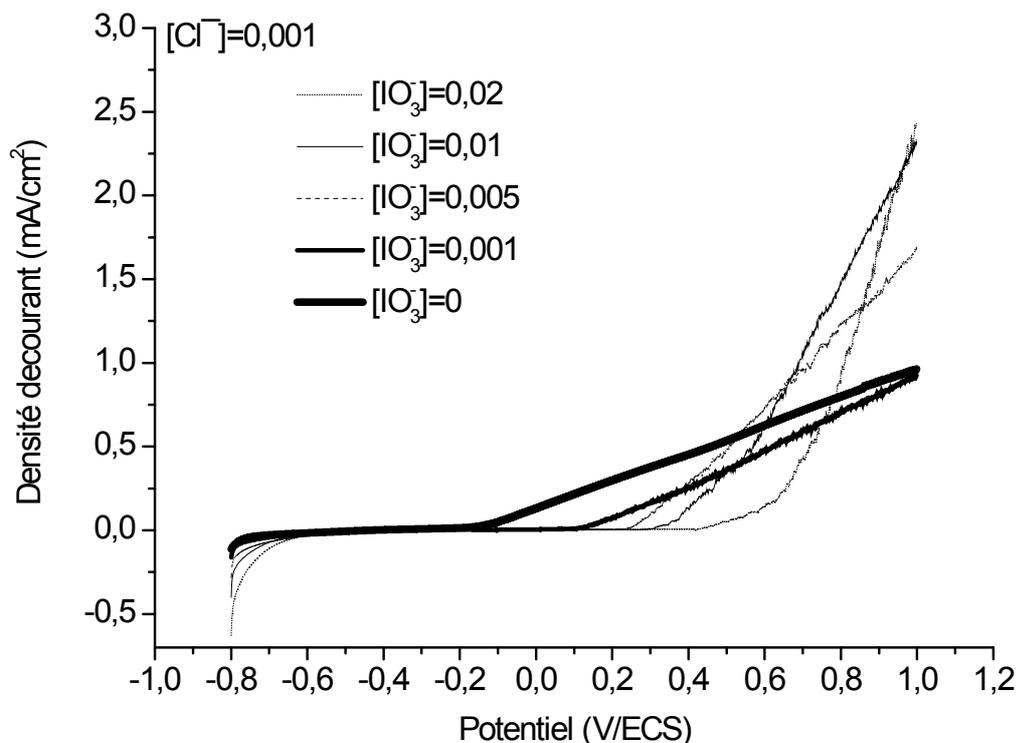


Figure 3-17: Voltammogramme du fer en présence de différentes concentrations d'iodates

Sur les quatre figures suivantes, nous avons essayé de faire ressortir l'effet de synergie des carbonates ou bicarbonates avec les iodates. Sur chaque figure nous avons rassemblé les potentiels de piqûration prélevés de chaque voltamogramme obtenu pour un mélange des réactifs mais avec une concentration des chlorures fixée à 0,001 M/l.

De ces figures, dans le cas des carbonates associés avec les iodates, figures (a) et (b), nous pouvons constater une faible amélioration des potentiels de piqûration causée par les iodates alors que l'évolution en fonction de la concentration de l'inhibiteur et pour une concentration fixe des iodates reste insignifiante.

Dans le cas des bicarbonates, l'amélioration apportée par les iodates est encore plus visible (d), alors que l'augmentation de la concentration des bicarbonates (c) n'a aucun effet sur le potentiel de piqûration et ceci quelque soit la concentration de l'oxydant.

De ces figures il apparaît évident qu'aucun effet de synergie ne peut être attribué à la présence simultanée des iodates avec les carbonates ou les bicarbonates.

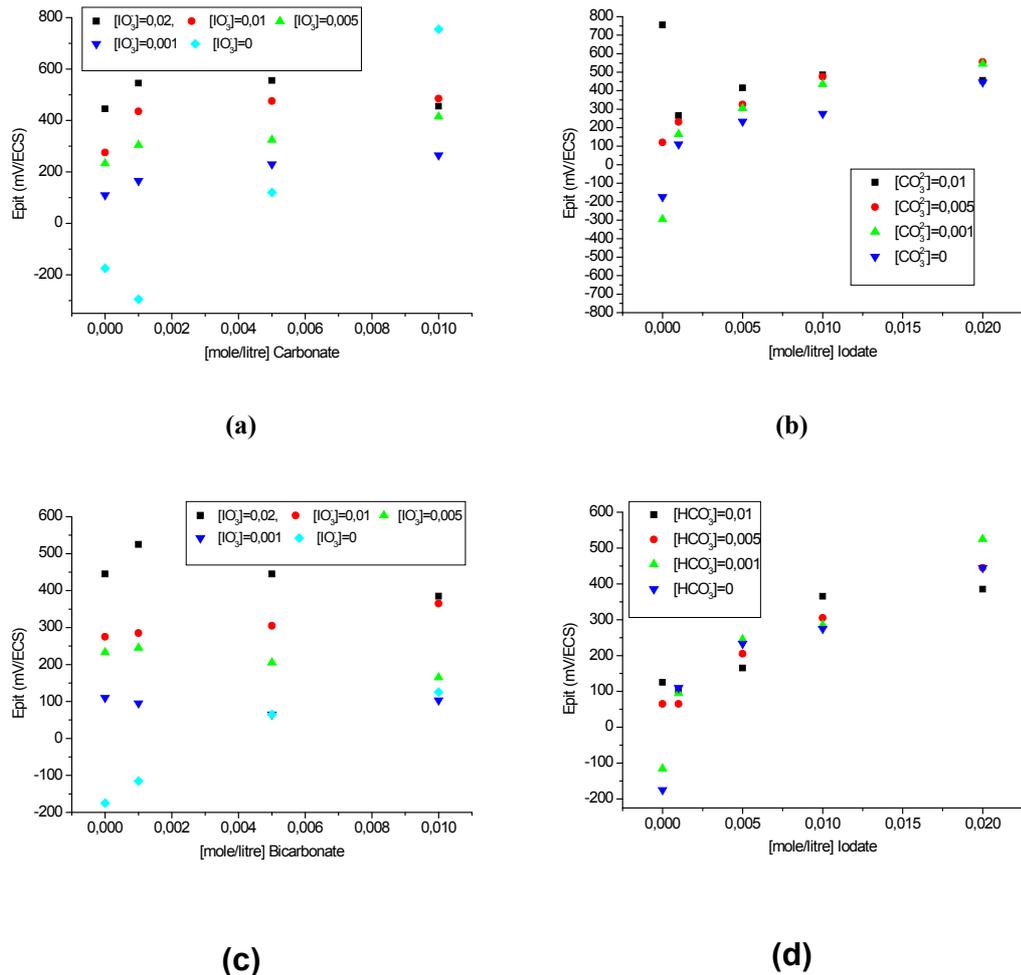
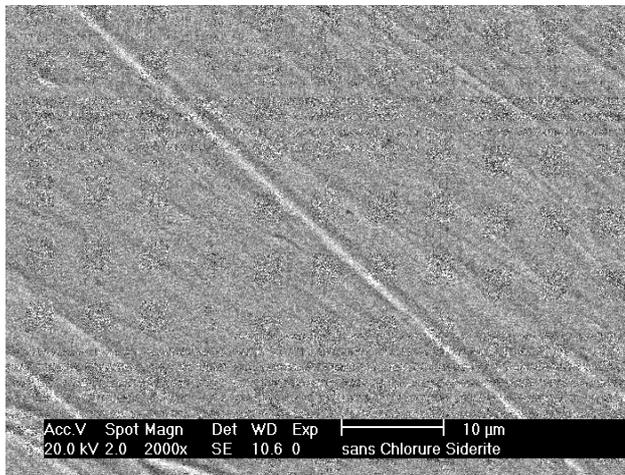


Figure 3-18: Variation du potentiel de piqûration en fonction de la concentration de l'inhibiteur et de l'oxydant $[Cl] = 0,001$ M/L
 (a) et (b) cas des carbonates
 (c) et (d) cas des bicarbonates

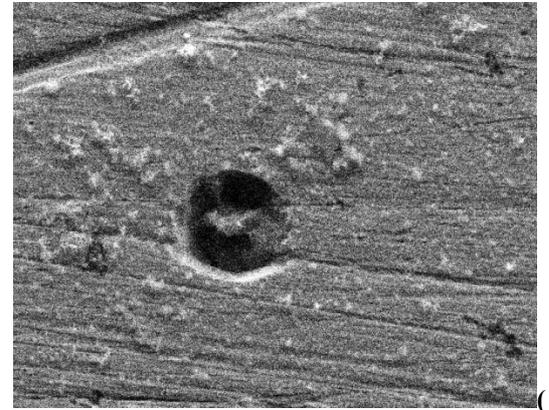
3.2 Observations de surface

Les images de la Figure 3-19. Montrent la surface de l'acier avant et après piqûration, on y voit la présence d'une attaque localisée sur la deuxième image. A côté de cette piqûre des dépôts d'espèces ferreuses et ferriques sans doute transformées au cours du séchage de la surface. L'analyse par EDX de la surface ne donne que très peu d'informations sur la composition de la surface : La présence du fer est prévisible : c'est le constituant principal de la matrice. Nous avons également présence de l'oxygène témoin de la présence d'un oxyde sur la surface analysée, mais également un faible signal de carbone qui peut provenir soit d'un carbonate de fer ou bien tout simplement du carbone rentrant dans la

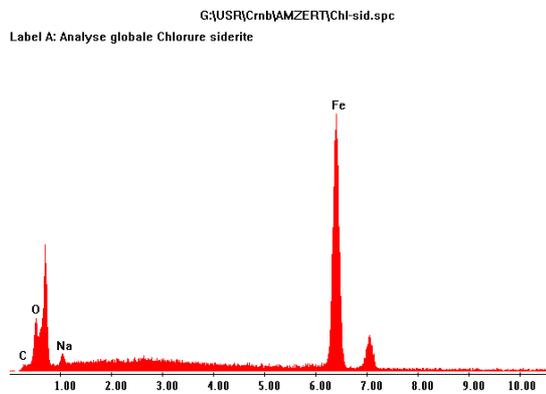
composition de l'acier. Etant donné que ce dernier renferme 0,18% de Carbone. Maintenant, il a été rapporté une faible quantité de sodium : elle serait tout simplement due à un dépôt sur la surface



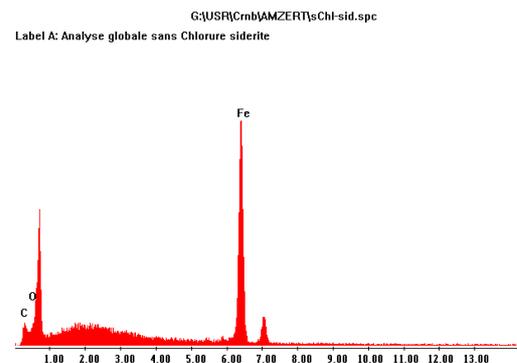
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 3-19: Analyse au MEB (a et b) et par EDX (c et d) de la surface avant (a et c) et après piqûration (b et d)

3.3 Modélisation

Les écarts de quelques mV que nous avons relevé sur le potentiel de piqûration pour des manips reprises dans les mêmes situations et l'impossibilité à prévoir le potentiel de piqûration à partir de la connaissance des variables expérimentales nous ont incités à nous intéresser à la modélisation par neuro-flou, dont le principe a été présenté au chapitre 1.

Au cours de notre travail, nous avons en tout réalisé 210 expériences : soit 105 expériences doublées. Ces 105 expériences correspondent donc à notre espace expérimental de la Figure 2-2. Pour chaque expérience, nous notons les concentrations des réactifs employés et le potentiel de piqûration prélevé des voltamogrammes. L'ensemble de toutes les expériences que nous avons menées et discutées au paragraphe précédent sont rassemblées dans l'annexe A. Ces données correspondent à deux tables sauvegardées dans deux fichiers différents : "data1.txt" et "data2.txt".

Toutes les expériences concernent à la fois les manips faites avec les bicarbonates et celles avec les carbonates. Nous estimons, en effet, que l'équilibre carbonique fait que dans tous les cas nous avons une existence des deux espèces quelque soit le réactif employé. Seul le pH fixe le rapport des quantités.

Les données du fichier data1.txt servent à façonner un modèle de prévision du potentiel de piqûration sur la base des neuro-flou : les 2/3 des manips de ce fichier servent à l'apprentissage et l'adaptation du modèle ; le 1/3 restant au test. Nous validons ensuite le modèle au moyen des données indépendantes du fichier data2.txt.

3.3.1 Programme

Le programme ci-dessous a été réalisé sous matlab version 7.1

Tableau 3-1: programme de modélisation par neuro-flou

```

1- clear;clc;
2- data1=load('data1.txt'); data2=load('data2.txt');
3- chlorure=data1(:,1);% 1ère entrée : chlorure
4- bicarbonate=data1(:,2);% 2ème entrée : bicarbonate
5- carbonate=data1(:,3);% 3ème entrée : carbonate
6- iodate=data1(:,4);% 4ème entrée : iodate
7- Epiq=data1(:,5); % 1ere sortie : potentiel de piqûration

8- epoch_n =20; % Nombre d'itérations pour la phase d'entrainement

9- a =randperm(105);
10- c=a(1:70);
11- d=a(71:end);

12- in_fis = genfis1(data1(c,:),2,'gauss2mf');% Création de la structure (sous
ensembles de type gaussien)
13- out_fis = anfis(data1(c,:),in_fis,epoch_n);% Phase d'entrainement

14- Epid_appren = evalfis(data1(c,1:4),out_fis);% Application pour 70 manips de
data1
15- R_appren = corr2(data1(c,5),Epid_appren)

16- Epid_test = evalfis(data1(d,1:4),out_fis); % test sur 35 manips de data1
17- R_test= corr2(data1(d,5),Epid_test)

18- Epid_test_v = evalfis(data2(:,1:4),out_fis); % Vérification sur 105 manips de
data2
19- R_test_v= corr2(data2(:,5),Epid_test_v)

20- figure(1)
21- plot(data1(c,5),Epid_appren,'*');
22- title('Phase d'apprentissage');
23- xlabel('Epiq');
24- ylabel('Epid_apprentissage');

25- figure(2)
26- plot(data1(d,5),Epid_test,'*');
27- title('Phase de test');
28- xlabel('Epiq');
29- ylabel('Epid_test');

30- figure(3)
31- plot(data2(:,5),Epid_test_v,'*');
32- title('Phase de vérification');
33- xlabel('Epiq');

```

```
34- ylabel('Epid_test_v');
```

3.3.2 Description du programme

- La ligne 1 : clear efface toutes les commandes précédentes, clc efface l'écran ;
- les lignes de 2 à 7 : servent à placer nos données sous forme de matrice. Les données expérimentales servant à l'apprentissage et au test se trouvent au préalable dans un fichier "data1.txt» alors que les données de vérification se trouvent dans le fichier « data2.txt »;
- La ligne 8 : fixe le nombre d'itérations à 20 ;
- Les lignes 9, 10 et 11 : prennent la liste des nombres de 1 à 105 et les mélangent (variable a). De cette façon 2/3 des manips correspondant à 70 (variable c) sont prises aléatoirement et servent à l'apprentissage. Le 1/3 restant (variable d) : 35 servent quant à elles au test du model.
- La ligne 12 : GENFIS1 génère une sortie structurée selon les besoins de l'algorithme ;
- La ligne 13 : Anfis : utilise un algorithme d'apprentissage hybride. Les arguments pour anfis (les données d'apprentissage, infis, nombre d'itération) ;
- La ligne 14 : Evalfis : effectue des calculs d'inférence floue (Epid_appren), Les arguments pour evalis (les données d'apprentissage, out_fis) ;
- La ligne 15 : sert à évaluer la sortie calculée au cours de la phase d'apprentissage avec Epid expérimental et ce en invoquant une fonction de corrélation Corr2
- Les lignes 16 et 17 sont similaires aux lignes 14 et 15, sauf qu'il se base sur les données de test au lieu des données d'apprentissage.
- Les lignes 18 et 19 sont similaires également aux lignes 14 et 15, sauf qu'il se base sur les données de vérification.
- Les lignes de 20 à 24 : invoquent un tracé de figure comparant Epid calculé en fonction Epid expérimental au cours de la phase d'apprentissage ;
- Les lignes de 25 à 29 : invoquent un tracé de figure comparant Epid calculé en fonction Epid expérimental au cours de la phase de test ;
- Les lignes de 30 à 34 : invoquent un tracé de figure comparant Epid calculé en fonction de Epid expérimental de la deuxième table des données data2.

Les courbes obtenues à partir du programme précédent sont rassemblées dans la Figure **3-20**, la Figure **3-21** et la Figure **3-22**. Dans les trois cas de figures nous avons obtenu de bons facteurs de corrélations:

- phase d'apprentissage : $R = 0,963$
- phase de teste : $R = 0,972$
- Vérification : $R = 0,965$

Les détails de calcul et la structure du réseau sont rassemblés dans l'annexe C.

Ces chiffres témoignent de la qualité des résultats expérimentaux mais aussi de la capacité des neuro-flou à prévoir une grandeur aussi complexe que le potentiel de piqûration. En effet cette grandeur est complexe par à la fois le nombre de facteurs qui y exercent une influence, mais également par la difficulté expérimentale à pouvoir la prélever.

Ce qu'il y a à observer c'est qu'il est possible d'améliorer davantage le facteur de corrélation R . En effet, il suffit de relancer le programme pour qu'aux ligne de 9 à 11, on génère de nouveaux sets de données pour l'apprentissages et d'autres pour le test. A chaque fois, la qualité du modèle est différente. Nous avons essayé d'introduire le pH et la conductivité comme données d'entrée, les résultats obtenus n'ont pas été meilleurs. En effet le pH est directement lié à la concentration de l'inhibiteur exclusivement comme nous l'avons constaté sur la Figure **3-2** et la Figure **3-3** ; alors que la conductivité est proportionnelle à la somme des concentrations des réactifs employés.

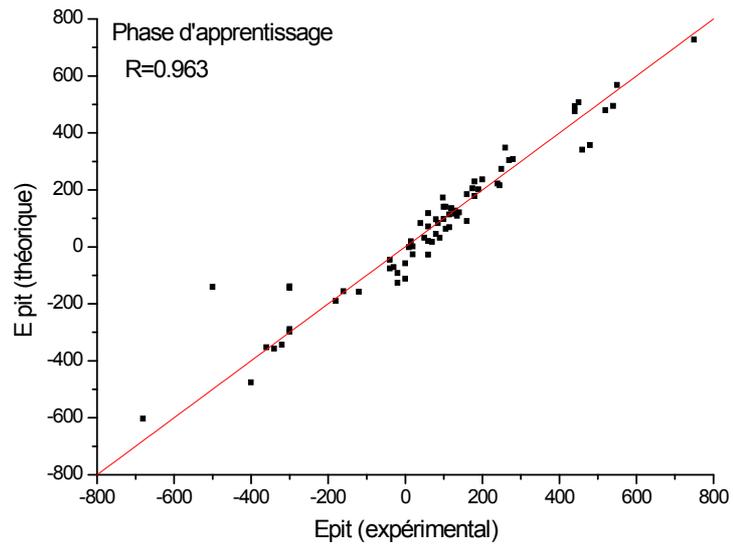


Figure 3-20: Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou. Données ayant servi à l'apprentissage

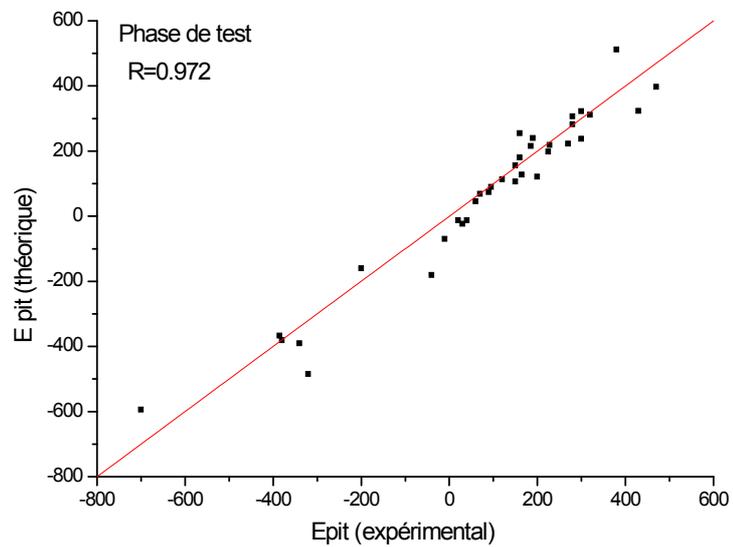


Figure 3-21: Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou. Données correspondant à la phase de test

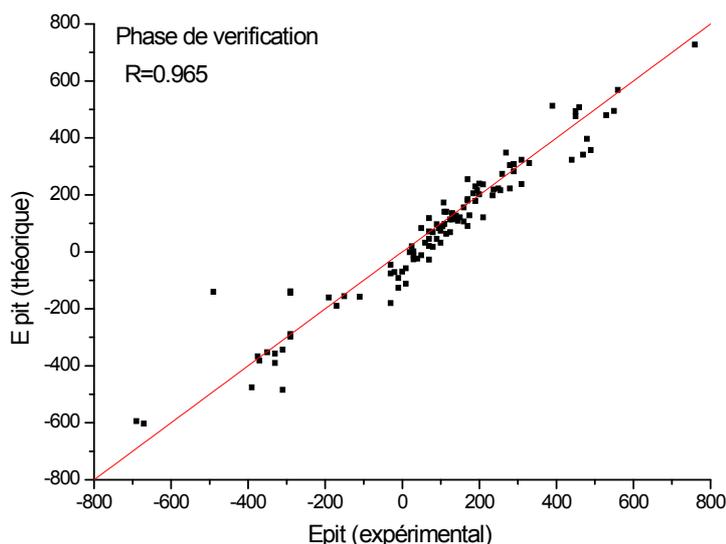


Figure 3-22: Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou. Données correspondant à la deuxième table de données expérimentales

3.4 Comparaison de l'efficacité des différents inhibiteurs étudiés

A l'issue du travail que nous avons mené au Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Une comparaison des différents inhibiteurs de corrosion localisée, non-toxiques et inorganiques, peut être avancée. Celle-ci est résumée dans le Tableau **3-2**. Tous les inhibiteurs présents ont été étudiés au niveau du laboratoire de chimie du CRNB : Tungstates et Molybdates [116] ; Silicates [117] ; Phosphates [118] ; Carbonates et bicarbonates dans le présent travail.

Ce qui se dégage de ce tableau c'est que les tungstates et molybdates sont les plus performants en tant qu'inhibiteurs de corrosion localisée. Ils ont une forte capacité à déplacer anodiquement le potentiel de piqûration. Ils présentent également la qualité d'être synergiques avec les iodates.

Les silicates augmentent relativement peu la conductivité ionique, mais ils augmentent fortement le pH. Ceci les rend peu intéressants dans des systèmes industriels contenant des échangeurs de chaleurs et qui craignent des dépôts de tartre.

Des phosphates seule la forme trisodique possède réellement un effet sur le potentiel de piqûration, mais tout comme les silicates les phosphates trisodiques augmente fortement le pH ainsi que la conductivité ionique.

De notre propre travail et comparativement aux tungstates et molybdates, nous constatons que les carbonates et bicarbonates ne sont pas pour autant intéressants : ils augment le pH de même que la conductivité ionique, surtout la forme CO_3^{2-} , et ils ne présentent pas de synergie avec les iodates.

Tableau 3-2 : Comparatif des effets de quelques inhibiteurs de corrosion localisée

Inhibiteur	Stabilité	Non-toxicité	Effet sur le pH	Effet sur la Conductivité $\mu\text{S/cm}$ pour une [0,01]	Effet sur Epit	Synergie avec un oxydant
WO_4^{2-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	b	2096	a	<input checked="" type="checkbox"/>
MoO_4^{2-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	b	1910	a	<input checked="" type="checkbox"/>
SiO_3^-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	a	1386	b	NON
PO_4^{3-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	a	3890	b	NON
HPO_4^{2-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	b	2030	c	NON
H_2PO_4^-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	c	787	d	NON
CO_3^{2-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	a	2140	c	NON
HCO_3^-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	b	943	d	NON

a : fort

b : moyen

c : faible

d : négligeable

CONCLUSION

L'utilisation des inhibiteurs pour retarder ou empêcher une réaction de type électrochimique est très importante. Nous avons réalisé ce travail pour connaître l'efficacité des carbonates et celle des bicarbonates dans l'inhibition de la corrosion en présence d'agents piqûrant. Ce travail apporte des éléments de réponse aux questions de maintenance et de prévention contre la corrosion localisée du circuit de refroidissement secondaire du réacteur nucléaire du CRNB.

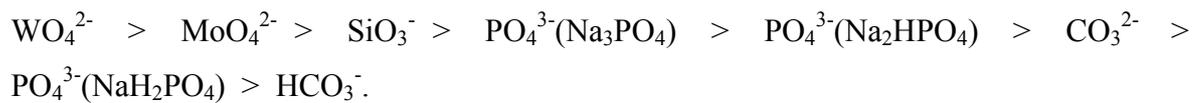
Au cours de ce travail nous avons utilisé des techniques électrochimiques pour déterminer le potentiel de piqûration. Celui-ci nous sert d'indicateur de performance de l'inhibiteur.

Les résultats obtenus nous ont permis de déduire que :

- En présence des chlorures seuls, nous avons constaté que le potentiel de piqûration reste le même. Il ne change pas quelque soit la concentration des chlorures ;
- En présence des carbonates, nous observons un déplacement évident du potentiel de piqûration vers la zone anodique et ce pour une faible concentration des chlorures. Le bicarbonate n'a pratiquement aucune influence sur le potentiel de piqûration. Le carbonate présente donc un pouvoir protecteur relativement élevé par rapport aux bicarbonates ;
- Nous n'avons observé aucun effet de synergie entre les carbonates et les iodates. Cette observation a été également relevée avec les bicarbonates et les iodates ;
- L'observation de surface par le MEB et EDX montre la forme des piqures et l'existence de certains éléments comme le fer, le carbone et aussi l'oxygène issu des oxydes formés et également des composants de dépôts tel le sodium.

- L'utilisation de techniques de modélisation pour la prévision du potentiel de piqûration s'est basée sur un algorithme de Neuro-Flou. Les résultats obtenus montrent des valeurs élevées du facteur de corrélation. Des études plus profondes voire complémentaires sont nécessaires pour améliorer davantage le modèle.

A la fin de notre travail, nous avons fait une évaluation des différents inhibiteurs et nous avons comparé leur performance, et leurs influences sur les propriétés de la solution. L'ordre de performance entre ces inhibiteurs peut être établi de la manière suivante :



RÉFÉRENCES

1. www.unfpa.org
2. Nuclear Energy Agency, "Innovation in nuclear energy technology", 2007.
3. http://nucleaire.cea.fr/fr/repere/nucleaire_monde.htm
4. <http://www.mem-algeria.org/francais/index.php?page=516>
5. Raymond L. Murray, "Nuclear Energy, fifth edition, 2000.
6. J. L. Basdevant, J. Rich, M. Spiro. "Fundamentals in Nuclear Physics. 2004.
7. Raymond L. Murray, "Nuclear Energy, sixth edition, 2008.
8. P. Tanguy, "Le nucléaire, la cavalier bleu, 2002.
9. P. Bonde, "Le nucléaire expliqué par des physiciens, EDP Sciences, 2002.
10. OECD, Publishing, "Développement de l'énergie nucléaire L'énergie nucléaire aujourd'hui, 2003.
11. J. Ligou, "Introduction au génie nucléaire, éditions le Cavalier Bleu, 1997.
12. F. Zidouni Kendil, E. Krepper, A. Bousbia Salah, D. Lucas, A. Mataoui, "Numerical study of a bubble plume generated by bubble entrainment from an impinging jet, Nuclear Engineering and Design, 241, 4111 (2011).
13. A Hadjam, "Modélisation et simulation d'un accident de type LOCA sur une boucle pressurisée de type PWR, Mémoire de Magister Université de Médéa (2007).
14. A. Baha, "Modélisation d'une boucle simulant un accident de la perte de réfrigérant à l'aide du Code Relap 5/Mod1, Mémoire de Magister, Université de Bruxelles, (1991).
15. http://fr.wikipedia.org/wiki/Liste_des_accidents_nucléaires
16. INES. IAEA, "User's manual 2008 Edition, 2009.
17. Roy Castelli, "Nuclear Corrosion Modeling , Ed. Elsevier, 2009.
18. <http://www.businessdictionary.com/definition/corrosion.html>
19. Benard, J., Michel, A., Philibert, J., et Talbot, J., "Métallurgie générale". Chapitre 13, 2^{ème} édition, Masson. Paris, (1991).

20. Landolt, D., "Traité des Matériaux, volume 12 : Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux", 1^{ère} édition, Presses polytechnique et universitaires Romandes, (1993).
21. P.Sarrazin, A.Galerie,J.Fouletier "Les mécanismes de la corrosion sèche: une approche cinétique, EDP Sciences, 2000.
22. F. Berné, J. Donnier, "Traitement des eaux, Editions TECHNIP, 1991.
23. C. Lemaître, N. Pébère, D. Festy "Biodétérioration des matériaux, EDP Sciences, 1998.
24. C. Lemaignan, "La rupture des matériaux, EDP Sciences, 2003.
25. D.Landolt, "Corrosion et chimie de surfaces des métaux, PPUR presses polytechniques, 1997.
26. Dabosi, F., Beranger, G., Baroux, B. "Corrosion Localisée". Les Editions De Physique. (1994).
27. Manuel de traitement des eaux d'injection, "Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, éditions Technip, 1973.
28. Stephan Simard thèse doctorat "Étude des mecanismes de corrosion de l'acier doux 1024 en milieux légèrement alcalins » Université Sherbrooke, Québec, Canada, avril 1997.
29. A. J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods, Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, New York, 1980.
30. F.Nordmann, G.P.Legry, "Chimie de l'eau et corrosion dans les REP, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie nucléaire, BN 3 750.
31. L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, "Corrosion Metal/Environment Reactions, Volume 1, third edition, Butterworth-Heinemann, 1994.
32. M. Pourbaix, "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C", Edit. Gauthiers-Villars, Paris, 1963.
33. J. Leconte, "Protection des tuyauteries contre la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion – Vieillissement, COR 660.
34. L.L. Sheir , R.A. Jarman , G.T. Burstein Corrosion, "Corrosion Control, Volume 2, third edition, Butterworth-Heinemann, 1994.
35. Y.Ma, Y.Li, F.Wang, "Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content, Corrosion science, 2009.

36. A. Ul-hamid, H.M Tawancy, "Corrosion of carbon steel caustic header in the presence of chloride ions, *Engineering Failure Analysis*, 2009.
37. M. Hasegawa, M. Osawa, "Anomalous Corrosion of Austenitic Stainless Steel Exposed to Hydrogen at High Temperature and Pressure, *Corrosion*, 36, 67, 1980.
38. Q. Yang, J.L. Luo, "Effects of Hydrogen on Disorder of Passive Films and Pitting Susceptibility of Type 310 Stainless Steel, *Journal of the Electrochemical Society* 148, B29, 2001.
39. J.C. Kotz, P. Treichel Jr., "Chemistry & Chemical Reactivity, Saunders College Publishing, USA, 1996.
40. M. N. Boucherit, "Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la corrosion électrochimique du fer et des aciers inoxydables, Thèse de Doctorat, université Paris VI 1990.
41. P. Refait, J.M.R. Genin, "The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in aqueous solution : the formation of akaganeite vs goethite. *Corrosion Science*, 39, 353, 1997.
42. Misawa, T., K. Hashimoto, and Shimodaira S., "The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrosion science*, 14, 131, 1974.
43. Cornell, R.M. and Schwertmann U., "Iron Oxydes in the laboratory, ed. Wiley-VCH., Weinheim: Wiley-VCH. 137, 2000.
44. N. Sato, "An overview on the passivity of metals, *Corrosion Science*, 31, 1, 1990.
45. D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald. "Journal of the electrochemical Society, 137, 2395, 1990.
46. C.V. D'Alkaine, N. Boucherit, "Potentiostatic growth of ZnO on Zn. The application of the Ohmic model.. *Journal of the Electrochemical Society* 144, 1997, 3331.
47. E. G. Webb, T. Suter, and R. C. Alkire, "Microelectrochemical Measurements of the dissolution of single MnS Inclusions, and the prediction of the critical conditions for pit initiation on stainless steel *Journal of the electrochemical Society*, 148, B186, 2001.

48. T. Suter, R.C. Alkire, "Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3, Journal of the Electrochemical Society, 148, B36. 2001.
49. D.E. Williams, Y.Y. Zhu, "Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Sulfide Inclusion, Journal of the Electrochemical Society, 147, 1763, 2000.
50. T. Suter, E.G. Webb, H. Böhni, R.C. Alkire, "Pit initiation on stainless steels in 1M NaCl with and without mechanical stress, Journal of the Electrochemical Society, 148, B174, 2001.
51. L. F. Garfias, D. J. Siconolfi, "In situ high-resolution microscopy on duplex stainless steels, Journal of the Electrochemical Society, 147, 2525, 2000.
52. J. Kruger, "Influence of Crystallographic Orientation on the Pitting of Iron in Distilled Water, Journal of the Electrochemical Society, 106, 736, 1959.
53. B. MacDougall, M. Cohen, M. Frankenthal, R. Kruger, J. (Eds), "Passivity of Metals, The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 827, 1978.
54. M. Yasuda, F. Weinberg, D. Tromans, "Pitting Corrosion of Al and Al-Cu Single Crystals Journal of the Electrochemical Society, 127, 3708, 1990.
55. R.S. Lillard, "Factors Influencing the Transition from Metastable to Stable Pitting in Single-Crystal Beryllium, Journal of the Electrochemical Society, 148, B1, 2001.
56. P.J. Cuna, "Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques, M 4 541.
57. T.P. Hoar, D.C. Mears, G.P. Rothwell, "Corros. Sci., 5, 1965.
58. K.J. Vetter, H.H. Strehlow, "Ber. Bunsen Ges. Physik. Chem. 74, 1970. 1024
59. N. Sato, "Electrochim. Acta, 16, 1971, 1683.
60. N. Sato, K. Kudo, et T. Noda, "Electrochim. Acta, 16, 1971, 1909.
61. J. Ya. Kolotyrkin, "Corrosion, 19, 1964, 261 t.
62. T.P. Hoar, W.R. Jacob, "Nature, 216, 1967, 1299.
63. <http://events.nace.org/library/corrosion/glossaryletters/glossary-i.asp> NACE Glossary of Corrosion Terms.

64. N.Hackerman, E.M Mac Cafferty, "Adsorption and corrosion inhibition with flexible organic diamines. Proceedings 5th International congress on metal corrosion, Tokyo, (1972).
65. C .Fiaud, S.Bensarsa, L.D. Aulnois, M.Tzinmann, "Inhibiting properties of phosphines against zinc corrosion in acidic media. Brit. Corr. J. 22 2, 1987.
66. Z.A .Foroulis– "Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry. Werk. u.Korrosion, 3, 121 (1982).
67. G.A. Zhang, Y.F. Cheng, "Micro-electrochemical characterization and Mott–Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution, Electrochimica Acta, 2009.
68. A.Q. Fu, Y.F. Cheng, "Effects of alternating current on corrosion of a coated pipeline steel in a chloride-containing carbonate/bicarbonate solution, Corrosion Science 2010.
69. J.M.Blengino, M. keddami, J. P. Labbe, L. Robbiolap, "Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment Corrosion Science, 1995.
70. U.S. Ramachandran, "Concrete Admixtures Hand book: Properties, Science and Technology, Noyes publications 1984.
71. C.Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion – Vieillessement, COR 1 005.
72. I.L.Rozenfeld, "Corrosion inhibitors, McGraw-Hill, 1981.
73. J. Bernard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. « Métallurgie générale », 2ème édition Masson, 1984.
74. M. Bounoughaz, "les inhibiteurs de corrosion », CRD/SH/CALCOR, 1995.
75. C.Fiaud, « Protection des tuyauteries contre la corrosion », techniques-ingénieur, CORR 660, 2006.
76. E.E. Stansbury, R.A. Buchanan, "Fundamentals of Electrochemical Corrosion, ASM International, 2000.
77. S. Papavinasam, "Corrosion Inhibitors, R. Winston Revie, 2000.
78. T. Lakhanisky, "SIDS Initial Assessment Report 'Sodium Carbonate' Boston USA, 2002.
79. T. Lakhanisky, "SIDS Initial Assessment Report 'Sodium bicarbonate' Boston USA, 2002.

80. G.K. Schweitzer, L.L. Pesterfield, "The Aqueous Chemistry of the Elements, Oxford University Press, Inc, 2010.
81. D.A.Skoog, D.D.West, F.J.Holler, "Chimie analytique, De Boeck and Larcier s.a, 1997.
82. S.K.Lower, "Carbonate equilibria in nature waters, Simon Fraser University, 2001.
83. http://fr.wikipedia.org/wiki/Carbonate_de_sodium
84. http://fr.wikipedia.org/wiki/Bicarbonate_de_sodium
85. G.A. Zhang, Y.F. Cheng, "Micro-electrochemical characterization and Mott-Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution, *Electrochimica Acta*, 2009.
86. J.M.Blengino, M. keddam, J. J. P. LABBE , L. ROBBIOLAP, "Physico-chemical characterization of corrosion layers formed on iron in a sodium carbonate-bicarbonate containing environment *Corrosion Science*, 1995.
87. L. Legrand, S. Savoye, A. Chausse, R. Messina, "Study of oxidation products formed on iron in solutions containing bicarbonate:carbonate, *Electrochimica Acta*, 2000.
88. D.G.Li, Y.R.Feng, Z.Q.Bai, J.W.Zhua, M.S.Zheng, "Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution, *Electrochimica*, 2007.
89. B.T.Lu, F.Song, M.Gao, M.Elboujdaini, "Crack growth model for pipelines exposed to concentrated carbonate-bicarbonate solution with high pH, *Corrosion Science*, 2010.
90. D.A. Lopez, T. Perez, S. N. Simison, "Materials and Design, (2003).
91. D.A. Lopez, W. H. Schreiner, S. R. De Sanchez, S. N. Simison, "Appl. Surface Sci. 2004.
92. D.H. Davies, G.T. Burstein, "Corrosion, 1980.
93. X. Mao, X. Li, R.W. Revie, "Corrosion, 1994.
94. X. Liu, X. Mao, "Scripta Metallurgica et Materialia, 1995.
95. R.N. Parkins, S. Zhou, "Corros. Sci. 1997.
96. A. Dugstad, "Formation of protective corrosion films during CO₂ corrosion of carbon steel", *Eurocorr*, 1997.

97. A. Dugstad, "Mechanism of protective film formation during CO₂ corrosion of carbon steel", Corrosion/98, 1998.
98. D. Nauck, "Neuro-fuzzy systems: review and prospects, Aachen, 1997.
99. M. Zerikat, M. Bendjebbar, N. Benouzza, "Dynamic Fuzzy-Neural Network Controller for induction motor drive, World Enformatika Society, 2005.
100. H. Abdi, "Les Réseaux de Neurones, Sciences et Technologie de la Connaissance, Editions Presses Universitaires de Grenoble, 1994.
101. F. Moutarde, "Introduction aux Réseaux de Neurones", Centre de Robotique (CAOR), Ecole des Mines de Paris, 2008.
102. L. Zadeh, "Outline of a new approach to the analysis of complex systems and decision processes, Cyben, 1973.
103. H. Buhler, "Réglage par logique floue, presses polytechniques et universitaires romandes. 1994.
104. M.T. Cao, "Commande Numérique des Machines Asynchrones par Logique Floue, Thèse de doctorat, Université Laval, Québec, Décembre 1997.
105. S. Chekroun, S. Djebbar, "Modélisation et application de la logique floue pour la commande en vitesse d'une machine asynchrone triphasée, Mémoire Projet de Fin d'Etude, d'Oran USTO, Juillet 2006.
106. T. Benmiloud, "Techniques de Modélisation et de Commande Neuro-floue Adaptative (ANFIS), Mémoire de Magister, d'Oran, USTO, 2006.
107. W.Q. wang, M.F. Goldnaraghi, F. Ismail, "Prognosis of machine health condition using neuro-fuzzy systems. 2004.
108. C. Mahabir, F. Hicks, F.R. Fayek, "Neuro-Fuzzy river ice breakup forecasting system, 2006.
109. Ould Abdeslam .D "Techniques neuromimétiques pour la commande dans les systèmes électriques : application au filtrage actif parallèle dans les réseaux électriques basse tension" Thèse de Doctorat, université de Haute-Alsace. France. 2005.
110. J. S.R. Jang, "Neuro-Fuzzy Modeling : Architectures, Analyses and Applications ", Doctor of Philosophy in Electrical Engineering and Computer Science in the Graduate Division of the University of California, Berkely, United States of America, July 1992.

111. J.S.R Jang, C.T.Sun, "Neuro-fuzzy Modeling and Control , The proceeding of the IEEE, Trans, 1995.
112. J. S.R. Jang, "ANFIS: Adaptive-network-based fuzzy inference systems, IEEE Transactions on Systems, Man & Cybernetics, 1993.
113. Fuzzy Logic Toolbox, Matlab version 7.1 ANFIS.
114. <http://www.techno-science.net/>
115. M.N. Boucherit, D. Tebib, "A study of carbon steels in basic pitting environments, Anticorrosion Methodes and Materials, 52, 365, 2005.
116. Amzert, S.A., "Étude de la corrosion localisée d'un circuit de refroidissement semi-ouvert", thèse de magister, université de Médéa (2007).
117. Brahim, A., "Etude d'inhibiteurs de corrosion et d'entartrage non toxiques", mémoire de magister, université de Blida, (2009).
118. Younsi, A., "association d'inhibiteurs non-toxiques pour la prevention contre la corrosion localisee - cas des phosphates - ", mémoire de magister, université de Blida, (2011).

ANNEXE A

Données expérimentales relevées et correspondant à l'espace expérimental de la Figure 2-2.

Les entrées et la sortie sont utilisées pour la modélisation et ont été sauvegardées en deux fichiers : data1.txt et data2.txt.



data1.txt

N°	cond	pH	E _o	Les entrées				La sortie
				[Cl ⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[CO ₃ ²⁻]	[IO ₃ ⁻]	E piq
1	1064	8,69	-444	0,001	0,01	0	0	120
2	610	8,56	-420	0,001	0,005	0	0	60
3	226	7,95	-379	0,001	0,001	0	0	-120
4	135	5,57	-425	0,001	0	0	0	-180
5	2770	8,78	-149	0,001	0,005	0	0,02	440
6	2420	8,27	3	0,001	0,001	0	0,02	520
7	2340	6,07	83	0,001	0	0	0,02	440
8	2180	8,75	-233	0,001	0,01	0	0,01	460
9	1359	8,19	37	0,001	0,001	0	0,01	280
10	1272	5,77	-195	0,001	0	0	0,01	270
11	1410	8,66	-264	0,001	0,01	0	0,005	160
12	1171	8,64	-257	0,001	0,005	0	0,005	200
13	723	5,79	-179	0,001	0	0	0,005	228
14	1186	8,77	-283	0,001	0,01	0	0,001	98
15	732	8,58	-279	0,001	0,005	0	0,001	60
16	351	7,89	-260	0,001	0,001	0	0,001	90
17	3700	8,72	-393	0,005	0,01	0	0,02	180
18	3280	8,72	-255	0,005	0,005	0	0,02	185
19	2860	8,15	-234	0,005	0,001	0	0,02	175
20	2840	6,04	-225	0,005	0	0	0,02	190
21	2210	8,7	-273	0,005	0,005	0	0,01	130
22	1858	8,26	-254	0,005	0,001	0	0,01	130
23	1773	5,97	-266	0,005	0	0	0,01	120
24	2120	8,71	-276	0,005	0,01	0	0,005	80
25	1306	8,17	-268	0,005	0,001	0	0,005	60

26	1220	5,87	-269	0,005	0	0	0,005	70
27	1685	8,67	-334	0,005	0,01	0	0,001	0
28	1227	8,58	-305	0,005	0,005	0	0,001	-20
29	780	5,76	-340	0,005	0	0	0,001	-30
30	1572	8,75	-698	0,005	0,01	0	0	-680
31	1117	8,61	-445	0,005	0,005	0	0	-320
32	757	8,18	-462	0,005	0,001	0	0	-340
33	4280	8,83	-275	0,01	0,01	0	0,02	120
34	3850	8,62	-251	0,01	0,005	0	0,02	140
35	3530	8,17	-241	0,01	0,001	0	0,02	135
36	3440	5,97	-234	0,01	0	0	0,02	150
37	2820	8,61	-253	0,01	0,005	0	0,01	50
38	2470	8,09	-247	0,01	0,001	0	0,01	60
39	2380	5,91	-266	0,01	0	0	0,01	70
40	2710	8,7	-272	0,01	0,01	0	0,005	20
41	1923	8,24	-290	0,01	0,001	0	0,005	30
42	1834	7,63	-331	0,01	0	0	0,005	20
43	2290	8,79	-361	0,01	0,01	0	0,001	-40
44	1847	8,7	-350	0,01	0,005	0	0,001	-200
45	1396	6,09	-364	0,01	0	0	0,001	-500
46	2180	8,83	-464	0,01	0,01	0	0	-700
47	1723	8,6	-505	0,01	0,005	0	0	-400
48	1372	8,13	-541	0,01	0,001	0	0	-380
49	4250	11,27	-326	0,001	0	0,01	0,02	450
50	3350	11,15	-321	0,001	0	0,005	0,02	550
51	2570	10,76	-276	0,001	0	0,001	0,02	540
52	3240	11,12	-352	0,001	0	0,01	0,01	480
53	1515	1,57	-359	0,001	0	0,001	0,01	430
54	2750	11,05	-359	0,001	0	0,01	0,005	410
55	1787	10,93	-324	0,001	0	0,005	0,005	320
56	952	10,52	-309	0,001	0	0,001	0,005	300
57	1362	10,87	-379	0,001	0	0,005	0,001	225
58	512	10,41	-341	0,001	0	0,001	0,001	160
59	2270	10,99	-356	0,001	0	0,01	0	750
60	1275	10,85	-376	0,001	0	0,005	0	115
61	4800	11,2	-306	0,005	0	0,01	0,02	280
62	3870	11,08	-294	0,005	0	0,005	0,02	250
63	3050	10,7	-269	0,005	0	0,001	0,02	245
64	3730	11,17	-320	0,005	0	0,01	0,01	270
65	2000	10,64	-331	0,005	0	0,001	0,01	165
66	3180	11,18	-342	0,005	0	0,01	0,005	160
67	2280	11,07	-355	0,005	0	0,005	0,005	105
68	1452	10,62	-345	0,005	0	0,001	0,005	85

69	1863	10,93	-422	0,005	0	0,005	0,001	10
70	949	10,39	-487	0,005	0	0,001	0,001	0
71	2720	11,06	-478	0,005	0	0,01	0	-40
72	1759	10,87	-546	0,005	0	0,005	0	-300
73	5330	11,12	-362	0,01	0	0,01	0,02	190
74	4310	11,01	-320	0,01	0	0,005	0,02	180
75	3680	10,63	-313	0,01	0	0,001	0,02	200
76	4310	11,07	-351	0,01	0	0,01	0,01	150
77	2600	10,64	-327	0,01	0	0,001	0,01	90
78	3800	11,08	-367	0,01	0	0,01	0,005	115
79	2870	10,99	-351	0,01	0	0,005	0,005	80
80	2060	10,57	-346	0,01	0	0,001	0,005	40
81	2440	10,92	-354	0,01	0	0,005	0,001	-10
82	2440	10,92	-500	0,01	0	0,001	0,001	-20
83	3290	11,06	-482	0,01	0	0,01	0	-160
84	2360	10,92	-535	0,01	0	0,005	0	-300
85	3190	8,8	-345	0,001	0,01	0	0,02	380
86	1708	8,75	14	0,001	0,005	0	0,01	300
87	816	8,19	-245	0,001	0,001	0	0,005	240
88	255	5,76	-227	0,001	0	0	0,001	105
89	2650	8,75	-270	0,005	0,01	0	0,01	100
90	1674	8,67	-278	0,005	0,005	0	0,005	40
91	859	8,26	-331	0,005	0,001	0	0,001	-40
92	658	5,76	-495	0,005	0	0	0	-385
93	3240	8,92	-278	0,01	0,01	0	0,01	60
94	2280	8,56	-264	0,01	0,005	0	0,005	20
95	1492	8,22	-450	0,01	0,001	0	0,001	-300
96	1285	5,9	-478	0,01	0	0	0	-340
97	2320	10,94	-330	0,001	0	0,005	0,01	470
98	2350	11,04	-389	0,001	0	0,01	0,001	260
99	383	10,45	-544	0,001	0	0,001	0	-300
100	2810	11,02	-357	0,005	0	0,005	0,01	160
101	2830	11,14	-379	0,005	0	0,01	0,001	100
102	909	10,51	-525	0,005	0	0,001	0	-360
103	3370	10,97	-301	0,01	0	0,005	0,01	95
104	3380	11,07	-394	0,01	0	0,01	0,001	15
105	1515	10,53	-506	0,01	0	0,001	0	-320



data2.txt

N°	cond	pH	E _o	Les entrées				La sortie
				[Cl ⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[CO ₃ ²⁻]	[IO ₃ ⁻]	E piq
1	1064	8,69	-452	0,001	0,01	0	0	130
2	610	8,56	-429	0,001	0,005	0	0	70
3	226	7,95	-399	0,001	0,001	0	0	-110
4	135	5,57	-413	0,001	0	0	0	-170
5	2770	8,78	-166	0,001	0,005	0	0,02	450
6	2420	8,27	21	0,001	0,001	0	0,02	530
7	2340	6,07	91	0,001	0	0	0,02	450
8	2180	8,75	-250	0,001	0,01	0	0,01	470
9	1359	8,19	-6	0,001	0,001	0	0,01	290
10	1272	5,77	-192	0,001	0	0	0,01	280
11	1410	8,66	-244	0,001	0,01	0	0,005	170
12	1171	8,64	-258	0,001	0,005	0	0,005	210
13	723	5,79	-195	0,001	0	0	0,005	238
14	1186	8,77	-283	0,001	0,01	0	0,001	108
15	732	8,58	-279	0,001	0,005	0	0,001	70
16	351	7,89	-255	0,001	0,001	0	0,001	100
17	3700	8,72	-393	0,005	0,01	0	0,02	190
18	3280	8,72	-143	0,005	0,005	0	0,02	195
19	2860	8,15	-236	0,005	0,001	0	0,02	185
20	2840	6,04	-226	0,005	0	0	0,02	200
21	2210	8,7	-273	0,005	0,005	0	0,01	140
22	1858	8,26	-250	0,005	0,001	0	0,01	140
23	1773	5,97	-233	0,005	0	0	0,01	130
24	2120	8,71	-271	0,005	0,01	0	0,005	90
25	1306	8,17	-267	0,005	0,001	0	0,005	70
26	1220	5,87	-255	0,005	0	0	0,005	80
27	1685	8,67	-310	0,005	0,01	0	0,001	10
28	1227	8,58	-304	0,005	0,005	0	0,001	-10
29	780	5,76	-335	0,005	0	0	0,001	-20
30	1572	8,75	-727	0,005	0,01	0	0	-670
31	1117	8,61	-456	0,005	0,005	0	0	-310
32	757	8,18	-464	0,005	0,001	0	0	-330
33	4280	8,83	-263	0,01	0,01	0	0,02	130
34	3850	8,62	-248	0,01	0,005	0	0,02	150

35	3530	8,17	-241	0,01	0,001	0	0,02	145
36	3440	5,97	-223	0,01	0	0	0,02	160
37	2820	8,61	-250	0,01	0,005	0	0,01	60
38	2470	8,09	-260	0,01	0,001	0	0,01	70
39	2380	5,91	-266	0,01	0	0	0,01	80
40	2710	8,7	-268	0,01	0,01	0	0,005	30
41	1923	8,24	-284	0,01	0,001	0	0,005	40
42	1834	7,63	-331	0,01	0	0	0,005	30
43	2290	8,79	-339	0,01	0,01	0	0,001	-30
44	1847	8,7	-356	0,01	0,005	0	0,001	-190
45	1396	6,09	-351	0,01	0	0	0,001	-490
46	2180	8,83	-482	0,01	0,01	0	0	-690
47	1723	8,6	-481	0,01	0,005	0	0	-390
48	1372	8,13	-532	0,01	0,001	0	0	-370
49	4250	11,27	-355	0,001	0	0,01	0,02	460
50	3350	11,15	-314	0,001	0	0,005	0,02	560
51	2570	10,76	-284	0,001	0	0,001	0,02	550
52	3240	11,12	-345	0,001	0	0,01	0,01	490
53	1515	1,57	-359	0,001	0	0,001	0,01	440
54	2750	11,05	-359	0,001	0	0,01	0,005	420
55	1787	10,93	-349	0,001	0	0,005	0,005	330
56	952	10,52	-313	0,001	0	0,001	0,005	310
57	1362	10,87	-380	0,001	0	0,005	0,001	235
58	512	10,41	-353	0,001	0	0,001	0,001	170
59	2270	10,99	-377	0,001	0	0,01	0	760
60	1275	10,85	-368	0,001	0	0,005	0	125
61	4800	11,2	-309	0,005	0	0,01	0,02	290
62	3870	11,08	-318	0,005	0	0,005	0,02	260
63	3050	10,7	-285	0,005	0	0,001	0,02	255
64	3730	11,17	-338	0,005	0	0,01	0,01	280
65	2000	10,64	-325	0,005	0	0,001	0,01	175
66	3180	11,18	-360	0,005	0	0,01	0,005	170
67	2280	11,07	-360	0,005	0	0,005	0,005	115
68	1452	10,62	-340	0,005	0	0,001	0,005	95
69	1863	10,93	-410	0,005	0	0,005	0,001	20
70	949	10,39	-471	0,005	0	0,001	0,001	10
71	2720	11,06	-471	0,005	0	0,01	0	-30
72	1759	10,87	-561	0,005	0	0,005	0	-290
73	5330	11,12	-374	0,01	0	0,01	0,02	200
74	4310	11,01	-333	0,01	0	0,005	0,02	190
75	3680	10,63	-326	0,01	0	0,001	0,02	210
76	4310	11,07	-355	0,01	0	0,01	0,01	160
77	2600	10,64	-334	0,01	0	0,001	0,01	100

78	3800	11,08	-358	0,01	0	0,01	0,005	125
79	2870	10,99	-354	0,01	0	0,005	0,005	90
80	2060	10,57	-344	0,01	0	0,001	0,005	50
81	2440	10,92	-350	0,01	0	0,005	0,001	0
82	2440	10,92	-493	0,01	0	0,001	0,001	-10
83	3290	11,06	-471	0,01	0	0,01	0	-150
84	2360	10,92	-550	0,01	0	0,005	0	-290
85	3190	8,8	-320	0,001	0,01	0	0,02	390
86	1708	8,75	-248	0,001	0,005	0	0,01	310
87	816	8,19	-240	0,001	0,001	0	0,005	250
88	255	5,76	-230	0,001	0	0	0,001	115
89	2650	8,75	-268	0,005	0,01	0	0,01	110
90	1674	8,67	-275	0,005	0,005	0	0,005	50
91	859	8,26	-312	0,005	0,001	0	0,001	-30
92	658	5,76	-497	0,005	0	0	0	-375
93	3240	8,92	-270	0,01	0,01	0	0,01	70
94	2280	8,56	-275	0,01	0,005	0	0,005	30
95	1492	8,22	-456	0,01	0,001	0	0,001	-290
96	1285	5,9	-494	0,01	0	0	0	-330
97	2320	10,94	-342	0,001	0	0,005	0,01	480
98	2350	11,04	-376	0,001	0	0,01	0,001	270
99	383	10,45	-558	0,001	0	0,001	0	-290
100	2810	11,02	-351	0,005	0	0,005	0,01	170
101	2830	11,14	-388	0,005	0	0,01	0,001	110
102	909	10,51	-531	0,005	0	0,001	0	-350
103	3370	10,97	-320	0,01	0	0,005	0,01	105
104	3380	11,07	-399	0,01	0	0,01	0,001	25
105	1515	10,53	-535	0,01	0	0,001	0	-310

ANNEXE B

Liste des symboles et abréviations

Gtep: Giga tonne équivalent pétrole
 LWR: The light water reactor
 HWR: Heavy Water Reactor
 HTGR: The high-temperature gas-cooled reactor
 MSR : Molten Salt Reactor
 LMFBR: liquid metal fast breeder reactor
 GCFR: The Gas-Cooled Fast Reactor
 INES : International Nuclear Event Scale
 LOCA : Loss Of Coolant Accident
 ISO : Organisation internationale de normalisation
 pH : Le potentiel d'hydrogène
 NACE : National Association of Corrosion Engineers
 NF A 35-551 : norme française de normalisation
 XC18 : acier ordinaire à 0,18% de carbone
 V: volt
 mV/s: millivolt par second
 SCE: The Saturated calomel electrode
 μA : microampère
 $\mu\text{S/cm}$: micro siemens par centimètre
 z_j : la charge de l'espèce ionique i
 u_j : la mobilité de l'espèce ionique i
 C_j : concentration de l'espèce ionique i
 F : la constante de Faraday
 η : viscosité du milieu
 r : rayon de la particule chargée
 E_{corr} , E_0 : potentiel de corrosion ou potentiel de circuit ouvert.
 E_{piq} : potentiel de piqûration
 R : Coefficient de corrélation
 R^2 : Coefficient de détermination
 Randperm: Random permutation
 genfis1: Generate an Fuzzy Inference System
 anfis : adaptive neuro-fuzzy inference system
 evalfis: evaluate Fuzzy Inference Systems
 corr2 : correlation coefficient between two matrices
 cond: conductivité
 NF : neuro-flou

ANNEXE C

Structure du réseau neuro-flou

Information d'ANFIS :

Nombre de noeuds : 55

Nombre de paramètres linéaires : 80

Nombre de paramètres non linéaires : 32

Nombres de règles floues : 16

R_appren, R_test et R_vérification pour différentes itérations

Epoch_n	Taille d'erreur	R_appren	R_test	R_vérification
1	97.7815	0.9239	0.8895	0.9120
2	95.6877	0.9272	0.6896	0.7879
3	96.7915	0.9272	0.6896	0.7879
4	86.9686	0.9404	0.9091	0.9296
5	85.6296	0.9423	0.9035	0.9284
6	86.1171	0.9423	0.9035	0.9284
7	86.6649	0.9423	0.9035	0.9284
8	68.8045	0.9630	0.9715	0.9651
9	95.2133	0.9630	0.9715	0.9651
10	80.4593	0.9630	0.9715	0.9651
Step size decreases to 0.009000 after epoch 10				
11	91.4748	0.9630	0.9715	0.9651
12	97.5691	0.9630	0.9715	0.9651
13	102.564	0.9630	0.9715	0.9651
14	83.0557	0.9630	0.9715	0.9651
15	81.387	0.9630	0.9715	0.9651

16	95.0218	0.9630	0.9715	0.9651
17	99.6549	0.9630	0.9715	0.9651
18	128.486	0.9630	0.9715	0.9651
19	97.094	0.9630	0.9715	0.9651
20	85.2674	0.9630	0.9715	0.9651
21	128.824	0.9630	0.9715	0.9651
22	128.841	0.9630	0.9715	0.9651
23	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
24	139.188	0.9630	0.9715	0.9651
25	139.464	0.9630	0.9715	0.9651
26	139.568	0.9630	0.9715	0.9651
27	139.419	0.9630	0.9715	0.9651
28	138.894	0.9630	0.9715	0.9651
29	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
30	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
31	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
32	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
33	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
34	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
35	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
36	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
Step size decreases to 0.008100 after epoch 36				
37	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
38	140.663	0.9630	0.9715	0.9651
39	140.663	0.9630	0.9715	0.9651

Le meilleur résultat a été trouvé après 10 itérations correspondant la taille erreur 0,009

Les valeurs de a, c, d obtenus au cours de l'exécution du programme du Tableau 3-1 : $a = \text{randperm}(105)$, $c = a(1:70)$, $d = a(71:\text{end})$. $a = \{c, d\}$

La deuxième colonne du tableau rassemble les numéros des expériences selon l'ordre qui apparaît dans l'annexe A. Mais cet ordre est désordonné par la fonction `randperm`.

N°	c	N°	c	N°	d
1	88	36	71	71	86
2	1	37	82	72	73
3	20	38	70	73	65
4	25	39	42	74	64
5	17	40	3	75	31
6	12	41	19	76	23
7	2	42	83	77	11
8	74	43	63	78	44
9	38	44	50	79	94
10	33	45	51	80	55
11	58	46	104	81	54
12	99	47	40	82	80
13	15	48	77	83	53
14	6	49	14	84	41
15	47	50	102	85	36
16	5	51	30	86	32
17	100	52	98	87	97
18	22	53	79	88	48
19	101	54	45	89	43
20	89	55	87	90	13
21	90	56	68	91	81
22	52	57	7	92	93
23	72	58	28	93	57
24	59	59	39	94	103
25	62	60	96	95	46
26	35	61	69	96	66
27	49	62	60	97	85
28	21	63	10	98	61
29	37	64	29	99	92
30	95	65	27	100	18
31	24	66	67	101	56
32	34	67	9	102	26
33	91	68	4	103	76
34	84	69	8	104	75
35	105	70	78	105	16