

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

Spécialité : Génie de l'Environnement

ETUDE D'INHIBITEURS DE CORROSION ET D'ENTARTRAGE NON TOXIQUES

Par

BRAHIMI ABDELKARIM

Devant le Jury composé de

Pr Hannane Farouk	<i>Professeur Université de Blida</i>	<i>Président</i>
Pr Kadri Abdelaziz	<i>Professeur Université de Tizi Ouzou</i>	<i>Examineur</i>
Dr. MERATI Abdenacer	<i>Ecole Militaire Polytechnique, Bordj El Bahri, Alger</i>	<i>Examineur</i>
Pr. KHELIFA Abdellah	<i>Professeur Université de Blida</i>	<i>Rapporteur</i>
Dr. BOUCHERIT Mohamed Nadir	<i>Maître de Recherche – A Centre de Recherche Nucléaire de Birine</i>	<i>Rapporteur</i>

Blida, Juin 2009

Dédicace

Je dédie ce mémoire à

➤ *Mes chers parents ;*

➤ *Ma femme ;*

➤ *Mes frères et mes sœurs ;*

➤ *Toute ma famille ;*

➤ *Mes amis.*

Remerciements

*Ce mémoire a été effectué au Département de chimie des Réacteurs au Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB) dirigé par Dr. **M.N BOUCHERIT**. Qu'il reçoit toute l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet et m'avoir accompagné durant sa réalisation.*

*Je remercie Prof. **A. KHELIFA**, co-encadreur de ce travail, pour son enseignement et ses conseils et également pour m'avoir fait l'honneur de rapporter cette thèse.*

*Je souhaite remercier Dr. **F. HANNANE**, Professeur à l'Université de BLIDA, qui m'a fait l'honneur de présider mon jury de thèse ainsi que Dr. **A.KADRI**, Professeur à l'université de Tizi-ouzou ; Dr. **A. MERATI** de l'Ecole Militaire Polytechnique d'Alger, qui ont accepté d'être des examinateurs de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont également à Mr. **A. KERRIS** et Mr. **A. BENAAZA**, respectivement Directeur Général et Secrétaire Général du Centre de Recherche Nucléaire de Birine.*

*Je tiens à remercier Mr **M.SEMINE**, Directeur de la Division Technologie Nucléaire, pour son aide durant ma formation.*

*A mes collègues Mrs **S.A AMZERT** et **F. ARBAOUI**, pour leur présence durant la réalisation de ce travail, je leur exprime ma plus sincère reconnaissance et mon amitié.*

*Mes remerciements vont également à Mr **M.BELLABES** et à tout le personnel du Département de Chimie des Réacteurs.*

Enfin, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin à finaliser ce travail

SOMMAIRE

RESUME	7
INTRODUCTION	9
CHAPITRE I.....	11
ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	11
I.a. Généralités sur les installations nucléaires	11
I.b. Les processus de corrosion	14
I.b.1. Définitions & Classification	14
I.b.2. La corrosion, la formation et la rupture du film passif.....	15
I.b.3. Les inhibiteurs de corrosion.....	20
▪ Les silicates.....	21
I.c. Modélisation par réseaux de neurones artificiels.....	23
CHAPITRE II	26
PROCEDURES EXPERIMENTALES	26
CHAPITRE III.....	34
RESULTATS & DISCUSSION	34
III-1 Propriété des solutions préparées.....	34
III-2 Expériences électrochimiques.....	39
III-2.1) Voltammogramme de l'acier en l'absence d'inhibiteur	39
III-2.2) Effet des molybdates.....	40
III-2.3) Effet des silicates	44
III-2.4) Effet des iodates.....	48
III-2.5) Effet conjugué.....	51
▪ Cas d'une présence simultanée de molybdates et d'iodates	51
▪ Cas d'une présence simultanée de silicates et d'iodates.....	54
▪ Cas d'une présence simultanée de silicates et molybdates.....	55
III-3 Modélisation par réseaux de neurones.....	58
a. Résultats.....	58
b. Discussion.....	64
CONCLUSION.....	66
REFERENCES	67

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Echelle INES des incidents nucléaires ^[7]	13
Figure 2 Diagramme de Pourbaix du fer	15
Figure 3: Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif..	18
Figure 4: structure des silicates (a) tétraèdre (b) chaîne linéaire; (c) feuille; (d) structure à 3 dimensions ^[42]	21
Figure 5 : Architecture d'un réseau neurone	25
Figure 6: Système de refroidissement du réacteur Es-Salem	27
Figure 7: Programme expérimental.....	28
Figure 8: Schéma descriptif d'une cellule électrochimique	29
Figure 9: Schéma de la structure du réseau de neurone	32
Figure 10 Influence des inhibiteurs de corrosion localisée sur le pH	35
Figure 11 Les polyanions des molybdates ^[66]	36
Figure 12: Conductivité ionique en fonction de la concentration des anions	37
Figure 13: Voltammogramme de l'acier en l'absence et en présence des chlorures	39
Figure 14 Voltammogrammes de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations des molybdates	41
Figure 15 Potentiel de piqûration relatif à la conductivité ionique et au pH.....	43
Figure 16: Voltammogrammes de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations de silicates.....	44
Figure 17 Effet de la concentration des silicates sur le pH et le potentiel de piqûration	46
Figure 18 voltammogrammes de l'acier obtenus en présence et en absence de silicates et par ajustement du pH	47
Figure 19 Voltammogrammes de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations d'iodates	49
Figure 20 Influence de la concentration des iodates sur le pH et la conductivité ionique.....	50
Figure 21: effet de la présence conjuguée des iodates et des molybdates sur le pH	52
Figure 22: effet de la présence conjuguée des iodates et des molybdates sur la conductivité ionique	52
Figure 23: Effet de la présence conjuguée des iodates et des molybdates sur le potentiel de piqûration	53
Figure 24: Effet de la présence conjuguée des silicates et des iodates sur le pH ..	54
Figure 25: Effet de la présence conjuguée des silicates et des iodates sur le potentiel de piqûration	55
Figure 26: Effet de la présence conjuguée des silicates et des molybdates sur le potentiel de piqûration	56
Figure 27: Effet de la présence conjuguée des silicates et des molybdates sur le pH	56
Figure 28: Effet de la présence conjuguée des silicates et des molybdates sur le pH	57
Figure 29: Comparaison du potentiel de piqûration expérimental avec celui prédit par le réseau de neurone.....	62
Figure 30: Schéma du réseau de neurones optimisé	62
Figure 31: Les différentes allures des voltammogrammes.....	64

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1: Les différentes familles de réacteurs ^[6]	12
Tableau 2 : Chronologie de développement des réseaux neurones	24
Tableau 3: Analyse en pourcentage massique de l'acier	28
Tableau 4: Programme de recherche d'un réseau de neurones optimisé	60
Tableau 5: Influence du nombre de neurones de la couche cachée sur le facteur de régression	61

RESUME

Notre travail est divisé en deux parties: les expériences électrochimiques et la modélisation par réseaux de neurones. Dans la première partie, nous avons mené 360 expériences électrochimiques. Dans chaque expérience, nous préparons une solution contenant des concentrations données d'un agent piqûrant: Cl^- , de l'inhibiteur MoO_4^{2-} , de l'oxydant IO_3^- et des silicates SiO_3^{2-} . Nous soumettons un acier au carbone dans ces solutions à un balayage en potentiel et nous en déduisons l'influence de la concentration de ces oxyanions sur la performance de l'acier face à la corrosion localisée. Notre indicateur de performance est le potentiel de piqûration prélevé des voltamogrammes.

La deuxième partie du travail consiste à exploiter les données électrochimiques obtenues. Nous avons construit un modèle de réseaux de neurones artificiels, destiné à retrouver le potentiel de piqûration expérimental à partir de la connaissance des propriétés de la solution.

Mots clés: corrosion localisée; silicates; molybdates; iodates; réseaux de neurones artificiels

ABSTRACT

Our work is divided in two parts: electrochemical experiments and artificial neural networks modeling. In the first part, we conducted 360 electrochemical experiments. In each experiment, we prepare a solution containing a specific concentration of the pitting agent: Cl^- , the inhibitor MoO_4^{2-} , the oxidant IO_3^- and silicates: SiO_3^{2-} . We prepared a working electrode from the carbon steel used in our cooling circuit. Through voltametric experiments we deduce the effect of these oxyanions on the performance of the steel in relation to localized corrosion. Our performance indicator is the pitting potential picked from voltamograms.

The second part of the work was the exploitation of the obtained electrochemical data. We built an artificial neural network model, in order to obtain the experimental pitting potential starting from the knowledge of the properties of the solution.

Key words: localised corrosion; silicates; molybdates; iodates; artificial neural networks

المخلص

عملنا انقسم إلى مرحلتين تجارب الكتروليماء وتطبيق نماذج رياضية للشبكات العصبية الاصطناعية في المرحلة الأولى قمنا بـ 360 تجربة وفي كل تجربة حضرنا محاليل كيميائية تحتوي على المركبات التالية: (الكور Cl^- ، المولبيدات MoO_4^{2-} ، السليكات SiO_3^{2-} ، الأيودات IO_3^-) درسنا في هذه المرحلة تأثير هذه المواد على التآكل الموضعي لقطعة من الفولاذ الكربوني في المرحلة الثانية تم استغلال معطيات التجارب المحصل عليها في المرحلة الأولى لتطبيقها في نماذج رياضية للشبكة العصبية الاصطناعية وهذا لغرض استخراج دليلا للتأكسد الموضعي العملي إنطلاقا من معرفة خصائص المحاليل.

الكلمات المحورية : التأكسد الموضعي، السليكات، المولبيدات، الأيودات، شبكة الخلايا العصبية الاصطناعية

INTRODUCTION

La corrosion est un processus naturel qui accompagne l'adaptation d'une phase solide à une phase liquide. Elle est permanente et inévitable. Le moyen le plus efficace pour ralentir son évolution est la prévention qui, sans être exagérée, doit assurer une durée de vie souhaitée d'une installation pour un coût minimal ^[1]. Pour la corrosion généralisée, les calculs de structure permettent d'estimer la durée de vie et l'augmenter au besoin en fixant la nature du matériau et son épaisseur ^[2,3]. Concernant la corrosion localisée qui est beaucoup plus imprévisible que la corrosion généralisée, les mesures préventives doivent privilégier surtout l'emploi d'inhibiteurs.

Les inhibiteurs de corrosion localisée sont nombreux et agissent de différentes manières. Durant plusieurs décennies, les chromates étaient des inhibiteurs de choix en raison de l'importance du rapport efficacité/coût qu'ils présentent. Toutefois, la toxicité avérée de la forme hexavalente du chrome ^[4] a orienté la recherche vers d'autres inhibiteurs non toxiques et plus respectueux de l'environnement. Beaucoup de travaux se sont penchés sur des inhibiteurs similaires aux chromates. Les molybdates et les tungstates étaient les premiers étudiés. Ils contiennent le molybdène et le tungstène qui se trouvent tout deux comme le chrome dans la colonne VI du tableau périodique et possèdent donc des propriétés chimiques assez proches. Seulement, l'inconvénient avec les molybdates et les tungstates est leur faible pouvoir oxydant par rapport aux chromates. Pour augmenter leur efficacité, ils doivent être utilisés en présence de l'oxygène dissout, ou un agent oxydant. Il faut néanmoins prendre des précautions car l'agent oxydant peut être néfaste à faible concentration.

La multitude des matériaux, des situations environnementales et des conditions de fonctionnement ont permis de tester un grand nombre de réactifs chimiques. Il en ressort que pour chaque situation, il existe des inhibiteurs appropriés qui peuvent être dans d'autres conditions inefficaces voire même dangereux ^[5].

L'objet de notre travail est le circuit de refroidissement secondaire du réacteur Es-Salem du Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Ce travail fait suite à un projet de recherche mené au cours des dernières années au CRNB. Dans ce travail, nous nous sommes proposé d'étudier l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion localisée inorganiques et non toxiques : les molybdates et les silicates. Nous avons associé à ces inhibiteurs un oxydant : les iodates, qui ont un rôle complémentaire à celui des inhibiteurs et qui présentent l'avantage d'assurer une efficacité sans augmentation du pH, ce qui permet de réduire les risques d'entartrage. Le matériau utilisé est un acier au carbone avec lequel d'ailleurs est conçu le circuit de refroidissement de l'installation.

Avec ce travail nous avons essayé de voir l'effet particulier des silicates et leur association avec un oxydant. L'idée est de proposer des solutions de prévention contre la corrosion localisée mais sans pour autant augmenter le pH, de manière à éviter tout risque d'entartrage. Les risques d'entartrage doivent impérativement être évités car notre installation est dotée d'échangeurs de chaleur qui doivent impérativement assurer un échange thermique sans failles entre deux circuits de refroidissement.

Le fait d'avoir mené un grand nombre d'expériences électrochimiques a été pour nous une opportunité dans la mesure où il nous a été possible d'appliquer la modélisation par réseaux de neurones artificiels pour la prévision de la performance des inhibiteurs de corrosion localisée. Cette performance observée expérimentalement à travers le potentiel de piqûration ne peut être calculée théoriquement sur la base de la connaissance des propriétés chimiques du milieu car la corrosion par piqûres et particulièrement le potentiel de piqûration dépendent d'une multitude de facteurs.

CHAPITRE I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.a. Généralités sur les installations nucléaires

Les installations nucléaires sont des constructions complexes et spécifiques à chaque besoin. Elles sont construites autour d'un cœur, dans lequel des réactions nucléaires ont lieu. Les réactions de fission génèrent des neutrons dotés de grandes vitesses. Pour assurer la réaction en chaîne la vitesse des neutrons doit être ralentie. Pour cette raison, le combustible baigne dans un modérateur qui réduit, donc modère, la vitesse des neutrons et grâce à la présence de barres de control, la puissance du réacteur est contrôlée. La chaleur dégagée par les réactions nucléaires est, soit exploitée par exemple pour la génération de l'électricité tel que les réacteurs de puissances, ou bien tous simplement dissipée à travers un système de refroidissement tels que les réacteurs de recherche qui n'exploitent que les faisceaux de neutrons générés mais pas la chaleur produite.

Le choix du combustible, du modérateur et du caloporteur définit une technologie. Le tableau ci-dessous rassemble quelques exemples de familles de réacteurs.

Tableau 1: Les différentes familles de réacteurs ^[6]

FILIERES	COMBUSTIBLE	MODERATEUR	CALOPORTEUR
Réacteur UNGG (Uranium naturel graphite-gaz) Tous les réacteurs de cette génération ont maintenant été arrêtés, le dernier en 1994.	Uranium naturel (0.7% d'uranium 235)	Carbone solide (graphite)	Gaz carbonique
Réacteur CANDU Filière développée au Canada	Uranium naturel	Eau lourde	Eau lourde sous pression
Réacteur RBMK (Reactor Bolchoe Moichnastie Kilpiachie ou en français « Réacteur bouillant de grande puissance ») Ces réacteurs constituent 40% du parc nucléaire de l'ancienne Union soviétique (par exemple, Tchernobyl..).	Uranium enrichi à 1.8% d'uranium 235	Carbone (graphite)	Eau bouillante
Réacteur à eau bouillante (REB) Filière développée aux Etats – Unis, au Japon et en Suède.	Uranium enrichi à 3% d'uranium 235	Eau ordinaire entrant en ébullition dans le cœur	
Réacteur à eau sous pression (REP) La filière la plus classique dans le monde occidental. Elle est également développée en ex-URSS sous le nom de « VVER »	Uranium enrichi à 3% d'uranium 235	Eau sous pression maintenue à l'état liquide. L'eau sous pression est à la fois le modérateur et le caloporteur.	
Réacteur à neutrons rapides (RNR) La caractéristique de ces réacteurs est qu'ils ne comprennent pas de modérateur : les neutrons restent rapides. Un prototype en France : Le réacteur Phénix (250MWe)	Uranium enrichi ou plutonium	Aucun	Sodium liquide. Ne ralentit pas les neutrons

Le souci principal dans les installations nucléaires réside dans la sûreté de fonctionnement. L'Agence International à l'Energie Atomique, qui est une filière des Nations Unies, veille à la réduction des risques d'incidents autour des installations nucléaires dans le monde. Elle a établi une échelle de risques appelée INES: "*International Nuclear Event Scale*", qui a été adoptée par une soixantaine de pays. L'échelle INES ne constitue pas un outil d'évaluation strict mais elle est destinée à faciliter la perception par les médias et le public de l'importance des incidents et des accidents nucléaires.

Cette échelle est reprise dans la Figure 1.



Figure 1: Echelle INES des incidents nucléaires ^[7]

Dans l'histoire du nucléaire mondial, un seul événement a été classé au niveau 7: c'est l'accident du réacteur n°4 de la centrale soviétique de Tchernobyl, survenu le 26 avril 1986. L'accident de "Three Mile Island" survenu le 28 mars 1979 près de Harrisburg, en Pennsylvanie, USA et dans lequel une fusion partielle du cœur d'un réacteur était survenue relève quant à lui du niveau 5. En France, l'accident le plus grave n'a pas dépassé le niveau 4 il s'est produit en 1980 quand deux éléments du cœur d'un des réacteurs de la centrale de Saint-Laurent ont été endommagés à la suite d'une surchauffe du combustible.

Dans toute installation nucléaire, le système de refroidissement est parmi les systèmes les plus surveillés. Ces systèmes sont souvent fait de matériaux solides en contact avec un caloporteur liquide. Les problèmes de corrosion sont de ce fait des soucis centraux dans les installations nucléaires.

I.b. Les processus de corrosion

I.b.1. Définitions & Classification

La délimitation du concept de la corrosion est importante dans la mesure où, comme dans toute discipline scientifique, cela permet d'avoir un langage commun. Des tentatives à faire converger des définitions ont été menées au cours du siècle dernier et cela n'était pas tellement facile lorsqu'on sait par exemple que la définition ISO du terme corrosion a pris dix années et que les discussions pour obtenir un consensus ont duré trois ans ^[8]. Les raisons de ces différences s'expliquent par le fait qu'il y avait à considérer le processus lui-même, ses conséquences ou l'ensemble.

Selon la norme ISO 8044 ^[9] 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.

NOTE - Cette interaction est généralement de nature électrochimique

En général, on considère que la corrosion peut être classifiée de différentes manières. Elle peut être uniforme ; localisée ; sélective ; à couplage galvanique ; à aération différentielle; caverneuse ; intergranulaire; ou transgranulaire. Comme elle peut être aussi thermique; chimique; électrochimique; biologique ou corrosion accompagnée d'érosion ^[10-11].

La corrosion localisée, qui nous intéresse dans ce travail, a été définie dans la norme ISO 8044 de la façon suivante:

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

NOTE - La corrosion localisée peut, par exemple, apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc.

Enfin Il est important également de souligner la convenance du terme rouille qui s'applique uniquement aux produits de corrosion formée à partir du fer. Le terme ne devrait pas être utilisé pour les produits de corrosion formés à partir de métaux non-ferreux ^[12].

I.b.2. La corrosion, la formation et la rupture du film passif

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 ^[13]. Il permet surtout de prévoir le comportement d'une surface, par exemple de fer, en fonction de son potentiel et du pH du milieu.

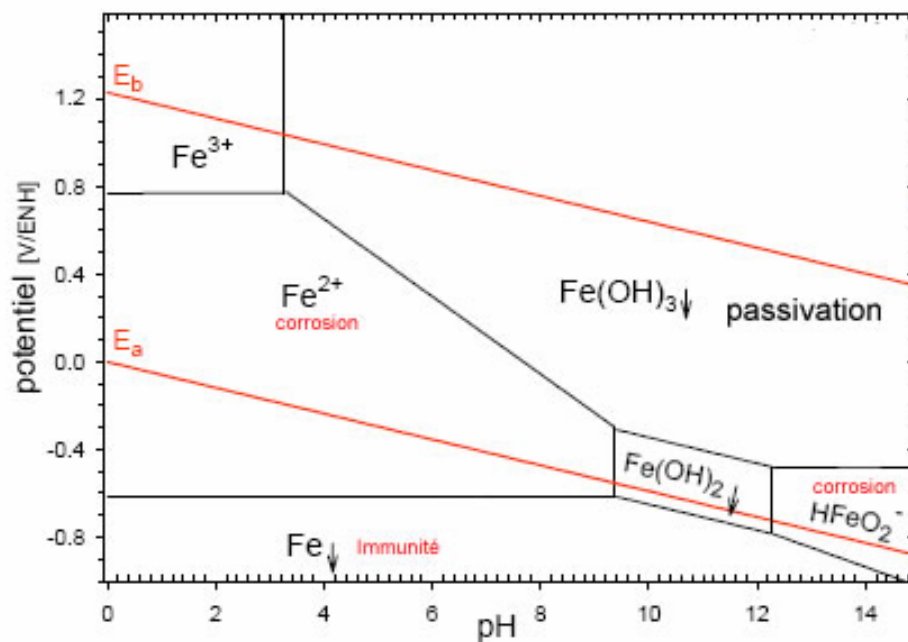


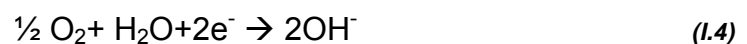
Figure 2 Diagramme de Pourbaix du fer

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.

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 [14-15]. Des trois réactions cathodiques, la réaction (I.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 (I.4) [16].

Dans le cas du fer ou des aciers au carbone, la réaction (I.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 : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ [16].

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.

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 ^[17].

Lorsque le fer se dissout comme indiqué dans la réaction (I.5) il peut soit :

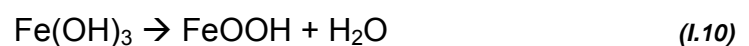
s'hydrolyser :
$$\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 \quad (I.7)$$

Ou s'oxyder et ensuite s'hydrolyser



La réaction (I.8) 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 (I.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 deshydratation selon la réaction



Cette déshydratation de la couche interne de l'oxyhydroxyde et la présence simultanée de l'oxyde FeO forme alors la magnétite Fe₃O₄ selon la réaction :



A la fin, le film passif serait composé d'une double couche FeOOH/Fe₃O₄. La magnétite étant stable et l'oxyhydroxyde se cristallise selon les conditions thermodynamiques présentes [18,19,20]. La Figure 3 rassemble toutes les réactions précédentes.

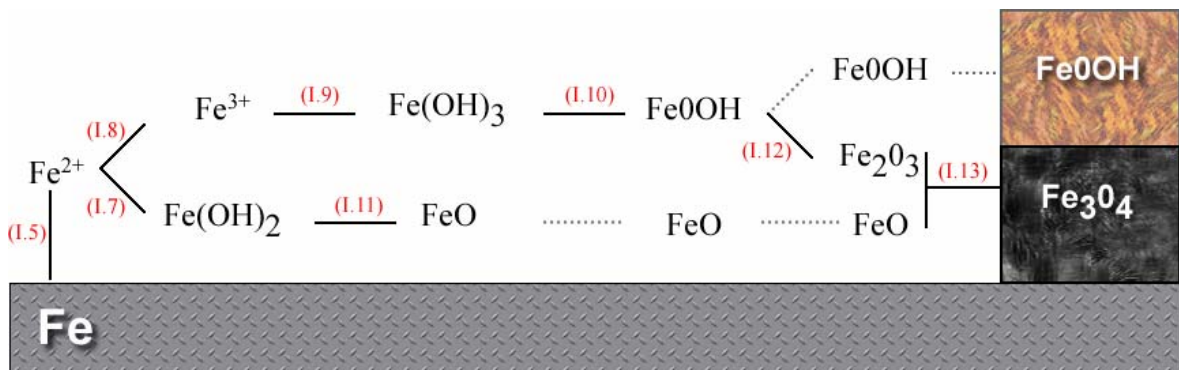


Figure 3: Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif

Le film passif ainsi formé évolue alors en épaisseur. Différentes théories ont été avancées parmi lesquelles celle de Sato^[21] 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 Urquidí^[22] ont développé une théorie qui se base sur le mouvement des défauts dans le film. D'Alkaine et Boucherit^[23] se sont basés 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.

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 cavernueuse, 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 [24,25,26]. 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 [27]. Des observations expérimentales sur des inclusions artificielles ont permis à Williams [26] 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 [28] 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 [29] a été le premier à reporter ce phénomène et ses travaux ont été confirmés par la suite [30,31,32]. 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.

I.b.3. Les inhibiteurs de corrosion

Comme pour la définition du terme "Corrosion", il existe plusieurs définition du mot "inhibiteur". Celle retenue par le Comité des Publications de Référence de la National Corrosion Engineers (NACE) stipule que:

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration^[33].

Une multitude de réactifs chimiques peuvent être considérés et utilisés comme inhibiteurs de corrosion. Le choix d'un inhibiteur doit tenir compte d'un ensemble de facteurs tels: l'efficacité; la stabilité; la toxicité ou encore le coût.

Un inhibiteur intervient sur les réactions électrochimiques qui apparaissent lors du processus de corrosion. Dans le cas par exemple du fer, il intervient au niveau des réactions précédentes de (I.1) jusqu'à (I.13). En retardant ou en bloquant une de ces réactions. Les inhibiteurs qui retardent les réactions cathodiques (I.2)-(I.4) sont dits "*inhibiteurs cathodiques*". Ceux qui s'opposent aux réactions anodiques sont dits "*inhibiteurs anodiques*". Il existe également des inhibiteurs dits "*mixtes*" qui regroupent les deux propriétés précédentes.

Les molécules de l'inhibiteur peuvent être de différentes natures: organiques ou minérales. Les inhibiteurs organiques sont généralement issus de l'industrie pétrolière. Ils possèdent un centre actif qui permet d'échanger les électrons avec le métal comme l'azote, le phosphore, le soufre ou l'oxygène. Les principaux groupes fonctionnels qui permettent leur fixation sur le métal sont ^[34]: le radical amine (-NH₂) ; le radical mercapto (-SH); le radical hydroxyle (-OH); le radical carboxyle (-COOH).

Les inhibiteurs minéraux s'emploient le plus souvent en milieu neutre ou basique, rarement en milieu acide. Après dissolution ce sont les oxyanions de ces inhibiteurs qui affectent les réactions anodiques. Ils sont généralement de forme XO₄ⁿ⁻. Comme les chromates; molybdates; tungstates; silicates; phosphates... Les chromates ont été utilisés durant de longues décennies en raison de leur indiscutable efficacité. Leur emploi est cependant en constante réduction de par le monde, en raison des risques qu'ils engendrent sur la santé humaine ^[4]. Leur rejet dans la nature est interdit en raison du risque à contaminer les nappes d'eau

souterraines. Il convient pour cela de garder à l'esprit la norme algérienne de potabilité des eaux de consommation qui limite la concentration des chromates à 50 ppb ($\mu\text{g/l}$)^[35]. Les tungstates et les molybdates sont considérés comme une alternative envisageable aux chromates. Les études qui se sont intéressées à eux n'ont réellement débuté qu'après le bannissement des chromates^[36, 37, 38]. On leur confère toutefois qu'une efficacité moindre en raison du faible caractère oxydant de ces oxyanions. C'est pour cette raison qu'on leur associe un oxydant: soit de l'oxygène^[39], soit un autre agent oxydant tel l'iodate^[40].

▪ Les silicates

Les expériences que nous avons menées concernent l'emploi des silicates seuls ou en association avec les molybdates et les iodates.

Les silicates sont des assemblages tétraédriques de formule chimique SiO_4 . L'atome de silicium est lié à quatre atomes oxygène. Dans la masse, chaque atome oxygène est lié à deux atomes silicium. La figure ci-dessous montre comment un morceau de silicium est constitué à partir du tétraèdre de base.

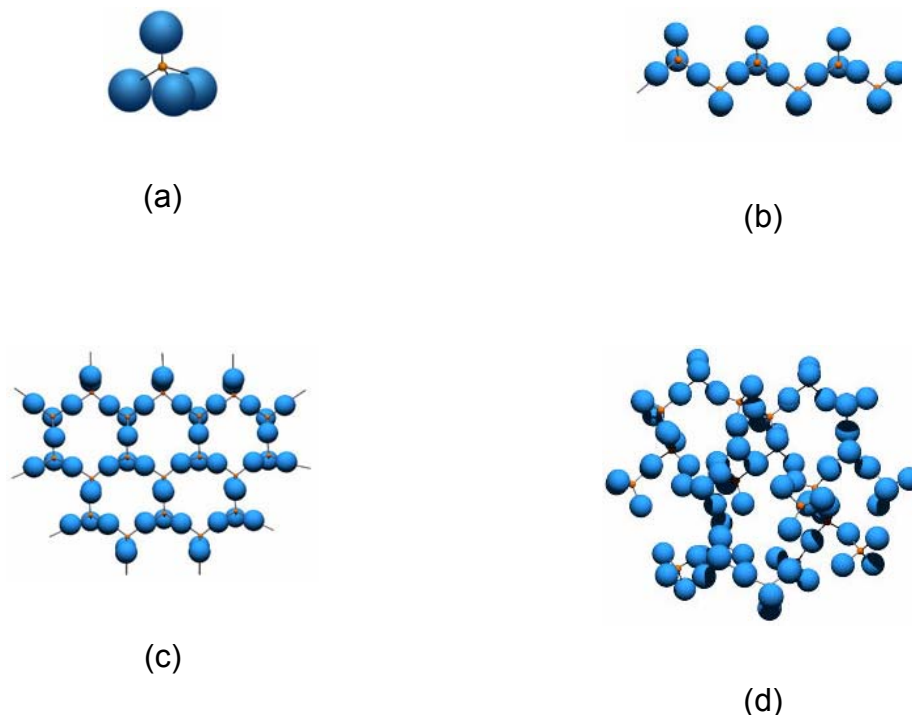
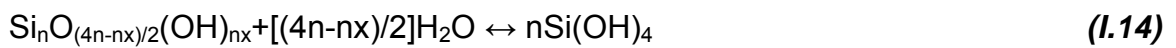


Figure 4: structure des silicates (a) tétraèdre (b) chaîne linéaire; (c) feuille; (d) structure à 3 dimensions^[42]

Les silicates sont commercialisés sous forme de morceaux de verre, solutions aqueuses, ou poudres sèches^[43]. Leur comportement physique, chimique,

toxicologique et éco toxicologique dépend fortement des rapports molaires ou de masse $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$, où M correspond au sodium ou potassium.

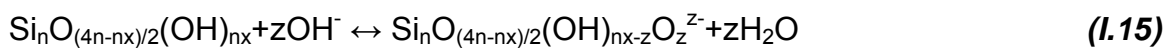
La mise en solution des silicates donne lieu à un équilibre entre des espèces monomériques et polymériques. La présence de ces espèces dans la solution dépend de plusieurs paramètres: la quantité dissoute, le pH, la température mais surtout du rapport des concentrations $[\text{SiO}_2]/[\text{Na}_2\text{O}]$ ^[44,45,46]. Par exemple dans une solution concentrée en silicates qui présente un rapport de masse $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 1$ ou 0,5, les espèces chimiques présentes sont SiO_3^{2-} et HSiO_3^- , alors qu'un rapport plus grand polymérise les composés et augmente leur dimensions. Ce polymère est alors en équilibre avec le monomère $\text{Si}(\text{OH})_4$ selon la réaction suivante ^[47]:



Avec n: degré de polymérisation qui dépend du rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$

x=OH/Si dans le polymère (x se réduit à mesure que n augmente)

Le monomère et le polymère peuvent alors s'ioniser selon les réactions suivantes:



Iler rapporte que "la neutralisation des silicates dissout à un pH en dessous de 10,7 forme l'acide silicique $\text{Si}(\text{OH})_4$ qui se polymérise"^[47]. Dans les milieux très dilués, tel le cas de l'eau potable, qui contient une concentration de silicates entre 4 et 25 ppm, le polymère se décompose et les composants dominants sont $\text{Si}(\text{OH})_4$ et HSiO_3^- . La cinétique de dépolymérisation des silicates en milieu dilué a été étudiée par Dietzel ^[48] qui a présenté une équation semi empirique de second ordre: $[\text{T}]/[\text{P}]_t = [\text{T}]k_D t + [\text{T}]/[\text{P}]_t$ avec respectivement T et P les concentrations de la silice, et du polymère et k_D constante de vitesse de la réaction de dépolymérisation.

L'emploi des silicates comme inhibiteurs de corrosion remonte au début de la troisième décennie du 20^{ième} siècle ^[49,50], lorsqu'il y avait besoin à prémunir les canalisations d'eau d'une agglomération anglaise contre la corrosion et l'intoxication par du plomb. Malgré leur emploi durant près d'un siècle, une grande controverse quant à leur efficacité ou les mécanismes mis en jeu demeure jusqu'à nos jours ^[46].

I.c. Modélisation par réseaux de neurones artificiels

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. Au cours des deux dernières décennies, 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 ^[51].

Les premiers travaux sur les réseaux de neurones ont été menés en 1943 par les deux neurologues W.S. McCulloch et W. Pitts ^[52] qui ont montré qu'un réseau de neurones formel simple peut réaliser des fonctions logiques, arithmétiques ou symboliques complexes. Il y a eu ensuite une succession de travaux que nous avons rassemblés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Chronologie de développement des réseaux neurones

1890	W. James	<ul style="list-style-type: none"> ▪ introduit le concept de mémoire associative,
1943	J. McCulloch & W. Pitts ^[52]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ proposent un modèle simple de neurone, ▪ démontrent qu'un assemblage synchrone de tels neurones est une machine universelle de calcul
1949	D. Hebb ^[53]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ propose une règle d'apprentissage pour des réseaux de neurones
1958	F. Rosenblatt ^[55]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ propose le modèle du Perceptron et démontre son théorème de convergence,
1960	B. Widrow ^[54]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ développe le modèle Adaline (Adaptative Linear Element).
1969	M. Minsky & S. Papert ^[56]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ démontrent les limitations du modèle du Perceptron,
1985	Rumelhart, Hinton, Williams ^[57]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ apprentissage par rétro propagation,
1982	J. J. Hopfield ^[58]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ présente une théorie du fonctionnement et des possibilités des réseaux de neurones

La Figure 5 montre le schéma général d'un réseau de neurones. Le réseau doit calculer des valeurs de sortie à partir de variables d'entrée. Une première série de neurones applique aux entrées N_i leur propre fonction d'activation, ce qui fournit un certains nombres de résultats. Une seconde série de neurones prend ces résultats en entrée. Chaque neurone de cette couche calcule une sortie à partir de données qui lui ont été transmises par les neurones de la couche précédente. Et ainsi de suite jusqu'à atteindre la dernière série de neurones : les sorties de ces derniers neurones sont alors les sorties du réseau N_s .

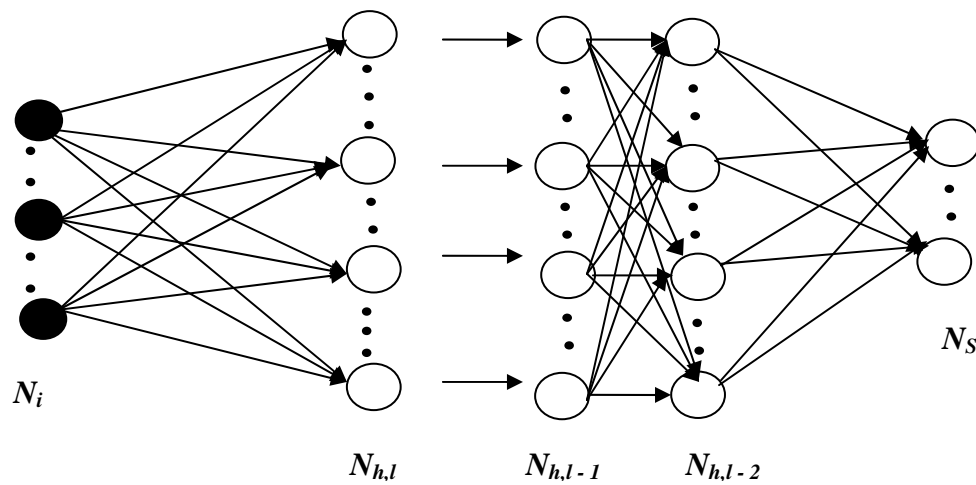


Figure 5 : Architecture d'un réseau neurone

L'application de réseaux de neurones pour la résolution d'un programme consiste à optimiser la conception de la topologie en cherchant le nombre de couches cachées, leur nombre de neurones et leurs fonctions d'activation, le nombre de neurones de la couche de sortie et sa fonction d'activation, ainsi que l'algorithme d'apprentissage.

La complexité des phénomènes de corrosion, en particulier la corrosion localisée, réside dans la multitude de facteurs qui peuvent avoir des influences séparées ou conjuguées sur la cinétique du phénomène. L'application des réseaux de neurones pour ce genre d'études peut être intéressante dans la mesure où elle ne nécessite pas des connaissances précises sur les réactions mise en jeu. Des travaux ont commencé à émerger au cours de cette dernière décennie et laissent entrevoir des perspectives intéressantes à l'avenir. Parmi ces travaux une modélisation par réseaux de neurones a été appliquée pour l'étude de la corrosion de l'acier dans le béton ^[59], un autre travail a été mené sur la corrosion par érosion à haute température pour les alliages à base de nickel ^[60], la corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable ^[61], la surveillance de la progression des fissures ^[62], la corrosion atmosphérique ^[63].

CHAPITRE II

PROCEDURES EXPERIMENTALES

II.1. L'installation du Centre de Recherche Nucléaire de Birine

L'objet de notre travail peut être schématisé par la Figure 6: Nous avons la cuve du réacteur dans laquelle ont lieu les réactions nucléaires. La cuve est confinée dans un volume. Le refroidissement du réacteur est assuré par un circuit primaire fermé et fait d'acier inoxydable. Ce circuit primaire est en contact avec un circuit secondaire à travers des échangeurs de chaleur. La chaleur transmise au circuit secondaire est à son tour cédée à l'air grâce à des tours de refroidissement. Le circuit secondaire possède une capacité de 1200 m³. Pour des raisons économiques il est fait simplement d'un acier ordinaire à 0,18% de carbone. Sa vulnérabilité vis-à-vis de la corrosion en général est concevable. D'autant plus que le contact avec l'air, au niveau des tours de refroidissement, expose l'acier à une contamination et donc des risques de corrosion localisée. La région de Birine est une région connue pour des écarts de température importants et surtout pour ses vents de sable saisonniers.

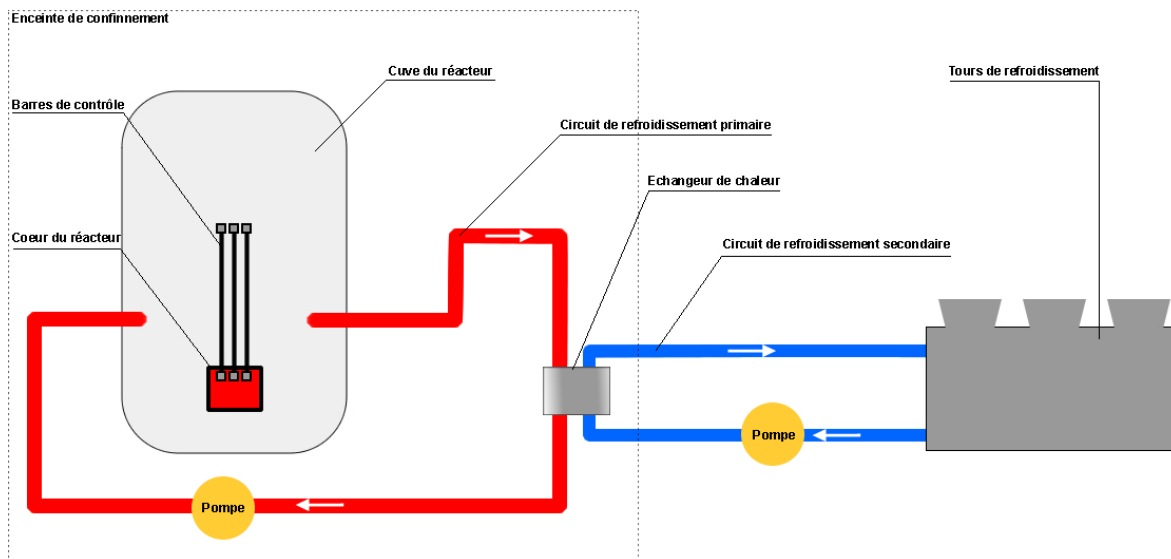


Figure 6: Système de refroidissement du réacteur Es-Salem

II.2. Programme expérimental

Notre programme de travail a été divisé en deux parties: les expériences électrochimiques et la modélisation par réseaux de neurones. Dans la première partie, nous avons préparé des solutions contenant différentes concentrations de l'agent piqûrant (Cl^-); de l'inhibiteur (MoO_4^{2-}); de l'oxydant (IO_3^-) et des silicates (SiO_3^{2-}). Après chaque préparation, nous prélevons le pH et la conductivité ionique. 360 expériences ont été ainsi menées tel qu'indiqué sur la Figure 7.

Après avoir préparé une solution, nous y polarisons l'acier et nous faisons varier son potentiel jusqu'à une limite supérieure. S'il y a occurrence d'une attaque localisée, le potentiel de piqûration est alors prélevé. Ce programme nous a permis d'obtenir une table expérimentale de 360 expériences, chacune d'elles décrite par les propriétés de la solution utilisée ainsi que du potentiel de piqûration, prélevé expérimentalement. Les résultats obtenus sont alors discutés sur la base de comparaisons entre les molybdates et les silicates la présence ou non de l'oxydant et sur l'effet conjugué de ces oxyanions.

La deuxième partie du travail a consisté à exploiter les données électrochimiques obtenues. Nous avons essayé de construire un modèle capable de retrouver le potentiel de piqûration à partir de la connaissance des propriétés de la solution. Le but de ce travail était de pouvoir anticiper sur la capacité d'inhibition d'une solution sur la base de la connaissance de sa composition.

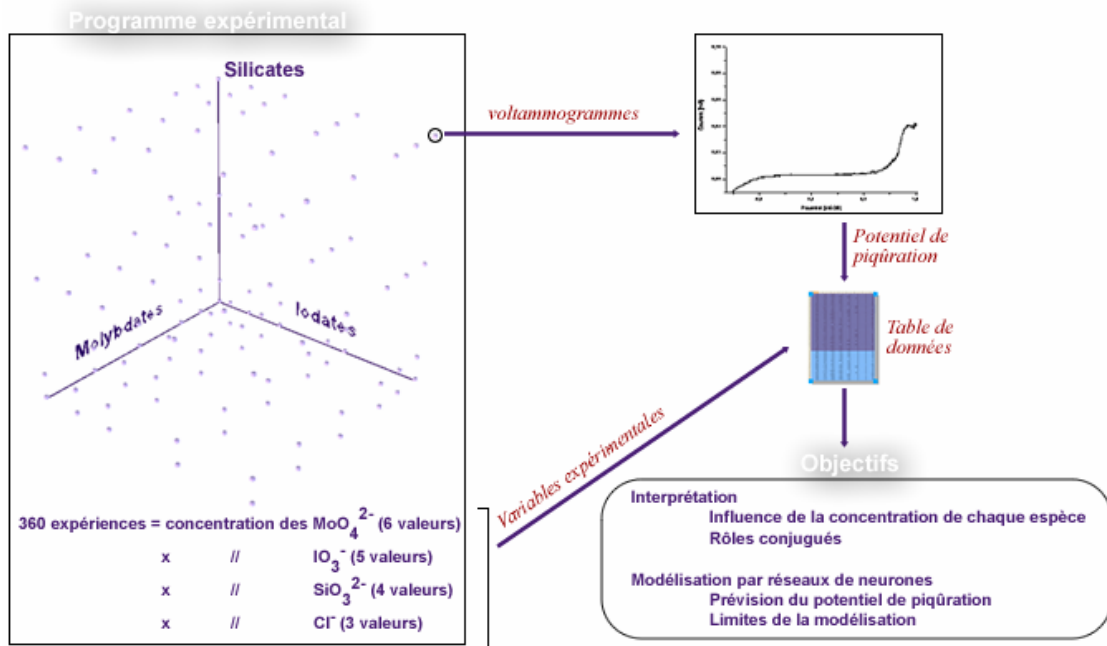


Figure 7: Programme expérimental

II.3. Caractérisation du matériau

L'acier étudié est un acier au carbone. Son analyse chimique a été réalisée par fluorescence X au complexe sidérurgique d'El Hadjar. La fluorescence X est une technique non destructive qui permet l'analyse des éléments dans un matériau. Son principe repose sur l'excitation d'électrons des couches internes des atomes du matériau par des rayonnements X et la collecte des photons issus de la désexcitation. Le principe de cette technique est largement détaillé dans de nombreux ouvrages [64].

La composition de notre acier est rapportée dans le Tableau 3. Ces résultats permettent de classer l'acier selon la norme française NF A 35-551, comme étant un acier ordinaire XC18.

Tableau 3: Analyse en pourcentage massique de l'acier

Eléments	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

II.4. Expériences électrochimiques

Les études électrochimiques ont été menées au moyen d'un montage électrochimique à trois électrodes schématisé sur la Figure 8.

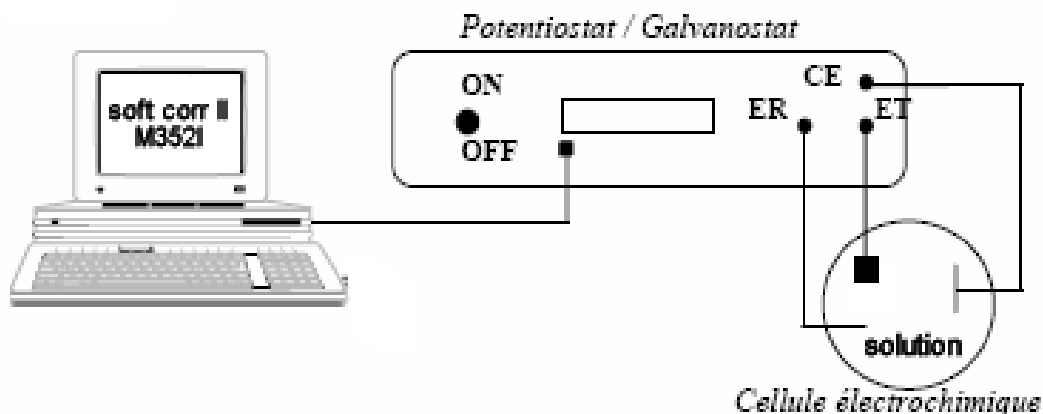


Figure 8: Schéma descriptif d'une cellule électrochimique

Une cellule en verre ouverte d'une capacité de 250 ml a été adaptée pour contenir les trois électrodes et la solution étudiée. Nous avons volontairement choisi de travailler dans une solution aérée. 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 une 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 une troisième électrode appelée contre électrode composée d'une feuille de platine de 20 cm². Le platine est un bon conducteur électrique mais inerte chimiquement.

▪ 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 3. 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.

Les dimensions de la surface du matériau exposée à la solution sont: 0,2916 cm². Avant chaque expérience, la surface est polie au papier abrasif x600, ensuite rincée avec l'acétone puis l'eau désionisée.

▪ 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 1µA-2A. 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".

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 de nos expériences, nos conditions expérimentales étaient les suivantes :

- Vitesse de balayage de : 1 mV/s ;
- Bornes de potentiel : de -0.8 à +1 V/SCE ;
- Sensibilité du courant : 1µA ;

■ Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées à partir de réactifs analytiques et de l'eau désionisée de conductivité $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH neutre.

Les principaux réactifs utilisés sont :

- Chlorure de sodium : **NaCl** en poudre de masse molaire 58.45g/mole,
- Molybdates de sodium : **Na₂MoO₄, 2H₂O** en poudre de masse molaire 241,95 g/mole;
- Iodates de potassium : **KIO₃** en poudre de masse molaire 214.00 g/mole.
- Silicates de sodium: **Na₂O.SiO₂** présentant un rapport Na₂O/SiO₂ égal à $1,03 \pm 0,03$ de masse molaire 122,04 g.

■ Mesures potentiodynamiques

La performance face à la corrosion localisée a été étudiée au moyen de mesures potentiodynamiques. Chaque expérience consiste à tracer le voltamogramme de l'acier en faisant balayer le potentiel et en collectant le courant qui traverse le matériau. Le domaine de balayage s'étend de $-0,8 \text{ V}/\text{ECS}$ jusqu'à $1 \text{ V}/\text{ECS}$. Soit entre le dégagement de l'hydrogène et celui de l'oxygène. Le balayage du potentiel a été effectué à une vitesse de $1 \text{ mV}/\text{s}$. A travers un balayage lent nous avons essayé de nous mettre dans des conditions proches de la réversibilité thermodynamique. Il est possible de constater en effet que plus la vitesse de balayage est faible plus les voltamogrammes notamment les potentiels de piqûration sont reproductibles.

Lorsque l'électrode est introduite dans la solution, le balayage en potentiel est directement enclenché pour éviter l'introduction de l'hydrogène dans le matériau. Il est en effet de coutume que le tracé des voltamogrammes soit précédé d'un maintien du potentiel à une valeur cathodique de manière à réduire les oxydes naturels présents sur la surface. Seulement cette opération génère de l'hydrogène

atomique à l'interface matériau/solution qui diffuse en partie vers le matériau augmentant ainsi et d'une manière incontrôlable la susceptibilité vis-à-vis de la corrosion localisée. La fragilisation du film passif par la présence de l'hydrogène a été rapporté depuis un certain temps par Hasegawa ^[14] et récemment Yang et Luo ^[15] ont étudié de manière quantifiée ce phénomène sur de l'acier inoxydable. Il a été prouvé que le potentiel de piqûration se déplace cathodiquement, à mesure que le matériau subi un maintien cathodique préliminaire et le désordre du film augmente avec la quantité d'hydrogène absorbée.

A la fin de chaque expérience, le programme de contrôle et d'acquisition des données génère une table potentiel-courant à partir de laquelle, nous prélevons le potentiel de piqûration. Nous avons fixé le potentiel de piqûration comme étant le potentiel à partir duquel le courant anodique subit une augmentation brusque dépassant $5 \mu\text{A}$.

II.5. Les réseaux de neurones

La deuxième partie de notre travail a consisté à appliquer la modélisation par réseau de neurones pour la prévision du potentiel de piqûration. Les expériences électrochimiques nous ont permis de dresser une table de 360 expériences.

Notre réseau de neurone est schématisé sur la Figure 9.

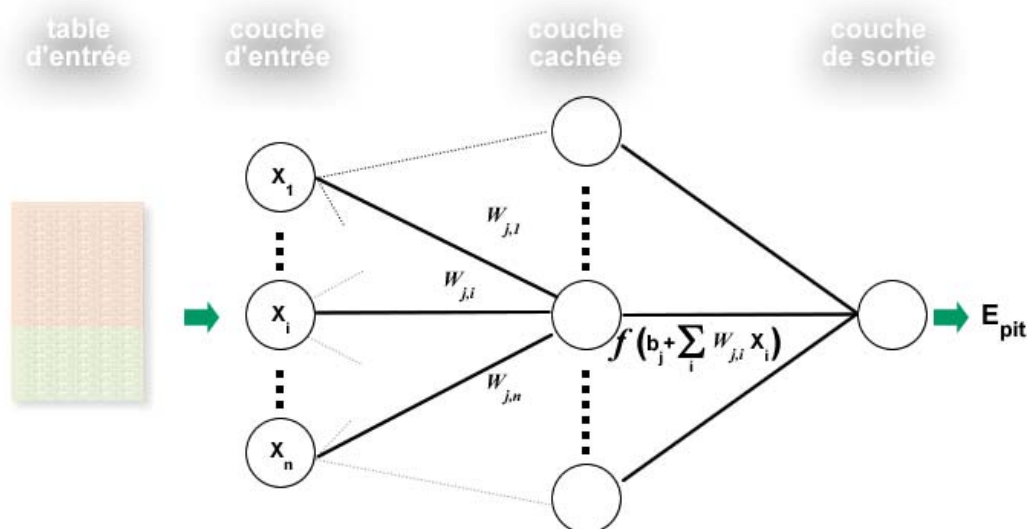


Figure 9: Schéma de la structure du réseau de neurone

Une base de données de sortie a été constituée par un vecteur de dimension (1,360) correspondant aux potentiels de piqûration. Une base de données d'entrée a été ensuite rassemblée dans une matrice rectangulaire de dimension (8,360). Les huit paramètres d'entrée sont liés aux paramètres expérimentaux. Ils ont été définis sur la base de relations qui peuvent les unir et également pour faciliter la convergence du modèle.

- La base de donnée est alors divisée en deux parties. Une base d'apprentissage et une base de test;
- Les données d'entrée sont présentées à la couche d'entrée. Cette couche est constituée de neurones qui renvoient, à la couche suivante, les valeurs d'entrée " X_i ";
- Chaque neurone (j) de la couche suivante somme ces entrées ajustées d'un poids $w_{j,i}$ et corrigées d'un facteur de biais b_j . Une fonction de transfert f est ensuite appliquée. Nous avons toujours utilisé une fonction tangente sigmoïde qui permet de limiter la sortie entre -1 et 1.
- Dans une première étape, appelée phase d'apprentissage, nous avons entraîné le réseau, moyennant la base d'apprentissage. Au cours de cette étape, le réseau calcule un potentiel de piqûration E_{pit} , lequel est comparé ensuite au potentiel de piqûration expérimental. A partir de l'erreur qui en découle, un ajustement des poids et biais est effectué. L'opération est ainsi refaite jusqu'à ce que l'on atteigne un critère d'arrêt.
- Dans une seconde étape, appelée phase de test, le réseau avec sa structure, ses poids et biais fixés par l'apprentissage est testé avec la base de test. La performance du réseau à prévoir les potentiels de piqûration est alors jugée en fonction du facteur de régression dont la valeur optimale est l'unité.

Le travail de modélisation que nous avons effectué, a consisté à rechercher la meilleure présentation des données d'entrée, la meilleure configuration du réseau ainsi que le choix et l'optimisation de l'algorithme d'apprentissage et les poids et biais initiaux.

CHAPITRE III

RESULTATS & DISCUSSION

III-1 Propriété des solutions préparées

Avant chaque expérience, nous avons préparé des solutions par dissolution de réactifs chimiques dans une eau désionisée. Les solutions obtenues sont alors décrites non seulement par la concentration des réactifs mais également par le pH et la conductivité ionique. Ces deux derniers paramètres ne sont pas sans influence sur les processus de corrosion des matériaux. En effet, le diagramme de pourbaix de la Figure 2 montre l'influence que possède le pH sur le comportement du fer. Par ailleurs, l'augmentation de la conductivité ionique, qui est un indicateur de la quantité de la population ionique de la solution, accentue la corrosivité du milieu. Il est donc important de savoir comment évoluent ces deux propriétés en fonction de la composition chimique des solutions.

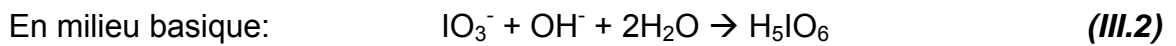
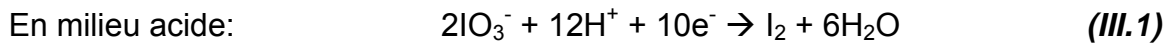
- **pH**

Les 360 expériences menées se distinguent chacune par des concentrations spécifiques des constituants. Nous avons remarqué que la concentration des chlorures n'a aucune influence sur le pH. Aussi, dans ce qui suit, nous nous limiterons au cas d'une concentration de chlorure égale à 10^{-3} mole/litre. Les observations restent identiques pour les concentrations $5 \cdot 10^{-3}$ et 10^{-2} mole/litre.

Les 120 expériences obtenues dans le cas d'une concentration de chlorures égale à 10^{-3} mole/litre ont été reportées sur la Figure 10. Sur les axes de base (x,y) nous avons disposé les concentration des molybdates et celles des silicates. Chaque

couleur correspond à une concentration donnée des iodates. Sur l'axe vertical, nous avons disposé le pH mesuré après chaque préparation.

La concentration des iodates possède une influence insignifiante sur le pH. Il a été rapporté deux réactions faisant appel à l'ion iodate, dont la première est une réaction de réduction.



Ces deux réactions, lorsqu'elles ont lieu, consomment soit des protons ou des ions hydroxydes. Ce qui devrait affecter le pH du milieu. Or, sur la Figure 10, la présence des iodates n'affecte que très peu ou pas du tout le pH. Ceci veut dire que la dissolution des iodates ne s'accompagne pas d'une transformation chimique significative de ces espèces.

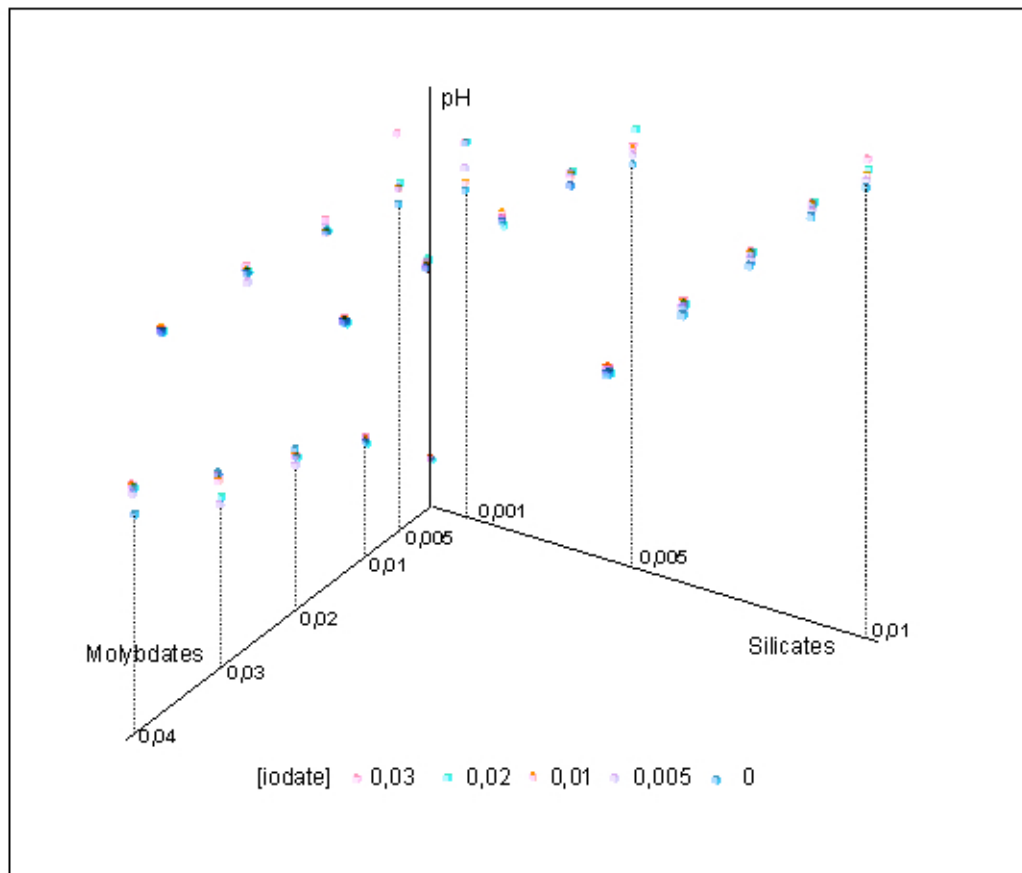
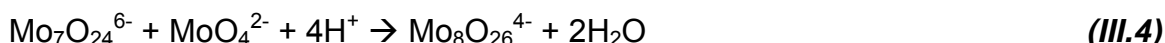


Figure 10 Influence des inhibiteurs de corrosion localisée sur le pH

Les molybdates, possèdent cependant une influence non négligeable sur le pH. Ils ont tendance à rendre la solution alcaline dès leur dissolution. Il a été en effet prouvé que les ions molybdates sont instables au dessous d'un pH 6 ^[65]. Ils consomment des protons pour se transformer en paramolybdates:



Lorsque le pH est encore plus bas, les ions paramolybdates se transforment selon la réaction:



Toutes ces réactions sont consommatrices de protons et tendent donc à augmenter le pH. Au vu de la Figure 10, l'augmentation du pH par ajout des molybdates, suggère que les molybdates introduits en solution sont transformés en partie en différentes espèces, éventuellement une présence simultanée de molybdates et de paramolybdates. La Figure 11 rassemble les différents anions de molybdates susceptibles d'apparaître et leur stabilité en fonction du pH.

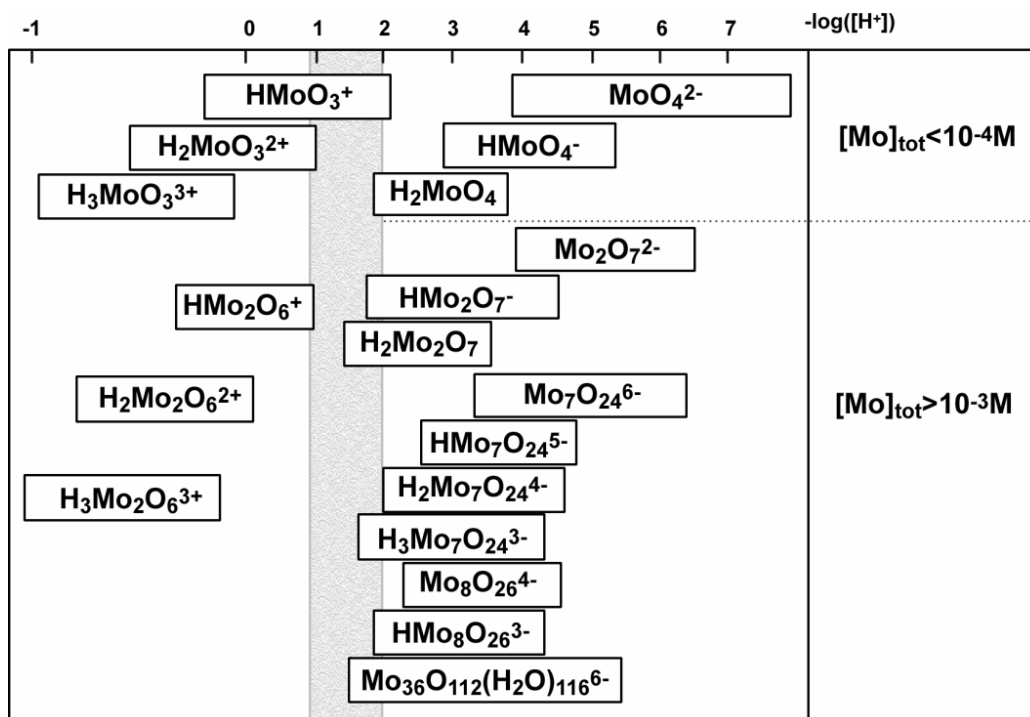


Figure 11 Les polyanions des molybdates ^[66]

De tous les anions présents, les silicates ont le plus d'influence sur le pH. Une faible concentration de 10^{-3} mole/litre rend le milieu très alcalin. Nous avons utilisé des silicate $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ de rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ égal à 1,03. La formule des silicates

est $\text{Na}^+ \text{---} \text{O} \text{---} \text{Si} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{O} \text{---} \text{Na}^+$. La mise en solution donne lieu à l'espèce SiO_3^{2-} accompagnée comme nous l'avons cité plus haut de l'espèce HSiO^- .

▪ Conductivité

Contrairement au pH, tous les réactifs ont une influence sur la conductivité ionique du fait de leur charge. La Figure 12 collecte les valeurs de la conductivité ionique en fonction de la concentration et la présence exclusive de chaque anion. Dans tous les cas la conductivité ionique augmente linéairement avec la concentration des anions. Pour chaque espèce, nous avons une courbe linéaire dont la pente dépend de l'anion dissout.

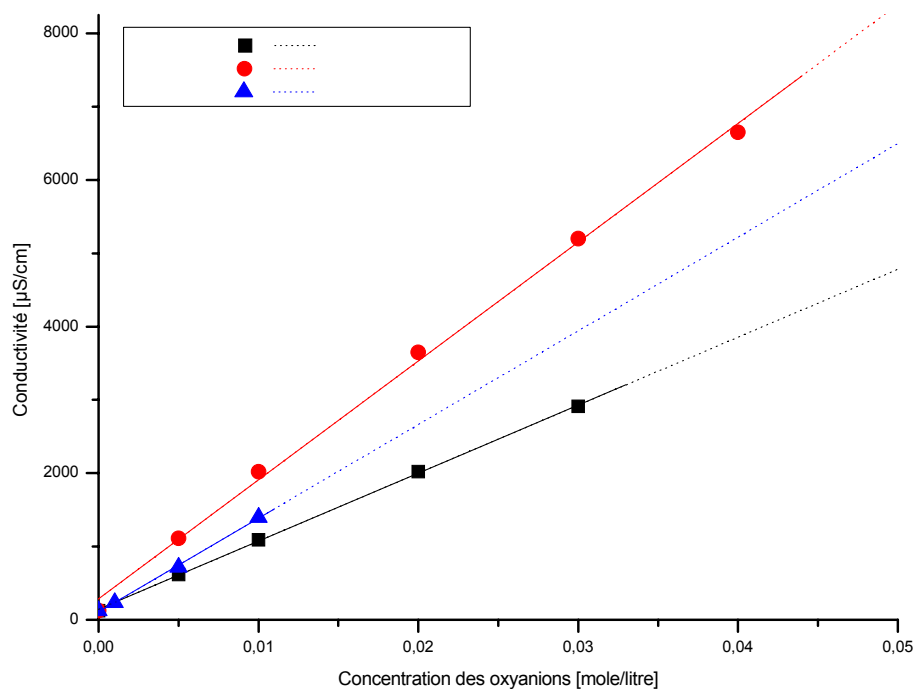


Figure 12: Conductivité ionique en fonction de la concentration des anions

La conductivité ionique, qui est un indicateur de la population ionique, peut être exprimée par la formule ^[67] :

$$k = F \sum_j |z_j| u_j C_j \quad (III.5)$$

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.

La mobilité d'une espèce est exprimée par la relation:

$$u_i = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta r} \quad (III.6)$$

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

En faisant varier la concentration d'une espèce, la conductivité évolue proportionnellement à la concentration, et la pente de la courbe de variation tient compte de la viscosité du milieu mais plus encore de la charge et des dimensions de l'ion.

L'emploi d'un inhibiteur de corrosion localisée doit prendre en considération les risques de corrosion uniforme qui augmentent avec la conductivité ionique du milieu. Un compromis doit donc être recherché entre la quantité nécessaire de l'inhibiteur et la limitation de l'augmentation de la conductivité ionique.

III-2 Expériences électrochimiques

III-2.1) Voltammogramme de l'acier en l'absence d'inhibiteur

Avant de parler de l'effet des inhibiteurs, il est important de connaître le comportement du matériau, en présence et en absence de l'agent piqûrant. Sur la Figure 13, nous avons reporté quatre voltammogrammes obtenus en absence de tout inhibiteur. La concentration des chlorures y est variable de 0 à 0,01 moles/litre. La figure est composée de deux parties de grossissements différents qui permettent de visualiser les faibles courants.

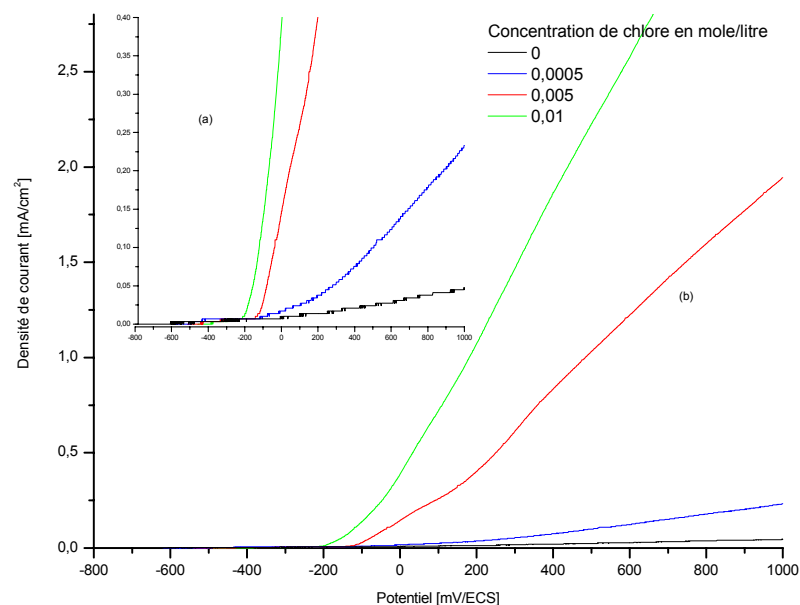


Figure 13: Voltammogramme de l'acier en l'absence et en présence des chlorures

Sur ces voltammogrammes, nous constatons que l'intensité du courant est très faible, surtout en l'absence des chlorures. Cette faible intensité de courant est due à deux raisons: la première est la faible concentration ionique de la solution qui possède une conductivité ionique inférieure à $1 \mu\text{s/cm}$; et la seconde est la présence d'un film naturelle sur la surface du matériau qui se forme spontanément juste après le polissage ^[23]. En l'absence des chlorures, le voltammogramme ne subit pas une augmentation brusque du courant durant tout le balayage en potentiel. L'augmentation brusque du courant apparaît en présence des chlorures.

Elle est due à la rupture du film passif. Dans tout ce qui suit, nous appellerons Potentiel de piqûration, le potentiel qui correspond à cette brusque augmentation du courant.

Sur une grande échelle de courant, partie (b), nous sommes tenté de dire que le potentiel de piqûration diminue avec l'augmentation de la concentration des chlorures. Cependant, en réduisant l'échelle du courant, partie (a), nous constatons que l'augmentation du courant intervient dans un domaine réduit du potentiel, aux environs de -200 mV/ECS.

La concentration des chlorures n'affecte en réalité que la pente du courant après piqûration. A ce potentiel, et d'après le diagramme de Pourbaix, le fer se dissout en Fe^{2+} . Il a été rapporté dans plusieurs publications que l'initiation des piqûres apparaît en réalité à des potentiels bien inférieurs à ceux relevés expérimentalement ^[68-70] et que le processus de corrosion localisée en présence des chlorures évolue en quatre étapes: (i) formation du film passif, (ii) rupture du film passif, (iii) augmentation de piqûres, dites métastables, jusqu'à environ $1\mu m$ qui peuvent repassiver et finalement (iv) augmentation irréversible des dimensions des piqûres ^[71-73]. Avec nos conditions expérimentales, nous n'avons pas la prétention de mesurer expérimentalement les courants dus aux piqûres métastables, encore moins localiser avec précision le potentiel d'initiation de ces piqûres. Nous nous sommes limités à prélever l'augmentation brusque du courant en fonction de notre seuil de détection qui vaut $1\mu A$. En réalité, nous nous sommes fixé une valeur de $5\mu A$. Le potentiel auquel nous enregistrons cette augmentation de courant est désigné par Potentiel de piqûration. Bien que l'on admette que l'initiation des piqûres ait lieu à des potentiels plus cathodiques, nous nous sommes surtout préoccupé à avoir un indicateur de performance mesurable.

III-2.2) Effet des molybdates

Nous venons de montrer dans le paragraphe précédent qu'une faible concentration de chlorures peut provoquer une initiation de piqûres qui seraient métastables et qui pourraient, éventuellement passer au stade irréversible. Dans le cas d'un circuit de refroidissement ouvert, comme le notre, il existe de multiples facteurs: thermiques, chimiques et autres liés à l'écoulement du fluide et la

géométrie de l'installation. Ces facteurs peuvent agir en synergie et conduire à une rupture de la conduite, même si d'après nos mesures, nous sommes en présence d'une faible concentration d'agents piqûrants [74]. Aussi, l'emploi d'inhibiteurs de corrosion dans pareilles situations est important. Dans notre étude, nous nous sommes intéressé au molybdates comme inhibiteur de corrosion. L'effet de cet oxyanion sur les voltammogrammes est représenté sur la Figure 14.

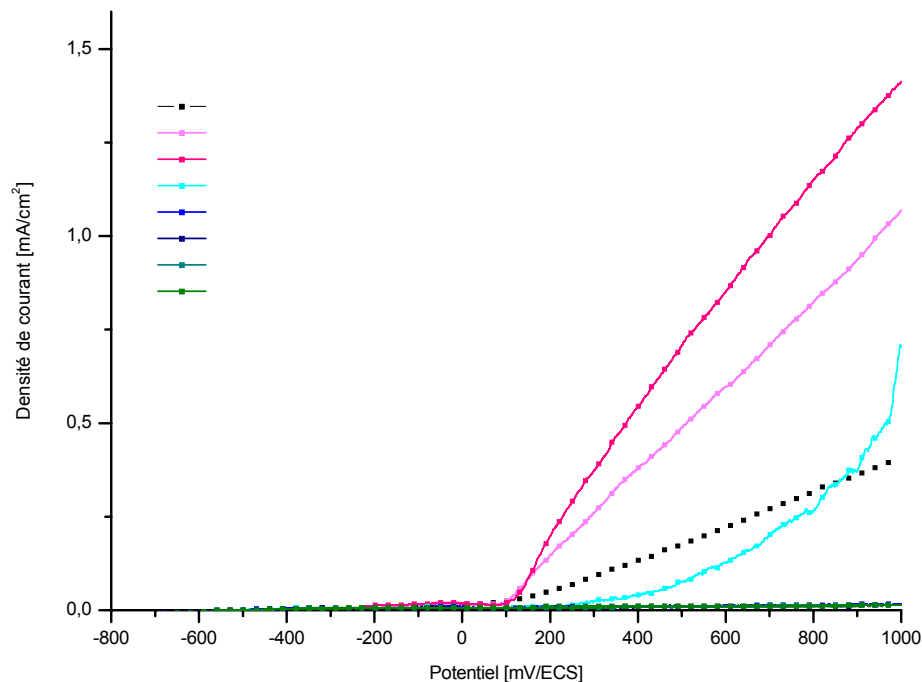


Figure 14 Voltammogrammes de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations des molybdates

Cette figure a été obtenue en maintenant la concentration des chlorures à 10^{-3} mole/litre, en l'absence des iodates et des silicates. La concentration des molybdates varie de 0 à 0,04 mole/litre.

Relativement à l'absence des molybdates, courbe pointillée en noir, il existe deux cas de figure.

- i Pour de faibles concentrations en molybdates, courbes en violet clair et en rouge, la performance de l'acier semble s'amoinrir au vu de la pente de la courbe du courant qui suit l'apparition des piqûres. Le potentiel de piqûration reste le même que celui, en l'absence de l'inhibiteur, aux environs de 100 mV/ECS, après le passage d'un

faible pic de courant anodique qui s'initie aux environs de -200 mV/ECS;

- ii La deuxième constatation réside dans le déplacement anodique du potentiel de piqûration à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. Le potentiel de piqûration n'est plus décelable dès que la concentration de l'inhibiteur atteint 10^{-2} moles/litre.

L'influence néfaste d'une faible concentration de l'inhibiteur indiquée dans le paragraphe précédent (i) a été rapportée à plusieurs reprises ^[75]. Ceci tient du fait que les molybdates agissent par adsorption sur certaines parties de la surface et réduisent le rapport surfaces anodiques/surfaces cathodiques. Les réactions de dissolution du fer à partir des zones anodiques deviennent alors plus virulentes.

Par ailleurs, ce qui est recherché dans un inhibiteur de corrosion c'est l'amélioration de la performance face à la corrosion, notamment par le déplacement anodique du potentiel de piqûration. L'emploi d'un inhibiteur ne devrait cependant pas être abusif. Comme nous l'avons souligné dans le paragraphe précédent (ii) et au vu de la Figure 14, dès que la concentration des molybdates dépasse 10^{-2} moles/litre, le potentiel de piqûration n'apparaît plus sur le voltammogramme. Cette assurance de performance obtenue avec de grandes concentrations de l'inhibiteur n'est pas sans incidence sur la conductivité, que nous souhaitons maintenir basse, de même que le pH. Il est nécessaire de déplacer le potentiel de piqûration, mais il est aussi important de garder un œil sur la conductivité ionique.

Si nous rapportons le potentiel de piqûration à la conductivité ionique ou au pH, nous obtenons la

Figure 15. Sur cette figure, hormis le point correspondant à l'absence de l'inhibiteur et donc relatif à une faible conductivité ionique, il apparaît clair qu'une concentration de 10^{-2} moles/litre est la mieux indiquée.

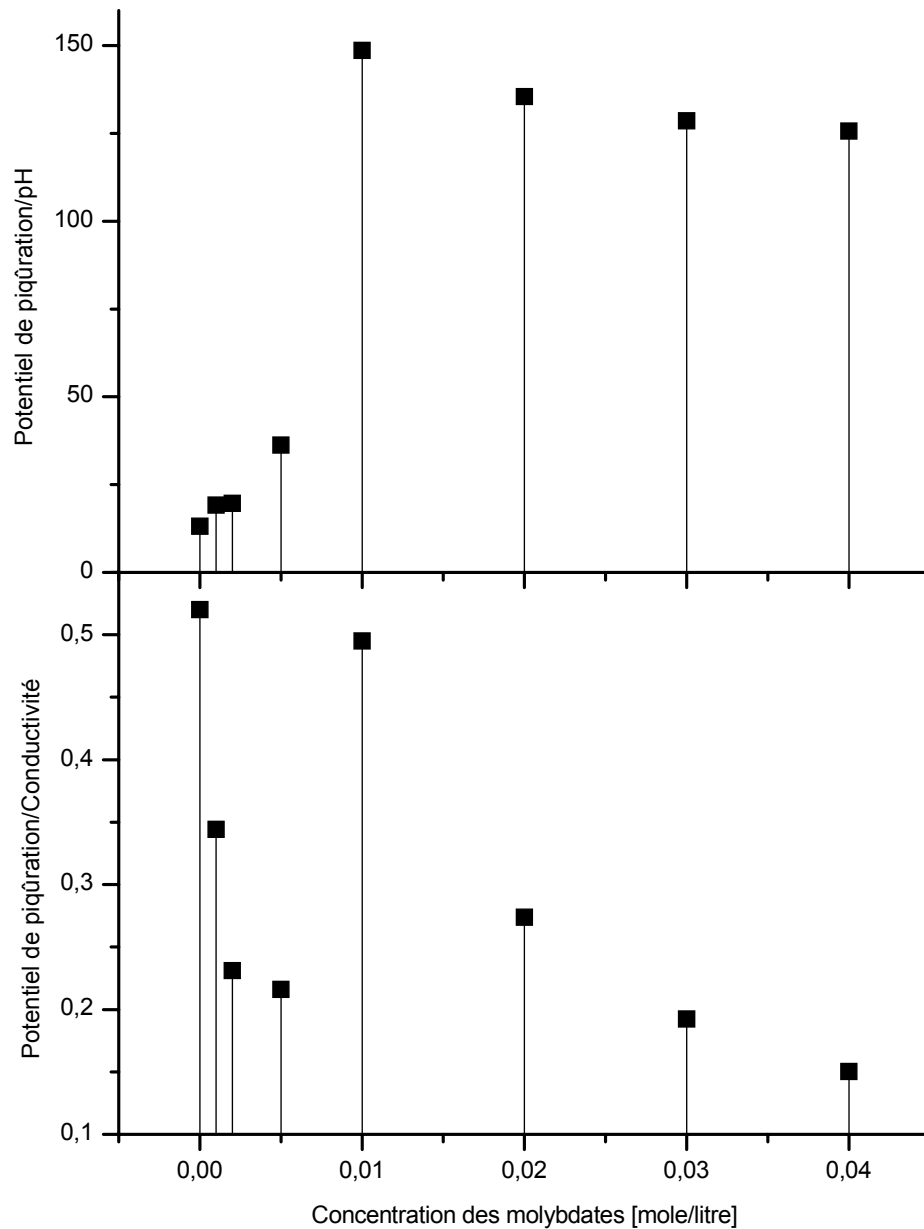


Figure 15 Potentiel de piqûration relatif à la conductivité ionique et au pH

Le rôle bénéfique des molybdates est dû essentiellement à l'influence qu'exerce le pH sur leur composition tel que nous l'avons expliqué par les équations (III.3) et (III.4). L'initiation des piqûres et l'hydrolyse des ions ferreux conduit à une chute locale du pH (équations de I.5 et I.7). Cette chute du pH est freinée par la polymérisation des molybdates selon les réactions (III.3) et (III.4) ^[65], et peut même conduire à la formation de complexes de molybdates et fer $\text{FeMo}_6\text{O}_{24}^{9-}$. Ces complexes peuvent alors agir comme des sélecteurs de diffusions provoquant ainsi la réduction de la dissolution du fer.

III-2.3) Effet des silicates

Les silicates ont été utilisés dans les circuits d'eau potable dès le début du siècle dernier ^[81-83]. Les raisons de leur utilisation résident essentiellement dans leur non toxicité. C'est la raison essentielle qui nous a conduit à étudier l'effet de ce composé.

Comme nous l'avons fait précédemment pour les molybdates, nous avons rassemblé sur la Figure 16 un ensemble de quatre voltammogrammes obtenus dans des solutions à 10^{-3} moles/litres de chlorures et pour différentes concentrations de silicates. La présence d'une faible concentration de silicates semble altérer la performance du matériau au vu du déplacement cathodique du potentiel de piqûration (courbe rouge). Une augmentation de la concentration des silicates revient cette fois-ci à déplacer anodiquement le potentiel de piqûration.

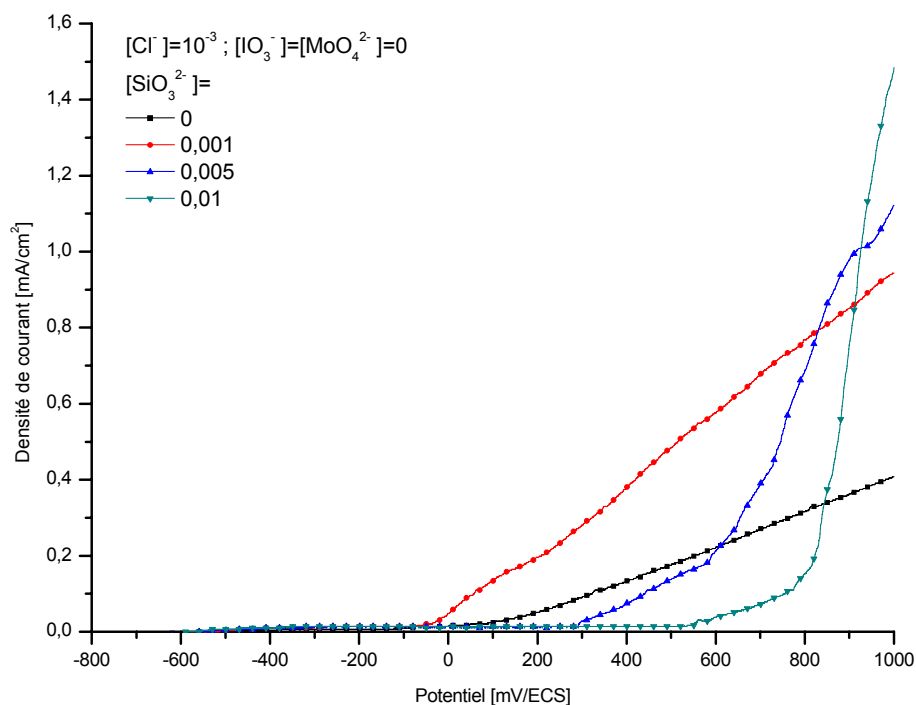


Figure 16: Voltammogrammes de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations de silicates

Cette altération de la performance par une faible concentration de silicates a été prouvée par Katsanis ^[84] qui recommande, pour la prévention contre la corrosion de conduites d'eau, d'injecter une forte concentration de silicates dans un premier

temps et de réduire ensuite le taux des silicates après avoir eu l'assurance de la formation d'un film passif.

Cette réduction de la performance pour une faible concentration des silicates a lieu malgré une augmentation sensible du pH comme le montre la Figure 17.

Sur cette figure nous avons rassemblé les expériences où seul les silicates et les chlorures sont présents. La disposition des deux figures nous permet de visualiser l'influence de la concentration des silicates sur, à la fois le pH et le potentiel de piqûration.

Nous pouvons constater que la réduction du potentiel de piqûration pour une faible concentration de silicates est surtout visible pour une faible concentration de chlorures

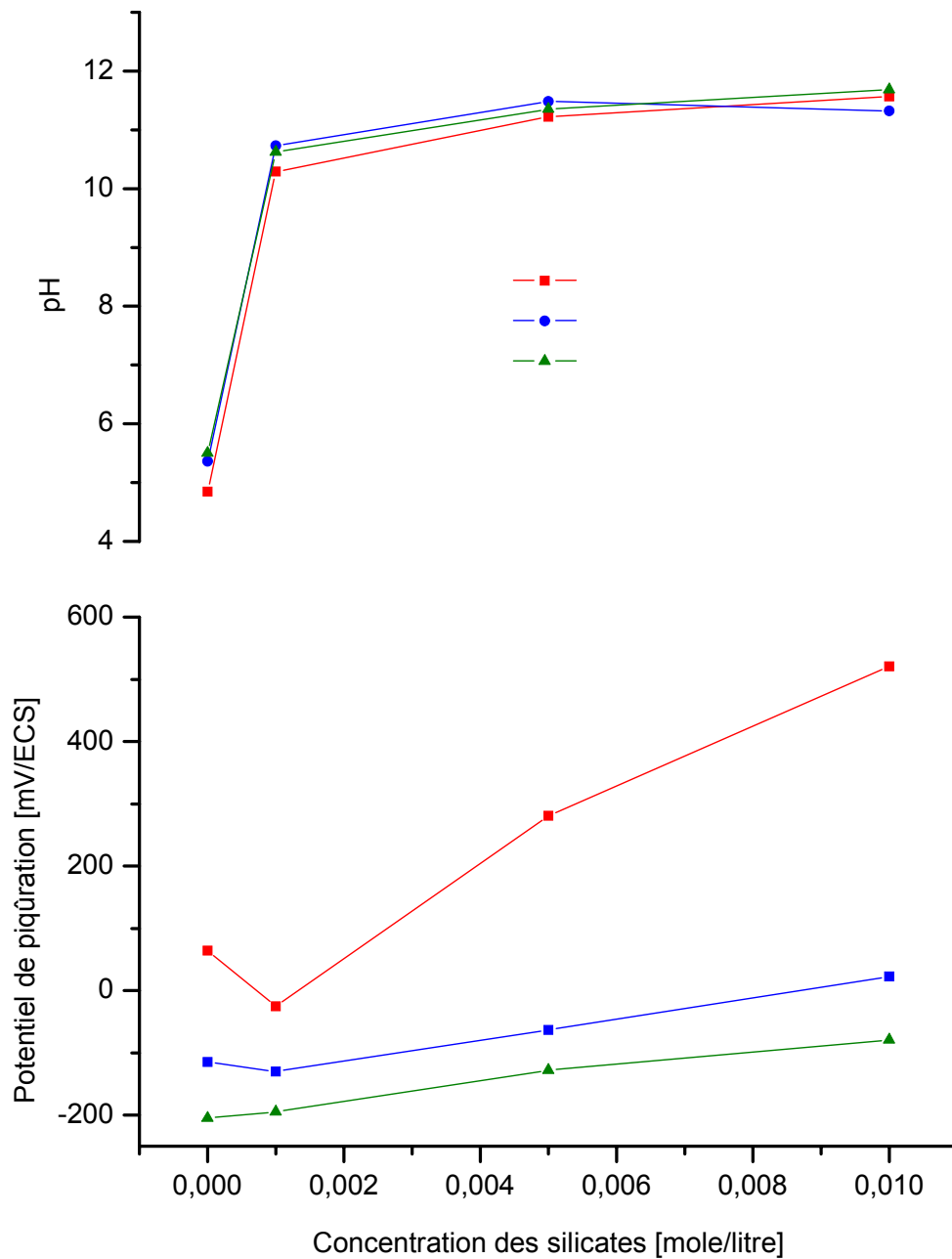
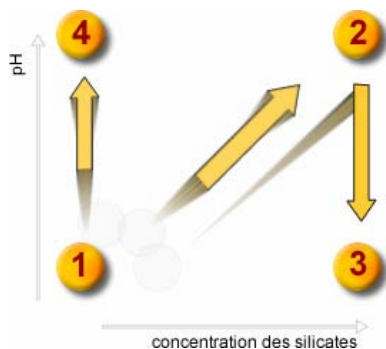


Figure 17 Effet de la concentration des silicates sur le pH et le potentiel de piqûration

En réalité, l'efficacité des silicates a été depuis longtemps sujette à controverse. Certains auteurs attribuent cette efficacité à l'augmentation du pH et donc à l'alcalinité des silicates ^[85,86,87]. D'autres reconnaissent l'effet bénéfique à l'inhibiteur même ^[88].

Pour vérifier l'origine de cette efficacité, nous avons préparé quatre solutions contenant toutes $5 \cdot 10^{-3}$ moles de chlorures.



1. De la solution 1: nous prélevons le pH
2. Dans la solutions 2: nous ajoutons 10^{-2} moles de silicates et nous prélevons le pH
3. Dans la solution 3: nous ajoutons 10^{-2} moles de silicates et nous ajustons le pH par de l'acide nitrique de manière à le rapprocher de celui de la solution 1.
4. Dans la solution 4: nous ajustons le pH par de la soude de manière à le rapprocher le plus possible de celui de la solution 2.

Les voltammogrammes obtenus dans chaque solution sont alors regroupés dans la Figure 18.

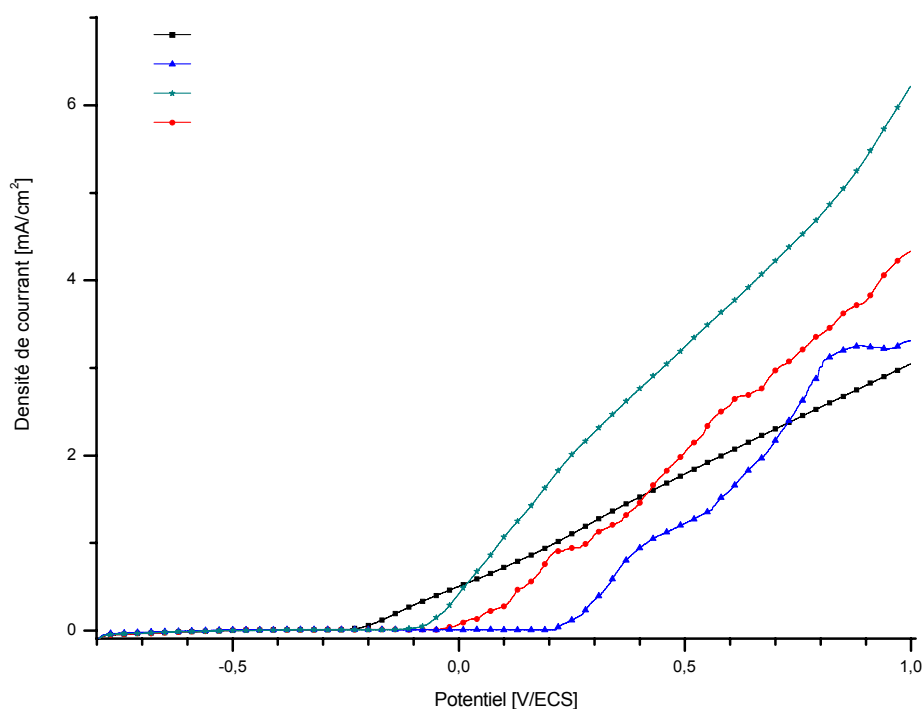


Figure 18 voltammogrammes de l'acier obtenus en présence et en absence de silicates et par ajustement du pH

Nous pouvons constater d'après ces voltammogrammes que la performance résulte à la fois de l'augmentation du pH et également de la présence des silicates. En outre, ce qu'il y a d'intéressant à observer est la conductivité ionique relativement

basse de la 3^{ième} solution par rapport à celle de la solution 2. La 3^{ième} solution diffère de la seconde par l'ajout supplémentaire de l'acide nitrique. Cependant sa conductivité est plus faible.

Cette baisse de la conductivité ionique ne devrait pas provenir d'une neutralisation mais plutôt d'une polymérisation des silicates tel que nous l'avons signalé en paragraphe (I.b.3) et qui a été proposé par Iler ^[47].

III-2.4) Effet des iodates

Les molybdates et les silicates sont des inhibiteurs de corrosion localisée efficaces mais non sans incidences sur la conductivité ou le pH du milieu. Ce qui peut induire des risques réels pour d'autres phénomènes tel que l'entartrage. Les risques d'entartrage augmentent en effet avec l'augmentation du pH.

Pour réduire l'influence sur le pH, nous avons entrepris des études sur les iodates. Les iodates sont des oxydants. Qui interviennent dans l'oxydation du fer II en fer III., ce qui favorise la précipitation du fer III et la passivation de la surface du matériau. En effet, 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 $6,3 \cdot 10^{-38}$.

La figure ci-dessous rassemble les voltammogrammes obtenus en présence de l'agent piqûrant des iodates et sans la présence de molybdates ou de silicates. Les chlorures sont présents à hauteur de 10^{-3} mole/litre.

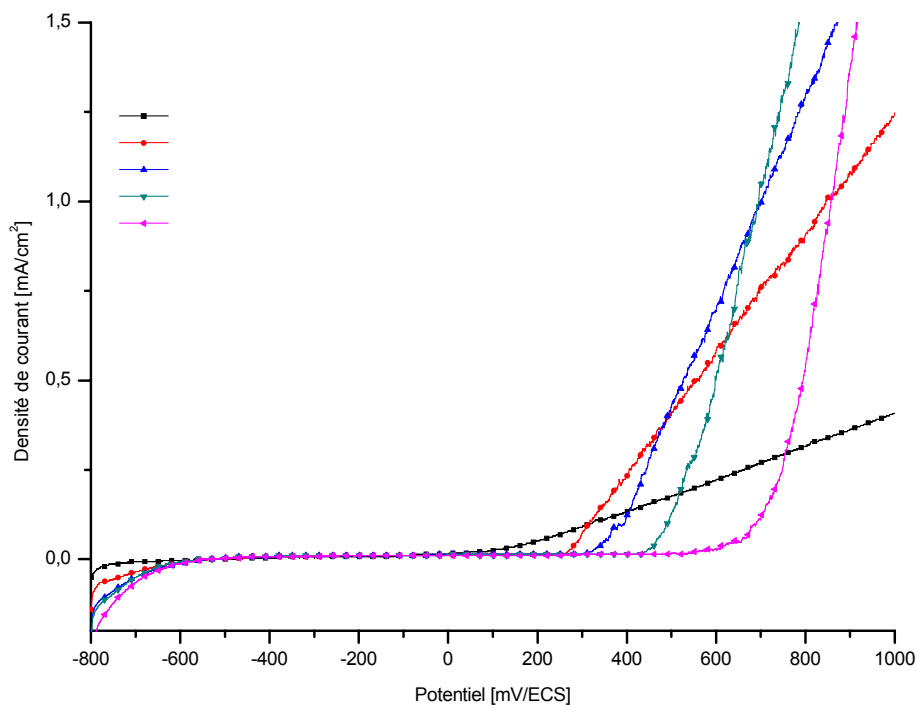
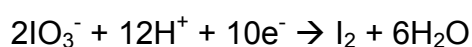


Figure 19 Voltammogrammes de l'acier dans des solutions contenant différentes concentrations d'iodates

Deux éléments d'observation sont à souligner sur ces voltammogrammes. Le potentiel de piqûration augmente à mesure que la concentration des iodates augmente. Sur chaque voltammogramme, nous avons enregistré une densité de courant cathodique qui augmente également avec la concentration des iodates.

Le rôle inhibiteur des iodates est prévisible comme rapporté par Anoschenko ^[79] qui a montré que les iodates sont de bons passivateurs d'aciers et de nickel dans une solution de phosphate à haute température. Des études récentes ont également montré que l'introduction des iodates de potassium dans un milieu corrosif acide peut conduire à une passivation automatique de l'acier ^[80].

L'augmentation de la densité de courant cathodique en fonction de la concentration des iodates est due à la réduction des ions iodates en iode au vu de notre pH qui reste légèrement acide, selon la réaction:



Les expériences menées exclusivement avec les iodates, nous ont permis de voir qu'il existe une relation quasi linéaire entre la conductivité ionique et la concentration des iodates alors que le pH semble totalement insensible à l'augmentation de la concentration des iodates. Ces observations sont portées sur la Figure 20.

Cette caractéristique des iodates à améliorer relativement le potentiel de piqûration sans affecter le pH est extrêmement importante. Elle est à l'origine de l'idée que nous avons d'associer les inhibiteurs (molybdates et silicates) avec cet oxydant.

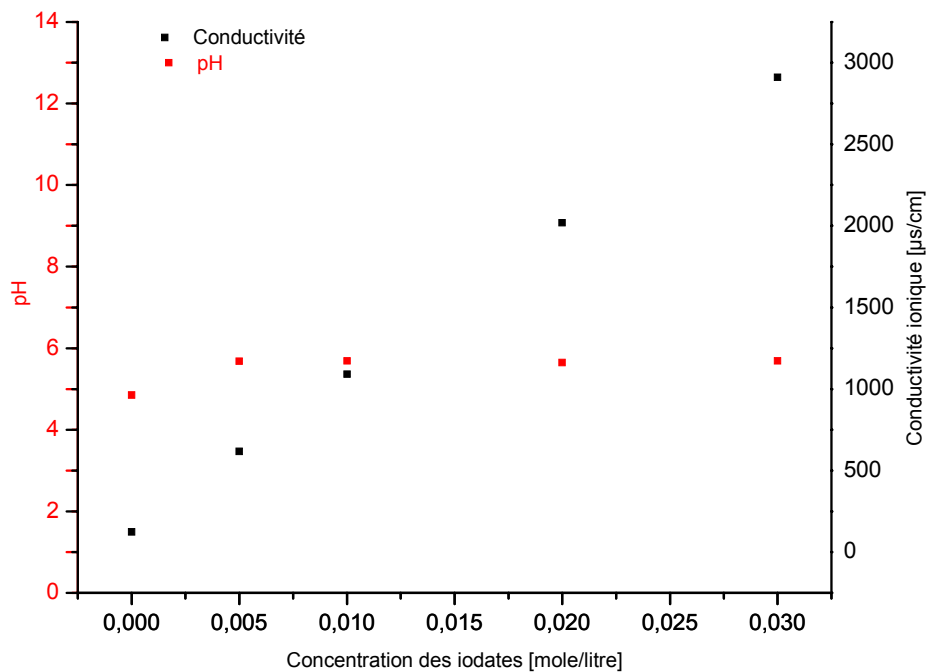


Figure 20 Influence de la concentration des iodates sur le pH et la conductivité ionique

III-2.5) Effet conjugué

Dans les précédents paragraphes, nous avons étudiés la performance des molybdates, silicates et iodates lorsqu'ils sont utilisés de manières séparées. Ces composés affectent différemment, le pH et la conductivité, mais ils améliorent tous et à des degrés différents la performance du matériau en milieu piqûrant. En fait, ils interviennent de manières bien distinctes telles que nous l'avons expliqué dans les paragraphes précédents.

Il serait intéressant, cette fois de voir l'effet conjugué des ces composés. Notre souci demeure l'atteinte d'une performance de l'acier sans créer pour autant des situations favorisant l'entartrage, particulièrement l'augmentation du pH. Dans ce qui suit, nous présentons les principales observations relevées lorsqu'on utilise des solutions contenant l'ensemble de ces composés.

▪ Cas d'une présence simultanée de molybdates et d'iodates

L'association d'un oxydant avec un inhibiteur a fait l'objet de diverses études. Certaines ont été entreprises sur l'association d'un oxydant aux ions molybdate ou tungstate ^[40, 77-80] et cet oxydant peut être soit l'oxygène dissout ou un autre oxydant tel l'iodate ^[40].

L'effet conjugué des iodates et des molybdates sur le pH est rapporté sur la Figure 21. Sur la Figure 22, nous avons rapporté l'effet sur la conductivité ionique. Les observations rapportées dans les paragraphes précédents restent vérifiées. En effet seuls les molybdates ont une influence sur le pH, alors que la pente de croissance de la conductivité ionique en fonction de la concentration des iodates est presque moitié que celle en fonction de la concentration des molybdates.

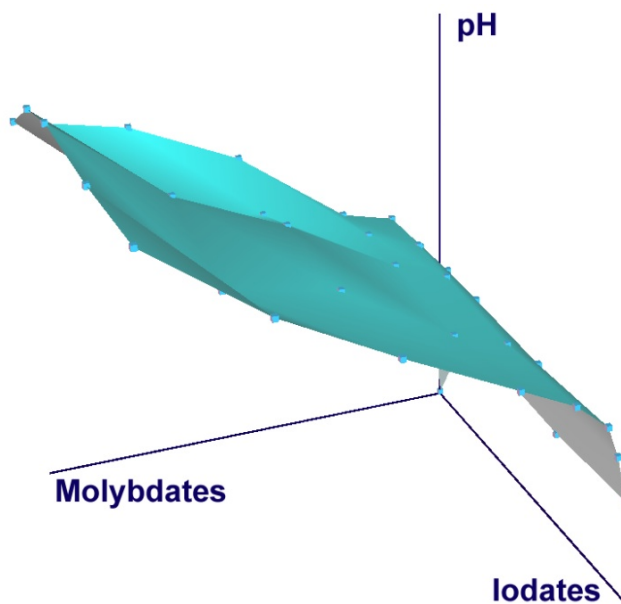


Figure 21: effet de la présence conjuguée des iodates et des molybdates sur le pH

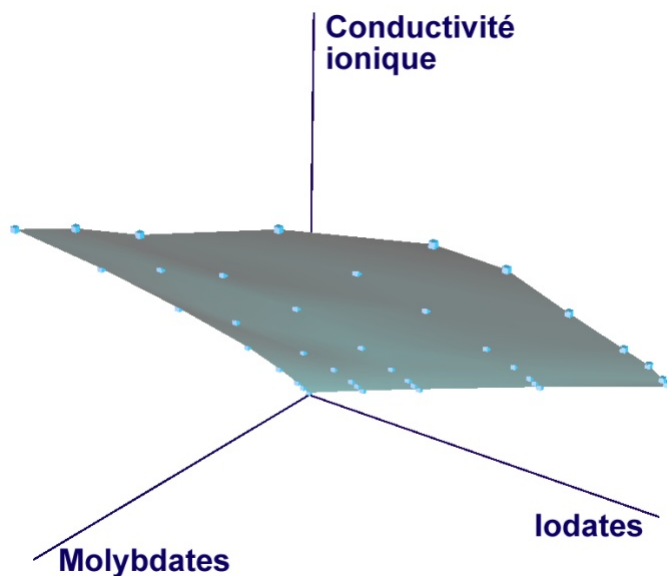


Figure 22: effet de la présence conjuguée des iodates et des molybdates sur la conductivité ionique

L'intérêt de l'emploi des iodates apparaît davantage sur la Figure 23. Cette figure est également une figure 3D, où chaque point correspond à une expérience. De cette expérience, nous retirons le potentiel de piqûration tel que nous l'avons défini plus haut. Pour des raisons de clarté, dans les expériences où il n'y avait pas de piqûration, nous avons pris comme potentiel de piqûration $E_{pit}=1V$, ce qui correspond à la limite supérieure du domaine de balayage.

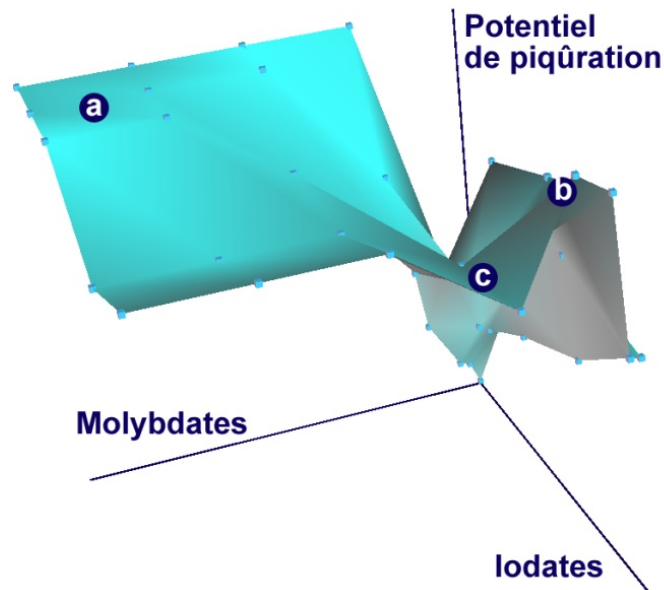


Figure 23: Effet de la présence conjuguée des iodates et des molybdates sur le potentiel de piqûration

Il est intéressant de relever qu'il existe deux domaines de performance: Une zone à gauche de la figure (a) qui correspond à une forte concentration de molybdates, et une zone à droite de la figure (b) qui correspond à une faible concentration de molybdates associée à une forte concentration d'iodates. Il existe également un domaine de faible performance: zone (c).

Les raisons de performance de chacune de ces zones peuvent être expliquées comme suit:

- Zone a: Les molybdates présents en forte concentration agissent comme inhibiteurs au vu des réactions citées plus haut (III.3) et (III.4). La dissolution des ions ferreux et leur hydrolyse réduit localement le pH qui favorise la formation d'ions paramolybdates et éventuellement la formation de complexes de molybdène et de fer qui repassivent les régions piqûrées et réduisent la dissolution du fer.
- Zone b: la présence d'une faible concentration de molybdates et d'une forte concentration d'iodate permet un rôle synergique. Renforcement de la passivation par l'oxydation des ions ferreux en ions ferriques grâce à l'effet oxydant des iodates et également la repassivation par les molybdates tel que décrit ci-haut.

- Zone c: Les iodates et les molybdates sont des anions. En face d'une surface anodiquement polarisée, l'électroneutralité de la solution doit être respectée. De ce fait la concentration locale de la solution près de la surface de chaque anion est affectée par celle de l'autre. Donc, la concentration locale de chaque anion près de la surface polarisée ne correspond pas à sa concentration globale dans la solution. L'effet d'inhibition de chaque anion se retrouve alors amoindri.

- **Cas d'une présence simultanée de silicates et d'iodates**

L'association silicates/iodates présente des limites d'efficacité relativement à une association molybdates/iodates.

En effet sur la Figure 24, nous constatons que l'augmentation du pH suite à la présence des silicates est trop importante. Par ailleurs et comme nous pouvons l'observer sur la Figure 25, à la fois les iodates et les silicates augmentent effectivement le potentiel de piqûration, mais pas de manière synergique tel que nous l'avons constaté pour le mélange molybdates/iodates (voir Figure 23).

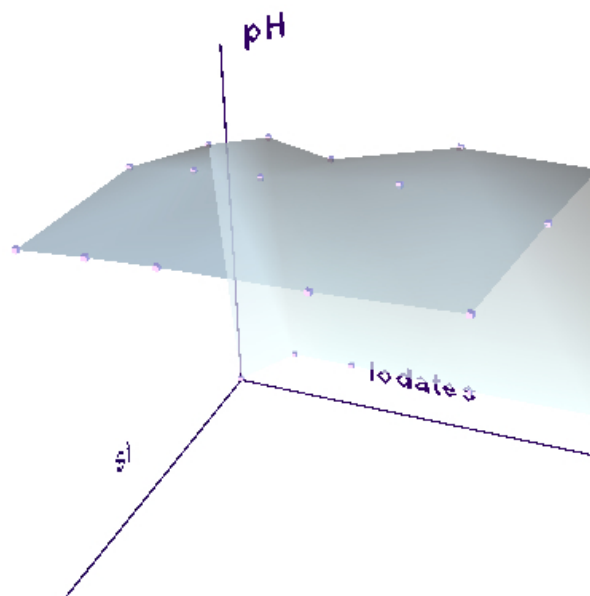


Figure 24: Effet de la présence conjuguée des silicates et des iodates sur le pH

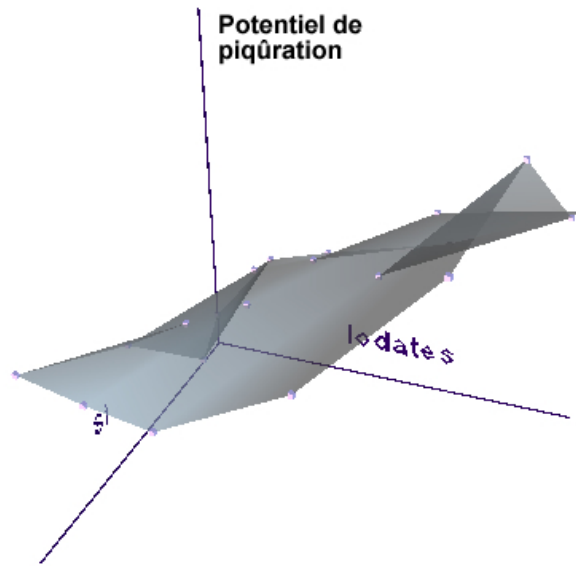


Figure 25: Effet de la présence conjuguée des silicates et des iodates sur le potentiel de piqûration

▪ Cas d'une présence simultanée de silicates et molybdates

L'étude de l'association des silicates avec les molybdates a permis de confirmer les limites de performance des silicates. La Figure 26, montre l'influence simultanée des molybdates et des silicates sur le potentiel de piqûration. Au vu de l'allure de la courbe, il est clair que les molybdates influent plus que les silicates sur le potentiel de piqûration. A l'inverse, et comme le montre la Figure 27, le pH est beaucoup plus affecté par la concentration des silicates que les molybdates.

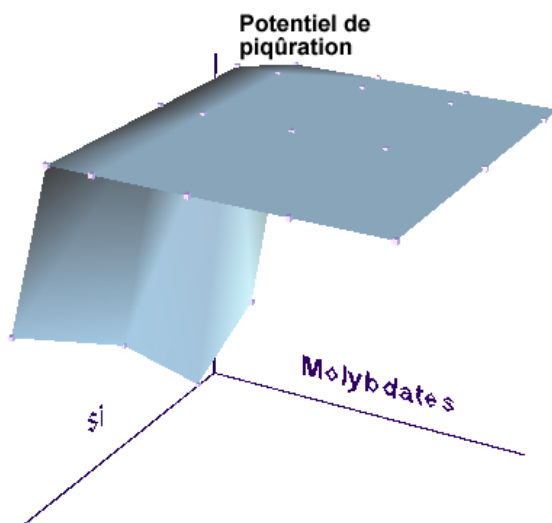


Figure 26: Effet de la présence conjuguée des silicates et des molybdates sur le potentiel de piqûration

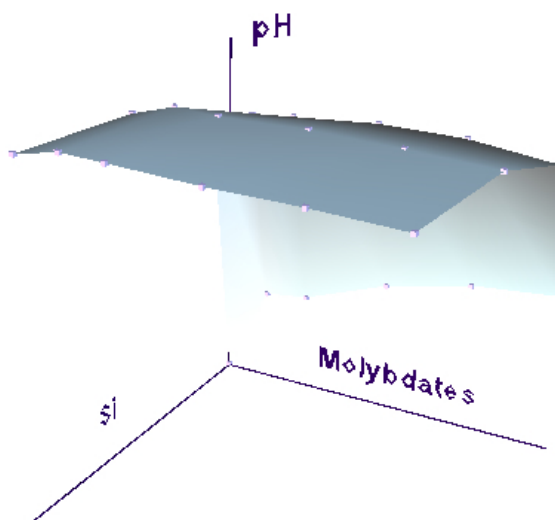


Figure 27: Effet de la présence conjuguée des silicates et des molybdates sur le pH

Les deux figures précédentes montrent les limites des silicates dans l'amélioration du potentiel de piqûration sans augmentation du pH. La Figure 28 confirme davantage ce constat. Sur cette figure, nous avons rassemblé toutes les expériences menées dans des solutions contenant différentes concentrations de silicates et de molybdates et en absence d'iodates. Les points verts indiquent les expériences qui correspondent à des solutions avec lesquelles nous avons obtenu des voltammogrammes sans piqûrations. Les solutions non performantes sont

alors indiquées en rouge. Sur l'axe horizontal, nous représentons la prédominance des molybdates et des silicates définie par : $[\text{MoO}_4^{2-}] - [\text{SiO}_3^{2-}] / [\text{MoO}_4^{2-}] + [\text{SiO}_3^{2-}]$. Sur l'axe vertical, nous représentons la somme des concentrations des inhibiteurs rapportée à celle des chlorures : $[\text{MoO}_4^{2-}] + [\text{SiO}_3^{2-}] / [\text{Cl}^-]$.

L'intérêt de cette figure est qu'elle permet de voir les domaines de synergie et d'antagonisme des deux inhibiteurs. En traçant une ligne horizontale, nous balayons les domaines où leur concentration est variable mais la somme de ces concentrations relative à celle des chlorures est maintenue constante. A gauche nous sommes en présence uniquement de silicates alors qu'à droite seuls les molybdates sont présents.

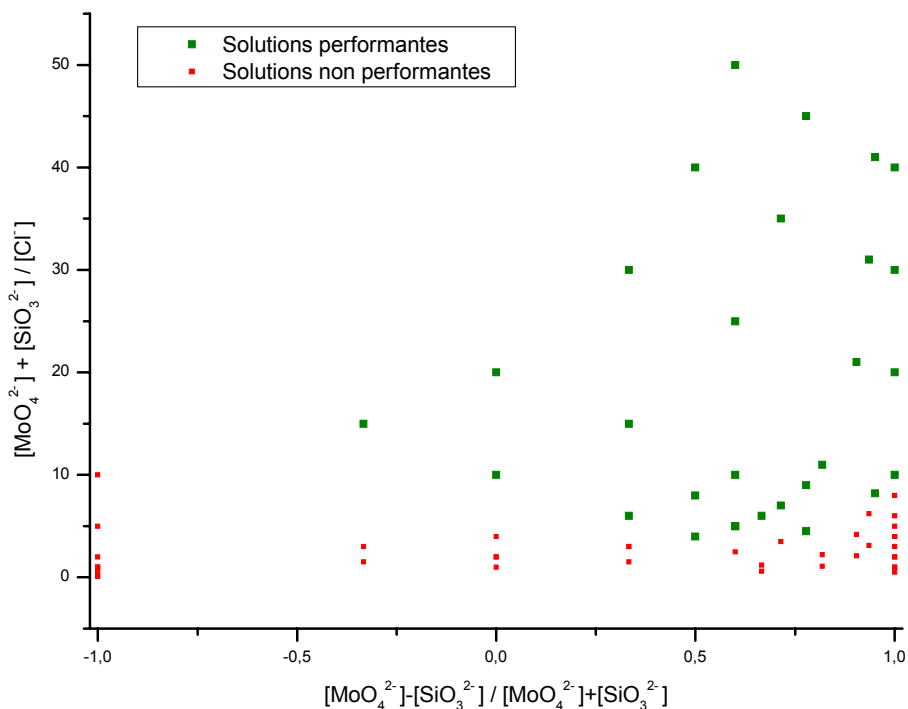


Figure 28: Effet de la présence conjuguée des silicates et des molybdates sur le pH

Cette figure vient confirmer les observations signalées aux deux paragraphes précédents. Il apparaît clairement que les zones de performance demeurent celles qui correspondent aux fortes concentrations des molybdates. Les zones de performance dues aux silicates sont réduites par rapports à celles des molybdates et il n'apparaît aucun effet de synergie dans une présence simultanée des molybdates et silicates.

III-3 Modélisation par réseaux de neurones

a. Résultats

La force des réseaux de neurones réside dans leur capacité à traiter divers problèmes physiques sans considération des relations mises en jeu entre les différents paramètres qui peuvent être mesurés.

Cette situation est celle à laquelle nous sommes confronté dans notre travail. Nous disposons de données descriptives d'une solution: concentrations des réactifs; pH; conductivité et nous souhaiterions prévoir la tenue face à la corrosion localisée de notre acier. Cette prévision porte sur le potentiel de piqûration, qui est l'indicateur de performance et qui n'a aucune relation fondée et argumentée qui le lie aux données expérimentales.

Le programme du Tableau 4 a été exécuté sous Matlab 7.1. Le but consiste à rechercher un modèle de réseaux de neurones capable de prédire le potentiel de piqûration. Nous nous sommes fixé un réseau à une seule couche cachée et nous nous sommes proposé de rechercher le nombre de neurones optimal sur cette couche.

- Le programme débute par la lecture de la table expérimentale ligne 1;
- Nos paramètres d'entrée sont portés par la matrice X définie en ligne 12: Les huit entrées sont les concentrations des chlorures; molybdates; iodates et silicates, le pH et la conductivité ionique; un paramètre booléen appelé Performance qui prend la valeur 1 en l'absence de piqûres constatées sur le voltamogramme et 0 dans le cas contraire. Un paramètre "*difference*" défini en ligne 11 par une relation qui tient compte de l'effet conjugué des deux inhibiteurs;
- Nous avons choisi de fixer le paramètre de sortie relatif à l'exponentiel du potentiel de piqûration (ligne 13);
- Les deux tiers de la table d'entrée sont réservés à la phase d'apprentissage et le tiers restant à la phase de test (ligne 15);
- Les données d'entrée et de sortie sont normalisées dans le domaine [-1,1] grâce à la fonction `premnmx` (ligne 16) et ensuite divisées en deux tables l'une d'apprentissage (X_{ap} , Y_{ap}) et l'autre de test (X_t , Y_t) (lignes 17 à 20);

- Le programme ci-dessous est celui qui nous a donné le plus de satisfaction car en réalité nous avons testé un grand nombre d'algorithmes d'apprentissage; de fonctions de transfert et de fonction de performance. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'algorithme "*trainrp*", la fonction de performance '*msereg*' qui permet une meilleure généralisation, et des fonctions de transfert sigmoïdes '*tansig*'
- En faisant varier le nombre de neurones dans la couche cachée, nous prélevons à chaque itération le paramètre r que nous ajoutons à la matrice "*liste_Regressions*" (ligne 40). Ce paramètre, appelé facteur de régression indique l'aptitude du réseau à prévoir les potentiels de piqûration. La valeur idéale du facteur de régression est 1.
- Les lignes 35 à 39 permettent de visualiser à chaque itération l'évolution de la fonction de performance et les valeurs des poids et biais.

Pour un nombre de neurones variant de 1 à 15, les facteurs de régressions sont rassemblés dans le Tableau 5.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec un nombre de neurones égal à 15.

```

1. table=load('Table.txt');
2. X=[table(2:(size(table,1)-1),:);];
3. Cl=[X(1,:)];
4. Mo=[X(2,:)];
5. l=[X(3,:)];
6. Si=[X(4,:)];
7. Conductivite=[X(5,:)];
8. pH=[X(6,:)];
9. E0=[X(7,:)];
10. Performance=[X(8,:)];
11. difference =sqrt(Mo.^2+l.^2+Si.^2);
12. X=[Cl;Mo;l;Si;pH;log(Conductivite); Performance; difference];
13. Y=exp((table(size(table,1),:)-100)/900.);
14. nbr_total=size(table,2);
15. nbr_apprentissage=round(2.*nbr_total/3);
16. [Xn,minX,maxX,Yn,minY,maxY]=premnmx(X,Y);
17. Xap=Xn(:,1:nbr_apprentissage);
18. Xt=Xn(:,nbr_apprentissage+1:nbr_total);
19. Yap=Yn(:,1:nbr_apprentissage);
20. Yt=Yn(:,nbr_apprentissage+1:nbr_total);
21. liste_Regressions=[];
22. for nombre_neurones=1:15;
23. net = newff(minmax(Xn),[nombre_neurones 1],{'tansig','tansig'},'trainrp');
24. net.performFcn = 'msereg';
25. net.performParam.ratio = 0.99;
26. net.trainparam.epochs=300;
27. net.trainparam.show=NaN;
28. net=init(net);
29. net=train(net,Xap,Yap);
30. an = sim(net,Xt);
31. Y1=postmnmx(Yt,minY,maxY);
32. a=postmnmx(an,minY,maxY);
33. [m(1),b(1),r(1)] = postreg(a,Y1);
34. nombre_neurones
35. figure
36. net.iw{1,1}
37. net.LW{2,1}
38. net.b{1}
39. net.b{2}
40. liste_Regressions(nombre_neurones,1)=r
41. end

```

Tableau 4: Programme de recherche d'un réseau de neurones optimisé

Nombre de neurones	Les régressions
1	0,992
2	0,990
3	0,992
4	0,992
5	0,993
6	0,992
7	0,993
8	0,993
9	0,993
10	0,990
11	0,992
12	0,993
13	0,993
14	0,993
15	0,994

Tableau 5: Influence du nombre de neurones de la couche cachée sur le facteur de régression

La Figure 29 montre la relation entre les valeurs expérimentales (T) et celles calculées par le réseau (A) de l'expression définie par la ligne 13 de notre programme et qui est directement reliée au potentiel de piqûration. Un facteur de régression qui vaut 0,994 constitue un très bon résultat pour nous en comparaison aux résultats obtenus dans une étude précédente ou nous n'avons pas pu dépasser la valeur de 0,979^[89].

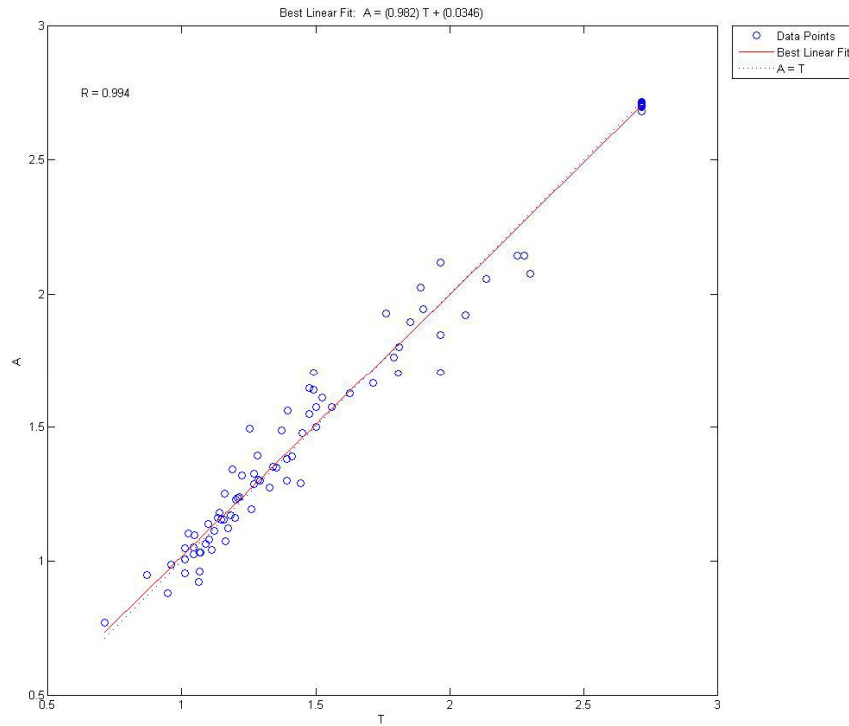


Figure 29: Comparaison du potentiel de piqûration expérimental avec celui prédit par le réseau de neurone

Le réseau ainsi entraîné peut être schématisé par la Figure 30

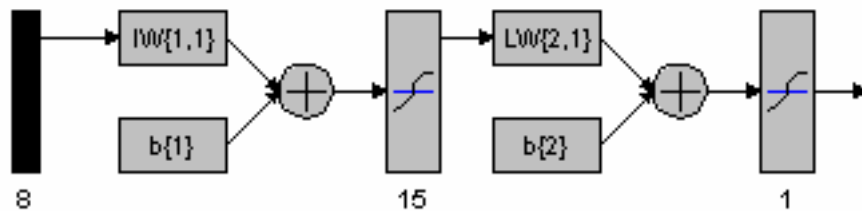


Figure 30: Schéma du réseau de neurones optimisé

Les matrices de poids $IW\{1,1\}$ et $LW\{2,1\}$ des deux couches ainsi que les matrices des biais $b\{1\}$ et $b\{2\}$ sont listées ci-dessous

net.iw{1,1}								
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	-0.0183	1.1714	0.5607	-0.6295	0.2836	1.4110	-0.0198	0.5191
2	-0.0829	0.0444	0.1653	-0.0731	0.1011	-0.0677	-0.0021	-0.1969
3	-0.2389	-1.0300	-0.6555	0.3319	-0.1502	-0.5519	-0.0666	-0.0289
4	-0.5465	-0.7524	1.2312	0.8058	0.0835	0.4683	-0.0468	-0.3711
5	0.6608	-1.3767	-0.1756	-0.6849	0.1000	0.9649	-0.0677	0.3177
6	0.9246	-0.0406	-0.1711	0.4038	-0.9210	0.4813	-1.2282	-0.0025
7	0.9368	-0.7324	-0.0987	-0.8674	-0.4611	0.0347	0.3959	-0.3125
8	-0.2717	-0.3809	0.9082	-0.1797	0.9863	0.4536	0.5624	-0.2604
9	-0.7259	-0.0821	-0.0061	0.0346	0.1838	-0.0532	-1.2448	0.0730
10	0.4315	1.0091	-1.9287	0.0503	-0.3292	-0.3895	0.1149	0.4404
11	-0.2796	0.0970	0.0500	0.0153	-0.0312	-0.9006	-1.4020	0.4232
12	0.0624	-1.1574	0.5851	0.2909	0.9616	0.2374	-0.0332	-0.6120
13	0.6317	-0.4430	-0.6660	0.6615	0.0108	-1.1237	0.3067	-0.0832
14	-0.7995	-0.3758	0.3162	-1.1822	-0.9098	-0.0030	1.2465	0.2220
15	-0.4484	0.5518	1.0026	0.5213	-0.6916	0.4352	-0.1702	0.0099

net.LW{2,1}				
1	2	3	4	5
0.3389	0.0486	-0.3276	0.3049	-0.4283
6	7	8	9	10
-0.4702	-0.2667	0.2513	-0.2263	0.5163
11	12	13	14	15
-0.9007	0.2787	-0.2994	0.5809	0.3853

net.b{1}	
1	1.5831
2	0.2705
3	1.1637
4	0.9050
5	-0.6870
6	-0.4079
7	-0.0890
8	0.2980
9	-0.3397
10	0.5952
11	-0.6808
12	1.1386
13	-1.1549
14	-1.0979
15	1.7009

net.b{2}=-0.1609

b. Discussion

Dans les paragraphes III-2, nous avons étudié l'influence de la composition chimique du milieu sur la performance face à la corrosion localisée du matériau. Cette performance, indiquée par le potentiel de piqûration prélevé des voltammogrammes, n'exige pas une grande précision dans la lecture du potentiel. Or, dans l'application des réseaux de neurones, la réussite de la modélisation nécessite une lecture sans ambiguïtés du potentiel de piqûration. Malheureusement, les allures des voltammogrammes obtenus dans des conditions diverses ne permettent pas une lecture automatique ou l'adaptation d'une démarche globale pour le prélèvement du potentiel de piqûration.

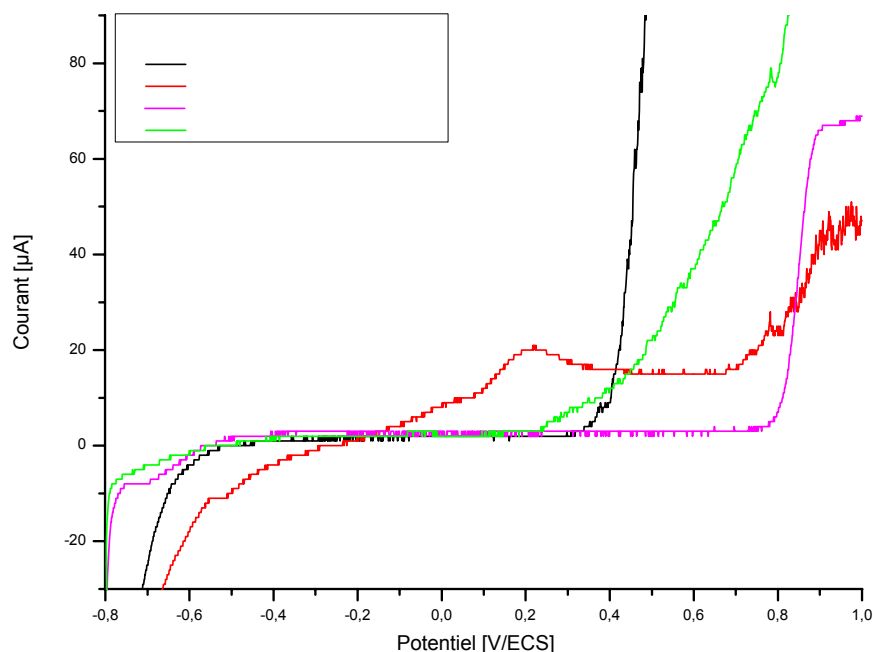


Figure 31: Les différentes allures des voltammogrammes

La Figure 31 montre la difficulté à prélever le potentiel de piqûration. Nous y avons rassemblé des voltammogrammes qui présentent tous une augmentation du courant qui à priori laisserait penser à une attaque localisée.

La courbe (a: —) présente une augmentation brusque du courant à 0,34 V/ECS. Dans ces conditions, une lecture automatique du potentiel de piqûration au moyen d'un programme informatique aurait été satisfaisante. Par exemple en considérant le potentiel de piqûration égal au potentiel au moment où le courant dépasse un seuil par exemple de 5µA.

Or cette démarche ne peut être appliquée à la courbe (b: —) car une lecture automatisée, basée sur un courant seuil de $5\mu\text{A}$, aurait suggéré un potentiel de piqûration aux environs de 0V alors que cette augmentation de courant est due à une réaction anodique et la piqûration n'intervient en fait qu'aux environs de $0,7\text{V}$.

La courbe (c: —) montre un autre élément de confusion. Elle présente un pic net aux environs de $0,9\text{V}$ qui apparaît en présence uniquement de silicates. La hauteur du courant est aussi fonction de la concentration des silicates. Cette augmentation de courant n'est en aucun cas due à une attaque localisée mais à une réaction anodique qui fait intervenir les silicates et que l'on observe même en l'absence des chlorures. Un prélèvement automatique du courant de piqûration conduirait à une erreur.

L'allure du courant après piqûration peut également alimenter un doute sur la valeur prélevée du potentiel de piqûration. En comparant la courbe (d: —) à la courbe (a: —), nous constatons que dans un cas la piqûration a lieu plus tôt mais le courant évolue de manière modérée relativement au second cas. L'ordre de performance entre ces deux courbes dépend alors de la valeur du courant seuil.

Les difficultés que nous avons rencontrées dans le prélèvement du potentiel de piqûration et donc dans la présentation d'une table de données sans ambiguïtés ne constitue pas du tout un échec dans l'application des réseaux de neurones artificiels dans les études de corrosion localisée. Bien au contraire, un facteur de régression qui vaut $0,994$ tel que nous l'avons obtenu (Figure 29) constitue une très bonne performance par rapport à des études analogues récentes^[90-91]. Il demeure que notre modèle est toujours sujet à amélioration soit par la révision de la table d'entrée, soit par l'optimisation de la structure du réseau de neurones, de l'optimisation des algorithmes d'apprentissage ainsi que leurs paramètres ou encore par l'augmentation du nombre d'expériences.

CONCLUSION

Le Centre de Recherche Nucléaire de Birine offre des opportunités d'études uniques pour le développement technologique dans le domaine nucléaire. Dix-sept années d'exploitation et d'expérience permettent aujourd'hui de juger de la performance des matériaux utilisés dans des conditions locales spécifiques et apportent des éléments d'orientation pour le choix des matériaux et les procédures de prévention et de maintenance.

L'emploi des inhibiteurs est primordial dans la prévention contre la corrosion localisée en raison du caractère imprévisible de ce phénomène et de la multitude des paramètres qui peuvent accélérer ce phénomène dans une installation complexe.

Les silicates de sodium sont des inhibiteurs de corrosion réels mais dont l'intérêt s'estompe dès que l'on compare leur efficacité avec d'autres inhibiteurs. En effet, à côté de leur efficacité, ils sont non toxiques. Seulement, leur caractère alcalin peut se révéler négatif dès lors qu'il peut favoriser l'occurrence de l'entartrage surtout si le système est ouvert sur une atmosphère extérieure.

Nous n'avons observé aucune synergie entre les silicates et les iodates.

L'utilisation des molybdates associées aux iodates est une meilleure option dès lors qu'il est possible d'atteindre de bonnes performances sans altération du pH du milieu.

L'application des réseaux de neurones artificiels s'est avérée concluante pour la prévision du potentiel de piqûration.

A l'avenir, il serait intéressant d'étudier d'autres inhibiteurs non toxiques, efficaces et stables tels les phosphates et les carbonates et comparer leur efficacité aux inhibiteurs étudiés dans notre laboratoire.

REFERENCES

1. D. Landolt, *Traité des Matériaux*, volume 12 : Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux, 1ère édition, Presses polytechnique et universitaires Romandes, 1993.
2. P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, *Les aciers inoxydables*, les éditions de physique, 1990
3. E. D. Verink Jr., *Designing to prevent corrosion*, Uhlig's Corrosion Handbook, 2nd Edition, John Wiley and Sons, 97, 2000.
4. S. S. Wise, A. L. Holmes, J.P. Wise, *Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to human lung epithelial cells*, *Mutation research*, 610, 2, (2006)
5. D. Hartwick, *Water Treatment in Closed Systems*, *Ashrae Journal*, www.ashraejournal.org, February, 30-38, 2001
6. www.cea.fr
7. www.iaea.org
8. Dabosi, F. Beranger, G. Baroux, B. "Corrosion localisée", Les éditions de physique, France, 1994
9. Norme ISO 8044, *Corrosion des métaux et alliages*, Vocabulaire, 2^{ème} édition (1989)
10. G. Béranger, G. Henry, G. SANZ, *Le livre de l'acier*. Technique et Documentation Lavoisier, 362, 1994
11. J. Benard, A. Michel, J. Philibert et J. Talbot, *Métallurgie générale*. Chapitre 13, 2^{ième} édition, Masson. Pais, 1991
12. R. Winston Revie, H. H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion control: An Introduction to corrosion science and engineering, 4^{ième} Ed.", John Wiley and Sons (2008)
13. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, TX, and Centre Belge d'Etude de la Corrosion (CEBELCOR), Brussels, 1974.
14. M. Hasegawa, M. Osawa, *Anomalous Corrosion of Austenitic Stainless Steel Exposed to Hydrogen at High Temperature and Pressure*, *Corrosion*, 36, 67, 1980.
15. 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.
16. J.C. Kotz, P. Treichel Jr., *Chemistry & Chemical Reactivity*, Saunders College Publishing, USA, 1996.
17. 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.
18. P. Refait, J.M.R. Genin, *The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β -Fe₂(OH)₃Cl in aqueous solution : the formation of akaganeite vs goethite*. *Corrosion Science*, 39, 353, 1997.
19. 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.
20. Cornell, R.M. and Schwertmann U., *Iron Oxydes in the laboratory*, ed. Wiley-VCH., Weinheim: Wiley-VCH. 137, 2000.
21. N. Sato, *An overview on the passivity of metals*, *Corrosion Science*, 31, 1, 1990.
22. D. D. Macdonald, M. Urquidi-Macdonald. *Journal of the electrochemical Society*, 137, 2395, 1990.
23. 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
24. 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

25. 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
26. 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.
27. 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.
28. L. F. Garfias, D. J. Siconolfi, In situ high-resolution microscopy on duplex stainless steels, *Journal of the Electrochemical Society*, 147, 2525, 2000.
29. J. Kruger, Influence of Crystallographic Orientation on the Pitting of Iron in Distilled Water, *Journal of the Electrochemical Society*, 106, 736, 1959.
30. B. MacDougall, M. Cohen, M. Frankenthal, R. Kruger, J. (Eds), *Passivity of Metals*, The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 827, 1978.
31. M. Yasuda, F. Weinberg, D. Tromans, Pitting Corrosion of Al and Al-Cu Single Crystals *Journal of the Electrochemical Society*, 127, 3708, 1990.
32. R.S. Lillard, Factors Influencing the Transition from Metastable to Stable Pitting in Single-Crystal Beryllium, *Journal of the Electrochemical Society*, 148, B1, 2001.
33. NACE glossary of corrosion terms, *Materials Protection*, vol. 4, 79-80 (1965).
34. P. Bommersbach, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions thermodynamiques", Thèse de Doctorat de l'INSAL Lyon (2005)
35. Norme Algérienne NA6360, « norme de potabilité des eaux de consommation », première édition 1992-08-20
36. Refaey, S.A.M., "Inhibition of steel pitting corrosion in HCl by some inorganic anions", *Applied Surface Science*, Vol. 240, pp. 296-404. (2005)
37. Zhao, J.M. and Zuo, Y., "The effect of molybdate and dichromate anions on pit propagation of mild steel in bicarbonate solution containing Cl²⁻", *Corrosion Science*, Vol. 44, pp. 2119-30. (2002)
38. Martini, E.A., Piatnicki, C.M.S., Azambuja, D.S. and Muller, I.L., "Electrochemical methods in corrosion research", *Proceedings Hungary*, (2000)
39. Azambuja, D.S., Martini, E.M.A. and Müller, I.L., "The corrosion behaviour of iron and AISI 304 stainless steel in tungstate aqueous solutions containing chloride", *J. Braz. Chem. Soc.*, Vol. 14, pp. 570-6. (2003)
40. Shibli, S.M.A. and Saji, V.S., "Co-inhibition characteristics of sodium tungstate with potassium iodate on mild steel corrosion", *Corrosion Science*, Vol. 47, pp. 2213-24. (2005)
41. <http://www.universalis.fr/encyclopedie/Q162791/SILICATES.htm>
42. <http://web.visionlearning.com>
43. Ryder, R.A. and I. Wagner. "Corrosion Inhibitors." *Internal Corrosion of Water Distribution Systems*. Denver. AWWA Research Foundation. 513. (1985)
44. <http://www.cees-silicates.eu>
45. Soluble silicate: Chemical, Toxicological, Ecological and legal aspects of production, transport, handling and application, Centre Européen d'étude des silicates, Février 2008.
46. J. L. Thompson, B. E. Scheetz, M. R. Schock, D. A. Lytle, P. J. Delaney, "Sodium Silicate Corrosion Inhibitors: Issues of Effectiveness and Mechanism", (www.pqcorp.com/literature/Report_12.pdf), rapport interne PQ Corporation (2004)
47. Iler, R.K (1979). *The chemistry of silica*. New York .John Wiley and Sons
48. M. Dietzel, E. Usdowski. "Depolymerization of Soluble Silicate in Dilute Aqueous Solutions." *Col. Poly. Sci.* 273 (6):590. (1995)
49. J. C. THRESH, *Analyst* 47, 459 (1922).
50. C. R. TEXXER, *J. am. Water Works Assoc.* 10, 764 (1923).
51. G. Dreyfus, J.M. Martinez, M. Samuelides, M.B. Gordon, F. Badran, S. Thiria, L. Héroult. *Réseaux de neurones. Méthodologie et applications*. 2^{ème} Edition Eyrolles, Paris, 2004.
52. W. S. McCulloch, W. Pitts, A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity, *Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5 115, 1943.

53. D. O. Hebb, *The Organization of Behavior*, New York: Wiley, 1949.
54. B. Widrow, M. E. Hoff. *Adaptive Switching Circuits*. IRE WESCON Convention Records, 1960.
55. F. Rosenblatt, the Perceptron: probabilistic model for information storage and organization in the brain. *Psychological Review*, 65, 386, 1958.
56. M. Minsky, S. Papert, *Perceptrons*, Cambridge, MIT Press, 1969.
57. D.E. Rumelhart, G.E. Hinton, R.J. Williams, Learning representations by back-propagation errors. *Nature* 323, 533, 1986.
58. J.J. Hopfield, "Neural Networks and Physical Systems with Emergent Collective Computational Abilities" 79, 2552, 1982.
59. T. Parthiban, R. Ravi, G.T. Parthiban, S. Srinivasan, K.R. Ramakrishnan, M. Raghavan, Neural network analysis for corrosion of steel in concrete *Corrosion Science* 47, 1625, 2005.
60. S. Danaher, S. Datta, I. Waddle, P. Hackney, Erosion modelling using Bayesian regulated artificial neural networks, *Wear* 256,879, 2004.
61. M.G. Smelts, W.F.L. Bogaerts, SCC susceptibility analysis of stainless steels in nuclear reactor water: a neural network and expert system approach, *Fuzzy Sets Syst.* 74, 153, 1995.
62. Y. Cheng, W.L. Huang, C.Y. Zhou, Artificial neural network technology for the data processing of on-line corrosion fatigue crack growth monitoring, *Int. J. Press. Vessels Piping* 76, 113, 1999.
63. T.T. Pleune, O.K. Chopra, Using artificial neural networks to predict the fatigue life of carbon and low-alloy steels, *Nuclear Engineering and Design* 197, 1, 2000.
64. C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. S. Wihon, *Encyclopedia Of Materials Characterization*, Butterworth-Heinemann, USA, 1992.
65. J. P. G. Vukasovich, Molybdate in corrosion inhibition—A review, *Farr, Polyhedron* 5, 551, 1986
66. E. Esbelin, Etude de la complexation et de la précipitation du molybdène VI par le zirconium IV en milieu très acide. Application à la dissolution du combustible nucléaire irradié, *Rapport CEA-R-5872*, Commissariat à l'Energie Atomique, 1999.
67. A. J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
68. E. Brauns, W. Schwenk, *Werkstoffe und Korrosion*, 12, 73, 1961
69. N. Sato, *Journal of Electrochemical Society.*, 129, 255, 1982
70. G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Böhni, *Corrosion*, 43, 429, 1987
71. H. H. Strehblow, in *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, P. Marcus and J. Oudar, Editors, 201, Marcel Dekker Inc., New York (1995)
72. G. S. Frankel, *J. Electrochemical Society*, 145, 2186 (1998)
73. V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus, Atomic structure of metastable pits formed on nickel, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, B1-B3 (2001)
74. Evolution d'un circuit de refroidissement semi-ouvert, F. Arbaoui, S. Amzert, M. N. Boucherit, *Colloque Algero-français sur les matériaux et la corrosion: Applications multifonctionnelles*, Béjaia, (2006)
75. C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion, Technique de l'Ingénieur COR 1005-7*, 1, (1990)
76. N. Boucherit, A. Hugot-Le Goff, S. Joiret, Raman in situ identification of corrosion products during pitting corrosion of stainless steels. *EMCR'91 Helsinki*, 1991.
77. J.M. Abd el kather, A.A. El warraky, A.M. Abd el aziz, *Br. Corros. J.* 33, 2, 139 (1998).
78. V.S. Sastri, J.S. Bednar, *Mater. Perform.* 29 (5) (1990) 44.
79. I.P. Anoshchenko, V.P. Khvostov, V.P. Puzei, A.V. Androsoy, in: *Proc. Ann. Univ. Ferra, Sez.5 Suppl.* 1980, 7, vol. 1, Eur. Symp. Corros. Inhibitors, 5th, p. 73.

80. E. Sato, K. Honma, Japanese Patent, JP 81,573 (2001)
81. Tresh, J.C. The action of natural waters on lead. *Analyst*, 47-560: 459-468, 500-505 (1922)
82. Texter, C.R. The prevention of corrosion in hot water supply systems and boiler economizer tubes. *J. Am. Water Works Assoc.*, 10-9: 764-772. (1923)
83. Lehrman, L. and Shuldener, H.L. The role of sodium silicate in inhibiting corrosion by film formation on water piping. *J. Am. Water Works Assoc.*, 43-3: 175-188 (1951)
84. Katsanis, E.P., Esmonde, W.B. and Spencer, R.W. Soluble silicate corrosion inhibitors in water systems. *Mater. Perform.*, 25: 19-25. (1986)
85. R. ELIASSEN, R. T. SKRINDE and W. B. DAVIS, J. *New Engl. Water Works Assoc.* 73 (2), 294 (1959).
86. E. F. DUFFEK and B. S. MCKINNEY, *J. electrochemical Soc.* 103, 645 (1956).
87. L. LEHRMAN and H. L. SHULDENER, *J. am. Water Works Assoc.* 43, 175 (1951).
88. O. LAHODNY-SARC, L. KASTELAN, The influence of ph on the inhibition of corrosion of iron and mild steel by sodium silicate, *Corrosion Science*, Vol. 21, No. 4, pp. 265 to 271 (1981)
89. Association d'inhibiteurs et d'oxydants pour la prévention contre la corrosion localisée, M.N. Boucherit, S.A. Amzert, F. Arbaoui, A. Brahim, *Corrosion des Matériaux et Protection CMP- 08, Hammamet-Tunisia* (2008)
90. Investigation into the relationship between chlorine decay and water distribution parameters using data driven methods, M.S. Gibbs, N. Morgan, H.R. Maier, G.C. Dandy, J.B. Nixon, M. Holmes, *Mathematical and Computer Modelling* 44 485–498, (2006)
91. Artificial neural networks and their application to assessment of ultimate strength of plates with pitting corrosion, Duo Ok, Yongchang Pu, Atilla Incecik, *Ocean Engineering* 10,1016 (2007)