

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

MEMOIRE DE MAGISTER

en Chimie Industrielle
Spécialité : Génie de l'environnement

ASSOCIATION D'INHIBITEURS NON-TOXIQUES POUR LA PREVENTION CONTRE LA CORROSION LOCALISEE - CAS DES PHOSPHATES -

Par

Aziz YOUNSI

Devant le Jury composé de

A. AOUABED	Professeur	Université de Blida	Président
S. HANINI	Professeur	Université de Médéa	Examineur
D. SAIDI	Directeur de recherche	C R N de Draria	Examineur
A. SAHAR	Maître de conférences A	Université de Blida	Examineur
MN. BOUCHERIT	Maître de Recherche A	C R N de Birine	Rapporteur

Blida, Février 2011

المخلص

قمنا في هذا العمل، بدراسة أداء مانع للتآكل الموضعي غير عضوي و غير سام، الفوسفات PO_4^{3-} , مع إشراك مؤكسد و ذلك بواسطة تجارب كهروكيميائية . مؤشر الأداء هو جهد التأكسد الموضعي. طريقة التصميم التجريبي سمحت لنا بالحصول على نموذج لجهد التأكسد الموضعي وفقا للمتغيرات التجريبية المختلفة أي تركيزات الأيونات: PO_4^{3-} , Cl^- , IO_3^- و تحديد العوامل المؤثرة وتفاعلاتها. الكلمات المحورية: التأكسد الموضعي، الفوسفات، الإيودات، التصميم التجريبي

RESUME

Dans ce travail, Nous avons étudié les performances d'inhibiteurs de corrosion localisée inorganiques et non toxiques, les phosphates PO_4^{3-} associés à un oxydant en utilisant la polarisation potentiodynamique. Notre indicateur de performance est le potentiel de piqûration prélevé des voltammogrammes.

L'utilisation de la méthode des plans d'expériences nous a permis de modéliser le potentiel de piqûration, en fonction des différentes variables expérimentales, concentrations des anions: Cl^- , IO_3^- et PO_4^{3-} , et de juger les facteurs influents et leurs interactions.

Mots clés: corrosion localisée; phosphates de sodium; iodates; plans d'expériences.

ABSTRACT

In this work, we studied the performance of inorganic and non-toxic localized corrosion inhibitors: phosphate PO_4^{3-} associated with an oxidant using potentiodynamic polarization. Our performance indicator is the pitting potential E_{pit} collected from voltammograms.

The design of experiments method was applied to build a mathematical model which predicts the pitting potential versus anions concentrations.

Key words: Localized corrosion, Sodium phosphate, Iodate, Experimental design.

DEDICACE

*J*e dédie ce mémoire à mon défunt père qu'ALLAH ait pitié de son âme et à ma gentille mère qu'ALLAH la protège, je lui souhaite une longue vie pleine de bonheur et de santé. A mes sœurs et mes frères ainsi qu'à leurs familles.

REMERCIEMENTS

Ce mémoire de magister a été réalisé grâce à mon séjour d'une année au Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Je remercie les responsables de ce Centre pour m'avoir permis de concrétiser ce travail.

Le travail a été réalisé au Département de Chimie des Réacteurs du CRNB, sous la direction de Dr. Mohamed Nadir BOUCHERIT, Maître de Recherche-A et Chef du Département, Je tiens à lui témoigner ma gratitude pour ses encouragements, sa disponibilité, sa patience sa gentillesse et ces qualités scientifiques et humaines.

Je tiens à remercier également Professeur A. AOUABED, Doyen de la Faculté des Sciences de l'Ingénieur de l'Université S. Dahlab de Blida, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider le jury de ce mémoire ainsi que Dr. S. HANINI, Professeur à l'université Y. Farès de Médéa, Dr. D. SAIDI Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Draria et Dr. A. SAHAR, de l'université de Blida, pour leur participation au jury de ce mémoire comme examinateurs.

J'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel du Département de Chimie des Réacteurs au Centre de Recherche Nucléaire de Birine en particulier à Mr. S. Amzert, Attaché de recherche, pour son aide précieuse tout au long de ma formation. Ainsi à Mrs A. BRAHIMI et F. ARBAOUI, pour leur présence durant la réalisation de ce travail, je leur exprime ma sincère reconnaissance. Sans oublier Mr. F. REBHI, A. BOUZIDI, A. REBHI, M. BELLABAS et A. ARAREM Attachés de Recherche.

Je voudrais remercier également une personne qui me connaît depuis très longtemps ; ...Merci à Mr. Youçef HABBES pour m'avoir toujours écouté et soutenu. Que M^{elle} F.Z MESBAIAH et Mme H. HAMITOCHE, soient sincèrement remerciées pour l'aide qu'elles m'ont apporté.

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.

J'adresse mes salutations à tout le staff administratif, pédagogique et technique du département de chimie industrielle de l'université de Blida.

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

SOMMAIRE

RESUME	2
Sommaire	5
Table des figures	6
Liste des tableaux	7
INTRODUCTION	8
CHAPITRE 1 ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	10
1.1 Généralités sur les installations nucléaires	10
1.2 Les processus de corrosion	14
1.2.1 Définitions et classifications.....	14
1.2.2 Les facteurs qui influent sur la corrosion	15
1.2.3 Mécanisme de la corrosion	16
1.2.4 Les Inhibiteurs de corrosion	21
1.3 Plans d'expériences.....	25
1.3.1 Principe.....	26
1.3.2 Types de plans d'expériences.....	27
1.3.3 Choix des Plans D-optimaux.....	28
1.3.4 Application des plans d'expériences dans la corrosion	29
CHAPITRE 2 METHODES EXPERIMENTALES.....	30
2.1 L'installation du Centre de Recherche Nucléaire de Birine.....	30
2.2 Programme expérimental	30
2.3 Caractérisation du matériau	32
2.4 Expériences électrochimiques.....	32
CHAPITRE 3 RÉSULTATS ET DISCUSSION	38
3.1 Influence de la concentration des réactifs chimiques sur les propriétés physiques des solutions 38	
3.1.1 pH	38
3.1.2 Conductivité ionique	39
3.1.3 Potentiel de circuit ouvert.....	41
3.2 Voltammétrie	45
3.3 Evolution du potentiel de piqûration en fonction de la composition de la solution	51
3.4 Contraintes expérimentales	55
3.5 Modélisation	58
Conclusion générale.....	68
Références.....	70
ANNEXE 1	74
ANNEXE 2	77

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Les différentes parties d'un réacteur de recherche	10
Figure 2 : Echelle internationale de gravité des événements ^[3]	12
Figure 3 : Aspects de la corrosion métallique: Corrosion uniforme; localisées (piqûres); intercrystalline; Subsurface.....	15
Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du fer	17
Figure 5 : Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif.....	19
Figure 6 : les trois formes des phosphates sodique (a) Phosphate trisodique, (b) phosphate disodique, (c) phosphate monosodique	23
Figure 7 : Schéma représentatif d'entrées et sortie d'un système.....	26
Figure 8: pH-mètre et conductimètre	31
Figure 9 : Image descriptive d'une cellule électrochimique	32
Figure 10: Image descriptive de la cellule électrochimique.....	33
Figure 11: Image de notre électrode de travail.....	34
Figure 12 : Espace expérimental constitué des concentrations des réactifs chimiques utilisés	35
Figure 13 : Influence de la concentration des réactifs chimiques sur le pH	38
Figure 14 : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la concentration des espèces chimiques.....	40
Figure 15 : potentiel de circuit ouvert pour différentes concentration de chlorure	42
Figure 16 : Potentiel de circuit ouvert en fonction de concentration des Na_3PO_4	43
Figure 17 : Potentiel de circuit ouvert en fonction de la concentration des iodates	43
Figure 18 : Voltammogrammes en l'absence d'inhibiteur	45
Figure 19 : Voltammogrammes des solutions contenant différentes concentrations de Na_3PO_4	47
Figure 20 : Préparation de solution contenant l'agent piqûrant et l'inhibiteur et ajustement du pH.....	48
Figure 21 : voltammogrammes obtenus pour différentes concentration de Na_3PO_4 et par ajustement du pH	49
Figure 22 : Voltammogrammes des solutions contenant différentes concentrations d'iodates	50
Figure 23 : Évolution du potentiel de piqûration en fonction de Na_3PO_4 et en absence de l'oxydant.....	52
Figure 24 : Évolution du potentiel de piqûration en fonction de Na_2HPO_4 et en absence de l'oxydant ...	53
Figure 25 : Évolution du potentiel de piqûration en fonction de NaH_2PO_4 et en absence de l'oxydant ...	54
Figure 26: différentes allures des voltammogrammes ^[36]	56
Figure 27 Prélèvement du potentiel de piqûration par deux opérateurs mais à partir des mêmes voltammogrammes	56
Figure 28: Reproductibilité du potentiel de piqûration sur deux séries de 48 expériences chacune	57
Figure 29: Espace expérimental représenté par les points et le plan optimisé représenté par des sphères	60
Figure 30: comparaison du potentiel de piqûration expérimental et théorique.....	65
Figure 31 Diagramme de Pareto des paramètres polynomiaux a_i	66

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Les différents types de réacteurs nucléaires ^[2]	11
Tableau 2 : les principaux accidents nucléaires ^[3]	13
Tableau 3: Nombre d'expériences requis pour chaque type de plan	28
Tableau 4 : Analyse en pourcentage massique de l'acier	32
Tableau 5 : Concentration des réactifs utilisés	36
Tableau 6: Code de modélisation.....	61
Tableau 7: plan d'expériences fractionnaire	62

INTRODUCTION

Le Centre de Recherche Nucléaire de Birine dispose d'un réacteur de recherche en fonctionnement depuis près de deux décennies. Le retour d'expérience est de ce fait riche en enseignements. Cette installation est dotée d'un système de refroidissement, qui renferme un circuit, dit secondaire, qui permet à l'installation de se décharger de sa chaleur au profit de l'air. Ce circuit est fait d'un acier ordinaire et il est ouvert sur une atmosphère agressive, caractérisée par des vents de sables saisonniers. Les risques de corrosion sont réels et la lutte contre la corrosion doit se baser sur la prévention étant donné la complexité de l'installation et le caractère aléatoire de l'initiation et de la propagation des piqûres. L'utilisation des inhibiteurs de corrosion localisée est de ce fait de la plus haute importance.

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. Le projet avait la prétention de mesurer le vieillissement de l'installation, discuter les mesures de maintenance en vigueur et de proposer l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion localisée stables, efficaces et surtout respectueux de l'environnement étant donné que des opérations de vidange du circuit pouvait être menées selon les besoins. Ainsi, des études ont été menées sur les molybdates, les tungstates et les silicates. Dans ce travail, nous poursuivons l'examen des inhibiteurs inorganiques et non toxiques par l'étude des phosphates avec ses trois formes : NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 et Na_3PO_4 . Nous comparons l'efficacité des trois formes suscitées et nous étudions l'effet de synergie que peut leur procurer les iodates. Les iodates sont des réactifs oxydants qui ont prouvé leur efficacité lorsqu'ils sont associés aux molybdates et tungstates.

Nous avons cherché en parallèle à modéliser le potentiel de piqûration, qui est notre indicateur de performance, en fonction des différentes variables expérimentales. La raison en est que l'initiation et la propagation des piqûres est soumise à l'effet d'une multitude de paramètres qui ne sont pas formellement liés à la performance du matériau. Certains de ces paramètres peuvent être mesurés ou connus tels les paramètres expérimentaux, mais d'autres peuvent également avoir une influence sur la résistance du matériau et qui restent totalement incontrôlables voire même dissimulés tel l'état de surface avec un paysage granulaire différent après chaque polissage, la présence ou non d'un film d'oxyde naturel ou encore la présence d'impuretés que se soit dans la solution ou dans le matériau.

Le potentiel de piqûration qui nous sert d'indicateur de performance est prélevé des voltamogrammes. Ces voltamogrammes sont obtenus pour chaque combinaison des concentrations des réactifs chimiques : celles de l'agent piqûrant, de l'inhibiteur et de l'oxydant. Compte tenu de la multitude d'expériences à mener, nous avons appliqué les plans d'expériences, par souci d'optimisation et d'organisation, mais également pour exprimer de façon polynômiale le potentiel de piqûration en fonction de la concentration des divers réactifs chimiques. Les plans d'expériences permettent également de distinguer les facteurs influents et leurs interactions.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres. Le premier comporte trois parties. La première présente une synthèse bibliographique sur la corrosion et les risques de la corrosion localisée suivi d'un aperçu sur l'inhibition de la corrosion d'une façon générale et les inhibiteurs inorganiques en particulier et sur les modes d'action. Elle se termine par la description des plans d'expériences et leur application dans le domaine de la corrosion. Dans le second chapitre nous décrivons l'installation ainsi que les méthodes expérimentales employées. Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le troisième chapitre.

CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Généralités sur les installations nucléaires

L'énergie nucléaire dispose d'un avantage environnemental considérable ; elle permet de produire des quantités très importantes d'énergie sans rejets atmosphériques et sans émission de gaz à effet de serre. L'énergie nucléaire et les énergies renouvelables ont ainsi un rôle majeur à jouer dans les années qui viennent, pour réussir à respecter les engagements pris pour la protection de l'environnement.

L'énergie nucléaire est produite dans un réacteur nucléaire qui est un dispositif dans lequel une réaction en chaîne peut être initiée, modérée et contrôlée. Les applications des réacteurs nucléaires comprennent essentiellement : la production de chaleur, la production de neutrons libres ou d'isotopes radioactifs, utilisés pour la recherche et en médecine.

La Figure 1 montre les différentes parties d'un réacteur de recherche tel que le réacteur Es Salem du Centre de Recherche Nucléaire de Birine^[1].

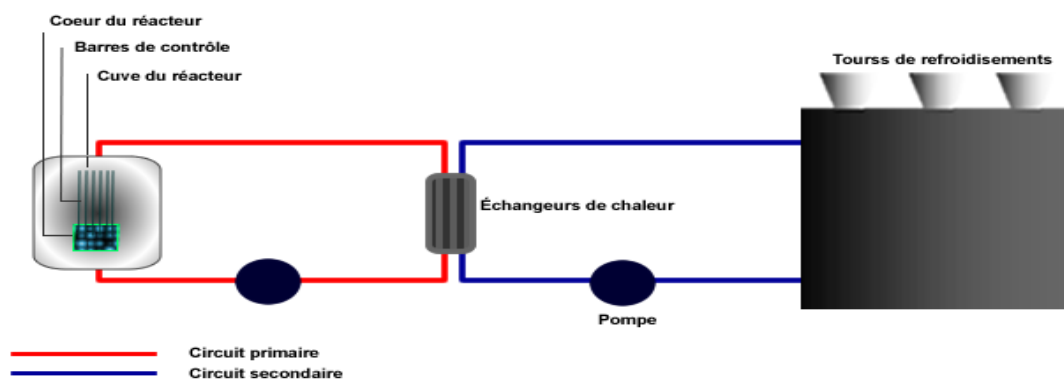


Figure 1 : Les différentes parties d'un réacteur de recherche

Il apparaît globalement sur le schéma qu'une installation nucléaire est bâtie autour d'un cœur. Au niveau du cœur, la réaction en chaîne est gouvernée par des barres de contrôle. L'eau lourde, qui joue le rôle à la fois d'un caloporteur et d'un modérateur, circule dans la cuve et le circuit de refroidissement primaire. La cuve et le circuit primaire sont confinés dans une enceinte. La chaleur véhiculée par le circuit primaire est cédée au niveau d'échangeurs de chaleur à un circuit secondaire. Le circuit secondaire cède à son tour la chaleur à l'air au niveau de tours de refroidissement.

Comme les réacteurs nucléaires sont utilisés à des fins diverses, il existe des différences dans leur conception. Les contraintes d'utilisation dictent la nature du réacteur. Ainsi, les réacteurs se distinguent entre autre par la nature du combustible, le type du fluide caloporteur; la nature du modérateur tel qu'indiqué sur le Tableau 1.

Tableau 1 : Les différents types de réacteurs nucléaires^[2]

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

Toute installation nucléaire est susceptible d'être confrontée à des incidents ou des accidents. La Figure 2 représente une échelle internationale de gravité qui a été définie par l'Agence internationale de l'énergie atomique appelée "échelle INES" de "International Nuclear Event Scale". Elle a été mise en application au plan international en 1991. Le but est d'informer sur la gravité des événements qui se produisent dans toutes les installations nucléaires. Ces événements sont classés selon 8 niveaux de 0 à 7 suivant leur importance. Elle définit la gravité relative d'un événement nucléaire. Les événements de niveau 1 à 3 sont qualifiés d'incidents, ceux de niveaux supérieurs d'accidents

Accident majeur	7	Accident
Accident grave	6	
Accident ayant des conséquences étendues	5	
Accident ayant des conséquences locales	4	
Incident grave	3	incident
Incident	2	
Anomalie	1	
Ecart	0	

Figure 2 : Echelle internationale de gravité des événements^[3]

L'accident le plus grave qu'a connu l'humanité est celui de Tchernobyl en Ukraine survenu le 26 avril 1986, où 3 à 4% de l'inventaire du cœur du réacteur N°4 de la centrale, s'est répandu dans l'environnement suite à une explosion suivie d'un incendie. Cet accident majeur a été classé dans le plus haut niveau qu'est le n°7. Erreur humaine, négligence ou acte de malveillance, l'inattendu peut toujours survenir. Le Tableau 2 reprend les événements survenus dans le monde et classifiés selon l'échelle INES.

Tableau 2 : les principaux accidents nucléaires^[3]

Type	INES	Exemples
Accident majeur	7	1986, catastrophe de Tchernobyl en URSS.
Accident grave	6	1957, Explosion à l'usine de retraitement de Kyshtym en URSS
Accident ayant des conséquences étendues	5	1979, Fusion partielle du cœur du réacteur 2 à Three Mile Island aux Etats-Unis. 1957, Incendie de Sellafeld.
Accident ayant des conséquences locales	4	1999, Accident de criticité de Tokaimura au Japon. 1980, Endommagement d'un cœur de la Centrale nucléaire de Saint-Laurent en France.
Incident grave	3	2002, Fuite nucléaire à Roissy, 2008, à l'ONERA à Toulouse. 2008, Fuite à l'IRE de Fleurus en Belgique.
Incident	2	Quelques cas par an
Anomalie	1	Une centaine de cas par an
Écart	0	De l'ordre d'un millier de cas par an

Dans plus de 70% des incidents, l'erreur humaine est directement responsable. Les études de sûreté jouent un rôle très important dans la prévention contre les incidents non contrôlés. Parmi les thèmes étudiés figurent en bonne place les cas de rupture des conduites des circuits de refroidissement^[4]. Ces ruptures peuvent être provoquées par un type quelconque de corrosion.

1.2 Les processus de corrosion

1.2.1 Définitions et classifications

Le phénomène de corrosion est très complexe, et de ce fait il est difficile de trouver une définition unique qui l'englobe. Parmi les définitions qui peuvent être trouvées pour la corrosion : "... le phénomène suivant lequel les matériaux, métaux ainsi que les polymères et les céramiques ont tendance, sous l'action de plusieurs facteurs chimiques et physiques, intervenants d'une manière complexe, à retourner à leur état originel d'oxyde"^[5].

Une autre définition qui tient compte surtout de l'adaptation d'une phase solide à son environnement fluide peut être émise de la façon suivante : "la corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement."^[6].

Par ailleurs, selon la norme ISO 8044^[7] la corrosion est définie comme:

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.

Comme il existe plusieurs définitions de la corrosion, nous pouvons trouver aussi plusieurs classifications : celles qui se basent sur les processus mis en jeu telles corrosion chimique ; électrochimique ; thermique ou biologique ; et d'autres classifications qui se basent sur la forme de l'attaque telles que : corrosion uniforme ; localisée ; inter-cristallines ; ou subsurface^[8]. Ces différentes formes sont illustrées sur la Figure 3.

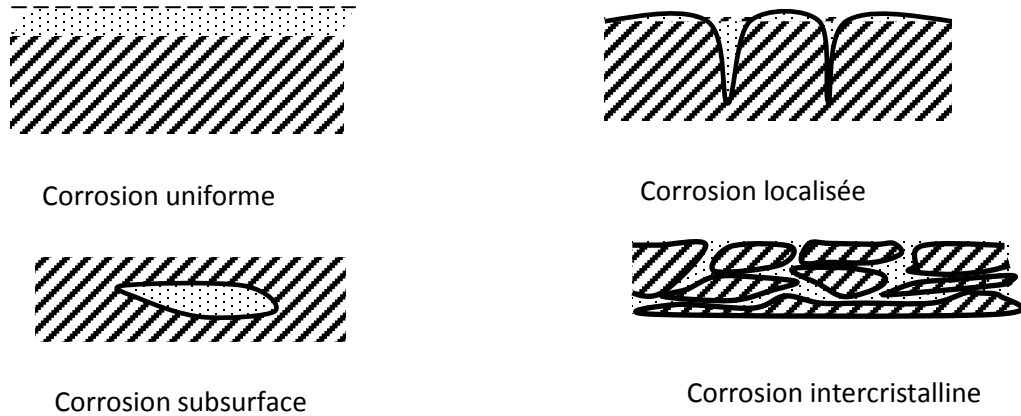


Figure 3 : Aspects de la corrosion métallique: Corrosion uniforme; localisées (piqûres); intercrystalline; Subsurface.

Dans notre travail, nous nous intéressons à la corrosion localisée. Celle-ci est définie par opposition à la corrosion uniforme, dans les termes suivants : "Corrosion intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. D'une façon générale, nous pouvons dire qu'une corrosion localisée intervient chaque fois qu'il existe, dans le système une hétérogénéité soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existants à l'interface"^[9].

1.2.2 Les facteurs qui influent sur la corrosion

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend d'un ensemble de paramètres liés à ces deux phases ainsi que d'autres paramètres dictés par les conditions d'asservissement du matériau. Parmi les paramètres les plus influents : la température et le pH qui exercent une influence directe sur la vitesse de corrosion.

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence est fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau^[9].

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du pH du milieu^[11].

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux^[9].

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte change la concentration des espèces, modifie la cinétique des réactions électrochimiques, ainsi que le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée "couche de Nernst". Ceci explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire^[12].

1.2.3 Mécanisme de la corrosion

- **L'adaptation métal/solution**

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 le fer, en fonction de son potentiel et du pH du milieu.

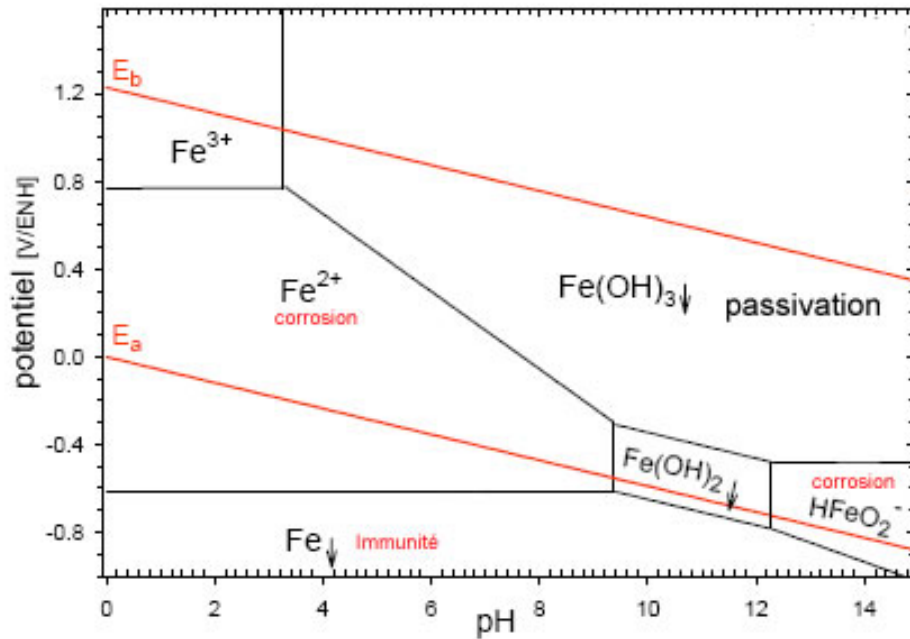


Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du fer

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 (Eq.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 (Eq.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 : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ^[16].

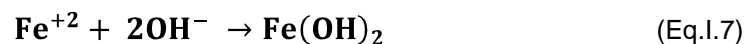
Sur le diagramme de Pourbaix, il apparaît que la dissolution du fer peut soit se poursuivre par la formation selon le pH d'ions Fe^{2+} ou HFeO_2^- , ou s'arrêter suite à la précipitation d'un hydroxyde de fer qui initie la formation d'un film passif.

▪ **La formation du film passif**

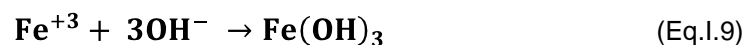
Dans le cas du fer en milieu basique, il est généralement admis que le film passif est composé de deux couches : une couche qui couvre directement le matériau composée de l'oxyde Fe_3O_4 appelé magnétite et une couche externe d'oxyhydroxyde FeOOH dont la structure cristalline dépend aussi bien de la cinétique de croissance du film que de la présence d'anions actifs^[17].

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

s'hydrolyser :

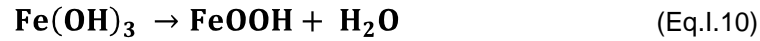


Ou s'oxyder et ensuite s'hydrolyser



La réaction (Eq.I.8) est toutefois favorisée par la présence d'un agent oxydant.

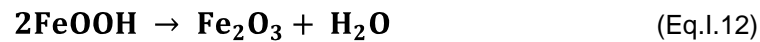
Une différence majeure entre $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ réside dans leur solubilité. Leurs constantes de solubilité vaut respectivement $7,9 \cdot 10^{-15}$ et $6,3 \cdot 10^{-38}$. Ceci veut dire que le $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a tendance à se précipiter. Il se déshydrate alors 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 (Eq.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 deshydratation de la couche interne de l'oxyhydroxyde et la présence simultanée de l'oxyde FeO forme alors la magnétite Fe_3O_4 selon la réaction :



A la fin, le film passif serait composé d'une double couche $\text{FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. La magnétite étant stable et l'oxyhydroxyde se cristallise selon les conditions thermodynamiques présentes^[18, 19, 20]. La *Figure 5* rassemble toutes les réactions précédentes.

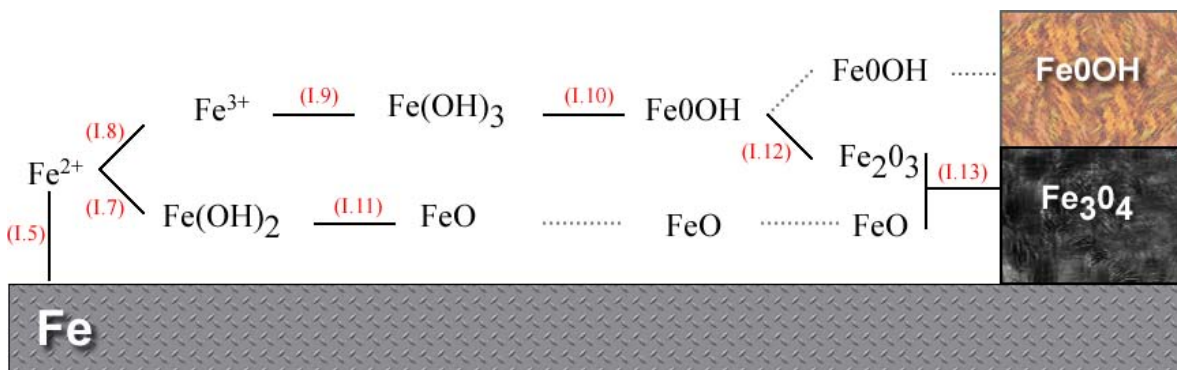


Figure 5 : Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif

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.

- **La rupture du film passif**

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

1.2.4 Les Inhibiteurs de corrosion

Une installation industrielle tel que le système de refroidissement du réacteur « Es Salam » renferme beaucoup d'interfaces solide/liquide. Les différentes formes de corrosion sont susceptibles de se manifester. La probabilité de la corrosion est encore accentuée par la complexité et la discontinuité de la géométrie. Compte tenu de l'importance du refroidissement du réacteur, les ruptures des conduites ne sont pas tolérées. La lutte contre la corrosion doit être de nature préventive. Dans ce cas elle passe par l'emploi d'inhibiteurs de corrosion.

De nombreux inhibiteurs de corrosion sont utilisés pour protéger les métaux. L'utilisation judicieuse des réactifs chimiques comme inhibiteurs de corrosion peut réduire efficacement les différentes formes de corrosion^[33].

Comme pour la définition du terme Corrosion, il existe plusieurs définitions du mot inhibiteur. Selon la National Association of Corrosion Engineers (NACE):

"Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif "^[34].

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 (Eq.I.1) jusqu'à (Eq.I.13). En retardant ou en bloquant une de ces réactions. Les inhibiteurs qui retardent les réactions cathodiques (Eq.I.2)-(Eq.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^[36].

Les molécules de l'inhibiteur peuvent être de différentes natures: organiques ou inorganique. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière et contiennent des groupes carbone-carbone (C-C) dans leurs molécules. Ils comportent tous au moins un hétéroatome, possédant une forte densité électronique, qui est le centre actif de la molécule. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont : le radical amine (-NH₂), Le radical mercapto (-SH), Le radical hydroxyle (-OH), Le radical carboxyle (-COOH)^[35, 37].

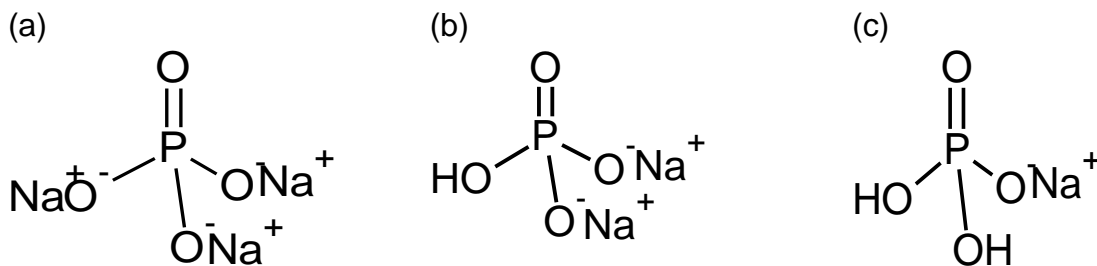
Les inhibiteurs inorganiques comprennent les sels cristallins par exemple, comme les chromates de sodium, les silicates de sodium et les phosphates de sodium, qui se dissocient dans l'eau formant des cations et anions. les anions négatifs de forme XO_4^{n-} qui affectent les réactions anodiques, sont appelées des inhibiteurs inorganiques anioniques^[37]. Parmi les inhibiteurs inorganiques qui sont utilisés dans la lutte contre la corrosion localisée, nous pouvons citer les chromates; molybdates; tungstates; silicates et phosphates, etc. 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^[38]. 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^[39]. 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. Il leur est conféré une efficacité moindre en raison du faible caractère oxydant de ces oxyanions. C'est pour cette raison qu'il leur est associé un oxydant: soit de l'oxygène, soit un autre agent oxydant tel l'iodate^[36].

▪ Les phosphates

Les phosphates inorganiques peuvent être définis comme des sels à base de phosphore (oxacide) oxyanions, contenant le phosphore et l'oxygène^[40].

Les phosphates inorganiques sont classifiés en orthophosphates et polyphosphates^[41].

L'orthophosphate se compose d'un atome de phosphore entouré de quatre atomes d'oxygène dans un tétraèdre. Les différentes formes des phosphates sodiques sont présentées dans la Figure 6^[43, 45,46].



Les polyphosphates sont des anneaux et des chaînes d'ions phosphate enchaînés par

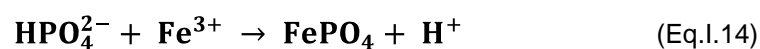
Figure 6 : les trois formes des phosphates sodique (a) Phosphate trisodique, (b) phosphate disodique, (c) phosphate monosodique

la température (>40°C) ou de l'abaissement du pH^[42].

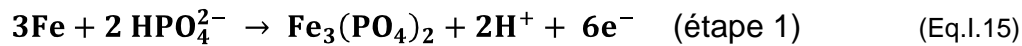
▪ Mécanisme d'inhibition de la corrosion uniforme

Les phosphates sont utilisés pour prévenir l'attaque corrosive d'un matériau en formant un film protecteur sur la surface. Le mécanisme par lequel les phosphates inhibent la corrosion n'est pas encore complètement assimilé, nous savons cependant qu'il dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration d'inhibiteur, la température et le pH, etc. Certaines classes des phosphates inhibent mieux que d'autres dans un environnement donné^[46].

Selon Pryor et al.^[47], l'oxygène dissout est adsorbé sur la surface du fer où il forme un film mince d'oxyde de fer tel que $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Lorsque le film est en cours de formation, il y a une attaque électrochimique simultanée qui peut conduire à la formation de composés tels que FePO_4 hydraté en présence des ions HPO_4^{2-} et ions Fe^{3+} selon la réaction :

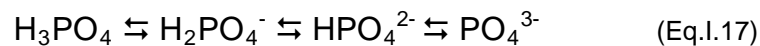


Le processus de corrosion s'arrête quand le film est suffisamment homogène et dense afin de limiter la diffusion des ions fer. D'autres auteurs focalisent leurs études sur les ions HPO_4^{2-} , qui sont adsorbés sur la surface du métal^[48, 49, 50]. Pour ces auteurs, les ions phosphate activent l'oxydation du fer et contribuent à la croissance du film passif selon l'équation suivante:



Une petite quantité de phosphates dans les couches d'oxyde augmente la densité du film et améliore ses propriétés de protection. Cependant, si il ya trop d'ions HPO_4^{2-} , ils sont incorporés dans les oxydes sans former de phosphates de fer. Ensuite, ils causent des malformations structurales et électroniques dans la couche passive.

L'orthophosphate peut avoir plusieurs formes et selon le pH de la solution, des espèces peuvent être prédominantes. Les réactions des équilibres sont les suivantes^[51] :



La structure de la couche d'oxyde formée en présence de phosphates dépend du pH de la solution et de la concentration des anions^[47].



1.3 Plans d'expériences

Au cours de ces dernières années beaucoup de travaux ont été menés dans notre laboratoire. Ils consistaient, pour la majorité, à prévoir la performance d'inhibiteurs de corrosion localisée. Ces travaux étaient tributaires de plans expérimentaux considérables. Par exemple, l'étude des molybdates et tungstates avait nécessité plus de 500 expériences électrochimiques^[53], alors que celle des silicates près de 250^[36]. Ces études, qui étaient couteuses en temps et en réactifs chimiques, étaient planifiées sur des périodes allongées. Une situation qui augmente le risque d'introduction de paramètres non contrôlés qui fausse indéniablement l'homogénéité des données expérimentales. Un programme expérimental idéal serait celui qui fournit un maximum d'informations avec un minimum d'expériences et de temps. Cette ambition est revendiquée par les plans d'expériences.

Les plans d'expériences sont issus de méthodes mathématiques et statistiques appliquées à l'expérimentation. Ils permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles.

Une intéressante citation a été introduite par Furbringer^[54] qui dit que : "L'argument clé pour faire l'apologie des plans optima est qu'il y a toujours un plan d'expérience. Il vaut donc mieux le construire de manière logique avant l'expérience que de devoir ensuite utiliser des outils statistiques extrêmement complexes pour tirer de l'information pertinente des résultats d'un mauvais plan. La méthodologie des plans d'expériences correspond à une prépondérance accordée à la réflexion au détriment de l'expérimentation."

Les plans d'expériences ont été développés initialement par l'agronome R. Fisher, en 1925^[55]. Ils ont été ensuite limités à une catégorie restreinte de professionnels avant de connaître une renaissance grâce au développement des outils informatiques au cours des années 1970. C'est au cours de cette période que le japonais Taguchi les a popularisés et répandus dans le domaine industriel. Dans le domaine de la corrosion un nombre de plus en plus important de publications a commencé à apparaître dès le milieu des années 90. Il reste que dans le domaine de la corrosion localisée, les contributions sont encore faibles.

1.3.1 Principe

Un plan d'expériences correspond à une série d'expériences à mener en faisant varier des paramètres et en collectant une ou plusieurs observables. Jacques Goupy a produit une série d'ouvrages qui couvre les différents types de plan d'expérience et qui constitue l'une des meilleures références bibliographiques francophone^[56,57,58].



Figure 7 : Schéma représentatif d'entrées et sortie d'un système

La Figure 7 schématise un système d'étude qui consiste à collecter une réponse en faisant varier des paramètres que nous appellerons par la suite facteurs. Les facteurs sont les causes possibles, des variations observées sur la réponse. Ils peuvent être de deux natures: qualitative ou quantitative. Sous la forme mathématique, nous pouvons écrire la réponse y :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (\text{Eq.I.21})$$

En général un facteur varie entre deux bornes, la borne inférieure correspond au niveau bas que l'on note par -1 et la borne supérieure correspond au niveau +1. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le domaine de variation du facteur. Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux disposés dans le domaine d'étude. L'un des grands intérêts des plans d'expériences réside dans leur pouvoir à faciliter la modélisation mathématique.

Une modélisation mathématique linéaire polynômiale s'écrit sous la forme :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{i\dots j} X_i X_j \dots X_z + e \quad (\text{Eq.I.22})$$

Où :

- Y : est la réponse ou la grandeur d'intérêt qui est mesurée au cours de l'expérimentation et qui est obtenue avec une précision donnée.
- X_i : représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur.

- a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} : sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

Sous une forme matricielle :

$$\mathbf{Y} = \mathbf{a} \mathbf{X} + \mathbf{e} \quad (\text{Eq.I.23})$$

Ce système possède à priori n variable X_i . Sa résolution nécessite n équations soit n expériences. Or chaque expérience draine une valeur d'erreur qui constitue une inconnue supplémentaire. Pour résoudre ce système à $p+n$ inconnues, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note $\hat{\mathbf{a}}$. Le développement de relation précédente nous conduit à la relation suivante :

$$\hat{\mathbf{a}} = (\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}'\mathbf{Y} \quad (\text{Eq.I.24})$$

- \mathbf{X}' : est la matrice transposée de la matrice \mathbf{X}
- $\mathbf{X}'\mathbf{X}$: est appelée matrice d'information
- $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$: est appelée matrice de dispersion.

Dans notre cas, l'intérêt que nous portons aux plans d'expérience réside dans l'avantage à réduire le champ expérimental et à constituer une table expérimentale optimisée pour nous permettre de lier la performance, face à la corrosion localisée, aux concentrations des réactifs chimiques. Dans ce qui suit :

- \mathbf{Y} : correspond au potentiel de piqûration E_{pit} que nous tirons des expériences électrochimiques;
- \mathbf{X} : correspond à la matrice regroupant nos variables expérimentales qui sont les concentrations des réactifs chimiques utilisés.

1.3.2 Types de plans d'expériences

Afin de répondre aux besoins que peut rencontrer l'expérimentateur pour mener son étude. Trois catégories principales de plans d'expériences peuvent être utilisées^[56] : les plans de criblage, les plans de modélisations et les plans de mélanges.

Les plans de criblage ont pour objectif de détecter les facteurs influents et même ceux qui sont peu influents. On y distingue : les plans factoriels complets et les plans factoriels fractionnaires.

Les plans factoriels complets sont courants car ils sont les plus simples à mettre en œuvre et ils permettent de mettre en évidence très rapidement l'existence d'interactions entre les facteurs. Les plans factoriels complets consistent à faire varier tous les paramètres et à prendre toutes les combinaisons des X_i . Il s'agit ni plus ni moins que de prendre l'espace expérimental total. Le problème c'est que le nombre de combinaisons augmente exponentiellement avec le nombre de variables que nous souhaitons manipuler. Les plans factoriels fractionnaires constituent une alternative dans la mesure où nous pouvons considérer seulement une fraction du plan complet. L'inconvénient c'est que cela permet d'estimer les effets principaux indépendamment des interactions entre les variables.

Parmi les plans de modélisation, nous pouvons citer les plans composites, les plans de Doehlert, les plans de Roquemoire, les plans de box-Behnken et les plans D-Optimaux. Les plans de mélanges sont ceux qui s'adaptent à des variables soumises à des contraintes de proportion. Les facteurs d'étude sont ces proportions. Comme la somme des proportions est toujours égale à 100%, le pourcentage du dernier constituant est imposé par la somme des pourcentages des premiers constituants du mélange. Dans cette situation les facteurs ne sont pas indépendants, ce qui entraîne des particularité^[59].

1.3.3 Choix des Plans D-optimaux

Les plans D-Optimaux sont souvent utilisés lorsque l'on veut diminuer le nombre des essais d'un plan classique. Le critère de D-optimalité est celui qui maximise le déterminant de la matrice d'information $X'X$ de l'équation I.24. Ces plans D-Optimaux assurent également une bonne précision sur les coefficients du modèle prédictif.

Le tableau suivant présente des exemples pour le nombre minimum d'expériences pour un plan factoriel complet, un plan factoriel fractionnaire et un plan D-optimal.

Tableau 3: Nombre d'expériences requis pour chaque type de plan

Facteurs	Factoriel complet	Factoriel fractionnaire	D-optimal
5	32	16	16
6	64	32	28
7	128	64	35
8	256	64	43
9	512	128	52

1.3.4 Application des plans d'expériences dans la corrosion

Des travaux ont commencé à émerger au cours de ces dernières années et laissent espérer des perspectives prometteuses à l'avenir. Parmi ces travaux une modélisation par les plans d'expériences a été appliquée pour l'étude de la performance des cellules électro-chlorination^[60]. D'autres travaux ont fait l'objet d'une étude des facteurs affectant la corrosion par érosion des matériaux hybrides à base d'aluminium^[61]. Dans le même domaine une étude a été effectuée sur un acier inoxydable dans le milieu marin^[62]. De même, l'effet de la composition de l'eau de mer sur la vitesse de corrosion d'un acier ordinaire et un acier inoxydable^[63] a été menée récemment par Subir. Il y a eu également, des travaux similaires à notre étude concernant l'inhibition de la corrosion localisée par les phosphates mais sur d'autres matériaux que l'acier ordinaire^[64,65].

CHAPITRE 2

METHODES EXPERIMENTALES

2.1 L'installation du Centre de Recherche Nucléaire de Birine

Le centre de recherche nucléaire de Birine dispose d'un réacteur nucléaire de recherche. L'installation est construite autour du cœur du réacteur. Le réacteur produit des neutrons qui sont exploités et de la chaleur qui doit être évacuée. L'évacuation de la chaleur se fait au moyen d'un système de refroidissement qui comprend un circuit primaire, un circuit secondaire, des échangeurs de chaleurs et des tours de refroidissement, tel que nous l'avons schématisé sur la Figure 1.

Le circuit secondaire du réacteur Es-Salem est en fonctionnement depuis 18 années. Ce circuit, volumineux, est conçu d'un acier ordinaire à 0,18% de carbone. Le circuit secondaire possède une capacité de 1200 m³. Sa vulnérabilité vis-à-vis de la corrosion est concevable. D'autant plus que le contact avec l'air, au niveau des tours de refroidissement, expose le circuit à une contamination par des éléments agressifs 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.

2.2 Programme expérimental

Notre programme de travail a été divisé en deux parties: les expériences électrochimiques et la modélisation par les plans d'expériences. Dans la première partie, nous avons préparé des solutions contenant :

- différentes concentrations de l'agent piquant, qui dans notre cas sont les chlorures. Nous avons utilisé les chlorures de sodium NaCl en poudre.
- différentes concentrations de l'agent inhibiteur. Dans notre travail nous avons utilisé les phosphates avec leurs trois formes :

- phosphate monosodique : $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- phosphate disodique : $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$;
- phosphate trisodique : $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Différentes concentrations d'un agent oxydant. Les études effectuées au préalable dans notre laboratoire ont démontré un renforcement de l'efficacité de l'inhibiteur lorsque il ya présence d'un oxydant^[53]. Dans notre cas nous avons travaillé avec les iodates de potassium KIO_3 comme agent oxydant.

Après chaque préparation, nous prélevons le pH et la conductivité ionique.



Figure 8: pH-mètre et conductivimètre

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 288 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 la comparaison entre les trois formes de phosphates et la présence ou non de l'oxydant.

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 trouver une relation entre le potentiel de piqûration et les concentrations des réactifs chimiques et distinguer les facteurs influents et leurs interactions.

2.3 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 chimiques 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^[66].

La composition de notre acier est rapportée dans le Tableau 4. Ces résultats permettent de classer l'acier selon la norme française NF A 35-551, comme étant un acier ordinaire XC18.

Tableau 4 : 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

2.4 Expériences électrochimiques

▪ **Préparation de la cellule électrochimique**

Les études électrochimiques ont été menées au moyen d'un montage électrochimique à trois électrodes schématisé sur la Figure 9.



Figure 9 : Image descriptive du montage électrochimique

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

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



Figure 10: Image descriptif de la cellule électrochimique

▪ **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 4. L'échantillon est au préalable soumis à un traitement thermique à 950°C pendant une demie heure suivi d'un refroidissement lent, afin de lui procurer une homogénéité structurale. Sur une surface, un fil électrique est ensuite soudé. Tout l'échantillon est recouvert au préalable d'un vernis isolant électrique et inerte chimiquement et qui permet de protéger le contour de l'échantillon des attaques

latérales. L'échantillon est ensuite enrobé dans une résine époxy tel qu'indiqué sur la Figure 11.

La surface du matériau exposée à la solution est : 0.28 cm^2 . Avant chaque expérience, la surface est polie au papier abrasif x800, ensuite rincée avec l'acétone puis l'eau désionisée.

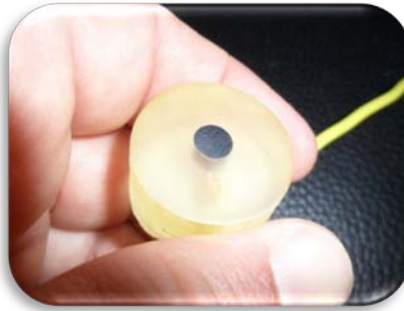


Figure 11: Image de notre électrode de travail

▪ **L'équipement électrochimique**

Les manipulations électrochimiques ont été menées au moyen d'un potentiostat de marque EG&G modèle 273A capable de délivrer des courants stables dans la gamme $1\mu\text{A}$ -2A. 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 des expériences, nos conditions expérimentales étaient les suivantes :

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

▪ 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,
- Monophosphate de sodium : **NaH₂PO₄, 2H₂O** en poudre de masse molaire 241,95 g/mole;
- Diphosphate de sodium : **Na₂HPO₄, 12H₂O** en poudre de masse molaire 358,14 g/mole;
- Triphosphate de sodium : **Na₃PO₄, 2H₂O** en poudre de masse molaire 380,12 g/mole;
- Iodates de potassium : **KIO₃** en poudre de masse molaire 214.00 g/mole.

Notre espace expérimental est constitué de points expérimentaux des concentrations des réactifs tel qu'indiqué sur la Figure 12 et repris dans le Tableau 5. Ces concentrations ont été fixées sur la base de travaux déjà réalisés par le passé dans le laboratoire^[36, 53] et qui permettent de relever sur les voltammogrammes des évènements de piqûration sans ambiguïtés.

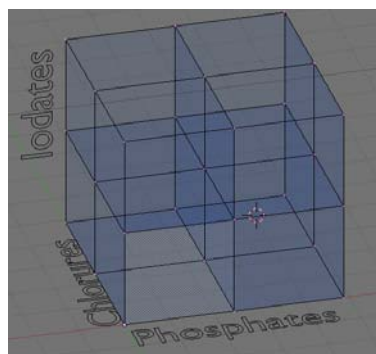


Figure 12 : Espace expérimental constitué des concentrations des réactifs chimiques utilisés

Tableau 5 : Concentration des réactifs utilisés

Réactif\Concentration	0	10^{-3}	$5 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$
NaCl		★	★	★	
KIO ₃	★		★	★	★
Na ₃ PO ₄ ; Na ₂ HPO ₄ ; NaH ₂ PO ₄	★	★	★	★	

▪ Mesures potentiodynamiques

La performance face à la corrosion localisée a été étudiée au moyen de mesures potentiodynamiques. Chaque expérience consiste à tracer le voltammogramme de l'acier en faisant balayer le potentiel et en collectant le courant qui traverse le matériau. Le domaine de balayage s'étend de -1 V/ECS jusqu'à 1V/ECS. Le balayage du potentiel a été effectué à une vitesse de 1mV/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 voltammogrammes notamment les potentiels de piqûration sont reproductibles.

Le tracé des voltammogrammes est précédé d'un relevé du potentiel de corrosion appelé aussi potentiel de circuit ouvert ou encore potentiel d'abandon : c'est le potentiel auquel le matériau se rapproche lorsque il est plongé dans une solution donnée. Ce potentiel est très important car il se situe à un niveau d'équilibre de réactions d'oxydo-réduction et est caractéristique de la composition chimique de la solution. Pour relever ce potentiel, nous plongeons l'électrode de travail dans la solution et nous suivons son potentiel par rapport à l'électrode de référence durant 20 minutes. Après cette durée, nous considérons que ce potentiel est suffisamment stable. Nous prélevons alors sa valeur que nous notons dans ce qui suit par E_{corr} .

Après le relevé de E_{corr} , nous polissons et nettoyons à nouveau la surface de l'électrode. Nous l'introduisons dans la même solution et le balayage en potentiel est directement enclenché afin d'éviter que l'hydrogène, issu de la réduction cathodique, ne puisse s'introduire dans le matériau. Il est en effet de coutume que le tracé des voltammogrammes 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 rapportée 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 subit 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 μA . Dans ce qui suit, le potentiel de piqûration est noté E_{pit} .

CHAPITRE 3

RESULTATS & DISCUSSION

3.1 Influence de la concentration des réactifs chimiques sur les propriétés physiques des solutions

3.1.1 pH

Le pH est un indicateur d'acidité qui lorsqu'il est réduit peut être préjudiciable à un matériau. Le diagramme de Pourbaix^[13] montre entre autre l'influence du pH sur la présence la dissolution et la passivation de matériaux. Il est donc nécessaire, avant de connaître l'influence et l'efficacité des inhibiteurs, d'étudier l'influence de ces réactifs sur le pH des solutions.

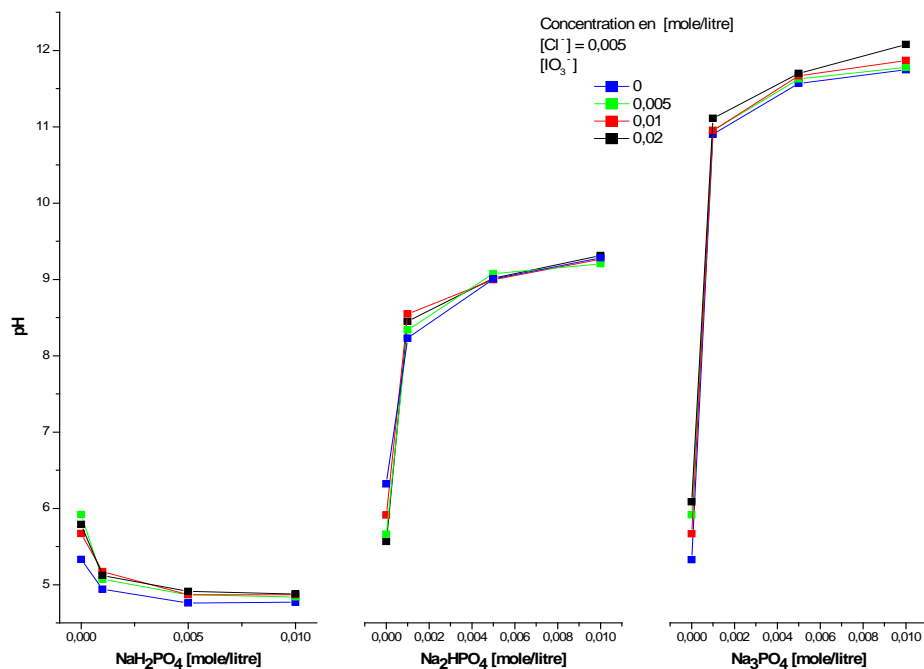
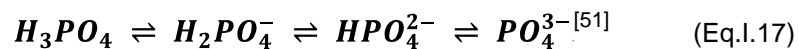


Figure 13 : Influence de la concentration des réactifs chimiques sur le pH

La Figure 13 montre l'évolution du pH en fonction de la concentration des réactifs chimiques employés. Sur toutes les courbes de la figure, nous avons considéré la concentration des chlorures fixes à 0,005 mole/litre. Nous savons de par des expériences effectuées par le passé au laboratoire que la concentration des chlorures n'a aucune influence sur le pH^[36]. Cette figure est divisée en trois parties chacune correspond à l'une des trois formes de phosphates. Chaque couleur correspond à une concentration donnée de l'iodate et chaque point d'une courbe à une concentration donnée des phosphates.

De cette figure, nous prélevons trois éléments d'observation. Le premier est que les iodates n'ont aucune influence sur le pH de la solution étant donné le rapprochement des courbes. Par ailleurs, chaque forme de phosphate ramène le pH dans une gamme donnée. La forme NaH_2PO_4 acidifie la solution alors que la forme Na_2HPO_4 rend la solution légèrement basique, et la forme Na_3PO_4 rend la solution alcaline. En outre, pour un inhibiteur donné, la variation de sa concentration influe de manière claire sur le pH.

Ce comportement est tout-à-fait prévisible dans la mesure où, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre I, la présence et la concentration d'une forme donnée de l'inhibiteur est soumise à des équilibres multiples tel qu'indiqué ci-dessous. La présence de la forme H_3PO_4 réduit le pH, car elle fournit des protons en équilibre avec la forme H_2PO_4^- . Alors que la forme Na_3PO_4 augmente le pH car sa mise en solution donne le PO_4^{3-} qui lui consomme des protons pour être en équilibre avec la forme HPO_4^{2-} et augmenter en conséquence le pH de la solution.



3.1.2 Conductivité ionique

De même que pour le pH, la conductivité ionique est fortement influencée par la composition chimique de la solution. La conductivité ionique est une estimation de la population ionique présente dans la solution. Elle peut être exprimée par la formule suivante^[67].

$$k = F \sum |z_i| u_i C_i \quad (\text{Eq.III.1})$$

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

$$u_i = \frac{|z_i|e}{6\pi\eta r} \quad (\text{Eq.III.2})$$

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

La recherche de solutions de prévention contre la corrosion requiert la réduction de la conductivité ionique. Car l'augmentation de la conductivité ionique favorise la formation de piles électrochimiques. Il est donc utile de connaître l'influence sur la conductivité ionique de la concentration des diverses espèces chimiques utilisées.

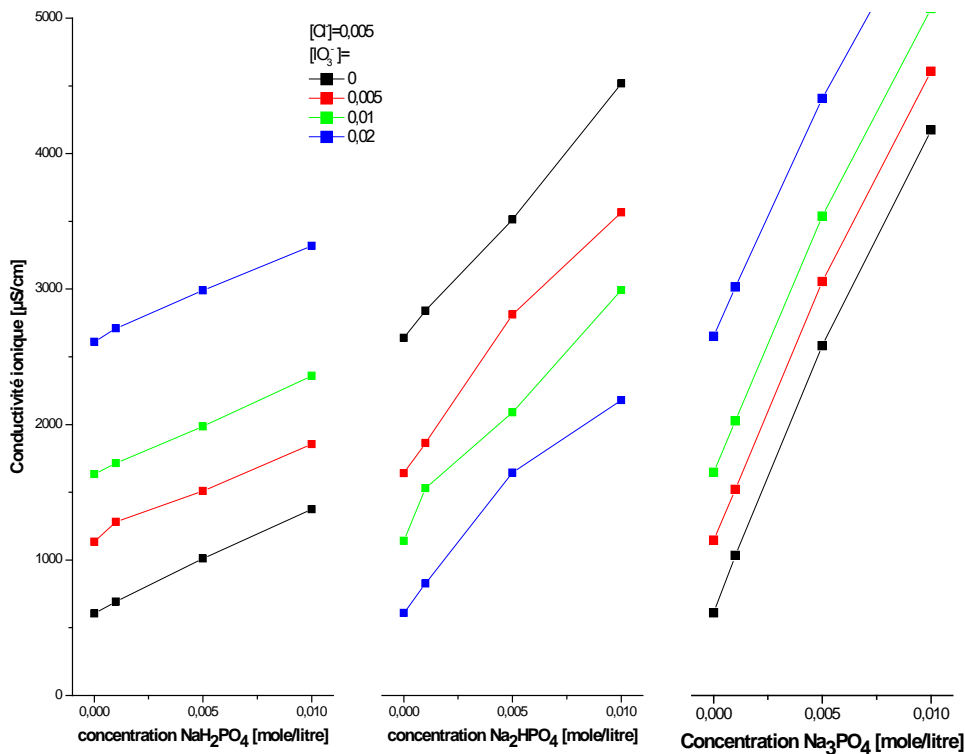


Figure 14 : Evolution de la conductivité ionique en fonction de la concentration des espèces chimiques

La Figure 14 rassemble les valeurs de la conductivité ionique prélevée après la préparation de chaque solution. Les trois parties de la figure correspondent aux trois formes de phosphates utilisées. Chaque couleur correspond à une concentration de l'iodate et chaque point à une concentration des phosphates. Comme pour le cas de la Figure 13 ces préparations ont été faites avec une concentration fixe des chlorures : 0,005 mole/litre. Nous avons observé qu'en maintenant la concentration de toutes les espèces constantes et en faisant varier uniquement la concentration des chlorures, nous obtenons une évolution linéaire de la conductivité ionique.

De toutes ces figures, nous observons une presque linéarité de la conductivité ionique en fonction de la concentration des phosphates. Ceci signifie que la mise en solution des phosphates s'accompagne toujours d'une dissociation totale des molécules.

3.1.3 Potentiel de circuit ouvert

La mise en solution d'un matériau s'accompagne de réactions d'oxydation et réduction qui engendrent des courants anodiques et cathodiques. Au cours du temps un équilibre s'établit et conduit à une annihilation du courant global. Cette situation a lieu à un potentiel bien spécifique appelé potentiel de corrosion ou potentiel de circuit ouvert, noté dans ce qui suit E_{corr} . Cette entité est spécifique au matériau mais également à la population chimique du milieu. Toutes les réactions électrochimiques susceptibles d'avoir lieu au niveau de l'interface matériau/solution vont s'établir relativement à E_{corr} . Il est donc important de connaître le potentiel de circuit ouvert pour chaque solution préparée. Dans tout ce qui suit toute étude électrochimique effectuée dans une solution a été précédée par le prélèvement de E_{corr} ces valeurs sont rassemblées dans l'annexe 1.

Toutefois les figures suivantes présentent l'évolution du potentiel de corrosion en fonction de la variation de la concentration des espèces chimiques.

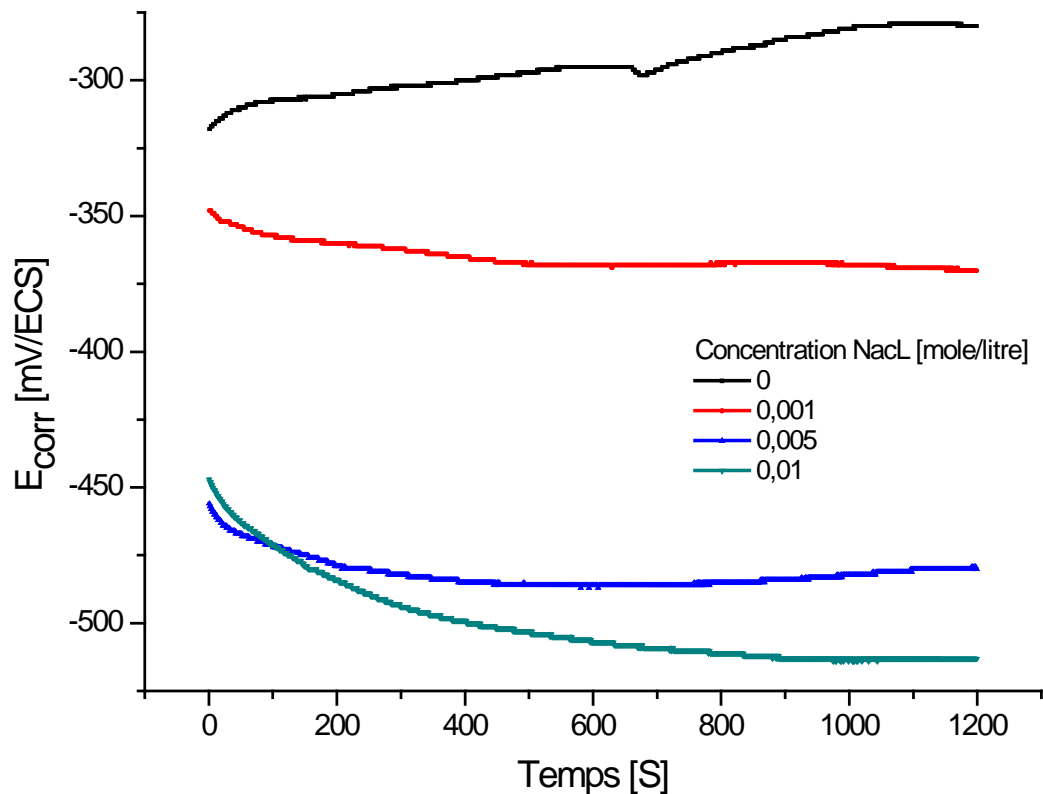


Figure 15 : potentiel de circuit ouvert pour différentes concentration de chlorure

La Figure 15 représente l'évolution du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps. Les quatre courbes ont été obtenues à des concentrations différentes de chlorures. Le prélèvement du potentiel de corrosion a été effectué au bout de vingt minutes.

De cette figure nous observons que le potentiel de corrosion varie en fonction de la composition de la solution. Nous constatons que le potentiel de circuit ouvert se déplace cathodiquement à mesure que la concentration en chlorure augmente.

Ce comportement est tout à fait prévisible dans la mesure où l'augmentation de la concentration en chlorure rend le matériau plus vulnérable et la barrière de potentiel pour l'oxydation du fer est ramenée à des valeurs plus cathodiques.

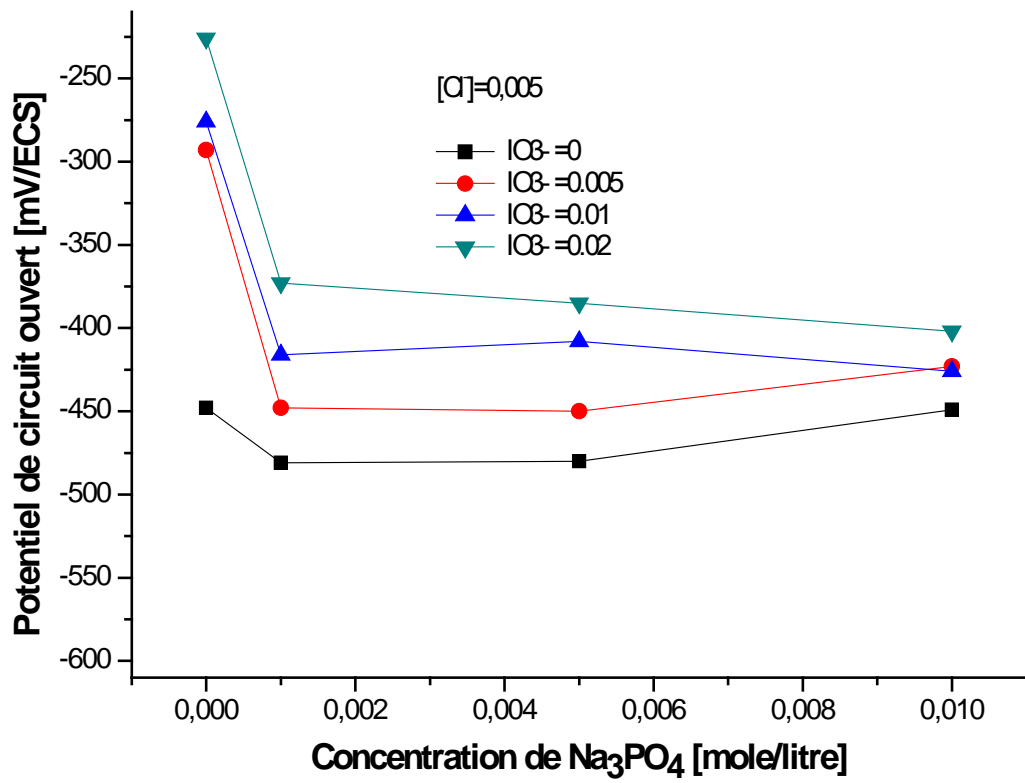


Figure 16 : Potentiel de circuit ouvert en fonction de concentration des Na_3PO_4

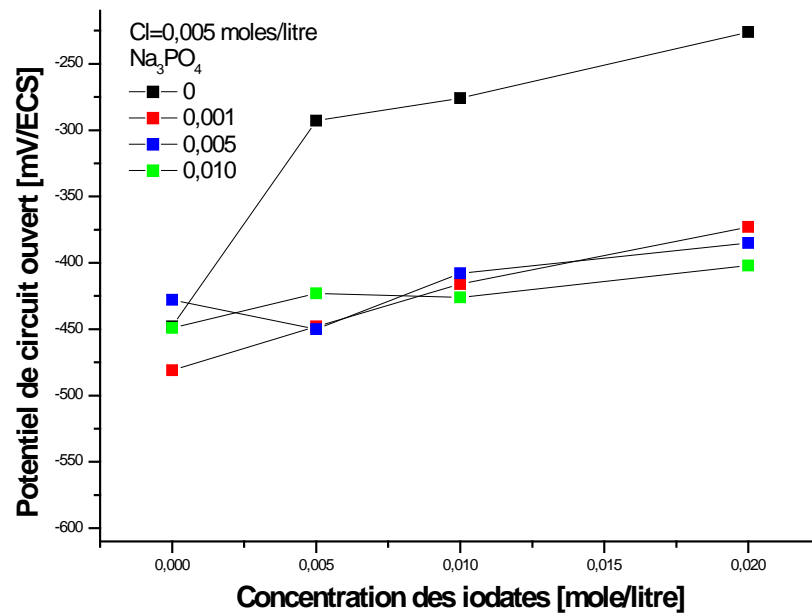


Figure 17 : Potentiel de circuit ouvert en fonction de la concentration des iodates

Comme les chlorures, les iodates et les phosphates influent également sur le potentiel du circuit ouvert. La Figure 16 et la Figure 17 montrent l'influence sur le potentiel du circuit ouvert de chacun de ces oxyanions.

Ces deux figures ont été obtenues avec une concentration de chlorure de 0.005 mole/litre. Dans la première chaque courbe correspond à une concentration donnée des iodates. Le potentiel de corrosion est visualisé en fonction de la concentration des phosphates. Dans la deuxième figure chaque courbe correspond à une concentration des phosphates et le potentiel de corrosion est visualisé en fonction de la concentration des iodates.

De ces deux figures nous tirons trois éléments d'observation :

- L'addition, même d'une faible concentration de phosphates, fait chuter brusquement le potentiel de corrosion ;
- Toutefois l'augmentation de la concentration en phosphates par la suite n'influe que très peu sur ce potentiel;
- Contrairement au cas des phosphates, l'ajout d'une faible quantité d'iodates déplace anodiquement le potentiel de corrosion et ce déplacement augmente avec la concentration des iodates.

Cette influence des phosphates et des iodates sur le potentiel de corrosion est prévisible et elle est due essentiellement à leurs rôles au niveau de l'interface solide / liquide. Les phosphates sont des inhibiteurs anodiques dont le rôle consiste à s'adsorber sur la surface et à réduire les sites d'oxydations. Comme tous les inhibiteurs anodiques, la présence des phosphates à faible concentration peut être néfaste en raison du recouvrement partiel de la surface qu'ils peuvent induire. Par ailleurs les iodates avec leurs rôles oxydant interviennent sur l'ion Fe^{2+} issu de l'oxydation du fer pour l'oxyder en Fe^{3+} lequel est très peu soluble en solution. Il s'hydroxyde et fini par passiver la surface. C'est la raison pour laquelle nous observons un déplacement anodique du potentiel de corrosion à mesure que la concentration en iodates augmente.

3.2 Voltammétrie

L'étude voltamétrique que nous avons menée consiste à faire varier le potentiel de l'électrode relativement à une électrode de référence et constater ensuite les différents événements qui ont lieu au niveau de la surface de l'électrode et qui se manifestent par des variations de courant.

La Figure 18 rassemble quatre courbes voltamétriques obtenues en l'absence de tout réactif à l'exception des chlorures. Tous ces voltammogrammes ont été obtenus à une vitesse de 1 mV/s. Les valeurs du courant ont été divisées par la valeur de la surface de l'électrode de manière à nous permettre de visualiser la densité du courant.

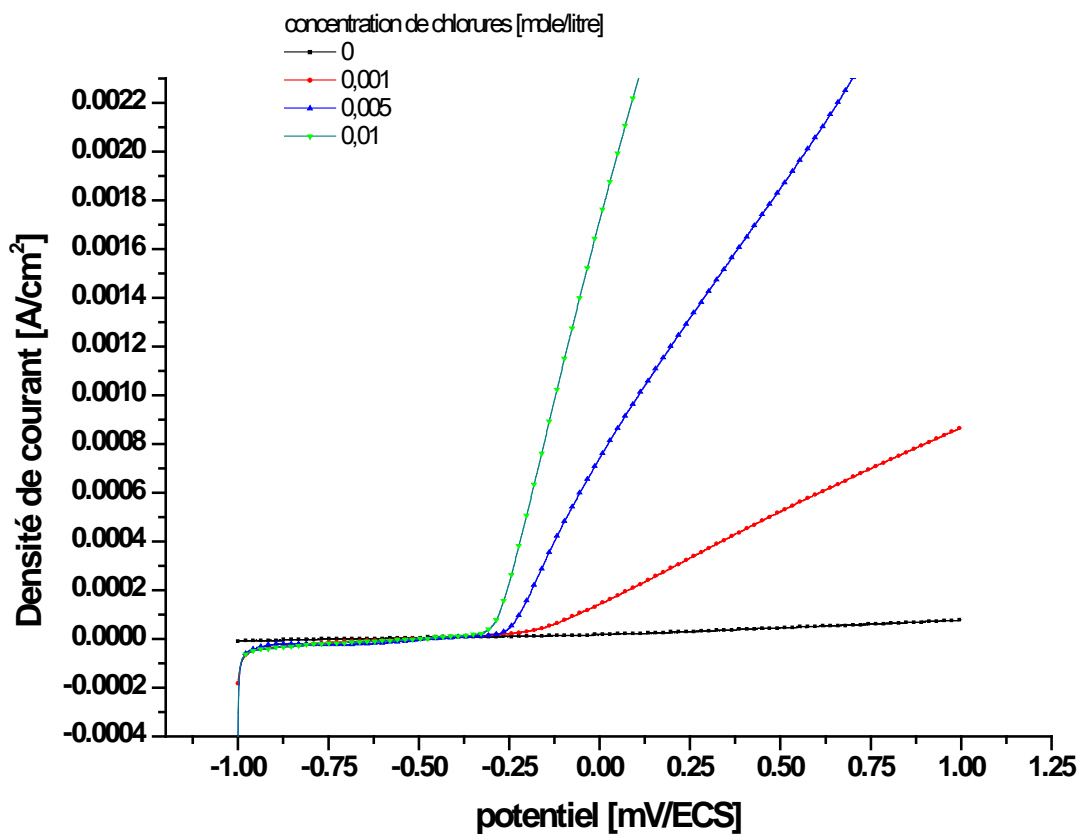


Figure 18 : Voltammogrammes en l'absence d'inhibiteur

De cette figure nous tirons quatre éléments d'observation :

Toutes ces courbes ne présentent aucun pic d'activité. À l'exception de courants qui suivent la piqûration les densités de courants sont faibles. Cette faible densité du courant est due à la faible conductivité ionique des quatre solutions ;

Par ailleurs, les parties cathodiques de ces courbes présentent quelques différences ce qui est prévisible comme nous l'avons vu dans la Figure 15 des variations dans la concentration des chlorures induisent des variations dans la valeur du potentiel de circuit ouvert ;

En présence de chlorures et quelque soit leurs concentration, la piqûration a lieu à un même potentiel. Ceci est normal. Nous travaillons avec un acier qui n'est pas passivable nous sommes à un pH proche de la neutralité. Dans ces conditions dès qu'on atteint le potentiel d'oxydation Fe/Fe^{2+} les ions Fe^{2+} ne sont pas hydroxydés. Ils ne précipitent pas sur la surface. Il n'y a pas de repassivation. Dans ces conditions il n'existe pas de domaine de piqûres métastables une fois les piqûres initiées elles s'évaluent irréversiblement^[68]

L'augmentation de la concentration de chlorures ne déplace pas anodiquement de potentiel de piqûration mais influe plutôt sur la pente du courant après piqûration. L'interprétation du rôle exact des chlorures est toujours sujette à des controverses^[70]. L'exemple en est les conclusions opposées que l'on peut relever entre les travaux de Goetz^[71] et ceux de MacDougall^[72] : le premier n'a trouvé aucune trace de chlorures dans la composition du film passif formé sur le fer dans un milieu de borate contenant des chlorures, alors que le second a trouvé que le film passif formé sur le nickel en milieu sulfaté contenant des chlorures renfermait des quantités considérables de chlorures.

Sur la base de nos résultats, nous pouvons imaginer que l'augmentation de la concentration des chlorures n'a pas d'influence sur l'initiation des piqûres mais agit plutôt sur la vitesse de l'évolution des piqûres une fois passées à un stade irréversible.

Comme nous l'avons vu précédemment en présence uniquement des chlorures la valeur du potentiel de piqûration est la même quelque soit la concentration des chlorures. Les choses ne sont pas les mêmes dès que nous introduisons l'inhibiteur.

La Figure 19 rassemble quatre voltammogrammes obtenus dans des solutions faiblement piqûrantes en l'absence de l'agent oxydant et pour différentes concentration de phosphates.

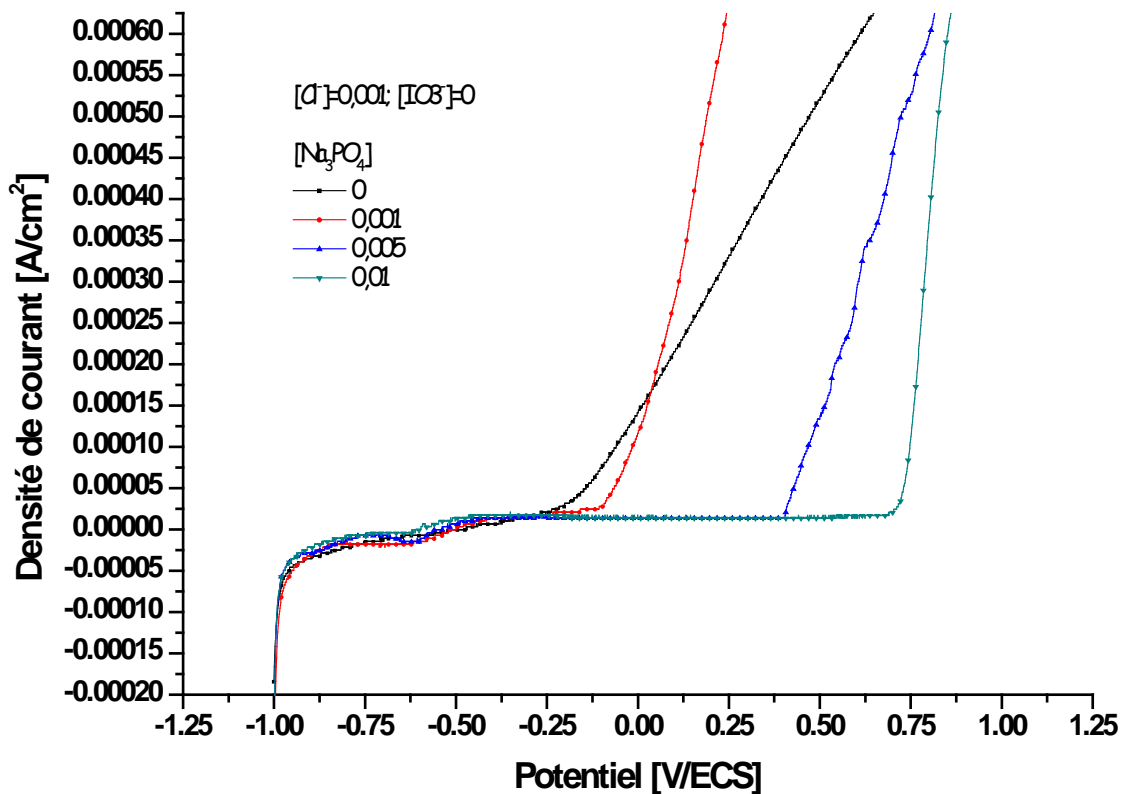


Figure 19 : Voltammogrammes des solutions contenant différentes concentrations de Na_3PO_4

La comparaison de ces voltammogrammes permet de souligner certains faits spécifiques à cet inhibiteur. La courbe rouge qui correspond à une faible concentration de l'inhibiteur présente une augmentation en courant très abrupte après piqûration. La pente du courant est plus importante qu'en absence de l'inhibiteur. La présence d'une faible concentration de l'inhibiteur est donc néfaste pour le matériau. Cette observation a été relevée avec d'autres inhibiteurs^[73]. Il s'agit des inhibiteurs passivants qui lorsqu'ils sont présent en faible quantité s'adsorbent et passivent certaines parties de la surface et laisse d'autres régions vulnérables. Ces régions supportent par la suite toutes les réactions anodiques et les régions passivées assure le déroulement des réactions cathodiques.

A bien observer les pentes du courant après piqûration, nous nous rendons compte que plus la piqûration est retardée et plus est importante la pente du courant. La raison à cela tient de fait que lorsque la piqûration a lieu à des potentiels bas des processus de passivation s'ajoutent au processus de piqûration. Le courant anodique est alors réduit. Si la piqûration a lieu à des potentiels élevés les processus de repassivation sont réduites. Les piqûres initiées évoluent fatalement ce qui donne une importante pente du courant.

Contrairement au cas de la Figure 18, où nous avons observé un potentiel de piqûration unique quelque soit la concentration des chlorures, sur la Figure 19 l'augmentation de la concentration des phosphates déplace anodiquement le potentiel de piqûration. Cette amélioration de la performance induite par l'augmentation de la concentration des inhibiteurs peut être due à deux raisons. La première est liée à l'efficacité de l'inhibiteur qui augmente avec la concentration et la deuxième raison pourrait être due à l'augmentation du pH provoquée par une augmentation de l'inhibiteur comme nous l'avons montré sur la Figure 13.

Pour pouvoir répondre à cette question et attribuer la performance à la nature de l'inhibiteur ou à l'augmentation du pH, nous avons préparé une série de quatre solutions contenant toutes 10^{-3} moles de NaCl

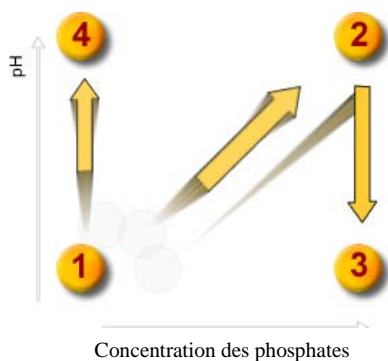


Figure 20 : Préparation de solution contenant l'agent piqûrant et l'inhibiteur et ajustement du pH

De la solution 1: nous prélevons le pH

Dans la solution 2: nous ajoutons $5 \cdot 10^{-3}$ moles de phosphates et nous prélevons le pH

Dans la solution 3: nous ajoutons $5 \cdot 10^{-3}$ moles de phosphates et nous ajustons le pH par de l'acide nitrique de manière à le rapprocher de celui de la solution 1.

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.

Une fois les quatre solutions préparées, nous y avons tracé les voltammogrammes de l'acier que nous reportons sur la Figure 21.

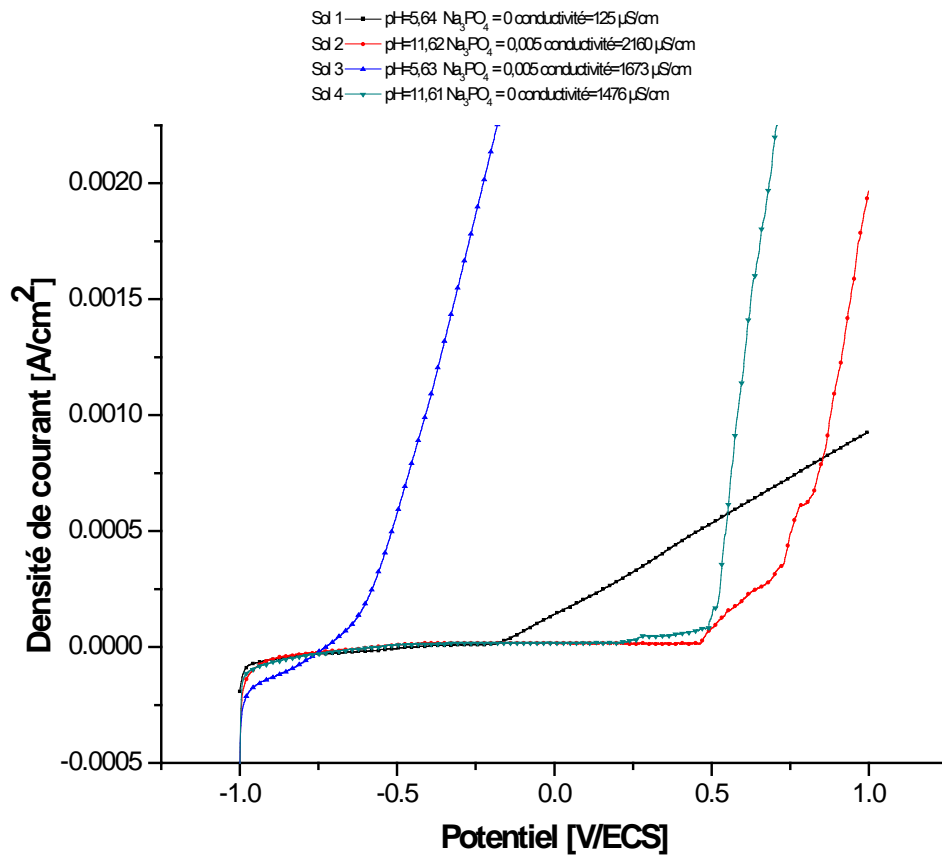


Figure 21 : voltammogrammes obtenus pour différentes concentration de Na_3PO_4 et par ajustement du pH

D'après ces voltammogrammes de la Figure 21, Nous pouvons constater que Les solutions 2 et 4 conduisent à des potentiels de piqûration similaires alors que les solutions 1 et 3 sont peu performantes. Les solutions 2 et 4 se distinguent par des pH élevés. Ceci nous pousse à attribuer la performance face à la corrosion localisée en grande partie à l'augmentation du pH. L'efficacité liée à la présence des phosphates et moins importante et peut être perçue par le décalage de la courbe rouge par rapport à la courbe verte.

L'autre remarque à tirer de la Figure 21, est la faible performance de la solution 3 par rapport à la solution 1 alors que les deux présente un pH similaire. La solution 3 a été obtenue par ajout de NaCl avec des Na_3PO_4 et ensuite ajustement du pH par ajout de HNO_3^- . Au final nous avons dans notre solution une population anionique constituée de ; Cl^- , PO_4^{3-} et NO_3^- . L'électro-neutralité au niveau de l'interface solide/solution doit être conservée. Ce qui en présence de NO_3^- réduit la concentration locale de PO_4^{3-} et rend la solution 3 plus corrosive que la solution 1.

Nous avons vu sur la Figure 18 l'évolution des voltammogrammes de l'acier en faisons varier uniquement la concentration des chlorures alors que sur la Figure 19 nous avons vu l'évolution de ces voltammogrammes de l'acier en faisons varier la concentration des phosphates. Maintenant nous sommes intéressés de voir quelle serait l'évolution des voltammogrammes, lorsque nous faisons varier uniquement la concentration de l'agent oxydant.

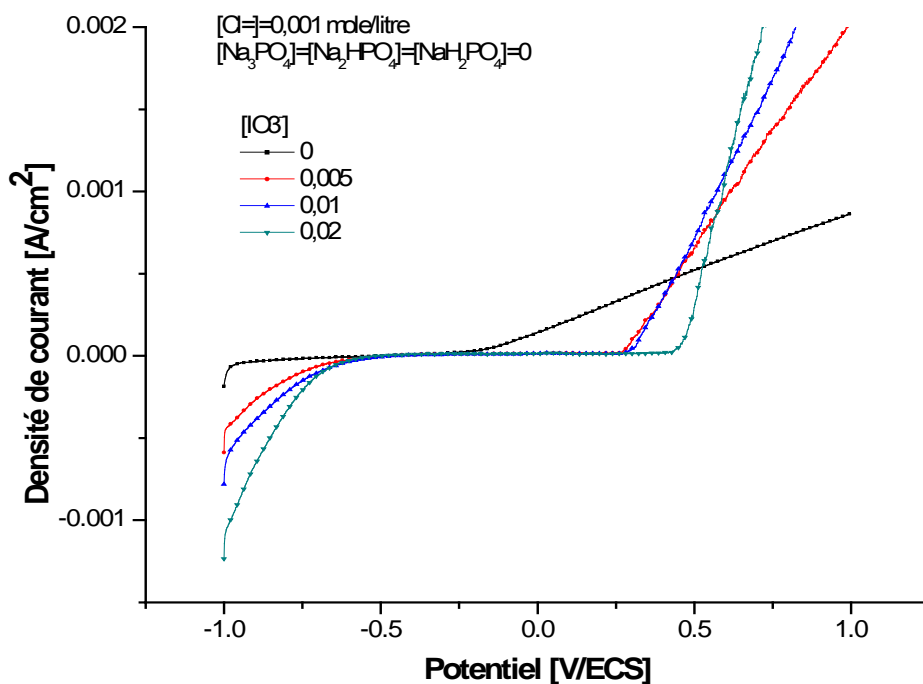
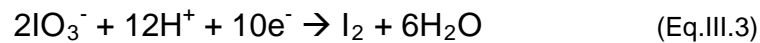


Figure 22 : Voltammogrammes des solutions contenant différentes concentrations d'iodates

Cette figure se distingue des précédentes par l'allure des courbes dans la zone cathodique. Plus la concentration des iodates augmente plus nous observons le passage d'un courant cathodique important. Ce courant est certainement dû à des réactions de réduction faisant intervenir les iodates. Il a été rapporté^[36] que la réduction des iodates à pH neutre se produit selon la réaction suivante :



Il existe cependant un point en commun entre les phosphates et les iodates c'est leurs capacités de déplacer le potentiel de piqûration anodiquement. En effet sur la Figure 22 nous observons que le potentiel de piqûration augmente avec l'augmentation de la concentration des iodates.

Contrairement au cas des phosphates où il y avait contribution à la fois du pH et des phosphates dans l'amélioration du potentiel de piqûration, dans le cas des iodates il est certain que cette amélioration de potentiel de piqûration est due aux iodates car les iodates n'influent pas sur le pH et les quatre solutions présentent un pH similaire. 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 valent respectivement $7,9 \cdot 10^{-15}$ et $6,3 \cdot 10^{-38}$ [36].

3.3 Evolution du potentiel de piqûration en fonction de la composition de la solution

Jusqu'à là nous avons présenté les voltammogrammes obtenus en fonction de chaque réactif chimique. De chaque cas de figure nous avons discutés les éléments d'observation. Parmi ces éléments d'observation le potentiel de piqûration est le plus important. Dans ce qui suit nous allons nous intéresser à ce paramètre et à l'influence exercée par chaque réactif.

Dans ce qui suit nous allons nous intéresser à la surtension qui représente pour nous un indicateur de performance. Celle-ci est définie par l'écart entre un potentiel et le potentiel de corrosion.

La Figure 23, rassemble des courbes obtenues à différentes concentrations de chlorures. Chaque courbe rassemble plusieurs points qui correspondent à différentes concentrations de Na_3PO_4 .

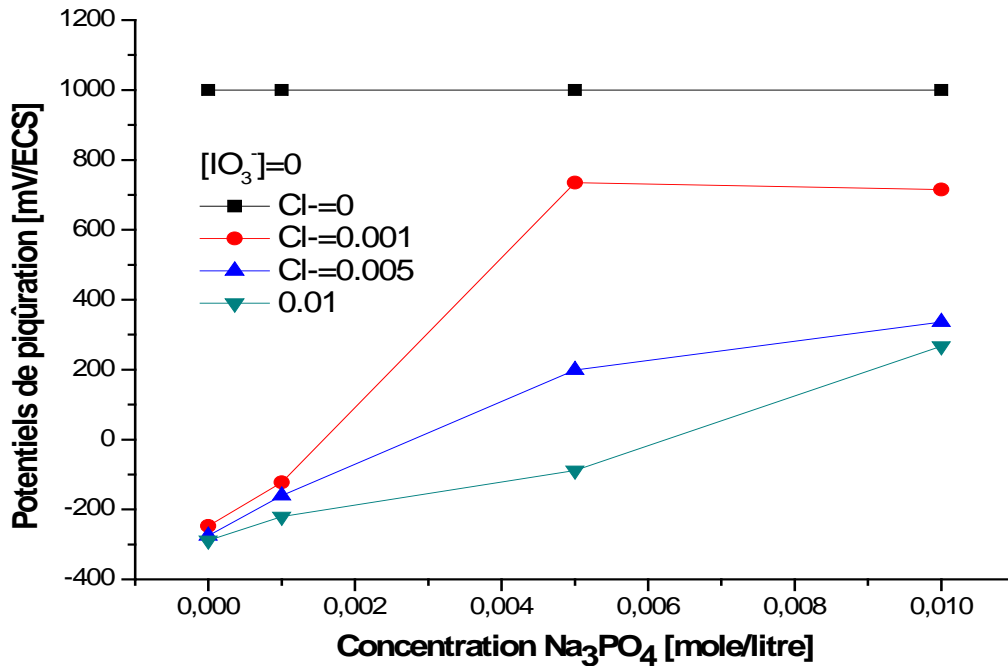


Figure 23 : Évolution du potentiel de piqûration en fonction de Na_3PO_4 et en absence de l'oxydant

La figure noire a été obtenue en absence de chlorures soit en l'absence de l'agent piqûrant. Effectivement dans ces conditions nous n'avons pas observés de piqûres sur les voltammogrammes. La surtension vaut en réalité la différence entre la valeur supérieure du domaine de balayage et le potentiel du circuit ouvert.

Par ailleurs, dans les autres cas de figures nous observons une augmentation de la surtension à mesure que la concentration en Na_3PO_4 augmente. Cette augmentation, presque linéaire, est due à la présence des phosphates et également à l'augmentation du pH comme nous l'avons vu auparavant.

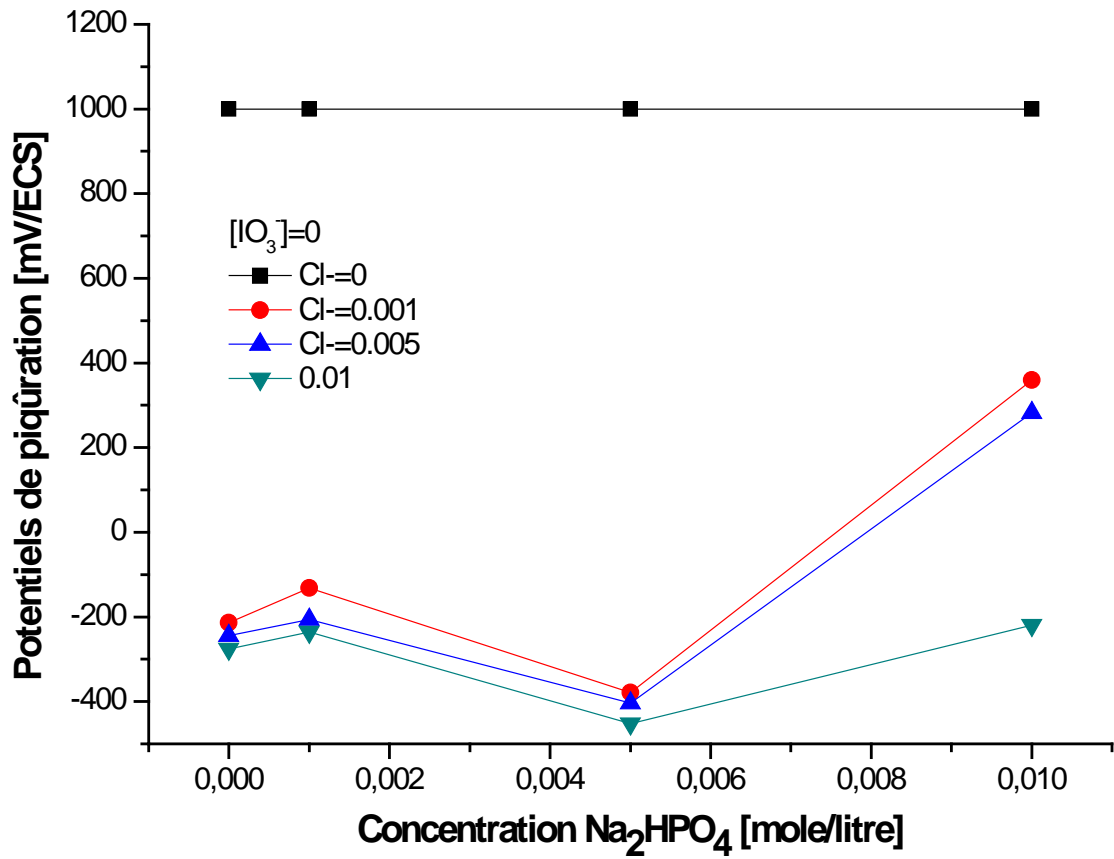


Figure 24 : Évolution du potentiel de piqûration en fonction de Na_2HPO_4 et en absence de l'oxydant

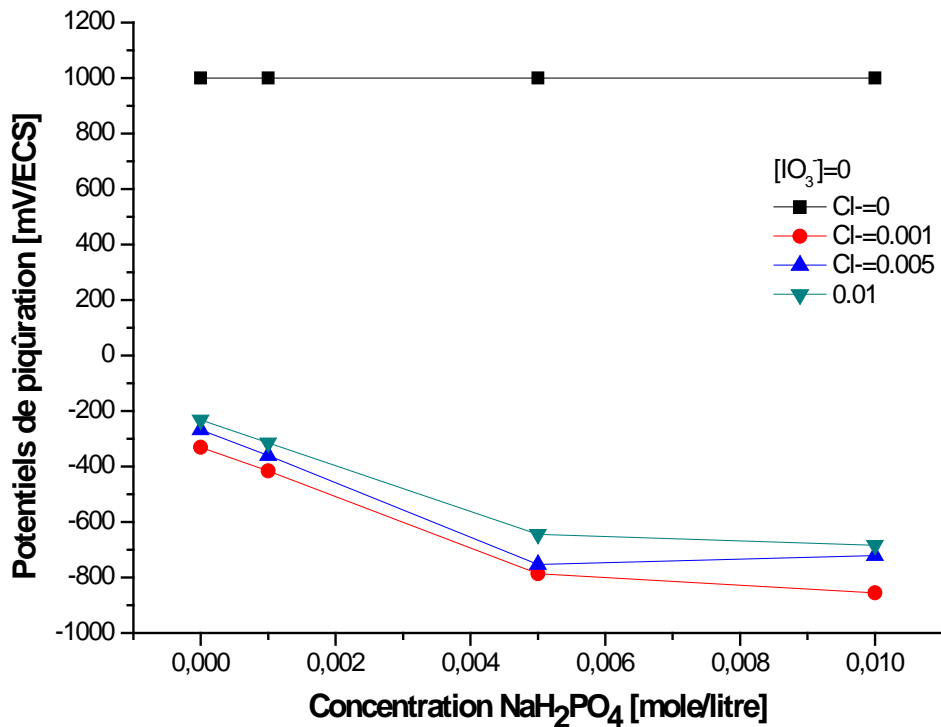


Figure 25 : Évolution du potentiel de piqûration en fonction de NaH_2PO_4 et en absence de l'oxydant

A titre de comparaison, nous avons rassemblés dans la Figure 24 et Figure 25 les résultats obtenus avec les formes Na_2HPO_4 et NaH_2PO_4 dans les mêmes conditions que celles de la Figure 23. La présence de ces deux formes d'inhibiteurs provoque une augmentation de la surtension moins importante par rapport au cas du Na_3PO_4 . La concentration des trois formes de phosphate influe sur la surtension dans un ordre croissant: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 < \text{Na}_2\text{HPO}_4 < \text{Na}_3\text{PO}_4$

Cet ordre reflète la tendance croissante de ces composés pour agir comme inhibiteurs de corrosion. Le phosphate monosodique NaH_2PO_4 , est la forme la moins protectrice, mais la forme trisodique Na_3PO_4 est la plus protectrice^[43]

Ceci est du aux effets des phosphates qui s'adsorbent sur la couche d'oxyde de fer passive qui empêche l'initiation de processus de piqûration^[69]. Il a été trouvé que le degré d'inhibition dépend du pH de la solution. La nature chimique est le facteur le plus influent comme nous l'avons indiqué dans la Figure 13.

3.4 Contraintes expérimentales

L'une des grandes difficultés aux quelles nous avons été confrontées étaient la reproductibilité des voltammogrammes et donc des potentiels prélevés. Bien que le geste expérimental a été extrêmement rigoureux, Elles ont été rares les occasions ou nous avons reproduit à l'identique deux expériences aux données expérimentales similaires. L'erreur s'imisce à différentes étapes : lors de la préparation de la solution, l'eau utilisée peut présenter des écarts à la fois dans le pH et la conductivité. En plus le polissage de la surface du matériau génère à la fois un état de surface et un paysage granulaire différent. Des écarts peuvent également provenir de la préparation de la cellule du positionnement des électrodes et d'autres paramètres difficilement contrôlable tels : la température ou le volume de la solution.

Par ailleurs la lecture du potentiel de piqûration comme nous l'avons expliqué plus haut et qui consiste à noter le potentiel de piqûration dès que le seuil de $5 \mu\text{A}$ a été atteint peut prêter à confusion. La figure prélevée d'un mémoire de magister effectué au laboratoire^[36] montre la difficulté à laquelle nous avons été confrontés dans le prélèvement du potentiel de piqûration. La courbe rouge montre un plateau de courant anodique qui dépasse le seuil de $5 \mu\text{A}$; la courbe verte présente à priori un potentiel de piqûration moins anodique que la courbe noire mais cependant, l'augmentation du courant après piqûration et moins sévère que celle de la courbe noire ; alors que la courbe violette ne présente pas de piqûration et l'augmentation du courant aux potentiels élevés est due seulement à une transpassivité.

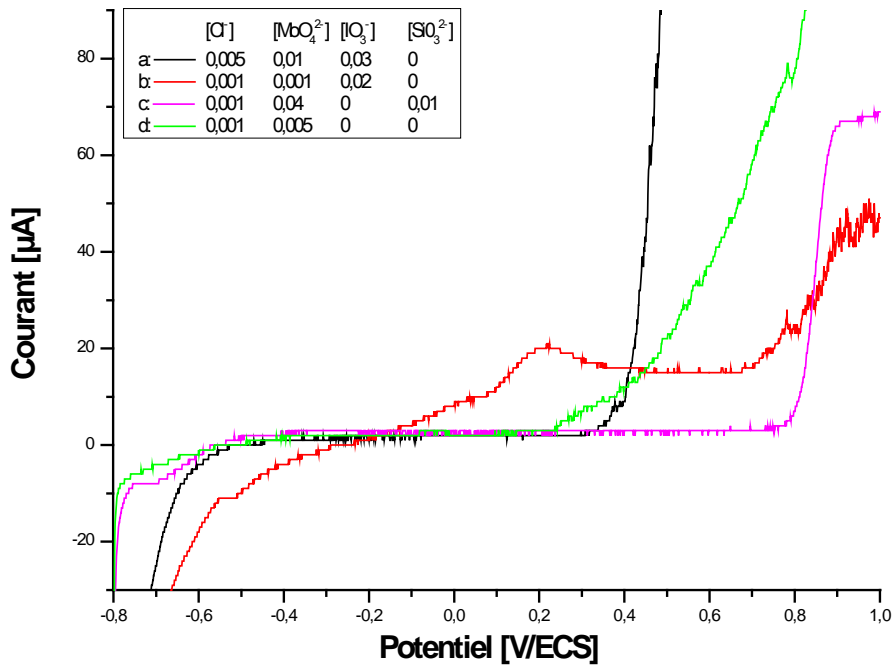


Figure 26: différentes allures des voltammogrammes^[36]

Dans aucun cas de figure, nous ne pouvons fixer sans ambiguïtés la valeur réelle du potentiel de piqûration. Nous avons, à l'issue de nos travaux, procédé à un essai qui consiste à soumettre à deux opérateurs le même voltammogramme et à leur demander de prélever le potentiel de piqûration. Nous avons ensuite rassemblé les valeurs prélevées et nous les avons portées sur la Figure 27.

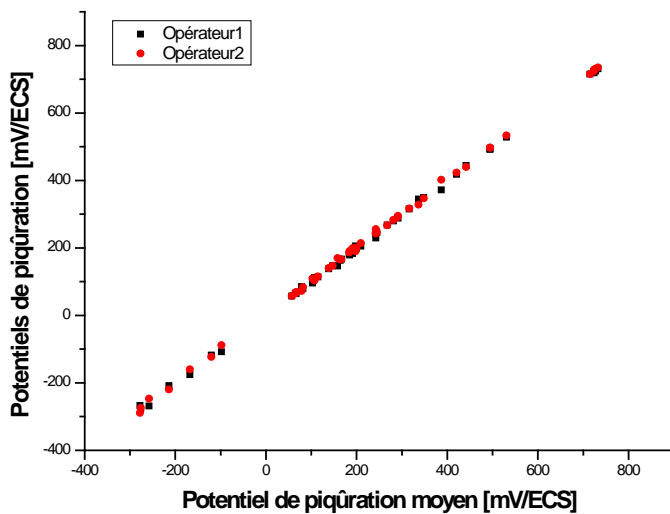


Figure 27 Prélèvement du potentiel de piqûration par deux opérateurs mais à partir des mêmes voltammogrammes

Sur l'axe horizontal, nous avons porté la moyenne des potentiels de piqûration. Sur l'axe vertical, nous avons porté les potentiels de piqûration prélevés par chaque opérateur. Il apparaît des différences entre les valeurs prélevées par les opérateurs. Ces différences sont néanmoins assez faibles.

Les écarts de lecture sont des erreurs de moindre importance par rapport aux écarts relevés dans la préparation des expériences. Deux expériences faites dans exactement les mêmes conditions ne donnent pas exactement les mêmes résultats. Sur la Figure 28 nous avons rassemblé les valeurs du potentiel de piqûration collectées à partir de 96 expériences correspondant au plan expérimental de 48 expériences lesquelles ont été doublées. Sur l'axe horizontal, nous avons disposé les moyennes des valeurs du potentiel de piqûration obtenues dans des conditions expérimentales identiques. Sur l'axe vertical, nous avons disposés toutes les valeurs du potentiel de piqûration prélevées. Ainsi, il est possible de juger de la reproductibilité expérimentale.

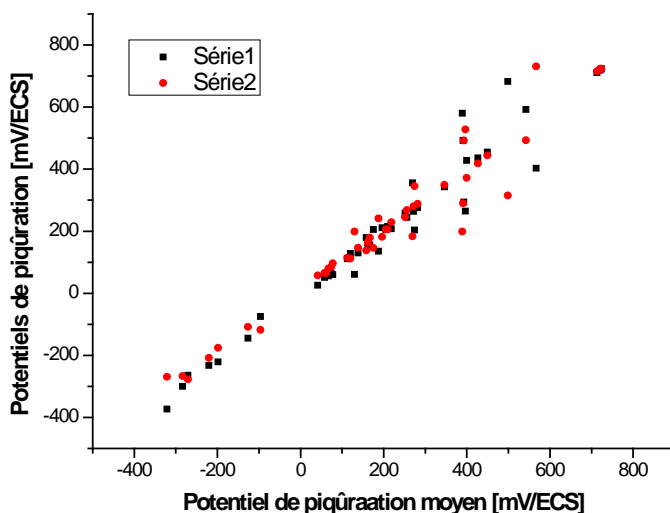


Figure 28: Reproductibilité du potentiel de piqûration sur deux séries de 48 expériences chacune

De cette figure, il apparaît des écarts importants et donc une faible reproductibilité à mesure que le potentiel de piqûration augmente. À la valeur la plus élevée du potentiel de piqûration, nous avons une reproductibilité indiquée par un regroupement des points. Il s'agit tout simplement de la situation où nous n'avons pas enregistré de piqûration et où nous avons décidé de considéré $E_{pit} = 1V/ECS$.

Cette figure est particulièrement intéressante. Elle fait intervenir le domaine d'existence des piqûres métastables. Dans une situation électrochimique donnée, les piqûres sont initiées à un potentiel fixe. Au delà de ce potentiel, les piqûres initiées sont d'abord repassivées dans un domaine de potentiel donné. Ce n'est que lorsqu'une piqûre évolue d'une manière irréversible que nous pouvons enregistrer ce potentiel. Si le milieu est agressif, le potentiel de piqûration est faible et la durée de vie des piqûres métastable est réduite. Deux expériences menées dans des conditions similaires donneraient des E_{pit} rapprochés. Alors que si le milieu est moins agressif la durée de vie des piqûres métastables est plus importante et la reproductibilité des résultats plus faible, ce qui explique le nuage des points de la Figure 28 qui augmente avec le potentiel de piqûration.

3.5 Modélisation

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 1, concernant la rupture du film passif, que celle-ci intervient à la faveur d'une conjoncture contrôlée par un ensemble de facteurs. Ces facteurs peuvent être liés au matériau tel les inclusions^[24,25,26,27], l'orientation cristalline^[28,29,30,31,32], les propriétés du milieu^[9,69], ou encore des conditions d'exposition^[74]. Dans notre travail expérimental, nous avons choisi le potentiel de piqûration, prélevé des voltammogrammes, comme indicateur de la rupture du film passif. Nous voulions disposer d'un outil qui nous permet de prévoir la performance de notre acier à partir de la composition chimique du milieu.

Sachant le nombre important de facteurs qui influent sur cette rupture, il n'existe pas de relations théoriques scrupuleuses qui lient le potentiel de piqûration aux concentrations des réactifs chimiques. Seuls certains travaux proposent des expressions empiriques, qui montrent, entre autre, une dépendance du potentiel de piqûration au logarithme de la concentration de l'agent piqûrant^[75]. Mais aucune relation exacte et globale n'a été proposée à ce jour. C'est pour cette raison que nous nous sommes intéressés à la modélisation en espérant disposer d'une relation empirique et distinguer les facteurs influents et leurs interactions.

▪ **Procédure**

Une expression polynomiale qui relierait le potentiel de piqûration (Y) aux concentrations des divers réactifs x_i s'écrirait :

$$\begin{aligned}
Y = & a_0 + \\
& a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + \\
& a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 + \\
& a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3
\end{aligned}
\tag{Eq.III.4}$$

Soit en écriture vectoriel :

$$\mathbf{Y} = \hat{\mathbf{a}}\mathbf{X}
\tag{Eq.III.5}$$

Ce qui revient à considérer une constante a_0 , des termes faisant intervenir directement les concentrations des réactifs x_i , des termes quadratique qui font intervenir les carrés des concentrations x_i^2 ainsi que des termes d'interactions x_ix_j .

Le but de notre travail de modélisation est de simplifier cette expression et trouver le vecteur des paramètres a_i .

Dans ce qui suit. Nous allons nous baser essentiellement sur les données obtenues avec l'inhibiteur Na_3PO_4 . Le nombre d'expériences réellement menées avec cet inhibiteurs sont au nombre de 96 étant donné que chaque expérience a été doublée et qu'en réalité l'espace expérimental contient 48 points. Cet espace est défini par trois concentration des chlorures ; 4 concentrations des phosphates et 4 également des iodates. L'espace expérimental est décrit par les points de la Figure 29.

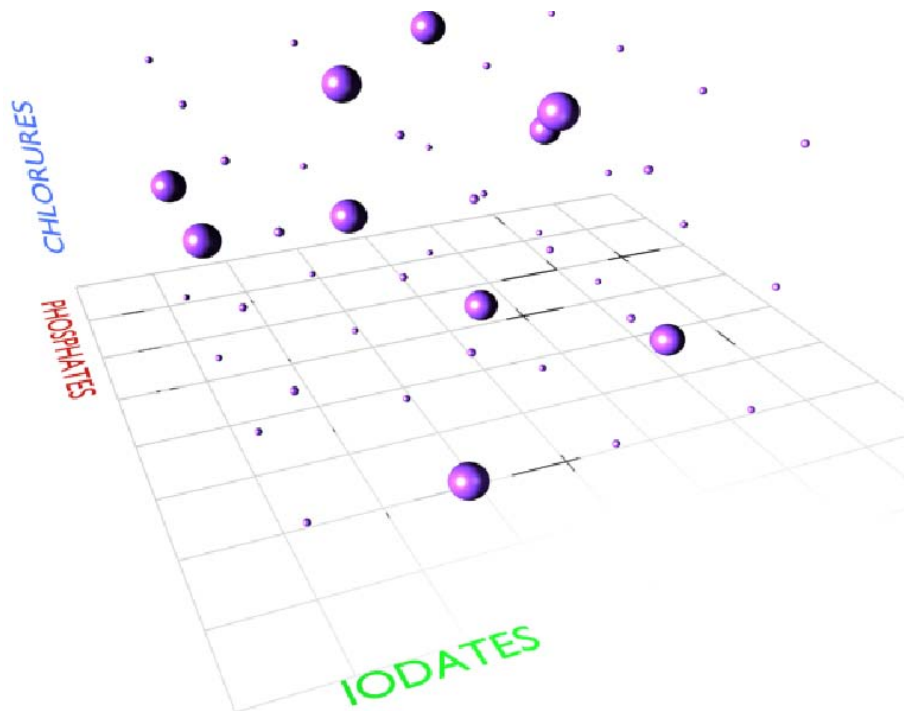


Figure 29: Espace expérimental représenté par les points et le plan optimisé représenté par des sphères

La résolution de l'équation (Eq.III.4) nécessite autant d'équations que d'inconnues à savoir 10. Partant de l'espace expérimental complet, les plans d'expériences nous permettent d'avoir dix points expérimentaux sensés être représentatifs de notre système. Nous avons testé différentes approches de plans d'expériences, entre autre ceux pour surface de réponse et nous avons finalement porté notre choix sur une méthode d'optimisation du déterminant "plan D-Optimum ". Sur la figure 23, les sphères mauves indiquent les points expérimentaux proposés par les plans d'expériences. Sur la base de cette proposition, nous établissons une matrice de concentrations des réactifs et un vecteur de potentiel de piqûration expérimentalement prélevé. Par un calcul matriciel, nous obtenons le vecteur \hat{a} . Nous passons ensuite à la validation des résultats sur les 38 points expérimentaux restant en comparant le potentiel de piqûration expérimentalement obtenu à celui obtenu à travers l'emploi du vecteur \hat{a} .

- **Description du code**

Nous avons utilisé le programme **Matlab 7** en utilisant un fichier "m.file" pour l'exécution d'un code relatif aux étapes cités dans le paragraphe précédent. Ce code est reporté sous une forme compacte sur le Tableau 6. Il est décrit ci-dessous.

```

1  clear;clc;
2  Data=load('data.txt');
3  C = fullfact([3 4 4]);
4  D = dummyvar(C); F = [ones(48,1), D(:,[2 3 5 6 7 9 10 11])];
5  rows = candexch(F,10); plan = sortrows(C(rows,:));
6  s=[];s2=[];
7  for i=1:length(Data)
8      experience=Data(i,:);
9      Cl=Data(i,4);P=Data(i,5);I=Data(i,6);
10     for j=1:length(plan)
11         if plan(j,1)==Niveau('Cl',Cl)&plan(j,2)==Niveau('P',P)&...
12             plan(j,3)==Niveau('I',I)
13             s=[s;experience];break
14         elseif j==length(plan)
15             s2=[s2;experience];
16         end
17     end
18     Cl=s(:,4);P=s(:,5);I=s(:,6);Cond=s(:,2);pH=s(:,3);Ecorr=s(:,7);Epit=s(:,8);Surten
19     sion=Epit-Ecorr;n=size(Cl);T=Cl+P+I;
20     x1=Norme(Cl./T);x2=Norme(P./T);x3=Norme(I./T);
21     X=[ones(n) x2 x3 x1.*x1 x2.*x2 x3.*x3];Y=log(Surtension);
22     % X=[ones(n) x1 x2 x3 x1.*x1 x2.*x2 x3.*x3 x1.*x2 x1.*x3
23     % x2.*x3];Y=log(Surtension);
24     [a,bint,r,rint,stats]=regress(Y,X,0.1);a
25     % % % Validation
26     s0=s;s=s2;
27     Cl=s(:,4);P=s(:,5);I=s(:,6);Cond=s(:,2);pH=s(:,3);Ecorr=s(:,7);Epit=s(:,8);Surten
28     sion=Epit-
29     Ecorr;n=size(Cl);T=Cl+P+I;x1=Norme(Cl./T);x2=Norme(P./T);x3=Norme(I./T);
30     X=[ones(n) x2 x3 x1.*x1 x2.*x2 x3.*x3];Y=log(Surtension);
31     X(1,:)=[];Y(1)=[];
32     Yexp=Y; Ytheo=(a'*X)';
33     [aa,bint,r,rint,stats]=regress(Yexp,Ytheo);stats(1)
34     plot(Yexp,Ytheo,'rs')

```

Tableau 6: Code de modélisation

- La ligne 1 sert juste à nettoyer les variables et la fenêtre des commandes.
- La ligne 2 initialise la variable Data qui englobe toutes nos données expérimentales puisées d'un fichier externe data.txt
- Dans la ligne 3 nous construisons un plan complet (3 4 4) correspondant respectivement au nombre de concentrations des chlorures, phosphates et iodates, soit 3 x 4 x 4 ce qui correspond à 48 combinaisons. Les lignes 4 et 5 permettent de tirer du plan complet C un plan fractionnaire F de 10 lignes et ceci en invoquant la fonction "candexch". Le choix du plan fractionnaire fait intervenir les plans d'expériences en considérant l'optimisation du déterminant de la matrice. La proposition faite par la machine est affectée à la variable "plan" qui est ensuite ordonnée.

X ₁	X ₂	X ₃
1	1	1
1	2	4
1	3	3
1	4	2
2	1	3
2	2	1
2	2	2
2	3	4
3	1	4
3	2	3
3	3	2
3	4	1

Tableau 7: plan d'expériences fractionnaire

- Les lignes de 6 jusqu'à 17 servent à scinder la variable Data en deux variables s et s2. La première renferme les dix expériences correspondant aux propositions de "plan" et qui servent à rechercher le vecteur \hat{a} et la deuxième s2 regroupe les 38 expériences restantes qui servent à valider le modèle.
- Les lignes 18 à 21 servent à monter la matrice X à partir des dix expériences contenues dans s. La matrice X contient donc 10 lignes. Les colonnes correspondent à nos variables. CI, P et I sont les concentrations des réactifs, T le total des concentrations. Nous avons en effet toujours considéré les concentrations relatives, par exemple CI/T . En plus nous faisons subir à nos variables une normalisation en invoquant par exemple $X_1 = \text{Norme}(CI/T)$ ce qui ramène nos variables à l'intervalle $[-1,+1]$. Cette façon de faire est très importante car elle nous permet de pouvoir juger, par la suite, de l'importance relative des paramètres a_i .
- La ligne 22 est la plus importante dans tout le programme. À ce niveau, nous invoquons la fonction « regresse » qui est un outil extrêmement important dans matlab et qui intervient dans tout travail qui fait appel à la régression polynômiale. En invoquant cette fonction et en y passant le vecteur Y et la matrice X, la fonction renvoie un ensemble d'informations à exploiter : « [a,bint,r,rint,stats]= ». De ces données, nous en prélevons deux : "a" et "stats(1)".

- "a" est le vecteur des paramètres correspondant au $\hat{\mathbf{a}}$ de l'équation (Eq.III.5) ou aux \mathbf{a}_{ij} de l'équation (Eq.III.4).
- "stats(1)" est le premier élément du vecteur "stats". Il correspond au R^2 statistique qui indique la qualité de la régression. Cet indicateur est compris entre 0 et 1. Plus il tend vers 1, meilleure est la régression.

Nous passons ensuite à la validation des résultats : s est réinitialisée avec la matrice des 38 expériences restantes.

- En ligne 26 nous constituons une matrice de facteurs X puisés de s.
- En ligne 28, nous montons deux vecteurs "Yexp" et "Ytheo". Le premier est constitué des 38 valeurs du potentiel de piqûration expérimentalement obtenues et le deuxième de celles obtenues théoriquement grâce à la relation " $(\mathbf{a}' * \mathbf{X})'$ ".
- En ligne 29, nous comparons graphiquement le potentiel de piqûration expérimental "Yexp" au théorique "Ytheo".

▪ Résultats et discussion

L'exécution répétitive du code donne à chaque fois un résultat différent. Ceci provient de l'algorithme de la fonction "candexch" qui s'effectue sur la base d'un design aléatoire X et procède itérativement par échange de lignes pour optimiser le déterminant de $\mathbf{X}' * \mathbf{X}$.

L'exécution de ce code s'est, en réalité effectuée en deux étapes. Dans un premier temps, nous avons considéré le modèle complet correspondant à l'équation (Eq.III.4) en activant la ligne 21 du code et en y faisant de même avec la ligne 26. En plus nous avons remplacé dans le code à la ligne 5 "`candexch(F,10)`" par "`candexch(F,40)`". C'est-à-dire que nous exploitant 40 expériences rien que dans l'élaboration du modèle. Avec cette façon de faire, nous avons obtenu un vecteur $\hat{\mathbf{a}}$ qui vaut :

$$\hat{\mathbf{a}} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_{11} \\ a_{22} \\ a_{33} \\ a_{12} \\ a_{13} \\ a_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 7.062 \\ 0 \\ 1.00 \\ 0.839 \\ -0.238 \\ -0.170 \\ 0.022 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}$$

Ce résultat nous pousse à revoir notre modèle polynômiale de l'équation (Eq.III.4). Il apparaît en effet que les termes de la concentration des chlorures et ceux des interactions entre les trois concentrations sont faibles. L'équation (Eq.III.4) a été ensuite revue. Nous nous sommes proposé une relation de la forme :

$$Y = a_0 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + a_{33}x_3^2 \text{ (Eq.III.6)}$$

Cette relation est plutôt admissible. Nous avons en effet remarqué dans nos expériences électrochimiques que le potentiel de piqûration ne dépendait pas de la concentration des chlorures. La Figure 18 le prouve clairement. A un potentiel neutre, soit en l'absence d'un film passif, les piqûres interviennent dès le potentiel d'oxydation du fer en Fe^{2+} et cela quelque soit la concentration de l'agent piqûrant. Par ailleurs, l'élimination des facteurs d'interaction serait liée à l'absence d'effets conjugués entre les différentes espèces anioniques.

Partant cette fois-ci du modèle de l'équation (Eq.III.6), nous remplaçons la ligne 21 par la ligne 20 du code et nous faisons de même avec la ligne 26. Nous invoquons "`candexch(F,10)`" pour réserver 10 expériences à l'établissement du modèle et 36 à sa validation.

Le meilleur résultat que nous avons obtenu correspond aux données citées ci-dessous :

- Facteur de régression : **$R^2 = 0.84$**

- Paramètres a des polynômes : $\hat{\mathbf{a}} = \begin{bmatrix} a_0 \\ a_2 \\ a_3 \\ a_{11} \\ a_{22} \\ a_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.067 \\ 0.795 \\ 0.591 \\ 0.133 \\ -0.168 \\ -0.111 \end{bmatrix}$

- La comparaison graphique des potentiels de piqûration expérimental et théorique est faite à partir de la Figure 30.

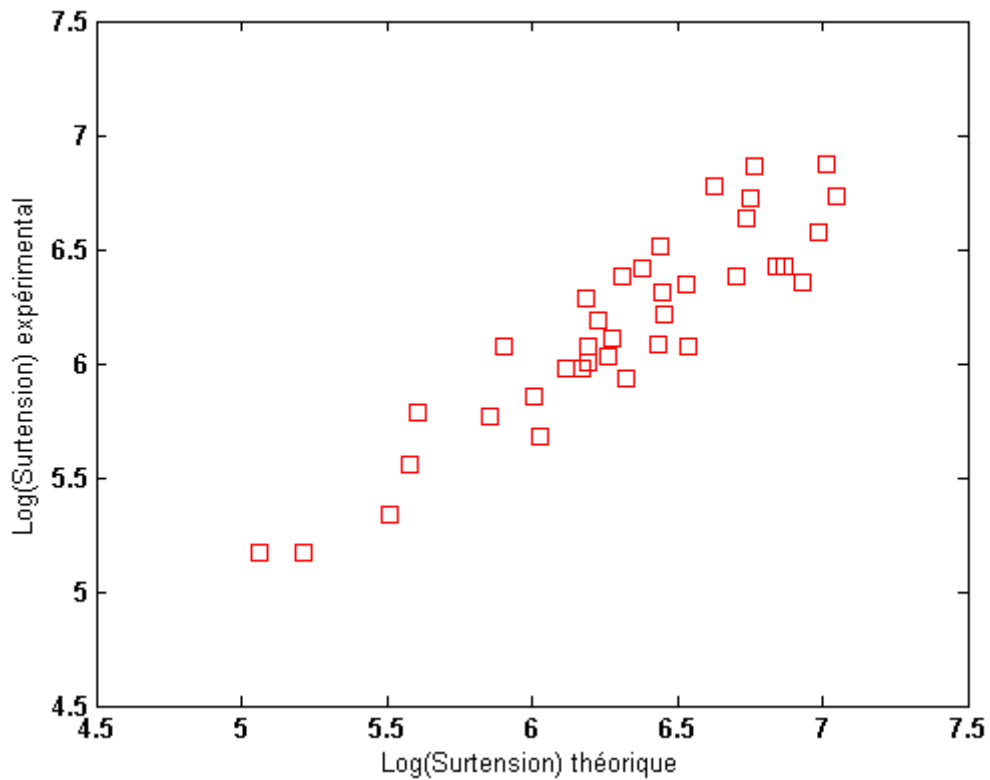


Figure 30: comparaison du potentiel de piqûration expérimental et théorique

La contribution de chaque paramètre a_i dans l'expression de l'équation de modélisation (Eq.III.6) est indiquée sur le diagramme de Pareto assimilé sur la Figure 31. Sur cette figure, nous n'indiquons pas les contributions en %, mais nous discriminons les contributions positives des négatives par l'emploi de couleurs différentes

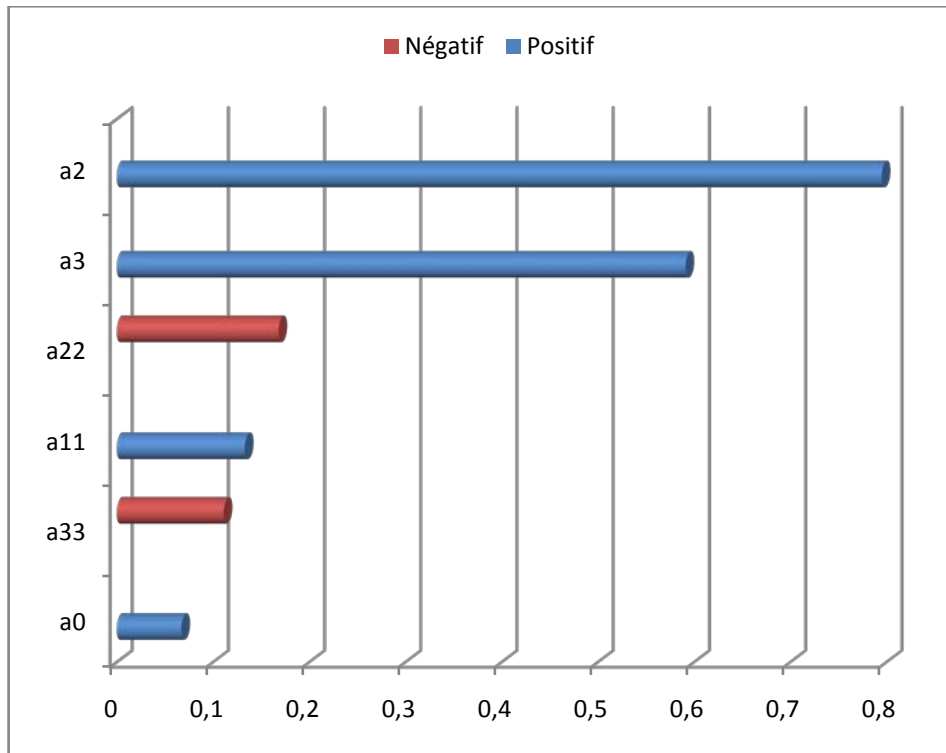


Figure 31 Diagramme de Pareto des paramètres polynomiaux a_i

Ce cheminement expérimental nous permet au final de formuler la surtension par l'expression :

$$\log(\mathbf{E}) = 0,067 + 0,795 [\text{P}] + 0,791 [\text{I}] + 0,133 [\text{Cl}]^2 - 0,168 [\text{P}]^2 - 0,111 [\text{I}]^2 \quad (\text{Eq.III.7})$$

avec \mathbf{E} : surtension ou différence du potentiel de piqûration par rapport au potentiel du circuit ouvert.

D'intéressants éléments d'observation peuvent être déduits de cette expression.

Tous les termes a_i sont du même ordre de grandeur, ce qui justifie la présence de chaque monôme. Par ailleurs, l'absence du terme en concentration des chlorures est justifiée par les données des expériences électrochimiques que nous avons menées et rapportées sur la Figure 18. Néanmoins, la concentration des chlorures intervient dans un terme quadratique a_{11} qui reste de moindre importance par rapport à ceux des concentrations de phosphates a_2 et iodates a_3 . Les deux autres termes quadratiques a_{22} et a_{33} sont négatifs. Ils n'ont pas de significations physiques et jouent juste le rôle de correcteurs dans l'expression.

Le travail ainsi réalisé avec les phosphates trisodique a été repris avec les deux autres formes de phosphates. Les résultats obtenus n'ont pas été concluants : le facteur R^2 était trop faible et nous n'avons pas pu obtenir une expression liant le potentiel de piqûration aux concentrations. La raison est liée tout simplement aux potentiels de piqûration qui est moins anodique avec les phosphates disodiques et surtout monosodiques. Ces deux inhibiteurs sont moins performants que les phosphates trisodiques. Leur emploi induit un pH faible, et donc un décalage cathodique du potentiel de piqûration. Dans ces conditions la reproductibilité des valeurs du potentiel de piqûration se trouve affecté et il devient alors difficile d'établir un solide modèle mathématique reliant le potentiel de piqûration aux concentrations.

CONCLUSION

Dans une installation nucléaire soumise à des procédures de refroidissement strictes il est important de tenir compte des risques de corrosion qui peuvent rapidement et sans présage provoquer des failles de fonctionnement. La prévention contre la corrosion localisée est essentielle et elle passe par l'emploi d'inhibiteurs chimiques.

L'utilisation d'un inhibiteur est dictée par un ensemble de considérations tels l'efficacité, le coût, la stabilité ainsi que la non toxicité. Ce dernier critère est essentiel dans une installation comme celle du site de Birine, où le circuit subit périodiquement des vidanges où l'eau de refroidissement est répandue ainsi dans l'environnement et passe par la suite dans les nappes sous-terraines dans une région d'habitation rurale. C'est pour ces raisons que nous nous sommes intéressés aux phosphates dont la non-toxicité est avérée.

Les résultats que nous avons obtenus montrent que des trois formes de phosphates, seule la forme trisodique est intéressante. La forme bisodique des phosphates n'affecte que très peu le potentiel de piqûration alors que la forme monosodique est au contraire plutôt néfaste.

L'association des iodates aux phosphates trisodiques a montré un léger déplacement anodique du potentiel de piqûration. Nous ne pouvons pas parler de synergie dans ce cas car l'amélioration apportée par les iodates est très faible comparée aux résultats de l'association des iodates avec les tungstates ou les molybdates^[53].

L'ennui avec les phosphates demeure toutefois leur alcalinité relativement élevée. Le système de refroidissement de l'installation de Birine intègre des échangeurs de chaleurs qui doivent impérativement assurer un transfert de chaleur. En effet, une alcalinité élevée provoquerait le dépôt d'oxydes ou de films passifs qui peuvent réduire le transfert de chaleur.

L'emploi des plans d'expérience pour des études faisant intervenir différents réactifs et pour différentes concentrations s'est révélé très intéressants bien que le facteur de régression est sujet à des améliorations.

Le travail que nous avons mené laisse entrevoir des perspectives à mener. L'emploi des tungstates, des molybdates^[53], des silicates^[36] et ce travail que nous avons mené avec les phosphates devrait être complété par les carbonates. Tous ces réactifs sont classés non-toxiques. Par ailleurs, le travail sur l'application des plans d'expérience devrait être approfondi, en se fixant comme objectif l'amélioration du facteur de régression.

REFERENCES

1. Amzert, S., Arbaoui, F. et Boucherit, M.N., "Evolution d'un circuit de refroidissement semi-ouvert", Colloque Algero-français sur les matériaux et la corrosion : Applications multifonctionnelles, Béjaia, (2006).
2. Ligou, J., "Introduction au génie nucléaire", Ed. Presses Polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (1997).
3. www.asn.fr
4. Lewis, E.E., "Nuclear Power Reactor Safety", John Wiley & Sons Inc, (1978).
5. Benard, J., Michel, A., Philibert, J., et Talbot, J., "Métallurgie générale". Chapitre 13, 2^{ième} édition, Masson. Pais, (1991).
6. Landolt, D., "Traité des Matériaux, volume 12 : Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux", 1^{ère} édition, Presses polytechnique et universitaires Romandes, (1993).
7. Norme ISO 8044, "Corrosion des métaux et alliages", Vocabulaire, 2^{ème} édition (1989).
8. Bagotsky, V. S., "Fundamentals of Electrochemistry", John Wiley & Sons Inc, Second Edition, New Jersey. (2006), pp 380.
9. Dabosi, F., Beranger, G., Baroux, B. "Corrosion Localisée". Les Editions De Physique. (1994).
10. Boumersbach, P., Dumont, C., Millet, J.P., "electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism." *207th meeting of the electrochemical society, Quebec City (Canada), (2005).*
11. Kane, R.D., Srinivasan, S., "experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production." *CLI International, INC, HOUSTON, TX, (1996),* [http:// www.corrosionsource.com/InterCorr/96](http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96)
12. Gartland, P.O., "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", *Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, (1998), pp 83.*
13. Pourbaix, M., "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. Hasegawa, M., Osawa, M., "Anomalous Corrosion of Austenitic Stainless Steel Exposed to Hydrogen at High Temperature and Pressure", *Corrosion*, 36, 67, (1980).
15. Yang, Q., Luo, J.L., "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. Kotz, J.C., Treichel, Jr.P., "Chemistry & Chemical Reactivity", Saunders College Publishing, USA, (1996).
17. Boucherit, M. N., "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. Refait, P., Genin, J.M.R., "The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β - $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite". Corrosion Science, 39, 353, (1997).
19. Misawa, T., Hashimoto, K., 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 Oxides in the laboratory", ed. Wiley-VCH., Weinheim: Wiley-VCH. 137, (2000).
21. Sato, N., "An overview on the passivity of metals", Corrosion Science, 31, 1, (1990).
22. Macdonald, D. D., Urquidi-Macdonald. M., Journal of the electrochemical Society, 137, 2395, (1990).
23. D'Alkaine, C.V., Boucherit, M.N., "*Potentiostatic growth of ZnO on Zn. The application of the Ohmic model*". Journal of the Electrochemical Society, 144, 3331, (1997).
24. Webb, E. G., Suter, T., and Alkire, R. C., "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. Suter, T., Alkire, R.C., "Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3", Journal of the Electrochemical Society, 148, B36. (2001).
26. Williams, D.E., Zhu, Y.Y., "Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Sulfide Inclusion", Journal of the Electrochemical Society, 147, 1763, (2000).
27. Suter, T., Webb, E.G., Böhni, H., Alkire, R.C., "Pit initiation on stainless steels in 1M NaCl with and without mechanical stress", Journal of the Electrochemical Society, 148, B174, (2001).
28. Garfias, L. F., Siconolfi, D. J., "In situ high-resolution microscopy on duplex stainless steels", Journal of the Electrochemical Society, 147, 2525, (2000).
29. Kruger, J., "Influence of Crystallographic Orientation on the Pitting of Iron in Distilled Water", Journal of the Electrochemical Society, 106, 736, (1959).
30. MacDougall, B., Cohen, M., Frankenthal, M., Kruger, R., Eds, J., "Passivity of Metals". The Electrochemical Society, Princeton, NJ, 827, (1978).
31. Yasuda, M., Weinberg, F., Tromans, D., "Pitting Corrosion of Al and Al-Cu Single Crystals". Journal of the Electrochemical Society, 127, 3708, (1990).
32. Lillard, R.S., "Factors Influencing the Transition from Metastable to Stable Pitting in Single-Crystal Beryllium" .Journal of the Electrochemical Society, 148, B1, (2001).
33. Herro, H.M., Port, R.D., "The Nalco Guide to Cooling Water System Failure Analysis", McGraw-Hill, Inc, (1993).
34. NACE Glossary of Corrosion Terms; <http://events.nace.org/library/corrosion/glossaryletters/glossary-i.asp>
35. Sheir, L.L., Jarman, R.A., Burstein, G.T., "Corrosion Volume 2 Corrosion Control", third edition, (1994).
36. Brahimi, A., "Etude d'inhibiteurs de corrosion et d'entartrage non toxiques", mémoire de magister, université de Blida, (2009).
37. Chilingar, G.V., Mourhatch, R., Al-Qahtani, G.D., "The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers", Gulf Publishing Company, (2008).

38. Wise, S. S., Holmes, A. L., Wise, J.P., "Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to human lung epithelial cells", *Mutation research*, 610, 2, (2006).
39. Norme Algérienne NA6360, "Norme de potabilité des eaux de consommation ", première édition, (1992).
40. De Farias, R.F., "Chemistry on Modified Oxide and Phosphate Surfaces: Fundamentals and Applications", Elsevier Ltd, (2009).
41. Anbananthan, N., Road, E.M, "Inorganic phosphates based corrosion inhibitors for industrial cooling water system", (2007).
42. FIAUD, C., "Inhibiteurs de corrosion", *Techniques de l'ingénieur, traité métallurgie* 160, pp.1-16
43. Moudgil, H. K., Yadav, S., Chaudhary, R. S., Kumar. D., "Synergistic effect of some antiscalants as corrosion inhibitor for industrial cooling water system". *J Appl Electrochem* (2009). 39:1339–1347
44. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Na2HPO4>
45. <http://fr.wikipedia.org/wiki/NaH2PO4>
46. Singley, J.E "corrosion prevention and control in water treatment and supply systems", Noyes Publications, USA, (1985).
47. Goubeyre, Y., Guilminot, E., Dalard, F., "Study of the corrosion layer on iron obtained in solutions of water-polyethylene glycol (PEG 400)-sodium phosphate", *Journal of Materials Science* 38 (2003). 1307 – 1313
48. Kozłowski, W., Flis, J., "Corrosion Science". 32 (1991). 861.
49. Ogura, K., Majima, T., "Electrochim. Acta", 23 (1978) 1361.
50. Thomas, J. G. N. "British Corrosion Journal". 1 (1966) 156.
51. Roche, M., Desbarres, J., Colin, C., Jardy, A., Bauer, D., "Chimie des solutions ", Collection Info chimie, Technique et Documentation-Lavoisier (1990).
52. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Eutrophisation>
53. Amzert, S.A., "Étude de la corrosion localisée d'un circuit de refroidissement semi-ouvert", thèse de magister, université de Médéa (2007).
54. Furbringer, J.M. "Méthodologie des plans d'expériences : Notes de cours", EPFL, Institut de Technique du Bâtiment, Laboratoire d'énergie solaire et de physique du bâtiment, (2006).
55. Altekari, M., et al, "Assay Optimization: A Statistical Design of Experiments Approach", JALA Tutorial, (February 2006).
56. Goupy, J., "Introduction aux Plans d'expériences". Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
57. Goupy, J. " les plans d'expériences ", *Revue MODULAD*, Numéro 34, (2006).
58. Goupy, J. " plans d'expériences pour surface de réponse ", 409 pages, DUNOD Paris (1999).
59. Goupy, J. " plans d'expériences : les mélanges", DUNOD Paris (2000).
60. Khelifa, A., Moulay, S. Hannane, F. "Application of an experimental design method to study the performance of electrochlorination cells", *Desalination* 160 (2004) 91-98.

61. M. Abdel Aziz et al., "Modeling and optimizing of factors affecting erosion–corrosion of AA6063–(TiC/Al₂O₃) hybrid composites by experimental design method", *Materials Science and Engineering A* 486 (2008) 313–320
62. H. Meng et al., "A systematic erosion–corrosion study of two stainless steels in marine conditions via experimental design", *Wear* 263 (2007) 355–362
63. P. Subir, "Model to Study the Effect of Composition of Seawater on the Corrosion Rate of Mild Steel and Stainless Steel", *Journal of Materials Engineering and Performance* DOI: 10.1007/s11665-010-9686-1 (2010).
64. N. Souissi et al., "Modelling of phosphate inhibition of copper corrosion in aqueous chloride and sulphate media", *Corrosion Science* 50 (2008) 231–241
65. K. Goh et al. "Evaluation of the effect of dosage, pH and contact time on high-dose phosphate inhibition for copper corrosion control using response surface methodology (RSM)", *Corrosion Science* 50 (2008) 918–927
66. C. R. Brundle, C. A. Evans, Jr. S. Wihon, "Encyclopedia of Materials Characterization", Butterworth-Heinemann, USA, (1992).
67. A. J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical methods, Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, New York, (1980).
68. V. Maurice, L. H. Klein, P. Marcus, "Atomic structure of metastable pits formed on nickel", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4, B1-B3 (2001)
69. M. Reffas, R. Sabot, M. Jeannin, C. Berziou, Ph. Refait, "Effects of phosphates species on localized corrosion of steel in NaHCO₃ +NaCl electrolytes", *electrochimica Acta* 54 (2009) 4389-4396.
70. H. H. Strehblow, "Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", 2nd edition, Marcel Dekker, Inc. New York (2002).
71. R. Goetz, B. MacDougall and M. J. Graham, *Electrochim. Acta* 31:1299 (1986).
72. B. MacDougall, D. F. Mitchell, G. I. Sproule, and M. J. Graham, *J. Electrochem. Soc.* 130:543 (1983).
73. C. Fiaud, *Inhibiteurs de corrosion, Technique de l'Ingénieur COR 1005-7, 1*, (1990).
74. R. Oltra, V. Vignal, "Recent advances in local probe techniques in corrosion research – Analysis of the role of stress on pitting sensitivity", *Corrosion Science*, 49, 158, (2007).
75. P. Pohjanne, L. Carpen, T. Hakkarainen, P. Kinnunen, "A method to predict pitting corrosion of stainless steels in evaporative conditions", *Journal of Constructional Steel Research*, 64, 1325, (2008).

ANNEXE 1

Données obtenues avec l'emploi de l'inhibiteur NaH_2PO_4

fichier	Conductivité [$\mu\text{s}/\text{cm}$]	pH	Cl^- [mole/litre]	NaH_2PO_4 [mole/litre]	Iodates [mole/litre]	Ecorr [mV/ECS]	Epit [mV/ECS]	Surtension [mV/ECS]
150410E	122.5	5.25	0.001	0	0	-435	-218	217
030510B	655	5.46	0.001	0	0.005	-247	267	514
280410A	1200	5.36	0.001	0	0.01	-210	273	483
290410D	2190	5.74	0.001	0	0.02	-259	408	667
080310B	210	4.96	0.001	0.001	0	-628	-416	212
060610E	747	5.1	0.001	0.001	0.005	-291	266	557
060610B	1256	5.19	0.001	0.001	0.01	-254	324	578
030610F	2250	5.1	0.001	0.001	0.02	-235	428	663
080310E	529	4.79	0.001	0.005	0	-719	-786	-67
030610C	1051	4.9	0.001	0.005	0.005	-523	381	904
020610G	1545	4.9	0.001	0.005	0.01	-177	421	598
020610D	2530	4.93	0.001	0.005	0.02	-152	454	606
090310D	917	4.76	0.001	0.01	0	-713	-855	-142
020610A	1424	4.88	0.001	0.01	0.005	-511	1000	1511
010610E	1920	4.85	0.001	0.01	0.01	-253	1000	1253
310510B	2890	4.94	0.001	0.01	0.02	-131	654	785
180410B	605	5.33	0.005	0	0	-448	-268	180
060510C	1136	5.92	0.005	0	0.005	-293	73	366
050510D	2590	5.67	0.005	0	0.01	-276	191	467
130610C	2610	5.79	0.005	0	0.02	-226	215	441
090310F	692	4.94	0.005	0.001	0	-627	-360	267
060610D	1282	5.07	0.005	0.001	0.005	-300	65	365
060610A	1715	5.17	0.005	0.001	0.01	-198	126	324
030610E	2 710	5.12	0.005	0.001	0.02	-199	191	390
090310B	1011	4.76	0.005	0.005	0	-720	-753	-33
030610B	1510	4.87	0.005	0.005	0.005	-508	91.6	599.6
020610F	1986	4.87	0.005	0.005	0.01	-203	130	333
020610C	2990	4.91	0.005	0.005	0.02	-164	206	370
080310A	1375	4.77	0.005	0.01	0	-713	-721	-8
010610G	1855	4.84	0.005	0.01	0.005	-542	421	963
010610D	2360	4.87	0.005	0.01	0.01	-422	364	786
010610C	3320	4.88	0.005	0.01	0.02	-176	421	597
150410D	1193	5.55	0.01	0	0	-458	-271	187
130510A	1702	5.59	0.01	0	0.005	-240	34	274
090510D	2200	5.77	0.01	0	0.01	-323	46	369
270510G	3170	5.76	0.01	0	0.02	384	128	-256
080310D	1277	4.9	0.01	0.001	0	-648	-436	212
060610C	1778	5.15	0.01	0.001	0.005	-244	33.5	277.5
030610G	2260	5.1	0.01	0.001	0.01	-245	65.4	310.4
030610D	3 240	5.14	0.01	0.001	0.02	-242	121	363
090310G	1563	4.75	0.01	0.005	0	-721	-410	311
030610A	2060	4.86	0.01	0.005	0.005	-443	20	463
020610E	2540	4.84	0.01	0.005	0.01	-169	57.4	226.4
020610B	3520	4.92	0.01	0.005	0.02	-127	130	257
090310A	1932	4.69	0.01	0.01	0	-707	-807	-100
010610F	2420	4.83	0.01	0.01	0.005	-537	52.5	589.5
010610A	2910	4.88	0.01	0.01	0.01	-343	115	458
010610B	3860	4.85	0.01	0.01	0.02	-171	244	415

Données obtenues avec l'emploi de l'inhibiteur Na_2HPO_4

fichier	conductivité	pH	Cl- [mole/litre]	Na ₂ HPO ₄ [mole/litre]	Iodates [mole/litre]	Ecorr [mV/ECS]	Epit [mV/ECS]	Surtension [mV/ECS]
220210E	122.3	5.46	0.001	0	0	-370	1000	1370
030510B	655	5.46	0.001	0	0.005	-247	259	506
280410A	1200	5.36	0.001	0	0.01	-210	276	486
290410D	2190	5.74	0.001	0	0.02	-259	428	687
230210A	343	8.67	0.001	0.001	0	-269	-132	137
290410E	883	8.65	0.001	0.001	0.005	-286	264	550
270410A	1385	8.36	0.001	0.001	0.01	-236	352	588
290410A	2350	8.42	0.001	0.001	0.02	-251	450	701
230210E	1220	9.13	0.001	0.005	0	-564	-379	185
290410F	1665	9.16	0.001	0.005	0.005	-301	320	621
270410B	2180	9.02	0.001	0.005	0.01	-295	425	720
290410B	3100	9.18	0.001	0.005	0.02	-293	631	924
220210B	2160	9.32	0.001	0.01	0	-303	360	663
030510A	2580	9.18	0.001	0.01	0.005	-304	649	953
270410C	3050	9.21	0.001	0.01	0.01	-306	441	747
290410C	4000	9.31	0.001	0.01	0.02	-300	652	952
230210C	606	5.57	0.005	0	0	-480	1000	1480
060510C	1136	5.92	0.005	0	0.005	-293	52.5	345.5
050510D	1633	5.67	0.005	0	0.01	-276	190	466
060510G	2630	6.33	0.005	0	0.02	-304	196	500
220210D	823	8.47	0.005	0.001	0	-504	-223	281
050510E	1524	9.07	0.005	0.001	0.005	-313	823	1136
050510A	2810	8.36	0.005	0.001	0.01	-270	208	478
060510D	2830	8.25	0.005	0.001	0.02	-343	69.5	412.5
230210F	1639	9.7	0.005	0.005	0	-556	-386	170
060510A	1856	9.02	0.005	0.005	0.005	-305	90.1	395.1
050510B	2800	9.1	0.005	0.005	0.01	-302	306	608
060510E	3500	9.03	0.005	0.005	0.02	-341	323	664
220210F	2170	9.34	0.005	0.01	0	-323	261	584
060510B	2980	9.29	0.005	0.01	0.005	-319	226	545
050510C	3550	9.23	0.005	0.01	0.01	-313	355	668
060510F	4500	9.31	0.005	0.01	0.02	-330	325	655
240210A	1183	5.55	0.01	0	0	-513	-287	226
130510A	1702	5.59	0.01	0	0.005	-240	22.5	262.5
090510D	2200	5.77	0.01	0	0.01	-323	40	363
130510B	3160	5.51	0.01	0	0.02	-333	134	467
220210C	1394	8.44	0.01	0.001	0	-300	-236	64
090510E	1917	8.3	0.01	0.001	0.005	-377	22.5	399.5
090510A	2370	8.42	0.01	0.001	0.01	-291	78.3	369.3
100510C	3310	8.23	0.01	0.001	0.02	-306	137	443
230210D	2200	9.08	0.01	0.005	0	-588	-452	136
090510F	2670	8.76	0.01	0.005	0.005	-364	48.8	412.8
090510B	3110	8.94	0.01	0.005	0.01	-337	60.6	397.6
100510D	4010	8.93	0.01	0.005	0.02	-323	220	543
230210B	3120	9.27	0.01	0.01	0	-466	-220	246
100510A	3560	9.16	0.01	0.01	0.005	-314	60.6	374.6
090510C	4070	9.22	0.01	0.01	0.01	-341	117	458
100510B	4860	9.21	0.01	0.01	0.02	-330	217	547

Données obtenues avec l'emploi de l'inhibiteur Na_3PO_4

fichier	conductivité	pH	Cl- [mole/litre]	Na ₃ PO ₄ [mole/litre]	Iodates [mole/litre]	Ecorr [mV/ECS]	Epit [mV/ECS]	Surtension [mV/ECS]
220910A	131.6	5.74	0.001	0	0	-426	-247	179
220910B	709	5.79	0.001	0	0.005	-260	245	505
220910C	1232	5.82	0.001	0	0.01	-231	295	526
220910D	2300	5.88	0.001	0	0.02	-248	402	650
220910E	600	10.54	0.001	0.001	0	-370	-123	247
220910F	1166	10.72	0.001	0.001	0.005	-379	291	670
230910A	1671	10.89	0.001	0.001	0.01	-335	347	682
230910B	2670	10.97	0.001	0.001	0.02	-326	497	823
230910C	2280	11.33	0.001	0.005	0	-383	735	1118
230910D	2760	11.39	0.001	0.005	0.005	-407	497	904
230910E	3240	11.45	0.001	0.005	0.01	-404	423	827
230910F	4180	11.49	0.001	0.005	0.02	-388	440	828
230910G	1020	11.53	0.001	0.01	0	-407	715	1122
260910A	4500	11.62	0.001	0.01	0.005	-387	723	1110
260910B	4950	11.66	0.001	0.01	0.01	-408	729	1137
260910C	5910	11.69	0.001	0.01	0.02	-421	731	1152
260910D	650	6.67	0.005	0	0	-456	-275	181
260910E	1193	6.6	0.005	0	0.005	-404	83.7	487.7
260910F	1721	6.59	0.005	0	0.01	-388	140	528
260910G	2760	6.54	0.005	0	0.02	-299	214	513
270910A	1083	10.74	0.005	0.001	0	-375	-160	215
270910B	1611	10.82	0.005	0.001	0.005	-420	115	535
270910C	2140	10.87	0.005	0.001	0.01	-454	170	624
270910D	3170	10.92	0.005	0.001	0.02	-425	283	708
270910E	2720	11.36	0.005	0.005	0	-480	199	679
270910F	3220	11.41	0.005	0.005	0.005	-494	191	685
270910G	3720	11.45	0.005	0.005	0.01	-484	243	727
280910A	4620	11.55	0.005	0.005	0.02	-378	328	706
280910B	4430	11.61	0.005	0.01	0	-455	200	655
280910C	4880	11.63	0.005	0.01	0.005	-489	190	679
280910D	5340	11.64	0.005	0.01	0.01	-495	533	1028
280910E	6290	11.68	0.005	0.01	0.02	-460	317	777
300910D	1256	6.87	0.01	0	0	-446	-289	157
300910E	1780	6.65	0.01	0	0.005	-347	57	404
300910F	2460	6.45	0.01	0	0.01	-373	65	438
300910G	3280	6.43	0.01	0	0.02	-360	147	507
280910F	1690	10.78	0.01	0.001	0	-449	-220	229
280910G	2180	10.83	0.01	0.001	0.005	-446	69.2	515.2
290910A	2710	10.86	0.01	0.001	0.01	-336	72	408
290910B	3700	10.92	0.01	0.001	0.02	-429	166	595
290910C	3260	11.36	0.01	0.005	0	-480	-88.4	391.6
290910D	3710	11.4	0.01	0.005	0.005	-469	109	578
290910E	4230	11.44	0.01	0.005	0.01	-460	103	563
290910F	5180	11.5	0.01	0.005	0.02	-448	165	613
290910G	1980	11.58	0.01	0.01	0	-489	267	756
300910A	5380	11.63	0.01	0.01	0.005	-428	186	614
300910B	5830	11.66	0.01	0.01	0.01	-426	256	682
300910C	6700	11.69	0.01	0.01	0.02	-427	199	626

ANNEXE 2

Liste des symboles et abréviations

LWR: The light water reactor
HWR: Heavy Water Reactor
HTGR: The high-temperature gas-cooled reactor
MSR : Molten Salt Reactor
LMFBR: liquid metal fast breeder reactor
GCFR: The Gas-Cooled Fast Reactor
INES : International Nuclear Event Scale
ISO : Organisation internationale de normalisation
pH : Le potentiel d'hydrogène
NACE : National Association of Corrosion Engineers
P : phosphate
NF A 35-551 : norme française de normalisation
Na₂HOP4.12H₂O : Phosphate disodique
NaH₂PO₄.2H₂O : Phosphate monosodique
Na₃PO₄.2H₂O : Phosphate trisodique
XC18 : acier ordinaire à 0,18% de carbone
V: volt
mV/s: millivolt par second
SCE: The Saturated calomel electrode
μA: microampère
μS/cm : micro siemens par centimètre
z_j : la charge de l'espèce ionique i
u_j : la mobilité de l'espèce ionique i
C_j : concentration de l'espèce ionique i
F : la constante de Faraday
η : viscosité du milieu
r : rayon de la particule chargée
E_{corr} : potentiel de corrosion ou potentiel de circuit ouvert.
E_{pit} : potentiel de piqûration
Y_{theo} : réponse théorique
Y_{exp} : réponse mesurée (expérimentale)
a₀ : Constant d'un modèle.
a_i : Coefficients des termes de premier degré
a_{i,j} : Coefficients des termes carrés
a_{ij} : Coefficients des termes rectangles
R² : Coefficient de corrélation
X : Matrice de calcul
Y : réponse ou la grandeur d'intérêt
X_i représente le niveau attribué au facteur i
â : sont les coefficients du modèle mathématique.
e : valeur d'erreur
X : matrice de calcul
X' : matrice transposée de la matrice X
X'X : matrice d'information
(X'X)⁻¹ : matrice de dispersion.