République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE DE MEDEA
Département de Génie des Procédés et Environnement

THESE DE DOCTORAT ES-SCIENCES

Présentée par :

Sid Ahmed AMZERT

En vue de l'obtention du titre de Docteur en Génie des Procédés

INFLUENCE DES INHIBITEURS DE CORROSION LOCALISEE SUR L'ENTARTRAGE

Soutenue publiquement le 30 Juin 2014 devant le Jury :

M. Mohamed Nadjib BOUAZIZ	**Professeur, Université de Médéa**	**Président**
Mme. Faroudja MOHELLEBI	**Maitre de Conférences A, ENP, Alger**	**Examinatrice**
M. Bachir ZAID	**Directeur de Recherche, CNRD, Alger**	**Examinateur**
M. Salah HANINI	**Professeur, Université de Médéa**	**Directeur de thèse**
M. Mohamed Nadir BOUCHERIT	**Directeur de Recherche, URDIN, Alger**	**Co-directeur de thèse**

Dédicace

Je dédie ce mémoire à ma défunte Grand-mère qu'ALLAH ait pitié de son âme et à mes parents qu'ALLAH les protège, tout en leurs souhaitant une longue vie pleine de bonheur et de santé. A ma Femme qui a partagé les moments de bonheur et chagrin, mes enfants, mes sœurs et mon frère ainsi qu'à leurs familles.

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au sein du Département Chimie des Réacteurs au Centre de Recherche Nucléaire de Birine, en collaboration avec l'Université de Dr. Yahia Farés de Médéa.

Sous la direction de mes deux directeurs de thèse : *Monsieur* ***Salah HANINI***, Professeur à l'université Yahia Farés de Médéa. Sa disponibilité, son soutien et son exigence m'ont permis de progresser aussi bien professionnellement que personnellement et Monsieur ***Mohamed Nadir BOUCHERIT***, Directeur de Recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Je tiens à lui témoigner toute ma gratitude pour son aide et ses qualités scientifiques et humaines. Son soutien et son suivi durant les quatre années de préparation de cette thèse, ainsi les nombreuses discussions qui m'ont permis d'avancer et d'achever cette thèse.

Je suis sensible à l'honneur de Monsieur ***Mohamed Nadjib BOUAZIZ*** Professeur de l'Université de Médéa pour avoir bien voulu présider le jury et de juger mon travail.

Je remercie Madame **Faroudja *MOHELLEBI*** Professeur de l'Ecole Nationale Polytechnique et Monsieur **Bachir ZAID** Directeur de Recherche du Centre de Recherche Nucléaire de Draria pour avoir bien voulu examiner et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes collègues de laboratoire en particulier Mr. **F. ARBAOUI**, attaché de recherche au Centre de Recherche Nucléaire de Birine pour son aide tout au long de ma formation. Sans oublié les personnes qui ont contribué de près à ce travail messieurs: **A. BRAHIMI**, **A. YOUNCI** et **Y. BOUKHARI.** Ainsi que Mrs. **A. OUENZAR** et **A. MALKI** Ingénieurs au Centre de Recherche Nucléaire de Birine pour leurs aides, sans oublier Mrs. **M. BELLABAS**, **A. BOUZIDI** Chefs de laboratoires au Centre de Recherche Nucléaire de Birine et Mr. **F. REBHI** pour son encouragement et sa sympathie, ainsi que tout le personnel du Département Chimie des Réacteurs. Je voudrais également remercier Monsieur **M. SEMINE**, Directeur de la Division de Technologie Nucléaire pour l'aide et les moyens qu'il a bien voulu mettre à ma disposition et l'intérêt qu'il a manifesté en m'encourageant à poursuivre ma formation.

Je remercie également Monsieur **N. SALEMI** pour sa sympathie, sa patience et sa contribution pour l'analyse de nos échantillons par DRX. Ainsi que les membres du Laboratoire d'Analyse par le MEB au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger.

Que soient également remerciés Mr. **S. ABDELAZIZ et T. MSILI** pour leurs aides précieuses dans la préparation des échantillons.

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.

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

ملخص
أثر مثبطات التآكل في تشكيل الرواسب

التآكل والترسبات حالات غير مرغوب فيها في منشآت الطاقة (محطات الطاقة النووية أو تحلية مياه البحر). في الواقع يمكن أن يسبب التآكل انكسار في دارات التبريد ويسبب مشاكل خطيرة. فيجب تجنب الترسبات في المبادلات الحرارية لتجنب خطر تغيير المعلمات الهيدروليكية الحرارية المطلوبة.

الهدف من هذه الرسالة ذو شقين: الأول هو دراسة مثبطات التآكل الموضعي WO_4^{2} وMoO_4^{2-}، SiO_3^{2-}، PO_4^{3-} وCO_3^{2-}-المقترنة مع مؤكسد IO_3^{-}:

في نهاية هذا الجزء الأول من العمل قمنا بإجراء تقييم لمختلف المثبطات ومقارنة أدائهم، وتأثيرها على الخواص من المحلول. يمكن تحديد ترتيب الأداء بين هذه المثبطات على النحو التالي:

$$WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > SiO_3^{2-} > PO_4^{3-} > CO_3^{2-}.$$

وتركز إسهامنا الثاني على دراسة الترسب ، حيث أبرزنا المعلمات من المرجح أن تؤثر: نسبة التحريك، وتركيز كربونات كلسيوم$CaCO_3$، إمكانيات الاستقطاب الكاثودية ودرجة الحرارة . تم إجراء تحقيق من الخاصيات و هي تقنية SEM و XRD تم توصيف تجاه المؤثرات إننا نستنتج أن سرعة التحريك والتأثير على صلابة المياه على التشكل من بلورات الكالسيت ، ولكن إمكانات التحيز ودرجة الحرارة تؤثر على تكوين الحجر الجيري: الكالسيت أو أراجونيت.

دراسة مثبطات التآكل الموضعي وجهتنا نحو وكيل كيميائي لا يؤثر على درجة الحموضة. تحققنا من برمنجنات البوتاسيوم. سمحت لنا النتائج التي حصل عليها لإبرام حول فعالية هذا العنصر الكيميائي لا يؤثر على رد فعل الحد من الأوكسجين ويمنع تشكيل الرواسب جد ملتصقة ومتماسكة.

كثافة النتائج التي تم الحصول عليها سمحت لنا بتطبيق وضع النماذج ضبابي نيورو للتنبؤ لكفاءة وكلاء الأكسدة ، ومثبطات التآكل والكلوريد.

كلمات المفاتيح: التآكل الموضعي، ترسب كربونات الكلسيوم، مثبطات غير العضوية، مطيافية الممانعة الكهروكيميائية ، حيود الأشعة السينية، المسح الضوئي المجهر الالكتروني، ضبابي نيورو.

Résumé

Influence des inhibiteurs de corrosion localisée sur l'entartrage

Les phénomènes de corrosion et d'entartrage sont des situations non désirées dans les installations énergétiques (les installations nucléaires ou de dessalement de l'eau de mer). En effet la corrosion peut provoquer des ruptures des circuits et entraîner de sérieux incidents. L'entartrage dans les échangeurs de chaleur doit être impérativement évité au risque d'altérer les paramètres thermo hydrauliques requis.

L'objectif de cette thèse a deux volets :

L'étude d'inhibiteurs de corrosion localisée *les* WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, SiO_3^{2-}, PO_4^{3-}etCO_3^{2-} associés à un oxydant soit IO_3^-. Ces réactifs possèdent la particularité d'être inorganiques, stables et surtout non-toxiques. Dans cette partie du travail, nous avons évalué chaque inhibiteur et nous avons comparé leur performance, et leurs influences sur les propriétés de la solution. L'ordre de performance entre ces inhibiteurs peut être établi de la manière suivante :

$WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > SiO_3^{2-} > PO_4^{3-} > CO_3^{2-}$

La deuxième partie a porté sur l'étude des dépôts de tartre. Nous avons mis en évidence les paramètres susceptibles d'influencer ce dépôt : la vitesse d'agitation, la concentration des carbonates en $CaCO_3$, le potentiel de la polarisation cathodique et la température. La réalisation de dépôt a été faite par la technique chronoampérométrique et la caractérisation a été faite par le DRX et le MEB. Nous avons conclu que la vitesse d'agitation et la dureté de la solution influent sur la morphologie des cristaux de la calcite, mais le potentiel de polarisation et la température influent sur les phases du calcaire formées soient : la calcite ou l'aragonite.

La poursuite des travaux portant sur les inhibiteurs de corrosion localisée nous a orienté vers un autre agent chimique qui n'a pas le même effet sur le pH que les inhibiteurs précédemment étudiés. Nous avons étudié le permanganate de potassium. Les résultats trouvés nous permettent de confirmer l'efficacité de cet élément chimique qui n'altère pas la réaction de réduction de l'oxygène et empêche la formation des dépôts tartre compacts et adhérents.

La densité des résultats obtenus nous a permis d'appliquer avec succès la modélisation par les neuro flou pour la prévision de la performance en présence d'agents piqûrants, d'inhibiteurs et d'oxydants.

Mots clés : Corrosion localisée ; dépôt de tartre ; inhibiteurs inorganiques ; MnO_4^- ; DRX ; MEB ; SIE ; neuro flou.

Summary

Influence of corrosion inhibitors on the scale deposition

The corrosion and scaling are unwanted situations in energy facilities (nuclear plants or desalination of sea water). Indeed corrosion can cause breakage of the circuits and cause serious problems. The scaling in heat exchangers must be avoided at the risk of altering the thermal hydraulic parameters.

The objective of this thesis has two parts first is to continue the study of localized corrosion inhibitors the $WO_4^{2-}$and MoO_4^{2-} already initiated through the study of: SiO_3^{2-}, $PO_4^{3-}$and CO_3^{2-} associated with an oxidant: IO_3^-.

By the end of this part of work we have done an evaluation of the various inhibitors and compared their performance, and their influence on the solution properties. The order of performance between these inhibitors can be established as follows:

$WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > SiO_3^{2-} > PO_4^{3-} > CO_3^{2-}$.

Our second contribution is focused on the scale deposition study, where we highlighted the parameters likely to influence the deposit: the agitation rate, the concentration of carbonate as $CaCO_3$, the cathodic polarization potential and the temperature. The deposit realisation was made by the chronoamperometric technique and the characterisation was made by XRD and SEM. We conclude that the agitation rate and hardness influence on the morphology of calcite crystals, but the potential of polarisation and the temperature affect the phases of calcareous formed to be: calcite or aragonite.

Study of the corrosion localised inhibitors oriented us to a chemical agent such way it will not affect the pH. We investigated the potassium permanganate. The obtained results allowed us to conclude on the effectiveness of this chemical element: do not affect the reduction reaction of oxygen and prevents the formation of an adherent and compact deposit.

The significant number of results has enabled us to apply the neuro-fuzzy modelling to prediction the performance in presence of pitting agents, inhibitors and oxidant.

Keywords: Localized corrosion, scale deposition, inorganic inhibitors, MnO_4^-, XRD, SEM, EIS, neuro-fuzzy.

Table de Matières

Dédicace i
Remerciements ii
Résumé v
Table de Matières vii
Abréviations ix
Nomenclatures et symboles x
Liste des tableaux xii
Liste des figures xiii

Introduction Générale 1

Chapitre I Revue Bibliographique 4
I.1. Généralités sur les installations nucléaires 5
I.1.1. Un accident nucléaire 8
I.1.2. Matériaux utilisés pour les réacteurs nucléaires et leurs mécanismes de vieillissement 9
I.2. Les processus de corrosion 11
I.2.1. Définitions et classifications 11
I.2.2 Les facteurs qui influent sur la corrosion 12
I.2.3. Mécanisme de la corrosion 13
I.3. Prévention de la corrosion 18
I.3.1. Les inhibiteurs de corrosion 18
I.4. Les processus d'entartrage 27
I.4.1. Généralités sur la cristallisation 28
I.4.2. La cristallographie du carbonate de calcium 30
I.4.3. L'équilibre calco-carbonique 32
I.4.4. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau 34
I.4.5. Les paramètres influençant l'entartrage 38
I.5. Prévention du tartre 41
I.5.1. Les méthodes physiques 41
I.5.2. Les méthodes chimiques 41
I.5.3. Mécanismes d'inhibition du tartre 42
I.5.4. Les inhibiteurs de tartre 42
I.6. Le permanganate de potassium 43
I.6.1. La chimie des permanganates 44
I.6.2. Caractéristiques du dioxyde de manganèse 45
I.7. Modélisation 47
I.7.1. Le principe des neuro-flous 49
I.7.2. Systèmes d'inférence neuro-flou adaptatifs *(ANFIS)* 49

Chapitre II Matériaux, techniques expérimentales et méthodologie 51

II.1. Matériaux utilisés 52
II.1.1. Echantillons 52
II.1.2. Préparation de l'électrode de travail 54
II.1.3. Préparation de l'électrode tournante 55
II.2. Solutions chimiques 56
II.3. Le montage électrochimique 58

II.4. L'équipement électrochimique 60
II.5. Techniques expérimentales 61
II.5.1. Techniques électrochimiques : 61
II.6. Techniques de caractérisation 69
II.6.1. Analyse de surface 70
II.6.2.Spectroscopie Infrarouge 72
II.6.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) 73

Chapitre III Résultats & Discussion 74

III.1. Etude de la corrosion de l'acier en milieu chloruré 78
III.1.1. Effet des chlorures sur le pH et la conductivité ionique 78
III.1.2. Potentiel de circuit ouvert 79
III.1.3. Courbes de polarisation 80
III.2. Etude électrochimique des inhibiteurs de corrosion 82
III.2.1. Les tungstates et les Molybdates 83
III.2.2. Les phosphates 88
III.2.3. Les bicarbonates & les carbonates 93
III.2.4. Les silicates 98
III.2.5. Les oxydants 101
III.2.6. Les impédances électrochimiques 121
III.2.7. Comparaison des inhibiteurs 129
III.3. Étude des dépôts de tartre 130
III.3.1. Le potentiel de circuit ouvert 131
III.3.2. La réduction de l'oxygène 134
III.3.3. Le dépôt de tartre 140
III.4. Dépôts de tartre en présence des ions permanganates 153
III.5. La modélisation des phénomènes de piqûration 161
III.4.1. L'algorithme 162
III.4.2. Description 163
III.4.3. Résultats 164

Conclusion Générale 170

Références 174

Annexes 189

Annexe A : Structure du réseau neuro-flou – cas des Carbonates –, ... 190
Annexe B : Schéma détaillé de l'embout de l'électrode tournante 190
Annexe C : Liste des travaux et activités de recherches 195

Abréviations

AIEA	Agence Internationale d'Energie Atomique.
ANFIS	Systèmes d'Inférence Neuro-Flou Adaptatifs
CA	ChronoAmpérométrie
CCP	Calco-Carbonatée Pure
CEE	Circuit Electrique Equivalent
CPE	Composant Phase Element
CRNA	Centre de Recherche Nucléaire d'Alger
CRND	Centre de Recherche Nucléaire de Draria
DRX	Diffraction des Rayons X
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectrometry
GCFR	Réacteur Rapide Refroidi à Gaz
HMPS	Inhibiteur Commercial à base des Polyphosphates
HTGR	Réacteur Refroidi à Gaz
HWR	Réacteurs à Eau Lourde
EI	Efficacité d'Inhibition
INES	International Nuclear Event Scale
ISO	Organisation Internationale de Normalisation
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LMFBR	Réacteur Rapide Refroidi à Métal Liquide
LOCA	Loss of Coolant Accident
LWR	Réacteurs à Eau Légère
MEB	Microscope Electronique à Balayage
MEDPHOS	Inhibiteur Commercial à base des Polyphosphates
MO	Microscope Optique
MSR	Réacteur à Sel Dissout
NACE	National Association of Corrosion Engineers
NF	Neuro-Flou
NMD	Natural Manganese Dioxide
RNA	Réseaux de Neurones Artificiels
RRO	Réaction de Réduction d'Oxygène
RPI2000	Inhibiteur Commercial à base des Polycarboxylates
SECAL	Inhibiteur Commercial à base des Polyphosphonates
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
STTP	Inhibiteur commercial à base des polyphosphates
TAC	Titre Alcalin Complet
TEMA	Tubular Exchanger Manufacturers Association
TH	Titre Hydrotimétrique

Nomenclatures et symboles

Lecture	Désignation	Unité
A	Surface	cm^2
a ;b ;c	Paramètres structuraux	(-)
C_{dl}	Capacité de la double couche	F
C_j	Concentration de chaque espèce ionique présente dans l'eau	$Mol.l^{-1}$
C_{ox}	Concentration de l'oxydant	$Mol.l^{-1}$
C_{red}	Concentration du réducteur	$Mol.l^{-1}$
D_A	Coefficient de diffusion de l'espèce électroactive	$m^2.s^{-1}$
D_{red}	Coefficient de diffusion du réducteur	$m^2.s^{-1}$
D_{ox}	Coefficient de diffusion de l'oxydant	$m^2.s^{-1}$
E°	Potentiel électrochimique	V/ENH
E^0	Tension stationnaire de la cellule	V/ENH
E_{corr}	Potentiel de corrosion.	V/ENH
E_{pit}	Potentiel de piqûration	V/ENH
F	Constante de faraday	96450 C
I	Indice d'entartrage	Min^{-1}
i	Densité de courant global	$A.cm^{-2}$
I_c	Courant de charge de la double couche	A
i_{corr}	Densité de courant de corrosion	$A.cm^{-2}$
I_F	Courant faradaïque	A
i_{lim}	Densité du courant limite	$A\ cm^{-2}$
i_{res}	Courant résiduel.	A
K_d	Constante de vitesse de la réaction de dépolymerisation	(-)
K_e	Constante d'équilibre	$Mol.l^{-1}.Mol.l^{-1}$
K_S	Produit de solubilité	$Mol.l^{-1}.Mol.l^{-1}$
K'_s	Produit de solubilité exprimé à partir des concentrations	(-)
n_e	Nombre d'électrons mis en jeu	(-)
N_i	Neurones d'entrée	(-)
N_s	Neurones de sortie	(-)
pH	Potentiel d'hydrogène	(-)
pK_a	Constante d'acidité	(-)
Q_a	Charge électrique	C
R	Constante des gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
r	Rayon de la particule chargée.	m
R_e	Résistance du circuit de Randles	ohms
R_p	Résistance de polarisation	ohms
R_s	Résistance de l'électrolyte	ohms
R_t	Résistance de transfert de charges	ohms
T	Température	K
t_s	Temps d'entartrage	min
u_j	Mobilité de chaque espèce ionique présente dans l'eau	$m^2.s^{-1}.V^{-1}$
W_i	Poids de la couche i	(-)
x	Variable d'entrée	(-)
y	Variable de sortie	(-)
$Z_{imag}(\omega)$	Impédance imaginaire	ohms
z_j	Charge de chaque espèce ionique présente dans l'eau	(-)
Z_{mod}	Impédance modérée	ohms
$Z_{réel}(\omega)$	Impédance réelle	ohms
Zw	Impédance de Warburg	ohms

Lettres Grecques

Lecture	Désignation	Unité
δ	Coefficient de sursaturation	(-)
η	Viscosité du milieu	$m.s^{-1}$
Δ	Différence	(-)
α	Coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$)	(-)
βa, βc	Coefficients de Tafel, a : anodique, c : cathodique	(-)
γ-MnO_2	Nsutite	(-)
β-MnO_2	Pyrolusite	
α-MnO_2	Ramsdellite	
λ	Longueur d'onde.	cm^{-1}
υ	Viscosité cinématique de la solution	$m^2.s^{-1}$
ω	Pulsation (= 2πf),	$rad.s^{-1}$
Ω	Vitesse angulaire	$rad\ s^{-1}$
φ	Déphasage	Degré °

Exposants :

Lecture	Désignation
0	Standard

Indices :

Lecture	Désignation
a	Anodique
c	Cathodique
corr	Corrosion
dl	Double layer
e	Equilibre
ij	Croisement de la ligne i avec la colonne j d'une matrice
j	Espèce j
Lim	Limite
mod	Modérée
N	Normalisé
Ox	Oxydant
p	Polarisation
Pit	Piqûration
Red	Réducteur
res	Résiduel
s	Sortie
t	Transfert
w	Warburg

Liste des tableaux

Chapitre I. Revue Bibliographique

Tableau I- 1 : Les principaux types de réacteurs, (Ligou 1997)..... 7
Tableau I- 2 : Accidents dans des centrales nucléaires de production d'électricité, (Basdevant 2012). 8
Tableau I- 3 : Mécanismes de vieillissement des composants des réacteurs nucléaires (Ionescu 2012). 10
Tableau I- 4 : Les différentes valeurs de δ (Rodier et al.2009). 28
Tableau I- 5 : Les paramètres a, b et c en fonction de la Température. 33
Tableau I- 6 : Classement des eaux suivant l'indice d'entartrage, I (Lédion et al. 1985). 37
Tableau I- 7 : Potentiel imposé d'entartrage selon la nature de l'électrode de travail (Lin et al. 1990). 41

Chapitre II. Matériaux, Techniques expérimentales, et Méthodologie

Tableau II- 1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier au carbone. 52
Tableau II- 2 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier inoxydable. 54

Chapitre III. Résultats & Discussion

Tableau III- 1 : Les paramètres électrochimiques déduits des courbes potentiodynamiques. 109
Tableau III- 2 : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents de l'analyse d'impédances électrochimiques d'un acier dans une solution contenant différents inhibiteurs. 125
Tableau III- 3 Suite : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents de l'analyse d'impédances électrochimiques d'un acier dans une solution contenant différents inhibiteurs.....126
Tableau III- 4 Suite : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents de l'analyse d'impédances électrochimiques d'un acier dans une solution contenant différents inhibiteurs.....127
Tableau III- 5 Suite : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents de l'analyse d'impédances électrochimiques d'un acier dans une solution contenant différents inhibiteurs.....128
Tableau III- 6 : Tableau Comparatif des effets de quelques inhibiteurs de corrosion localisée 130
Tableau III- 7 : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents des dépôts de tartre.....151
Tableau III- 8 suite : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents des dépôts de tartre. 152
Tableau III- 9 : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents des dépôts de tartre en présence d'espèces manganiques. 159
Tableau III- 10 suite: Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents des dépôts de tartre en présence d'espèces manganiques. 160
Tableau III- 11 : Programme de modélisation par neuro-flou. 162

Liste des figures

Chapitre I. Revue Bibliographique

Figure I- 1 : Distribution mondiale des centrales nucléaires (Nuclear news 2012) ; (Zinkle et Was 2013). 6
Figure I- 2 : Schéma synoptique de l'installation nucléaire de Birine. 8
Figure I- 3 : Modélisation de l'échelle INES (IAEA 2009.) 9
Figure I- 4 : Aspects de la corrosion métallique (Winston 2011)..... 12
Figure I- 5 : Diagramme de Pourbaix du fer (Pourbaix 1963). 14
Figure I- 6 : Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif. 16
Figure I- 7 : Diagramme de Pourbaix du molydène et de tungstène (Pourbaix 1963 ; Tyurin 2003)..... 20
Figure I- 8 : Les trois formes des phosphates sodiques (a) Phosphate tri sodique, (b) phosphate di sodique, (c) phosphate mono sodique(Moudgil et al.2009). 21
Figure I- 9 : Structure des silicates (a) tétraèdre (b) chaîne linéaire; (c) feuille; (d) structure à 3 dimensions (Muller 2005)..... 23
Figure I- 10 : Les proportions des espèces carboniques en fonction du pH..... 25
Figure I- 11 : Structure du carbonate de sodium. 25
Figure I- 12 : Structure du bicarbonate de sodium. 25
Figure I- 13 : Forme cristalline de la maille de la Calcite. (Krauss 2006). 30
Figure I- 14 : Forme cristalline de l'Aragonite (Krauss 2006)..... 31
Figure I- 15: Forme cristalline de la Vatérite (Krauss 2006). 31
Figure I- 16 : Représentation d'un diagramme de Legrand-Poirier (Desjardins 1997)..... 34
Figure I- 17 : Courbe potentiodynamique cathodique d'une solution aérée contenant un sel à base de carbonate. 36
Figure I- 18 : Courbe typique de chronoampérométrie. t_s : temps d'entartrage ; i_{res} : courant résiduel..... 37
Figure I- 19 : Diagramme potentiel-pHdu Mn (Pourbaix 1963). 45
Figure I- 20 : Structure cristallographique de β-MnO_2 (Figueroa et al. 2005)..... 46
Figure I- 21 : Structurecristallographique de α-MnO_2 (Gao et al. 2009)..... 46
Figure I- 22 : Structurecristallographique de γ-MnO_2(Bailey et Donne 2011). 47
Figure I- 23 : Architecture d'un réseau neurone. 48
Figure I- 24 : Architecture ANFIS. 50

Chapitre II. Matériaux, Techniques expérimentales, et Méthodologie

Figure II- 1 : Micrographies optiques de la surface de l'acier (a) après polissage ; et (b) après attaque au Nital..... 53
Figure II- 2 : Spectre EDS de l'acier au carbone. 53
Figure II- 3 : Observation de la surface de l'acier AISI 316L au microscope optique: (a) après polissage, (b) après polissage et révélation par l'Acide Oxalique à 10%. 54
Figure II- 4 : Les étapes d'élaboration de l'électrode de travail..... 55
Figure II- 5: Principe de fonctionnement d'une électrode tournante à disque. 56
Figure II- 6 : Matériels et produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions. 57
Figure II- 7 : Image descriptive du montage électrochimique. 58
Figure II- 8 : Montage utilisant une cellule thermostatée et un bain marie. 59

Figure II- 9 : Système de rotation de l'électrode de travail. 59
Figure II- 10 : Potentiostat de marque EG&G modèle 273A. 60
Figure II- 11 : Potentiostat de marque EG&G modèle PARSTAT 2273. 61
Figure II- 12 : Représentation schématique de la relation Bulter-Volmer (droites de Tafel). 63
Figure II- 13 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte. 65
Figure II- 14 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire (Barsoukov et Macdonald 2005). 66
Figure II- 15 : Diagramme de Nyquist représentant un processus de transfert de charge et son circuit équivalent d'après Muller (Muller 2010). 67
Figure II- 16 : Diagramme de Nyquist représentant une cinétique mixte, activation-diffusion et son circuit équivalent. 68
Figure II- 17 : Représentation électrique d'une surface d'électrode recouverte par un film poreux d'après Devos (Devos et al. 2006). 69
Figure II- 18 : Présentation du microscope optique. 70
Figure II- 19 : Microscope électronique à balayage Phillips XL30 ESEM. 71
Figure II- 20 : Diffractomètre Phillips PW 1710. 72
Figure II- 21 : Spectrophotomètre infrarouge de marque InfraLum. 73
Figure II- 22 : Equipement DSC Setsys-Evolution 1500. 73

Chapitre III. Résultats & Discussion

Figure III- 1 : Etat des conduites du circuit de refroidissement du réacteur Es-Salam. Photos prises lors d'une opération de maintenance. 77
Figure III- 2 : Mesures de perte de poids menées sur une période d'une année de l'acier du circuit de refroidissement secondaire (où P_f :poid final, P_i : poid initial et S :la surface éxposée). 77
Figure III- 3: Evolution de la conductivité ionique et du pH en fonction de la concentration des chlorures. 78
Figure III- 4 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution avec différentes concentrations des chlorures. 80
Figure III- 5: Voltamogramme de l'acier au carbone dans l'eau en présence de différentes concentrations des chlorures : (a) $i=f(E)$ et (b) $E=f(Log(i))$. 81
Figure III- 6: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des tungstates et les molybdates. 84
Figure III- 7 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations de : (a) tungstates et (b) molybdates. 85
Figure III- 8: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations de : (a) tungstates, (b) molybdates. 87
Figure III- 9: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des trois formes de phosphates. 89
Figure III- 10 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations de : (a) $H_2PO_4^-$; (b) HPO_4^{2-} et (c) PO_4^{3-}. 90
Figure III- 11: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations des trois formes de phosphates : (a) monosodique, (b) disodique et (c) trisodique. 92
Figure III-12: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des bicarbonates et des carbonates 94
Figure III- 13 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations de : (a) bicarbonates, (b) carbonates 95

Figure III- 14: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations de : (a) bicarbonates et (b) carbonates. 97
Figure III- 15: Evolution de la conductivité ionique et du pH en fonction de la concentration des silicates. 98
Figure III- 16 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations de silicates. 99
Figure III- 17: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations de silicates. 100
Figure III- 18: Evolution de la conductivité ionique et du pH en fonction de la concentration des iodates. 102
Figure III- 19 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations des iodates. 102
Figure III- 20: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations d'iodates. 103
Figure III- 21 : Visualisation en 3D de l'effet conjugué d'un inhibiteur et de l'oxydant sur le potentiel de piqûration. 104
Figure III- 22 : Visualisation en 3D de l'effet conjugué d'un inhibiteur et de l'oxydant sur le pH pour une concentration des chlorures = 0,001 mole/litre. 105
Figure III- 23 : Evolution de la conductivité ionique et du pH en fonction de la concentration des permanganates. 106
Figure III- 24: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier 316L dans différentes combinaison de solutions à base de : NaCl, carbonates et permanganates. 107
Figure III- 25 : Voltamogrammes de l'acier 316L dans des solutions de permanganates à différentes concentrations. 108
Figure III- 26 : Voltamogrammes de l'acier 316L dans des solutions contenant de NaCl 10^{-2}M et de permanganates 110
Figure III- 27 : Voltamogrammes de l'acier 316L dans des solutions contenant de NaCl 10^{-2}M et des permanganates 10^{-2}M à différents pH. 111
Figure III- 28 : Voltamogrammes de l'acier 316L dans des solutions contenant de NaCl 10^{-2}M et des permanganates 10^{-2}M à différentes températures de solutions. 112
Figure III- 29 : Courbe potentiodynamique cyclique de l'acier 316L dans la solution 10^{-3} M de permanganates à différentes vitesses de balayage. 113
Figure III- 30 : Micrographie MEB avec analyse EDS de de la surface de l'acier 316L recouvert par une couche de dépôt manganique à T=25°C. 115
Figure III- 31 : Courbes de polarisation potentiodynamique cathodique de l'acier 316L dans une solution de $KMnO_4$ 0,001M à T=25°C à différentes vitesses d'agitation. 116
Figure III- 32 : Micrographie MEB avec analyse EDS de la surface de l'acier 316L recouvert par une couche de dépôt manganique à T=70°C. 117
Figure III- 33 : Courbes de polarisation potentiodynamique cathodique de l'acier 316L dans une solution de $KMnO_4$ 0,001M à T=70°C à différentes vitesses d'agitation. 118
Figure III- 34 : Spectre FTIR de dépôt MnO_2 réalisé dans les conditions électrochimiques : $[MnO_4^-]=10^{-3}$M ; $[NaCl]=10^{-2}$M ; potentiel de polarisation -1V/ECS à T=25°C. 119
Figure III- 35 : Evolution de l'enthalpie (DSC) de dioxyde de manganèse. 120
Figure III- 36 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier 316L dans une solution de carbonates pour différentes vitesses de rotation. 132
Figure III- 37 : Evolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier 316L dans une solution carbonatée à la température ambiante à différentes concentrations de carbonate de calcium. 133
Figure III- 38 : Evolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier 316L dans une solution carbonatée à ...134
Figure III- 39: Courbes de polarisation potentiodynamique cathodique de l'acier 316L à la température ambiante à différentes vitesses d'agitation (a) pH=11,5 ; (b) pH=5,4. 136

Figure III- 40: Courant limite de la polarisation en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation validation de l'Equation de Levich. 137
Figure III- 41 : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier 316L à vitesses d'agitation 600 tr/min ; [$CaCO_3$]=300 mg/l et à différentes températures. 138
Figure III- 42 : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier 316L à vitesses d'agitation 1500 tr/min ; à la température ambiante et à différentes concentrations des carbonates. 139
Figure III- 43 : La morphologie de dépôt de tartre sur une électrode tournante sur l'acier 316L à 25°C : (a) le centrede l'électrode, (b) la périphérie de l'électrode. 141
Figure III- 44 : Micrographie MEB avec analyse EDS de la surfase d'acier 316L recouverte de dépôt de carbonate de calcium aux températures :(a) 25°C et (b) 70°C, le spectre EDS correspond à T=25°C. 142
Figure III- 45 : Spectres de DRX pour les différentes températures de dépôt de tartre sur l'acier 316L. 143
Figure III- 46 : Agrandissement des spectres de la figure III-48 dans l'intervalle [26.5, 30.5]. 143
Figure III- 47 : Spèctre FTIR de dépôt $CaCO_3$ réalisé par voie électrochimique. 144
Figure III- 48 : Courbes chronoampérométriques d'un dépôt de tartre sur l'électrode tournante d'un acier 316L dans les conditions : T=25°C ;V=600tr/min et différentes concentrations de $CaCO_3$, le potentiel de polarisation E_{pol}=-1 V/ECS. 145
Figure III- 49 : Courbes chronoampérométriques d'un dépôt de tartre sur l'électrode tournante d'un acier 316L dans les conditions : T=25°C ;[$CaCO_3$]=30mg/l et différentes vitesses d'gitation le potentiel de polarisation E_{pol}=-1 V/ECS. 146
Figure III- 50 : Courbes chronoampérométriques d'un dépôt de tartre sur l'électrode tournante d'un acier 316L dans les conditions : V=600tr/min ; [$CaCO_3$]=30 mg/l et différentes températures, le potentiel de polarisation E_{pol}=-1 V/ECS. 147
Figure III- 51 : Courbe chronoampérométrique d'un dépôt de tartre sur l'électrode tournante d'un acier 316L dans les conditions : V=600tr/min ; [$CaCO3$]=30mg/l ; T=25°C et differents potentiels de polarisation. 148
Figure III- 52 : Courbes chronoamérométriques du tartre avec et sans le permanganate de potassium à deux températures : 25°C et 70°C. 154
Figure III- 53 : Micrographie MEB avec analyse EDS de la surfase de l'acier 316L recouverte de dépôt de carbonate de calcium en présence de MnO_2 à T =25°C. 155
Figure III- 54 : Spectrede DRX de dépôt de tartre en présence de MnO_2à T 25°C , (a) : analyse de dépôt obtenu sur l'acier 316L, (b) : analyse de dépôt graté et collecté. 156
Figure III- 55 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des tungstates phase test et phase apprentissage. 165
Figure III- 56 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des molybdates phase test et phase apprentissage. 166
Figure III- 57 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des silicates phase test et phase apprentissage. 167
Figure III- 58 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des phosphates phase test et phase apprentissage. 168
Figure III- 59 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des carbonates phase test et phaseapprentissage. 169

Introduction Générale

Le développement technologique dans le monde industriel et la croissance démographique ont poussé l'homme à considérer toutes les sources d'énergie propres et durables. Parmi ces sources, le nucléaire jouit d'un intérêt particulier malgré les contraintes liées au stockage des déchets radioactifs et l'opinion publique généralement défavorable pour ce type de technologie.

L'utilisation de l'énergie nucléaire pour produire en particulier de l'électricité ou à des fins diverses fait appel à des phénomènes physiques telles que la fission et la radioactivité et à des technologies relativement complexes telles que les installations nucléaires.

L'énergie nucléaire obtenue dans une installation nucléaire provient de réactions dites en chaîne. Dans ces réactions un neutron rentre en collision avec un noyau lourd (Uranium ou plutonium). Celui-ci se fissionne en d'autres noyaux et génère également d'autres neutrons. Ces derniers reconduisent la réaction précédente avec les noyaux lourds : c'est la réaction en chaine.

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

À l'issue de chaque fission, de l'énergie et des neutrons sont libérés de nouveau. Dans les installations de puissance cette énergie est utilisée pour créer de la vapeur pour faire tourner des turbines et générer de l'électricité. Par contre dans un réacteur de recherche tel que le réacteur Es-Salam de Birine on ne s'intéresse qu'aux neutrons. La chaleur n'est pas exploitée, elle doit être évacuée. Pour cela nous utilisons un caloporteur qui transfère la chaleur du cœur du réacteur vers les systèmes annexes : circuit primaire, circuit secondaire et à la fin la chaleur véhiculée doit être dissipée à l'atmosphère via les tours de refroidissement.

Le bon fonctionnement de l'installation est tributaire du bon fonctionnement de chaque système. L'un des risques de disfonctionnement le plus craint et le plus étudié est le phénomène de perte de réfrigérant qui exposent le réacteur à une surchauffe dangereuse et qui est à l'origine de certains incidents et accidents. Cette perte peut être causée par des ruptures des conduites et des systèmes contenant l'eau de refroidissement. Ces ruptures peuvent être causées par la corrosion ou des conjonctures dans lesquelles intervient ce phénomène.

Les phénomènes de corrosion et d'entartrage sont des situations non désirées dans les installations énergétiques. En effet la corrosion uniforme consomme le matériau et induit une

réduction de la durée de vie de l'installation. La corrosion localisée est encore plus néfaste car son initiation est imprévisible et sa propagation est très rapide. Elle peut alors provoquer des ruptures des circuits et entraîner de sérieux incidents. L'entartrage est également un phénomène appréhendé notamment dans les installations nucléaires ou de dessalement de l'eau de mer.

Le dépôt de tartre dans les échangeurs de chaleur doit être impérativement évité au risque d'altérer les paramètres thermohydrauliques requis. La lutte contre ces phénomènes s'appuie essentiellement sur la prévention, qui ne peut être efficace sans une bonne connaissance des processus spécifiques mis en jeu au niveau de l'interface solide/liquide. Ces mécanismes dépendent en fait du matériau, de son environnement et des conditions de son asservissement.

L'encrassement lui-même est un phénomène qui réunit les deux aspects : la corrosion et l'entartrage, le comprendre, le caractériser et le comptabiliser est une tâche assez difficile. Dans notre travail nous avons choisi de limiter l'étude d'un aspect particulier de l'encrassement qui est l'entartrage.

Lutter contre l'entartrage ne se limite pas uniquement à l'élimination des facteurs qui le provoque directement, et peut également inclure l'emploi d'inhibiteurs. Ces derniers n'agissent pas tous de la même manière. Techniquement, un inhibiteur est efficace dans des situations bien précises. Au-delà de l'efficacité le choix d'un inhibiteur doit également inclure des considérations de coût, de stabilité, de toxicité et d'effets secondaires …etc.

Parmi les effets secondaires de la majorité des inhibiteurs de corrosion, l'alcalinité. En effet beaucoup d'inhibiteurs de corrosion possèdent la contrainte de relever le pH de manière à réduire l'oxydation du métal. Or cette augmentation du pH favorise la formation de tartre. Cette contrainte est un problème type pour les systèmes de refroidissement incluant des échangeurs de chaleur tels que les circuits de refroidissement des installations nucléaires ou celles de dessalement. Une autre limitation d'emploi des inhibiteurs est la toxicité. Ce problème est très sérieux si au cours du fonctionnement ou de l'entretien on est amené à déverser l'eau de refroidissement dans la nature et que celui-ci risque de se retrouver dans un circuit d'alimentation en eau de populations voisines de l'installation.

Tout au long de notre travail, nous avons évolué dans un cadre de contraintes :

- L'objet de notre étude était spécifiquement un circuit de refroidissement d'une installation nucléaire mais notre démarche et nos conclusions se devaient d'être généralisées et conceptuelles

- L'installation vieillie. Sa vitesse de corrosion généralisée est acceptable mais nous nous devions l'estimer continuellement;
- La corrosion localisée ne s'est pas manifestée mais les risques sont réels et nous devions la prévenir ;
- Les inhibiteurs de corrosion stables, inorganiques et non toxiques se sont révélés pour la majorité efficaces, mais beaucoup d'entre eux posent le problème de l'alcalinité qui peut promouvoir le dépôt de tartre;

A l'issue de ce travail, nous avons été en mesure de :

- suivre le vieillissement du circuit et de quantifier sa vitesse de corrosion ;
- discuter les mesures de prévention contre la corrosion, de limiter le nombre d'inhibiteurs candidats et de les classer par ordre de performance ;
- considérer les risques d'entartrage et de affiner davantage le choix des inhibiteurs de corrosion localisée ;
- comprendre le processus de réduction des ions permanganates en solution et voir l'effet qu'ils ont sur les dépôts de tartre ;
- d'initier un travail de modélisation pour la prévision de la corrosion localisée

Le mémoire est divisé en trois chapitres ; Le premier comporte une revue bibliographique sur la corrosion et l'entartrage, les paramètres influençant ces phénomènes, les différentes techniques de réalisation et d'étude de dépôt de tartre. A la fin de ce chapitre nous présentons un bref aperçu sur la modélisation par les neuro-flous. La deuxième partie est consacrée aux méthodes expérimentales et les moyens matériels pour réaliser le travail où nous décrivons les techniques utilisées pour réaliser ce travail. Les résultats obtenus sont discutés dans la troisième partie. Dans la partie conclusion, nous revisitons l'essentiel des résultats et nous anticipons sur les perspectives qui peuvent découler de nos résultats. Après la liste des références bibliographiques, nous avons rassemblé en trois annexes les données et détails spécifiques à notre travail.

Chapitre I

Revue Bibliographique

L'objectif de ce présent chapitre est de donner un état des lieux sur les problèmes rencontrés dans les installations nucléaires qui touchent particulièrement les circuits de refroidissement, tels la corrosion et l'entartrage. Ces deux phénomènes sont très complexes et leurs études nécessitent un bagage théorique assez important pour pouvoir les comprendre.

Dans ce chapitre, on s'intéressera tout particulièrement à la corrosion localisée et le dépôt de tartre à base de carbonate de calcium.

La première partie de ce chapitre est consacrée à des généralités sur les installations nucléaires, les risques d'accidents et les matériaux utilisés dans ces installations. La deuxième partie est consacrée à la description du processus de corrosion : dissolution, formation du film passif et sa rupture. Par la suite nous discuterons les inhibiteurs de corrosion localisée. La troisième partie est dédiée au phénomène d'entartrage où nous allons parler de : la cristallisation du tartre, sa caractérisation ainsi que son inhibition.

Le fait d'avoir un grand nombre d'expériences électrochimiques nous a permis d'appliquer la modélisation par neuro-flou pour la prévision de la performance des inhibiteurs de corrosion localisée. Cette performance estimée expérimentalement à travers le potentiel de piqûration ne peut être calculée théoriquement sur la base de la connaissance des propriétés chimiques du milieu car la corrosion par piqûres et particulièrement le potentiel de piqûration dépend d'une multitude de facteurs, ceux qui ont relation avec le matériau (les inclusions, défauts de fabrication, etc…) et ceux du milieu environnant (pH, température, et concentration des réactifs).

I.1. Généralités sur les installations nucléaires

L'accès à une énergie fiable, durable et abordable est considéré comme décisif pour la prospérité économique et la stabilité dans le monde entier (Chu et Majumdar 2012 ; Arunachalam et Fleischer 2008). L'énergie nucléaire a émergé au cours des 40 dernières années pour devenir une source de base fiable de l'énergie électrique, propre et économique. En 2011, il y avait 435 réacteurs nucléaires en exploitation dans le monde, produisant 370 GWe d'électricité (Nuclear news. 2012). En addition 108 unités ou 108 GWe sont soit en construction soit en commande. La distribution géographique de ces installations est indiquée sur la figure I- 1 (Zinkle et Was 2013)

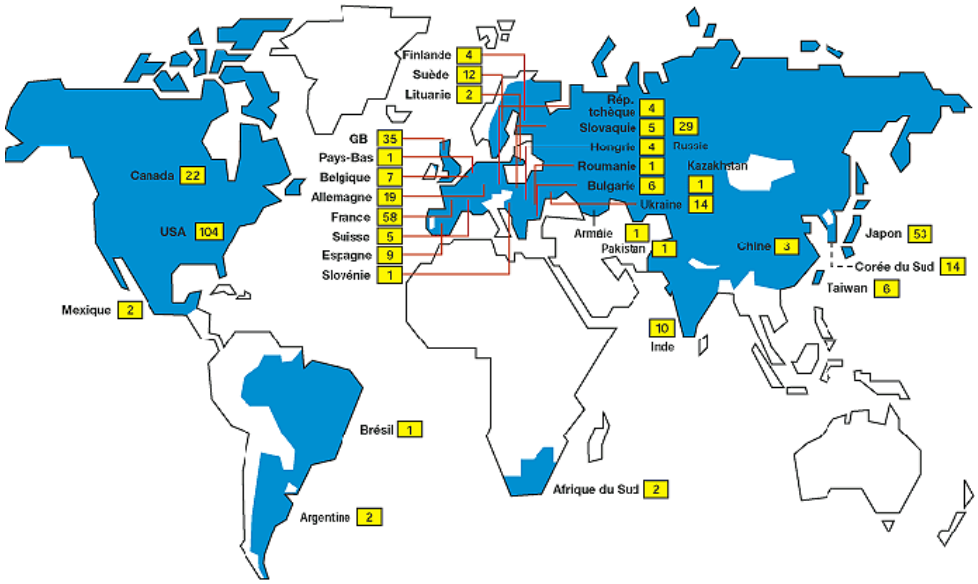


Figure I- 1 : Distribution mondiale des centrales nucléaires (Nuclear news 2012) ; (Zinkle et Was 2013).

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

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. Dans le tableau I- 1 nous avons reporté les principaux types de réacteurs (Ligou 1997). Le choix du combustible, du modérateur et du caloporteur définissent une technologie. Le tableau ci-dessous rassemble quelques exemples de familles de réacteurs.

Tableau I- 1 : Les principaux types de réacteurs**, (**Ligou 1997).

REACTEURS THERMIQUES			
Type	**Combustible**	**Modérateur**	**Caloporteur**
LWR Réacteurs à eau légère	UO_2 enrichi en U^{235} (3%)	H_2O	
HWR Réacteurs à eau lourde	UO_2 enrichi en U^{235} faiblement enrichi	D_2O	
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

REACTEURS 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

La figure I- 2 montre les différentes parties d'un réacteur de recherche tel que le réacteur Es Salem du Centre de Recherche Nucléaire de Birine. 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.

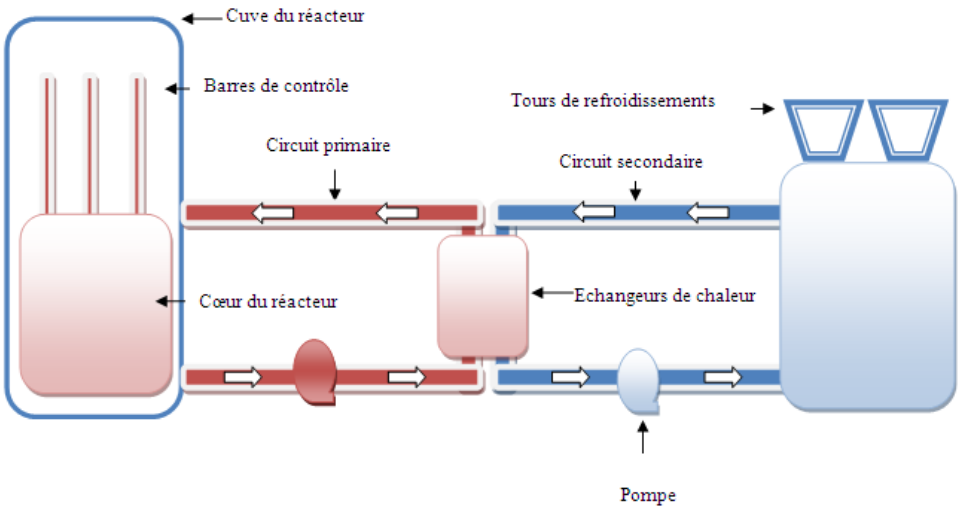


Figure I- 2 : Schéma synoptique de l'installation nucléaire de Birine.

Le bon fonctionnement de l'installation est tributaire du bon fonctionnement de chaque module. L'un des risques de disfonctionnement les plus craints et les plus étudiés est le phénomène de perte de réfrigérant. C'est-à-dire des ruptures provoquant une perte du liquide caloporteur et qui exposent le réacteur à une dangereuse surchauffe. Ces phénomènes désignés par le terme LOCA « Loss Of Coolant Accident » ont été largement étudiés (Kendil et al. 2011 ; Hadjam 2007 ; Baha 1991). La raison est qu'ils ont été à l'origine de certains incidents et accidents nucléaires.

I.1.1. Un accident nucléaire

Les accidents nucléaires sont des évènements aux conséquences graves pour l'environnement. Cette gravité réside dans la contamination et donc la condamnation de zones entières pour des périodes très importantes. Au cours de ses activités technologiques basées sur l'exploitation du nucléaire, l'homme a été confronté à plusieurs accidents dont certains ont été rassemblés dans le tableau I- 2 (Basdevant 2012).

Tableau I- 2 : Accidents dans des centrales nucléaires de production d'électricité, (Basdevant 2012).

Année	*Lieu*	*Accident*	*Niveau*
17 octobre 1969	France	la fusion de cinq éléments combustibles	Niveau4
28 mars 1979	États-Unis,	une panne des pompes d'alimentation (C.S)	Niveau5
26 avril 1986,	Tchernobyl Ukraine	Des erreurs humaines ; défauts de conception	Niveau7
27 décembre 1999	France	lors de la tempête qui frappe alors la France	Niveau2
25 juillet 2006,	Suède	défaillance d'un système de secours	Niveau2
11 mars 2011,	Japon Fukushima	Cet accident est la conséquence d'un tsunami	Niveau7

Après l'accident de la centrale de Tchernobyl (Ukraine, 1986) et afin d'aider la population et les médias à comprendre immédiatement la gravité d'un incident ou d'un accident dans le domaine

nucléaire, une échelle de gravité a été créé. Elle est utilisée au plan international depuis 1991. Elle est appelée échelle INES (International Nuclear Event Scale) et elle comporte 8 niveaux, de 0 à 7. La figure I- 3 montre les différents niveaux. Les niveaux 1 à 3 correspondent ; à des incidents, les niveaux 4 à 7 à des accidents (IAEA 2009).

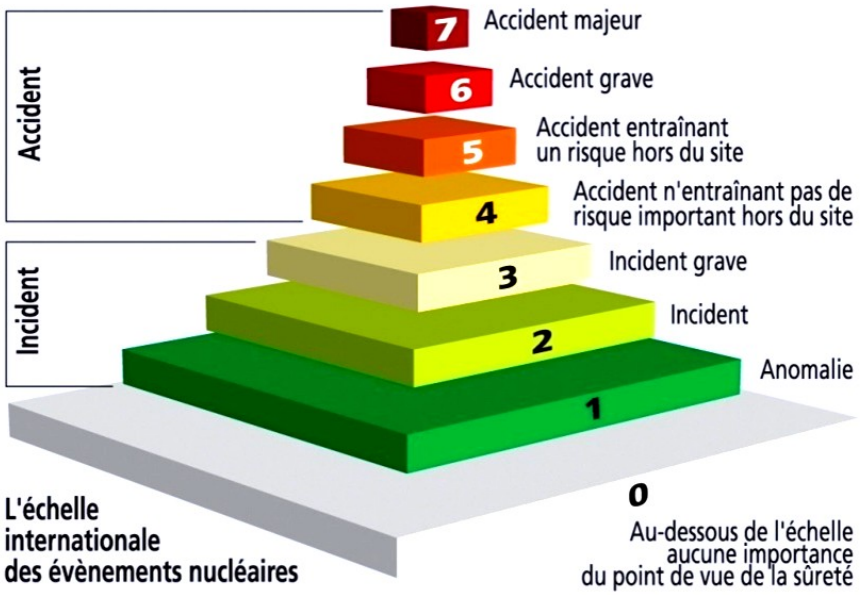


Figure I- 3 : Modélisation de l'échelle INES (IAEA 2009.)

I.1.2. Matériaux utilisés pour les réacteurs nucléaires et leurs mécanismes de vieillissement

Connaitre les mécanismes de vieillissement des matériaux utilisés dans les installations nucléaires est très important dans la prédiction de la durée de vie de ces installations. Dans les travaux de Hutin, Pineau et al. (Pineau 2000 ; Hutin 2006), le vieillissement a été décrit comme l'ensemble des mécanismes liés au temps qui tendent à faire perdre aux matériaux leurs caractéristiques initiales. De ce point de vue, le vieillissement n'est pas quelque chose d'évitable. On peut néanmoins prendre des mesures pour suivre ces effets, les limiter, les retarder ou les remplacer par d'autres.

Les composants présents dans une centrale nucléaire doivent intégrer des marges vis – à – vis de la défaillance ou de la perte de la fonction. Autrement dit, tout vieillissement ne se traduit pas automatiquement et inéluctablement par une défaillance, compte tenu de la mise à profit des marges pour surveiller les matériaux et anticiper leurs défauts majeurs voir tableau I- 3 (Ionescu 2012).

Les systèmes de refroidissements y compris les échangeurs de chaleur, les générateurs de vapeurs et les condenseurs sont parmi les systèmes les plus surveillés. Ces systèmes sont souvent

faits de matériaux solides en contact avec un caloporteur liquide. Les problèmes majeurs rencontrés dans ces modules sont la présence des dépôts d'encrassement ou de corrosion (Namduri 2003 ; Lewis 1978 ; Castelli 2009).

Tableau I- 3 : Mécanismes de vieillissement des composants des réacteurs nucléaires (Ionescu 2012).

	Composants des centrales nucléaires	***Matériaux utilisés***	***Mécanismes de vieillissements afférents***
Matériel non remplaçable	Cuve	Acier 16MND5, Acier inoxydable 18Cr – 10Ni	Fragilisation par irradiation, Corrosion
	Enceinte de confinement	Béton armé	Corrosion des armatures, Carbonatation, Attaque par les chlorures, Lixiviation.
Matériel remplaçable	Internes inferieurs et supérieurs de cuve	Acier inoxydable 18Cr – 10Ni, Acier 17Cr – 12Ni – 2Mo, Alliage 75Ni – 15Cr – 7Fe	Corrosion sous contrainte, Fragilisation par irradiation, Gonflement.
	Les gaines du combustible Crayons des grappes de commande	Zircaloy 4 Acier inoxydable 304 L recouvert avec Stelite 6	Gonflement, Corrosion sous contrainte, Oxydation / Hydruration, Usure par tribocorrosion Usure par tribocorrosion
	Tubes générateur de vapeur	Alliages Ni – Cr : INCONEL 600, INCONEL 690	Corrosion sous contrainte, Corrosion intergranulaire, Corrosion généralisée,
	Tuyauteries primaires, Tuyauteries auxiliaires du ***circuit primaires***, Tuyauteries du ***circuit secondaire***	***Aciers inoxydables*** austéno - ferritique moulé : Z3CN20 – 09M, dérivent d'acier inoxydable 304 L, Z3CND19 – 10M, ***acier au carbone***	Fatigue thermique, Corrosion, Erosion – Corrosion, Fatigue vibratoire, encrassement

I.2. Les processus de corrosion

I.2.1. Définitions et classifications

La corrosion est un phénomène très complexe qui fait intervenir une multitude de paramètres, suit différents processus et en conséquence donne lieu à des formes diverses de dégradations. Pour ces raisons, il est difficile de formuler une définition qui aurait la prétention d'être globale et unique, et de ce fait il est difficile de trouver une définition unique qui l'englobe. Parmi les définitions rencontrées dans la bibliographie, nous pouvons lire que « la corrosion est : "... *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 original d'oxyde*" (Bénard et al. 1991).Une autre définition qui tient compte surtout de l'adaptation d'une phase solide à son environnement fluide a été 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.*"(Landolt 1993).Par ailleurs, selon la norme ISO 8044 (Norme IS0 1989) 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 la corrosion chimique ; électrochimique ; thermique ou biologique ; et d'autres classifications qui se basent sur la forme de l'attaque : corrosion uniforme ; corrosion localisée ; corrosion subsurface; corrosion inter-cristallines (Bagotsky 2006). Ces différentes formes sont illustrées sur la figure I- 4.

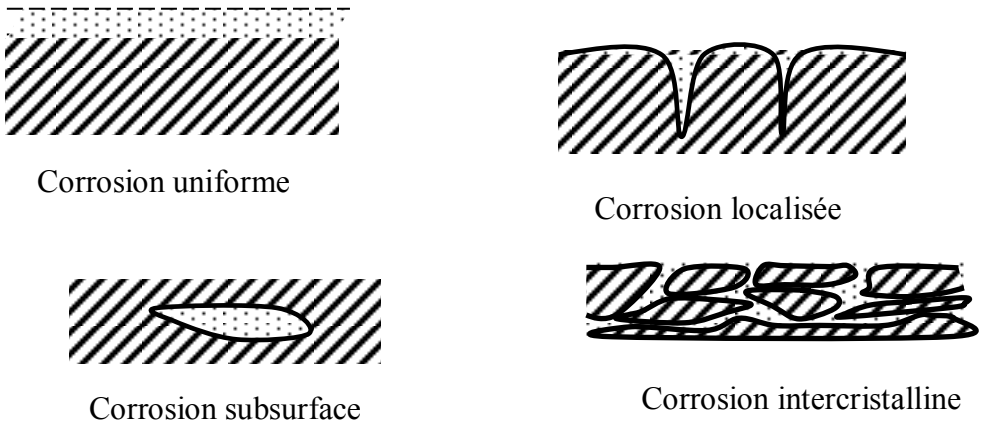


Figure I- 4 : Aspects de la corrosion métallique (Winston 2011).

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 exposée 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 de son environnement, ou bien des conditions physico-chimiques existantes à l'interface"* (Dabosi et al. 2012)**.**

I.2.2 Les facteurs qui influent sur la corrosion

Le phénomène de corrosion est un phénomène aux paramètres, aspects et processus multiples. Il est tout-à-fait envisageable de considérer une multitude de facteur et que chaque problème de corrosion fasse intervenir des paramètres et des processus spécifiques. Cependant, il existe certaines grandeurs qui interviennent de façon claire et explicite quel que soit le problème de corrosion rencontré. Parmi ces paramètres :

- **La température** : est un paramètre qui intervient directement dans la cinétique de transport et d'activation des réactions chimiques en général. Il en est donc de même pour les réactions électrochimiques et celles en relation avec la corrosion. Il semblerait que le taux de corrosion augmente d'un facteur 2 ou 3 par 30°. L'augmentation de la température favorise également l'initiation des piqûres et leur propagation (Stephan 1997).
- **La conductivité ionique** : Le phénomène de corrosion repose sur le transport de charges sous forme d'une pile fermée. Plus le nombre de transporteurs de charge est élevé plus les réactions électrochimiques sont accélérées. Dans la phase liquide, les transporteurs de charge sont des ions. La conductivité ionique de la solution est la somme des contributions de tous les acteurs ioniques (Shreir et al.1994a).

- **Le pH** : est un paramètre très important dans les réactions de corrosion. D'une part l'acidité favorise la corrosion, de l'autre l'alcalinité provoque la formation de films passifs. Le diagramme de Pourbaix est un outil universellement reconnu. Il permet de distinguer différents états du matériau : corrosion ; passivation ; immunité, en fonction du pH et du potentiel auquel il est soumis (Pourbaix 1963).
- **L'oxygène dissout** : intervient, comme nous le verrons juste après, dans les réactions cathodiques complémentaires aux réactions de dissolution du matériau. Cet élément se trouve naturellement dans les solutions aqueuses exposées à l'air. En l'absence de l'oxygène dissout, les réactions cathodiques nécessaires pour compenser les réactions anodiques sont toutefois assurées par la réduction de l'eau. Les charges issues de ces réactions sont toutefois très faibles. En l'absence de l'oxygène dissout la corrosion est freinée (Shreir et al.1994b).
- **La présence d'agents piqûrants** : Il existe des conditions dans lesquelles, à priori, il n'y a pas ou peu de corrosion. C'est le cas notamment des aciers inoxydables et des matériaux passivables en général. Cependant la présence de certains agents chimiques tels les halogènes et les sulfates peut provoquer des attaques localisées : c'est-à-dire une rupture locale du film d'oxyde protecteur. Dans ces conditions. Toute la surface du matériau devient cathode et la zone attaquée subira, selon sa condition d'anode une dissolution accélérée du matériau. Parmi les agents piqûrants les plus craints et les plus étudiés, figurent les chlorures (Ma 2009).
- **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 (Gartland 1998).

I.2.3. Mécanisme de la corrosion

I.2.3.1 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 (Pourbaix 1963). 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 I- 5.

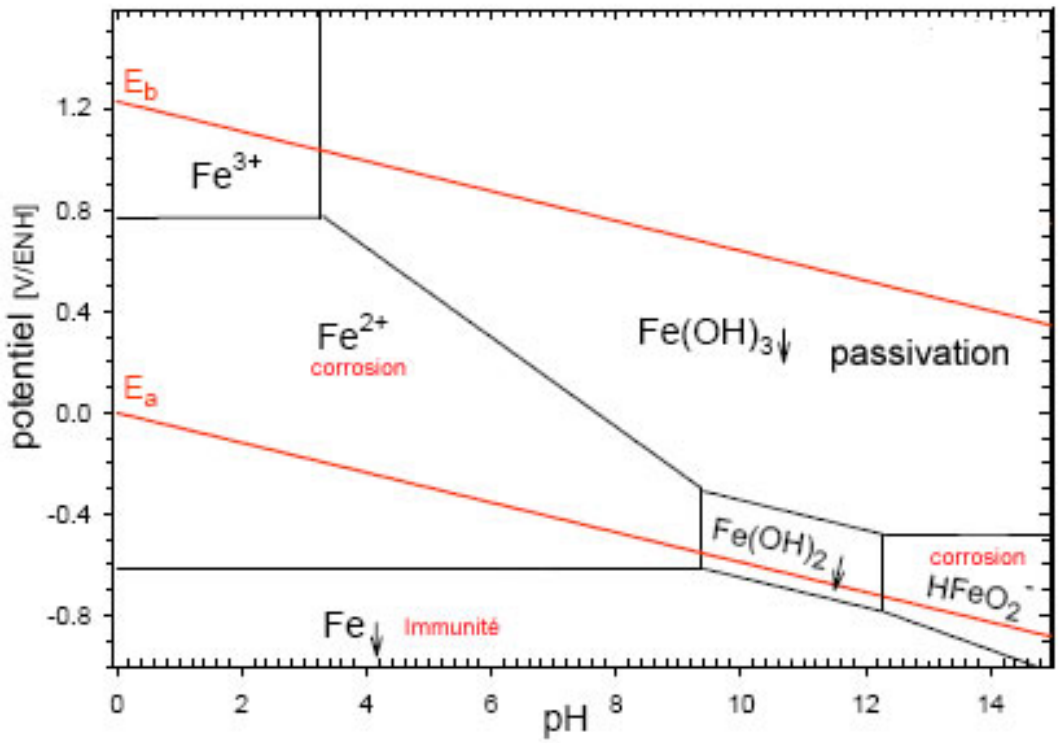


Figure I- 5 : Diagramme de Pourbaix du fer (Pourbaix 1963).

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 :

$$M \rightarrow M^{z+} + ze^{-} \qquad \text{(I.1)}$$

Sur les zones cathodiques des réactions de réduction consomment les électrons. Par exemple, en milieu aqueux, trois processus cathodiques peuvent avoir lieu :

$$H_2O + e^{-} \rightarrow H + OH^{-} \qquad \text{(I.2)}$$

$$H_3O^{+} + e^{-} \rightarrow H_2O + H \qquad \text{(I.3)}$$

$$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^{-} \rightarrow 2OH^{-} \qquad \text{(I.4)}$$

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 (Yang et Luo 2001**).** 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).

Dans le cas du fer ou des aciers au carbone, la réaction (Eq.I.1) peut alors s'écrire :

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \quad \text{(I.5)}$$

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 :

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-} \quad \text{(I.6)}$$

En solution les ions de fer sont en fait entourés de molécules d'eau qui forment des complexes hexa- aquo- de fer : $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$(Kotz et Treichel 1996).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.

I.2.3.2. La formation du film passif

Dans le cas du fer en milieu basique, il est généralement admis que le film passif soit 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 (Boucherit 1990).

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

S'hydrolyser :

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

Ou s'oxyder et ensuite s'hydrolyser

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-} \quad \text{(I.8)}$$

$$Fe^{+3} + 3OH^{-} \rightarrow Fe(OH)_3 \quad \text{(I.9)}$$

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

Une différence majeure entre $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ réside dans leur solubilité. Leurs constantes de solubilité valent respectivement 7,9 10^{-15} et 6,3 10^{-38}. Ceci veut dire que le $Fe(OH)_3$ 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

$$Fe(OH)_3 \rightarrow FeOOH + H_2O \qquad (I.10)$$

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 :

$$Fe(OH)_2 \rightarrow FeO + H_2O \qquad (I.11)$$

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

$$2FeOOH \rightarrow Fe_2O_3 + H_2O \qquad (I.12)$$

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

$$FeO + Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \qquad (I.13)$$

A la fin, le film passif serait composé d'une double couche $FeOOH/Fe_3O_4$. La magnétite étant stable et l'oxyhydroxyde se cristallise selon les conditions thermodynamiques présentes (Refait et Genin 1997 ; Misawa et al. 1974). La figure I- 6 rassemble toutes les réactions précédentes.

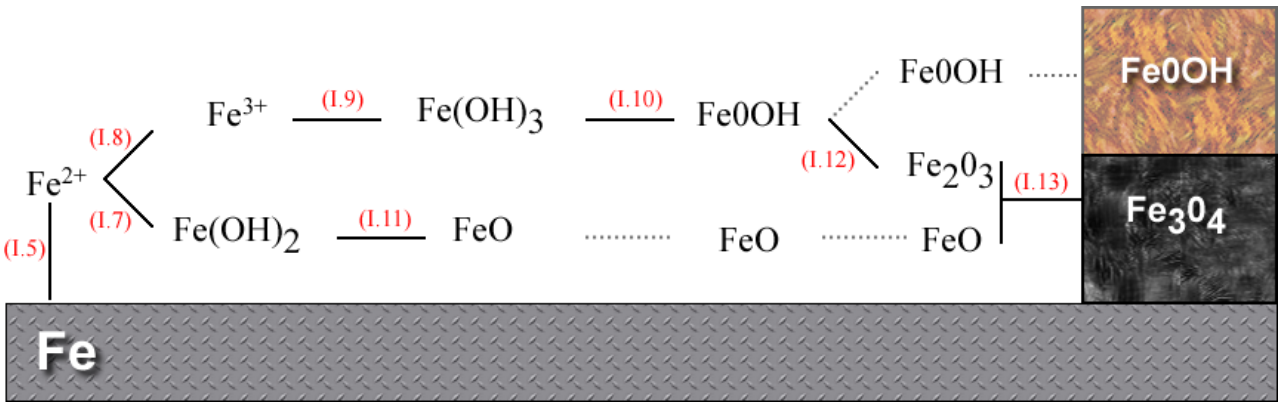


Figure I- 6 : Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif.

Le film passif ainsi formé évolue alors en épaisseur. Différentes théories ont été avancées parmi lesquelles celle de Sato (Sato 1990) qui se base sur un concept d'échange de positions de l'oxygène et du matériau dans le film passif. Cette théorie est applicable uniquement pour les premières monocouches du film passif. Macdonald et Urquidi (Macdonald et Urquidi 1990) ont développé une théorie qui se base sur le mouvement des défauts dans le film. D'Alkaine et Boucherit (D'Alkaine et Boucherit 1997) 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.

I.2.3.3. 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 chlorure qui est un agent chimique fréquent et extrêmement agressif. Par ailleurs, sous l'influence conjuguée d'une multitude de paramètres, les piqûres peuvent s'initier à des endroits préférentiels 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 (Suter et Alkire 2001 ; Williams et Zhu 2000). 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 (Suter et al. 2001a). Des observations expérimentales sur des inclusions artificielles ont permis à Williams (Williams et Zhu 2000) 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 (Garfias et Siconolfi 2000) 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 (Kruger 1959) a été le premier à reporter ce phénomène et ses travaux ont été confirmés par la suite (Scheiner et Hellmich 2007 ; Darren et Mallikarjuna2010 **;** Shuqi et al. 2013). Il apparaît donc que le phénomène de corrosion

localisée peut surgir en tout point du matériau, à tout moment de fonctionnement dès lors qu'apparaît une discontinuité soit dans le matériau, soit dans son environnement où même dans les conditions de fonctionnement.

I.3. Prévention de la corrosion

La lutte contre la corrosion, qui commence dès la phase de planification et conception, doit garantir une durée de vie d'une installation pour un coût minimal. Les solutions adoptées doivent être conformes avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et doivent permettre le recyclage ou l'élimination de différents composants à la fin de leur utilisation. Dans une installation nucléaire, le système de refroidissement d'un réacteur 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 ou le colmatage des échangeurs ne sont pas tolérées. La lutte contre la corrosion et l'encrassement doit être de nature préventive. Pour cette raison elle doit passer par l'emploi d'inhibiteurs de corrosion (Landolt 1993).

I.3.1. Les 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 (Herro et Port 1993).

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."

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 aspects précédents.

Les molécules de l'inhibiteur peuvent être de différentes natures: organiques ou inorganiques. 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 : la radicale amine ($-NH_2$), le radical mercapto (-SH), le radical hydroxyle (-OH), le radical carboxyle (-COOH) (Sheir et 1994).

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 (Chilingar et al. 2008).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 (Wise et al. 2006). 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 (Norme Algérienne 1992). 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 (Anoshchenko et al.1980 ; Boucherit et al.2008).

I.3.1.1.Les tungstates et les molybdates

Les tungstates et les molybdates appartiennent à la famille polyoxométallate, Les (POMs) sont des clusters (agrégats) d'oxydes de métaux de transition tels que : M = Mo, W, Cr, V, Nb, Ta,... Avec des structures assez délicates et variées. Ces composés inorganiques sont largement exploités dans les champs de la chimie structurale, de la biologie, de la catalyse et de la science des matériaux (Kamata et al. 2011).Où de nombreux travaux ont été cités dans le domaine de l'inhibition de la corrosion (Sharma et al. 2008). Cette sélection a été adoptée sur la base de la

similitude de ces agents chimiques avec les chromates. Les chromates ont été largement utilisés comme inhibiteur de corrosion (Rozenfeld 1981) mais leur caractère toxique a réduit fortement l'intérêt qu'on leur porte. Cependant les tungstates et les molybdates ne sont pas considérés comme toxiques (Shaw et al. 1990).

Leurs caractères chimiques peuvent être expliqués par la présentation du diagramme de Pourbaix voir la figure I- 7, qui ne tient compte que de certaines réactions chimiques et n'explique pas l'augmentation du pH.

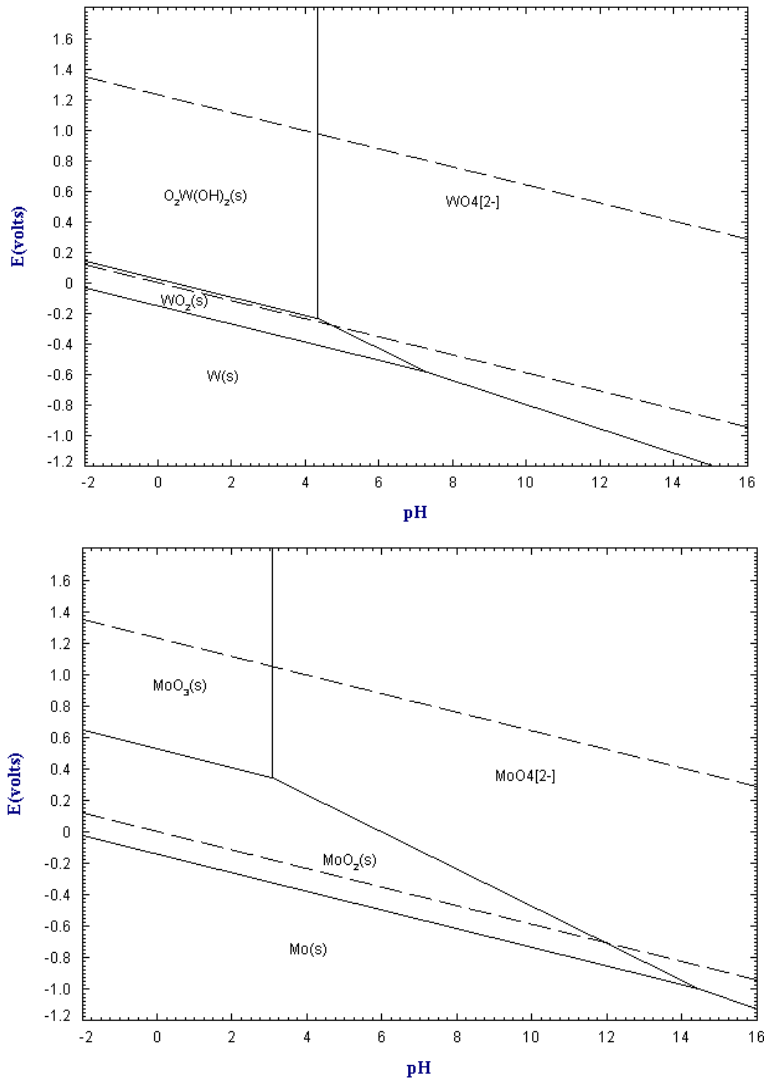


Figure I- 7 : Diagramme de Pourbaix du molydène et de tungstène (Pourbaix 1963 ; Tyurin 2003).

Pour expliquer cette augmentation, il convient de considérer les réactions (Eq. I.14), (Eq. I.15) et (Eq. I.16). D'après le diagramme de Pourbaix du tungstène et celui du molybdène, il ne devrait y avoir qu'une seule espèce ionique dans la solution qui est les tungstates WO_4^{2-}et les molybdates MoO_4^{2-} (Barré et al. 2005).

$$WO_4^{2-} + H^+ \rightarrow HWO_4^- \ (pH > 7) \quad \text{(I.14)}$$

$$2HWO_4^- \leftrightharpoons W_2O_7^{2-} + H_2O \quad \text{(I.15)}$$

$$W_2O_7^{2-} + 2H^+ + H_2O \leftrightharpoons 2H_2WO_4 \quad \text{(I.16)}$$

De ces réactions, on peut constater que la présence de protons conduits à la formation de HWO_4^- lequel se met en équilibre avec l'ion $W_2O_7^{2-}$ et ce dernier consomme également des protons pour donner lieu à H_2WO_4. Toutes ces réactions consomment des protons et font augmenter le pH. Cette élévation du pH peut également s'expliquer par des phénomènes de polymérisation qui conduisent à la formation de $W_7O_{24}^{6-}$ tel que cela a été proposé par Guo (Guo et al. 2001).

Les molybdates MoO_4^{2-} sont des entités chimiques qui présentent beaucoup de similitudes avec les tungstates WO_4^{2-}.Ils ont notamment la capacité de se polymériser selon le pH de l'environnement comme cela a été proposé par Vukasovich (Vukasovich 1986) :

$$7MoO_4^{2-} + 8H^+ \leftrightharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O \quad \text{(I.17)}$$

$$Mo_7O_{24}^{6-} + MoO_4^{2-} + 4H^+ \leftrightharpoons Mo_8O_{26}^{6-} + 2H_2O \quad \text{(I.18)}$$

I.3.1.2.Les phosphates

Les phosphates inorganiques peuvent être définis comme des sels à base de phosphore (oxacide) oxyanions, contenant le phosphore et l'oxygène (De Farias 2009).Ils sont classés en orthophosphates et polyphosphates (Anbananthan et Road 2006).

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 I- 8 (Moudgil et al.2009).

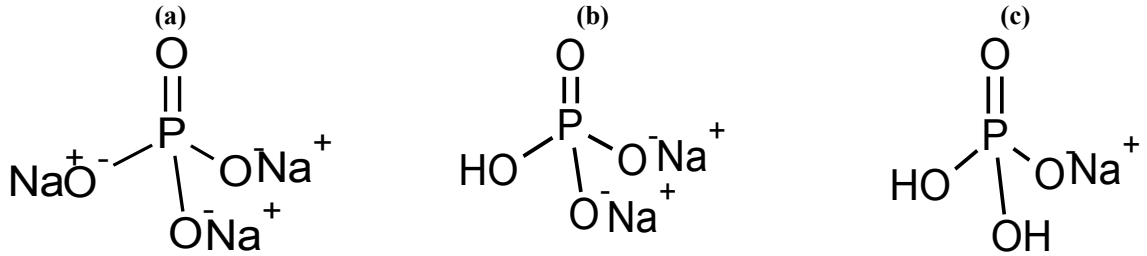


Figure I- 8 : Les trois formes des phosphates sodiques (a) Phosphate tri sodique, (b) phosphate di sodique, (c) phosphate mono sodique(Moudgil et al.2009).

Les polyphosphates sont des anneaux et des chaînes d'ions phosphate enchaînés par des liaisons P-O-P. Ils sont obtenus par déshydratation de NaH_2PO_4, l'hydrolyse des liaisons P-O-P, conduisent facilement aux orthophosphates, en particulier sous l'effet de la température (>40°C) ou de l'abaissement du pH.

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.

Selon Gourbeyre et al. (Gourbeyre et al.2003), l'oxygène dissout est adsorbé sur la surface du fer où il forme un film mince d'oxyde de fer tel que γ-Fe_2O_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 :

$$HPO_4^{2-} + Fe^{3+} \rightarrow FePO_4 + H^+ \quad \text{(I.19)}$$

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 (Kozlowski et Flis 1991) ; (Thomas 1966)**.** Pour ces auteurs, les ions phosphates activent l'oxydation du fer et contribuent à la croissance du film passif selon les équations suivantes:

$$3Fe + 2HPO_4^{2-} \rightarrow Fe_3(PO_4)_2 + 2H^+ + 6e^- \text{(étape 1)} \quad \text{(I.20)}$$

$$Fe_3(PO_4)_2 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 2HPO_4^{2-} + 6H^+ + 2e^- \text{(étape 2)} \quad \text{(I.21)}$$

Une petite quantité de phosphates dans les couches d'oxyde augmente la densité du film et améliore ses propriétés de protection. Cependant, s'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 selon le pH de la solution, des espèces peuvent être prédominantes. Les réactions des équilibres sont les suivantes (Roche et al. 1990):

$$H_3PO_4 \leftrightarrows H_2PO_4^- \leftrightarrows HPO_4^{2-} \leftrightarrows PO_4^{3-} \quad \text{(I.22)}$$

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

$$H_3PO_4 / H_2PO_4^- \qquad pH = 2.1 \quad \text{(I.23)}$$

$$H_2PO_4^- / HPO_4^{2-} \qquad pH = 7.20 \quad \text{(I.24)}$$

$$HPO_4^{2-} / PO_4^{3-} \qquad pH = 12.1 \quad \text{(I.25)}$$

I.3.1.3.Les silicates

Les silicates sont des assemblages tétraédriques de formule chimique SiO_4. L'atome de silicium est lié à quatre atomes oxygène. Dans la masse, chaque atome oxygène est lié à deux atomes silicium. La figure I- 9 ci-dessous montre comment un morceau de silicium est constitué à partir du tétraèdre de base.

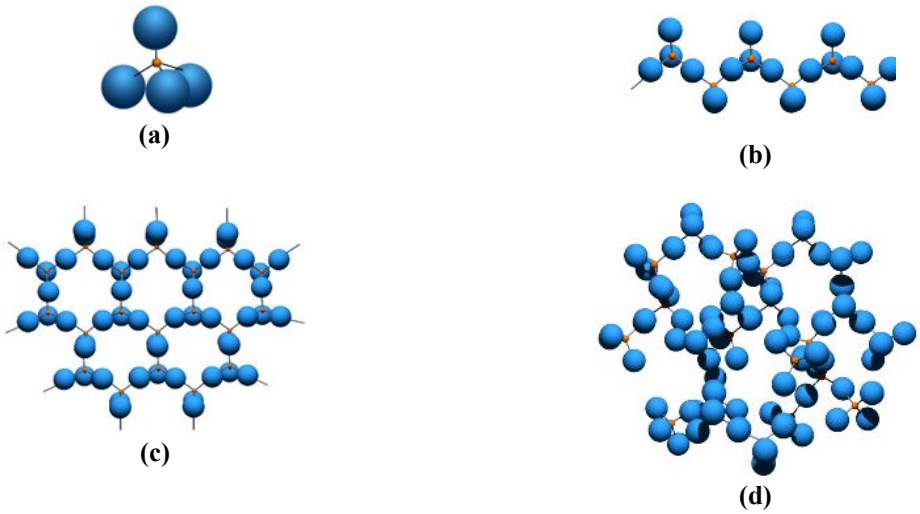


Figure I- 9 : Structure des silicates (a) tétraèdre (b) chaîne linéaire; (c) feuille; (d) structure à 3 dimensions (Muller 2005).

Les silicates sont commercialisés sous forme de morceaux de verre, solutions aqueuses, ou poudres sèches (Ryder et Wagner 1985). Leur comportement physique, chimique, toxicologique et éco toxicologique dépend fortement des rapports molaires ou de masse $SiO_2:M_2O$, où M correspond au sodium ou potassium.

La mise en solution des silicates donne lieu à un équilibre entre des espèces monomériques et polymériques. La présence de ces espèces dans la solution dépend de plusieurs paramètres: la quantité dissoute, le pH, la température mais surtout du rapport des concentrations $[SiO_2]/[Na_2O]$. Par exemple dans une solution concentrée en silicates qui présente un rapport de masse $\{SiO_2/Na_2O\}$ = 1 ou 0,5, les espèces chimiques présentent sont SiO_3^{2-} et $HSiO^-$, alors qu'un rapport plus grand polymérise les composés et augmente leur dimensions. Ce polymère est alors en équilibre avec le monomère $Si(OH)_4$ selon la réaction suivante (Iler 1979):

$$Si_nO_{(4n-nx)/2}(OH)_{nx}+[(4n-nx)/2]H_2O \leftrightarrow nSi(OH)_4 \qquad (I.26)$$

Avec n: degré de polymérisation qui dépend du rapport $SiO_2:Na_2O$

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

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

$$Si_nO_{(4n-nx)/2}(OH)_{nx}+zOH^- \leftrightarrow Si_nO_{(4n-nx)/2}(OH)_{nx-z}O_z^{z-}+zH_2O \qquad (I.27)$$

$$OH^- + Si(OH)_4 \leftrightarrow (HO)_3SiO^- + H_2O \quad (I.28)$$

$$OH^- + (HO)_3SiO^- \leftrightarrow (HO)_2SiO_2^{2-} + H_2O \quad (I.29)$$

Iler rapporte que "la neutralisation des silicates dissout à un pH en dessous de 10,7 forme l'acide silicique $Si(OH)_4$ qui se polymérise"(Iler 1979). Dans les milieux très dilués, tel le cas de l'eau potable, qui contient une concentration de silicates entre 4 et 25 ppm, le polymère se décompose et les composants dominants sont $Si(OH)_4$ et $HSiO_3^-$. La cinétique de dépolymérisation des silicates en milieu dilué a été étudiée par Dietzel (Dietzel et Usdowski 1995) qui a présenté une équation semi empirique de second ordre: $[T]/[P]_t = [T]k_D\ t + [T]/[P]_t$ avec respectivement T et P les concentrations de la silice, et du polymère et k_D constante de vitesse de la réaction de dépolymérisation.

L'emploi des silicates comme inhibiteurs de corrosion remonte au début de la troisième décennie du 20^{ième} siècle (Thresh 1922 ; Thompson et al.1997), lorsqu'il y avait besoin à prémunir les canalisations d'eau d'une agglomération anglaise contre la corrosion et l'intoxication par du plomb. Malgré leur emploi durant près d'un siècle, une grande controverse quant à leur efficacité ou les mécanismes mis en jeu demeure jusqu'à nos jours.

I.3.1.4.Les carbonates et les bicarbonates

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

Les carbonates commercialisés se présentent sous forme d'une poudre blanche, cristalline, inodore et non toxique. Les carbonates des métaux alcalins se dissolvent facilement dans l'eau. Ils se décomposent sous l'action de la chaleur. Le carbonate de sodium Na_2CO_3 et le bicarbonate ou hydrogénocarbonates $NaHCO_3$ de sodium sont des substances qui ne peuvent être oxydées ou biodégradées par les microorganismes (Lakhanisky 2002a ; Lakhanisky 2002b). Les bicarbonates des métaux d'alcali sont habituellement moins solubles que les carbonates (Schweitzer et Pesterfield 2010).

Le carbonate de sodium est un exemple de base polyfonctionnelle. L'ion carbonate est la base conjuguée de l'ion hydrogénocarbonate. Ce dernier assure les équilibres suivants (Skoog Det al. 1997) :

$$CO_3^{2-} + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + OH^- \quad (I.30)$$

$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 + OH^-$ (I.31)

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

Lorsque le CO_2 se dissout dans l'eau, il réagit partiellement pour former le H_2CO_3 (~ 0,1%). Le reste du gaz demeure sous forme de CO_2 *(aq.)*(Lower 2001). Le CO_2 est l'espèce prédominante à un pH inférieur à 6,35. Tandis que le HCO_3^- est l'espèce principale dans la gamme de pH [6,35 - 10,33]. Aux pH supérieurs c'est le CO_3^{2-} qui devient l'espèce majoritaire. La figure I- 10 montre les proportions des espèces carboniques rencontrées en fonction du pH à 20 °C.

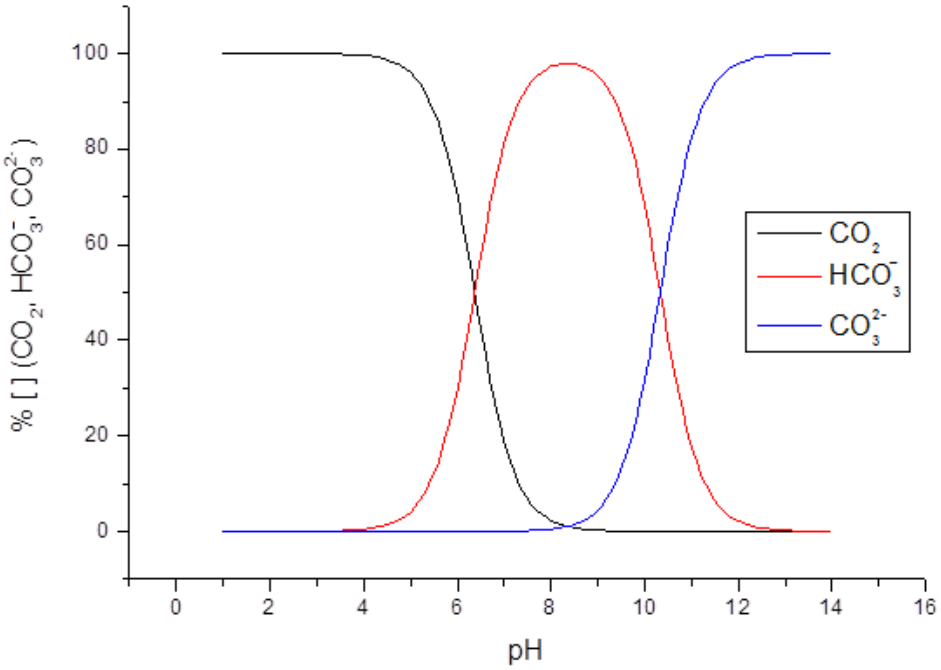


Figure I- 10 : Les proportions des espèces carboniques en fonction du pH.

Les différentes structures des carbonates sont présentées dans la figure I- 11 et la figure I- 12:

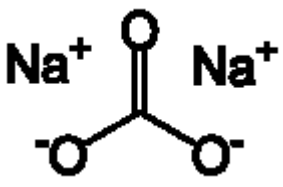


Figure I- 11 : Structure du carbonate de sodium.

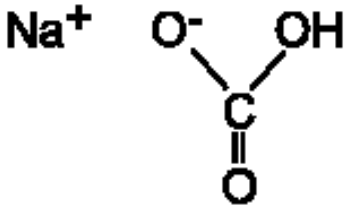


Figure I- 12 : Structure du bicarbonate de sodium.

Plusieurs études ont été consacrées à l'utilisation des carbonates, et surtout les bicarbonates comme inhibiteurs de corrosion en raison de leur pH neutre (Zhang et Cheng 2009). Le mécanisme d'inhibition de la corrosion par les bicarbonates reste toujours imprécis.

Le film passif formé en présence des carbonates protègerait les métaux contre la corrosion par la formation d'une barrière entre la surface et l'environnement agressif. La formation du film passif

dépend de plusieurs paramètres tels que la concentration de l'inhibiteur, la température, le pH et la vitesse de précipitation d'après Li (Li et al. 2007).

La sidérite $FeCO_3$ peut former un film protecteur de l'acier dans une solution de bicarbonate selon la réaction ci-dessous (Refait et al. 2012). Cette réaction dépend du pH et de la concentration du HCO_3^-.

$$Fe + HCO_3^- \leftrightarrows FeCO_3 + H^+ + 2e^- \quad \text{(I.32)}$$

En présence de carbonates le même phénomène de précipitation de la sidérite est observé tel que montré dans la réaction ci-dessous (Parkins et Zhou 1997).

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \leftrightarrows FeCO_3 \quad \text{(I.33)}$$

Lorsque les concentrations des ions Fe^{2+} et des carbonates dépassent un seuil, le $FeCO_3$ se dépose sur la surface de l'acier (Dugstad 1998). Lorsque le potentiel devient plus anodique, le $FeCO_3$ peut s'oxyder en Fe_2O_3 et Fe_3O_4, En addition, il a été prouvé que la microstructure d'un acier influe sur la morphologie, la porosité et l'homogénéité des films de sidérite formés durant la corrosion (Lopez et al. 2004).

Comme nous l'avons vu précédemment le phénomène de corrosion fait intervenir un ensemble de paramètres : des facteurs liés au matériau, d'autres à son environnement ainsi que des paramètres liés aux conditions d'asservissement. Dans le domaine de la corrosion localisée, la prévision du comportement du matériau est délicate dans la mesure où le nombre de paramètres qui interviennent est important. L'indicateur de performance comme nous allons le voir est souvent le potentiel de piqûration. Hormis quelques relations empiriques simplistes proposées dans la bibliographie, il n'existe pas de relations théoriques formelles qui puissent intégrer tous les paramètres influents. Par ailleurs, nous constatons expérimentalement que la performance des matériaux dans des conditions corrosives est à peu près reproductible. Il existe, donc, indéniablement une relation qui lie la performance aux conditions expérimentales choisies.

I.4. Les processus d'entartrage

Le phénomène d'encrassement des équipements de transfert thermique est généralement défini comme le dépôt et l'accumulation de matières indésirables sur les surfaces d'échange. Ce dépôt qui évolue dans le temps, peut être composé de cristaux, de sédiments, de résidus biologiques, des produits d'une réaction chimique ou bien encore de la combinaison de plusieurs de ces composés (Duffau et al. 1985 ; Muller-Steinhagen 2000 ; Knudsen 1990).

Il existe différents types d'encrassement, tels que, l'encrassement particulaire dû aux particules comme le cas des oxydes et des hydroxydes de fer, l'encrassement biologique dû aux algues ou champignons, la corrosion, et *l'entartrage* … (Marvillet et al. 1995). La couche d'encrassement représente une résistance additionnelle au transfert thermique. Le produit de cette résistance thermique par la surface d'échange thermique est appelé facteur d'encrassement. Le facteur d'encrassement pour un échangeur thermique neuf sera égal à 0 et augmentera avec le temps lorsque les dépôts solides s'accumuleront sur les parois de l'échangeur, et ce, jusqu'au nettoyage de l'échangeur. L'encrassement s'appuiera d'autant plus si la température augmente et la vitesse des fluides diminue. TEMA (Tubular Exchanger Manufacturers Association) a donné des tables des valeurs représentatives du facteur d'encrassement, ces tables peuvent servir au dimensionnement des échangeurs (TEMA 1988). Ces valeurs sont de l'ordre de 10^{-4} m^2.°C/W, ce qui concorde avec la résistance thermique d'une couche de calcaire de 0,2 mm d'épaisseur par mètre carré de surface.

Les eaux de refroidissement contiennent un certain nombre d'éléments chimiques: des cations tels que : les ions calcium, les ions magnésium, les ions sodium, les ions potassium et les ions de fer, ... ; des anions tels que les chlorures, les sulfates, les nitrates, les bicarbonates et les carbonates,... ; les gaz dissous particulièrement l'oxygène et le gaz carbonique ; de la matière organique et les colloïdes tels que la silice. Le traitement de ces eaux est essentiel pour éviter le risque d'avoir des dépôts sur la surface d'échange. Les matières qui se cristallisent au contact des parois, donnent lieu à des revêtements résistants, adhérents et parfois très durs, comme le tartre. Ces dépôts sont les carbonates de calcium ($CaCO_3$) qui représentent plus de 95%, les sulfates de calcium ($CaSO_4$), les sels de magnésium ($Mg(OH)_2$)et les silicates (Heitmann 1990). Le carbonate de calcium est le composé majeur du tartre. Pour éviter de compliquer cette étude d'inhibition du tartre constitué de plusieurs formes, dans notre travail, nous avons considéré uniquement la forme $CaCO_3$ comme objet de notre étude.

I.4.1. Généralités sur la cristallisation

I.4.4.1. Sursaturation

La formation d'une phase solide à partir d'une phase liquide ne peut avoir lieu que si le degré de sursaturation est atteint. Le degré de sursaturation est un paramètre important qui détermine tout le processus de cristallisation. Cependant, dans beaucoup de cas, un faible dépassement du produit de solubilité K_S n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse K_S n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide (Hort 1994 ; Leroy et al. 1981). Dans le cas du carbonate de calcium, même si le produit $[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$est supérieur à K_S alors que l'écart de concentration entre ces deux valeurs n'est pas suffisant, l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calco-carbonique n'aura pas lieu: c'est le phénomène de *sursaturation*.

$$Ca^{2+}(aq.) + 2HCO_3^-(aq.) \rightleftarrows CaCO_3(s) + CO_2(g) + H2O(l) \qquad (I.34)$$

Le degré de sursaturation ou taux de saturation (δ) est défini comme étant le rapport entre le produit de solubilité réel et le produit de solubilité théorique :

$$\boldsymbol{\delta = \frac{[Ca^{2+}]\times[CO3^{2-}]}{K'_s}} \qquad (I.35)$$

Avec :

K'_s : le produit de solubilité théorique.

δ: Coefficient de sursaturation.

En pratique, quatre cas peuvent se présenter suivant les valeurs prises par δ, voir tableau I- 4.

Tableau I- 4 : Les différentes valeurs de δ (Rodier et al.2009).

δ	*Nature de l'eau*	*Action sur le carbonate de calcium*
δ< 1	Eau agressive	Risque nul de précipitation de carbonate de calcium. On peut dissoudre le carbonate de calcium dans l'eau.
δ = 1	Equilibre calco-carbonique	Système stable, cas rare.
1 <δ< 40	Eau dite calcifiante	Possibilité de précipitation hétérogène de carbonate de calcium.
δ> 40	Eau calcifiante sursaturée	Précipitation homogène et spontanée de carbonate de calcium.

Toutes les réactions chimiques susceptibles de déplacer l'équilibre (Eq. I.34) vers la droite conduisent à un dégagement de CO_2, augmentation de la concentration des ions carbonates et par conséquent, provoquent la *précipitation du carbonate de calcium.*

Dans les processus de cristallisation, le carbonate de calcium se cristallise en deux étapes : germination puis croissance cristalline. Les études relatives à l'étape de croissance sont très nombreuses (Devos et al. 2003 ; Wei et al. 2003 ;Elfil et Roques2001), alors que peu de travaux se sont penchés sur la germination (Poindessous 1998 ; Elfil et Roques 2001), ceci est probablement dû à la complexité du sujet qui n'a pas permis à ce jour une modélisation mathématique satisfaisante de la germination. Les méthodes adoptées à ce jour ne permettent pas en effet d'avoir une bonne séparation des deux étapes concernant les échanges de matière à l'interface solide-liquide.

I.4.4.2. Germination

Lorsque la solution est sursaturée, celle-ci peut précipiter dans un délai plus ou moins grand en fonction des conditions du milieu de croissance (valeurs de la sursaturation, de la concentration et nature des impuretés, etc...). Comme plusieurs types de germination sont possibles, il est utile de rappeler ici aussi quelques définitions. On appellera « nucléation primaire » l'apparition des cristaux de la phase considérée dans une solution qui en était dépourvue. Ceci est par opposition à la nucléation secondaire, où les nouveaux germes proviennent de cristaux de la même phase, existant déjà dans la solution. La nucléation primaire se divise également en deux types : homogène et hétérogène. Au cours de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristallisoir ou toute autre particule solide. En revanche, dans la nucléation primaire hétérogène, les nouveaux cristaux se forment sur un support, un substrat, qui peut être une paroi, une poussière, un cristal d'une autre phase ou éventuellement de la même phase (Teghidet 2012).

I.4.4.3. Croissance cristalline

La morphologie du cristal est représentée par l'ensemble des formes qui apparaissent sur le cristal. La notion de morphologie ne contient pas tout à fait la notion de forme extérieure du cristal. Celle-ci est donnée par le faciès. Ainsi un cristal peut très bien être limité par des faces de cube et d'octaèdre et avoir un faciès en aiguille ou en plaquette. Dans la notion de faciès intervient le développement relatif des faces entre elles (Rousseau et Gibaud 2007).

Le milieu de croissance intervient sur la cinétique d'avancement des faces de différentes manières. Tout d'abord, par l'intermédiaire du *solvant* qui s'adsorbe plus ou moins sur les faces et ne les freine pas toutes de façon identique. La température, si elle n'est pas imposée, permet aussi d'obtenir des cinétiques extrêmement différentes. (Nielsen et Toft 1984; Veesler et al. 2003).

Enfin, un paramètre important est la vitesse relative de la solution par rapport au cristal. Il s'agit des phénomènes de diffusion (Rosenberger 1979), de convection naturelle ou forcée et d'agitation. Lorsque la solution est immobile, la face avance lentement et sa vitesse est déterminée par la diffusion des molécules de soluté vers le cristal. Lorsque la solution passe de plus en plus vite sur le cristal, la face avance aussi de plus en plus vite. Elle a une vitesse encore déterminée par la diffusion volumique. Cette vitesse tend cependant très vite vers un plateau Elle atteint une valeur limite déterminée par les phénomènes qui ont lieu à la surface du cristal. On parlera ici de vitesse limitée par la diffusion superficielle, ou plus généralement par l'intégration de surface (Veesler et al. 2003 ; Gerard 1987).

I.4.2. La cristallographie du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est l'un des minéraux les plus rependus dans l'écorce terrestre et constitue un élément essentiel des roches sédimentaires (Rosset 1992). Il se présente sous plusieurs formes qui se divisent en deux groupes, les formes anhydres et les formes hydratées.

I.4.2.1. Formes anhydres

Elles sont peu solubles et se distinguent par leur structure cristalline

a) La calcite

C'est la variété la plus fréquemment observée dans la nature à la température ordinaire. C'est la plus stable du point de vue thermodynamique. Sa maille élémentaire est rhomboédrique voir la figure I- 13, (Behrens et al.1995).

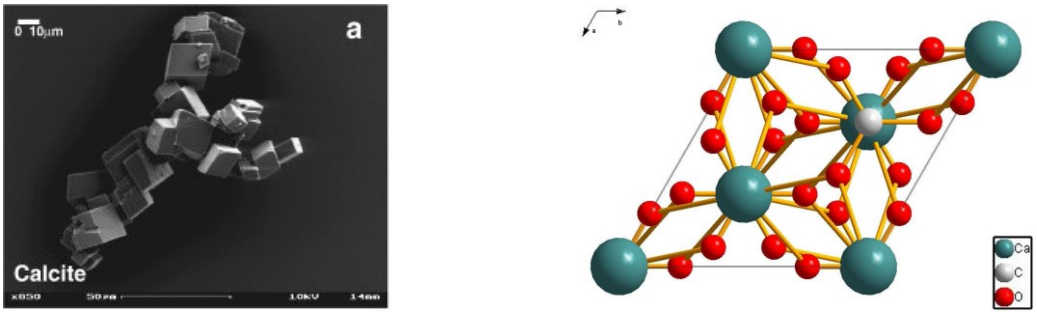
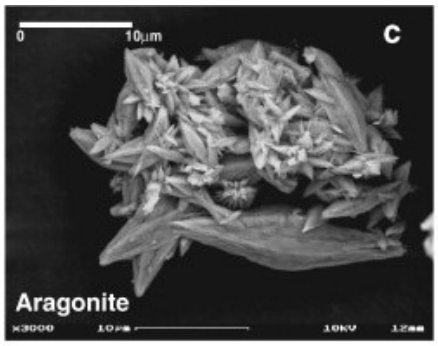


Figure I- 13 : Forme cristalline de la maille de la Calcite. (Krauss 2006).

b) L'aragonite

Elle est aussi constituée de carbonate de calcium anhydre. Elle se forme aux températures supérieures à 50°C. Elle est orthorhombique « pseudo- hexagonale » (Behrens et 1995). Elle se présente en général sous forme d'aiguilles, plus ou moins allongées. Elle est métastable à la température ordinaire comme il est présenté sur la figure I- 14.



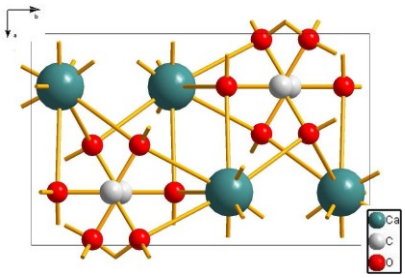
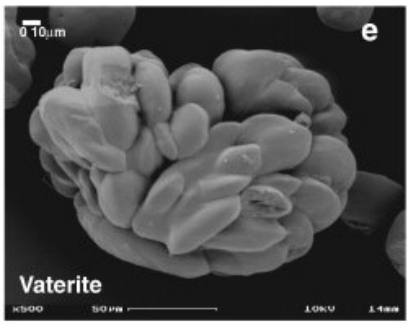


Figure I- 14 : Forme cristalline de l'Aragonite (Krauss 2006).

c) La vatérite

Il s'agit encore de $CaCO_3$ anhydre. Cette forme est intermédiaire entre la calcite et l'aragonite. Elle cristallise dans le système hexagonal voir la figure I- 15. Du fait de sa grande instabilité au contact de l'eau à la température ambiante ses caractéristiques sont mal connues. De plus elle n'existe pas dans la nature. Le faciès le plus fréquemment observé est dit « en lentilles » (Dědek 1966). La transformation des lentilles de vatérite en aragonite est rapide (quelques heures au contact de l'eau). (Roques 1989). La grande instabilité de cette forme rend impossible de déterminer ces caractéristiques.



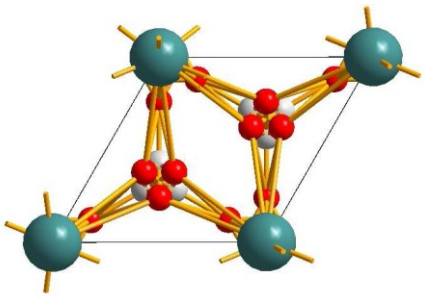


Figure I- 15: Forme cristalline de la Vatérite (Krauss 2006).

I.4.2.2. Formes hydratées

Ces formes-là sont moins étudiées par rapport aux précédentes, probablement à cause de leur instabilité dans les conditions ordinaires. Le carbonate de calcium amorphe qui tient une molécule d'eau pour une molécule de $CaCO_3$ est la forme la plus instable (Brecevic et Nielsen 1989). La

forme hexa-hydratée semble plus stable et peut conserver cet état à des températures voisines de 0°C pendant quelques jours.

I.4.3. L'équilibre calco-carbonique

L'équilibre calco-carbonique (système CO_2-H_2O-$CaCO_3$) se traduit par la réaction globale suivante :

$$CaCO_{3(s)} + H_2O + CO_2 \leftrightarrows_1^2 Ca^{2+} + 2HCO_3^- \quad \text{(I.36)}$$

Cette réaction globale conduit à considérer trois cas : L'eau présente un défaut de CO_2équilibrant. Le carbonate de calcium peut alors potentiellement précipiter (sens 2) : l'eau est dite incrustante. Lorsque l'eau présente un excès de CO_2 libre, le carbonate de calcium tend alors à se dissoudre (sens 1) : l'eau est dite agressive. On dit que le système est à l'équilibre : c.à.d. l'eau est à *l'équilibre calco-carbonique*.

Deux approches différentes sont particulièrement intéressantes lors de l'étude des propriétés calco-carbonique d'une eau, et son aptitude à précipiter ou à dissoudre du carbonate de calcium : Le modèle de Legrand – Poirier et la notion de sursaturation déjà vu dans le paragraphe précédent.

Bien entendu, il existe d'autres modèles mais celui de Legrand-Poirier est le plus utilisé.

I.4.3.1. Le modèle de Legrand- Poirier

Ce modèle est fondé sur une représentation graphique biaxiale de l'anhydride carbonique total en fonction de la concentration en ions calcium :$CO_{2\,(total)} = f\,(Ca^{2+})$

Il prend en compte : La température, la force ionique de l'eau, la composition complète de l'eau car les premiers calculs se basent sur l'électro neutralité et les relations entre les éléments fondamentaux. Les relations entre les éléments fondamentaux sont les suivantes :

$$H_2O + CO_{2(g)} \rightleftarrows H_2CO_3 K_0 = \frac{[H_2CO_3]}{p_{CO_2}} \quad \text{(I.37)}$$

$$H_2O + H_2CO_3 \rightleftarrows HCO_3^- + H^+ K_1 = \frac{[HCO_3^-]\times[H^+]}{[H_2CO_3]} \quad \text{(I.38)}$$

$$H_2O + HCO_3^- \rightleftarrows {CO_3}^{2-} + H^+ K_2 = \frac{[{CO_3}^{2-}]\times[H^+]}{[HCO_3^-]} \quad \text{(I.39)}$$

$$2H_2O \rightleftarrows OH^- + H^+ K_e = [OH^-] \times [H^+] \quad \text{(I.40)}$$

$$CaCO_3 \rightleftarrows Ca^{2+} + {CO_3}^{2-} K_s = [Ca^{2+}] \times [CO3^{2-}] \quad \text{(I.41)}$$

Chaque constante d'équilibre dépend de la température T (exprimée en Kelvin) selon la relation suivante :

$$logK = a + \frac{b}{T} + c \times T \qquad (I.42)$$

Le tableau I- 5 donne les valeurs de a, b et c permettant de calculer les constantes d'équilibre en fonction de la température de 0 à 500 °C (Oliver 1978).

Tableau I- 5 : Les paramètres a, b et c en fonction de la Température.

	a	***b***	***c***
pK_0	13,417	2299,6	0,01422
pK_1	14,8435	-3404,71	-0,03279
pK_2	6,498	-2902,39	-0,02379
pK_s	13,543	-3000	-0,0401

Ainsi à 25°C on obtient : $pK_0 = 1,46$; $pK_1 = 6,35$; $pK_2 = 10,33$; $pK_s = 8,47$

Dans un premier temps sont recensées toutes les espèces présentes dans la solution. Puis la relation d'électro neutralité est établie. Suivant les conditions certaines activités peuvent être négligées et on obtient alors une expression simplifiée reliant les ions hydrogénocarbonates, carbonates et calcium. Arbitrairement une valeur pour la concentration en ions calcium est fixée. L'utilisation des relations entre les éléments fondamentaux permet alors de déterminer la concentration en CO_2 totale. Une représentation graphique de ces données est alors possible. Le point représentatif de l'eau est ensuite placé pour définir sa position par rapport à sa courbe d'équilibre calco-carbonique. Ses propriétés sont déduites, voir la figure I- 16. Si le point est sur la courbe d'équilibre calco-carbonique l'eau est à l'équilibre calco-carbonique. A droite de cette courbe l'eau est incrustante tandis qu'à gauche elle est agressive.

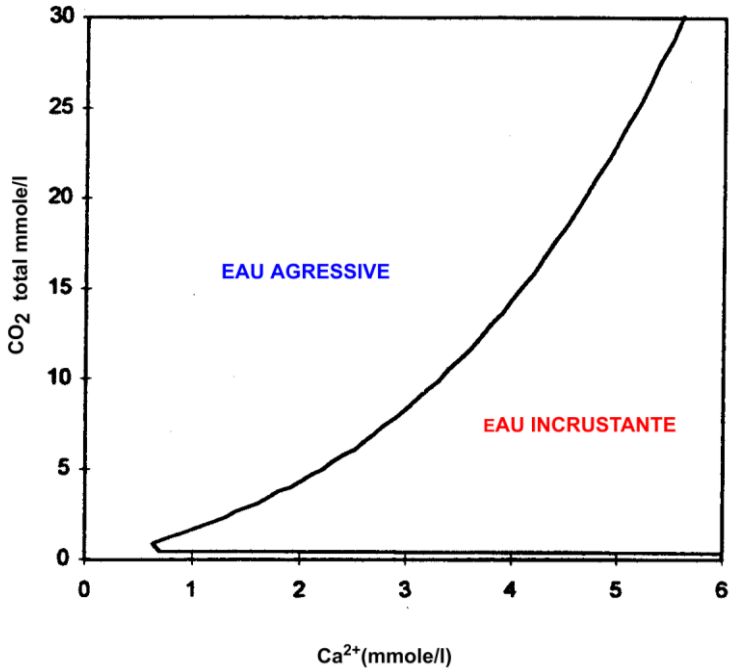


Figure I- 16 : Représentation d'un diagramme de Legrand-Poirier (Desjardins 1997).

I.4.3.2. Répartition des espèces carbonatées :

La combinaison des équations 2 et 3, permet d'obtenir

$$[CO_3{}^{2-}] = [HCO_3{}^{-}]10^{PH-PK1} = [CO_2]10^{2PH-PK1-PK2} \quad \text{(I.43)}$$

Les pourcentages des trois espèces CO_2, HCO_3^- et CO_3^{2-} présents en solution sont déterminés à partir de l'équation précédente

$$CO_2\% = 100/1 + 10^{pH-PK1} + 10^{2PH-PK1-PK2} \quad \text{(I.44)}$$

$$HCO_3\% = 100 \times 10^{pH-PK1}/(1 + 10^{PH-PK1} + 10^{2PH-PK1-PK2}) \quad \text{(I.45)}$$

$$CO_3\% = 100 \times 10^{2PH-PK1-PK2}/(1 + 10^{PH-PK1} + 10^{2PH-PK1-PK2}) \quad \text{(I.46)}$$

Ces expressions permettent de tracer le diagramme de répartition des trois espèces en fonction du pH à une température donnée voir figure I- 10.

I.4.4. Caractérisation du pouvoir entartrant d'une eau

Le pouvoir entartrant correspond à la capacité d'une eau à précipiter du carbonate de calcium sous forme d'un dépôt adhérent couramment nommé tartre. Il est important de noter que le pouvoir entartrant n'est pas lié directement à la quantité de calcium ou d'hydrogénocarbonate contenue dans l'eau. Ainsi les mesures de TAC, TH ou l'essai au marbre ne sont pas des méthodes suffisantes pour appréhender le pouvoir entartrant de l'eau. En effet il a été remarqué lors de nombreuses études que des eaux de composition relativement identique en calcium et en hydrogénocarbonate ne

précipitaient pas la même quantité et qualité de tartre. C'est pourquoi différents tests quantifiant le pouvoir entartrant ont été développés (Rosset 1993).

Ces tests n'apportent pas tous les mêmes informations et peuvent se révéler complémentaires. On peut distinguer deux grandes familles de tests quantifiant le pouvoir entartrant : Les méthodes électrochimiques ou d'entartrage accéléré et les méthodes non électrochimiques (Pernot et al. 1996).

Dans notre contexte, nous parlerons seulement des méthodes électrochimiques notamment les chronoampérométriques.

I.4.4.1. Mesures par méthodes électrochimiques

Elles consistent en la formation contrôlée d'un dépôt de carbonate de calcium sur une électrode indicatrice, par la réduction de l'oxygène dissous. Afin d'évaluer la cinétique d'entartrage, deux techniques basées sur ce même principe : la *chronoampérométrie*, la *chronoélectrogravimétrie* ces techniques ont été utilisées pour la première fois par Lédion (Hui et Lédion 2002), ensuite par d'autres (Devos et al. 2006 ; Deslouis et al. 1998 et Gabrielli et al. 1997).

Chronoampérométrie

L'entartrage accéléré par chronoampérométrie a été imaginé par LEDION en 1985. Elle consiste en la précipitation forcée du carbonate de calcium à la surface d'une électrode par une réaction électrochimique.

Lorsqu'on impose un potentiel suffisamment négatif à une électrode de travail plongée dans l'eau à étudier (à laquelle aucun électrolyte n'a été ajouté). Deux réactions électrochimiques sont possibles, la réduction de l'oxygène et celle de l'eau.

La réduction de l'oxygène c'est une réaction thermodynamiquement favorable, mais très lente voire de vitesse quasiment nulle sur certains substrats. L'oxygène peut être réduit selon deux voies différentes suivant la nature du matériau d'électrode (Gabrielli 1997).

Réduction directe à 4 électrons :

En milieu alcalin

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-;\ E_1° = +\ 0{,}401\ V \qquad (I.47)$$

En milieu acide

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O\ ;\ E_2° = +\ 1{,}229\ V \qquad (I.48)$$

Réduction à 2 électrons :

En milieu alcalin

$$O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^- \; ; E_3° = - 0{,}0649 \text{ V} \quad (I.49)$$

Suivie de : $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightarrow 3OH^- \; ; E4° = + 0{,}867 \text{ V}$ (I.50)

En milieu acide

$$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2 \; ; E_6° = + 0{,}695 \text{ V} \quad (I.51)$$

Suivie de : $H_2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow 2H_2O \; ; E_7° = + 1{,}764 \text{ V}$ (I.52)

Et la réduction de l'eau :

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 (g) + 2OH^- \quad (I.53)$$

La figure I- 17 montre l'allure d'une courbe intensité-potentiel où on peut voir les deux réactions cathodiques. Premièrement, la réaction contrôlée par la cinétique électrochimique de la réduction de l'eau. Nous remarquons aussi que l'oxygène présente deux aptitudes différentes: l'une contrôlée aussi par la cinétique électrochimique de ca réduction et l'autre par la cinétique du transport de matière dans la solution (le plateau).

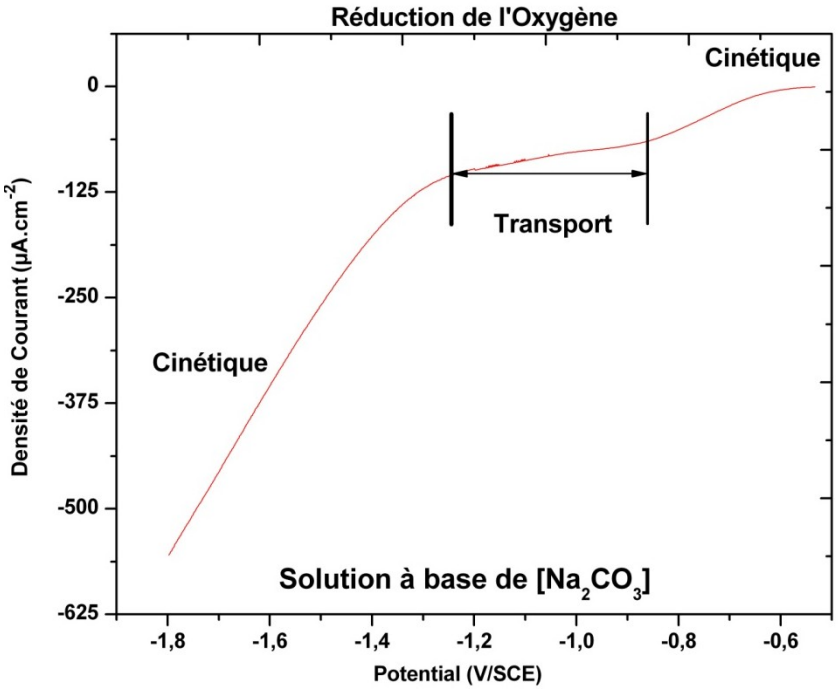


Figure I- 17 : Courbe potentiodynamique cathodique d'une solution aérée contenant un sel à base de carbonate.

Il a été montré dans des études (Lédion et al. 1985), que la réaction électrochimique prédominante est la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau. Ainsi, au voisinage de l'électrode, il y'aura une augmentation du pH due à la génération des ions OH^- et entraînant la formation de CO_3^{2-} selon la réaction :

$$HCO_3^- + OH^- \rightarrow CO_3^{2-} + H_2O \quad \text{(I.54)}$$

Ainsi le produit de solubilité $Ks = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ augmente et il y a précipitation de $CaCO_3$ sur l'électrode. Donc la réaction globale s'écrit :

$$OH^- + Ca^{2+} + HCO_3^- \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O \quad \text{(I.55)}$$

Une fois un potentiel d'entartrage choisi, on impose celui-ci à l'électrode et on trace la courbe $i = f(t)$. La décroissance du courant est due au recouvrement de l'électrode par les cristaux de$CaCO_3$ qui la rendent progressivement isolante.

Cette courbe dont une forme typique est présentée sur la figure I- 18 est exploitée de façon à définir un temps et un indice d'entartrage. Pour ce faire, on trace la tangente au point d'inflexion et on mesure le temps t_s dit temps d'entartrage correspondant à son intersection avec l'axe des abscisses.

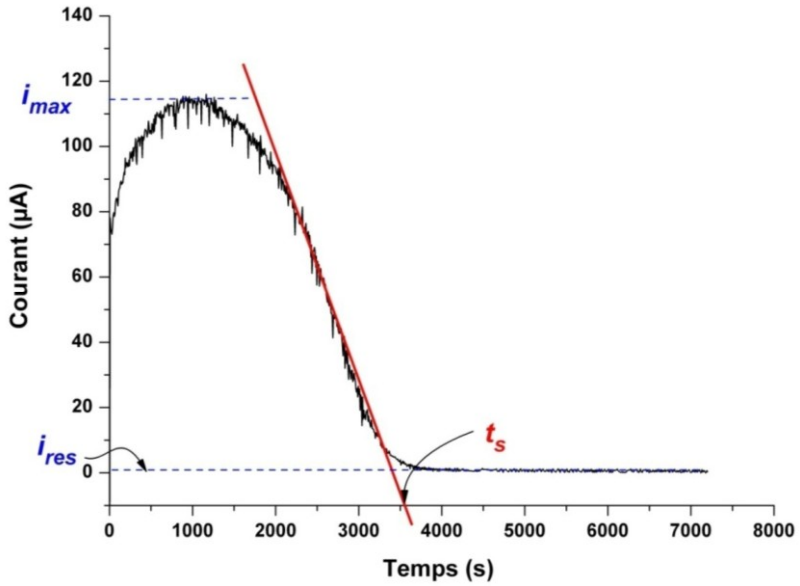


Figure I- 18 : Courbe typique de chronoampérométrie. t_s : temps d'entartrage ; i_{res} : courant résiduel.

L'indice d'entartrage est défini par :

$$I = \frac{1000}{t_s(min)} \quad \text{(I.56)}$$

Par la suite, les eaux peuvent être classées dans le tableau I- 6 selon l'indice d'entartrage I:

Tableau I- 6 : Classement des eaux suivant l'indice d'entartrage, I (Lédion et al. 1985).

Types d'eaux	*Indice I*
Eau extrêmement entartrante	100< I < 1000
Eau très entartrante	15 < I < 100
Eau moyennement entartrante	5 < I < 15
Eau peu entartrante	0,5 < I <5

Les valeurs numériques de cet indice doivent être considérées avec une grande précaution, car elles dépendent des conditions opératoires. Toutefois, on peut l'utiliser pour juger de l'efficacité d'un traitement antitartre dans la mesure où l'on opère toujours dans les mêmes conditions. Mais il faut se garder de comparer les indices déterminés par des expérimentateurs différents (Semine 2009)

Sur la courbe $i = f(t)$, on peut aussi noter la valeur du courant résiduel i_{res} car elle est porteuse d'informations quant à la qualité de dépôt (compacité, adhérence).

I.4.5. Les paramètres influençant l'entartrage

Beaucoup de travaux ont été menés sur l'influence de certains paramètres sur le dépôt de tartre à base de $CaCO_3$: la composition du milieu, les paramètres thermohydrauliques tels que la température, l'agitation de la solution et la nature du substrat, etc.

I.4.5.1. Influence du substrat

L'influence de la nature du substrat sur la variété du polymorphe précipité est conditionnée par les réactions électrochimiques mises en jeux qui sont les réactions de réduction de l'oxygène selon Gil et al. (Gil et 1996) ; (Lédion 1994 et Hodgkiess 2004).

R. Rosset (Rosset 1992) a fait une étude sur le dépôt de tartre de l'eau de Paris où il a comparé différents matériaux, il a tracé les courbes $i=f(t)$ pour chaque matériau, sachant que le potentiel de polarisation cathodique est déterminé par le tracé préalable de potentiel de réduction de l'oxygène. Les résultats obtenus ont montré que l'indice d'entartrage est faible pour des surfaces bien polies tel le carbone vitreux mais les autres matériaux tels que : le platine, le cuivre et le zinc ont eu des valeurs de l'indice d'entartrage relativement élevées.

Concernant la reproductibilité des résultats relatifs au dépôt de tartre Lédion (Lédion 1994) a trouvé qu'il n'y a pas mieux que l'acier doux. Il faut éviter les métaux très passivables comme l'aluminium et le cuivre.

I.4.5.2. Effet de la température

La température est l'un des facteurs les plus importants dans l'étude des carbonates de calcium, et surtout au niveau des échanges thermiques (les échangeurs de chaleur). La température influence directement sur la sursaturation selon les éléments présents en électrolyte. D'après Dyer (Dyer et Graham 2002) la température fait augmenter la sursaturation dans le cas des carbonates de calcium par contre fait diminuer la sursaturation en présence des sulfates de baryum ($BaSO_4$).

L'effet de la température a été vérifié ainsi par les résultats obtenus à travers la technique chronoampérométrique à un potentiel de -1 V/ECS. Barchiche et al. ont trouvé qu'à une température élevée la forme aragonite est plus favorisée que la calcite alors qu'aux potentiels de polarisation plus élevés (aux environ -1.2V/ECS) et en présence des Mg^{2+} la Brucite ($Mg(OH)_2$) est favorisée (Barchiche et al. 2004).

La morphologie des cristaux de $CaCO_3$ peut être modifiée en accord avec la température, en faisant augmenter la température la solubilité de la forme aragonite et calcite diminue mais à des proportions différentes (Weyl 1959 et Gryta 2008).Comme il a été démontré par des auteurs dans le passé et confirmé par des études récentes, les cristaux de la calcite sont plus stables à une température inférieure à 30 °C par contre au-delà de cette température ils ont trouvé que c'est l'aragonite qui est stable (Gopi et al. 2013).

I.4.5.3. Effet de la concentration en calcium

Devos et al. et Barchiche et al. ont largement étudié l'influence de la concentration du calcium sur le dépôt de tartre (Devos et 2003 et Barchiche et al. 2004). Ils ont trouvé que le pouvoir entartrant diminue avec la diminution de la concentration en calcium, en outre le dépôt de calcaire est mince mais compact à forte concentration de calcium. Il a été démontré aussi que le taux de nucléation et la croissance cristalline dans une eau purement calco-carbonique (CCP) diminue avec la dureté de l'eau (Amor et al. 2004).

Euvrard et al. ont démontré qu'à des duretés assez basses environ de 10mg/l la phase vatérite apparait, par contre avec des duretés supérieures à 10 mg/l la phase calcite serait présente (Euvrard et al. 2000).

I.4.5.4. Effet de la concentration en oxygène

Gabrielli et al. ont étudié les effets de la concentration de l'oxygène sur le dépôt des carbonates de calcium. Le taux de dépôt et la quantité en $CaCO_3$ augmentent avec la concentration d'oxygène, ce qu'a été confirmé par les observations au MEB. Ces observations permettent de voir le taux de nucléation qui varie proportionnellement avec la concentration en oxygène, ainsi que l'influence de l'oxygène sur la morphologie de dépôt (Gabrielli et al. 1999).

I.4.5.5. Effet de la rugosité de la surface

De nombreux auteurs ont travaillé sur ce paramètre, il est clair que la rugosité d'une surface joue un rôle important dans le dépôt de tartre. Mantel et al. (Mantel et 1992) n'ont pas abouti à un résultat satisfaisant en étudiant l'influence de l'état de la surface sur le dépôt de tartre.

Les travaux de Gunn ont montré que le taux de la cristallisation des Sulfate de calcium est élevé avec une surface rugueuse (Gunn 1980).

Cet effet a été vérifié avec les $CaCO_3$ à travers les travaux de MacAdam et Parsons car le taux de déposition est proportionnel avec la rugosité, celle-ci engendre des sites favorisant la déposition (MacAdam et Parsons 2004).

Keysar et al. (Keysar et al. 1994) ont confirmé l'effet de la rugosité en concluant que le dépôt est 30 fois plus adhérent que pour une surface moins rugueuse, ils ont attribué cela aux nombres de sites actifs en raison de la multiplication de la surface.

I.4.5.6. Effet des conditions hydrodynamiques

Quddus a étudié l'influence de l'agitation de la solution sur le dépôt de tartre (Quddus et A.-H.L. 2007 et Quddus 2002). Ces travaux ont été effectués sur l'aluminium et un acier inoxydable dans une solution de $CaSO_4$. Les constations faites ont été confirmées par des études similaires menées avec du $BaSO_4$.Ces conclusions concordent avec celles de Hasson et al. qui ont trouvé une corrélation entre le taux de cristaux déposés et la vitesse de l'agitation exprimée en nombre de Reynolds (Hassonet al. 1968). Le débit du fluide affecte la morphologie du tartre car à petite vitesse Gryta a trouvé des gros cristaux de $CaCO_3$ et une couche bien adhérente (Gryta 2008).Humble (Humble 1984) et Wolfson et Hart (Wolfson et Hart 1981) pensent que le pH interfacial diminue lorsque l'écoulement augmente, ce qui ralentira la formation de dépôt.

I.4.5.7. Effet du potentiel imposé au métal

D'après Lédion (Lédion et al. 1985) l'adhésion de dépôt de tartre dépend directement du potentiel électrochimique imposé au métal. Ce potentiel permet d'avoir une vitesse de cristallisation maximale, on appelle ce potentiel : le *potentiel optimal d'entartrage*. Lin a détaillé le mode d'obtention de ce potentiel à travers l'étude électrochimique (Lin et al. 1990), le potentiel imposé est situé dans la zone de réduction de l'oxygène qui est fonction : du métal, de la température de la solution et de la vitesse de balayage ce qu'a reporté Couffin et al. (Couffin et al. 1995). Dans le

tableau I- 7 nous avons regroupé les différents potentiels de réduction selon les substrats.

Tableau I- 7 : Potentiel imposé d'entartrage selon la nature de l'électrode de travail (Lin et al. 1990).

Nature de l'électrode	Potentiel optimal d'entartrage selon [Lin et al.] (mV/ECS)	Potentiel optimal d'entartrage selon [Lédion 1995] (mV/ECS)
Platine	-750	-800
Acier inoxydable	-1050	-1050
Cuivre jaune	-940	{-930(a)
Cuivre rouge	-970	
Zinc	-1450	-1500
Carbone	-750	---
Cobalt	---	-1000
Fers et aciers	---	-1000

En conclusion, diverses études ont été menées sur la cristallisation du $CaCO_3$ dans des eaux chargées en minéraux citons celles de Marin et al., Barchiche et al. et celles de Ketrane et al. On revient aux mêmes observations concernant la nature du substrat la composition de la solution ou la température, la calcite ne se forme nullement seule sans la présence occurrente d'une autre variété cristallographique du carbonate de calcium et sa forme est sans aucune orientation préférentielle. (Marin-Cruz et al. 2004 ; Barchiche et al. 2004 ; et Ketrane et al. 2010).

I.5. Prévention du tartre

La lutte contre l'entartrage remonte au début de siècle dernier. Les scientifiques ont consacré leurs efforts pour trouver des solutions à ce phénomène inévitable. Ils proposent deux grandes catégories : les méthodes physiques et chimiques.

I.5.1. Les méthodes physiques

Elles font appel généralement à la technique des ondes Ultrason, magnétisme permanent, méthode du champ électrostatique, ... Malheureusement ces applications sont limitées vu leur complexité, et la faible efficacité comme cela a été reporté par Amjad et Hui et al. Crolet et Lédion (Amjad2000;Liu et al. 2009 et Crolet et Lédion 1998).

I.5.2. Les méthodes chimiques

Les méthodes chimiques consistent à éliminer les ions contribuant dans le dépôt de tartre : le calcium Ca^{2+} et les HCO_3^-/CO_3^{2-}. Ces méthodes comprennent *la vaccination à l'acide*, *l'échange ionique*, par *chélation des ions*, *décarbonation à la chaux* et l'emploi *minime des inhibiteurs*. Les deux premiers procédés demandent une quantité considérable d'agents chimiques ce qui rend les

procédés assez couteux et affectent l'environnement. Par contre l'emploi des inhibiteurs est plus économique, bien que cela n'empêche pas la génération de déchets et la pollution.

Les inhibiteurs d'entartrage les plus connus sont : les polyphosphates, les phosphates organiques, les acides poly-carboxyliques. L'étude de ces inhibiteurs a été bien détaillée par Martinod (Martinod 2008).

I.5.3. Mécanismes d'inhibition du tartre

Les mécanismes mis en jeu demeurent non élucides. Le phénomène d'inhibition ne comporte pas des réactions chimiques mais passe par un processus physique complexe comprenant une adsorption et un processus de nucléation et de croissance cristalline. De ce fait plusieurs modes d'actions sont envisagés : il s'agit donc de retarder la germination, limiter la vitesse de croissance des cristaux, favoriser la germination homogène au détriment de la germination hétérogène, ou bien donner aux cristaux une structure *destructible et non adhérente* (Wang et al. 2001).

I.5.4. Les inhibiteurs de tartre

Plusieurs études ont démontré l'efficacité des inhibiteurs de tartre qu'ils soient minéraux ou organiques. L'effet d'inhibition de tartre par les ions métalliques Cu^{2+} et Zn^{2+} se traduit par la formation de carbonates mixtes de calcium et de cuivre $Cu_xCa_{1-x}CO_3$ et les carbonates de zinc et de calcium $Zn_xCa_{1-x}CO_3$. Le mécanisme de l'inhibition repose sur l'énergie de déshydratation des ions Cu^{2+}et Zn^{2+}qui est plus importante que celle des ions Ca^{2+}, ceci permet de bloquer la croissance des germes formés (Ghizellaoui et al.2004 ; Urion et Lejeune 1950 et Coetzee et al. 1998).

Les tri-polyphosphates de sodium s'adsorbent facilement sur les germes cristallins à cause de leurs dimensions qui sont proches de celles des structures de ces germes. Dans la maille de calcite, les atomes de calcium sont à une distance de 4,96 Å les uns des autres, alors que dans les polyphosphates, la distance entre les atomes de phosphore et de 4,99Å (Ismail et al. 1997).

Les phosphonates ont largement montré leur efficacité vis-à-vis du carbonate de calcium (Bousmene 2002) et vis-à-vis du sulfate de baryum (Quddus et Allam 2000; BinMerdhah 2012).

Rosset et al. (Rosset et al. 1999) ont montré que de très faibles concentrations d'inhibiteurs des types phosphonates organiques ou polycarboxylates inhibent la précipitation de carbonate de calcium dans des eaux de forage.

Un certain nombre de substances organiques d'origine naturelle ont un pouvoir tartrifuge reconnu: c'est le cas des métabolites d'algues planctoniques (Ladel et Leroy 1997) et des matières humiques (Bailly et al. 1998).

Ketrane et al. (Ketrane et al. 2009) ont travaillé sur cinq inhibiteurs commerciaux destinés à la lutte contre le tartre (HMPS, MEDPHOS, RPI2000, SECAL et STTP). Ils sont à base des phosphanates et polyphosphates et les polycarboxyliques. Ces inhibiteurs agissent par le mécanisme de la concentration limite (threshold). Ils ont trouvé que les phosphanates sont plus efficaces que les deux autres pour des températures inférieures à 50°C.

Abd-El-Khalek et Abd-El-Nabey ont travaillé sur un agent chimique qui est le hexa-metaphosphate considéré à la fois comme un inhibiteur de corrosion et d'entartrage. Ils ont utilisé les techniques électrochimiques : voltamétrie, chronoampérométrie et les impédances électrochimiques (Abd-El-Khalek et Abd-El-Nabey 2013). En conclusion ils ont trouvé que le SHMP était efficace, à la fois comme inhibiteur de tartre dans les circuits de refroidissement des stations de dessalement, mais aussi comme inhibiteur de corrosion.

Le but de la deuxième partie de notre travail consiste à étudier des inhibiteurs à la fois de tartre et de corrosion. Nous avons fait des investigations par des techniques électrochimiques en suivant une démarche similaire à celle de Karouia et al. (Karouia et al. 2013). Sauf que cette dernière a employé de l'eau de mer artificielle contenant du Mg^{2+} sur un substrat qui est un acier inoxydable. Les paramètres d'étude sont les variables thermohydrauliques : la température la vitesse d'agitation et le potentiel de polarisation. La caractérisation a été faite par les moyens de caractérisation de surface le MEB, le DRX et le Raman, où elle confirme la formation de la brucite pour des températures supérieures à 30°C et un potentiel de polarisation supérieur à -1.1 mV/*Ag-AgCl*.

Dans notre cas nous nous sommes affecté au permanganate de potassium qui outre leur caractère oxydant reconnu, a été considéré comme inhibiteur de corrosion uniforme dans certains travaux.

I.6. Le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium est un sel inorganique de formule chimique $KMnO_4$. Il est composé d'ions potassium K^+ et d'ions permanganates MnO_4^-. Les atomes de manganèse y sont au degré d'oxydation +VII, si bien que son nom selon l'IUPAC est manganate (VII) de potassium. Ce composé est également connu sous les noms de "sel de potassium" ou de "cristal de Condy". Le

permanganate de potassium est un oxydant très puissant. À l'état solide, il se présente sous la forme de cristaux violets. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, il forme une solution aqueuse violette. C'est un composé sans odeur, et au goût amer.

Il a été découvert par Gahn en 1659. Il est utilisé dans les usines de traitement d'eau de consommation autant qu'un oxydant pour oxyder le fer et le manganèse. Il est également utilisé comme désinfectant et comme désodorisant, ainsi que comme un antidote pour les empoisonnements par le phosphore.

I.6.1. La chimie des permanganates

Le permanganate de potassium est hautement réactif dans l'industrie et les traitements des eaux. Il a le pouvoir d'oxyder une gamme assez grande des substances inorganiques et organiques. Le permanganate de potassium (+VII) se réduisent en dioxyde de manganèse MnO_2 (+IV) sous forme d'un solide noir (Hazen et Sawyer. 1992). Toutes ces réactions sont exothermiques. En milieu acide nous avons les réactions suivantes (Lide 1990) :

$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 2H_2O \; ; E°=1{,}68V/ESH \quad (I.57)$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \; ; E°=1{,}51V/ESH \quad (I.58)$$

Dans des conditions alcalines nous aurons :

$$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \rightarrow MnO_2 + 4OH^- ; E°=0{,}60V/ESH \quad (I.59)$$

Les différentes espèces ioniques à base de manganèse sont présentées dans le diagramme E-pH du Mn de la figure I- 19:

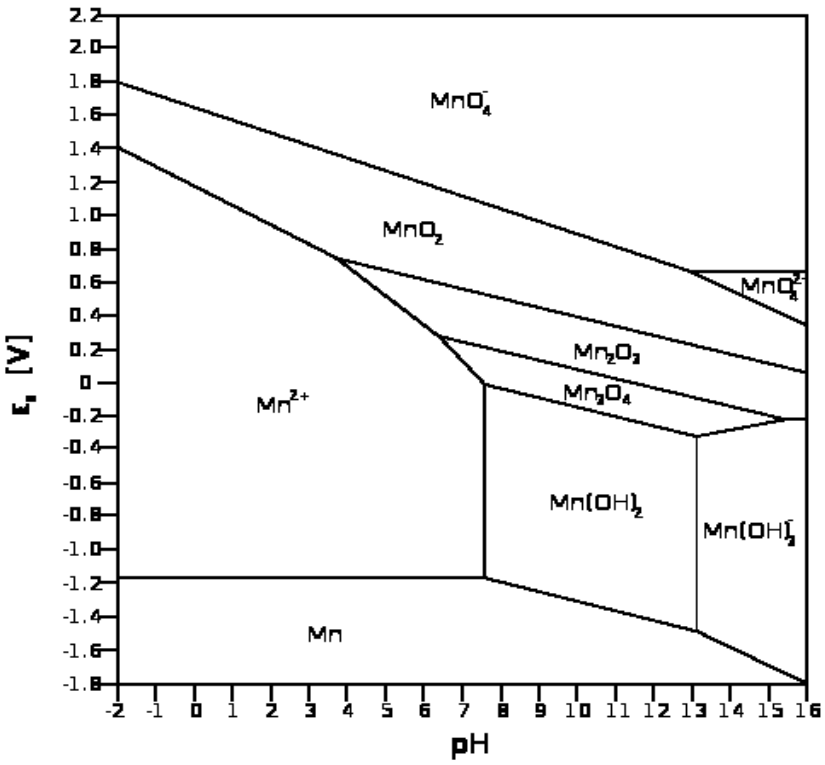


Figure I- 19 : Diagramme potentiel-pHdu Mn (Pourbaix 1963).

I.6.2. Caractéristiques du dioxyde de manganèse

Plusieurs études s'attachent au dioxyde de manganèse pour ses propriétés d'adsorption de métaux lourds pour le stockage des déchets nucléaires et pour le traitement des eaux. La hollandite synthétique, par exemple, est utilisée pour immobiliser des éléments radioactifs dans les déchets nucléaires (Nistor et al.1994 ; Sinclair et al. 1980).

Le dioxyde de manganèse est aussi utilisé comme matériau d'électrode de super-condensateur. Comme il est très utilisé comme matériaux d'électrode dans les piles sèches tels les piles alcalines et les piles Zn-Cd.

Parmi les nombreuses variétés du dioxyde de manganèse, on trouve le dioxyde de manganèse naturel ou synthétique avec des compositions chimiques $MnO_{1,5}$– MnO_2. Ceci dépend de la présence de cations, d'anions d'hydroxyde, ou de molécules d'eau insérées dans la structure (Chalmin 2003). Nous citons ci-dessous quelques variétés du dioxyde de manganèse et leurs caractéristiques.

I.6.2.1. β-MnO_2 (pyrolusite)

La pyrolusite est caractérisée par des empilements d'octaèdre distordus MnO_6 qui partagent leurs arrêtes. Les octaèdres vides organisés en files forment des tunnels. De façon plus générale, on

peut décrire cette structure comme un empilement compact oxygéné de type ABAB dont la moitié des sites octaédriques est occupée par des ions Mn^{4+}.

La pyrolusite est considérée comme la seule variété du dioxyde de manganèse dont la structure est pratiquement la même dans un grand domaine de température. Une vue de la structure du dioxyde de manganèse*β-MnO_2* est présentée sur la figure I- 20. Les valeurs des paramètres structuraux sont : a = b = 4,404 Å, c = 2,873 Å (Bolzan et al. 1993).

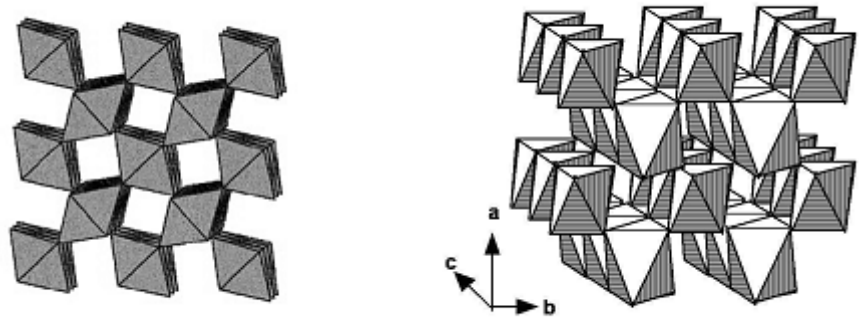


Figure I- 20 : Structure cristallographique de β-MnO_2 (Figueroa et al. 2005).

I.6.2.2. α-MnO_2 (ramsdellite)

Cette phase possède de larges tunnels de sites vacants de section quatre fois plus grande que ceux de la pyrolusite, où s'insèrent les cations A^{n+} comme il est schématisé sur la figure I- 21. Plusieurs auteurs (Post et al. 1988**)** ont décrit ces phases comme de bons matériaux d'électrode pour les batteries au lithium.

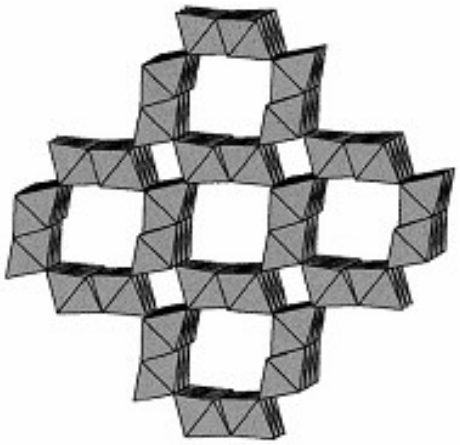


Figure I- 21 : Structurecristallographique de α-MnO_2 (Gao et al. 2009).

I.6.2.3. γ-MnO_2 (nsutite)

La nsutite ou NMD « Natural Manganese Dioxide », est un minéral très répandu à travers le monde (Anderson 1996). Il se caractérise par une intercroissance aléatoire de pyrolusite et de ramsdellite. Dans tous les cas, les intercroissances sont telles qu'elles induisent une phase non stœchiométrique MnO_2-x (Burns 1983 ; Fernandes et al. 1985). La proportion de l'une et l'autre phase est variable suivant la provenance du minerai voir la figure I- 22. De ce fait, on constate des valeurs de x très variables ($0<x<0,1$). Ce matériau est le plus étudié du fait de son abondance et de ses propriétés électrochimiques (Chabre et Pannetier 1995).

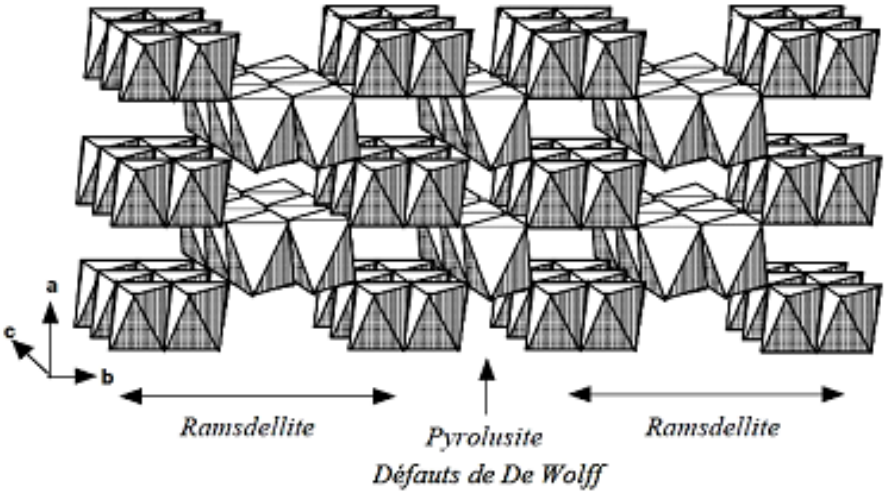


Figure I- 22 : Structurecristallographique de γ-MnO_2(Bailey et Donne 2011).

Tous les essais électrochimiques seront appliqués sur une électrode en acier (inoxydable ou au carbone) dans des solutions contenant des permanganates de potassium à des concentrations et des conditions thermohydrauliques variables. La caractérisation sera faite par la technique impédance électrochimique, le MEB et la DRX. Les résultats seront détaillés dans le troisième chapitre.

I.7. Modélisation

La logique floue, a pour objet l'étude des perceptions imprécises et le raisonnement approximatif. On peut donc la situer parmi les systèmes experts, de l'apprentissage et de l'intelligence artificielle, domaines qui composent les techniques d'intelligence artificielle au sein des sciences cognitives.

Les neuro-flous (NF) sont des algorithmes qui combinent les outils de neurones artificiels et la logique floue (Nauck 1997 ; Zerikat et 2005). L'utilité de ces algorithmes se situe dans leur aptitude à relier des observables physiques à des variables ou des facteurs spécifiques.

Avant d'entamer les NF il est judicieux de parler en premier lieu sur les réseaux neurones. Les réseaux de neurones artificiels (RNA) sont des outils mathématiques, dont la conception est inspirée du modèle biologique. Leur application s'étend à plusieurs domaines : classification des données, identification des modèles et approximation des fonctions,… Les réseaux de neurones ont démontré leur capacité à modéliser des phénomènes assez complexes, Leur principal avantage, comparé aux modèles de connaissance, est leur capacité à modéliser des processus sans avoir une connaissance approfondie des mécanismes mis en jeu. Ils s'appuient donc davantage sur la perception que sur le raisonnement (Dreyfus et al. 2004 ; Abdi 1994 ; Moutarde 2008). Les RNA ont connu des débuts prometteurs vers la fin des années 50, mais le manque d'approfondissement de la théorie a gelé ces travaux jusqu'aux années 80 où un intérêt plus important leur a été accordé à la faveur du développement des outils de calculs modernes.

La figure I- 23 montre le schéma général d'un réseau de neurones. Le réseau doit calculer des valeurs de sortie à partir de variables d'entrée. Une première série de neurones applique aux entrées N_i leur propre fonction d'activation, ce qui fournit un certain nombre de résultats. Une seconde série de neurones prend ces résultats en entrée. Chaque neurone de cette couche calcule une sortie à partir de données qui lui ont été transmises par les neurones de la couche précédente. Et ainsi de suite jusqu'à atteindre la dernière série de neurones : les sorties de ces derniers neurones sont alors les sorties du réseau *Ns*.

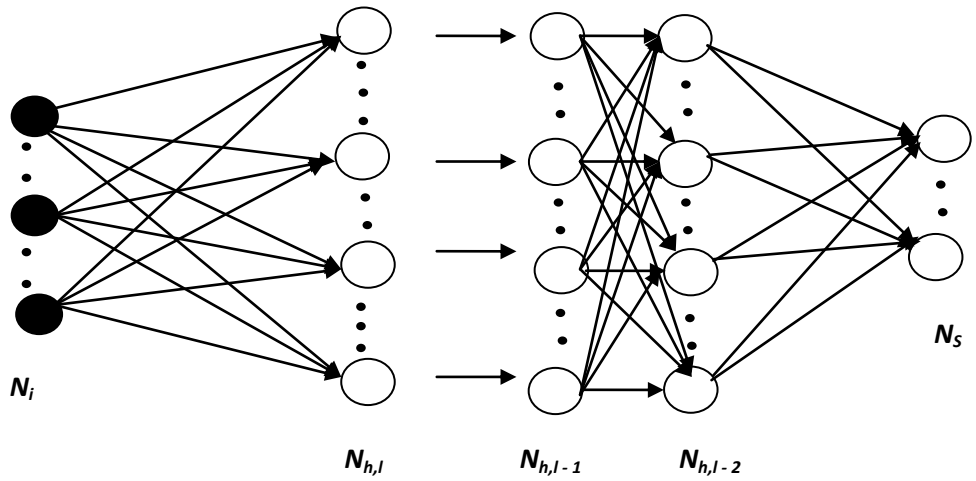


Figure I- 23 : Architecture d'un réseau neurone.

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

I.7.1. Le principe des neuro-flous

Les bases théoriques de la logique floue ont été établies en 1965 et publiées en 1973 par le professeur Lotfi A. Zadeh de l'Université de Californie de Berkeley (Zadeh 1973). La logique floue est une logique qui se substitue à la logique binaire. C'est une logique fondée sur des variables pouvant prendre outre les valeurs vraies ou fausses, des valeurs intermédiaires vraies ou fausses avec un certain degré (Chekroun et Djebbar 2006).

L'utilisation conjointe des réseaux de neurones et de la logique floue permet de tirer des avantages de ces deux méthodes : les capacités d'apprentissage de la première et la lisibilité et la souplesse de la seconde. Diverses combinaisons de ces deux méthodes ont été développées depuis 1988. Elles ont donné naissance aux systèmes Neuro-flous, qui sont le plus souvent orientés vers la commande de système complexe et les problèmes de classification (Benmiloud 2006).

La résolution des problèmes de prédiction de séries temporelles non linéaires montrent que les performances des NF dépassent celles d'autres méthodes aussi bien en termes de précision des résultats que d'efficacité d'apprentissage. Ils sont, par ailleurs, excellents dans le cas où les données disponibles sont limitées (Mahabir et al. 2006).

Selon l'interaction entre la logique floue et les réseaux de neurones, et compte tenu de nos objectifs, nous avons retenu deux types de systèmes neuro-flous à savoir : systèmes D'inférence neuro-flou adaptatifs (ANFIS) et inférence neuro-flou (INF) (Ould Abdeslam 2005).

I.7.2. Systèmes d'inférence neuro-flou adaptatifs *(ANFIS)*

Dans ce qui suit nous allons travailler avec la structure ANFIS, c'est un modèle de génération automatique de règles floues basé sur le modèle d'inférence de Takagi Sugeno, proposé par J-S.R. Jang (Jang et Sun 1995). C'est une structure à 5 couches qui affine les règles comme la montre la figure I- 24.

La première couche cachée fuzzifie "floue" les variables d'entrées : (Couche 1 Génération du degré d'appartenance 'des gaussienne') et les opérateurs type T-norme calculent la partie prémisse des règles dans la deuxième couche cachée (Génération du poids de la règle i). La troisième couche cachée (Normalisation des poids de la règle i) normalise les poids des règles suivit par la quatrième couche cachée (Calcul de la sortie des règles) où les paramètres des parties conclusions des règles sont déterminés. La couche de sortie (Couche 5 somme les sorties de la couche 4) calcule la somme de tous les signaux venant de la quatrième couche (Jang 1993).

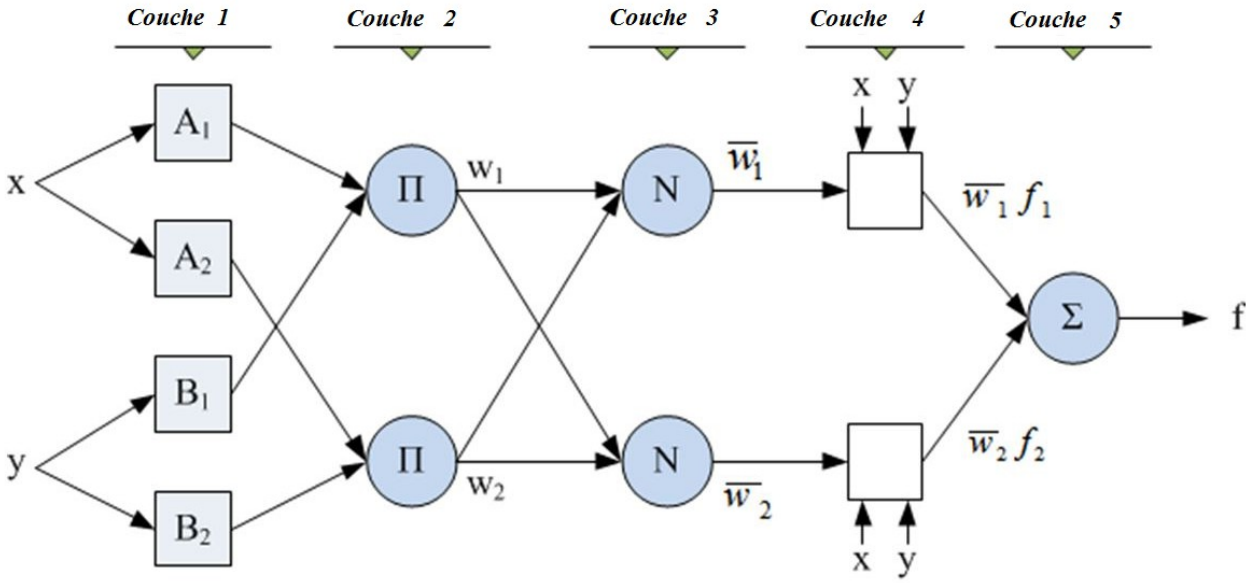


Figure I- 24 : Architecture ANFIS.

Le réseau ANFIS utilisé dans ce travail a été programmé par la boite à outil de la logique floue dans le logiciel MATLAB (Version 7.12) (Fuzzy Logic Toolbox 2011).

Où :

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

Chapitre II

Matériaux, techniques expérimentales et méthodologie

Dans ce chapitre l'ensemble des méthodes électrochimiques (la voltamétrie lenéaire et cyclique, potentiométrie et les impédances électrochimiques) couplées aux autres méthodes de caractérisation (la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage MEB, la diffraction à rayon X DRX, la spectroscopie infrarouge FTIR et la Calorimétrie différentielle à balayage DSC) ont été exposées. Les résultats expérimentaux seront exploités par le calcul de prédiction du potentiel de piqûration en couplant des réseaux de neurones et la logique floue (neuro-flou).

II.1. Matériaux utilisés

II.1.1. Echantillons

Le premier échantillon c'est l'acier au carbone à 0,18% ; avec lequel est fabriqué le circuit de refroidissement secondaire de réacteur de Birine, le second échantillon c'est l'acier inoxydable AISI 316L constituant l'électrode tournante, quand on le trouve fréquemment dans les installations industrielles.

II.1.1.1. Acier au carbone

L'acier étudié est un acier au carbone. Son analyse chimique a été réalisée par fluorescence X au complexe sidérurgique d'El Hadjar. La fluorescence X est une technique non destructive qui permet l'analyse des éléments dans un matériau. Son principe repose sur l'excitation d'électrons des couches internes des atomes du matériau par des rayonnements X et la collecte des photons issus de la désexcitation (Brundle et al.1992 ; Skoog et al. 1997).

La composition chimique de l'acier du circuit secondaire est rapportée dans le tableau II- 1. Selon cette composition, la désignation de cet acier sur la base de la norme française AFNOR serait "NF A 35-551".

Tableau II- 1 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier au carbone.

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

La présence d'inclusions métalliques et non-métalliques induit souvent une initiation de corrosion localisée (Webb et al. 2001 ; Suter et Alkire 2001). La raison est la différence de composition qui conduit à une différence de potentiel laquelle provoque la formation de piles locales. Nous avons effectué des observations au microscope optique de la surface de l'acier étudié. Ces observations

sont rassemblées sur la figure II- 1, l'image (a) est obtenue après polissage de la surface et avec un grossissement de x500, alors que la deuxième image est obtenue après une attaque de la surface par du Nital selon la norme ASTM E-407. L'attaque au Nital permet en effet de distinguer les phases qui constituent l'acier. Le Nital est un mélange de 3 % acide nitrique et 97 % alcool. En plongeant le matériau dans le Nital pendant 10 secondes, nous obtenons une attaque préférentielle de la surface. La phase claire de l'image (b), est appelée ferrite. Elle est composée du fer. La phase sombre, appelée perlite, est composée de ferrite et de cémentite et c'est au niveau de la cémentite que le carbone est présent. Le rapport de phase perlite/ferrite est faible.

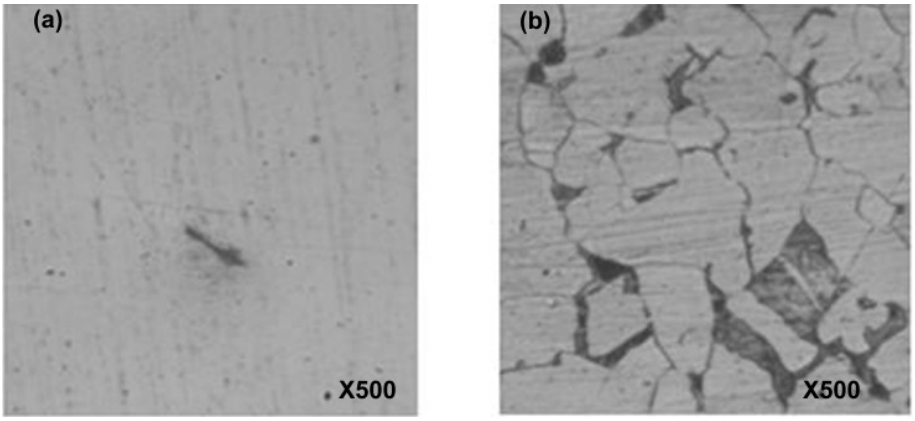


Figure II- 1 : Micrographies optiques de la surface de l'acier (a) après polissage ; et (b) après attaque au Nital.

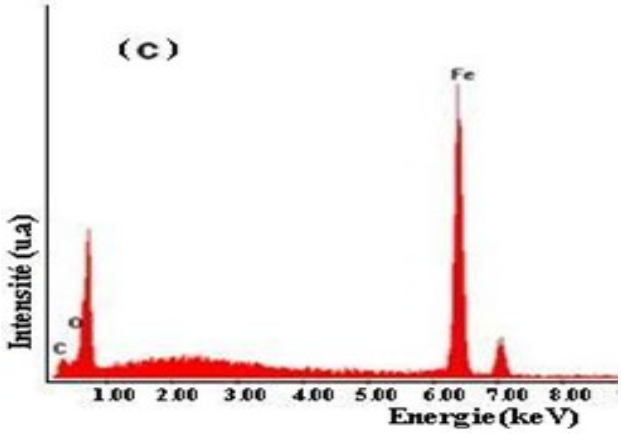


Figure II- 2 : Spectre EDS de l'acier au carbone.

Des travaux précédents menés dans notre laboratoire ont étudié l'influence du taux de carbone et donc du rapport des phases sur les performances de l'acier face à la corrosion localisée. Il a été démontré que pour une faible concentration de chlorure et pour un faible taux de carbone le rapport perlite/ferrite est faible et dans ces conditions la performance face à la corrosion localisée est importante (Boucherit et Tebib 2005).

II.1.1.2. Acier inoxydable

Plusieurs types de matériaux sont utilisés dans les installations énergétiques. Parmi ces matériaux, les aciers inoxydables qui résistent le mieux à la corrosion uniforme. Ils constituent une grande famille d'alliages métalliques qui contient, tous en commun, du fer et du chrome.

Dans notre travail nous avons utilisé un acier inoxydable dont la composition chimique est indiquée au tableau II- 2. Cette composition a été déterminée par fluorescence X au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger. Celle-ci indique que le matériau est un acier de type 316L.

Tableau II- 2 : Composition chimique en pourcentage massique de l'acier inoxydable.

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	N	Cu	Co	Fe
%	0,018	0,4	1,74	0,038	0,029	16,55	10,06	2,03	0,014	0,067	0,45	0,160	Balance

Nous avons effectué des observations au microscope optique de la surface de l'acier étudié. Ces observations sont rassemblées dans la figure II- 3. L'image (a) a été obtenue juste après polissage de la surface. L'image (b) a été obtenue après révélation par l'Acide Oxalique à 10%.

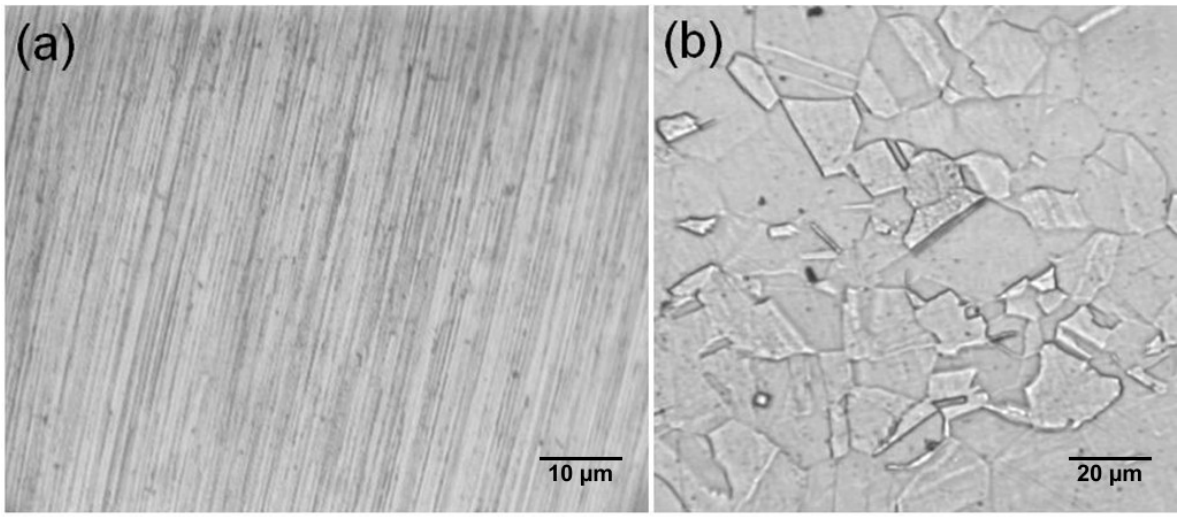


Figure II- 3 : Observation de la surface de l'acier AISI 316L au microscope optique: (a) après polissage, (b) après polissage et révélation par l'Acide Oxalique à 10%.

II.1.2. Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail utilisée pour les essais électrochimiques, sans agitation, est préparée à partir d'une chute d'acier du circuit secondaire figure II- 4a, du quelle nous avons usiné un cylindre de diamètre 5,34 mm, figure II- 4b. Ensuite ce dernier est soumis à un traitement thermique à 950°C pendant une demie heure suivi d'un refroidissement lent, afin de lui procurer une homogénéité structurale. Un fil électrique est alors soudé sur l'une des bases du cylindre. Et puis, l'échantillon est recouvert d'un vernis isolant électriquement et inerte chimiquement qui permet de protéger le

contour de l'échantillon des attaques latérales. Finalement, l'échantillon est enrobé dans une résine époxy tel qu'il est indiqué sur la figure II- 4c.

La surface du matériau de l'acier au carbone à 0,18% en carbone, exposée à la solution est 0,224 cm^2. Avant chaque expérience, la surface est polie au papier abrasif 800 mesh, ensuite rincée avec l'acétone puis l'eau désionisée.



(a) **(b)** **(c)**

Figure II- 4 : Les étapes d'élaboration de l'électrode de travail.

II.1.3. Préparation de l'électrode tournante

L'électrode tournante faite en acier inoxydable AISI 316L, est préparée selon le schéma indiqué en annexe A. La surface mise en contact avec l'électrolyte est de 0,196cm^2. Cette électrode est reliée à un système d'agitation constante et homogène au voisinage de l'électrode. Le modèle du dispositif tournant est EDI 101 de la marque Radiometer Analytical. La vitesse de rotation est comprise entre 0 et 5000 tr/min.

La figure II- 5 schématise une électrode tournante à disque et indique les lignes de courant engendrées par la rotation de l'électrode. Du fait de la rotation, le liquide arrivant au voisinage de la surface est expulsé du centre vers les périphériques de l'électrode, ce qui crée une aspiration de l'écoulement, perpendiculaire à la surface de l'électrode, et dirigée au centre de celle-ci.

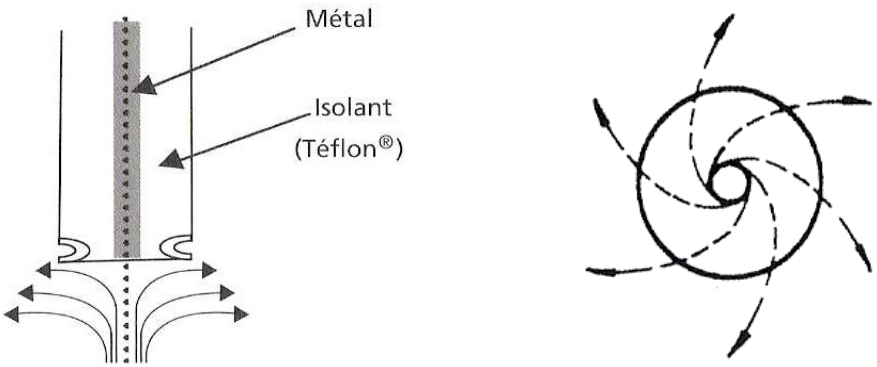


Figure II- 5: Principe de fonctionnement d'une électrode tournante à disque.

Ce mouvement hydrodynamique permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion δ (µm) en fonction de la vitesse angulaire Ω (rad.s^{-1}). Cette couche de diffusion stationnaire de quelques dizaines de micromètres d'épaisseur se trouve au voisinage immédiat de la surface. La réaction électrochimique est localisée dans cette couche de diffusion et on considère qu'il n'y a pas de variation de concentration à l'extérieur de cette couche.

Lorsque les phénomènes de migration sont négligeables, la densité de courant limite à la surface du disque tournant obéit à l'équation de Levich (Levich et Landau 1942) qui se déduit des bilans de matière et de quantité de mouvement :

$$i_{lim} = 0{,}621\, n_e F C_A \mathcal{D}_A^{2/3} \Omega^{1/2} \nu^{-1/6} \qquad \text{(II. 1)}$$

Cette solution donnant i_{lim} constitue la solution de Levich pour le transport de matière par diffusion pour un disque circulaire tournant en régime *laminaire* permanent et *isotherme*.

Si on fait varier le potentiel d'une électrode à disque tournant à vitesse de rotation constante, à partir du potentiel d'équilibre, la densité de courant suit l'équation de Butler-Volmer correspondant à un contrôle par la cinétique de transfert de charge (Bard et Faulkner 2001).

II.2. Solutions chimiques

Les solutions chimiques considérées ont été préparées à partir de réactifs analytiques et de l'eau désionisée de conductivité ionique est environ 1 µS/cm et un pH est généralement entre 5,5 et 6,5. Les principaux réactifs utilisés sont :

Chlorure de sodium : *NaCl* en poudre de masse molaire 58,45g/Mol,

Molybdates de sodium : $Na_2MoO_4, 2H_2O$ en poudre de masse molaire 241,95 g/Mol;

Tungstates de sodium : $Na_2WO_4, 2H_2O$ en poudre la masse molaire 329,87 g/Mol;

Silicates de sodium: $Na_2O.\ SiO_2$ présentant un rapport Na_2O/SiO_2 égal à 1,03±0,03 de masse molaire 122,04 g.

Mono-phosphate de sodium : $NaH_2PO_4,\ 2H_2O$ en poudre de masse molaire 241,95 g/Mol;

Di-phosphate de sodium : $Na_2HPO_4,\ 12H_2O$ en poudre de masse molaire 358,14 g/Mol;

Triphosphate de sodium : $Na_3PO_4,\ 12H_2O$ en poudre de masse molaire 380,12 g/Mol;

Carbonates de sodiumNa_2CO_3 en poudre de masse molaire 105,98 g/Mol.

Bicarbonates de sodium$NaHCO_3$ en poudre de masse molaire 84,00 g/Mol.

Iodates de potassium : KIO_3 en poudre de masse molaire 214,00 g/Mol.

Chlorures de calcium : $CaCl_2$ en poudre de masse molaire de 110,98 g/Mol.

Permanganates de potassium$KMnO_4$ en poudre de masse molaire 158,03 g/Mol.

Occasionnellement, nous avons utilisé de la soude *NaOH* ou de l'acide nitrique HNO_3 pour effectuer des ajustements de pH.

Les résultats électrochimiques dépendent largement du pH et de la conductivité ionique des solutions et également de la température. Sauf indication contraire la température des solutions est égale à 25° C. Le pH et la conductivité ionique varient avec la composition chimique de la solution. Ces deux grandeurs sont mesurées directement après la préparation de la solution au moyen d'un pH-mètre et conductimètre de marque HACH voir figure II- 6 ci-dessous.



Figure II- 6 : Matériels et produits chimiques utilisés pour la préparation des solutions.

II.3. Le montage électrochimique

Les études électrochimiques ont été menées au moyen d'un montage électrochimique à trois électrodes que l'on peut voir sur la figure II- 7.

Une cellule en verre ouverte d'une capacité de 250 ml a été adaptée pour contenir des électrodes et la solution à étudier. Dans la majorité des cas nous avons travaillé 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.

1- L'électrode de travail est constituée soit d'une électrode fixe, faite en acier au carbone dont la composition est indiquée au tableau II- 1, ou bien d'une électrode tournante faite de l'acier inoxydable 316L dont la composition est reportée sur le tableau II- 2.



Figure II- 7 : Image descriptive du montage électrochimique.

2- L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée Hg_2Cl_2/HgCl/Cl constituée d'un fil de platine plongé dans une solution KCl saturée soit 3,4 Mol/litre.

3- La collecte du courant est assurée par la contre électrode composée d'une feuille de platine de 20 cm^2. Le platine est un bon conducteur électrique et il est suffisamment inerte chimiquement.

L'étude des inhibiteurs de corrosion localisée est effectuée à la température de 25°C et sans agitation de la solution. Toutefois, pour les expériences à haute température allant jusqu'à 70°C, nous avons utilisé une cellule thermostatée présentée sur la figure II- 8. La précision de l'appareil

est de 0,01 °C. L'agitation de la solution est assurée par une électrode tournante comme il est indiqué sur la figure II- 9.



Figure II- 8 : Montage utilisant une cellule thermostatée et un bain marie.



Figure II- 9 : Système de rotation de l'électrode de travail.

II.4. L'équipement électrochimique

Les expériences électrochimiques ont été menées au moyen de deux potentiostats :

- Un potentiostat de marque EG&G modèle 273A capable de délivrer des courants stables dans la gamme 1µA-2A. Le potentiostat possède trois sorties pour le contrôle des trois électrodes et une interface de contrôle et d'acquisition de données. Il est piloté par le logiciel "Soft Corr. III M352" dont l'interface est indiquée par la figure II- 10.

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

  - Vitesse de balayage de : 1 mV/s ;
  - Bornes de potentiel : de -0,8 à +1 V/SCE ;
  - Sensibilité du courant : 1µA ;



Figure II- 10 : Potentiostat de marque EG&G modèle 273A.

- Un potentiostat de marque EG&G modèle Parstat 2273 voir figure II- 11, capable de délivrer des courants stables dans la gamme 40 pA – 2 A. 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 "Powersuite", ce potentiostat est doté d'un module d'impédances électrochimiques capable de balayer un domaine de fréquence de 1MHz-10µHz.



Figure II- 11 : Potentiostat de marque EG&G modèle PARSTAT 2273.

II.5. Techniques expérimentales

II.5.1. Techniques électrochimiques :

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées en deux groupes : les méthodes dites stationnaires et les méthodes dites non-stationnaires ou transitoires.

II.5.1.1. Méthodes stationnaires :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état de pseudo-équilibre. Ces méthodes se basent sur la mesure et le contrôle du potentiel de polarisation, du courant traversant l'électrode et du temps. Parmi ces méthodes :

a) Le potentiel du circuit ouvert

Le contact d'un matériau avec un milieu électrolytique s'accompagne de réactions d'oxydation et de réduction qui engendrent des courants anodiques et cathodiques. Au cours du temps, un équilibre s'établi et conduit à un courant global nul. Cette situation a lieu à un potentiel bien spécifique appelé potentiel de circuit ouvert (E_{corr}). Toutes les réactions électrochimiques susceptibles d'avoir lieu au niveau de l'interface matériau/solution vont s'établir relativement à E_{corr}.

Dans notre travail, nous avons souvent été emmené à mesurer E_{corr}. Sauf indication contraire, le potentiel de circuit ouvert est relevé après 20 minutes d'immersion de l'électrode de travail dans la solution.

b) La voltamétrie linéaire : courbes intensité-potentiel

La potentiodynamique est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel *E* à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant *I*. La courbe de polarisation *I = f(E)* ainsi obtenue est caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiel explorée. Compte tenu de la géométrie de la surface du matériau et de sa rugosité, on utilise plutôt la densité de courant *i* pour le tracé des courbes *i = f(E)*. Le domaine de balayage s'étend de -1 V/ECS jusqu'à 1V/ECS. Ce domaine se situe entre les zones de réduction et de l'oxydation de l'eau. Le balayage du potentiel est généralement effectué à une vitesse de 1 mV/s. En effet, la vitesse de balayage doit être faible pour que la réponse du système puisse être considérée stationnaire et que les conditions soient proches de la réversibilité thermodynamique. Il est possible de constater que plus la vitesse de balayage est faible plus les voltamogrammes notamment les potentiels de piqûration sont reproductibles.

Les courbes de polarisation *i = f(E)* présentent une partie intéressante dans un domaine *anodique* et *cathodique* autour de E_{corr}, appelé domaine de Tafel. Le tracé de ces courbes en coordonnées semi-logarithmiques, pour des surtensions $\eta \leq |100|$mv présentent des parties linéaires communément appelées droites de Tafel (Landolt 2007). Le tracé de ces droites et l'estimation de leur intersection comme indiqué sur la figure II- 12 permet de déduire des paramètres électrochimiques du système. Cette méthode d'extrapolation est basée sur l'équation *i*=f(*η*) de Butler-Volmer :

$$i(\eta) = i_a + i_b = i_{corr}\left(exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - exp\left(\frac{-(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right)\right) \qquad \text{(II.4)}$$

Où

- *n:* nombre d'électrons mis en jeu ;
- *i :* densité de courant global (A.cm^{-2}) ;
- *α:* coefficient de transfert électronique ($0 < \alpha < 1$) ;
- *η :* surtension appliquée à l'électrode (V) ;
- i_{corr}*:* densité de courant de corrosion (A.cm^{-2});
- *R:* constante des gaz parfaits (8314 J.mol^{-1}.K^{-1}) ;
- *T :* température (K) ;
- *F* : constante de Faraday (96450 C).

Si on représente une courbe de polarisation expérimentale en coordonnées log|*i*| (la densité du courant) = f(η), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de

corrosion, donne la valeur de la densité du courant de corrosion i_{corr} (A.cm^{-2}) comme il est présenté sur la figure II- 12. Les pentes des droites de Tafel sont déterminées en fonctions des coefficients de Tafel suivant les équations :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \text{et} \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)\, nF} \qquad \text{(II.5)}$$

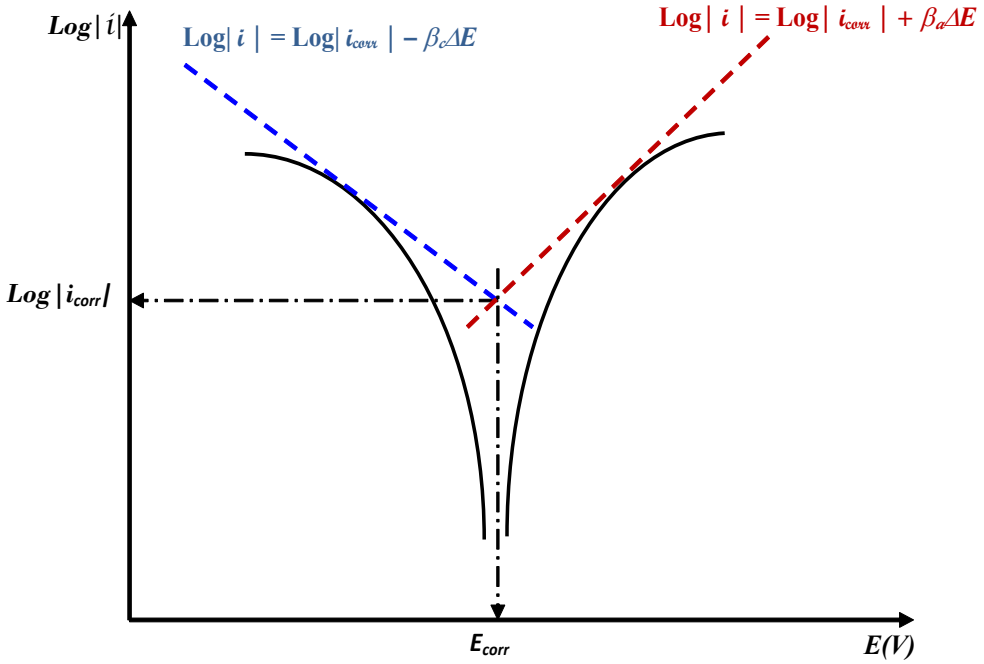


Figure II- 12 : Représentation schématique de la relation Bulter-Volmer (droites de Tafel).

Une fois le voltamogramme obtenu, nous en tirons le potentiel de corrosion E_{corr}, le courant de corrosion correspondant i_{corr} et la résistance de polarisation, dite de Stern (Stern et Geary 1957), au voisinage de E_{corr}. Celle-ci permet de déterminer la résistance de polarisation Rp, qui est la pente de la courbe $E=f(i)$ tel que cela a été rapporté par Tristancho et Chacon (Tristancho-Reyes et Chacón-Nava 2011). La résistance de polarisation, R_p est exprimée par la relation suivante :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a+\beta_c) i_{Corr}} (\Omega . cm^2) \qquad \text{(II.6)}$$

Pour un processus faradaïque, dans lequel les courants anodiques correspondent à l'oxydation de la matrice du matériau, il est possible d'estimer la vitesse de corrosion à partir de la mesure de R_P (Mansfeld et al.1985). De l'équation (II.7), on peut constater que plus Δi est grand plus R_p est petit. Une faible valeur de R_p correspond donc à une forte vitesse de corrosion et inversement. Il faut toutefois veiller, pour les études de longues durées, à ce que les conditions (température, concentration, agitation…) soient maintenues constantes.

c) Voltamétrie cyclique

La voltamétrie cyclique est un type de voltamétrie linéaire où plusieurs cycles de balayage sont effectués. L'intérêt de la voltamétrie cyclique réside dans la possibilité de faire croitre des couches d'oxydes, de réduire ou oxyder préférentiellement des espèces ou de provoquer, sur la base de considérations cinétiques des réactions particulières.

d) La Chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre pour un potentiel imposé l'évolution du courant en fonction du temps. L'intégration de la courbe chronoampérométrique ($i=f(t)$) obtenue permet, dans le cas du suivi de formation d'un film, de déterminer la charge Q fournie pour sa formation. Par ailleurs pour des études de corrosion localisée, cette courbe permet de déterminer le temps d'incubation des piqûres, d'estimer la durée de présence de piqûres métastables et leur évolution irréversible.

Dans notre travail, nous avions eu recours aux mesures par chronoampérométrie lors de la réalisation de dépôts de tartre ou de l'oxyde de manganèse. Généralement ces mesures sont faites pour des durées de deux heures.

II.5.1.2. Méthodes transitoires (Les impédances électrochimiques)

Lorsqu'on est face à des processus électrochimiques complexes, les courbes de polarisation n'interprètent pas réellement les mécanismes réactionnels, car le processus électrochimique est régit par la réaction la plus lente. Les techniques transitoires ou non-stationnaires apportent des éléments d'explication à ces processus, en séparant les phénomènes présents à l'interface métal/électrolyte.

Parmi ces techniques transitoires on peut citer la spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette dernière est appliquée pour détailler les mécanismes réactionnels intervenant dans les processus électrochimiques. Son principe repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques impose d'utiliser un signal de perturbation de faible amplitude afin de s'assurer qu'on travaille dans un domaine linéaire (Gabrielli1991 ; Schreiber 2000 ; Macdonald 2006).

Cette technique permet de différencier les divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique schématisée dans la figure II- 13 en fonction de la fréquence : les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences où ils sont exprimés par le transfert de charge, appelé *activation pure*, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences Ces

phénomènes ont lieu entre l'interface et l'électrolyte. Ils se basent sur le transport de matière, c'est la *cinétique mixte d'activation et diffusion* (Ribaut 2008).

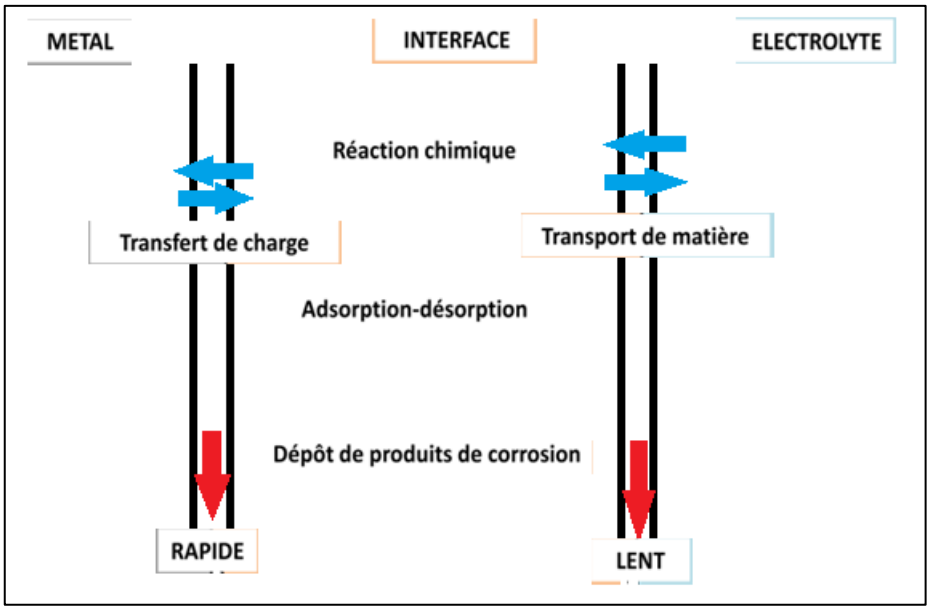


Figure II- 13 : Différents processus électrochimiques à l'interface métal/électrolyte.

La technique d'impédances électrochimiques consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f. L'étude des systèmes électrochimiques en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0) Voir la figure II- 14, que l'on suppose quasi-stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution considérable du système :

$$E(t) = E_0 + \Delta E sin(\omega t) \qquad \text{(II.7)}$$

Avec :

- E_0 : la tension stationnaire de la cellule (V),
- ω : la pulsation en rad.s^{-1} (= 2πf),
- ΔE : l'amplitude de la variation de la tension (mV).

L'intensité du courant généré varie donc de manière sinusoïdale avec le temps, et présente un déphasage φ par rapport à la variation de tension imposée :

$$I(t) = I_0 + \Delta E sin(\omega t - \varphi) \qquad \text{(II.8)}$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0, E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée (Barsoukov et Macdonald 2005):

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{(j\omega t)}}{|\Delta I| e^{(j(\omega t - \varphi))}} = |Z| e^{(j\varphi)} \quad \text{(II.9)}$$

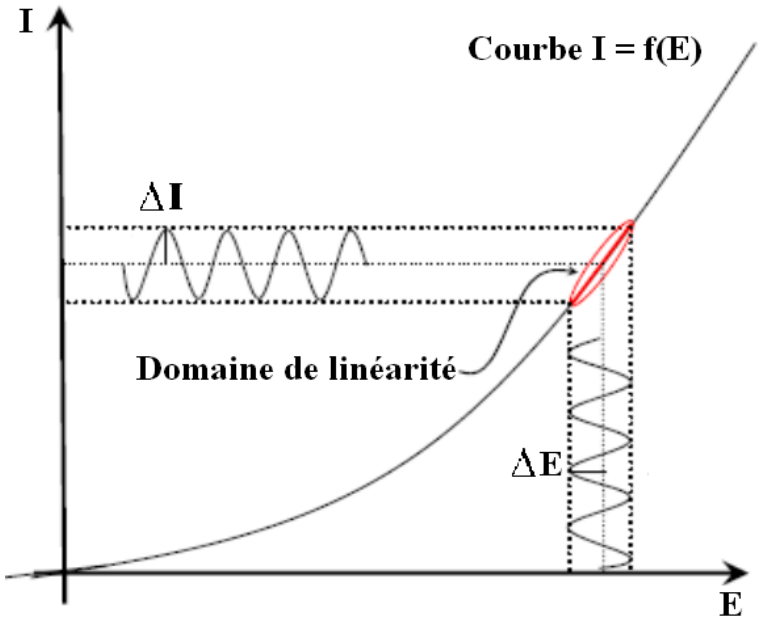


Figure II- 14 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire (Barsoukov et Macdonald 2005).

C'est suivant les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist ou bien par le diagramme de Bode qu'on peut déduire les mécanismes électrochimiques qui peuvent avoir lieu. Lorsque ces processus intervenant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, nous pouvons les simuler par un circuit électrique équivalent CEE, qui permet de modéliser les processus et obtenir les paramètres électrochimiques.

La plupart des modèles qui décrivent l'interface électrode/électrolyte considèrent que le courant faradaïque I_F et le courant de charge de la double couche I_c peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles représenté sur la figure II-15. (Surme et al. 2009).

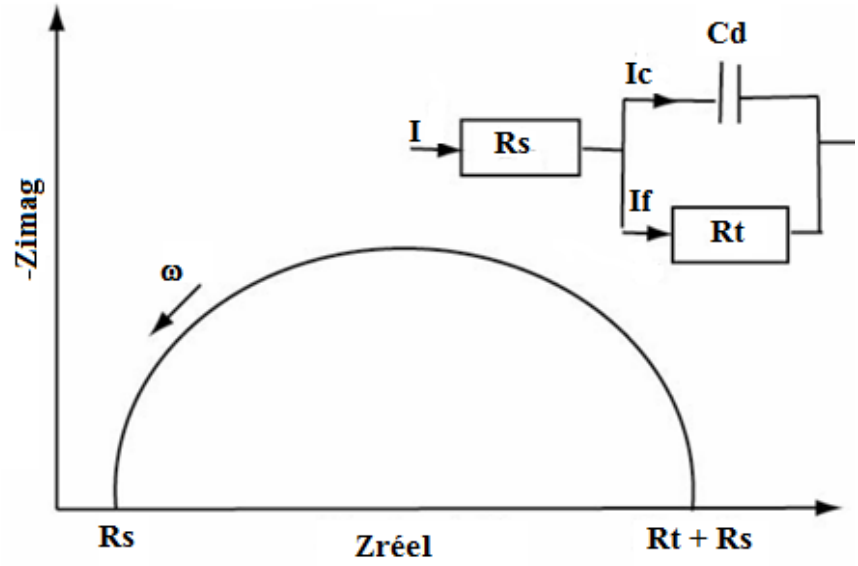


Figure II- 15 : Diagramme de Nyquist représentant un processus de transfert de charge et son circuit équivalent d'après Muller (Muller 2010).

La résistance R_s du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte. Dans un milieu d'étude, la concentration ionique doit être suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte. Dans ces conditions R_s devrait être faible. Elle peut être déduite du diagramme de Nyquist. Elle correspond à l'impédance totale du système lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$).

Le phénomène de charge de l'interface électrode/électrolyte provoque l'apparition d'un courant capacitif I_c qui traverse d'après le schéma la capacité C_d. Le courant faradaïque I_f traverse la résistance R_t. Cette résistance appelée résistance de transfert de charge correspond aux réactions de transfert électronique qui ont lieu au niveau de l'interface.

Les réactions électrochimiques ont lieu au niveau de l'interface électrode/électrolyte. Pour que ces réactions aient lieu, il faut qu'il y ait un transfert de matière de la solution vers l'interface dans les deux sens. Cette zone de diffusion s'appelle la couche de diffusion. Si celle-ci est infinie, l'impédance de diffusion est dite impédance de Warburg. Dans le schéma électrique équivalent, elle est souvent placée en série avec R_t tel qu'indiqué sur la figure II- 16. Elle s'exprime comme suit :

$$Zw(\omega) = \frac{\sigma(1-J)}{\sqrt{\omega}} \qquad \text{(II.10)}$$

Avec : σ constante de Warburg qui est exprimée en fonction des concentrations et les coefficients de diffusion des espèces oxydantes et réductrices :

$$\sigma = \frac{RT}{n^2F^2A\sqrt{2}}\left[\frac{1}{C_{red}\sqrt{D_{red}}} + \frac{1}{C_{ox}\sqrt{D_{ox}}}\right] \qquad \text{(II.11)}$$

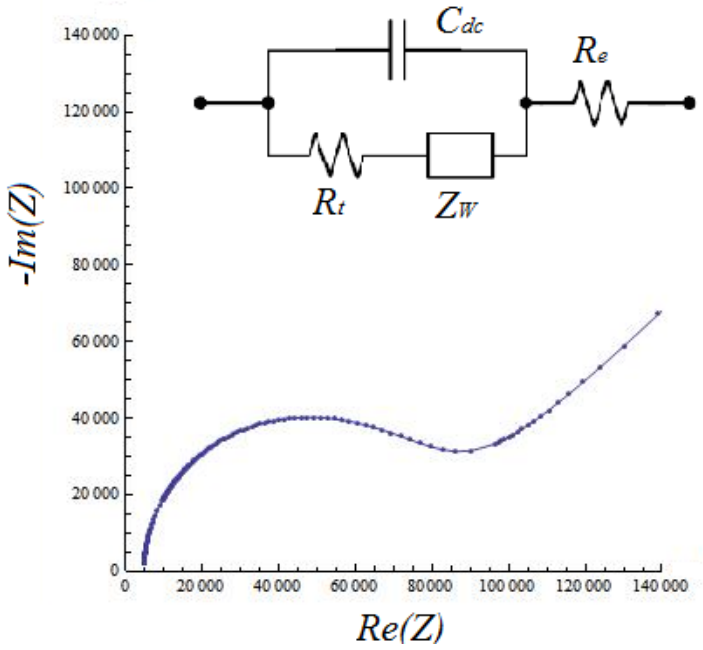


Figure II- 16 : Diagramme de Nyquist représentant une cinétique mixte, activation-diffusion et son circuit équivalent.

La couche de diffusion dépend de l'agitation. Le modèle d'impédance prend en considération à la fois les phénomènes de transfert de charge et de matière.

Dans le cas où il y a présence d'une couche poreuse, il faut introduire des composants supplémentaires au circuit précédent. Parmi ces composants on trouve le *CPE* Constant Phase Element, celui-ci est lié à des phénomènes physiques spécifiques : telle l'hétérogénéité et la rugosité de la surface (Rammelt et Reinhard 1994). Il peut être attribué aussi aux électrodes poreuses comme cela a été cité par Bisquert (Bisquert 2000). Le *CPE* est caractérisé par deux paramètres Q et α. α est compris entre 0 et 1. Le *CPE* est décrit par la relation :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q}(j\omega)^{-\alpha} \qquad \text{(II-12)}$$

Le *CPE* peut être utilisé pour décrire une résistance pure dans le cas où ($Q=R^{-1}$et $\alpha=0$) ; un condensateur pour ($Q=C$ et $\alpha=1$) ; ou un inducteur pour ($Q=L^{-1}$ et $\alpha=1$). De même il peut représenter un Warburg dans le cas où $\alpha=0,5$.

Dans le cas de la formation d'un film par dépôt, celui-ci évolue mais reste poreux. Dans ces conditions les schémas électriques de la figure II- 15 et la figure II- 16 changent. Nous pouvons alors schématiser le système par le schéma de la figure II- 17. Ce schéma a été avancé par Devos (Devos et al. 2006). Il tient compte des réactions de réduction de l'eau et de l'oxygène. Devos propose qu'au-delà de 80% de taux de recouvrement de la surface la réaction de réduction est dominée par la réduction de l'eau. Pour des taux de recouvrement supérieurs, c'est plutôt la réduction de l'oxygène qui serait la plus significative.

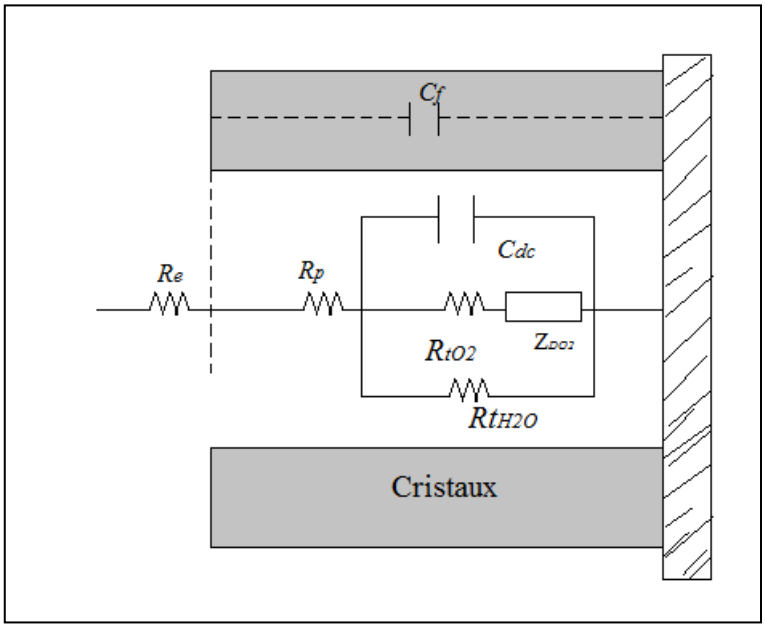


Figure II- 17 : Représentation électrique d'une surface d'électrode recouverte par un film poreux d'après Devos (Devos et al. 2006).

Dans la pratique, l'exploitation des résultats d'analyse par impédances électrochimiques est confrontée à un problème général. En effet, l'analyse d'un diagramme de Nyquist peut conduire à des schémas électriques différents. Aussi, il est important de concevoir raisonnablement les réactions susceptibles d'avoir lieu aussi bien au niveau de l'interface que dans la couche de diffusion.

Lors de l'acquisition de spectres d'impédances, nous nous fixons un potentiel de polarisation, souvent correspondant au potentiel de circuit ouvert ou au potentiel de formation du tartre : à -1V/ECS. A travers le logiciel de contrôle et d'acquisition de données PowerSuite, nous provoquons des perturbations de 10 mV autour du potentiel de polarisation. La fréquence des perturbations varie de 100 kHz à 10 mHz. Le courant qui traverse le système est alors collecté et par l'application de la formule (II-9), nous obtenons l'impédance *Z*. Les données expérimentales sont alors rassemblées en table de triplets (f, Z_{reel}, Z_{imag}). En parallèle le logiciel se charge de tracer le diagramme de Nyquist tels que ceux de la figure II- 15 et la figure II- 16. Pour l'obtention du circuit électrique équivalent, nous utilisons un autre logiciel ZSimpWin 3.5 qui, dans le cadre de suppositions et considérations physiques raisonnables, nous permet d'obtenir les paramètres électriques du circuit.

II.6. Techniques de caractérisation

Nous avons utilisé différentes techniques pour caractériser les dépôts élaborés dans cette étude par voie électrochimique.

II.6.1. Analyse de surface

II.6.1.1.Microscopie

a) Microscopie optique

La microscopie optique est utilisée en métallurgie et en métallographie pour examiner l'état de surface d'un métal et pour l'observation microscopique des surfaces de l'électrode avant et après les expériences électrochimiques. Généralement dotée d'une caméra avec un zoom qui atteint et dépasse même 1000x, voir la figure II- 18.



Figure II- 18 : Présentation du microscope optique.

b) Microscopie électronique à balayage

Le principe de la microscopie électronique à balayage (MEB) est basé sur les interactions électrons-matière. Cette technique est capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste à faire balayer la surface polarisable en un faisceau d'électrons qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Les MEB sont généralement équipés d'un spectromètre X qui permet leur utilisation en microsonde pour l'analyse chimique (Brundle et al.1992).

Dans cette étude nous avons utilisé un MEB de marque SEM –Philips XL 30 couplé avec un analyseur élémentaire EDS. Cet équipement est disponible au Centre CRNA d'Alger voir figure II-19.



Figure II- 19 : Microscope électronique à balayage Phillips XL30 ESEM.

II.6.1.2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique. Elle ne s'applique qu'à la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés. Elle ne peut être appliquée sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres). Cette technique permet de distinguer entre des produits ayant la même composition chimique brute, mais des formes de cristallisation différentes. Elle permet de discerner par exemple entre les différents aciers (acier ferritique, austénite…) ou les différents oxydes à base de manganèse (qui ont toutes la même formule brute MnO_2 *: α, γ, δ, θ...)* (Brundle et al. 1992).

La diffraction des rayons X a été utilisée dans ce travail pour caractériser les phases cristallines présentes sur l'électrode. Il s'agit soit de dépôt de tartre ou de celui du dioxyde de manganèse

L'équipement utilisé est un diffractomètre, de marque Philips de type PW1710 équipé d'une anticathode de cuivre (λ = 1,5406 Å) fonctionnant à une tension de 45 kV et une intensité de 40 Ma voir la figure II- 20. L'enregistrement des spectres est fait dans une plage d'angle 2θ comprise entre 20 et 70 °. Le pas de mesure 2θ est de 1° avec un temps d'accumulation de 1 seconde par pas. Le traitement des diffractogrammes a été fait par le logiciel X'Pert HighScore Plus version 2.1(2004) édité par PANanalytical.



Figure II- 20 : Diffractomètre Phillips PW 1710.

II.6.2.Spectroscopie Infrarouge

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(ou FTIR: Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est fondée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. De la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, elle permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Le domaine d'énergie de vibration des molécules correspond au domaine des longueurs d'onde entre 4000 cm^{-1}et 400 cm^{-1} (2,5– 25µm). Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise (Lau 1999).

Les analyses par FTIR ont été effectuées par un spectromètre de type : INFRALUM FT-02 voir la figure ci-dessous. Le balayage se fait entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 4 cm^{-1}. Les échantillons en poudre sont préalablement broyés ensuite mélangés avec du *KBr* (séché à 120°C), le rapport massique est de: 99,7% de *KBr* et de 0,3% de dépôt. Après mélange et homogénéisation, les échantillons sont compressés au moyen d'une pastilleuse hydraulique sous une charge de 10 tonnes/cm^2, pour obtenir à la fin des pastilles prêtes à l'analyse.

Cette technique a été utilisée afin d'analyser et d'identifier les dépôts réalisés dans cette étude. Les spectres IR ont été enregistrés et traités par le logiciel SpectraLum.



Figure II- 21 : Spectrophotomètre infrarouge de marque InfraLum.

II.6.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

L'analyse calorimétrique différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique basée sur la mesure de la différence de la chaleur émise ou absorbée par le matériau à étudier et une référence considérée inerte (l'Argon). Parmi les applications classiques de la DSC, on peut citer : (*i*) La détermination de la température de transition vitreuse ; (*ii*) les mesures de cristallinité; (*iii*) l'étude des transformations de phases; (*iv*) mesure de capacités calorifiques.

Le CRNB dispose d'un appareil DSC Setsys-Evolution 1500 avec SETSOFT2000 illustré par la figure II- 22. Nous avons fait appel à cette technique pour renforcer l'identification des dépôts réalisés dans cette étude.



Figure II- 22 : Equipement DSC Setsys-Evolution 1500.

Chapitre III

Résultats & Discussion

Ce travail a été mené au Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Le Centre dispose d'un réacteur nucléaire qui a plus de deux décennies de fonctionnement. Le réacteur dispose d'un système de refroidissement composé d'un circuit primaire ; des échangeurs de chaleur ; un circuit secondaire et des tours de refroidissement. Dans notre travail, nous nous sommes intéressés uniquement au circuit de refroidissement secondaire. Ce circuit d'une capacité de 1200 m^3 est ouvert sur l'atmosphère dans une région connue pour ses vents de sable saisonniers et des écarts importants en température. Le circuit est fait d'un acier au carbone de type A3 dont la composition est portée sur le tableau II-1.

Le vieillissement de l'installation, les conditions climatiques extrêmes ainsi que la vulnérabilité de l'acier engendrent naturellement une corrosion au niveau du circuit secondaire. La corrosion uniforme, prévisible dans le cas de ce type d'acier est observée et même mesurée. La figure III- 1 montre une image prise à la faveur d'une opération de vidange du circuit. Nous pouvons constater la présence d'une couche rougeâtre à la surface du matériau en grattant cette surface, on fait apparaître une couche noirâtre interne. La présence d'une double couche de rouille est caractéristique de la corrosion de l'acier ordinaire en milieu aqueux. Cet état de la surface interne des conduites n'est pas inquiétant. Les mesures de perte de l'épaisseur effectuées au cours de cette année ont donné une valeur autours de 0,12 mm/an. La figure III- 2 montre la perte de matière équivalente sur la durée d'étude. Une vitesse de corrosion de ce niveau n'est pas alarmante : Pour ce type d'acier en milieu aqueux et sur une échelle de quatre niveaux : faible ; moyen ; bon ; excellent, nous estimons que la performance du matériau correspond au troisième niveau (Andrade et al. 2004).

La corrosion généralisée n'est donc pas aussi redoutable dans la mesure où la durée de vie souhaitée de l'installation a été considérée lors de la conception et que des marges d'épaisseurs ont été fixées. Ce qui est par contre plus dangereux pour le circuit c'est la corrosion localisée. Cette forme d'attaque a la particularité d'être microscopique imprévisible et extrêmement rapide dès qu'elle est initiée (Dabosi et al. 2012). Si généralement la corrosion localisée concerne surtout les métaux passivables, il n'en demeure pas moins que les aciers au carbone peuvent connaître eux aussi ce type d'attaques. En effet, des études menées au préalable au CRNB ont montré que la corrosion localisée peut s'initier sur ce type d'acier en raison de sa structure polyphasée (Boucherit et Tebbib2005). Compte tenu de l'importance du refroidissement du réacteur, les ruptures des conduites suite à des attaques localisées ne sont tolérées d'aucune manière. La prévention contre

cette forme de corrosion est le seul rempart car contrairement à la corrosion uniforme aucune procédure curative ne peut remédier à une attaque localisée dans sa phase de propagation ou même au moment de son initiation.

Prévenir la corrosion localisée commence dès la phase de conception par le choix du matériau, son épaisseur, en considérant les conditions thermohydrauliques normales de fonctionnement et prévenir également les situations accidentelles qui peuvent surgir durant la période d'exploitation.

Parmi les options de prévention, l'utilisation d'un inhibiteur qui peut se révéler extrêmement efficace. Le choix d'un inhibiteur doit tenir compte d'un ensemble de facteurs tels: l'efficacité dans les conditions de fonctionnement; la stabilité au cours du temps; la toxicité si le système est ouvert sur l'environnement ou encore le coût. Toutefois, l'emploi d'un inhibiteur doit répondre à certaines exigences: dans le cas d'un inhibiteur anodique si la concentration n'est pas suffisante le recouvrement partiel de la surface peut engendrer un rapport anode/cathode minime ce qui favorise la dissolution virulente du matériau. Par ailleurs, le surdosage d'inhibiteurs cathodiques peut provoquer une précipitation de sels sous forme d'un film insoluble. En plus, la plus part de ces inhibiteurs ont un pouvoir alcalin important. L'augmentation du pH doit être impérativement évitée dans le cas des circuits de refroidissement possédant des échangeurs de chaleur et ce afin d'éviter la formation de tartre.

Notre travail consiste à apporter des solutions techniques à des questions de maintenance du circuit de refroidissement secondaire du réacteur. Les risques principaux que coure le circuit de refroidissement sont : la corrosion et l'entartrage.

La première partie de ce travail concerne les études électrochimiques portant sur les inhibiteurs de corrosion localisée. Cette étude est basée sur des mesures potentiostatiques et également des mesures d'impédances électrochimiques. L'objectif étant de classifier les inhibiteurs par ordre de performance. Dans notre travail, nous n'avons considéré que les inhibiteurs inorganiques et non-toxiques.

Dans la seconde partie de ce travail, nous nous sommes intéressés à la formation de tartre à l'étude des paramètres influents et à la capacité de certains inhibiteurs de corrosion à réduire la formation de carbonates de calcium.

La dernière partie de ce travail porte sur la modélisation par neuro-flou des processus de corrosion localisée.



Figure III- 1 : Etat des conduites du circuit de refroidissement du réacteur Es-Salam. Photos prises lors d'une opération de maintenance.

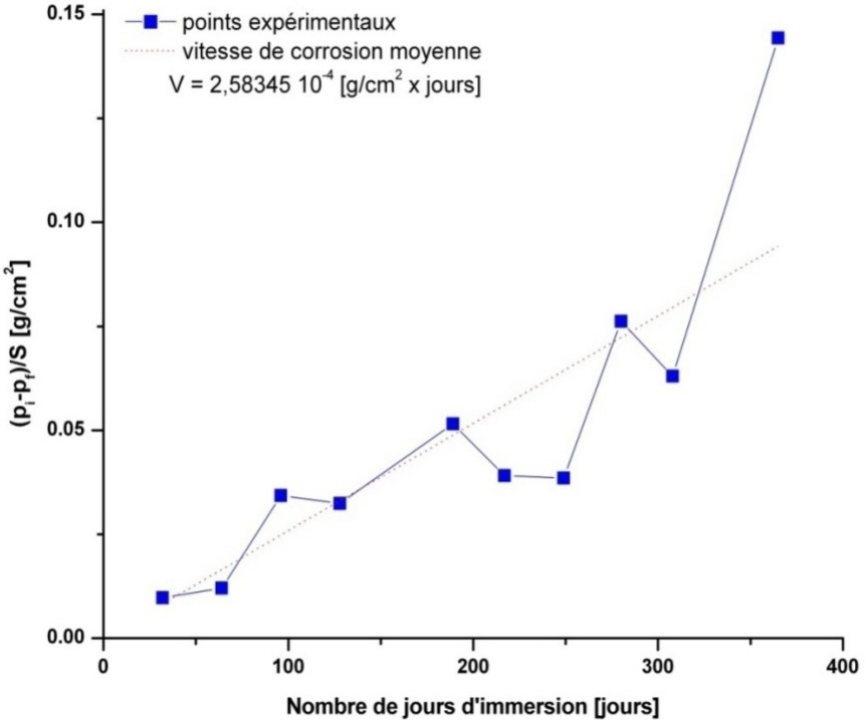


Figure III- 2 : Mesures de perte de poids menées sur une période d'une année de l'acier du circuit de refroidissement secondaire (où P_f :poid final, P_i : poid initial et S :la surface éxposée).

III.1. Etude de la corrosion de l'acier en milieu chloruré

Comme il a été indiqué, l'acier ordinaire est vulnérable à la corrosion localisée. Celle-ci dépend essentiellement de la présence des agents agressifs ou piqûrants tels que : les chlorures ou les sulfates. Dans notre étude nous avons choisi de travailler avec les chlorures comme agent piqûrant. Avant d'aborder la corrosivité des chlorures, nous avons étudié l'influence exercée par cet agent sur les propriétés physico-chimiques du milieu. Cette étude porte essentiellement sur l'acidité et la conductivité ionique.

III.1.1. Effet des chlorures sur le pH et la conductivité ionique

La corrosion d'un matériau peut être insignifiante, constante ou accélérée selon les propriétés physiques du milieu aqueux dans lequel il est assujetti. Le diagramme de Pourbaix indique entre autre l'influence du pH dans la stabilité des espèces susceptibles d'apparaître ainsi que les domaines de corrosion, de passivité ou d'inhibition. Généralement lorsque le pH du milieu aqueux est bas le matériau se corrode. Cette corrosion augmente par ailleurs à mesure que la population ionique du milieu aqueux augmente.

La figure III- 3 présente l'influence de la concentration des chlorures sur le pH et la conductivité ionique d'une solution aqueuse. Les axes des ordonnées représentent les deux grandeurs étudiées. De la figure, il apparaît que l'augmentation de la concentration des chlorures n'influence que très peu le pH. Par ailleurs, la conductivité ionique du milieu augmente de façon presque linéaire en fonction de la concentration des chlorures.

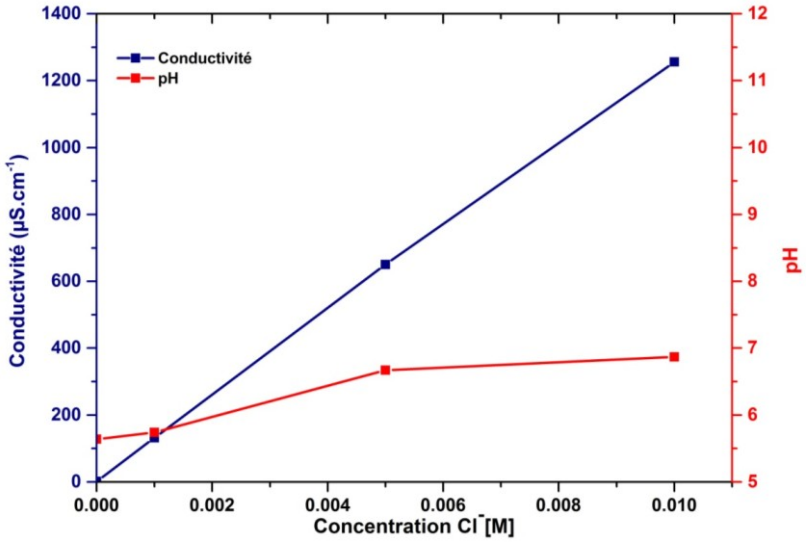


Figure III- 3: Evolution de la conductivité ionique et du pH en fonction de la concentration des chlorures.

L'effet des chlorures sur le pH et la conductivité ionique est prévisible dans la mesure où le sel des chlorures se dissout entièrement en solution et les ions chlorures ne s'hydratent pas pour modifier le pH. L'évolution linéaire de la conductivité ionique avec la concentration des chlorures est prévisible. Celle-ci désignée par k qui vérifie la Loi de Kohlrausch (Bard 2001):

$$k = \frac{F \sum |z_i| u_i C_i}{1000} \qquad \text{(III.1)}$$

Où z_j, u_j et C_j sont respectivement la charge, la mobilité et la concentration de chaque espèce ionique présente dans l'eau. *F* est la constante de Faraday.

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

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

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

Dans une solution qui ne contient que des chlorures de sodium, tous les paramètres de la relation (III-1) sont constants, ce qui explique l'évolution linéaire de la conductivité ionique *k* en fonction de la concentration C_i.

III.1.2. Potentiel de circuit ouvert

Un matériau en contact avec une solution s'accompagne de réactions d'oxydation et de réduction qui engendrent des courants anodiques et cathodiques. Au cours du temps un équilibre s'établi et conduit à une annulation du courant global. Cette situation a lieu à un potentiel bien spécifique appelé potentiel de circuit ouvert, noté dans ce qui suit par 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, l'étude électrochimique du matériau plongé dans un milieu corrosif, est précédée par le relevé du potentiel de circuit ouvert E_{corr}.

La figure III- 4 montre l'évolution du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps. Les quatre courbes ont été obtenues pour différentes concentrations des chlorures. La lecture du potentiel de circuit ouvert a été effectuée après vingt minutes (20 minutes) de l'immersion de l'électrode.

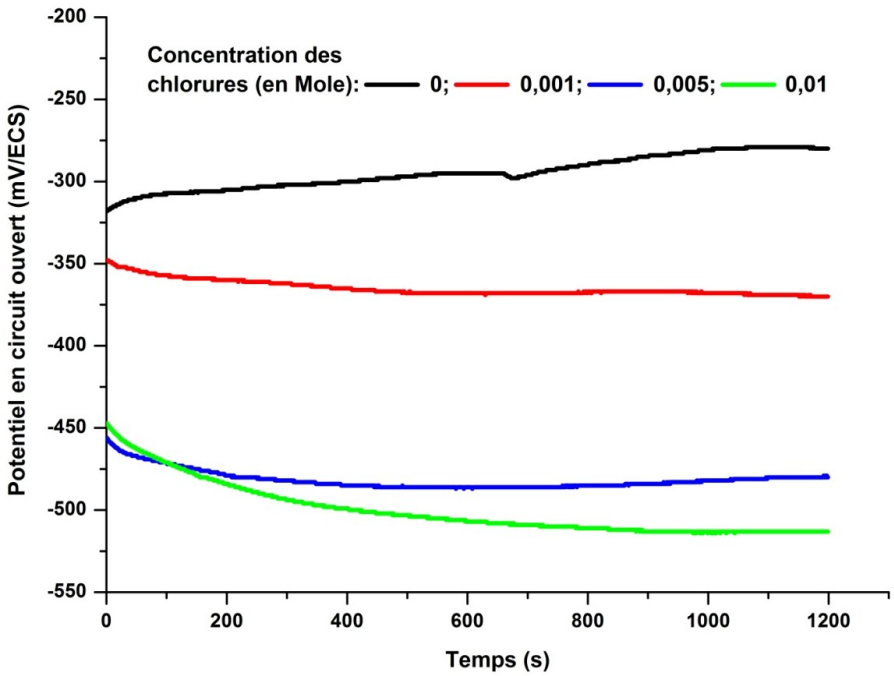


Figure III- 4 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution avec différentes concentrations des chlorures.

De cette figure, nous observons que le potentiel de corrosion varie en fonction de la composition de la solution. Il se déplace cathodiquement à mesure que la concentration des chlorures 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.

III.1.3. Courbes de polarisation

Dans le paragraphe précédent nous avons vu l'influence de la concentration des chlorures sur les propriétés physico-chimiques de l'eau. Dans ce paragraphe nous allons voir quelle est l'influence des concentrations des chlorures sur le comportement de l'acier dans la solution. Un matériau métallique dans une solution s'adapte par un ensemble de réactions d'oxydation et de réduction qui ont lieu à l'interface matériau /milieu aqueux. En faisant varier le potentiel on peut favoriser certaines réactions plutôt que d'autres. A des potentiels élevés on peut produire un recouvrement de surface par un "film passif" tel que indiqué par le diagramme de Pourbaix (Pourbaix 1963). C'est par le tracé des voltamogrammes qu'on peut visualiser ces phénomènes. Connaître l'influence des chlorures sur le comportement de l'acier en milieu aqueux consiste à observer la modification des voltamogrammes en fonction de la quantité des chlorures.

Les voltamogrammes décrivent le passage des courants suite à une variation de potentiel. Ce graphe peut avoir deux formes : une représentation linéaire : *i* en fonction de *E* ; et une représentation semi-logarithmique : *E* en fonction de *log (i)*. La figure III- 5 a été scindée en deux parties pour permettre de visualiser les voltamogrammes à la fois selon la représentation linéaire (a) et semi-logarithmique (b).

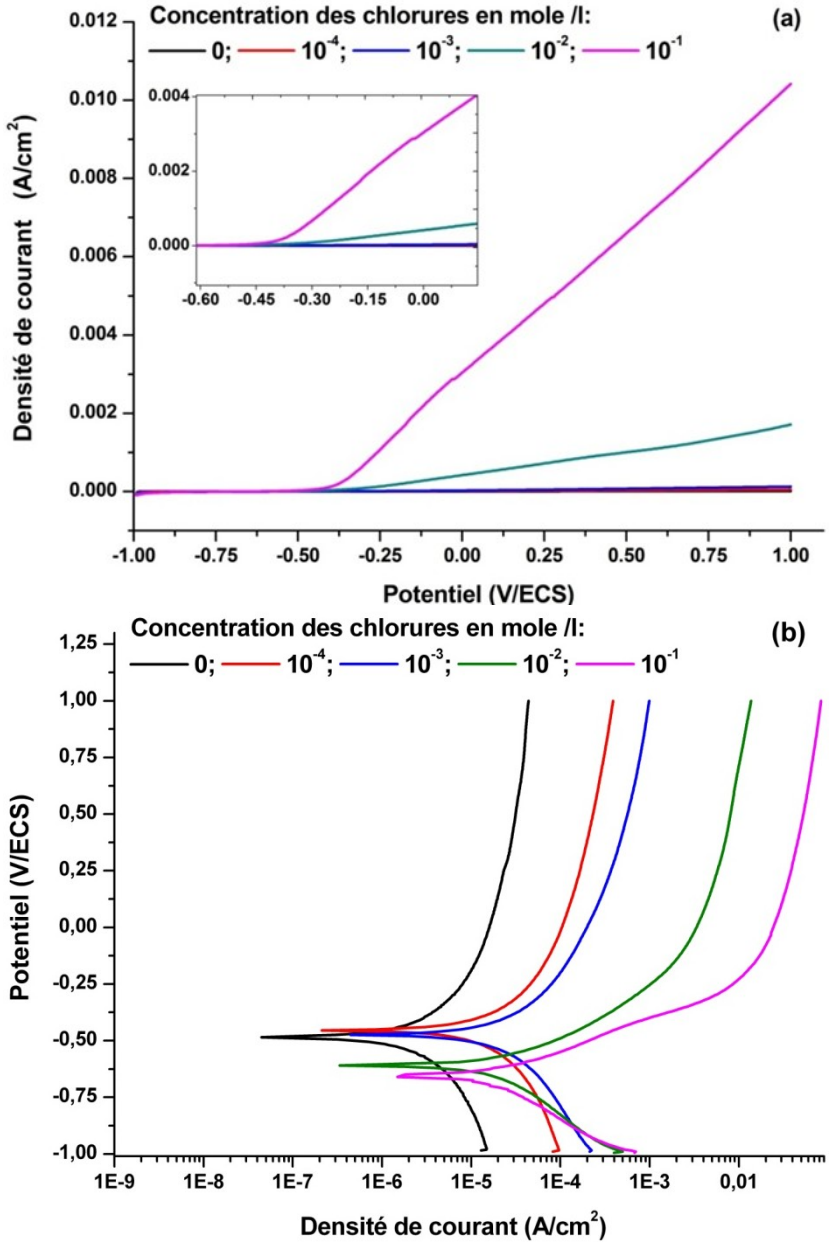


Figure III- 5*:* Voltamogramme de l'acier au carbone dans l'eau en présence de différentes concentrations des chlorures : (a) *i=f(E)* et (b) *E=f (Log(i))*.

Nous avons superposé quatre voltamogrammes obtenus chacun avec une concentration différente des chlorures. Chaque voltamogramme a été obtenu en faisant varier le potentiel de -1000 mV/ECS à +1000 mV/ECS à faible vitesse de balayage en potentiel : 1 mV/s. Le courant mesuré est divisé par la surface de l'électrode ce qui permet de l'exprimer en terme de densité de courant *i*.

Dans tous les cas de figure on constate que le potentiel de corrosion se situe dans un intervalle de -417et -670 mV/ECS, et que ce potentiel se déplace cathodiquement au fur et à mesure on augmente la concentration des chlorures, ceci est plus visible sur la figure III- 4. On constate néanmoins que les densités de courant des branches anodiques augmentent avec la concentration des chlorures cela est dû à une augmentation de la dissolution du fer dans la solution, par ailleurs la diminution des densités de courant des branches cathodiques devrait être attribuée d'une part à la conductivité ionique qui augmente avec la concentration de *NaCl*. Et d'autre part, ceci est dû à la solubilité de l'oxygène dans les solutions ce qui a été confirmé par Millero (Millero et al. 2002).

L'effet des chlorures est visible aux potentiels élevés où on constate une augmentation du courant aux environs de –300 mV/ECS. En réduisant l'échelle des courants on constate en réalité que cette augmentation a lieu au même potentiel, qui en fait correspondrait au potentiel de l'oxydation du fer en ions ferreux. Nous avons vu sur la figure III- 3 que la concentration des chlorures n'avait pas d'influence sur le pH de la solution. Avec un pH neutre qui ne change pas avec la concentration des chlorures, le matériau ne peut se couvrir d'un film passif pour freiner la diffusion des chlorures : c'est la raison pour laquelle le matériau se piqûre au même potentiel. L'augmentation de la concentration des chlorures ne fait qu'augmenter la densité du courant de piqûration.

III.2. Etude électrochimique des inhibiteurs de corrosion

Dans ce travail nous nous sommes exclusivement intéressés à l'acier employé dans le circuit de refroidissement secondaire du réacteur Es-Salam. Cet acier au carbone non passivable est vulnérable vis-à-vis de la corrosion généralisée. Par ailleurs, dans une étude précédente, il a été même prouvé que cet acier non passivable peut être siège à une corrosion localisée (Boucherit et al. 2005). Pour les raisons que nous avons évoquées au Chapitre I, la lutte contre la corrosion localisée ne peut être que de nature préventive. La prévention peut se faire à travers l'emploi d'inhibiteurs de corrosion localisée. Seulement, pour des contraintes d'ordre techniques le circuit peut être vidangé. L'eau rejetée peut arriver au niveau des nappes phréatiques. Ceci peut polluer l'eau qui alimente des populations résidantes autour de l'installation, pour cette raison nous avons étudié exclusivement des réactifs chimiques non toxiques.

Notre intérêt pour les inhibiteurs de corrosion localisée a commencé avec les molybdates MoO_4^{2-} et les tungstates WO_4^{2-} en raison de leurs similitudes chimiques avec les chromates CrO_4^{2-} et qui ne sont pas pour autant toxiques. Nous avons aussi étudié les trois formes des phosphates $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}et PO_4^{3-} qui sont toujours en équilibre dans un milieu aqueux où pour un pH donné

une espèce est prédominante. Notre étude a concerné aussi les deux formes de carbonates HCO_3^- et CO_3^{2-}dont l'équilibre est également dicté par le pH. Nous avons également examiné les silicates SiO_3^{2-} à qui il a été souvent attribué des qualités d'inhibition de la corrosion généralisée en raison de la formation d'un film de silica-gel au-dessus de la surface du matériau.

Dans ce travail de prospection d'inhibiteurs de corrosion localisée, stables et non-toxiques, nous nous sommes intéressé aussi aux oxydants qui peuvent avoir des rôles synergiques s'ils sont présents avec des inhibiteurs. Dans notre étude, nous nous avons étudiés les d'oxydants suivants : les iodates, les permanganates, l'eau oxygénée, les sulfites, l'hypochlorite et les nitrates. Les résultats obtenus montrent des synergies plus ou moins importantes. Dans ce qui suit nous ne citerons que les résultats obtenus avec les iodates et les permanganates qui ont montré des effets de synergie intéressants avec certains inhibiteurs.

Dans ce qui suit nous allons présenter indépendamment les résultats pour chaque réactif. La démarche consiste à étudier dans un premier temps l'effet de la concentration des réactifs sur le pH et la conductivité ionique. Par la suite nous présentons les résultats électrochimiques. A travers les études potentiométriques nous déterminons l'effet de la concentration sur le potentiel de circuit ouvert du matériau. Au moyens de mesures potentiodynamiques et le tracé des voltamogrammes, nous discutons l'effet de ces réactifs sur les réactions d'oxydation et de réduction qui ont lieu sur la surface de l'électrode ainsi que la performance dans l'inhibition de la corrosion localisée estimée par le potentiel de piqûration E_{pit}. Le potentiel E_{pit} est prélevé des voltamogrammes. Il correspond au potentiel où on enregistre une augmentation brusque du courant anodique. A la fin de cette partie nous présentons les résultats de la spectroscopie d'impédances électrochimiques. Les études d'impédances électrochimiques ont été menées sur des électrodes plongées dans des solutions et maintenues à potentiel libre pendant 24 heures. Ces études étant de nature comparative, les résultats ont été rassemblés dans des tableaux regroupant pour chaque expérience : le diagramme de Nyquist, le schéma électrique équivalent, et les valeurs calculées des paramètres du circuit.

III.2.1. Les tungstates et les Molybdates

Les tungstates et les molybdates sont des oxyanions qui possèdent des propriétés chimiques similaires avec les chromates. Ceci provient du fait que le chrome, le molybdène et le tungstène appartiennent tous à la même colonne du tableau périodique des éléments. Mais contrairement aux chromates, les molybdates et les tungstates ne sont pas toxiques.

La figure III- 6 nous permet de comparer l'effet des tungstates et des molybdates sur la conductivité ionique et le pH. La conductivité ionique évolue linéairement avec la concentration de

ces oxyanions. Ceci s'explique par la dissociation totale des sels correspondant. On peut remarquer qu'à concentration égale, une légère supériorité de la conductivité ionique des solutions de molybdates. Ceci s'explique par le fait que le rayon ionique du molybdène (0,73 A°) est moins important que celui de tungstène (0,74 A°) ce qui procure aux ions molybdates une meilleure mobilité en solution.

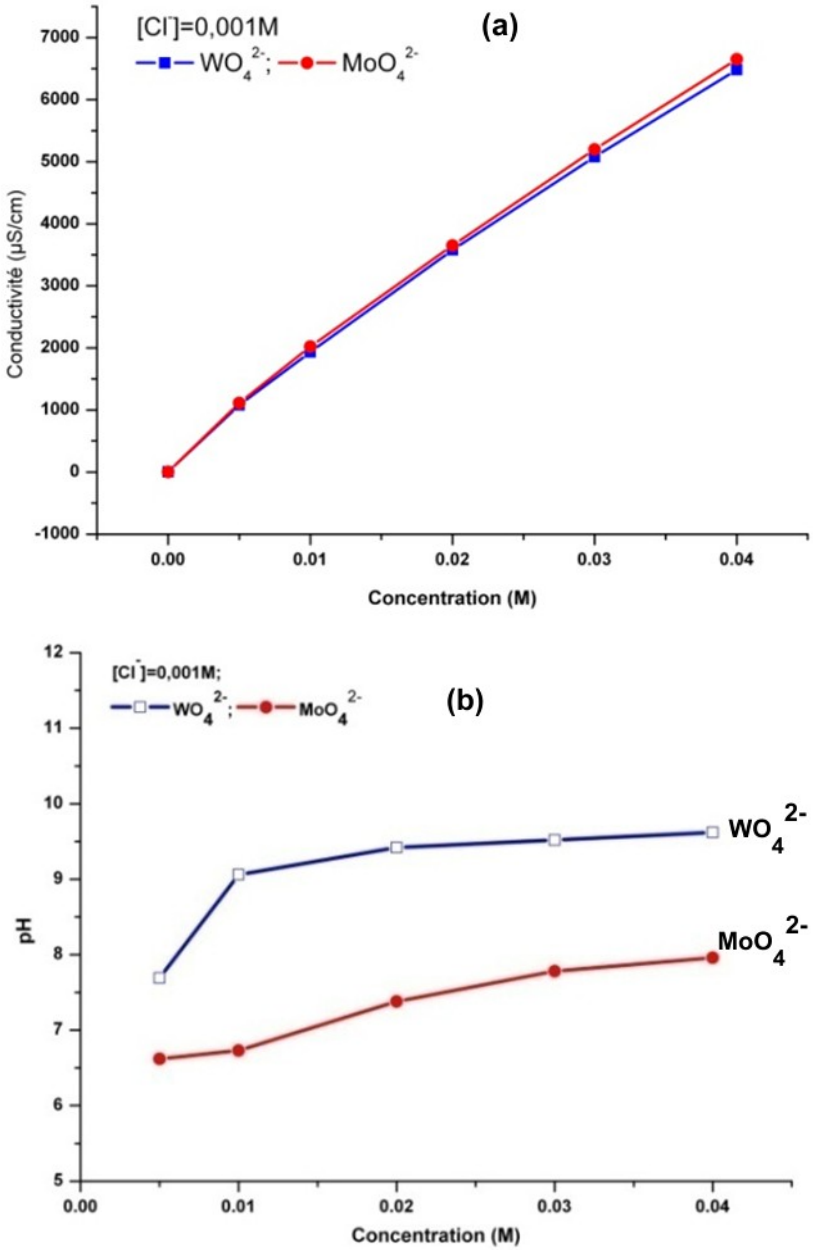


Figure III- 6: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des tungstates et les molybdates.

Ces oxyanions sont alcalins ce qui prouve l'augmentation du pH avec leurs concentrations. Cette augmentation du pH provient de réactions chimiques consommatrices de protons que nous avons présenté au Chapitre I : (Eq.I.14-16) pour les tungstates et (Eq.I.17-18) pour les molybdates. Malgré la similitude des deux oxyanions les réactions sus-indiquées sont totalement différentes. Le

taux de consommation des protons et les constantes d'équilibre sont différents. Ceci donne des différences de pH tels que l'on constate sur la figure III- 6.

La figure III- 7 indique l'évolution au cours du temps du potentiel de circuit ouvert d'une électrode d'acier plongée dans des solutions contenant différentes concentrations de tungstates ou de molybdates.

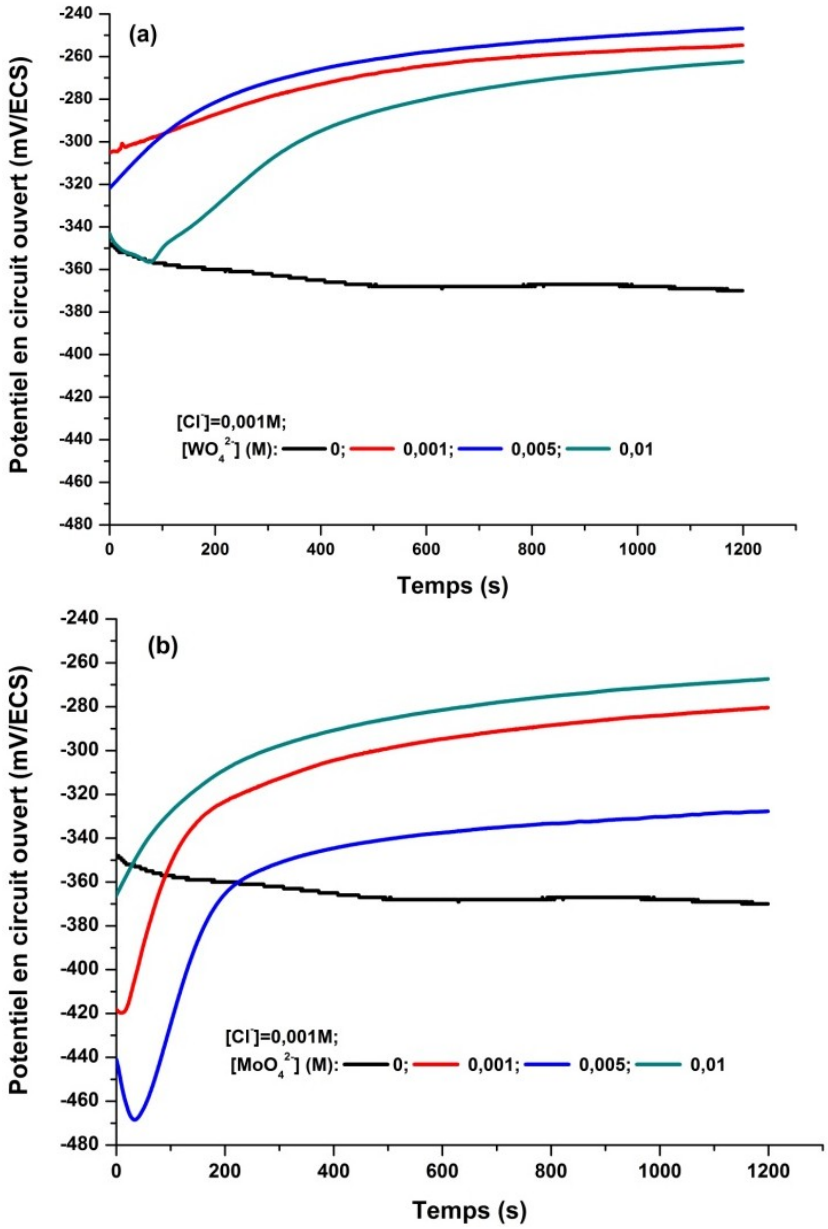


Figure III- 7 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations de : (a) tungstates et (b) molybdates.

De ces deux figures nous constatons qu'en absence de l'inhibiteur le potentiel de circuit ouvert évolue cathodiquement au environ -370 mV/ECS. Alors qu'en présence de l'inhibiteur, quel que soit sa nature ou sa concentration, le potentiel de circuit ouvert se déplace dans un premier

temps cathodiquement avant d'évoluer anodiquement vers une valeur dans l'intervalle -300 ± 40 mV/ECS.

En absence de l'inhibiteur pratiquement seules les réactions d'oxydation du fer et la réduction de l'oxygène ont lieu à la surface du matériau. Au cours du temps, l'alimentation de l'oxygène à la surface est réduite. En présence de l'inhibiteur, en plus de l'oxydation du fer et la réduction de l'oxygène, il y a des réactions de réduction des oxyanions et la possibilité de formation d'un film passif en raison de l'augmentation du pH. L'évolution cathodique du potentiel de circuit ouvert constatée en premier lieu provient de la diminution de la quantité de l'oxygène à réduire. Alors que l'évolution anodique de E_{corr} qui apparaît par la suite provient du recouvrement progressif de la surface de l'électrode ce qui réduit de fait la surface d'exposition et donc la réduction du courant d'oxydation du fer.

Le relevé de E_{corr} est plus précis lors de mesures potentiométriques tels que celles correspondant à la figure précédente. Ce potentiel peut être aussi relevé au cours de mesures potentiodynamiques tels que celles correspondant à la figure III- 8, nous avons l'avantage de visualiser l'allure des courbes de courant autour de E_{corr}.

Sur la figure III- 8 ont été rassemblées, pour chaque inhibiteur, les courbes de réponse en courant suite à un balayage en potentiel de -1000 mV/ECS à +1000 mV/ECS à raison de 1 mV/s.

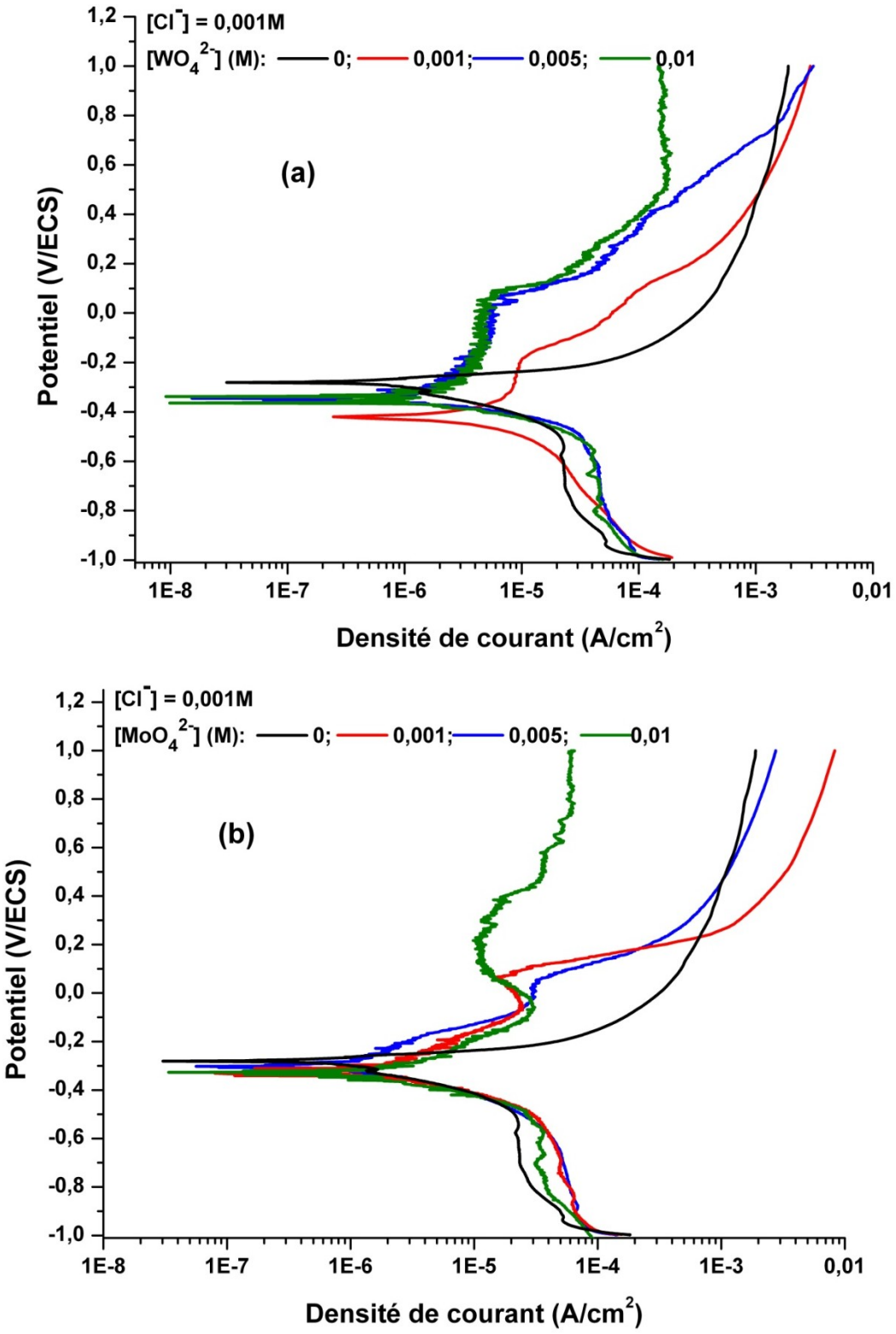


Figure III- 8: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations de : (a) tungstates, (b) molybdates.

Nous constatons pour le domaine de potentiel inférieur à E_{corr} il y a une légère augmentation du courant cathodique en fonction de la concentration des oxyanions. Ceci proviendrait de la réduction des oxyanions. Pour des potentiels supérieurs à E_{corr} on relève une nette réduction du courant anodique à mesure que la concentration de l'inhibiteur augmente. Ceci devrait provenir du recouvrement de la surface par adsorption ce qui réduit la quantité d'oxydation du fer. Toutefois, il est possible de constater que pour des concentrations faibles de l'inhibiteur (courbe rouge sur les deux figures) la densité du courant monte brusquement à un potentiel donné et dépasse même celle obtenue en absence de l'inhibiteur. Ce potentiel correspond au potentiel de piqûration E_{pit}. Cette situation de piqûration en présence d'un inhibiteur est typique à une attaque localisée provoquée par un recouvrement partiel de la surface induisant une dissolution accélérée du fer à partir des zones non couvertes (Davies 1988; Roberge 2000). A partir de ces figures on peut conclure qu'à concentrations égales l'effet des tungstates et des molybdates est très proche.

III.2.2. Les phosphates

Les sels de phosphates inorganiques peuvent donner naissance à trois formes ioniques en solution: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}. Ces espèces sont stables dans des gammes de pH distinctes. Ce qui laisse prévoir des capacités d'inhibition de la corrosion différentes. Dans notre travail, nous avons étudié indépendamment chaque espèce de phosphates avec l'idée de comparer, déjà entre eux, l'efficacité dans l'inhibition de la corrosion avant de se prononcer sur cette performance avec les autres inhibiteurs.

La figure III- 9 regroupe deux graphes correspondant à l'évolution de la conductivité ionique et du pH des trois formes de phosphates en fonction de leur concentration.

La conductivité ionique évolue linéairement avec la concentration des anions et cela pour les trois formes de phosphates. Ceci signifie que la mise en solution des phosphates s'accompagne toujours d'une dissociation totale des sels correspondant. L'utilisation d'un inhibiteur de corrosion localisée doit prendre en considération les risques de corrosion uniforme qui augmentent avec la conductivité ionique du milieu.

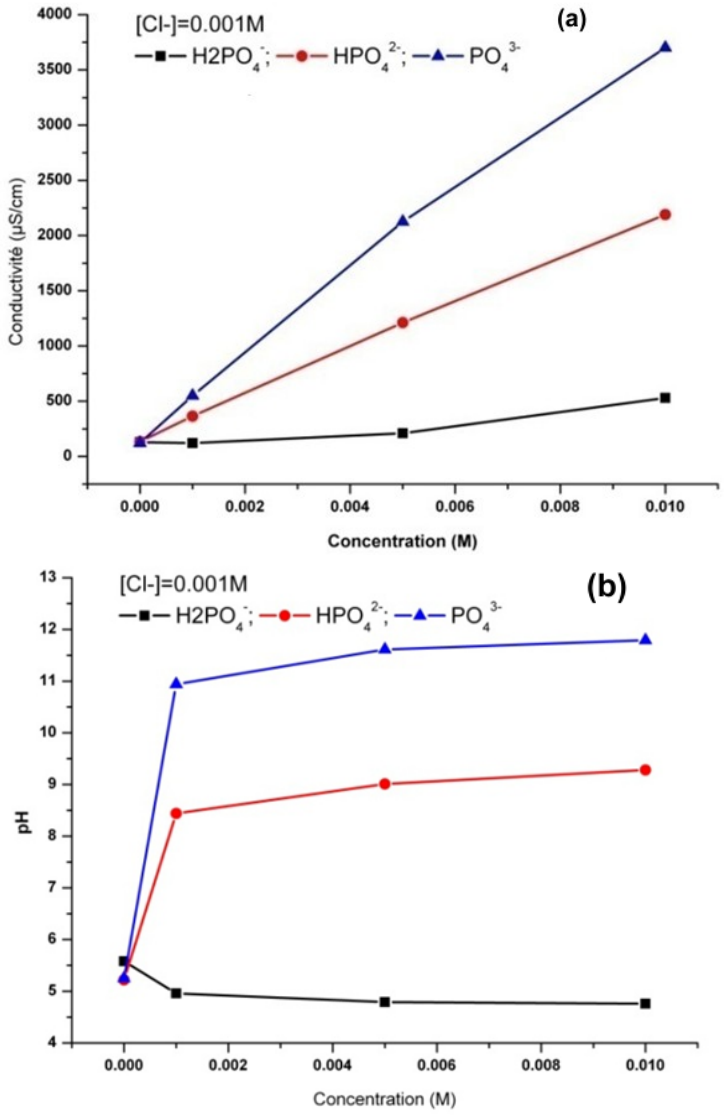


Figure III- 9: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des trois formes de phosphates.

Comme prévu, le pH d'une solution de phosphate dépend franchement de l'espèce utilisée. La dissolution du phosphate monosodique NaH_2PO_4 ramène le pH au-dessous de celui de l'eau désionisée soit vers une valeur inférieure à 5. L'emploi de phosphates disodique Na_2HPO_4 augmente le pH légèrement jusqu'à environ 9. Le phosphate trisodique est par contre assez alcalin : avec une faible concentration de 10^{-3} M, le pH de l'eau saute au-dessus de 11. Ce comportement des phosphates est prévisible et il s'explique par le fait que la forme H_3PO_4 fournit des protons et établit un équilibre avec la forme $H_2PO_4^-$ ce qui réduit le pH. Alors que la forme Na_3PO_4 lorsqu'elle est mise en solution donne le PO_4^{3-} qui lui consomme des protons pour être en équilibre avec la forme HPO_4^{2-}.

Ces différences relevées dans le pH et la conductivité ionique des trois espèces phosphatées devraient influencer le comportement d'un acier soumis à ces solutions. L'influence sur le pH et les

réactions mettant en jeu les transferts d'électrons devraient en premier lieu influer sur le potentiel de circuit ouvert du matériau dans ces solutions.

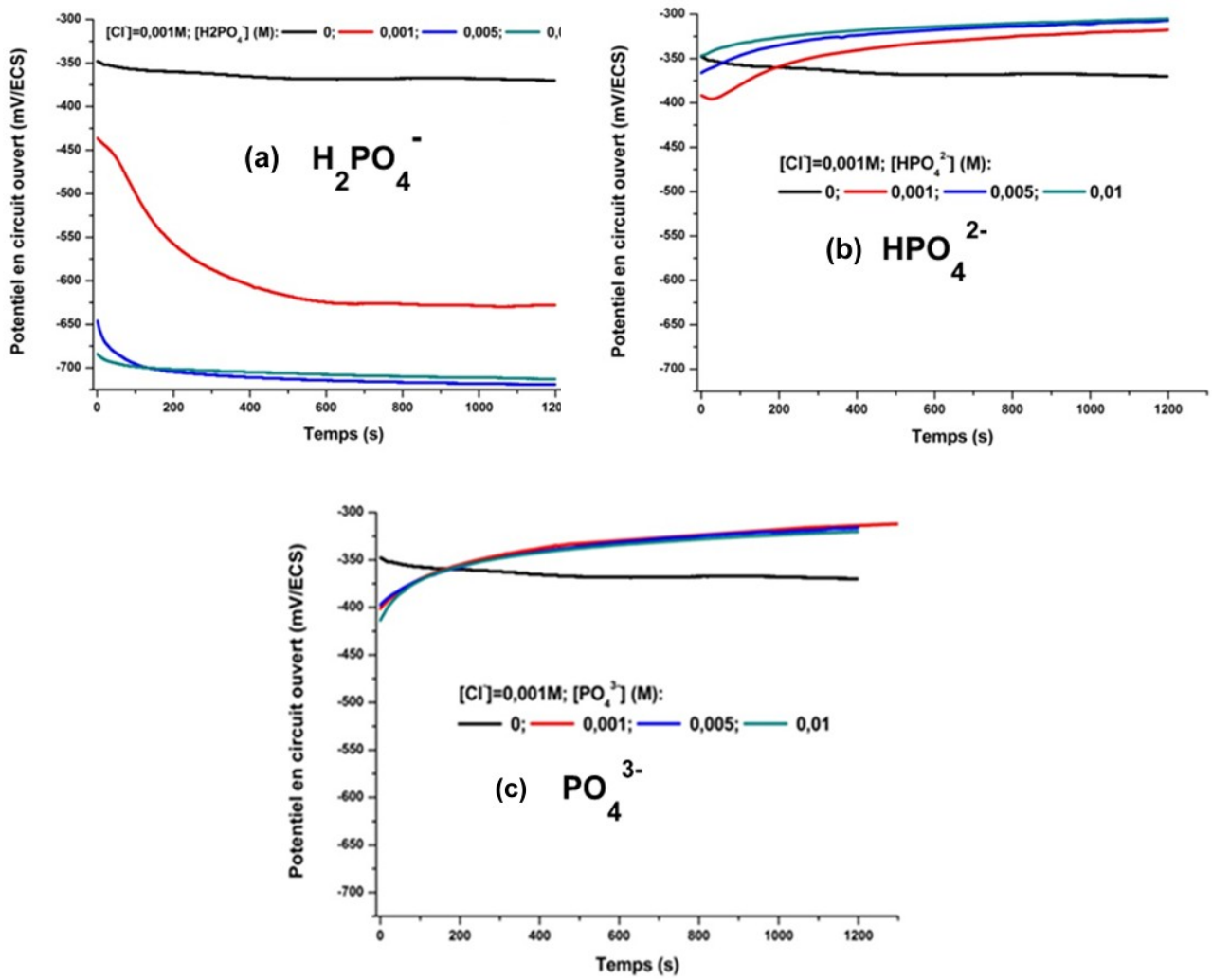


Figure III- 10 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations de : (a) $H_2PO_4^-$; (b) HPO_4^{2-} et (c) PO_4^{3-}.

La figure III- 10 rassemble en trois graphes séparés l'évolution au cours du temps du potentiel de circuit ouvert d'une électrode d'acier dans des solutions de phosphates de différentes concentrations.

Après avoir fait plonger l'électrode dans la solution, le potentiel libre peut avoir une valeur quelconque ceci est surement lié à la différence de concentration des réactifs, mais surtout à l'état de surface obtenu durant la préparation de l'électrode, après chaque polissage de la surface.

- Dans des solutions de phosphate monosodique (graphe a) $H_2PO_4^-$, E_{corr} chute rapidement vers des valeurs cathodiques. Il peut même aller jusqu'à -700 mV/ECS dans le cas de concentrations élevées.

- Dans le cas des solutions de phosphate disodique (graphe b) HPO_4^{2-}, E_{corr} chute légèrement pour les basses concentrations avant d'augmenter à nouveau pour se stabiliser aux environ de -300 mV/ECS.
- Dans le cas des phosphates trisodique (graphe c) PO_4^{3-}, E_{corr} augmente directement après la mise en solution de l'électrode et quel que soit la concentration, le potentiel de corrosion se stabilise aux environs de -300 mV/ECS.

De ces graphes, nous pouvons dès à présent affirmer que la forme monosodique n'est pas intéressante dans la mesure où, hormis la réduction du pH, elle provoque indéniablement une chute du potentiel de circuit ouvert qui rend l'acier très vulnérable à la corrosion généralisée.

Par ailleurs, le fait que pour les deux autres formes de phosphate E_{corr} évolue vers des valeurs fixes quel que soit la concentration devrait être lié plutôt au pH des solutions. Nous avons en effet constaté sur la figure III- 9 que pour ces espèces, le pH s'établit à 9 ou 11 dès la plus faible concentration soit 10^{-3} M.

Ces constatations sont confirmées par la figure III- 11. Cette figure rassemble les voltamogrammes obtenus avec chaque réactif et pour différentes concentrations. Pour se prononcer sur la capacité d'inhibition de la corrosion localisée, et pour toutes ces expériences, nous avons utilisé une concentration de 10^{-3} M de *NaCl*.

De ces voltamogrammes, il est bien entendu difficile de se prononcer sur E_{corr}. Hormis le cas des concentrations élevées de l'espèce monosodique, le courant reste très faible dans un large domaine de potentiel. L'intérêt de ces voltamogrammes reste plutôt dans la comparaison des allures des courbes cathodiques et anodiques pour les différentes espèces et concentrations ainsi que dans la localisation de E_{pit}.

Dans le domaine cathodique, l'addition des phosphates quel que soit leur forme modifie peu les densités de courant. Dans des solutions aérées telles que celles employées, nous pouvons considérer que les phénomènes de réductions restent essentiellement ceux qui concernent l'oxygène dissout. Par ailleurs, dans le domaine anodique :

- Nous remarquons que la forme monosodique (graphe a) n'améliore pas la résistance à la corrosion. Bien au contraire, lorsqu'on augmente la concentration du réactif, le potentiel de piqûration se déplace vers les zones cathodiques (courbes bleue et verte). E_{corr} évolue vers -750 mV/ECS. Cette forme de phosphate est donc nuisible à la fois pour la corrosion localisée et également pour la corrosion uniforme. La raison tient

certainement au caractère acide de cette espèce que nous avons soulevé sur la figure III-9.

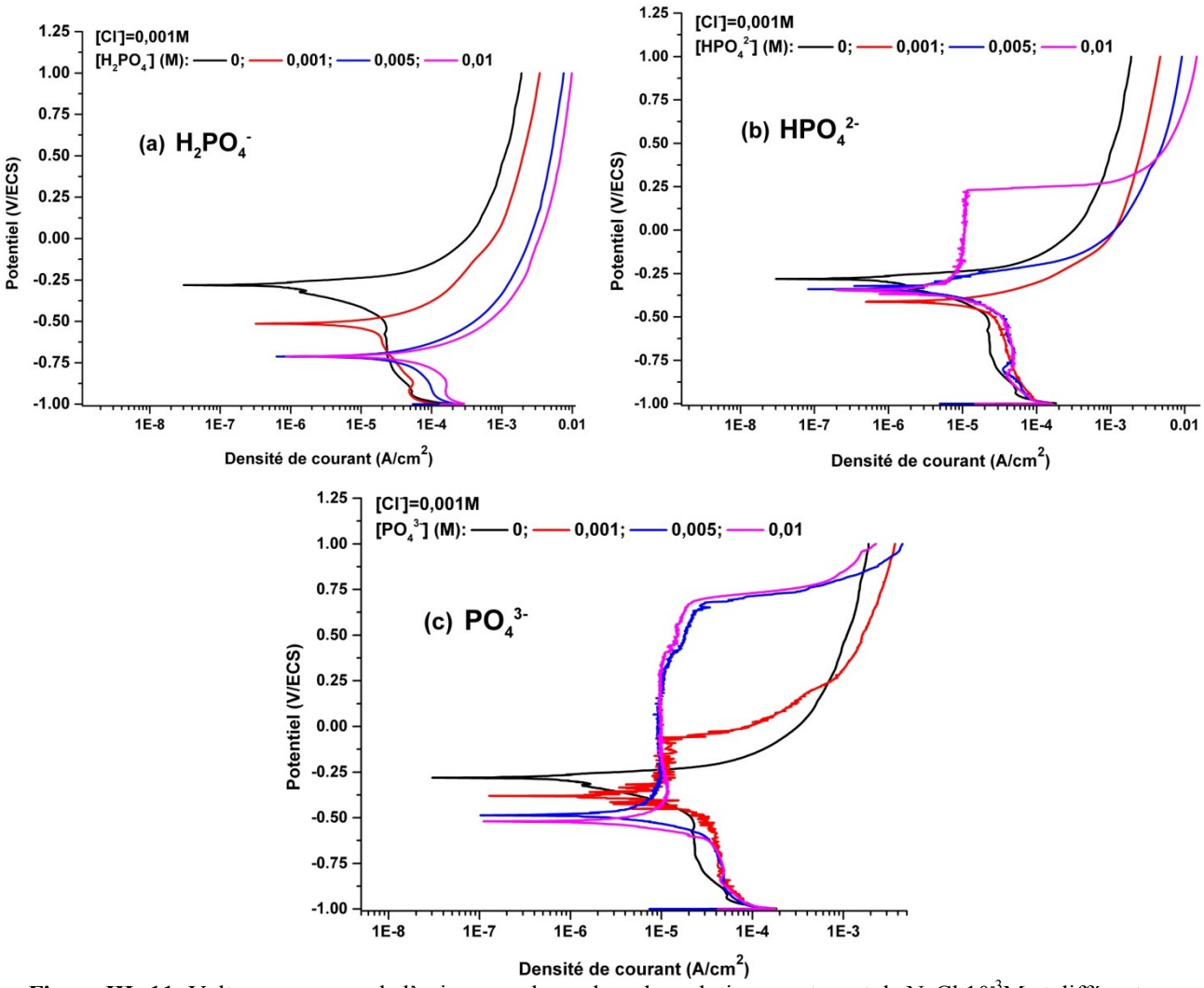


Figure III- 11: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et différentes concentrations des trois formes de phosphates : (a) monosodique, (b) disodique et (c) trisodique.

- Concernant la forme disodique, nous constatons que cette espèce n'inhibe réellement la corrosion localisée que pour des concentrations supérieures à 0,01M (graphe b). De faibles concentrations de ce réactif conduisent au contraire à des attaques plus rapides. On peut voir par exemple qu'une concentration de 0,005 M de HPO_4^{2-} (courbe bleue) induit une attaque (vraisemblablement une piqûration) juste aux environs de E_{corr} alors que dans cette région de potentiel et en l'absence de HPO_4^{2-} (courbe noire) on n'enregistre pas de piqûration. Ce comportement est caractéristique des inhibiteurs de corrosion dits : « anodiques ou passivants » qui lorsqu'ils sont employés à faible concentration inhibent partiellement la surface du matériau par éventuellement la formation d'un film qui ne couvre qu'une partie de la surface et qui laisse l'autre partie exposée à la dissolution de façon encore plus virulente. De tels inhibiteurs doivent être impérativement proscrits dans le cas de la

prévention contre la corrosion localisée des circuits de refroidissement au risque de provoquer des phénomènes d'eutrophisation du circuit (SEAC 2005; Jang et al. 2011); Lundberg 2013).

- La forme trisodique des phosphates est clairement plus intéressante que les deux formes précédentes. Comme le montre le graphe c et hormis le cas d'une faible concentration (courbe rouge) le potentiel de piqûration se déplace anodiquement à mesure que la concentration de PO_4^{3-} augmente. Le caractère inhibiteur des phosphates trisodique a été rapporté par plusieurs auteurs. Les auteurs Shi et Sun, dans une étude récente, ont souligné que la concentration des phosphates devrait être supérieure ou égale à celle des chlorures pour assurer l'inhibition de la corrosion de l'acier (Shi et al. 2014).

III.2.3. Les bicarbonates & les carbonates

Comme pour les différentes formes de phosphates, le comportement des carbonates et bicarbonates est régis par des équilibres qui dépendent essentiellement du pH. Ces équilibres calco-carboniques ont été décrits au chapitre I voir les équations (Eq.I.30) et (Eq.I.31). De la figure I- 10 du premier chapitre, nous pouvons même prévoir que des solutions de bicarbonates devraient déplacer le pH aux environs de 8 alors que les solutions de carbonates devraient être plus alcalines et certainement plus inhibitrices vis-à-vis de la corrosion.

La figure III-12 confirme ces prévisions. Le graphe (a) décrit l'évolution de la conductivité ionique de solutions de carbonates et bicarbonates pour différentes concentrations. Le graphe (b) décrit l'évolution du pH. Comme nous l'avons vu pour les phosphates, l'évolution linéaire de la conductivité ionique en fonction des concentrations indique une dissociation globale des sels en ions. Les solutions de carbonates sont plus conductrices que les solutions de bicarbonates car l'ion carbonate est plus petit que celui du bicarbonate et donc sa mobilité est plus importante (Eqs. III-1 et III-2).

La mise en solution des deux sels $NaHCO_3$ et Na_2CO_3 conduit à une augmentation du pH car après la dissociation complète des molécules l'équilibre des équations (Eqs. I-30 et I-31) s'établit. Ces réactions produisent des ions hydroxydes. Le pH augmente brusquement dès qu'on dissolve 10^{-3}mole de sel. L'augmentation de la concentration des bicarbonates et carbonates fait converger le pH autour de 8 et 10,5 respectivement.

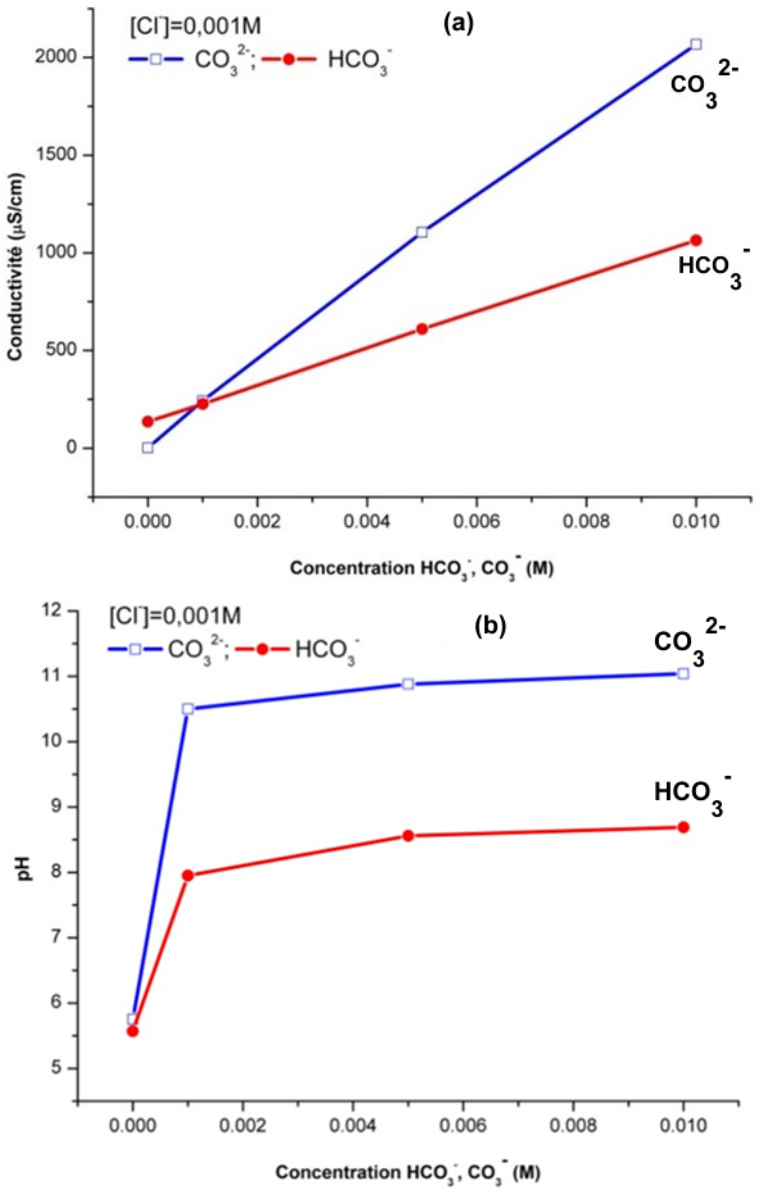


Figure III-12: Evolution de la conductivité ionique (a) et du pH (b) en fonction de la concentration des bicarbonates et des carbonates

La figure III- 13 décrit l'évolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier au carbone en fonction du temps, pour différentes concentrations des carbonates et bicarbonates.

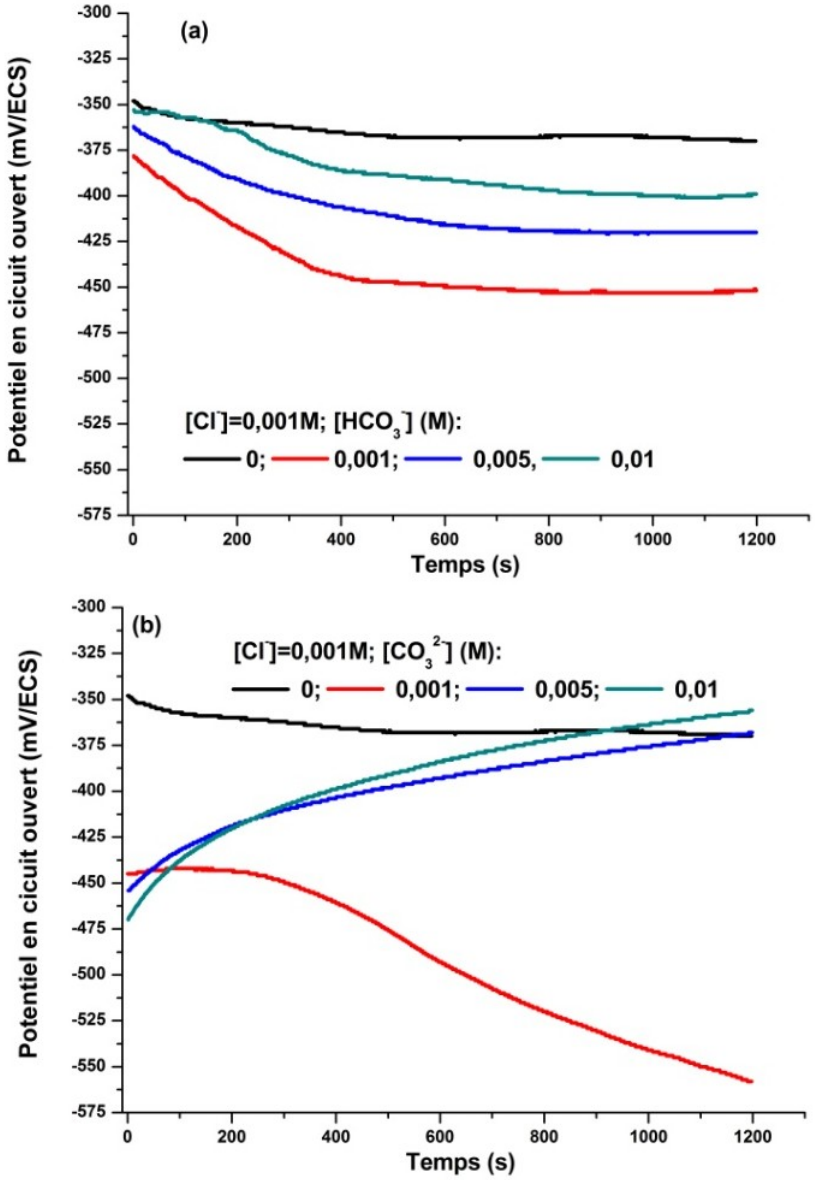


Figure III- 13 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations de : (a) bicarbonates, (b) carbonates

Dans le cas des bicarbonates, nous constatons une diminution du potentiel vers les zones cathodiques par rapport au potentiel E_{corr} de l'acier dans la solution chlorurée. La faible concentration de 10^{-3}M des bicarbonates déplace le E_{corr} au environ de -460mV/ECS.

La dissolution des ions bicarbonates selon la réaction (Eq.I.31) produit des ions hydroxydes, ces derniers limitent la réduction de l'oxygène. Par conséquences, une atténuation des réactions cathodiques, induisant un déplacement cathodique du E_{corr}. Par ailleurs, nous remarquons que l'augmentation de la concentration des ions bicarbonates en solution déplace le potentiel E_{corr} anodiquement par rapport à la faible concentration. L'augmentation additionnelle des ions bicarbonates augmente le pH de la solution voir figure III-12. En effet, ceci déplace le potentiel

E_{corr} anodiquement mais toujours inférieur au potentiel de circuit ouvert de la solution qui contient que les chlorures.

En ce qui concerne les carbonates, le potentiel de circuit ouvert se place cathodiquement par apport au potentiel de l'acier en contact avec la solution chlorurée. Une concentration de 10^{-3}M des ions carbonates rend l'acier plus vulnérable en raison de la valeur de E_{corr} qui au environ de -550 mV/ECS. Ce comportement est similaire à celui des ions bicarbonates, les carbonates produisent des ions hydroxydes (Eq.I.30) qui freinent la réduction de l'oxygène à l'interface.

Une augmentation des ions carbonates déplacent le potentiel E_{corr} vers des valeurs anodiques par apport au potentiel relevé pour la faible concentration. Toutefois, Ce déplacement anodique reste inférieur au potentiel E_{corr} dans la solution chlorurée. Cela est expliqué par l'augmentation du pH qui provient de la dissolution d'une forte concentration des ions carbonates, qui réduit les réactions anodiques.

La figure III- 14 rassemble des voltamogrammes de l'acier au carbone obtenus pour différentes concentrations des bicarbonates (a) et des carbonates (b) avec une concentration de 10^{-3}M de NaCl.

Bien que le potentiel de corrosion puisse être lu de façon relativement simple sur ces courbes semi-logarithmiques, il n'en demeure pas moins que cette valeur reste transitoire. Nous considérons le potentiel de corrosion limite comme étant la valeur stationnaire de E_{corr}.

Dans le cas des bicarbonates voir figure III- 14a, nous constatons que pour la concentration élevée de 10^{-2}M, le potentiel de corrosion est plus cathodique que pour les concentrations inférieures, la raison serait due au blocage de la réduction de l'oxygène comme nous l'avons proposé au paragraphe précédent. Sur le voltamogramme qui correspond à cette concentration c.-à-d. 10^{-2}M, nous constatons aussi deux pics de courants anodiques qui seraient dus selon Legrand et al. (Legrand et al. 2000) à la réaction d'oxydation du fer en Fe^{2+} selon l'équation (Eq. I.5), suivie par une chute du courant qui est due à une première précipitation de $Fe(OH)_2$. Le deuxième pic de courant serait probablement lié à l'oxydation des ions ferreux en ions ferrique Fe^{3+}. La précipitation qui s'ensuit peut se faire par formation de $Fe(OH)_3$ qui évoluerait en magnétite Fe_3O_4 selon les réactions (Eq.I.10-13).

Quel que soit le comportement des bicarbonates aux environs du potentiel de corrosion, le balayage en potentiel indique une augmentation de la densité de courant aux environs de 0 V/ECS et ce quelle que soit la concentration. Cette augmentation de la densité de courant, qui provient de la piqûration de la surface, prouve le faible caractère inhibiteur des bicarbonates.

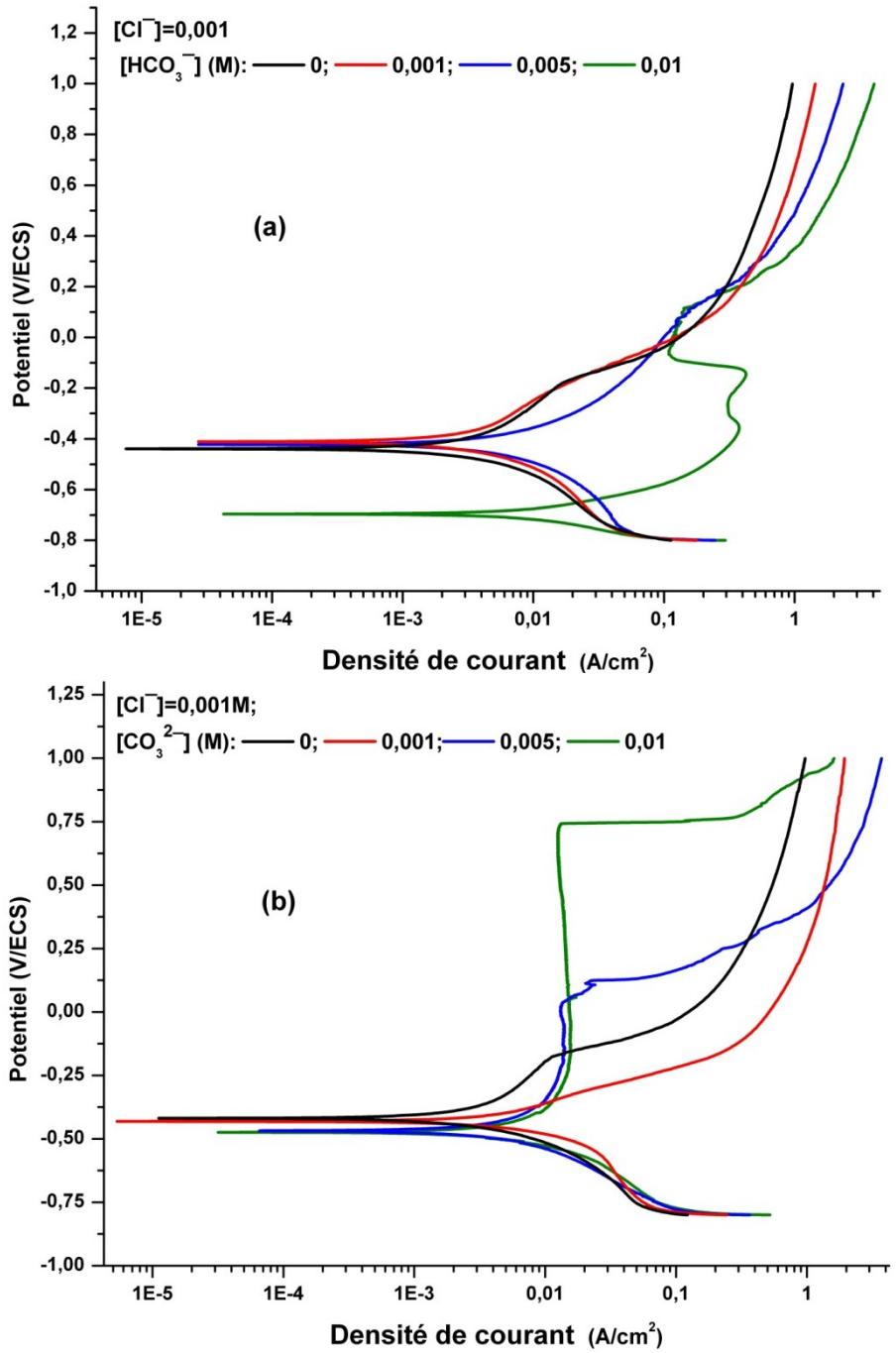


Figure III- 14: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations de : (a) bicarbonates et (b) carbonates.

Les observations constatées dans le cas des bicarbonates ont été vérifiées avec les carbonates. Sur les voltamogrammes obtenus dans des solutions de carbonates figure III- 14b, les potentiels de corrosion transitoires se situent tous aux environs de -0,5 V/ECS. Les densités de courant cathodiques sont faibles. On constate cependant un déplacement anodique substantiel du potentiel de piqûration à mesure que la concentration augmente. Par ailleurs, comme pour le cas des inhibiteurs anodiques, une faible concentration des carbonates serait plutôt nuisible dans la mesure où l'on observe une piqûration beaucoup plus précoce qu'en absence des carbonates.

III.2.4. Les silicates

Les silicates ont été utilisés dans les circuits d'eau potable dès le début du siècle dernier. On s'est intéressé à eux aussi tôt en raison surtout de leur efficacité dans l'inhibition de la corrosion généralisée. Dans notre travail à nous, nous nous sommes intéressés à ce composé principalement à cause de leur non-toxicité.

La figure III- 15 montre l'effet de la concentration des silicates sur le pH et la conductivité ionique. L'allure des deux courbes est assez similaire à ceux que nous avons obtenu avec les autres inhibiteurs : Nous constatons une dépendance linéaire de la conductivité ionique en fonction de la concentration des silicates.

Nous observons également que le pH bondi à une valeur supérieure à 10 dès que l'on dissolve 10^{-3} M de silicates alors que l'ajout supplémentaire de sel fait tendre le pH vers une valeur limite autour de 11,6. Ce comportement des silicates est explicable si l'on tienne compte des travaux de Yang et al (Yang 2008) où il a été avancé que la mise en solution des silicates conduit à l'établissement de l'équilibre:

$$SiO_3^{2-} + H_2O \leftrightharpoons HSiO_3^- + OH^- \qquad \text{(III-3)}$$

Cette réaction consomme des protons. Ce qui explique l'augmentation du pH. Elle reste une réaction d'équilibre et c'est la raison pour laquelle le pH évolue vers une limite quel que soit la quantité de silicates dissoute.

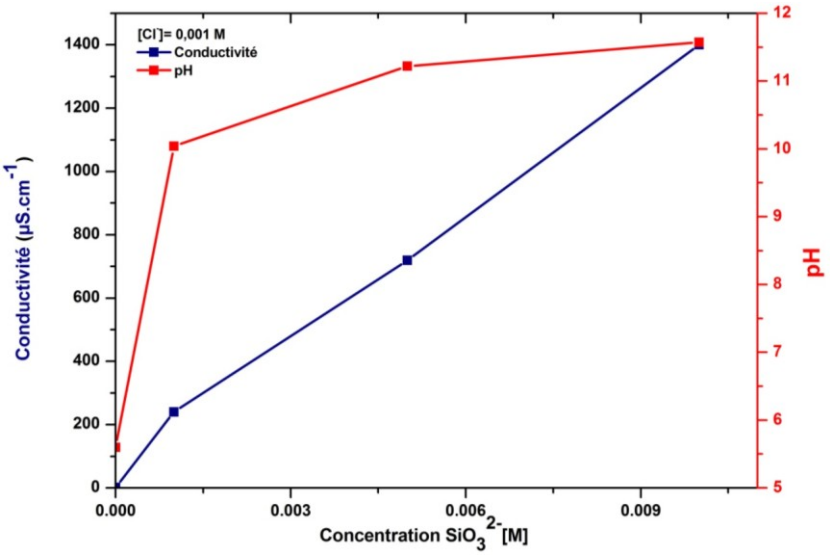


Figure III- 15: Evolution de la conductivité ionique et du pH en fonction de la concentration des silicates.

L'évolution du potentiel de corrosion en fonction de la concentration des silicates reste assez semblable à celle obtenue avec les carbonates pour les concentrations élevées, les phosphates trisodiques, ainsi que les tungstates et les molybdates. E_{corr} évolue de façon parabolique et continue

vers une valeur qui dépend légèrement de la concentration des silicates figure III- 16. Ce comportement est typique de la réduction des réactions anodiques. En présence de silicates en solution, l'augmentation du pH fait réagir les ions ferreux issus de l'oxydation du fer métallique avec les ions OH^-. Il s'ensuit un recouvrement de la surface de l'acier par des hydroxydes ferreux et de fait une réduction des réactions anodiques. Les réactions cathodiques générant alors des densités de courant plus importantes que les réactions anodiques. Il s'ensuit alors un déplacement anodique du potentiel d'équilibre.

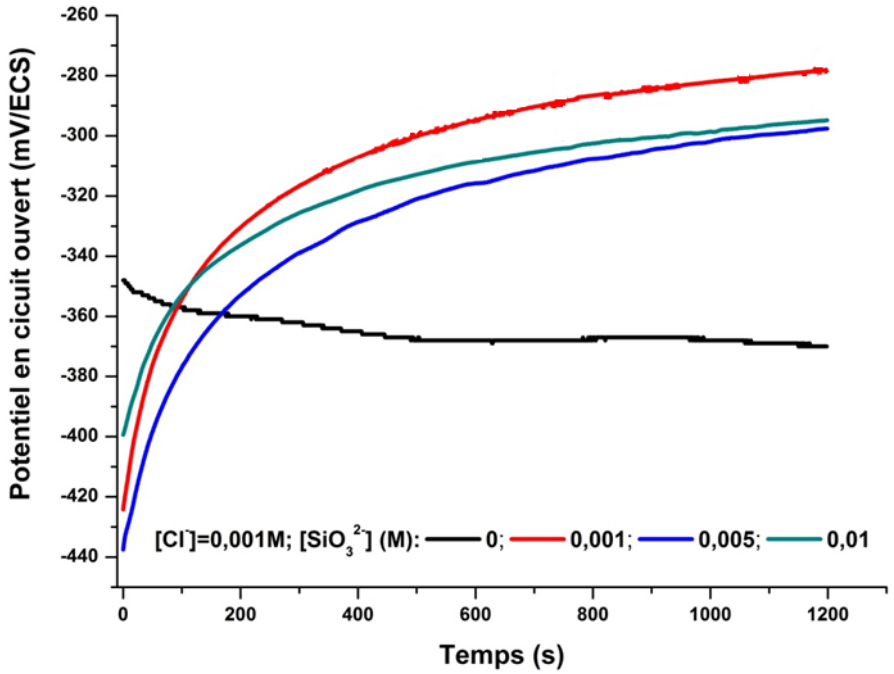


Figure III- 16 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations de silicates.

Les voltamogrammes obtenus avec les silicates sont rassemblés dans la figure III- 17. Beaucoup de similitudes existent entre ces voltamogrammes et ceux obtenus avec les phosphates trisodiques. En effet, nous pouvons constater que :

- le potentiel de circuit ouvert transitoire se trouve dans l'intervalle -277, -450 mV/ECS. La figure III- 16 prouve davantage cette évolution dans la mesure où comme pour les phosphates trisodiques, E_{corr} évolue vers une valeur située aux environs de -300 mV/ECS ;

- par ailleurs les courants cathodiques possèdent quel que soit la concentration des silicates la même allure d'évolution au cours du temps. L'ordre de grandeur des intensités de courant ne dépend pas aussi de la concentration des silicates. Ceci prouve que les silicates n'ont aucun effet sur les réactions cathodiques ;

- l'intensité des courants anodiques avant la piqûration reste très faible pour que l'on puisse se prononcer sur l'effet de la concentration sur les réactions anodiques. Cependant, on observe que le potentiel de piqûration se déplace anodiquement au fur et à mesure que la concentration des silicates augmente. Il reste que, tout comme pour les phosphates trisodiques, une faible concentration du réactif (courbe rouge) a plutôt tendance à déplacer cathodiquement le potentiel de piqûration que l'on obtienne sans silicates (courbe noire). Ceci est bien entendu typique aux inhibiteurs de corrosions anodiques qui en recouvrant partiellement les zones anodiques de l'électrode. Ce recouvrement partiel expose les zones anodiques non-recouvertes à une attaque plus virulente, traduit par un déplacement cathodique de E_{pit}. Cette dégradation de la performance pour une faible concentration de silicates a été démontrée par Katsanis (Katsanis et al.1986) qui recommande, pour la prévention contre la corrosion de conduites d'eau, d'injecter une forte concentration de silicates dans un premier temps et de réduire ensuite le taux des silicates après avoir eu l'assurance de la formation d'un film passif.

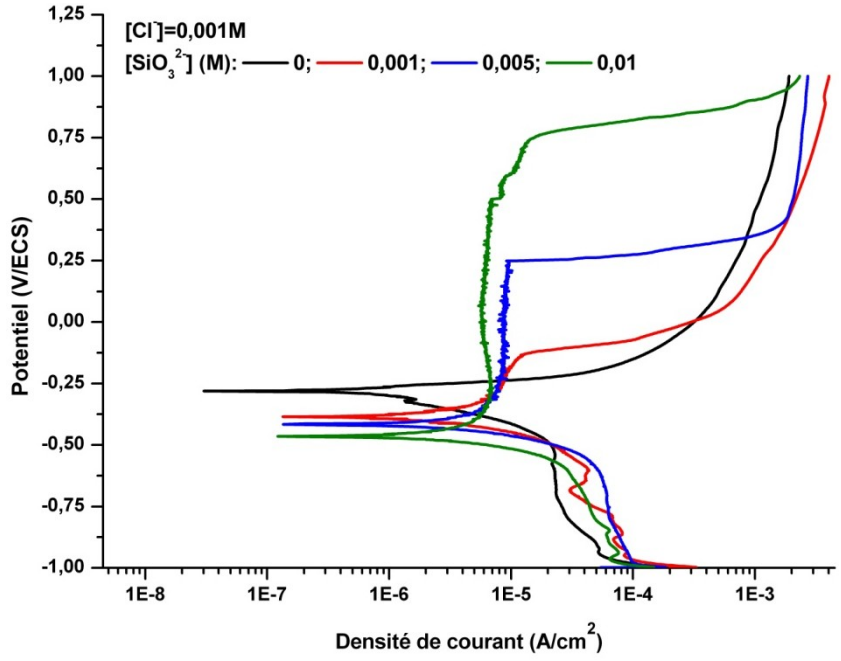


Figure III- 17: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations de silicates.

En réalité, l'efficacité des silicates, des phosphates ainsi que des carbonates a été depuis longtemps sujette à controverse. Certains auteurs attribuent cette efficacité à l'augmentation du pH et donc à l'alcalinité plutôt qu'aux spécificités de ces anions (Lahodny et Kastelan1981 ; Armstrong et al. 1994).

III.2.5. Les oxydants

Dans notre quête des inhibiteurs de corrosion localisée, nous nous sommes intéressés aux sels non toxiques, stables et inorganiques qui peuvent retarder voire bloquer l'évolution irréversible de piqûres. Les résultats que nous avons présenté et discuté ci-haut ont été obtenus avec des sels d'anions connus et classés comme inhibiteurs de corrosion. Certains réactifs chimiques n'ont pas de capacités substantielles à retarder la corrosion mais lorsqu'ils sont employés avec d'autres réactifs, ils arrivent à ralentir efficacement la corrosion : on parle dans ce cas d'effet synergétique.

Cet effet synergique, nous l'avons recherché en combinant les iodates avec les réactifs que nous avons décrits ci-haut. Les résultats les plus probants ont été observés en combinant les molybdates ou tungstates avec les iodates. Nous avons par ailleurs prospecté d'autres oxydants : les sulfites, les nitrates, les hypochlorites et les permanganates. Mais aucune combinaison de ces oxydants avec les inhibiteurs n'a été aussi intéressante, vis-à-vis de l'inhibition de la corrosion localisée, que la combinaison des iodates avec les tungstates ou molybdates.

Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats obtenus avec les iodates et les permanganates. Nous suivons le même protocole que pour les réactifs précédents à savoir : effet de la concentration sur les propriétés de la solution, E_{corr} ainsi que les voltamogrammes. Avec les iodates, nous discuterons en plus de l'effet de synergie avec les molybdates et les tungstates. Concernant les permanganates, nous nous intéresserons en plus de la concentration à l'effet sur les voltamogrammes de l'agitation de la solution, du pH et de la température. Cela en préparant la discussion concernant l'effet des permanganates sur les dépôts de tartre que l'on entamera en seconde partie de ce travail.

III.2.5.1. Les iodates de potassium

Les iodates sont des agents chimiques connus surtout pour leur caractère oxydant. L'évolution du pH et de la conductivité ionique de solutions d'iodates de potassium est décrite par la figure III-18. La proportionnalité de la conductivité ionique avec la concentration indique une dissociation totale du sel KIO_3. Contrairement aux réactifs précédents, on constate que les iodates n'ont pas d'effet sur le pH. Ce comportement est en fait prévisible car l'ion IO_3^- ne s'hydrate pas.

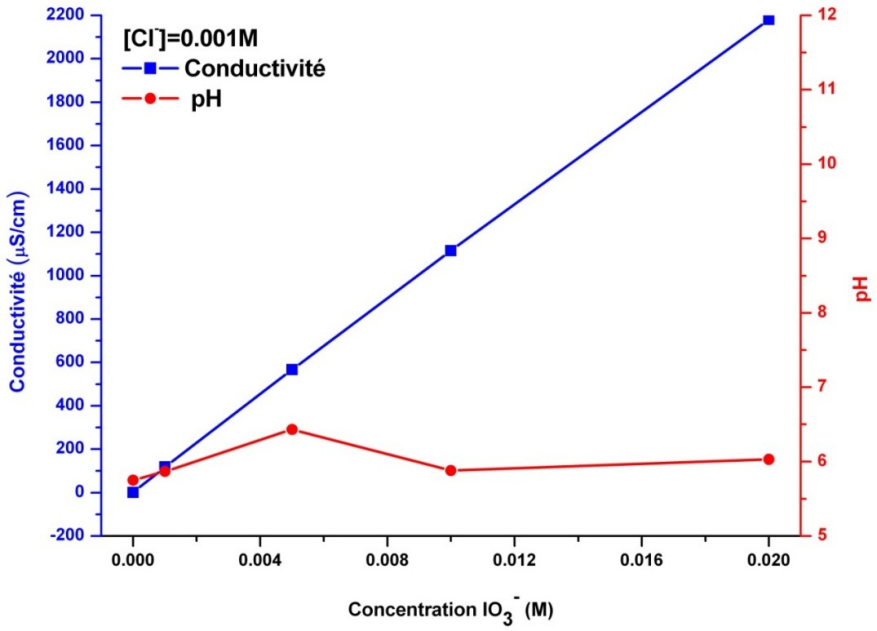


Figure III- 18: Evolution de la conductivité ionique et du pH en fonction de la concentration des iodates.

L'évolution du potentiel libre de l'électrode au cours du temps dans des solutions d'iodate est indiquée par la figure III- 19. On y voit un déplacement anodique quel que soit la concentration des iodates. Les courbes sont plus régulières que celles obtenues avec les précédents inhibiteurs. On constate également que plus la concentration est élevée plus ce potentiel est anodique.

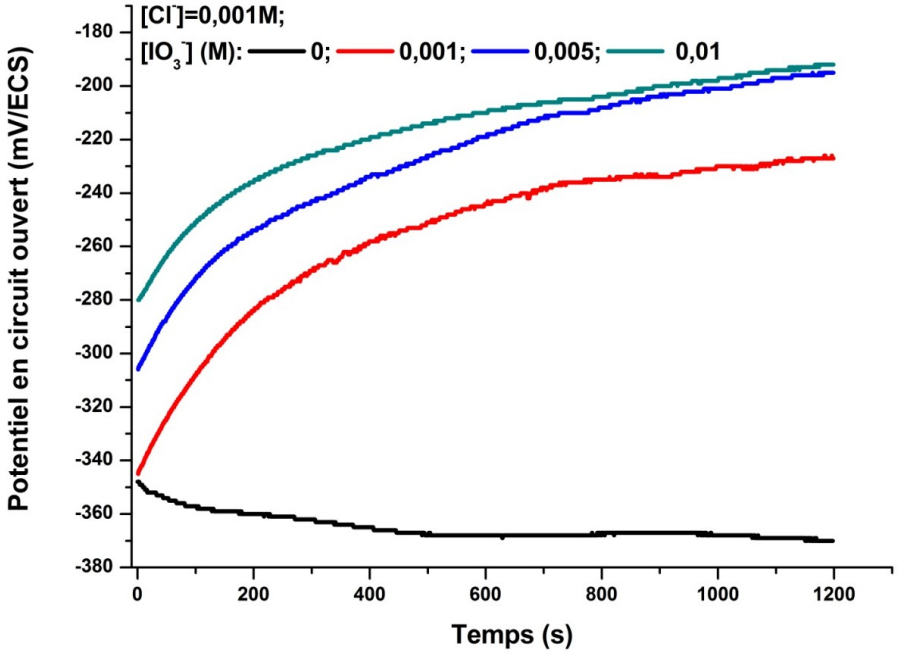


Figure III- 19 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier au carbone dans une solution de NaCl 10^{-3} M avec différentes concentrations des iodates.

Le fait que le potentiel de circuit ouvert soit différent au début de chaque expérience peut être lié d'une part à la différence de la concentration des réactifs, et d'autre part à l'état de la surface à l'issue de chaque préparation. Par ailleurs, l'évolution anodique du potentiel de circuit ouvert

devrait être liée à la contribution dans la densité de courant cathodique des réactions de réduction des iodates. Ceci est plus visible sur la figure III- 20 où nous avons rassemblé des voltamogrammes obtenus dans des solutions à différentes concentrations d'iodates.

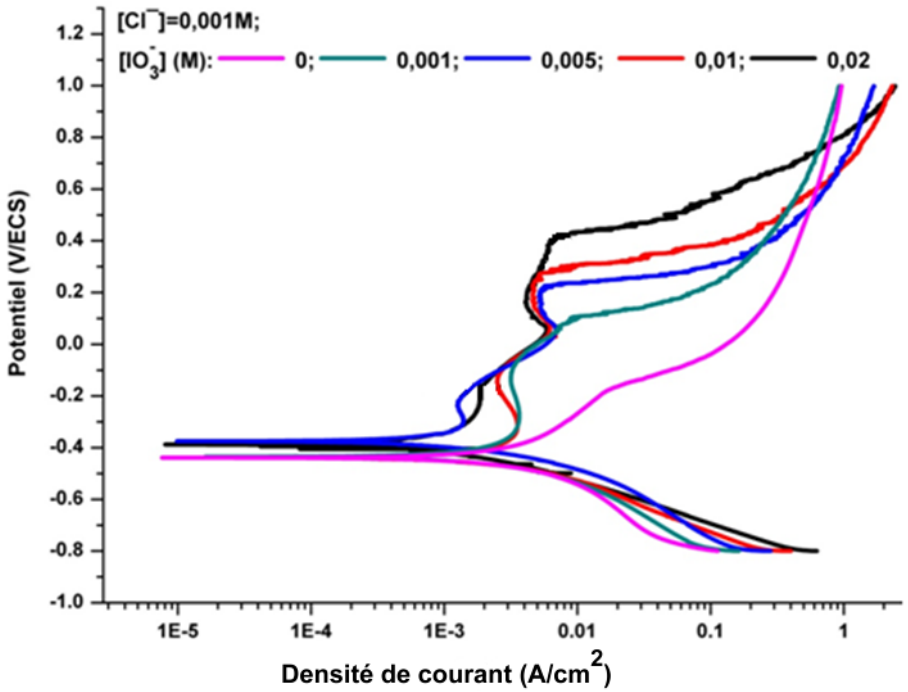


Figure III- 20: Voltamogrammes de l'acier au carbone dans des solutions contenant de NaCl 10^{-3}M et avec différentes concentrations d'iodates.

Aux potentiels cathodiques, nous constatons que plus la concentration des iodates augmente, plus la densité de courant est importante. Ce courant est certainement dû à des réactions de réduction faisant intervenir les iodates. Il a été rapporté par Bonnes (Bennes 1971) que la réduction des iodates se produit en milieu basique selon la réaction suivante:

$$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- \rightarrow I^- + 6OH^- \qquad \text{(III.4)}$$

Et en milieu acide selon la réaction suivante (Kosminsky et Bertotti 1999):

$$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightarrow I^- + 3H_2O \qquad \text{(III.5)}$$

Aux potentiels anodiques, on observe généralement une réduction de la densité de courant à mesure que la concentration augmente. Il y a deux pics de courant. La densité de courant du premier pic se réduit à mesure que la concentration des iodates augmente. Ce pic de courant devrait être attribué à la réaction d'oxydation du fer en Fe^{2+}. Le deuxième pic de courant devrait cependant être dû à l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+}. En comparant les voltamogrammes obtenus en absence d'iodates (courbe mauve) avec ceux obtenus à différentes concentrations de l'oxydant, on peut admettre que la réduction des iodates au niveau de la surface de l'électrode (Eq.III.4) augmente le pH local. Dès que l'on atteigne le potentiel de dissolution du fer selon la réaction (Eq.I.5), la présence d'ions

hydroxydes favorise alors la précipitation des hydroxydes ferreux selon la réaction (Eq.I.7). La présence de ce précipité, $Fe(OH)_2$, devrait réduire la dissolution du fer et donc donner lieu à de faibles courants.

Aux potentiels élevés, l'augmentation brusque du courant indique une piqûration. Nous constatons un déplacement anodiquement à mesure que la concentration des iodates augmente. La différence entre les potentiels de piqûration reste néanmoins faible si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus avec les molybdates et tungstates. Dans ce cas, l'augmentation de la concentration des iodates devrait agir par le renforcement du film passif.

Nous avons étudié la performance des inhibiteurs de corrosion localisée : tungstates, molybdates, silicates, phosphates, carbonates et iodates lorsqu'ils sont utilisés séparément. Nous avons constaté qu'ils agissent sur les propriétés des solutions, le pH et la conductivité ionique de manières différentes, mais ils améliorent tous à des degrés différents la performance de l'acier en milieu agressif.

Sur la figure III- 21, présentées en 3D, on y représente l'influence simultanée de l'inhibiteur et de l'oxydant sur le potentiel de piqûration. Les parties (a) et (b) correspondent à la présence respective des tungstates et des molybdates. Chaque surface correspond à une concentration des chlorures.

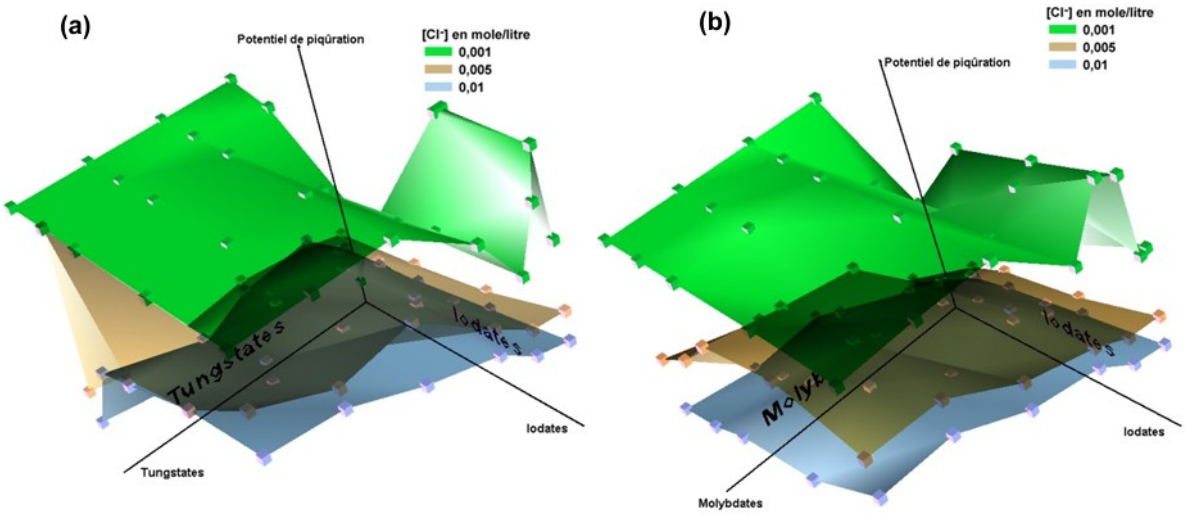


Figure III- 21 : Visualisation en 3D de l'effet conjugué d'un inhibiteur et de l'oxydant sur le potentiel de piqûration.

De ces courbes, nous pouvons apprécier l'effet de synergie dans le déplacement anodique du potentiel de piqûration. Cet effet conjugué des iodates avec les tungstates ou les molybdates est visible surtout pour une faible concentration des chlorures (courbes vertes). Nous observons que la performance est optimale dans deux zones : lorsque la concentration de l'inhibiteur est importante ; et dans le domaine à faible concentration de l'inhibiteur et une grande concentration de l'iodate. Ces

deux zones étant similaires vis-à-vis du potentiel de piqûration, elles sont par contre bien différentes concernant le pH comme le montre la figure III- 22. Cette figure reprend les expériences de la figure précédente pour une faible concentration des chlorures en y visualisant le pH au lieu du potentiel de piqûration. Nous remarquons que les tungstates augmentent le pH plus que les molybdates et que les deux zones de performance présentent des pH bien différents. Ces figures justifient l'intérêt à optimiser la performance du matériau en évitant l'augmentation du pH.

Nous avons suivi la même démarche dans l'étude de l'effet de synergie des autres inhibiteurs avec les iodates. Nous avons constaté comparativement aux tungstates et molybdates, que les phosphates, les carbonates, les bicarbonates et les silicates ne sont pas pour autant intéressants : ils ne présentent pas de synergie avec les iodates.

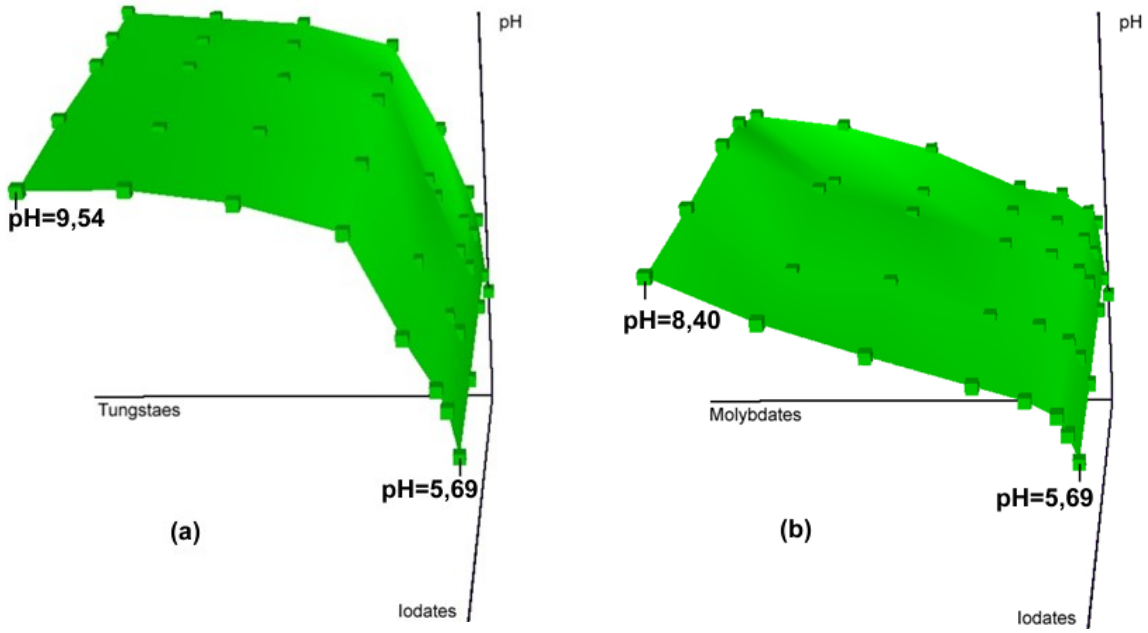


Figure III- 22 : Visualisation en 3D de l'effet conjugué d'un inhibiteur et de l'oxydant sur le pH pour une concentration des chlorures = 0,001 mole/litre.

III.2.5.2. Le permanganate de potassium

Le permanganate de potassium sont des oxydants très puissants ayant plusieurs applications industrielles. La réduction des permanganates se fait comme nous le verrons ci-dessous en plusieurs étapes durant lesquelles le manganèse passe de l'état d'oxydation +7 à +4 voire même plus bas. Les permanganates agissent sur la conductivité ionique et le pH de façon similaire à celle des iodates. Sur la figure III- 23, nous constatons en effet que la conductivité ionique évolue linéairement avec la concentration des permanganates, ce qui prouve la dissociation intégrale du $KMnO_4$ en solution. Par ailleurs, le pH ne dépend nullement de la concentration des permanganates une situation

similaire à celle observée avec les autres oxydants tels les iodates, ou encore des sulfites, des nitrates ou des hypochlorites que nous avons également étudié.

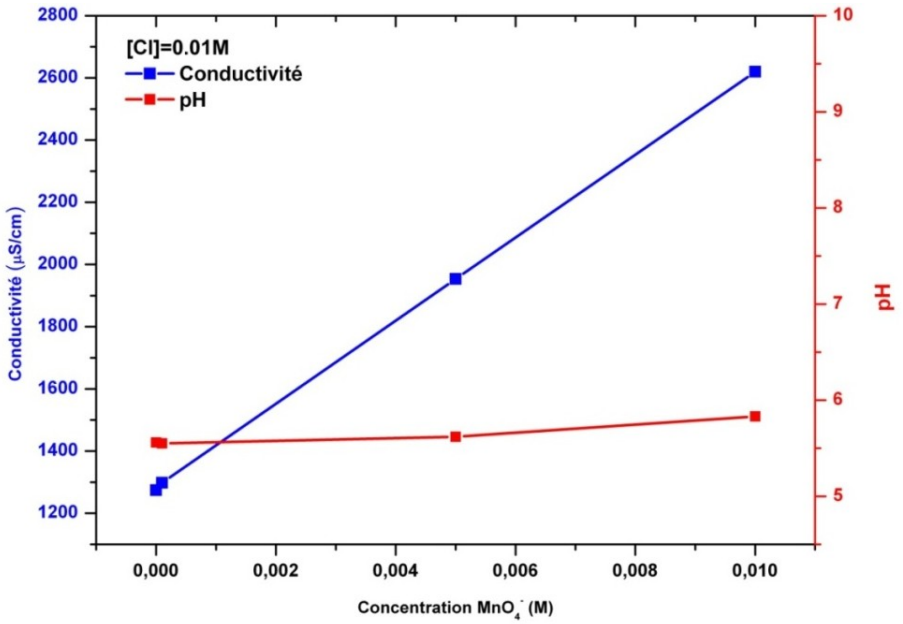


Figure III- 23 : Evolution de la conductivité ionique et du pH en fonction de la concentration des permanganates.

Au cours de notre travail, nous avons étudié plusieurs oxydants. Mais, dans ce mémoire, nous nous sommes limités à présenter uniquement les résultats obtenus avec les iodates et les permanganates. L'intérêt porté au premier réside dans les effets de synergie constatés avec certains inhibiteurs de corrosion notamment les tungstates et les molybdates. Alors que les permanganates se sont révélés très intéressants surtout pour l'inhibition de l'entartrage. Pour cette raison et contrairement aux inhibiteurs précédents, dans le cas des permanganates nous avons étudié le potentiel de corrosion de l'électrode dans des solutions contenant des chlorures et des permanganates mais également des carbonates de calcium et cela pour deux domaines de pH (une solution légèrement acide et une autre légèrement basique). L'étude voltammétrique a été également élargie à l'effet de l'agitation de la solution, au pH et également à l'effet de la température car ces paramètres agissent directement sur la nature et la vitesse de formation du tartre et également sur les réactions de réduction des permanganates.

Nous avons représenté sur la figure III- 24, l'évolution du potentiel de circuit ouvert de l'électrode de travail faite par l'acier inoxydable 316L sur une durée de six heures. Ce que nous constatons c'est que E_{corr} évolue dans une large gamme de potentiel. Le pH possède peu d'influence sur E_{corr}. Mais le potentiel de corrosion se déplace fort anodiquement en présence des permanganates. Ce déplacement anodique devrait être attribué à la contribution cathodique du courant global qui provient de la réduction des ions permanganates. Nous reviendrons plus en détail à ces réductions dans ce qui suit.

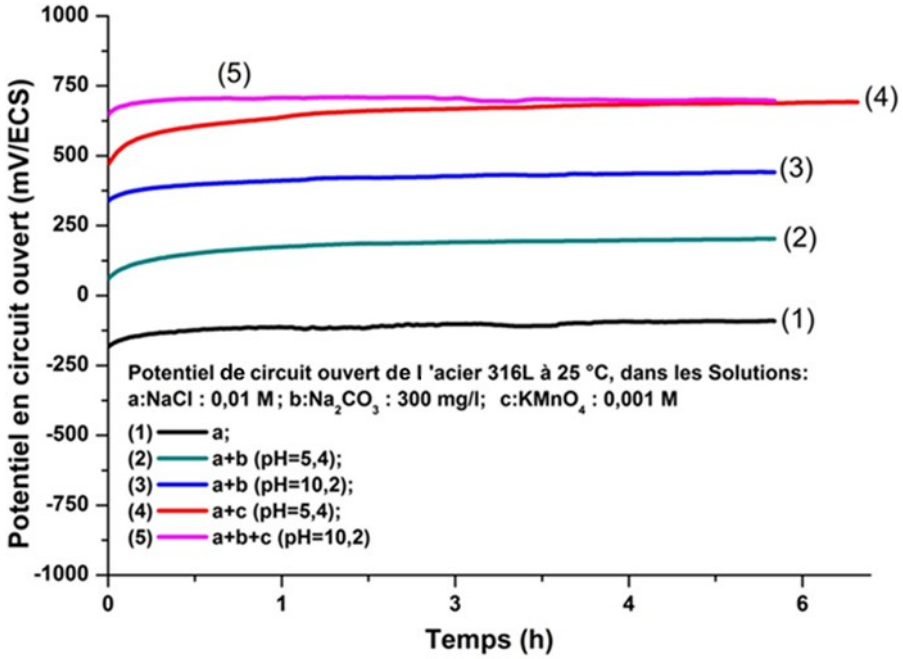


Figure III- 24: Evolution du potentiel de corrosion de l'acier 316L dans différentes combinaison de solutions à base de : NaCl, carbonates et permanganates.

Dans les études voltammétriques, nous nous sommes intéressés à plusieurs paramètres hormis ceux considérés pour les inhibiteurs précédents. Ceci tient du fait de la particularité des permanganates qui sont de forts oxydants très réactifs mais qui possèdent une faible mobilité en milieu aqueux. Celle-ci fait en sorte que les réactions de réduction faisant intervenir les permanganates demeurent limitées et contrôlées surtout par la diffusion ionique.

a) Effet de la concentration

Sur la figure III- 25 nous avons rassemblé des voltamogrammes obtenus dans des solutions contenant différentes quantités de permanganates. Comme nous l'avons signalé ci-haut, le potentiel de corrosion se déplace anodiquement dès que la solution contient des permanganates en raison des courants cathodiques générés par la réduction de ces espèces. Pour cette raison également, nous observons une augmentation de la densité de courant cathodique qui est plafonnée néanmoins à partir d'une concentration de $5x10^{-3}$ M. Nous pouvons également entrevoir des épaulements dans la partie cathodique du courant (visible surtout sur les courbes bleue et rouge) ce qui prouve que la réduction des permanganates se fait par étapes à travers au moins trois réactions de transfert de charge. Dans le domaine anodique, le pic de courant aux environs de 0,5 V/ECS peut être attribué à l'oxydation du Fe en Fe^{2+}. La piqûration de la surface s'enclenche dans tous les cas aux environs de 0,6 V/ECS. La quantité des permanganates semble atténuer uniquement la densité de courant post-piqûration. C'est la raison pour laquelle nous ne pouvons considérer les permanganates comme des inhibiteurs de *corrosion localisée*. En plus, les expériences menées en combinant les permanganates

avec les autres inhibiteurs de corrosion n'ont rien donné de similaire à ceux constatés avec les iodates.

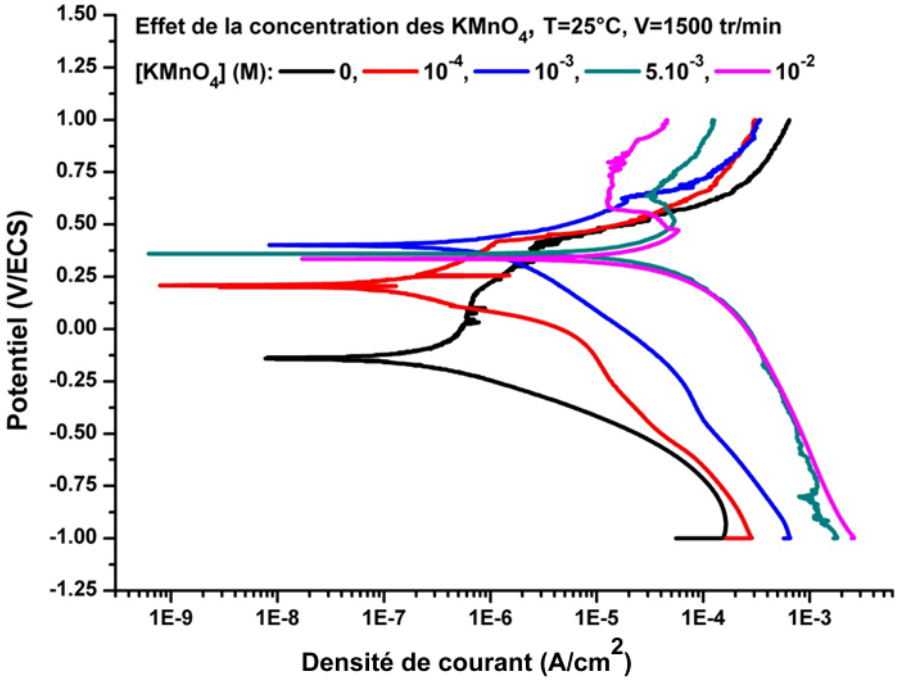


Figure III- 25 : Voltamogrammes de l'acier 316L dans des solutions de permanganates à différentes concentrations.

Si les permanganates ne peuvent être considérés comme des inhibiteurs de corrosion localisée, ils peuvent cependant agir en ralentissant la corrosion généralisée. En effet, en exploitant les données électrochimiques puisées de la figure précédente, nous avons établi un tableau de paramètres électrochimiques afin de déduire la résistance de polarisation R_p, et calculer la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibition. Tous ces paramètres ont été calculés automatiquement par le logiciel d'acquisition des données. Ces paramètres ont été regroupés dans le tableau III- 1. L'efficacité d'inhibition est alors calculée par comparaison du courant de corrosion enregistré en présence de l'inhibiteur avec celui obtenu avec la solution sans permanganates. L'efficacité d'inhibition est donc exprimée d'après (Oleinik et Kuznetsov 2007) :

$$EI\% = 100 \times (1 - \frac{I_{corravecinhibiteur}}{I_{corrsansinhibiteur}}) \qquad \text{(III-6)}$$

Pour une concentration de 10^{-4} M, nous obtenons une efficacité d'inhibition de 98,58%. Ceci confirme bien que les permanganates sont des inhibiteurs de corrosion généralisée. Même cas pour la concentration de 10^{-3} M où le taux d'efficacité d'inhibition est de 90,87%, par contre pour les concentrations élevées au-delà de 10^{-3} M, le calcul du taux de l'efficacité de l'inhibition a donné des valeurs aberrantes.

Tableau III- 1 : Les paramètres électrochimiques déduits des courbes potentiodynamiques.

$KMnO_4(M)$	$NaCl(M)$	$E_{corr}(mV)$	$I_{corr}(\mu A)$	$\beta_{an}(mV)$	$\beta_{ca}(mV)$	$R_p(K\Omega)$	$EI\ \%$
0	10^{-2}	-141,55	4,57	59,924	26,3	270,005	
$\mathbf{10^{-4}}$	10^{-2}	206,076	0,06469	91,592	140,995	239,128	98,58
$\mathbf{10^{-3}}$	10^{-2}	401,01	0,7792	122,108	223,758	41,206	90,87
$\mathbf{5.10^{-3}}$	10^{-2}	360	8,175	80,709	72,836	1,962	?
$\mathbf{10^{-2}}$	10^{-2}	339,884	48,28	613,365	320,364	1,963	?

b) Effet de la vitesse d'agitation

Les paramètres du tableau précédent ont été exploités avec précaution car ils sont estimés à partir des courbes voltammétriques, et nous avons dit plus haut que les réactions faisant intervenir les permanganates dépendent largement du transport de matière. En faisant agiter la solution, nous avons effectivement constaté de larges variations de ces paramètres. Nous n'allons toutefois pas nous attarder sur ces valeurs car l'observation des paramètres était motivée uniquement par le fait de savoir si les permanganates pouvaient être considérés comme des inhibiteurs de corrosion généralisée.

L'agitation de la solution a pour effet essentiel d'augmenter les densités de courant. C'est ce que nous observons sur la figure III- 26. Sur cette figure, nous avons rassemblé des voltamogrammes obtenus dans des solutions qui contiennent des chlorures et aussi une quantité fixe de permanganate. En guise d'agitation, nous avons employé une électrode de travail tournante sur son axe tel que nous l'avons décrit au chapitre II. Chaque courbe correspond à une vitesse de rotation. Dans nos conditions de travail notamment la faible variation du potentiel (1mV/s), on peut voir que dès qu'il y a un mouvement de la solution, les densités de courant augmentent rapidement. Au-delà de 600 tours par minute, les courbes sont pratiquement superposables. En solution stagnante, on peut néanmoins constater des épaulements de courant qui confirment la présence de réactions de réduction intermédiaires. Dans tous les cas de figure, le potentiel de corrosion reste fixe à environ 0,3 V/ECS.

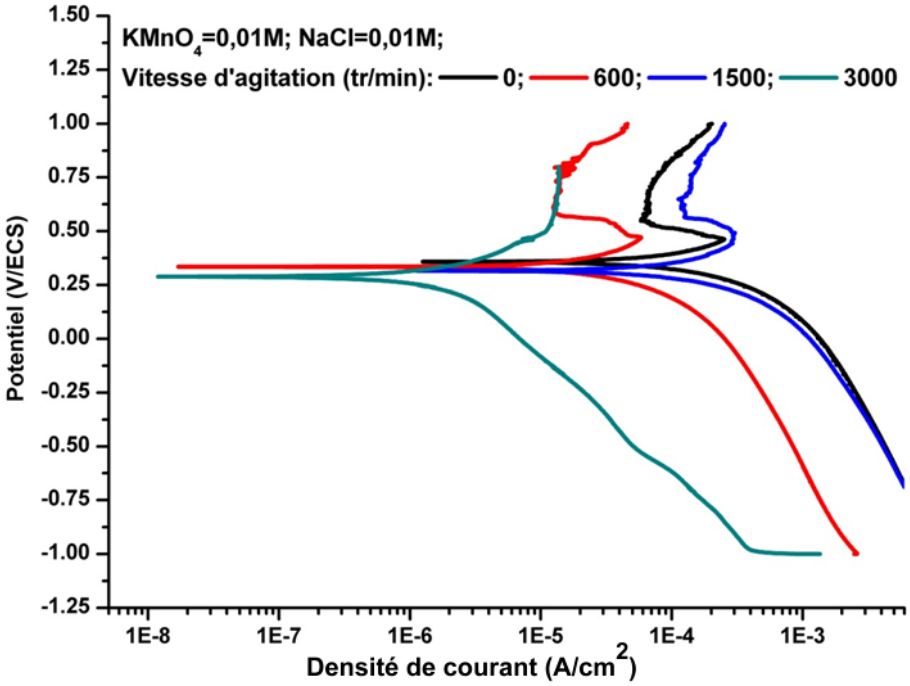


Figure III- 26 : Voltamogrammes de l'acier 316L dans des solutions contenant de NaCl 10^{-2}M et de permanganates 10^{-2}M à différentes vitesses d'agitation.

c) Effet du pH

Nous avons vu sur la figure III- 18 que la simple dissolution du sel $KMnO_4$ ne déplace pas le pH de la solution étant donné que l'ion MnO_4^- reste stable en solution. Toutefois si nous faisons varier cette fois le potentiel d'une électrode plongée dans une solution de permanganate, il se peut que des réactions électrochimiques aient lieu au niveau de la surface de l'électrode et que certaines de ces réactions mettent en jeu des protons ou des ions hydroxydes. Ce qui aura pour conséquence de modifier localement le pH. Nous verrons dans ce qui suit des exemples de ces réactions. Si nous faisons varier le pH global de la solution, les réactions de réduction des permanganates devraient être alors altérées.

L'effet du pH sur les réactions du système acier/solution de permanganates est décrit par la figure III- 27. Sur la figure, nous observons que plus le pH augmente plus le potentiel de corrosion se déplace cathodiquement. Ceci provient du fait qu'en milieu acide les réactions cathodiques sont importantes ce qui déplace anodiquement le potentiel de corrosion. En effet en milieu acide, en plus de la réaction de réduction de l'oxygène dissout et celles des permanganates, on doit prendre en compte aussi la réaction de réduction du proton hydraté H_3O^+selon l'équation (Eq.I.3). Dans les trois cas de figure néanmoins, on peut entrevoir des fluctuations de courants cathodiques qui témoignent de réactions de réductions intermédiaires des permanganates.

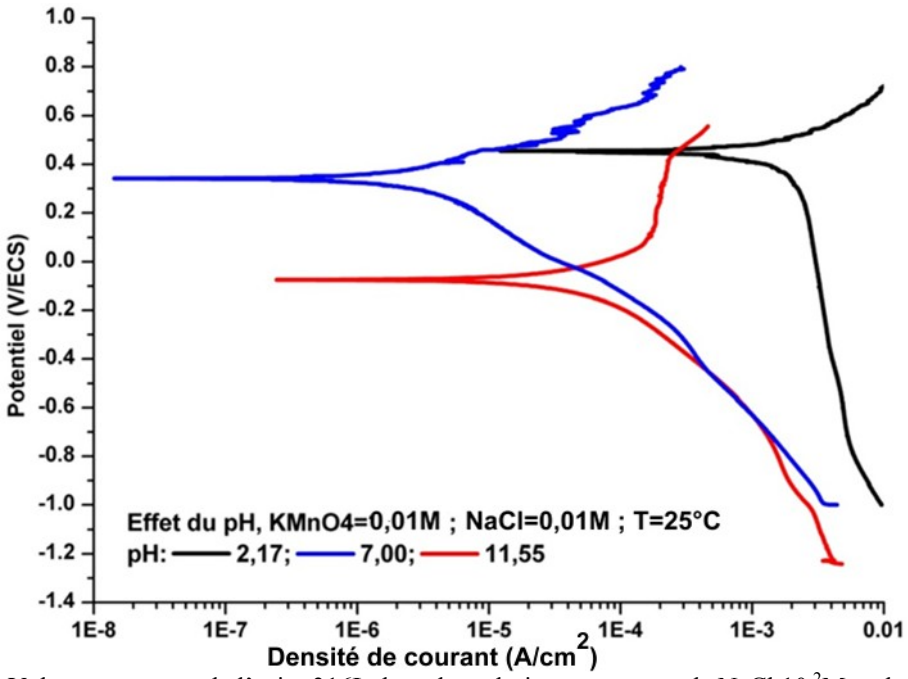


Figure III- 27 : Voltamogrammes de l'acier 316L dans des solutions contenant de NaCl 10^{-2}M et des permanganates 10^{-2}M à différents pH.

d) Effet de la température

La température est un paramètre qui intervient directement dans la cinétique de transport et d'activation des réactions chimiques en général. Augmenter la température dans une cellule électrochimique revient donc à accélérer le transport des espèces ioniques en solution.

La figure III- 28 rassemble des voltamogrammes obtenus dans une solution de permanganate et chlorures à concentrations constantes mais pour différentes températures de la solution. Ce que nous constatons c'est que la branche anodique augmente régulièrement avec la température en raison certainement de l'abaissement de la barrière énergétique avec la température pour les réactions d'oxydation du fer. Pour la branche cathodique, nous constatons des perturbations aux températures élevées. Mais en général, nous pouvons observer sans peine des pics de courant cathodiques prouvant la présence de plusieurs réactions de réduction. Par ailleurs, les potentiels de corrosion restent assez proches pour les différentes températures.

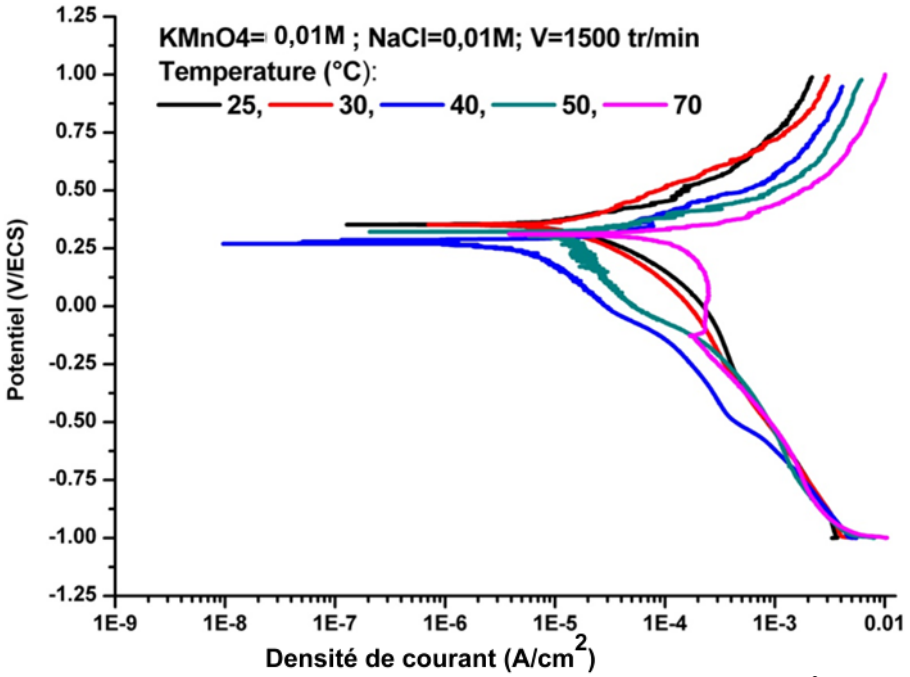


Figure III- 28 : Voltamogrammes de l'acier 316L dans des solutions contenant de NaCl 10^{-2}M et des permanganates 10^{-2}M à différentes températures de solutions.

e) Voltamétrie cyclique

Les voltamogrammes de la figure précédente permettent de visualiser la réponse en courant suite à une variation du potentiel d'une borne négative à une limite positive. Ces courbes sont en plus présentées de façon semi-logarithmique. L'avantage avec une telle représentation c'est, à la fois, d'observer de faibles courants mais également de situer avec une bonne précision la valeur du potentiel de corrosion. L'observation de la réponse en courant suite à une variation en potentiel peut également être visualisée sur des échelles linéaires telles que celles de la figure III- 29. Avec de telles figures, nous avons l'avantage de voir avec clarté les pics de courant.

Dans les paragraphes précédents et sur les figures obtenues avec des solutions de permanganates, nous avons signalé la présence de pics de courants cathodiques. Il est évident que ces pics de courant sont liés aux permanganates et pas aux réactions faisant intervenir l'oxygène, le fer ou les autres constituants des solutions, auquel cas nous aurions observé ces pics également sur les figures correspondantes aux autres inhibiteurs. Pour essayer d'en savoir plus sur ces réactions faisant intervenir les permanganates, nous avons enregistré un ensemble de voltamogrammes avec des solutions contenant des permanganates de potassium mais sans chlorures afin d'éviter la piqûration. Sachant que les permanganates sont réactifs mais diffusent mal en solution, nous avons maintenu une rotation de l'électrode de manière à faciliter le transport de matière. Comme nous étions en présence de pics de courants larges et assez proches en potentiel pour se recouvrir, nous

avons fait varier la vitesse de rotation pour obtenir différentes courbes et essayer de distinguer les différents pics de courant.

La figure III- 29 rassemble des voltamogrammes obtenus en faisant varier le potentiel de 0 V/ECS à une limite cathodique de -1,8 V/ECS, suivi d'un balayage en sens inverse. Chaque courbe correspond à une vitesse de balayage.

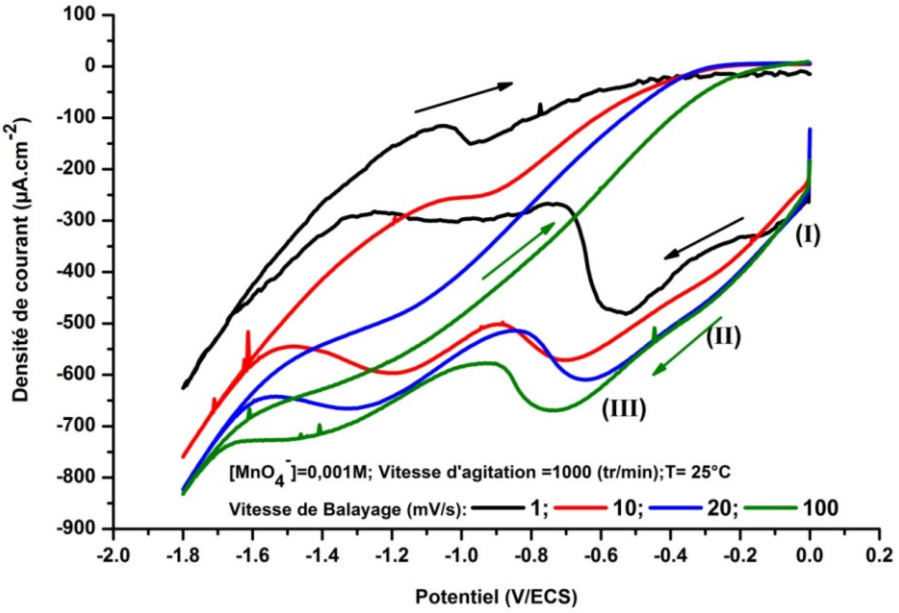


Figure III- 29 : Courbe potentiodynamique cyclique de l'acier 316L dans la solution 10^{-3} M de permanganates à différentes vitesses de balayage.

Sur tous les voltamogrammes, nous observons trois pics de courant qui se succèdent au cours du balayage décroissant en potentiel. Plus la vitesse de balayage est importante, plus ces pics sont larges et décalés cathodiquement. Au cours du balayage croissant en potentiel, on observe essentiellement un seul pic de courant anodique.

Sur la base de nos résultats, des données bibliographiques et du raisonnement que l'on peut concevoir, les trois pics de courant cathodiques doivent être attribués à la réduction des permanganates selon trois étapes.

- Le premier pic de courant cathodique devrait correspondre à la réduction des ions permanganates en ions manganates selon la réaction suivante :

$$MnO_4^- + e^- \rightarrow MnO_4^{2-} \qquad \text{(III-7)}$$

Il a été en effet rapporté que l'ion manganate, où le manganèse est dans un état d'oxydation VI, apparaît dans les milieux fortement alcalins qui contiennent un excès de permanganates (Walton et al. 1991).

- Le deuxième pic de courant devrait être attribué à la réduction des ions manganates en ions hypomanganates selon la réaction :

$$MnO_4^{2-} + e^- \rightarrow MnO_4^{3-} \quad \text{(III-8)}$$

Dans l'ion hypomanganate, le manganèse se trouve dans l'état d'oxydation V.

- Le troisième pic de courant devrait également correspondre à une réaction de transfert de charge cathodique faisant intervenir le produit de la réaction précédente à savoir l'ion hypomanganate selon la réaction suivante :

$$MnO_4^{3-} + 2H_2O + e^- \rightarrow MnO_2 \downarrow + 4OH^- \quad \text{(III-9)}$$

L'oxyde de manganèse MnO_2 serait l'ultime produit de la réduction des permanganates sur une surface d'électrode. Les ions permanganates et les ions intermédiaires manganates et hypomanganates sont tous des anions tétraédriques suffisamment solubles dans l'eau. Mais l'oxyde MnO_2 est solide, insoluble et neutre électriquement. Il est donc tout-à-fait envisageable que cet oxyde se dépose sur la surface de l'électrode. Nous avons effectivement constaté qu'à l'issu du balayage cathodique ou même lorsque l'électrode est polarisée à un potentiel cathodique suffisant dans une solution de permanganate, la surface se recouvre progressivement d'un solide gélatineux noir violâtre. Nous avons donc essayé d'identifier ce dépôt.

f) Caractérisation de dépôt manganique

Les expériences précédentes, ont été menées pour différentes températures : essentiellement à 25 °C et 70 °C. Ces températures ont été, en fait, choisies pour l'étude des dépôts de tartre que nous verrons par la suite.

La figure III- 30 présente une image MEB accompagnée d'une analyse élémentaire EDS effectuées sur une surface recouverte de dépôt produit par réduction des permanganates. Ce dépôt a été effectué en polarisant l'électrode durant 30 min dans une solution de $KMnO_4$ à -1 V/ECS. La température de la solution a été rigoureusement fixée à 25°C. Ce dépôt a été réalisé sur une électrode d'acier inoxydable 316L. Nous avons préféré de ne pas utiliser l'acier ordinaire pour éviter la formation de la rouille : ce qui était intéressant dans cette analyse c'est uniquement la réduction des permanganates peu importe la composition du matériau ou même son état de surface.

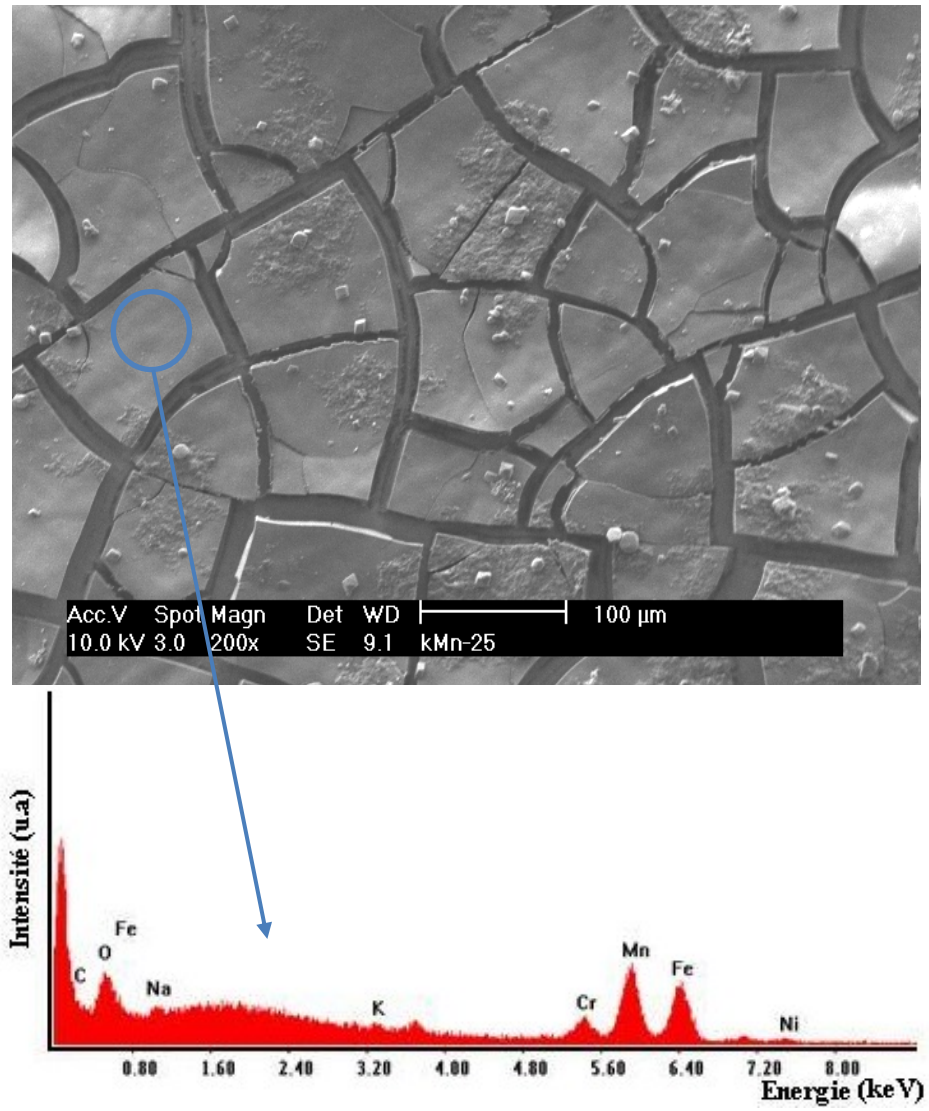


Figure III- 30 : Micrographie MEB avec analyse EDS de de la surface de l'acier 316L recouvert par une couche de dépôt manganique à T=25°C.

Nous constatons que la surface de l'électrode est recouverte d'un dépôt lisse mais fissuré. Ces fissures sont en réalité le fruit d'un dessèchement car l'observation au MEB n'a été possible qu'après 24 h de la formation de dépôt et de son exposition à l'air. L'analyse élémentaire indique une forte présence du Manganèse. Ce qui prouve la présence du MnO_2. Les données bibliographiques attestent que dans nos conditions de travail et de toutes les espèces manganiques, c'est uniquement l'une des formes du dioxyde de manganèse qui se trouve être à l'état solide. Les signaux du Cr, Fe et Ni proviennent de la composition chimique de l'acier inoxydable.

Sachant que les ions permanganates sont réactifs mais faiblement mobiles en solution, nous avions choisi de travailler avec une électrode tournante à vitesse fixe mais en faisant varier la vitesse de balayage du potentiel afin d'obtenir les voltamogrammes de la figure III- 29. Une autre façon de gagner en résolution et distinguer les différents pics de courant aurait été de fixer la vitesse

de balayage du potentiel et de varier celle de la rotation de l'électrode. Nous avons mené ces expériences et les résultats sont rassemblés sur la figure III- 31.

L'essentiel des observations relevées sur la figure III- 31 se retrouvent sur la figure III- 33. Trois pics de courant cathodiques sont généralement enregistrés. Ils devraient correspondre aux réactions (Eq.III.7), (Eq.III.8) et (Eq.III.9). Par ailleurs, ce qui prouve la faible mobilité des ions permanganates est l'absence de courant cathodique pour une solution stagnante (courbe noire).

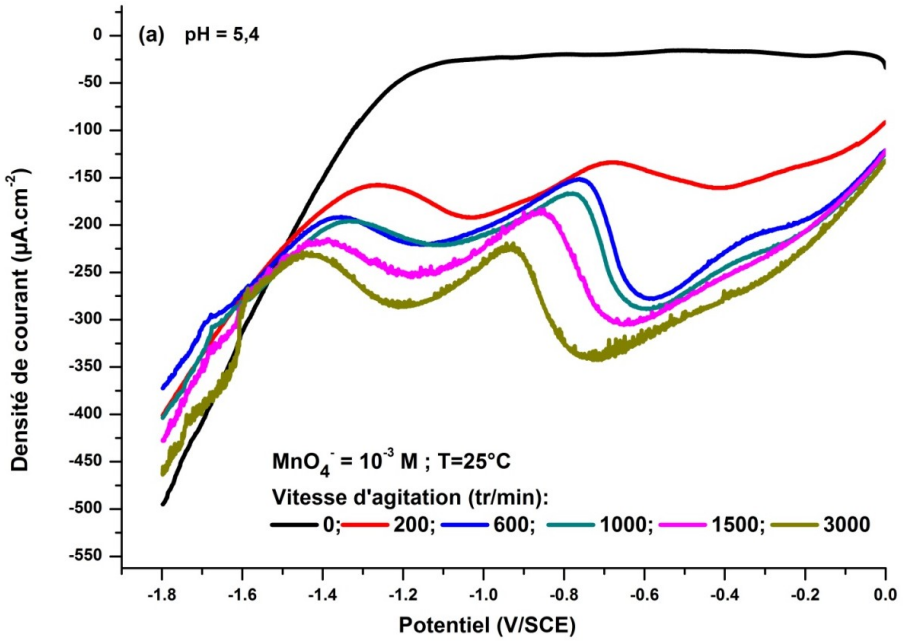


Figure III- 31 : Courbes de polarisation potentiodynamique cathodique de l'acier 316L dans une solution de $KMnO_4$ 0,001M à T=25°C à différentes vitesses d'agitation.

L'analyse au MEB et à l'EDS a été reconduite pour un dépôt de l'espèce manganique à 70°C. Les résultats sont présentés sur la Figure III- 32. La morphologie de dépôt de dioxyde de manganèse est pratiquement la même que celle obtenue à 25°C. L'analyse élémentaire montre également la présence du manganèse ainsi que les éléments de la matrice de l'acier : le fer, le chrome et le nickel. Aucune différence substantielle n'a été observée entre les dépôts effectués à 25°C et ceux correspondant à 70°C.

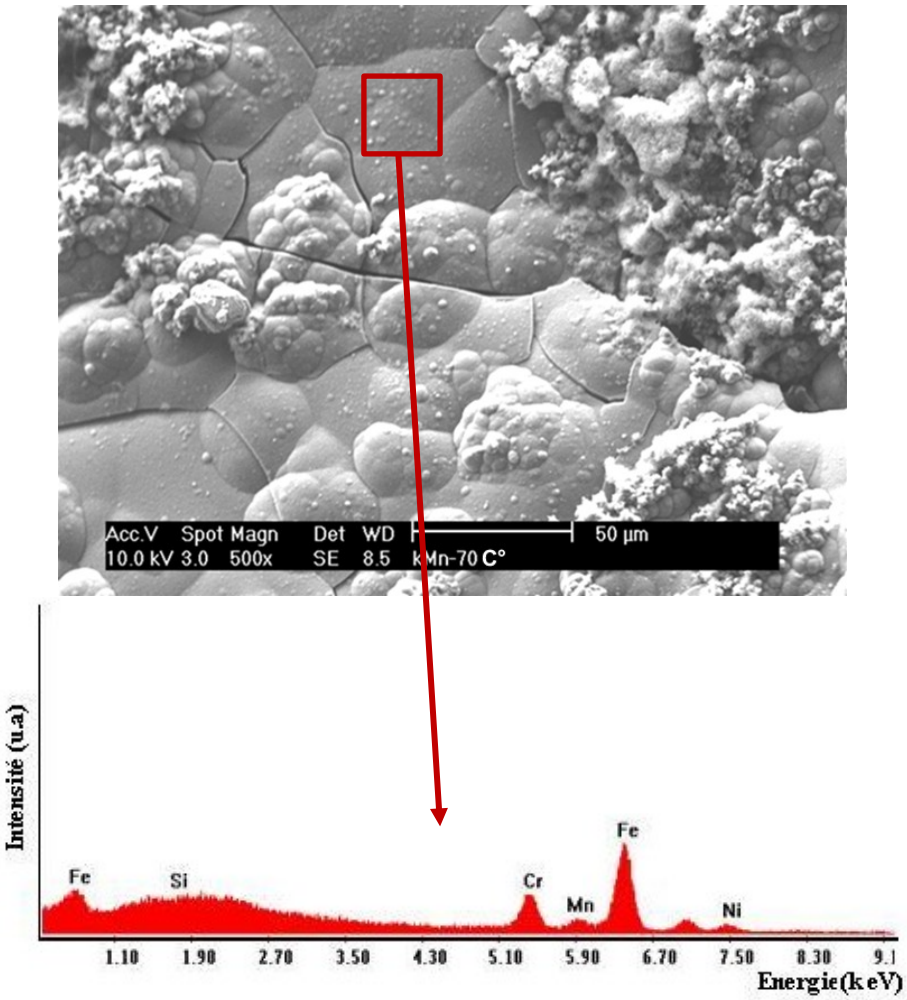


Figure III- 32 : Micrographie MEB avec analyse EDS de la surface de l'acier 316L recouvert par une couche de dépôt manganique à T=70°C.

De même que pour la figure III- 31, la figure III- 33 rassemble des voltamogrammes obtenus pour différentes vitesses de rotation de l'électrode mais à une température de la solution fixée à 70°C. Les mêmes observations constatées à basse température peuvent être retrouvées à température élevées. Sauf que, on peut voir dans une solution stagnante, la première étape de réduction peut avoir lieu au vu du faible courant cathodique que l'on peut observer sur la courbe noire. Par ailleurs le troisième pic de courant peut être perturbé. Il est vrai qu'à températures élevées et pour un potentiel suffisamment cathodique, les réactions de réduction de l'oxygène dissout, la réduction du proton hydraté et la formation de bulles d'hydrogène peuvent perturber les réactions cathodiques.

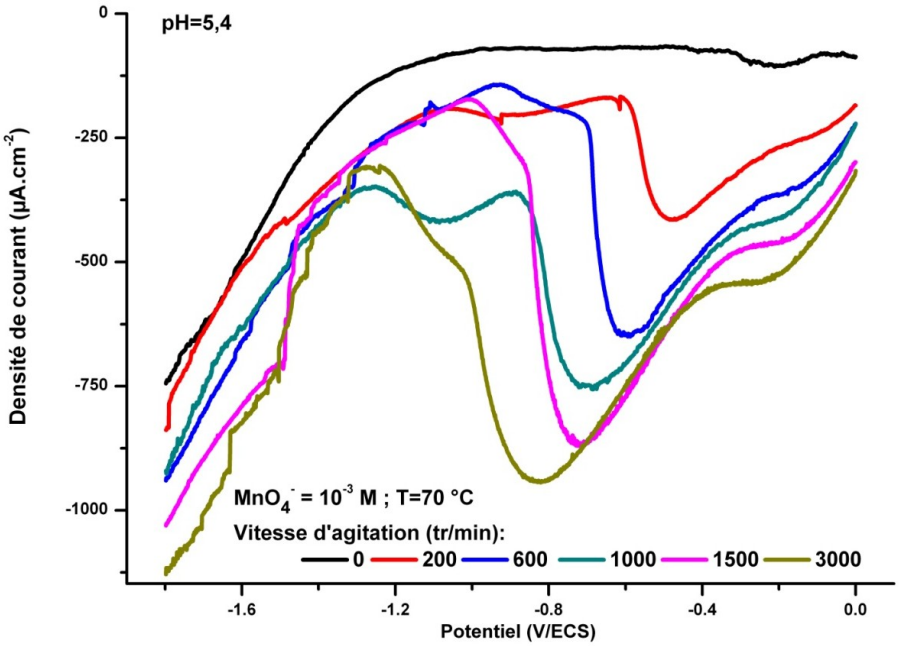


Figure III- 33 : Courbes de polarisation potentiodynamique cathodique de l'acier 316L dans une solution de $KMnO_4$ 0,001M à T=70°C à différentes vitesses d'agitation.

L'allure des courbes de la Figure III- 33 est la même que celle de la Figure III- 31, à part les densités du courant qui sont assez importantes par suite de l'augmentation de la température qui active la surface de l'acier (Marković et al. 1999).

Nous avons utilisé la technique infrarouge pour consolider la caractérisation de dépôt à base de dioxyde de manganèse avec l'intention d'avoir plus d'information sur la déposition de MnO_2. La figure III- 34 correspond au spectre FTIR de dépôt réalisé dans les mêmes conditions que celles pour l'analyse au MEB à la température 25 °C. Où nous avons tracé la transmission (%) en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}).

Il apparait plusieurs pics caractéristiques. Les deux fréquences 563 et 713 cm^{-1}correspondent à la vibration de Mn-O d'après Jin et al. (Jin et al. 2013).

Comme on peut attribuer les pics à 3100 cm^{-1} et à 1600 à la vibration O-H. cela est due à la faible humidité existante, malgré, l'échantillon a subit un séchage dans une étuve à une température de 110 °C pendant huit heures.

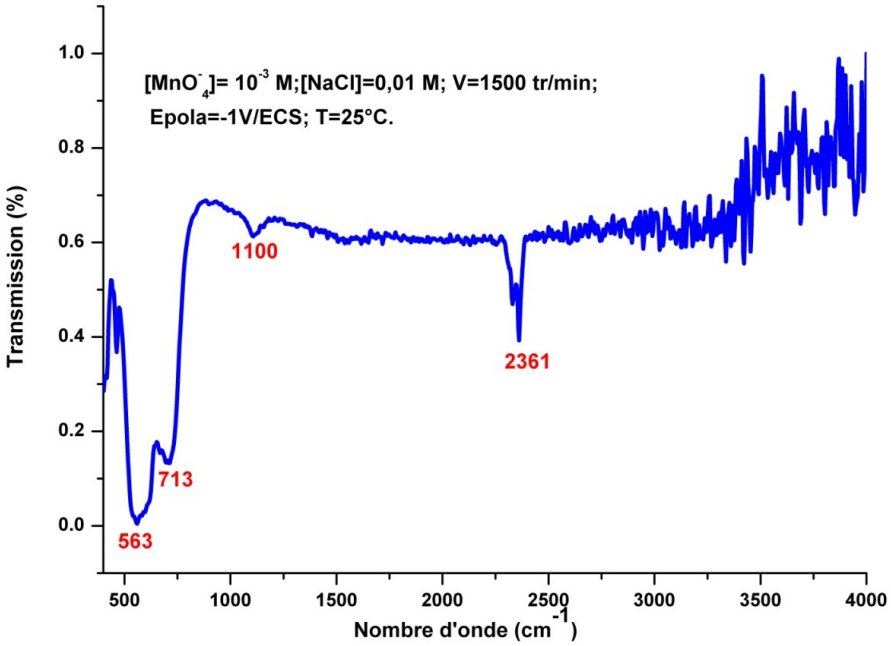


Figure III- 34 : Spectre FTIR de dépôt MnO_2 réalisé dans les conditions électrochimiques : $[MnO_4^-]=10^{-3}M$; $[NaCl]=10^{-2}M$; potentiel de polarisation -1V/ECS à T=25°C.

Le pic à 1100 cm^{-1} correspond à la vibration Mn-OH d'après (Dubal et Lokhande 2013). L'existence du pic à 2361 cm^{-1} est liée aux fragments des carbonates observés lors d'une analyse FTIR à l'air libre (Lili et al. 2006).

La disponibilité de l'équipement calorimètre différentiel à balayage (DSC) au niveau du Centre CRNB nous a permis de faire une analyse de dépôt de dioxyde de manganèse réalisé par voie électrochimique par cette technique.

Comme nous l'avons indiqué au chapitre II parmi les applications de la DSC l'étude des transformations des phases. Les mesures sont faites sous un balayage d'argon à la pression de 120 mm de Hg à la vitesse de chauffe de 10 °C/min. La gamme de température étudiée peut aller jusqu'à 800°C. La figure III- 35 représente une courbe de la DSC où nous avons tracé la variation d'enthalpie en fonction de la température.

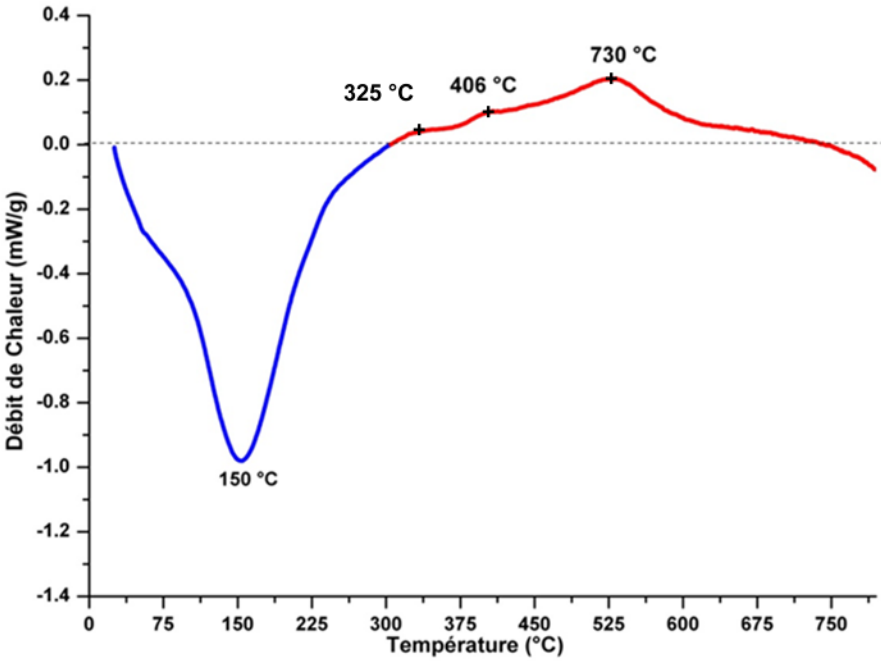


Figure III- 35 : Evolution de l'enthalpie (DSC) de dioxyde de manganèse.

La figure ci-dessus montre un pic endothermique et trois autres pics exothermiques. Le pic endothermique est situé à 150°C. Cela est dû à la perte de l'eau existante dans l'échantillon. Les pics exothermiques apparaissent aux températures 325, 406 et 730 °C, ces pics correspondent à la transformation de phase de γ-MnO_2 aux β-MnO_2, puis aux Mn_2O_3 et Mn_3O_4 respectivement selon Does et donne (Does et Donne 2011) Où ils mentionnent le schéma des réactions pour des températures croissantes :

$$\gamma\text{-}MnO_2 \xrightarrow{I} \beta\text{-}MnO_2 \xrightarrow{II} Mn_2O_3 \xrightarrow{III} Mn_3O_4 \xrightarrow{IV} MnO$$

La réduction des permanganates en dioxyde de manganèse, à travers plusieurs étapes, est un résultat extrêmement important auquel nous sommes arrivés dans notre travail. Comme nous le verrons par la suite la possibilité de formation rapide d'une couche de MnO_2 peut altérer substantiellement les dépôts de tartre. Même si le dioxyde de manganèse n'est pas très conducteur, il demeure que les réactions d'oxydation ou de réduction à la surface peuvent toujours avoir lieu. Les impédances électrochimiques devraient apporter des indications supplémentaires sur les réactions ou les configurations qui se trouvent à la surface de l'électrode.

III.2.6. Les impédances électrochimiques

Les analyses par impédances électrochimiques ont été menées en faisant varier plusieurs paramètres dans de larges domaines. Dans ce qui suit, nous nous limitons aux résultats obtenus à potentiel libre. L'électrode est en premier lieu plongée dans une solution durant 24 heures. Toutes les solutions étudiées contiennent 0,001 M de chlorures de sodium en plus de l'inhibiteur étudié. Nous avons choisi de fixer la concentration de tous les inhibiteurs à 10^{-2}M quel que soit la nature du réactif. Cette valeur a été fixée à l'issu d'un travail préliminaire.

Après 24 heures, nous prélevons la valeur du potentiel libre et nous engageons les mesures d'impédances. La gamme de fréquence appliquée s'étend de 10 mHz à 100 KHz. Nous avons limité l'amplitude du signal sinusoïdal à 10 mV car des amplitudes plus importantes autour du potentiel de corrosion risquent de déstabiliser le système. Le logiciel d'analyse rassemble les résultats dans des fichiers sous une forme de tableaux implicites où pour chaque valeur de fréquence, nous avons les deux composantes de l'impédance : la partie imaginaire et la partie réelle. En appliquant le logiciel ZsimpWin^{TM}, on trace alors le diagramme de Nyquist et on en déduit un schéma électrique équivalent que l'on essaye d'interpréter physiquement.

Tout ce travail est rassemblé dans le tableau III- 2. Sur les diagrammes de Nyquist, à côté des points bleus représentant les points de mesure, le logiciel trace une courbe rouge calculée sur la base du schéma électrique équivalent.

III.2.6.1. Les solutions de chlorures

Le diagramme de Nyquist obtenu avec des solutions de chlorure fait apparaître un demi-cercle bien net. Au potentiel de corrosion, et dans ces solutions aérées, faiblement conductrices et à pH légèrement acide, il se produit essentiellement deux types de réactions : la réaction de réduction de l'oxygène dissout et la réaction d'oxydation du fer. Ces deux réactions ont lieu au niveau de l'interface de l'acier avec la solution.

La réduction de l'oxygène dissout nécessite le transport des molécules O_2 à travers la solution jusqu'à la surface pour que la réaction puisse avoir lieu. Pour cette raison sur le premier schéma électrique équivalent nous avons placé une branche contenant une résistante R_t(cat.) en série avec un composant W. R_t(cat) représente la résistance de transfert de l'électron pour la réaction de réduction de l'oxygène dissout. Il s'agit tout simplement de la réaction (Eq.I.4) du chapitre I. Le composant W tient compte des problèmes de diffusion qui retardent la réaction de réduction.

Pour les réactions anodiques, nous avons également ajouté une branche contenant une résistance $R_t(ano.)$ qui correspond à la réaction d'oxydation du fer issu de la matrice en Fe^{2+}. Nous ne jugeons pas nécessaire de rajouter un composant diffusionnel W, car les ions ferreux sont particulièrement instables en solution aérée. Ils s'hydroxydent ou s'oxydent en Fe^{3+} assez rapidement et ne freinent donc pas le processus d'oxydation.

Le schéma électrique contient également une branche avec une capacité C_{dl} : c'est la capacité de la double couche de Helmholtz (Bard 2001). Ce composant regroupe en lui l'ensemble des réactions non faradaïques ayant lieu près de l'interface.

Tous ces composants représentent des phénomènes ayant lieu au niveau de l'interface acier/solution. Dans le schéma équivalent, nous avons également considéré la résistivité de la solution R_s qui dans le cas de simples solutions de $NaCl$ 10^{-3} M reste assez élevée.

Le premier schéma électrique équivalent peut être réduit et remplacé par le second schéma où R_t tient compte à la fois des réactions de transfert de charges anodiques et cathodiques. Le but du schéma électrique équivalent n'est pas tant de calculer avec précision les valeurs des composants électriques que d'avoir un schéma qui représente les processus électrochimiques en place.

III.2.6.2. Les solutions de Tungstates, Molybdates, Phosphates, Carbonates et Silicates

Toutes les solutions contenant WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}ou SiO_3^{2-} donnent des diagrammes de Nyquist similaires. Le schéma électrique le plus simple qui rende compte de ces diagrammes est un schéma à trois composants : une résistance de la solution ; une capacité pour la double couche de Helmholtz et une résistance pour les réactions de transfert de charges éventuellement corrigées d'un paramètre de Warburg qui considère les processus de diffusion à travers la solution.

On aurait pu également considérer un schéma plus complexe qui intègre en série un ensemble (RC) mis en parallèle qui représenterait l'effet d'un film passif. Seulement au potentiel de circuit ouvert et à ces valeurs de pH les films qui se formeraient avec les espèces ferreuses devraient être très peu épais pour être pris en considération. Dans la littérature on peut néanmoins rencontrer plusieurs schémas dont ceux qui tiennent compte de la présence de films passifs (Liu 2003 Part I).

L'une des difficultés à laquelle nous avons toujours été confrontés pour proposer un schéma électrique équivalent est la mauvaise reproductibilité des points expérimentaux situés aux fréquences basses. Sur nos diagrammes cela correspond aux points situés à droite des courbes. Pour les basses fréquences la durée d'acquisition est élevée. Au cours de cette acquisition le système peut évoluer même si l'électrode a été introduite dans la solution une journée avant. La dispersion des

points à basse fréquence peut en effet suggérer une évolution linéaire imposée par le paramètre *W* ou bien une très large boucle (*RC*) qui serait due plutôt au film passif.

De ces analyses, nous retiendrons que :

- La capacité de la double couche est assez stable et se situe toujours aux alentours du µF.
- La résistance de la solution est stable
- Toutes les réactions mises en jeu sont limitées par le transport.
- Dans le cas des silicates, le diagramme est sensiblement différent de ceux observés avec les autres inhibiteurs. Avec les silicates le film passif peut en effet être mieux structuré et intégrer du silicium, ce qui peut être expliqué par la diminution de la surface active en contact direct avec le milieu corrosif (Santana et al. 2006) Rappelant qu'il a été rapporté que les silicates par leur caractère alcalin élevé, forment un film insoluble sur la surface du métal (Palanivel et al. 2003); Socha 2005).

III.2.6.3. Les solutions d'iodates et de permanganates

Pour les solutions d'iodates, le diagramme de Nyquist reste largement similaire à ceux obtenus avec les autres inhibiteurs. Nous considérons donc un schéma électrique équivalent identique aux précédents. Dans des solutions contenant des chlorures et des iodates, on s'attend à ce qu'au potentiel de corrosion une réaction supplémentaire de réduction des iodates est ajoutée aux processus déjà cité. L'effet des iodates ne devrait être contenu que dans la résistante R_t.

Nous avons vu que les permanganates au potentiel bas se réduisent pour former une couche de MnO_2. Cette couche que nous avons observée au MEB est suffisamment épaisse pour influer sur l'impédance électrochimique. En effet, le diagramme de Nyquist obtenu dans des solutions de $NaCl+ KMnO_4$ se distingue de ceux constatés avec les précédents inhibiteurs.

Sur le diagramme, on peut voir qu'aux fréquences élevées nous observons une chute rapide de l'intensité de la composante imaginaire de l'impédance. Il s'agit en fait d'une partie d'un arc de boucle. A partir de 24,7 Hz, on enregistre une nouvelle boucle qui s'étale continuellement aux basses fréquences.

Il est clair que dans ces conditions, nous sommes en présence de deux boucles *RC*. Pour cette raison nous avons proposé un schéma électrique qui correspond à deux boucles. Une boucle qui décrit le dépôt du dioxyde de manganèse (R_fC_f) et une boucle qui décrit les réactions qui ont lieu au niveau de l'interface avec l'acier ((R_tW)C_{dl}).

L'analyse par impédances électrochimiques apporte indéniablement des éléments d'information supplémentaires aux mesures électrochimiques conventionnelles. Mais l'interprétation des résultats demeure tributaire des considérations supplémentaires mais aussi des hypothèses hypothétiques. En effet, l'application des impédances électrochimiques pour confirmer des processus qui ont lieu au niveau de l'interface de l'acier dans une solution d'inhibiteurs demeure acceptable. Mais l'aptitude de la technique à pouvoir comparer les inhibiteurs entre eux reste toutefois discutable.

Tableau III- 2 : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents de l'analyse d'impédances électrochimiques d'un acier dans une solution contenant différents inhibiteurs.

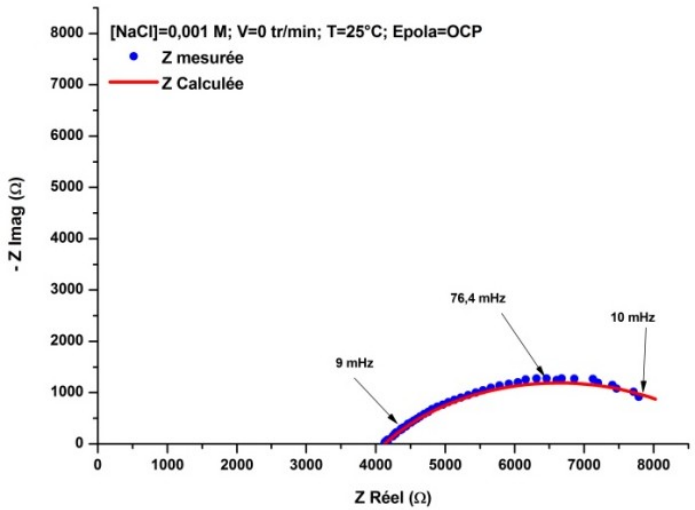
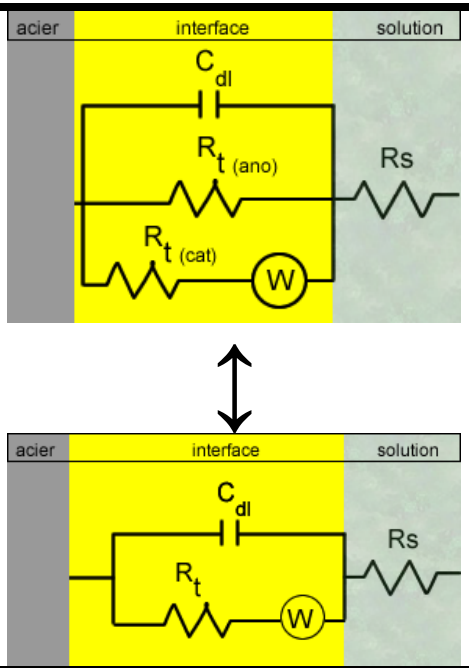
Solution		*Potentiel* [mV/ECS]	*Nyquist*	*Schéma électrique équivalent*	*Paramètres électriques du model*
CHLORURES	*NaCl*= 10^{-3} M	E_{corr}= -587			C_{dl} = 7,7x10^{-7} R_t= 0,64 W = 5,99x10^{-6} R_s = 783

Tableau III- 3 Suite : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents de l'analyse d'impédances électrochimiques d'un acier dans une solution contenant différents inhibiteurs.

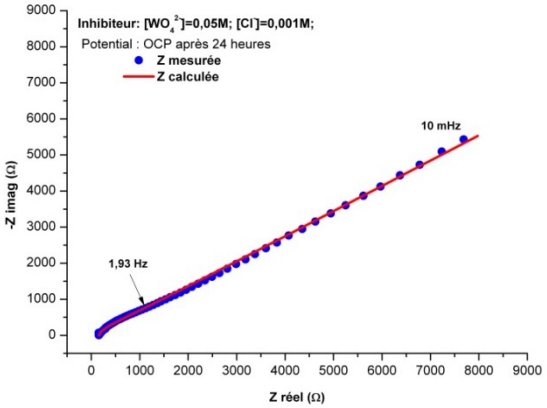
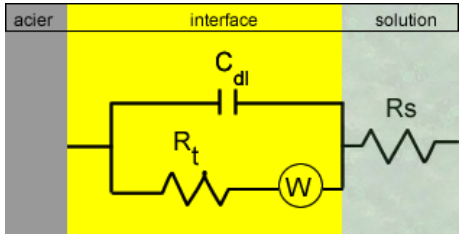
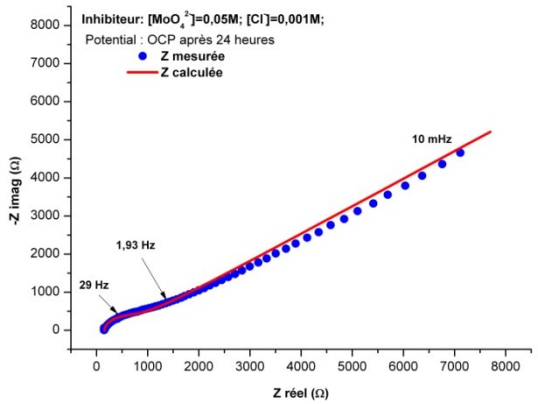
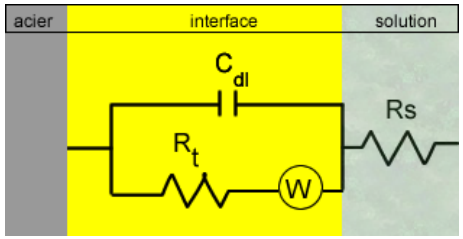
Solution		*Potentiel* [mV/ECS]	*Nyquist*	*Schéma électrique équivalent*	*Paramètres électriques du model*
TUNGSTATES	$NaCl$= 10^{-3} M WO_4^{2-} = 0,05 M	E_{corr}= -244			C_{dl} = 5,95x10^{-6} R_t= 119,50x10^{-4} W = 3,07x10^{-4} R_s = 162,70
MOLYBDATES	$NaCl$= 10^{-3} M MoO_4^{2-} = 0,05 M	E_{corr}= -233			C_{dl} = 4,66x10^{-6} R_t= 409,80 W = 3,42x10^{-4} R_s = 156,90

Tableau III- 4 Suite : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents de l'analyse d'impédances électrochimiques d'un acier dans une solution contenant différents inhibiteurs.

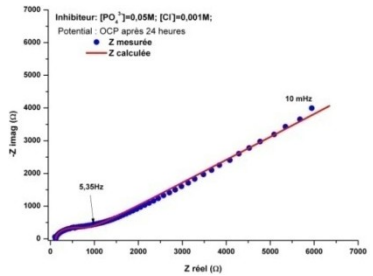
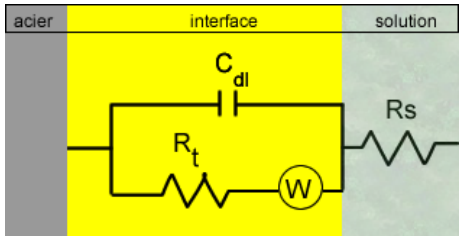
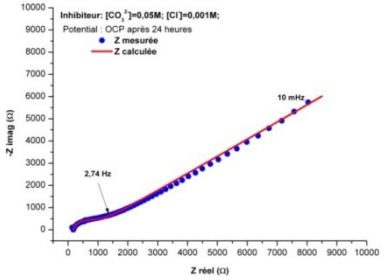
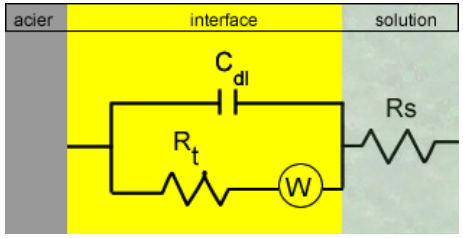
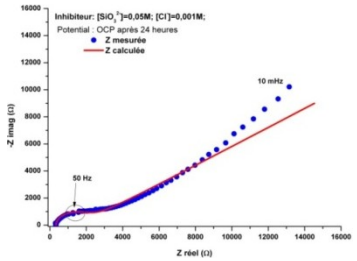
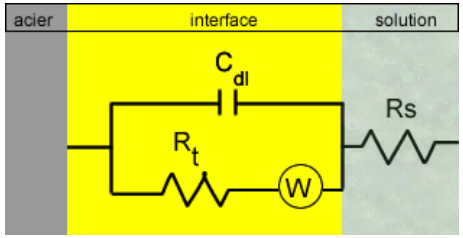
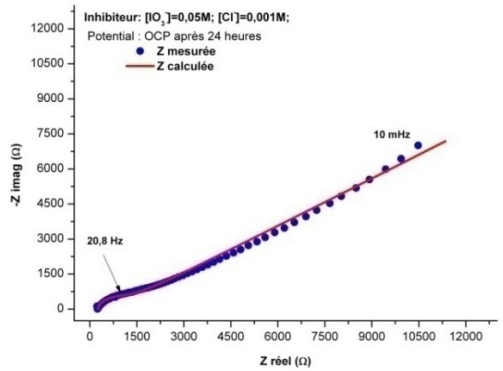
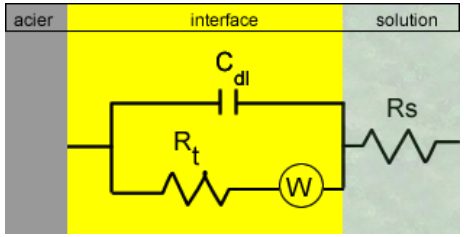
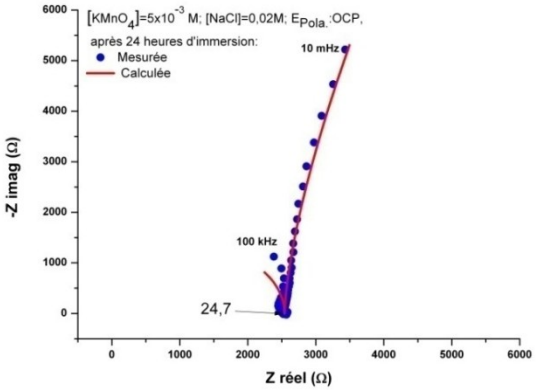
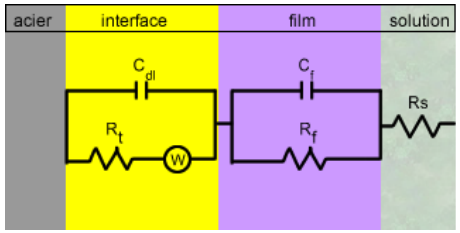
	Solution	*Potentiel* [mV/ECS]	*Nyquist*	*Schéma électrique équivalent*	*Paramètres électriques du model*
PHOSPHATES	$NaCl = 10^{-3}$ M $PO_4^{3-} = 0,05$ M	E_{corr} = -391			$C_{dl} = 2,55x10^{-6}$ $R_t = 459,50$ $W = 4,17x10^{-4}$ $R_s = 122,00$
CARBONATES	$NaCl = 10^{-3}$ M $CO_3^{2-} = 0,05$ M	E_{corr} = -280			$C_{dl} = 3,51x10^{-6}$ $R_t = 595,30$ $W = 3,26x10^{-4}$ $R_s = 183,50$
SILICATES	$NaCl = 10^{-3}$ M $SiO_3^{2-} = 0,05$ M	E_{corr} = 114			$C_{dl} = 1,28x10^{-6}$ $R_t = 1635$ $W = 1,97x10^{-4}$ $R_s = 339,5$

Tableau III- 5 Suite : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents de l'analyse d'impédances électrochimiques d'un acier dans une solution contenant différents inhibiteurs.

	Solution	*Potentiel* [mV/ECS]	*Nyquist*	*Schéma électrique équivalent*	*Paramètres électriques du model*
IODATES	$NaCl = 10^{-3}$ M $IO_3^- = 0,05$ M	$E_{corr} = -138$			$C_{dl} = 2,17x10^{-6}$ $R_t = 548,60$ $W = 2,24x10^{-4}$ $R_s = 262,80$
PERMANGANATES	$NaCl = 10^{-3}$ M $MnO_4^- = 0,05$ M	$E_{corr} = 214$			$C_{dl} = 1,78x10^{-3}$ $R_t = 440,80$ $W = 7,16x10^{-4}$ $C_f = 2,26x10^{-10}$ $R_f = 2532,00$ $R_s = 1,31x10^{-3}$

NB: C_{dl}= [F];R_i=[Ohm]; W=[S.sec^{0,5}].

III.2.7. Comparaison des inhibiteurs

A l'issu de ce travail qui a été mené entièrement au laboratoire de Chimie des Réacteurs du Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Une comparaison des différents inhibiteurs de corrosion localisée, non-toxiques et inorganiques, peut être avancée. Celle-ci est résumée dans le tableau III- 6

Ce qui se dégage de ce tableau c'est que :

- les tungstates et molybdates sont les plus performants en tant qu'inhibiteurs de corrosion localisée. Ils ont une forte capacité à déplacer anodiquement le potentiel de piqûration. Ils présentent également la qualité d'être synergiques avec les iodates.
- Seule la forme trisodique des phosphates possède réellement un effet sur le potentiel de piqûration, mais ceux-ci augmentent fortement le pH ainsi que la conductivité ionique.
- Les silicates augmentent relativement peu la conductivité ionique, mais comme les phosphates trisodiques, ils augmentent fortement le pH. Ceci les rend peu intéressants dans des systèmes industriels contenant des échangeurs de chaleurs et qui craignent des dépôts de tartre.
- De notre propre travail et comparativement aux tungstates et molybdates, nous constatons que les carbonates et bicarbonates ne sont pas pour autant intéressants : ils augmentent le pH de même que la conductivité ionique, surtout la forme CO_3^{2-}, et ils ne présentent pas non plus une quelconque synergie avec les iodates.
- Si nous devions classer par ordre de performances les différents inhibiteurs étudiés, notre classement devrait intégrer non seulement la stabilité et la non toxicité, mais aussi l'effet sur le pH et la conductivité, le déplacement anodique de E_{pit}, le déplacement de E_{corr} et aussi la synergie avec les oxydants : Pour tous ces facteurs, notre classement serait le suivant :

  $WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > SiO_3^{-} > PO_4^{3-} > CO_3^{2-} > HPO_4^{2-} > HCO_3^{-} > H_2PO_4^{-}$

Tableau III- 6 : Tableau Comparatif des effets de quelques inhibiteurs de corrosion localisée

Inhibiteur	Stabilité	Non-toxicité	Effet sur le pH	Effet sur la Conductivité µS/cm pour une [0,01]	Effet sur Epit	Synergie avec un oxydant
WO_4^{2-}	☑	I	b	2096	a	☑
MoO_4^{2-}	☑	I	b	1910	a	☑
SiO_3^-	☑	I	a	1386	b	NON
PO_4^{3-}	☑	I	a	3890	b	NON
HPO_4^{2-}	☑	I	b	2030	c	NON
$H_2PO_4^-$	☑	I	c	787	d	NON
CO_3^{2-}	☑	I	a	2140	c	NON
HCO_3^-	☑	I	b	943	d	NON

- a : fort b : moyen c : faible d : négligeable

III.3. Étude des dépôts de tartre

Les systèmes de refroidissement à eau craignent à la fois la corrosion des matériaux en contact avec le fluide mais également le dépôt de tartre dont la composition chimique de la solution est à l'origine. Le circuit de refroidissement d'un réacteur est naturellement exposé aux risques d'apparition de ces deux formes de dégradation. Les mesures de préventions contre la dégradation du circuit doivent intégrer ces deux types de menaces comme c'est déjà cité plus haut, des mesures préventives contre la corrosion peuvent dans beaucoup de cas favoriser le dépôt de tartre et vice versa.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié le comportement et l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion pour arriver à proposer une classification par ordre de performance vis-à-vis de la corrosion localisée. Dans ce qui suit, nous allons présenter les résultats d'études sur les dépôts de tartre et sur l'influence de certains oxydants qui, lorsqu'ils sont employés avec

précaution, ils peuvent avoir des effets bénéfiques à la fois contre la corrosion mais aussi contre les dépôts de tartre.

Pour étudier l'inhibition de l'entartrage, il serait particulièrement utile de savoir en fabriquer. Au chapitre I, nous avons détaillé une méthode moderne qui est de plus en plus utilisée pour faire croitre une couche de tartre sur un matériau quelconque Equations (Eq.I.42) à (Eq.I.50). L'idée serait de polariser une électrode dans une solution contenant des ions calcium et des ions HCO_3^- à un potentiel où l'oxygène dissout se réduit pour former des ions hydroxyde et augmenter localement le pH. Ceci provoque l'apparition d'ions CO_3^{2-} qui finissent par précipiter avec les ions Ca^{2+} pour former le tartre sur la surface de l'électrode. Plusieurs réactions chimiques sont donc nécessaires et restent contrôlées par beaucoup de paramètres. Pour pouvoir fabriquer un dépôt de tartre reproductible et maitrisable, il faut savoir fixer les paramètres expérimentaux et comprendre surtout leur rôle avec précision.

Dans ce qui suit, nous étudierons d'abord les réactions de réduction de l'oxygène dissout étant donné que l'augmentation du pH qui en découle est essentielle à la croissance du tartre. Nous verrons les différents chemins de réduction et l'effet de l'agitation de la solution et sa température ainsi que la concentration des ions calcium. Le but demeure la recherche des conditions optimales pour l'augmentation du pH près de la surface de l'électrode. Par la suite nous verrons l'influence de ces mêmes paramètres sur la qualité de dépôt de tartre. Pour cela nous nous baserons essentiellement sur les images MEB et quelques indicateurs électrochimiques comme le courant résiduel.

Mais avant d'aborder la qualité des dépôts de tartre et les conditions optimales de réduction de l'oxygène dissout, il est essentiel de savoir quels sont les effets des paramètres cités sur le potentiel libre de l'électrode.

III.3.1. Le potentiel de circuit ouvert

Le suivi du potentiel de circuit ouvert a porté sur des durées plus longues que celles présentées en première partie de ce chapitre. Une électrode d'acier inoxydable plongée dans une solution aérée voit son potentiel croitre continuellement au cours du temps. Dans ce qui suit, nous avons limité le suivi à deux heures.

La figure III- 36 montre l'évolution du potentiel de circuit ouvert d'une électrode tournante faite d'un acier inoxydable dans une solution aérée de Na_2CO_3 et pour différentes vitesses de rotation. Ce que l'on constate est que E_{corr} évolue anodiquement et continuellement au cours du

temps. Par ailleurs, plus la vitesse de rotation augmente et plus E_{corr} tend vers une limite plus anodique. Ce comportement est en réalité prévisible car plus l'électrode tourne vite, plus sa surface est alimentée en oxygène dissout, ce qui donne un courant de réduction cathodique plus important et donc un déplacement anodique de E_{corr}. Pour augmenter le pH près de la surface de l'électrode, il faut donc s'assurer à alimenter suffisamment la surface de l'électrode par de l'oxygène. A ce stade, il faut admettre que pour fabriquer du tartre, il faut que la vitesse de rotation de l'électrode soit élevée.

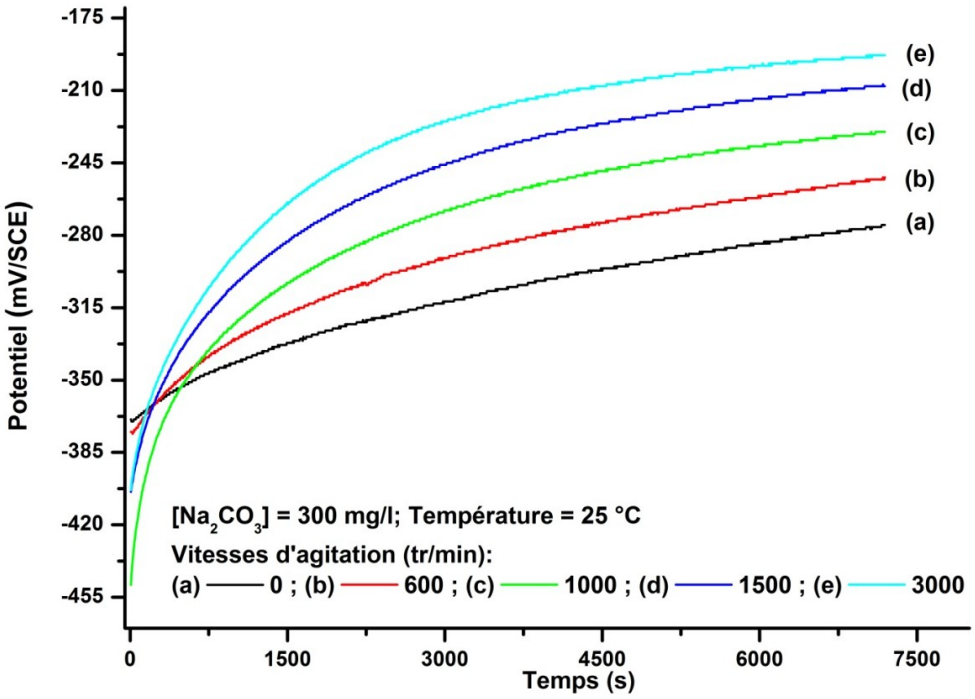


Figure III- 36 : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier 316L dans une solution de carbonates pour différentes vitesses de rotation.

La figure III- 37 décrit l'effet de la concentration des carbonates sur le potentiel de corrosion. Cette figure est similaire à celle obtenue précédemment (figure III- 13b). En effet le potentiel de circuit ouvert augmente continuellement avec le temps mais se déplace cathodiquement à mesure que la solution est dure. Nous avons déjà expliqué ce phénomène par la mise en solution des carbonates qui selon l'équation (Eq.I.30) produit des hydroxydes et finit par s'opposer à la réduction de l'oxygène dissout (Eq.I.4). Il s'ensuit une réduction de la branche de courant cathodique qui provoque un déplacement cathodique du potentiel de corrosion.

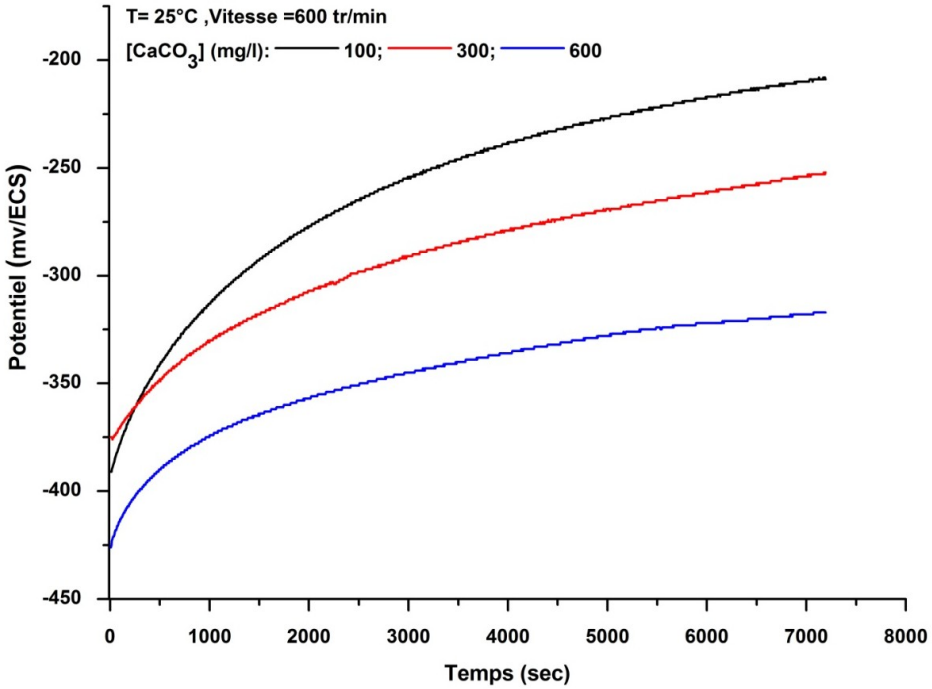


Figure III- 37 : Evolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier 316L dans une solution carbonatée à la température ambiante à différentes concentrations de carbonate de calcium.

Nous avons par la suite fixé la concentration des carbonates de calcium à 300 mg/l et la vitesse de rotation de l'électrode à 600 tr/min. Nous avons alors suivi le potentiel de corrosion pour les trois températures 25, 30 et 70°C, cela est illustré par la figure III- 38.

Nous remarquons qu'avec le temps le potentiel de corrosion évolue anodiquement. Plus la température est élevée plus la valeur limite de E_{corr} est anodique. La température active en réalité plus les réactions de transfert d'électrons que les processus de transport. Seulement dans nos solutions aérées la réduction de l'oxygène dissout produit localement des ions hydroxydes qui finissent par précipiter les ions ferreux issus de l'oxydation de la matrice. A terme ceci réduit les zones anodiques et atténue l'intensité des courants d'oxydation. En conséquence le potentiel de corrosion se déplace anodiquement.

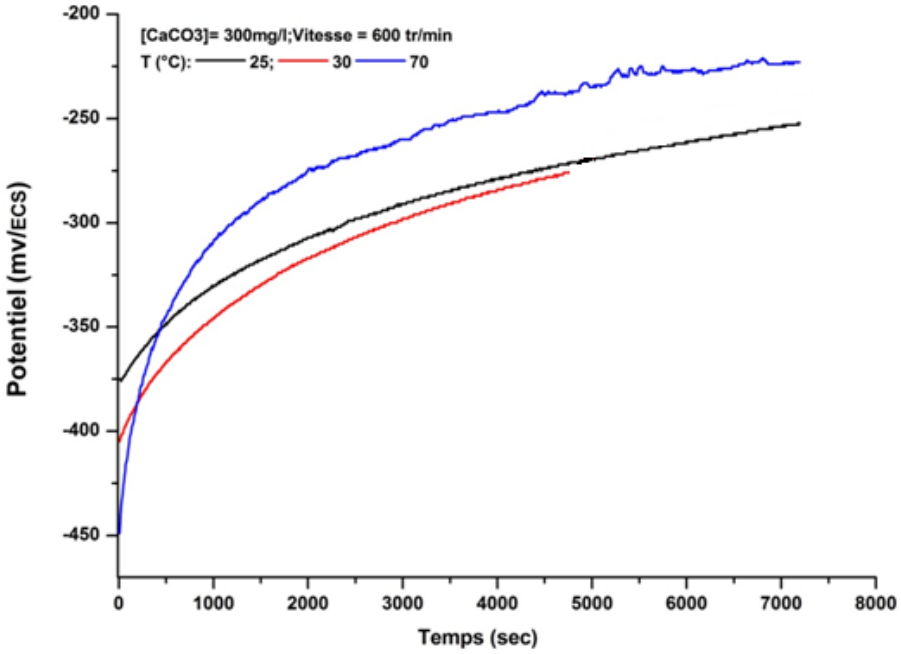


Figure III- 38 : Evolution du potentiel de circuit ouvert de l'acier 316L dans une solution carbonatée à [$CaCO_3$]=300 mg/l, V=600 tr/min et à différentes températures.

III.3.2. La réduction de l'oxygène

La croissance d'un dépôt de tartre uniforme et contrôlable sur une surface d'électrode nécessite la maitrise de tous les paramètres qui interviennent dans toutes les réactions intermédiaires. La réduction de l'oxygène dissout, qui a pour but de relever le pH près de la surface, est tributaire de certains paramètres que nous avons étudiés.

III.3.2.1. Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation de la solution, qui peut se faire soit par agitation magnétique ou rotation de l'électrode autour de son axe, permet d'uniformiser la composition de la solution mais surtout d'y favoriser le transport de matière. La quantité d'oxygène réduite au niveau de la surface et surtout l'augmentation du pH dépend de l'agitation imposée.

La figure III- 39 rassemble des voltamogrammes obtenus dans des solutions de carbonate de sodium de (300 mg/l). Deux domaines de pH ont été étudiés. Les voltamogrammes sont rassemblés en deux parties qui correspondent à deux valeurs de pH fixées. Chaque voltamogramme a été obtenu à une vitesse de rotation de l'électrode donnée. Pour le tracé du voltamogramme nous avons plongé l'électrode dans la solution d'étude. Nous avons ensuite prélevé son potentiel libre avant de réduire son potentiel jusqu'à -1,8 V/ECS à raison de 1 mV/s.

Nous relevons de ces courbes les observations et remarques suivantes:

- les courants cathodiques augmentent avec la vitesse de rotation, ce qui est prévisible dans la mesure où l'augmentation de l'agitation permet d'alimenter davantage la surface de l'électrode en oxygène dissout ;
- Lorsque nous faisons barboter l'azote dans la solution pour empêcher l'oxygène de s'y dissoudre et quel que soit l'agitation de la solution, nous n'observons pas de courants cathodiques à un potentiel supérieur à -1,2 V/ECS. Ceci prouve que les courants cathodiques dans ce domaine proviennent de la réduction de l'oxygène ;
- Nous constatons également qu'à pH élevé, il existe un palier de courant cathodique pour les faibles vitesses de rotation et deux paliers de courant pour les vitesses de rotation supérieure à 1000 tr/min. Ces paliers sont situés autour de -0,8 et – 1 V/ECS. Ils sont d'autant plus nets que la vitesse de rotation est élevée. Alors qu'à pH bas, nous n'avons relevé qu'un seul palier de courant cathodique quel que soit la vitesse de rotation de l'électrode. Cette différence de comportement observée à différents pH s'explique simplement par le fait qu'en milieu alcalin la réduction de l'oxygène se fait selon la réaction (Eq.I.47) présentée au chapitre I: une réaction à 4 électrons. Pour des rotations plus importantes la réduction se produit en deux étapes selon les réactions (Eq.I.49) et (Eq.I.50).Alors qu'en milieu acide, la réduction de l'oxygène se fait en une seule étape à 4 électrons selon la réaction (Eq.I.48);
- Enfin aux potentiels plus cathodiques, l'augmentation continue et quasi linéaire du courant cathodique provient de la contribution de la réduction de l'eau selon la réaction (Eq.I.53).

La polarisation de l'électrode à des valeurs très cathodiques conduit à la réduction de l'eau ou des protons selon les réactions (Eq.I.2) et (Eq.I.3). Ces deux réactions produisent des atomes d'hydrogène H qui s'assemblent, en partie, en molécules H_2, lesquelles finissent par former des bulles au-dessus de la surface de l'électrode visibles même à l'œil nu. La croissance de tartre aux potentiels très cathodiques est fortement altérée par l'évolution de l'hydrogène. Dans la suite de notre travail, nous nous sommes limités aux potentiels faiblement cathodiques devant assurer la réduction uniquement de l'oxygène sans celles de l'eau ou de l'hydrogène.

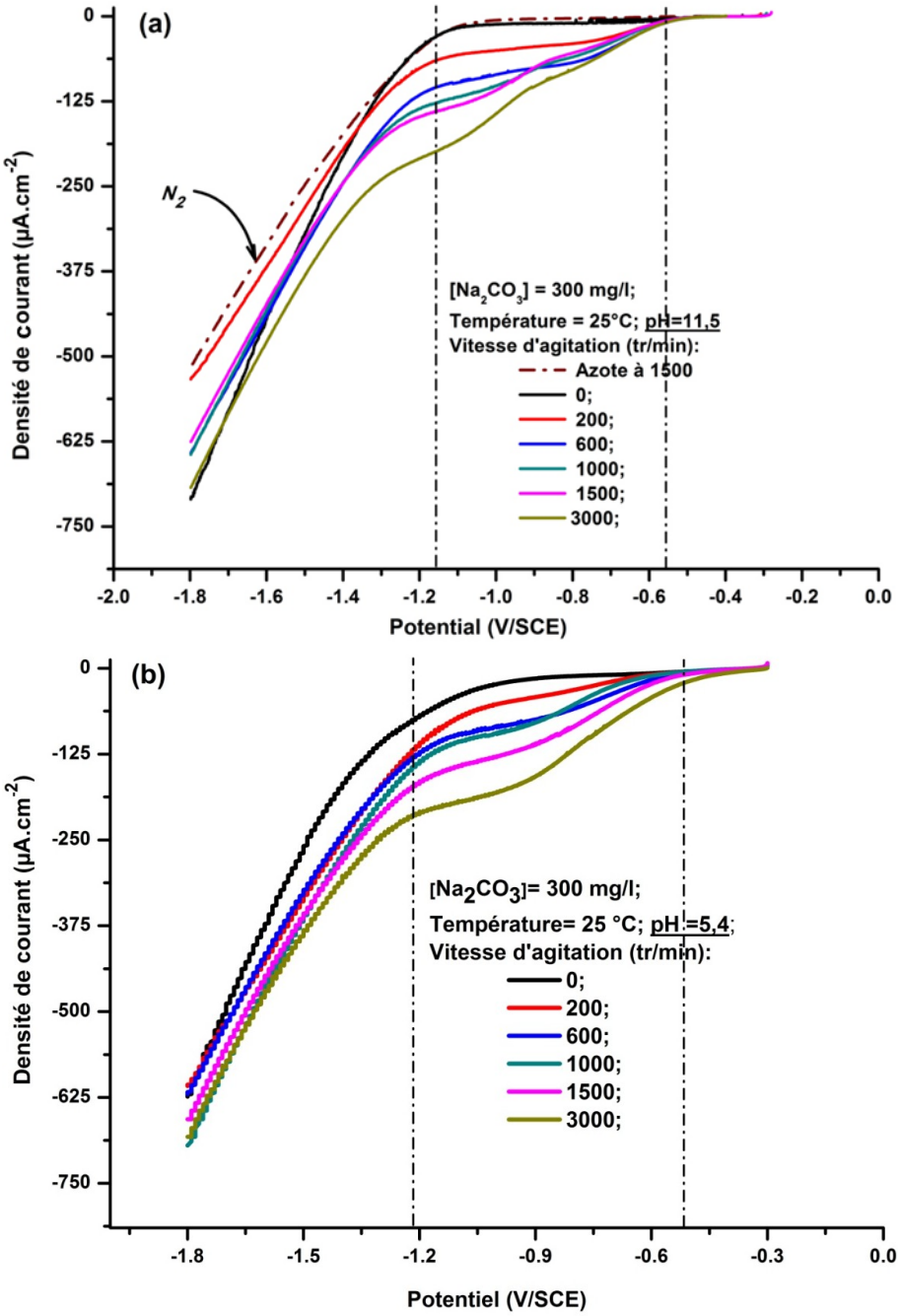


Figure III- 39: Courbes de polarisation potentiodynamique cathodique de l'acier 316L à la température ambiante à différentes vitesses d'agitation (a) pH=11,5 ; (b) pH=5,4.

Nous avons vu que la hauteur des paliers de réduction de l'oxygène augmente avec la vitesse d'agitation de la solution. Cette agitation constitue un facteur primordial qui intervient dans la nature, la vitesse de formation et l'adhérence des dépôts de tartre. Une vitesse de rotation élevée réduit l'épaisseur de la couche de diffusion. Dans ces conditions, il y a une contribution importante de l'oxygène ce qui conduit à la formation d'ions OH^- et donc à l'élévation du pH interfaciale impliquant ainsi un enrichissement en ions carbonates ce qui favorise la précipitation du carbonate de calcium.

L'observation des densités de courants cathodiques qui se manifestent par des plateaux de courant dont la valeur dépend de la vitesse de rotation permet de se prononcer sur la contribution de chaque réaction cathodique. La relation de Levich, que nous avons introduite au chapitre précédent (Eq.II.1) relie en effet la densité de courant de réactions électrochimiques au niveau de la surface d'une électrode en fonction de sa vitesse de rotation.

Pour pouvoir quantifier la dépendance des réactions cathodiques de l'agitation de la solution, nous avons présenté la figure III- 40 sur laquelle nous pouvons observer l'intensité des plateaux de courants cathodiques en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Par mesure de précision, nous avons prélevé la valeur de courant correspondant au milieu du plateau de courant. Cette série de mesures a été faite pour plusieurs températures.

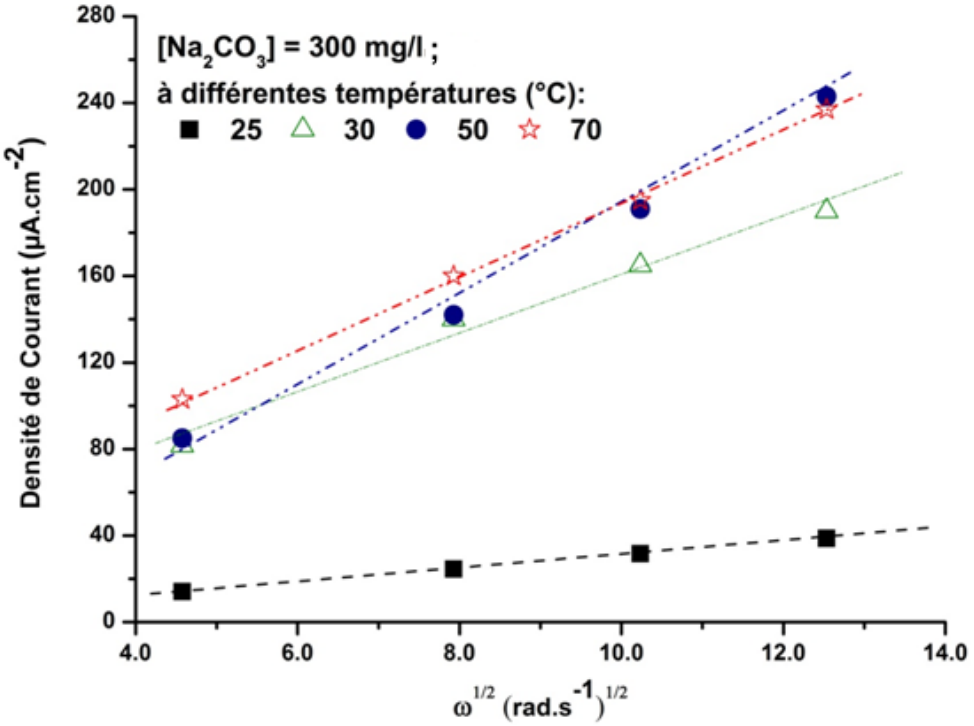


Figure III- 40: Courant limite de la polarisation en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation validation de l'Equation de Levich.

Pour chaque température, nous observons une dépendance linéaire entre la valeur du courant et la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Cette dépendance est conforme à la relation de Levich qui prévoit une densité de courant de la forme : $I = A + K\Omega^{1/2}$

Où A est une constante indépendante de la vitesse de rotation et $K\Omega^{1/2}$ représente la partie du courant qui varie linéairement avec la racine carrée de Ω. Il est possible d'attribuer la valeur de A au courant de réduction de l'eau (contrôlé par la cinétique électrochimique) et le terme $K\Omega^{1/2}$à la réaction de réduction de l'oxygène (contrôlée par le transport de matière). La valeur de A est couramment appelée courant d'hydrogène. Nous remarquons qu'à des vitesses de rotation modérées

le courant limite ne varié pas trop pour les différentes températures, par ailleurs il diverge pour des vitesses de rotation élevées.

III.3.2.2. Effet de la température

Sur la figure III- 41 nous avons représenté les voltamogrammes de l'acier dans une solution carbonatée de 300 mg/l et *NaCl* de 0,01M. La vitesse de rotation de l'électrode a été fixée à la modeste valeur de 600 tr/min. Chaque courbe a été obtenue à une température donnée. Nous remarquons que le palier de la réduction de l'oxygène ne change pas en faisant varier la température. Des différences existent cependant concernant la densité de courant de réduction de l'eau pour des valeurs très cathodiques, mais ceci ne nous intéresse pas. Nous nous limitons à la conclusion que la température n'affecte pas de façon sensible le transport et la réduction de l'oxygène dissous.

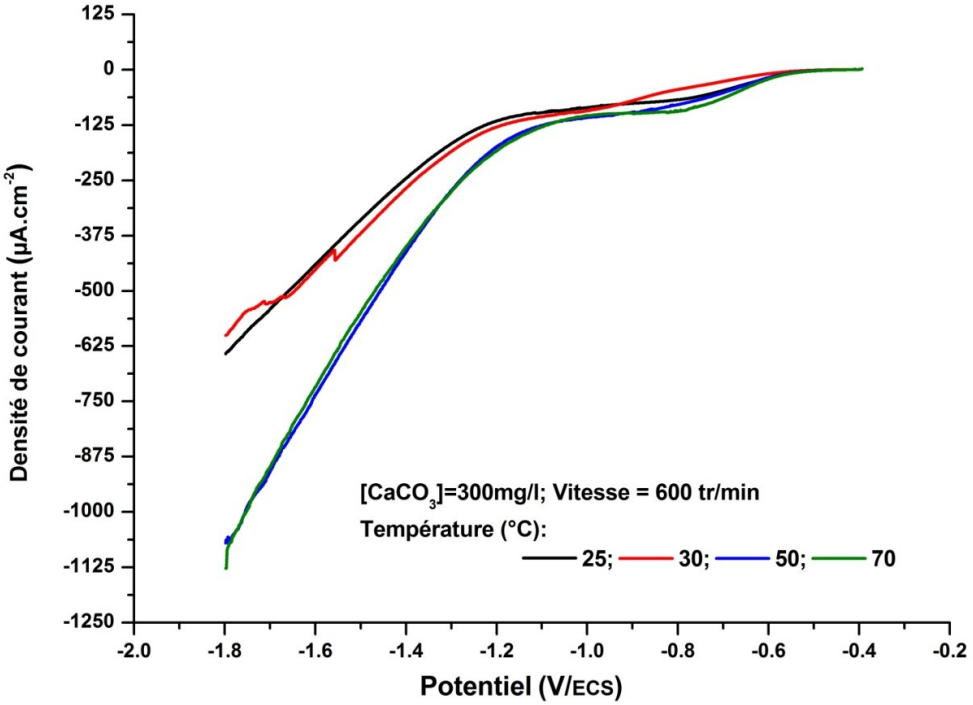


Figure III- 41 : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier 316L à vitesses d'agitation 600 tr/min ; [$CaCO_3$]=300 mg/l et à différentes températures.

III.3.2.3. Effet de la concentration des carbonates

Pour compléter notre étude sur les facteurs influençant la réduction de l'oxygène, nous avons essayé de voir quel était l'effet de la quantité des carbonates en solution sur ces réactions.

La figure III- 42 regroupe des voltamogrammes tracés dans des solutions de différentes concentrations en carbonates en maintenant fixes la température à 25°C et la vitesse de rotation de l'électrode à 1500 tr/min. Nous remarquons que pour les trois concentrations, l'allure des courants

de réduction de l'oxygène dissous reste presque la même. Il faut descendre en potentiel pour pouvoir affirmer que l'intensité des courants cathodiques augmente avec la concentration des carbonates. Mais comme nous l'avons mentionné plus haut, ceci doit concerner uniquement la réduction de l'eau et non celle de l'oxygène dissous.

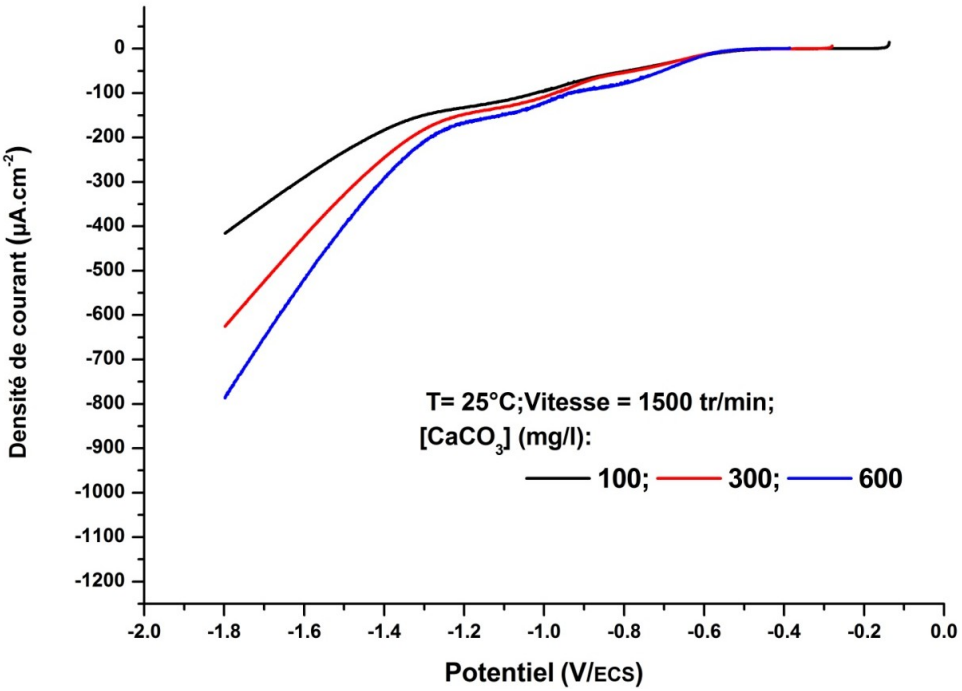


Figure III- 42 : Courbes de polarisation potentiodynamiques de l'acier 316L à vitesses d'agitation 1500 tr/min ; à la température ambiante et à différentes concentrations des carbonates.

A l'issu de ces expériences, nous pouvons nous fixer sur les valeurs optimales de certains paramètres devant permettre une bonne croissance de tartre.

Pour tout le reste de notre travail, nous nous sommes fixés les conditions suivantes :

- Potentiel de polarisation = -1 V/ECS : à ce potentiel, nous nous fixons sur le deuxième palier de réduction de l'oxygène dissous et nous restons suffisamment éloignés du potentiel de réduction de l'eau et des problèmes liés à l'apparition des bulles d'hydrogène ;
- Vitesse de rotation de l'électrode = 600 tr/min : Cette vitesse est suffisante pour assurer une alimentation de la surface conséquente en oxygène dissous sans risquer de perturber la croissance du tartre ;
- Température ordinaire : Du moins la température n'affecte pas la réduction de l'oxygène mais elle influe beaucoup sur la nature et la vitesse de croissance des cristaux de tartre ;

- Milieu légèrement alcalin dont le pH est juste contrôlé par les carbonates de calcium dissous en solution.

III.3.3. Le dépôt de tartre

Le dépôt électrochimique de tartre dépend de plusieurs paramètres. Mais un dépôt régulier et reproductible nécessite des valeurs précises que l'on impose à ces paramètres. La figure III- 43 montre deux observations au MEB faites sur une surface sur laquelle nous avons effectué un dépôt de tartre. Ce dépôt a été effectué en polarisant l'électrode à -1V/ECS dans une solution de 300 mg/l. Au préalable nous avons fait barboter du gaz carbonique dans la solution durant 24 heures. En effet, lorsque le CO_2 se dissout dans l'eau, il réagit partiellement pour former le H_2CO_3. Lorsqu'il y a présence d'ions hydroxydes, l'acide carbonique évolue en ion bicarbonate et en ion carbonate selon les réactions (Eq.I.30) et (Eq.I.31) expliquées au chapitre I.

Un soin particulier a été apporté également à la préparation de la surface de l'électrode. Car sur une surface laissée volontairement rugueuse le nombre de points d'initiation des cristaux de tartre est plus grand. Ceci produit un plus grand nombre de cristaux de dimensions réduites mais homogènes.

Après la préparation de la solution et au cours de la polarisation de l'électrode pour effectuer le dépôt, l'électrode tourne autour de son axe à la vitesse modérée de 600 tr/min comme nous l'avons justifié au paragraphe précédent. Le dépôt a été réalisé à 25°C.

Ce qui est frappant sur ces micrographies c'est la différence de morphologie des cristaux entre le centre et la périphérie de la surface de l'électrode : au centre, les cristaux sont plus petits et possèdent des formes irrégulières. Par contre à la périphérie les cristaux sont beaucoup plus grands et présentent des formes parallélépipédiques.

Cette différence dans la forme des cristaux peut s'expliquer par les effets du mouvement de la solution près de la surface. En effet, au cours de la rotation de l'électrode, la réduction de l'oxygène produit des ions hydroxydes, ces ions diffusent de façon centrifuge. Il s'ensuit un gradient de pH décroissant du centre vers la périphérie de la surface. Ce gradient du pH provoque une densité des points d'initiation de tartre décroissante à mesure que l'on s'éloigne du centre. Au final la densité élevée des germes de cristaux au centre est la raison pour laquelle nous avons un nombre élevé de cristaux au centre de l'électrode et c'est pour cette raison aussi que la croissance d'un cristal au centre est gênée par la quantité des cristaux tout autour.

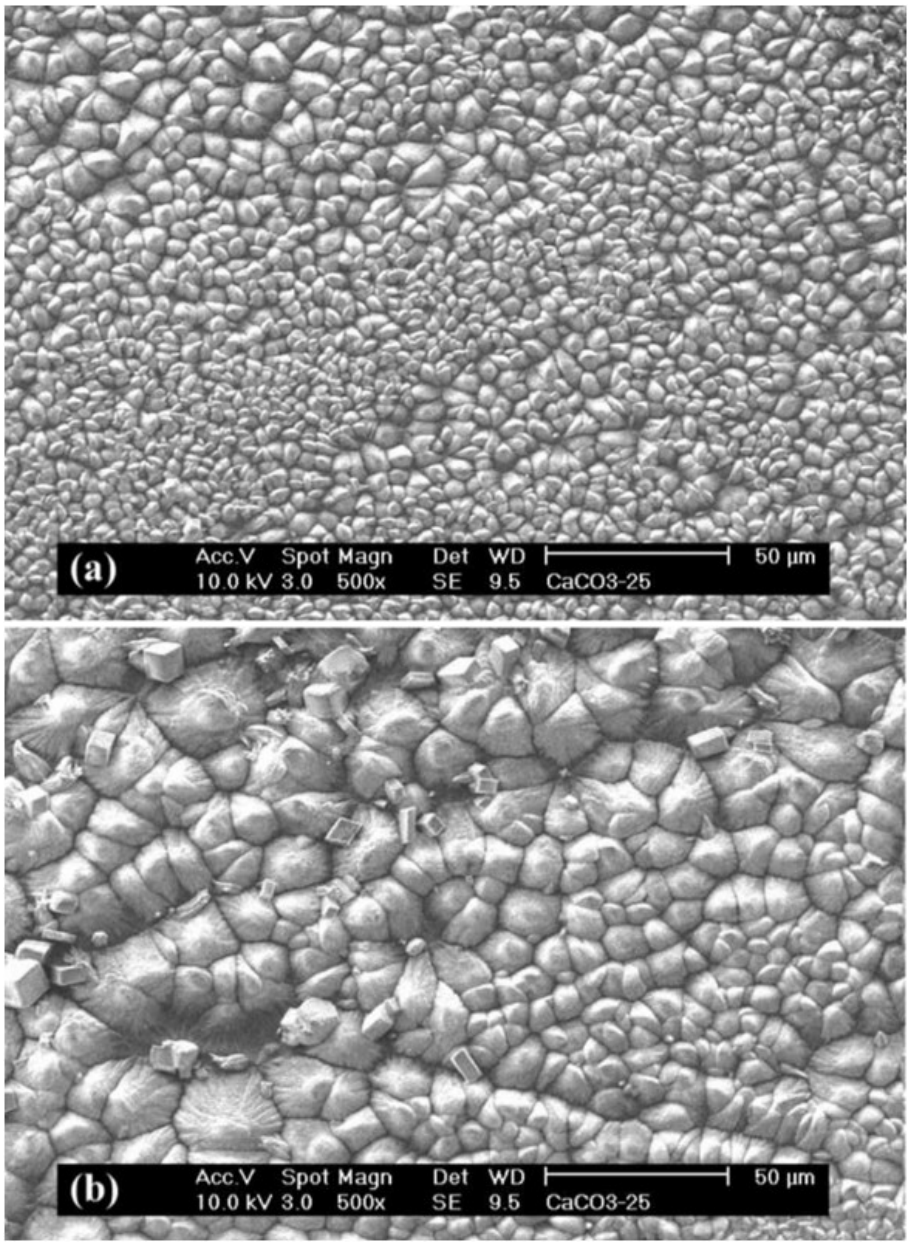


Figure III- 43 : La morphologie de dépôt de tartre sur une électrode tournante sur l'acier 316L à 25°C : (a) le centrede l'électrode, (b) la périphérie de l'électrode.

Nous avons étudié les dépôts de tartre à 25°C et 70°C. La figure III- 44 illustre la morphologie de ces dépôts et l'analyse type de dépôts pour les deux températures d'étude.

La principale différence entre ces deux dépôts réside dans la forme des cristaux de tartre. A 25°C les dépôts sont rhomboédriques. Il s'agit simplement de la calcite qui est une forme particulière des carbonates de calcium $CaCO_3$. Alors qu'à 70°C, les carbonates de calcium cristallisent selon la forme allongée connue sous le nom de l'aragonite. Le tartre formé à 70°C peut contenir également de la calcite comme nous l'observons sur la figure (b).

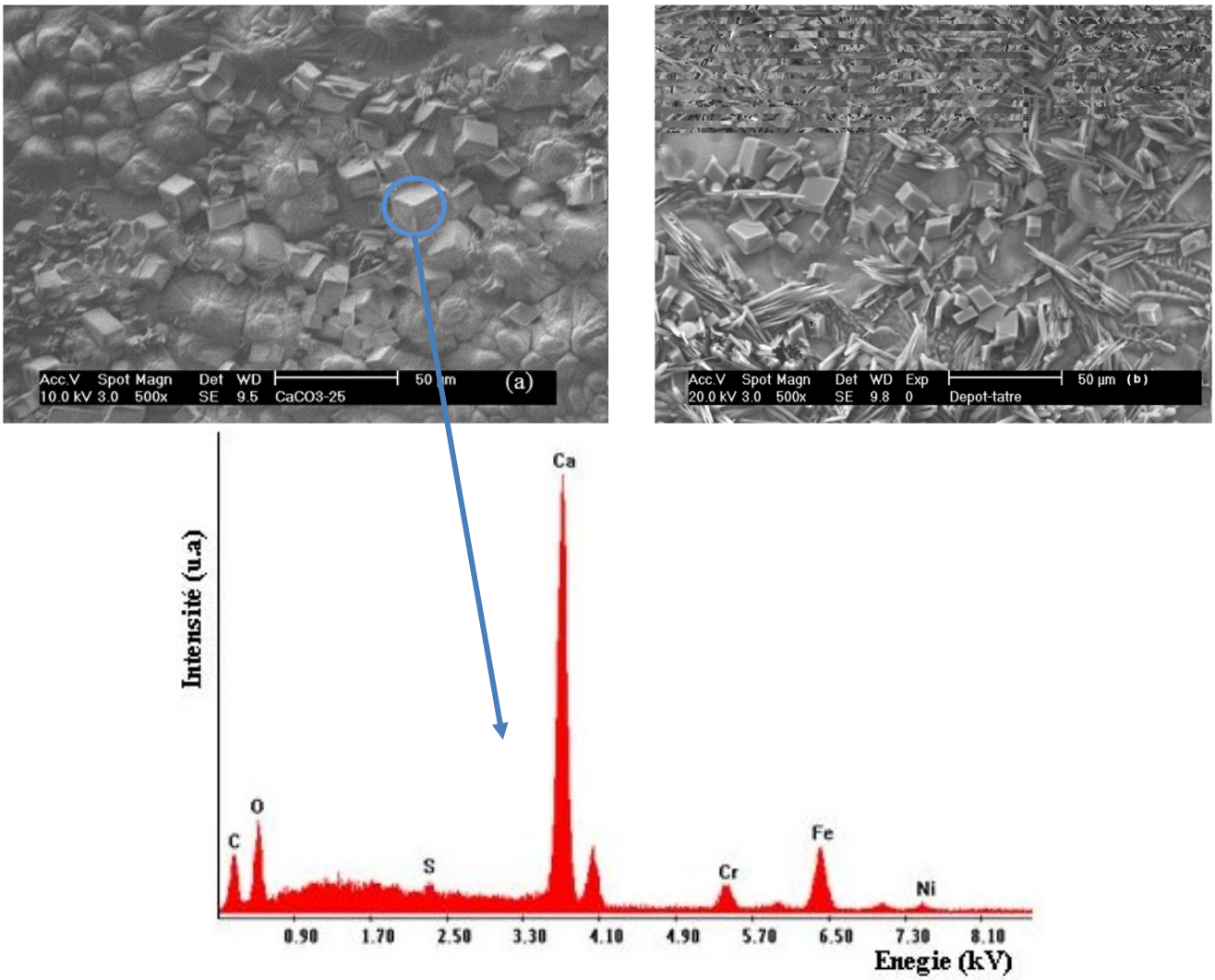


Figure III- 44 : Micrographie MEB avec analyse EDS de la surfase d'acier 316L recouverte de dépôt de carbonate de calcium aux températures :(a) 25°C et (b) 70°C, le spectre EDS correspond à T=25°C.

Pour un examen plus précis de ces dépôts, nous avons analysé ces surfaces par DRX comme le montre la figure III- 45. Les conditions d'analyse ont été citées au Chapitre II. L'analyse a en réalité porté sur des dépôts effectués à trois paliers de température 25°C ,50°C et 70°C.

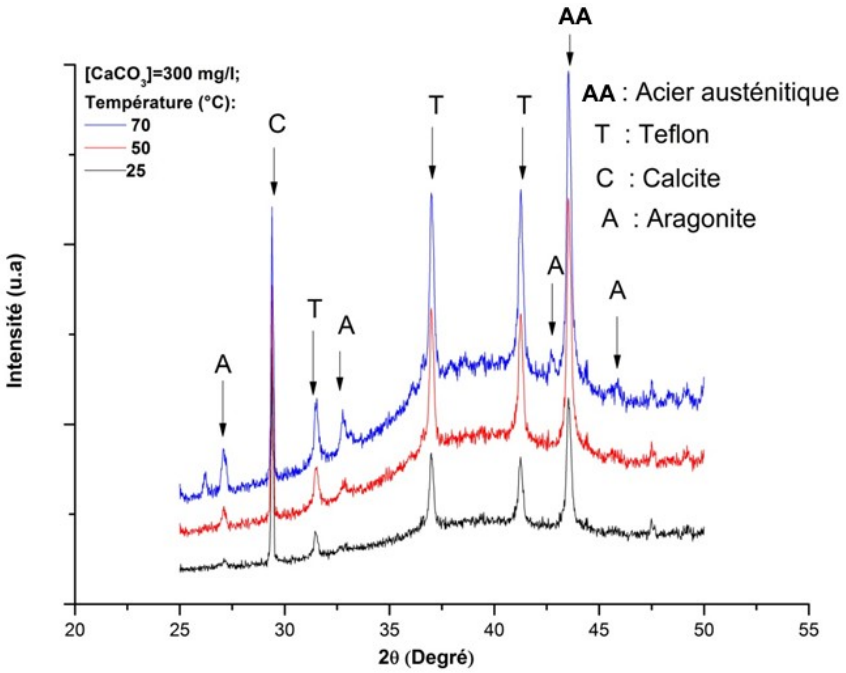


Figure III- 45 : Spectres de DRX pour les différentes températures de dépôt de tartre sur l'acier 316L.

Outre des pics qui correspondent à la matrice de l'acier inox (SS) et au Téflon (T) qui entoure l'électrode, nous constatons la présence à la fois de la calcite et de l'aragonite pour toutes les températures. Nous pouvons également observer que le rapport calcite/aragonite diminue avec l'augmentation de la température. Ce constat est mis en valeur sur la figure suivante où nous avons agrandi et limité l'observation au domaine 26°-31°.

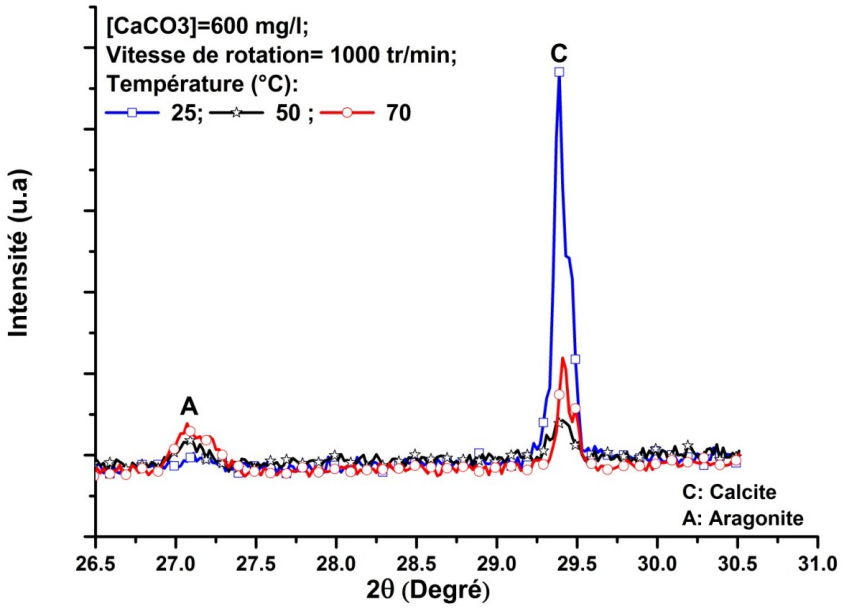


Figure III- 46 : Agrandissement des spectres de la figure III-48 dans l'intervalle [26.5, 30.5].

L'analyse DRX a été accompagnée d'une analyse infrarouge FTIR. Le spectre présenté sur la figure III- 47 a été obtenu par l'analyse d'un dépôt de tartre réalisé à 25°C.

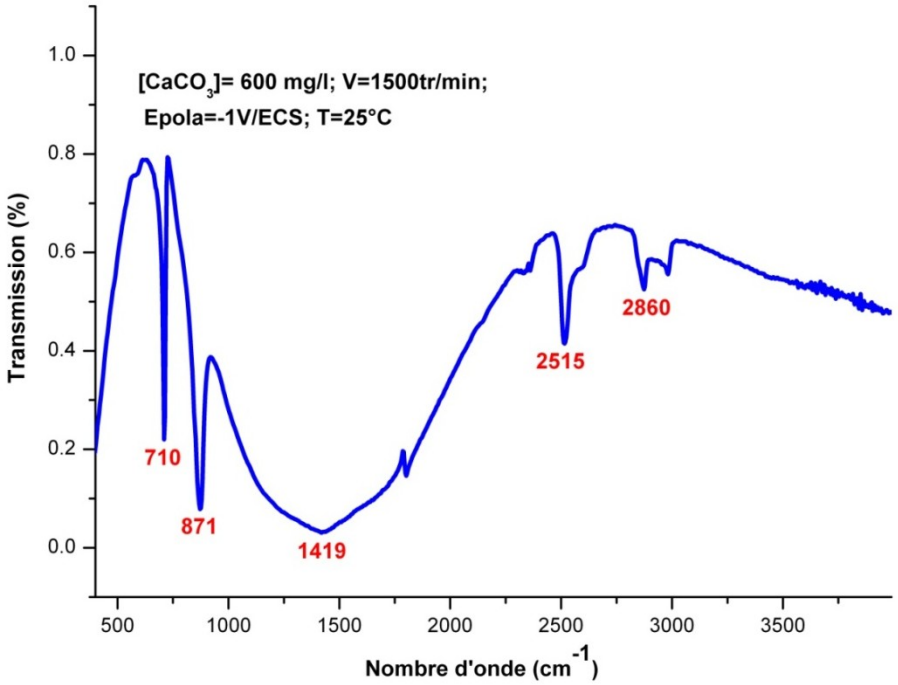


Figure III- 47 : Spèctre FTIR de dépôt $CaCO_3$ réalisé par voie électrochimique.

- Nous distinguons cinq pics aux fréquences suivantes : 710, 871, 1419, 2515 et 2860 cm^{-1}.
- Les pics situés à 710, 871 et 1419 cm^{-1} correspondent à la calcite d'après (Yang et al. 2014; Chen et Xiang 2009);
- Selon Maa, la fréquence à 1420 cm^{-1}est caractéristique de l'ion CO_3^{2-}(Maa et al. 2012);
- Les deux fréquences aux 2515 et 2860 cm^{-1} correspondent aux liaisons C-H et O-H. La présence de ces pics est probablement due aux impuretés et au faible taux d'humidité (Fua et al. 2013).

III.3.3.1. Influence des paramètres thermo hydrauliques et chimiques

Nous avons vu auparavant des exemples de dépôts de tartre réalisés à deux paliers de températures dans des conditions soigneusement choisies. La qualité de ces dépôts dépend de plusieurs paramètres notamment ceux qui optimisent la réduction de l'oxygène. Ces paramètres ont été examinés au paragraphe III.3.2. Nous allons revoir leur effet cette fois-ci non pas sur la réduction de l'oxygène mais directement sur la qualité des dépôts de tartre.

Nous déciderons dans ce qui suit sur la qualité des dépôts de tartre par « le courant résiduel ». Nous savons qu'un dépôt de tartre est un ensemble de cristaux adhérents qui recouvre la surface de l'électrode et que les cristaux constituent des barrières : ils sont isolants électriquement. Lorsqu'on

polarise cathodiquement une électrode recouverte d'un dépôt de tartre, la réduction de l'oxygène dissout dans la solution est altérée par le recouvrement de la surface. Plus une surface est recouverte de tartre et plus ce tartre est ferme, plus le courant de réduction de l'oxygène est faible. Nous appellerons ce courant, le courant résiduel.

Les quatre figures suivantes servent à mesurer le courant résiduel pour une surface constante de l'électrode de 0,196 cm^2. Lorsque nous nous plaçons dans des conditions de formation de tartre et que nous polarisons l'électrode à un potentiel de réduction de l'oxygène, on constate que le courant augmente dans un premier temps avant de décroître pour se stabiliser à une faible valeur cathodique. Le temps requis pour atteindre cette valeur est la durée de recouvrement et le courant final est le courant résiduel qui témoigne de la qualité de recouvrement du tartre.

a) Effet de la concentration en $CaCO_3$

Sur la figure III- 48, nous avons rassemblé des courbes chronoampérométriques obtenues en polarisant l'électrode tournante dans des solutions de différentes valeurs de dureté. La température de la solution a été rigoureusement fixée à 25°C.

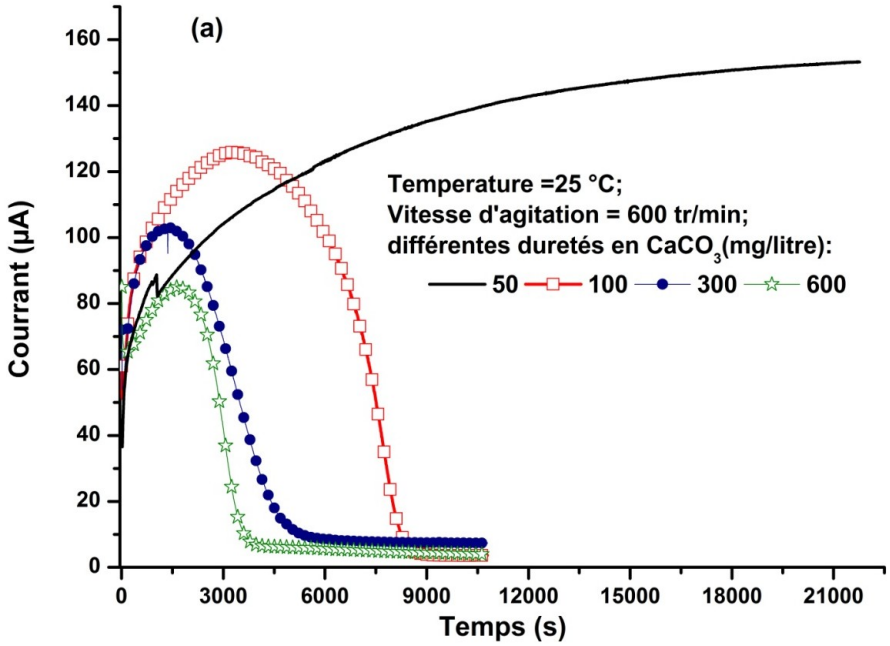


Figure III- 48 : Courbes chronoampérométriques d'un dépôt de tartre sur l'électrode tournante d'un acier 316L dans les conditions : T=25°C ;V=600tr/min et différentes concentrations de $CaCO_3$, le potentiel de polarisation E_{pol}=-1 V/ECS.

Nous constatons que le recouvrement de la surface est étroitement lié à la dureté de l'eau. Pour une dureté de 50 mg/l, le courant cathodique augmente faiblement mais continuellement ce qui signifie que la surface de l'électrode n'est pas recouverte de dépôt. Pour des duretés plus élevées, on observe une chute du courant cathodique, ce qui témoigne d'un recouvrement de la surface. Le

temps nécessaire à ce recouvrement diminue avec la dureté de l'eau. Nous pouvons également constater que le courant limite ou courant résiduel diminue avec la dureté de la solution.

b) Effet de l'agitation

L'agitation de la solution opérée par rotation de l'électrode autour de l'axe perpendiculaire à la surface, a pour effet de ramener rapidement l'oxygène dissout près de la surface pour être réduit. Mais cette agitation provoque également la dispersion des produits issus de la réduction de l'oxygène.

L'effet de l'agitation sur le courant de polarisation cathodique est décrit par la figure III- 49 où nous avons rassemblé des courbes chronoampérométriques enregistrées en polarisant l'électrode à -1 V/ECS dans une solution de 300 mg/l à 25°C et pour différentes vitesses de rotation.

Nous pouvons admettre qu'à 300 mg/l, nous pouvons toujours réaliser un dépôt de tartre même dans une solution stagnante. Nous constatons également que généralement le courant résiduel est faible lorsqu'on augmente l'agitation. Dans ces conditions, l'apport en oxygène dissout et l'uniformité de la solution devraient donner un dépôt plus uniforme et donc plus isolant pour la surface.

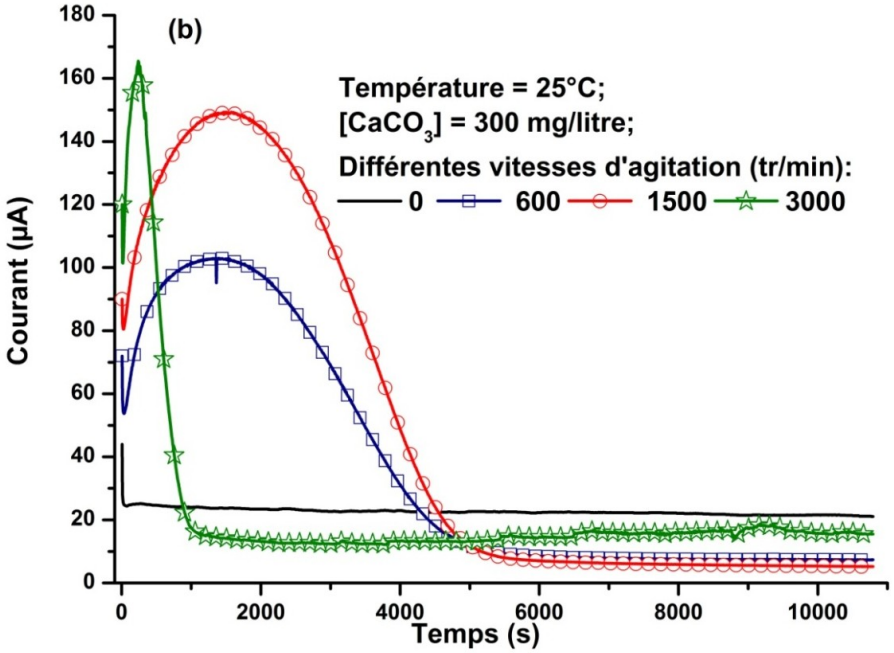


Figure III- 49 : Courbes chronoampérométriques d'un dépôt de tartre sur l'électrode tournante d'un acier 316L dans les conditions : T=25°C ;[$CaCO_3$]=30mg/l et différentes vitesses d'gitation le potentiel de polarisation E_{pol}=-1 V/ECS.

Nous constatons en fin que pour une agitation de 3000 tr/min, le courant résiduel est plus vite atteint, mais sa valeur augmente par rapport à ceux obtenus avec 600 et 1500 tr/min. La raison à cela pourrait provenir du fait que si la vitesse d'agitation est trop élevée, elle pourrait gêner la

croissance des dépôts de tartre, mais aussi pourrait arracher des morceaux de tartre des premières couches formées.

Dans notre cas nous considérons que nous sommes en régime laminaire où la vitesse de rotation est inférieure à 10^4 tr/min qui est considérée comme la vitesse limite du régime laminaire (Landolt 2003).

c) Effet de la température

La température étant un paramètre qui intervient dans toutes les cinétiques de transport, de réactions et également dans les équilibres chimiques en solution. Nous avons également vu sur des micrographies au MEB que la température intervient également sur la forme même de cristallisation du tartre.

Sur la figure III- 50 nous avons tracé les courbes chronoampérométriques de l'acier 316L polarisé à -1 V/ECS dans une solution de 300 mg/l. La vitesse de rotation de l'électrode a été fixée à 600 tr/min. Mais chaque courbe correspond à une température donnée : 25, 30, 40 et 70°C.

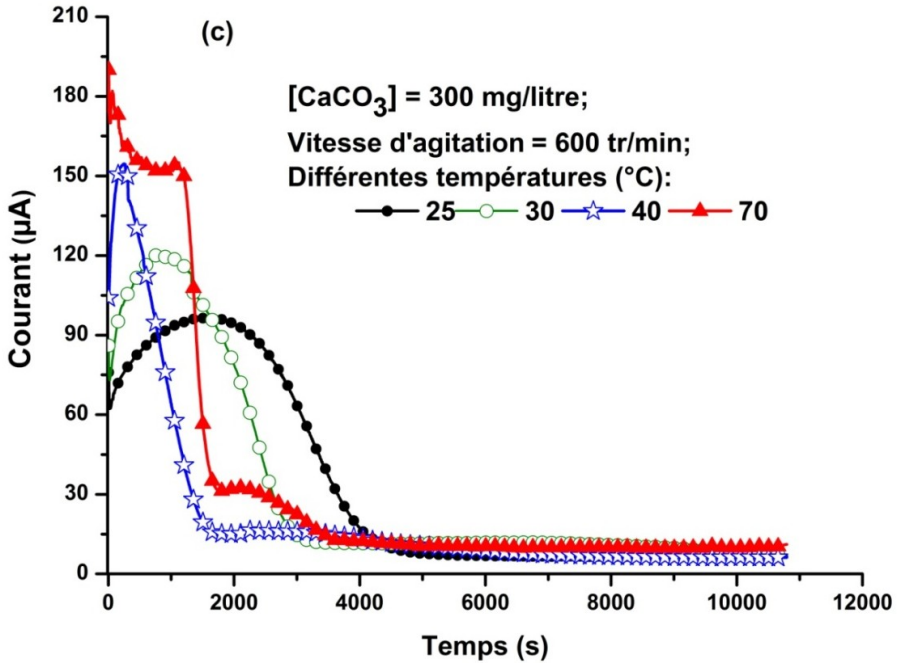


Figure III- 50 : Courbes chronoampérométriques d'un dépôt de tartre sur l'électrode tournante d'un acier 316L dans les conditions : V=600tr/min ; [$CaCO_3$]=30 mg/l et différentes températures, le potentiel de polarisation E_{pol}=-1 V/ECS.

Dans tous les cas de figure, nous avons un recouvrement de la surface indiquée par une chute du courant cathodique qui intervient après une durée de polarisation qui dépend de la température de la solution. Toutefois, nous pouvons entrevoir à travers notamment les courbes à 40° et 70°C que cette chute du courant s'accomplit en deux étapes. Pour ces températures, nous constatons qu'après une demi-heure de polarisation, le courant chute vers un premier palier. La chute du courant

continue ensuite jusqu'à atteindre une valeur de courant résiduel, dont la valeur semble peu dépendre de la température. Pour des températures plus basses ces observations sont beaucoup moins évidentes.

Ces observations appuient l'idée de la croissance simultanée des deux formes de $CaCO_3$: la calcite et l'aragonite pour les températures élevées. Pour les basses températures, seule la calcite se forme mais elle nécessite alors plus de temps pour recouvrir toute la surface de l'électrode.

d) Effet du potentiel imposé

Compte tenu des domaines de réduction de l'oxygène dissout, nous avions dès le départ choisi de faire croitre le dépôt de tartre à un potentiel de -1 V/ECS. Nous avons choisi cette valeur pour plusieurs raisons, entre autre pour la durée de croissance. Pour des conditions de croissance similaires, la figure III- 51 donne quelques indications sur le rôle du potentiel de polarisation sur la qualité de dépôt de tartre.

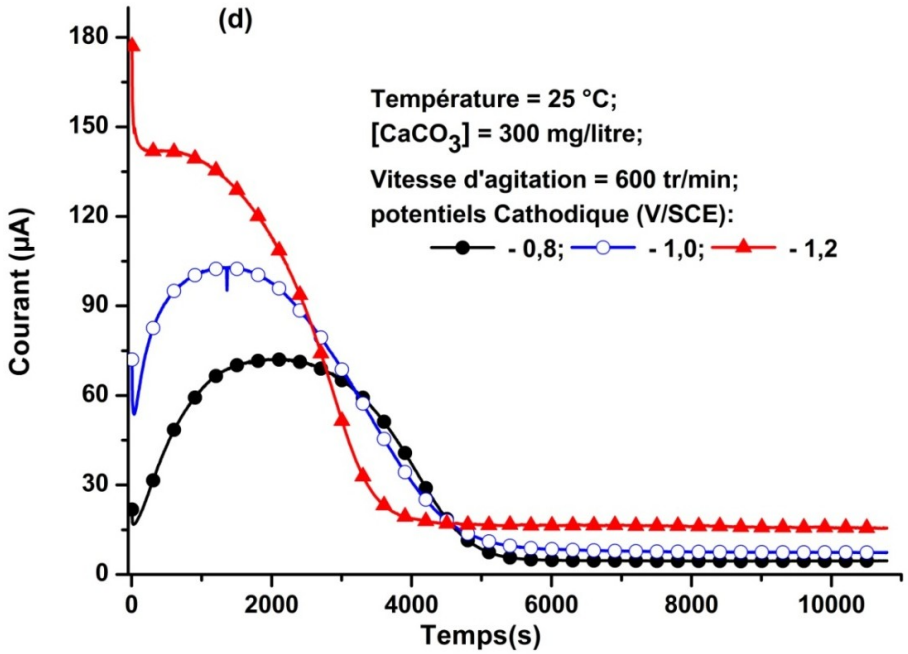


Figure III- 51 : Courbe chronoampérométrique d'un dépôt de tartre sur l'électrode tournante d'un acier 316L dans les conditions : V=600tr/min ; [*CaCO3*]=30mg/l ; T=25°C et differents potentiels de polarisation.

Nous pouvons en effet constater de ces courbes chronoampérométriques, que le courant cathodique aux premiers instants de polarisation augmente avec le potentiel cathodique. En effet plus le potentiel de l'électrode est cathodique plus l'eau est réduite. La réduction de l'oxygène quant-à-elle dépend uniquement du transport de l'oxygène dissout. Pour une polarisation de -1,2 V/ECS, le recouvrement de la surface peut toujours se faire, mais le courant résiduel est cependant plus important, ce qui indique un dépôt de tartre non optimisé. Pour des potentiels de polarisation encore plus cathodiques, le courant résiduel augmente. Pour ces régions cathodiques, la réduction

de l'eau produit des protons qui en partie s'assemblent pour former des molécules d'hydrogène. Les bulles d'hydrogène apparaissent et gênent la formation de tartre. Elles peuvent même provoquer des arrachements de cristaux formés au préalable.

Pour une polarisation de -0,8 V/ECS, le dépôt de tartre peut toujours se faire. Le courant résiduel est même plus faible indiquant une optimisation de dépôt. Le seul inconvénient à travailler à des potentiels moins cathodiques est le fait que la réduction de l'oxygène dissout devient de moins en moins spontanée. Ceci peut alors introduire des paramètres supplémentaires dans notre étude pour pouvoir considérer les réactions de transfert de charge en relation avec la réduction de l'oxygène.

III.3.3.2.Application des impédances électrochimiques pour la caractérisation des dépôts de tartre.

Pour caractériser davantage les dépôts de tartre, nous avons appliqué la spectroscopie d'impédances électrochimiques. Ces mesures ont été effectuées sur une électrode qui a subit au préalable un dépôt de tartre dans des conditions expérimentales optimales : température : 25°C ; vitesse de rotation de l'électrode: 1500 tr/min ; dureté de la solution : 60mg/l ; potentiel de croissance du tartre : -1V/ECS. Après deux heures de polarisation, l'électrode est alors polarisée au potentiel d'analyse par impédances. Pour ce travail de caractérisation, nous avons effectué des analyses au potentiel de corrosion et à ± 50 mV et ± 100 mV de E_{corr}.

Les résultats de ces cinq analyses sont rassemblés dans le tableau III- 7. Pour chaque analyse, nous traçons le diagramme de Nyquist, nous proposons un circuit électrique équivalent et nous calculons les paramètres électriques du model. Sur le diagramme de Nyquist, les points bleus correspondent aux valeurs expérimentales et la courbe en rouge correspond au tracé de Nyquist du montage électrique équivalent.

Ce que nous observons c'est que :

- Au potentiel de corrosion, nous obtenons à priori une boucle. Seulement en la consultant de près, on y voit en fait deux boucles qui s'entrecoupent. Aux basses fréquences les points expérimentaux se répartissent un peu au hasard. Ceci ne devrait pas avoir de significations physiques car au cours d'une acquisition de données à durée élevée le système pourrait évoluer et répondre de façon non représentative ;
- A des potentiels plus nobles que le potentiel de corrosion, le diagramme de Nyquist laisse apparaître une boucle inductive qui à notre avis n'a pas de significations

physiques étant donné qu'à ces basses fréquences, la durée d'accumulation des données expérimentales et trop élevée. En addition nous estimons qu'à ces potentiels le système est plutôt instable. Nous pouvons néanmoins admettre l'existence de deux boucles similaires à celles observées au potentiel de corrosion ;

- Aux potentiels cathodiques les deux boucles évoluent en une boucle allongée. A ces potentiels seules les réactions de réduction sont envisageables.

De ces observations nous pouvons avancer un schéma électrique équivalent qui serait constitué de deux boucles *RC*. Ce schéma s'ajuste beaucoup mieux avec les résultats d'analyse au potentiel de corrosion. La première boucle correspond aux réactions de transfert de charges R_t: (l'oxydation du fer ou la réduction de l'oxygène dissout) et de la capacité de la double couche C_{dl}. La deuxième boucle est constituée de la capacité C qui représente l'isolation imposée par les cristaux de tartre et une résistance R_{pores} qui représente la résistance de la solution au niveau des espaces laissées entre les cristaux de tartre et par lesquelles les réactifs et produits des réactions transitent. Enfin, la résistance R_s décrit quant-à-elle la résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

Ces analyses par impédances électrochimiques prouvent la persistance du courant résiduel. Quelques soient les conditions expérimentales de dépôt de tartre, il reste toujours des espaces entre les cristaux de calcite par lesquels l'oxygène dissout et les espèces ferriques transitent.

Tableau III- 7 : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents des dépôts de tartre

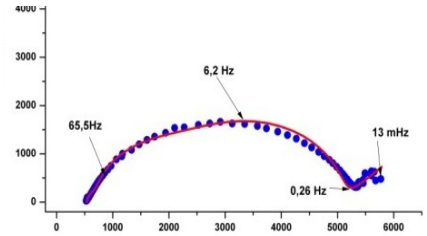
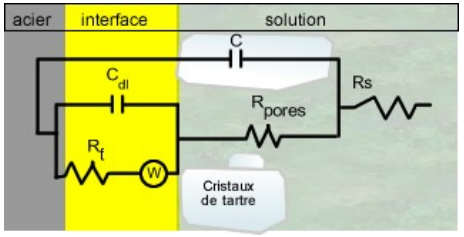
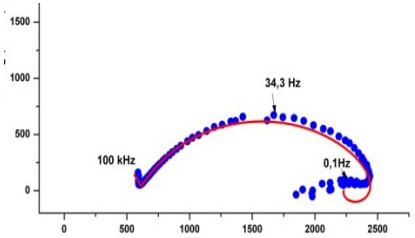
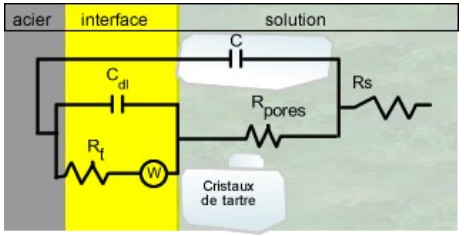
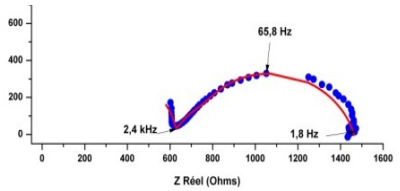
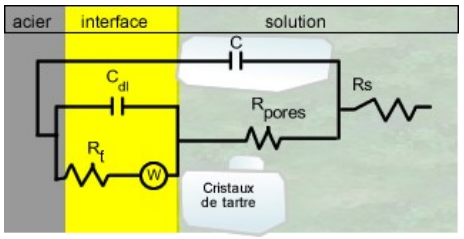
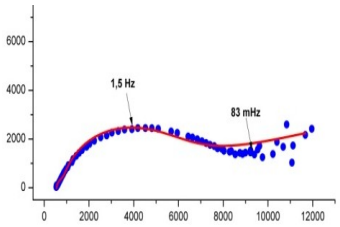
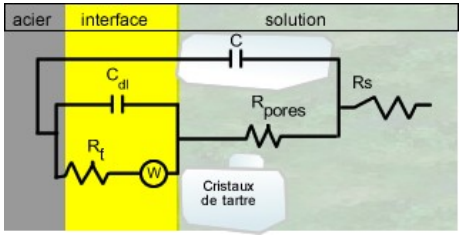
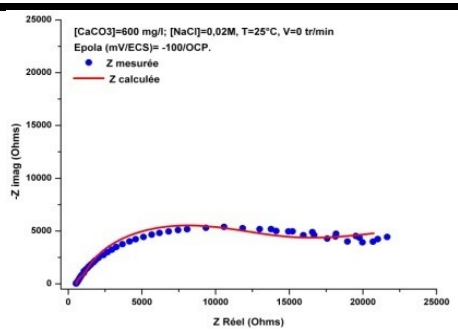
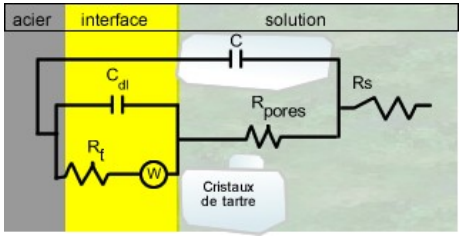
Solution	*Potentiel [mV/ECS]*	*Nyquist*	*Schéma électrique équivalent*	*Paramètres électriques du model*
[*CaCO3*] = 60mg/l [*NaCl*] = 2 10^{-2} M	E_{corr} :E_{int}=-679 E_{fin}=-683			C_{dl} = 6,00x10^{-6} R_t = 2805,00 W = 3,40x10^{-3} R_{pores} = 1595,00 C = 2,00x10^{-6} R_s = 557,00
[*CaCO3*] = 60mg/l [*NaCl*] = 2 10^{-2} M	E_{corr}+ 50 mV : E_{int}=-664 E_{fin}=-688			C_{dl} = 3,4x10^{-6} R_t = 1969,0 W = 9,7x10^{-6} R_{pores} = 129,0 C = 10^{-9} R_s = 134,0

Tableau III- 8 suite : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents des dépôts de tartre.

Solution	*Potentiel [mV/ECS]*	*Nyquist*	*Schéma électrique équivalent*	*Paramètres électriques du model*
[*CaCO3*] = 60mg/l [*NaCl*] = 2 10^{-2} M	E_{corr}+ 100 mV: E_{int}=-688 E_{fin}=-704			C_{dl} = 2,70x10^{-6} R_t = 1463,0 W = 2,5x10^{-6} R_{pores} = 2,1x10^{-3} C = 6,9x 10^{-10} R_s = 1,1x10^{-4}
[*CaCO3*] = 60mg/l [*NaCl*] = 2 10^{-2} M	E_{corr}- 50 mV :E_{int}=-664 E_{fin}=-668			C_{dl} = 2,6x10^{-6} R_t = 2,1x10^{-7} W = 1,0x10^{-4} R_{pores} =747,7 C = 1,27x10^{-6} R_s = 558,1
[*CaCO3*] = 60mg/l [*NaCl*] = 2 10^{-2} M	E_{corr} - 100 mV: E_{int}=-683 E_{fin}=-664			C_{dl} = 3x10^{-6} R_t = 9,4x10^{-3} W = 6,8X10^{-5} R_{pores} = 1586,0 C = 1,8x10^{-6} R_s = 557,6

NB: C_{dl}= [F];R_i=[Ohm]; W=[S.sec^{0,5}].

III.4. Dépôts de tartre en présence des ions permanganates

A ce niveau de notre travail, nous savons que :

- D'après les données bibliographiques, les permanganates peuvent être considérés comme des inhibiteurs de corrosion généralisée :
- D'après les résultats présentés au paragraphe III.2.5, aux potentiels cathodiques, les permanganates suivent une série de réactions de réduction cathodiques qui finissent par la formation de l'oxyde MnO_2, une espèce peu conductrice mais non isolante non plus.
- D'après les résultats du paragraphe précédent, le potentiel idéal pour la réduction de l'oxygène permettant la croissance d'un dépôt de tartre est plus cathodique que le potentiel de réduction des permanganates menant à l'apparition du MnO_2 ;

La question qui se pose est : dans des conditions de croissance de tartre et en présence d'ions permanganates en solution l'apparition préliminaire de l'oxyde MnO_2 peut-elle affecter la croissance de tartre. Si la réponse est positive, quelles explications peut-on avancer ?

Nous avons étudié le dépôt de tartre dans des solutions contenant des sels de permanganates, et nous avons comparé la qualité de ce dépôt avec ceux réalisés en absence de permanganates. Les analyses ont porté sur l'observation du courant résiduel l'observation au MEB et l'analyse par EDS mais aussi par diffraction de rayons X.

La figure III- 52 rassemble des courbes chronoampérométriques obtenues en polarisant une électrode tournante dans une solution dure dans des conditions de croissance de tartre telles que celles que nous avons décrit aux paragraphes précédents. Les courbes ont été obtenues dans des solutions contenant des permanganates et dans des solutions sans permanganates et à deux températures différentes.

Ce que nous constatons c'est que :

- Pour une température donnée, la présence des permanganates donne un courant résiduel plus important. Ceci indique la formation d'un dépôt de tartre peu isolant lorsqu'il y a présence d'espèces manganiques ;
- La différence entre le courant résiduel en présence des permanganates et en leur absence est beaucoup plus importante à haute température

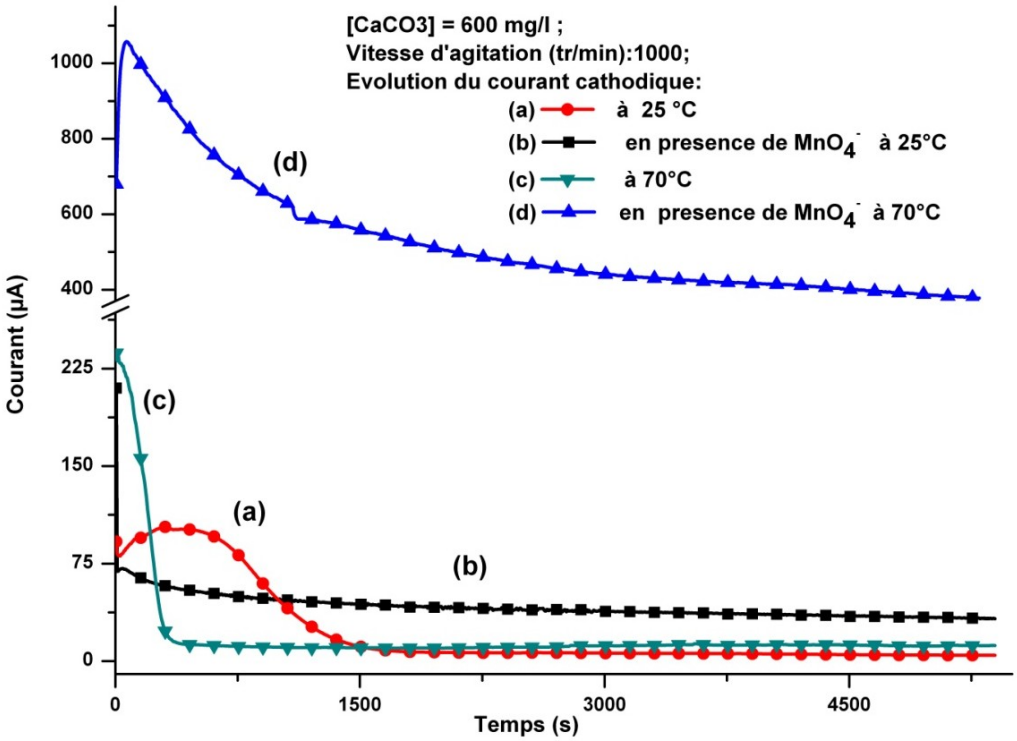


Figure III- 52 : Courbes chronoamérométriques du tartre avec et sans le permanganate de potassium à deux températures : 25°C et 70°C.

La réduction de la compacité des dépôts de tartre en présence des permanganates est encore plus évidente avec les observations au MEB. La micrographie de la figure III- 53 montre un dépôt de tartre effectué dans une solution de permanganate. L'observation a été prise à la suite du tracé de la courbe rouge de la figure précédente.

Sur l'image nous pouvons constater un dépôt de tartre. Le recouvrement de la surface reste partiel et poreux. A cette température le tartre est essentiellement constitué de calcite que l'on peut reconnaître à travers la forme parallélépipédique des cristaux. Au-dessous de ces cristaux, nous pouvons distinguer la présence d'une couche interne. C'est en fait la couche du dioxyde de manganèse qui a été emmené à se former au potentiel de polarisation. Le film présente des craquements. Ceux-ci sont dus au fait que l'observation au MEB n'a été effectuée que plus de 24 heures après la préparation de dépôt et c'est la déshydratation de dépôt qui fait apparaître ces craquements. L'analyse élémentaire montre la présence du calcium mais également celle du manganèse, ce qui confirme la présence du MnO_2.

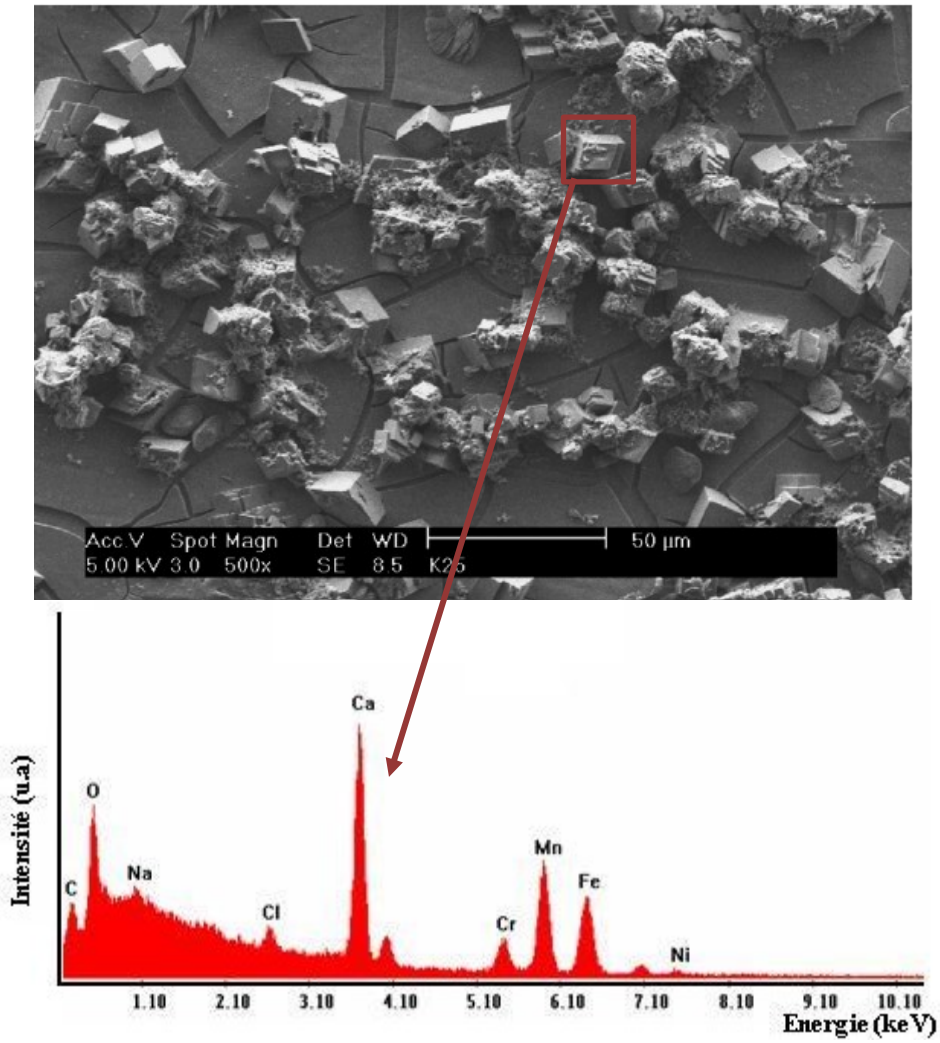


Figure III- 53 : Micrographie MEB avec analyse EDS de la surfase de l'acier 316L recouverte de dépôt de carbonate de calcium en présence de MnO_2 à T =25°C.

A la suite de ces observations, nous avons tenté de confirmer la présence du MnO_2. Nous avons appliqué la diffraction X. Ces observations sont rassemblées sur les deux spectres de la figure III- 54. Le premier spectre a été obtenu sur une surface d'acier inoxydable qui a subi une polarisation cathodique dans une solution de permanganate de sodium mais sans présence de calcium. Nous n'étions, en effet, intéressé que par l'espèce manganique qui a vu d'œil présente une couleur sombre. Les différentes tentatives que nous avons fait ne nous ont pas permis d'avoir un signal significatif comme en témoigne le spectre (figure III- 54a) où seul un faible signal correspondant à la diffraction de l'acier de base se dégage du bruit de fond.

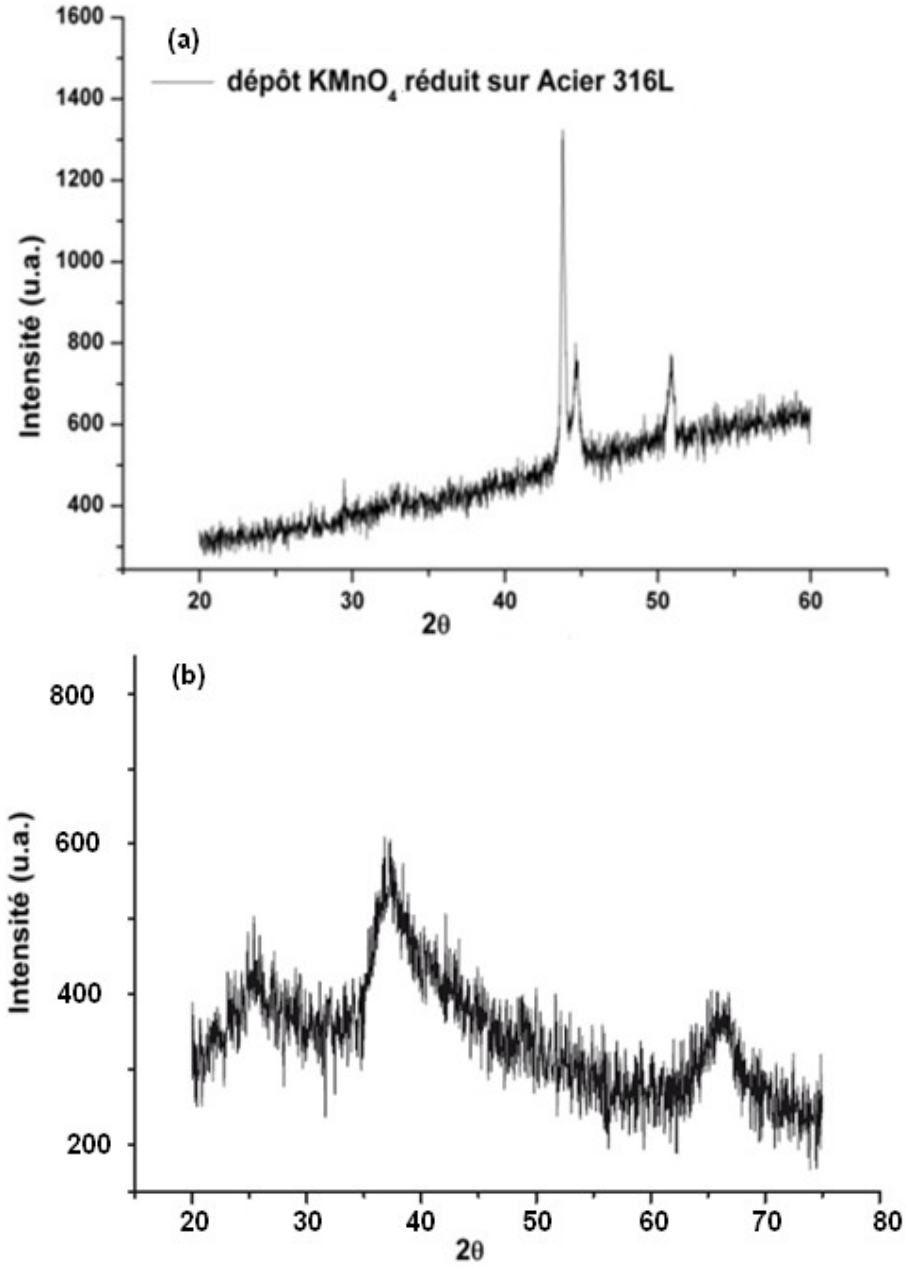


Figure III- 54 : Spectrede DRX de dépôt de tartre en présence de MnO_2à T 25°C , (a) : analyse de dépôt obtenu sur l'acier 316L, (b) : analyse de dépôt graté et collecté.

Nous avons ensuite récolté une quantité beaucoup plus importante de ce dépôt en polarisant un échantillon ayant une surface plus importante. En répétant l'opération plusieurs fois, nous avons pu collecter une quantité significative qui a été ensuite broyé et analysée. Les résultats de l'analyse par diffraction sont rassemblés sur la figure III- 54b.

L'observation de ce spectre et l'exploitation de la banque de données du logiciel d'exploitation X'PERT nous indiquent que nous sommes en présence éventuellement de deux phases : une phase monoclinique où les pics de diffraction situés à 25,40°, 37,81° et 65.54 seraient des raies à attribuer aux plans (002), (-111) et (020) de l'espèce MnO_2.La deuxième phase est

tétragonale où les deux pics à 37.45° et 65.06° correspondent aux plans (101) et (002) respectivement de la forme δ-MnO_2 (Yan et al. 2010).

Ces analyses par diffraction confirment au final l'existence du dioxyde MnO_2. La formation de cet oxyde n'altère pas la réduction de l'oxygène au vu de l'importance du courant résiduel constaté sur la figure III- 52. En effet, cet oxyde de manganèse trouve actuellement beaucoup d'applications industrielles dont notamment son utilisation comme matériau d'électrode. On peut donc admettre que la chute ohmique à travers ce film n'est pas importante et que la réduction de l'oxygène dissout à sa surface reste possible, ainsi que l'augmentation locale du pH. Par contre, le fait qu'il y ait une faible densité de cristaux de tartre devrait provenir de la réduction de la rugosité de surface provoquée par le MnO_2. Des observations au MEB nous avaient en effet permis de voir que des rayures de surface causées par le polissage n'étaient plus visibles lorsqu'on provoque la formation du MnO_2.

Pour compléter l'analyse des dépôts de tartre en présence des permanganates, nous avons appliqué les impédances électrochimiques. Avant de lancer l'analyse, nous effectuons d'abord le dépôt de tartre de la même façon que ce que nous avons fait juste auparavant. Par la suite, l'électrode est maintenue en solution et des mesures d'impédances électrochimiques sont immédiatement engagées. Nous avons effectué les mesures au potentiel de circuit ouvert et à 50 et 100 mV de part et d'autre de ce potentiel. En tout cinq mesures ont été menées et le but était de décrire qualitativement la structure de dépôt formé. Les résultats sont rassemblés sur le tableau III- 9.

Ce que nous constatons de ces analyses c'est que pour tous les potentiels de mesure, il y a véritablement trois demi-cercles qui nous conduisent à proposer un schéma électrique équivalent à trois boucles.

- Les réactions de transfert de charge sont dans ce cas séparées par la couche de MnO_2 : Le fer s'oxyde à la surface de l'acier et diffuse à travers la couche de MnO_2. Alors que l'oxygène devrait se réduire juste à l'interface externe de la couche de MnO_2 étant donné que nous avons considéré cette couche suffisamment conductrice ;
- Les dépôts de tartre sont faits d'un amas de cristaux. Ces cristaux sont isolants et c'est la raison pour laquelle nous avons attribué à cette couche une capacité et une résistance pour les fentes. Dans notre cas, la résistance de ces fentes est assez faible car le dépôt de tartre est peu dense ;

- Aux potentiels très anodiques (+100 mV/OCP), on observe un effet inductif aux basses fréquences. Il est hasardeux d'essayer d'interpréter ce genre de phénomènes car au-delà du fait qu'aux basses fréquences l'acquisition de la réponse est longue pour être représentative du système, à plus de 100 mV du potentiel du circuit ouvert nous considérons que nous sommes trop éloignés de l'équilibre pour que ces points puissent avoir la moindre signification.

Tableau III- 9 : Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents des dépôts de tartre en présence d'espèces manganiques.

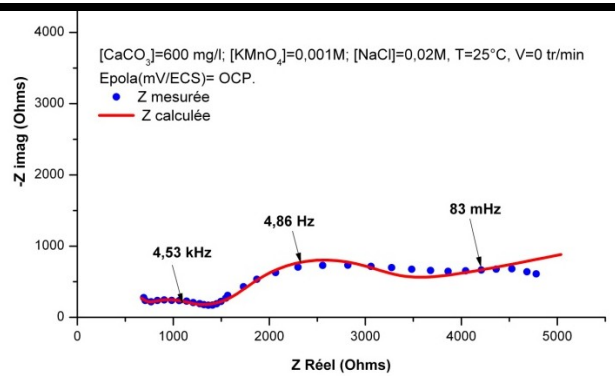
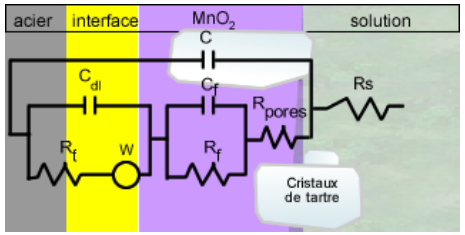
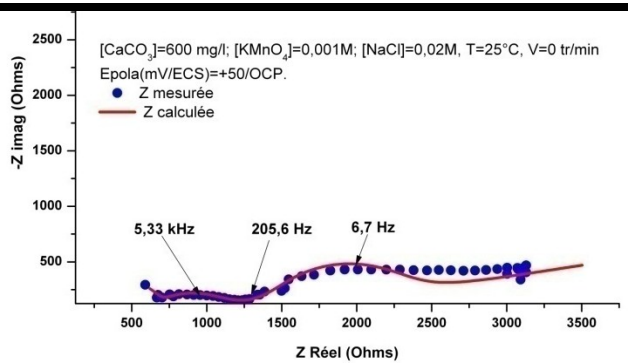
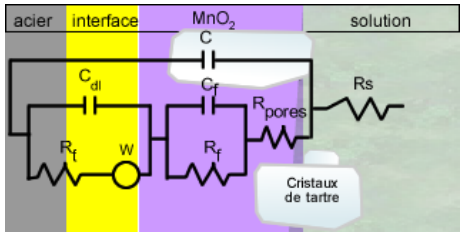
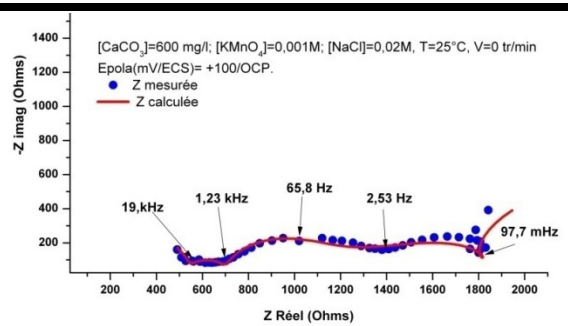
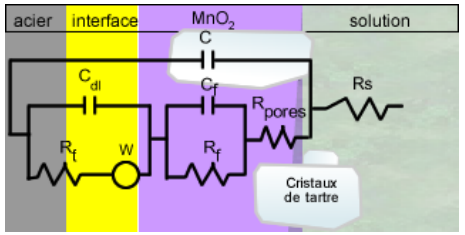
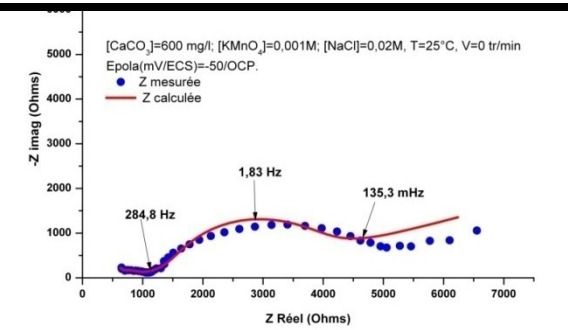
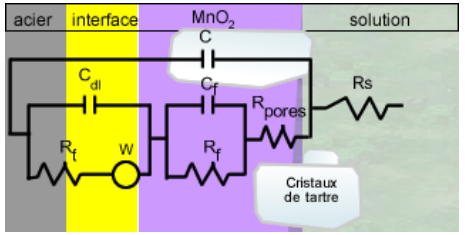
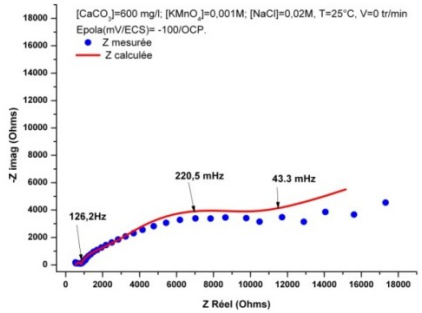
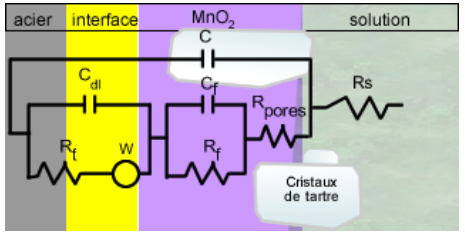
Solution	*Potentiel [mV/ECS]*	*Nyquist*	*Schéma électrique équivalent*	*Paramètres électriques du model*
$[CaCO3]$ = 60mg/l $[KMnO_4] = 10^{-3}$ M $[NaCl\ ] = 2\ 10^{-2}$ M	E_{corr} : E_{int}=-622 E_{fin}=-627			$C_{dl} = 2{,}7\ x10^{-8}$ $R_t = 91{,}9$ $W = 4{,}8x10^{-4}$ $C_f = 4{,}0.10^{-5}$ $R_f = 968{,}3$ $R_{pores} = 763{,}6$ $C = 6{,}8x10^{-10}$ $R_s = 8{,}9x10^{-3}$
$[CaCO3]$ = 60mg/l $[KMnO_4] = 10^{-3}$ M $[NaCl\ ] = 2\ 10^{-2}$ M	E_{corr}+ 50 mV: E_{int}=-565 E_{fin}=…			$C_{dl} = 3{,}4\ x10^{-2}$ $R_t = 6054$ $W = 2{,}7x10^{-4}$ $C_f = 3{,}4\ x10^{-2}$ $R_f = 5{,}7x10^{11}$ $R_{pores} = 622{,}3$ $C = 9{,}9x10^{-10}$ $R_s = 88{,}6$

Tableau III- 10 suite: Diagrammes de Nyquist et schémas électriques équivalents des dépôts de tartre en présence d'espèces manganiques.

Solution	*Potentiel [mV/ECS]*	*Nyquist*	*Schéma électrique équivalent*	*Paramètres électriques du model*
[*CaCO3*] = 60mg/l [$KMnO_4$] = 10^{-3} M [*NaCl*] = 2 10^{-2} M	E_{corr} + 100 mV: E_{int}=-540 E_{fin}=…			C_{dl} = 2,8 x10^{-6} R_t = 188,4 W = 1,1x10^{-3} C_f = 1,7.10^{-7} R_f = 151 R_{pores} = 1,5x10^{-3} C = 9,4x10^{-10} R_s = 9,9x10^{-4}
[*CaCO3*] = 60mg/l [$KMnO_4$] = 10^{-3} M [*NaCl*] = 2 10^{-2} M	E_{corr} - 50 mV: E_{int}=-675 E_{fin}=…			C_{dl} = 3,1 x10^{-8} R_t = 84,3 W = 4,7x10^{-4} C_f = 4,9.10^{-5} R_f = 1769 R_{pores} = 672,6 C = 6,4x10^{-10} R_s = 1,1x10^{-4}
[*CaCO3*] = 60mg/l [$KMnO_4$] = 10^{-3} M [*NaCl*] = 2 10^{-2} M	E_{corr} - 100 mV: E_{int}=-660 E_{fin}=-660			C_{dl} = 7,0 x10^{-6} R_t = 1,4 x10^{-3} W = 1,8x10^{-4} C_f = 1,9.10^{-4} R_f = 4072 R_{pores} = 311,9 C = 6,1x10^{-8} R_s = 548,5

III.5. La modélisation des phénomènes de piqûration

Nous avons décrit au premier chapitre les étapes de formation et rupture des films passifs. Nous avons souligné que la rupture des films et la formation de piqûres étaient provoquées par une conjoncture qui dépend d'un ensemble de facteurs. Ces facteurs dépendent soit du métal, soit du milieu soit des conditions d'asservissement du matériau. On peut notamment citer les facteurs métallurgiques (la composition ; la microstructure ; les différents traitements thermiques ou mécaniques) la nature du milieu (pH, teneur en oxygène, température, concentration des impuretés, les conditions hydrodynamiques de fonctionnement de l'installation).

Dans tout le travail de comparaison des inhibiteurs, nous avons considéré le potentiel de piqûration, prélevé des voltamogrammes, comme indicateur de la rupture du film passif. Ce paramètre est en effet le seul indicateur qui puisse réellement décrire la corrosivité du milieu ou l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion localisée. Le problème est qu'il n'existe pas de relations théoriques rigoureuses qui lient le potentiel de piqûration aux données expérimentales notamment la composition chimique de la solution. Sauf peut-être quelques travaux qui ont rapporté une relation logarithmique entre le potentiel de piqûration et la concentration des chlorures (Deyab M.A.et Keera S.T. 2012). ; Choua et al. 2010). Mais aucune relation reliant notamment la quantité d'un inhibiteur au potentiel de piqûration n'a été proposée à ce jour.

Devant l'impossibilité à prévoir le potentiel de piqûration à partir de la connaissance des variables expérimentales, nous nous sommes intéressés à la modélisation par neuro-flou, dont le principe a été présenté au chapitre I.

Avec le nombre élevé d'inhibiteurs étudiés et la quantité d'expériences menées, nous avons dressé une table de données assez volumineuse. Chaque expérience consistait à tracer un voltamogramme de l'acier ordinaire dans une solution corrosive en présence d'un inhibiteur. Pour chaque expérience nous notons les concentrations des réactifs introduits dans la solution, le pH, la conductivité ionique et le potentiel de piqûration déduit des voltamogrammes.

L'application des neuro-flous dans ce genre d'étude reste assez marginale. Nous avons relevé de la bibliographie uniquement le travail de Bucolo et al. dans lequel les auteurs ont comparé les neuro flous et les réseaux neurones dans le cas de la corrosion de l'acier 316L en présence de la pulpe et des feuilles de plantes utilisées dans l'industrie du papier (Bucolo et al. 2002).Alors que dans notre cas, nous utilisons cet algorithme pour prédire la corrosion localisée.

III.4.1. L'algorithme

Le programme présenté dans le tableau III- 11 a été réalisé sous MATLAB Version 7.7. Nous prenons le cas des carbonates et bicarbonates à titre d'exemple. Pour les autres inhibiteurs les lignes 4 et 5 sont modifiées en conséquence.

Tableau III- 11 : Programme de modélisation par neuro-flou.

```
1. clear;clc;
2. data1=load('data1.txt');
3. chlorure=data1(:,1);% 1ère entrée : chlorure
4. bicarbonate=data1(:,2);% 2ème entrée : bicarbonate
5. carbonate=data1(:,3);% 3ème entrée : carbonate
6. iodate=data1(:,4);% 4ème entrée : iodate
7. Epiq=data1(:,5); % 1ere sortie: potentiel de piqûration
8. epoch_n =20; % Nombre d'itérations pour la phase d'entrainement
9. a =randperm(N); %Nombre de manips
10. c=a(1:2./3*N);
11. d=a((1./3*N+1):end);
12. in_fis = genfis1(data1(c,:),2,'gauss2mf');% Création de la structure (sous-ensembles de type gaussien)
13. out_fis = anfis(data1(a,:),in_fis,epoch_n);% Phase d'entrainement
14. Epid_appren = evalfis(data1(a,1:4),out_fis);% Application pour les manips désignées pour apprentissage
15. R_appren= corr2(data1(c,5),Epid_appren)
16. Epid_test = evalfis(data1(d,1:4),out_fis); % Application pour les manips désignées pour test
17. R_test= corr2(data1(d,5),Epid_test)% Affiche le coefficient de correlation R
18. figure(1)
19. plot(data1(c,5)',Epid_appren,'*');
20. title('Phase d''apprentissage');
21. xlabel('Epiq');
22. ylabel('Epid_apprentissage');
23. figure(2)
24. plot(data1(d,5)',Epid_test,'*');
25. title('Phase de test');
26. xlabel('Epiq');
27. ylabel('Epid_test');
```

III.4.2. Description

- Les lignes de 2 à 7 : servent à placer nos données sous forme de matrice. Les données expérimentales servant à l'apprentissage et au test se trouvent au préalable dans un fichier "data1.txt» ;
- Dans ce programme, les lignes 4 et 5 servent à lire les concentrations des carbonates et bicarbonates. Pour les autres inhibiteurs, ces lignes et le fichier de données sont modifiés ;
- La ligne 8 : fixe le nombre d'itérations à 20 ;
- Les lignes 9, 10 et 11 : prennent la liste des nombres de 1 à N et les mélangent (variable a). De cette façon 2/3 des manips correspondant aux variables c qui sont prises aléatoirement et servent à l'apprentissage. Le 1/3 restant noté variable d : servent quant à elles au test du model ;
- La ligne 12 : GENFIS1génère une sortie structurée selon les besoins de l'algorithme ;
- La ligne 13 : Anfis : utilise un algorithme d'apprentissage hybride. Les arguments pour anfis (les données d'apprentissage, infis, nombre d'itération) ;
- La ligne 14 : Evalfis : effectue des calculs d'inférence floue (Epid_appren), Les arguments pour evalis (les données d'apprentissage, out_fis) ;
- La ligne 15 : sert à évaluer la sortie calculée au cours de la phase d'apprentissage avec Epit expérimental et ce en invoquant une fonction de corrélation Corr2 ;
- Les lignes 16 et 17 sont similaires aux lignes 14 et 15, sauf qu'elles se basent sur les données de test au lieu des données d'apprentissage ;
- Les lignes 18 et 19 sont similaires également aux lignes 14 et 15, sauf qu'elles se basent sur les données de vérification ;
- Les lignes de 20 à 24 : invoquent un tracé de figure comparant Epit calculé en fonction Epit expérimental au cours de la phase d'apprentissage ;
- Les lignes de 25 à 29 : invoquent un tracé de figure comparant Epit calculé en fonction Epit expérimental au cours de la phase de test ;

III.4.3. Résultats

Nous avons appliqué l'algorithme ANFIS sur les bases de données des cinq inhibiteurs. Les phosphates monosodiques et les phosphates disodiques ainsi que les bicarbonates ont été exemptés de cette étude car ils n'ont pas montré un pouvoir inhibiteur évident.

Les courbes obtenues à partir du programme précédent sont rassemblées sur les figures III-55-59. Dans les cinq cas, nous avons obtenu de bons facteurs de corrélations qui dépassent 0,991 pour la phase d'apprentissage et 0,978 pour la phase de test. Les détails de calcul et la structure du réseau sont rassemblés dans l'annexe B.

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

Il est possible d'améliorer davantage le facteur de corrélation *R*. En effet, il suffit de relancer le programme pour qu'à la ligne de 9 à 11, on génère de nouveaux sets de données pour l'apprentissage et d'autres pour le test. A chaque fois, la qualité du modèle est différente. Nous avons essayé d'introduire le pH et la conductivité ionique comme données d'entrée, les résultats obtenus n'étaient pas meilleurs. En effet le pH est directement lié à la concentration de l'inhibiteur exclusivement comme nous l'avons constaté sur les figures qui rassemblent l'évolution du pH en fonction des concentrations des inhibiteurs; alors que la conductivité ionique est proportionnelle à la somme des concentrations des réactifs employés.

Les tungstates

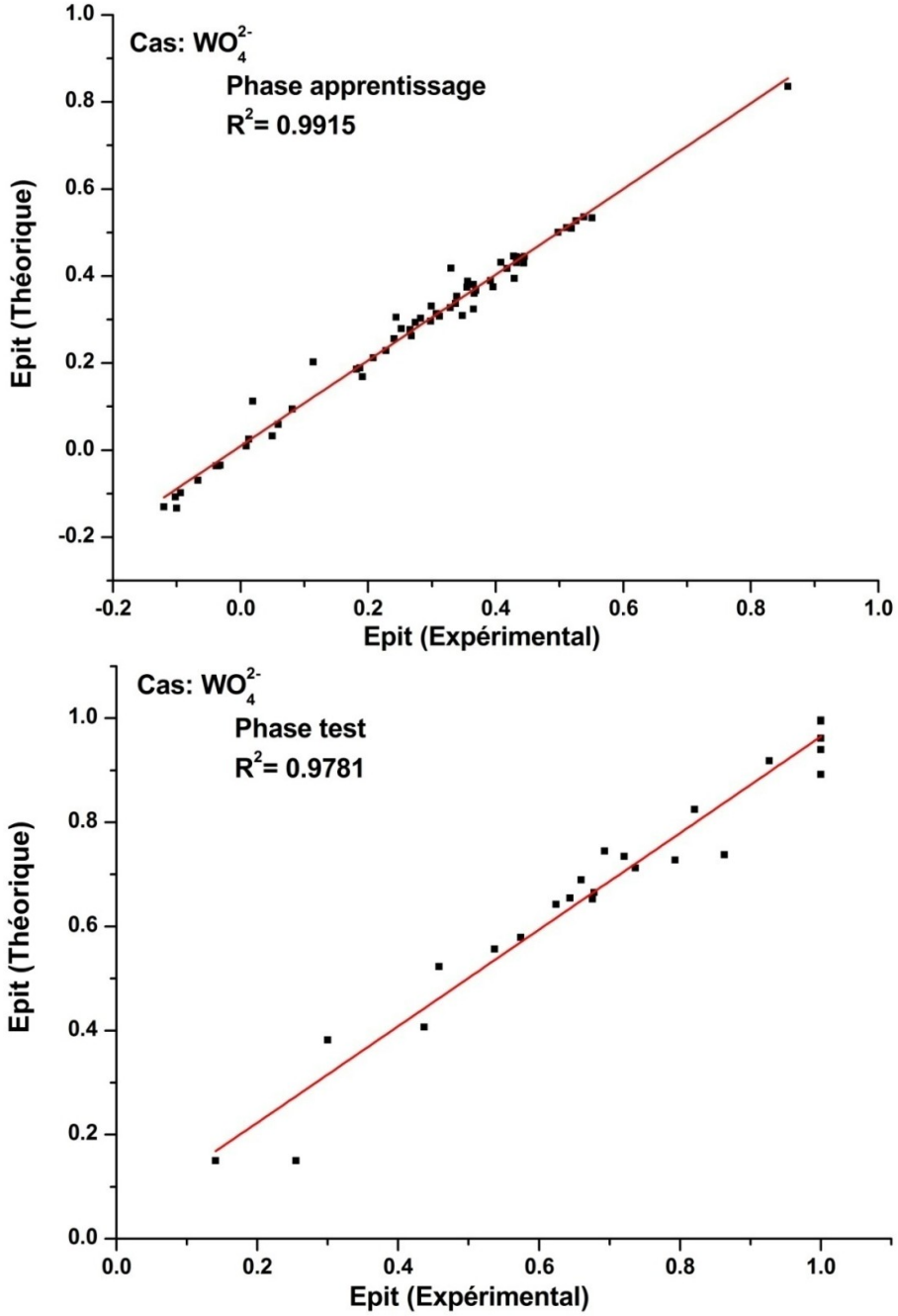


Figure III- 55 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des tungstates phase test et phase apprentissage.

Les molybdates

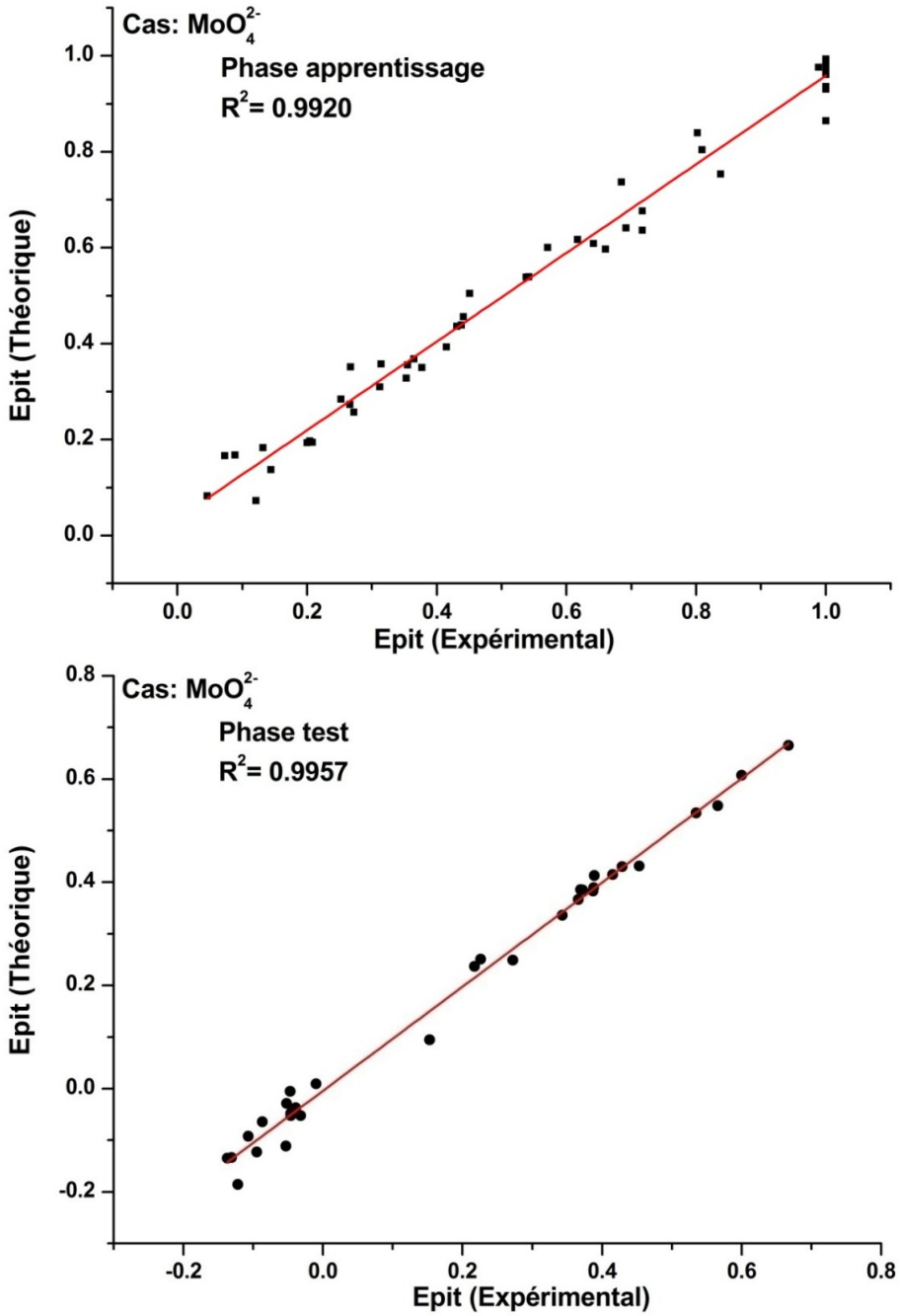


Figure III- 56 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des molybdates phase test et phase apprentissage.

Les silicates

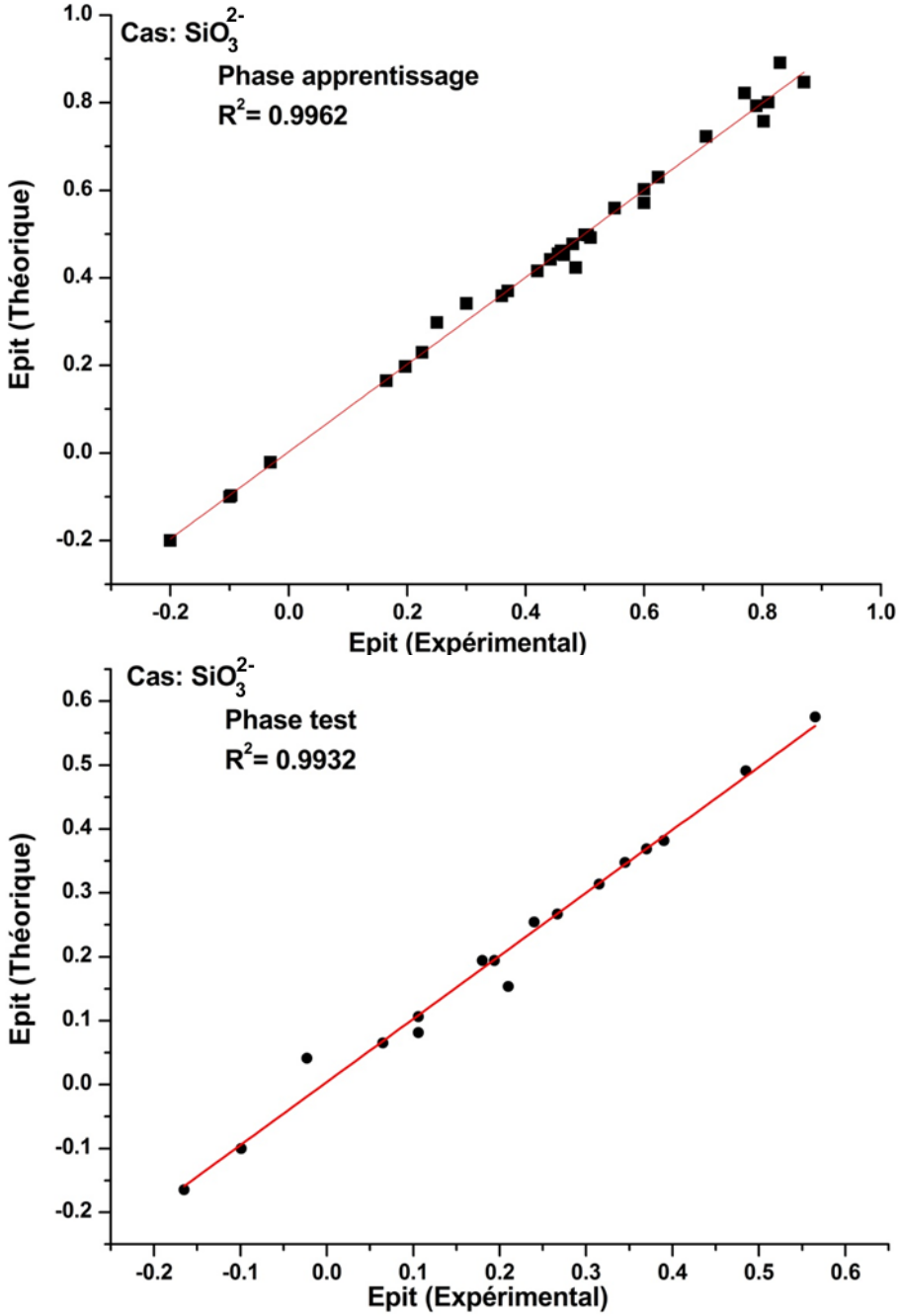


Figure III- 57 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des silicates phase test et phase apprentissage.

Les phosphates

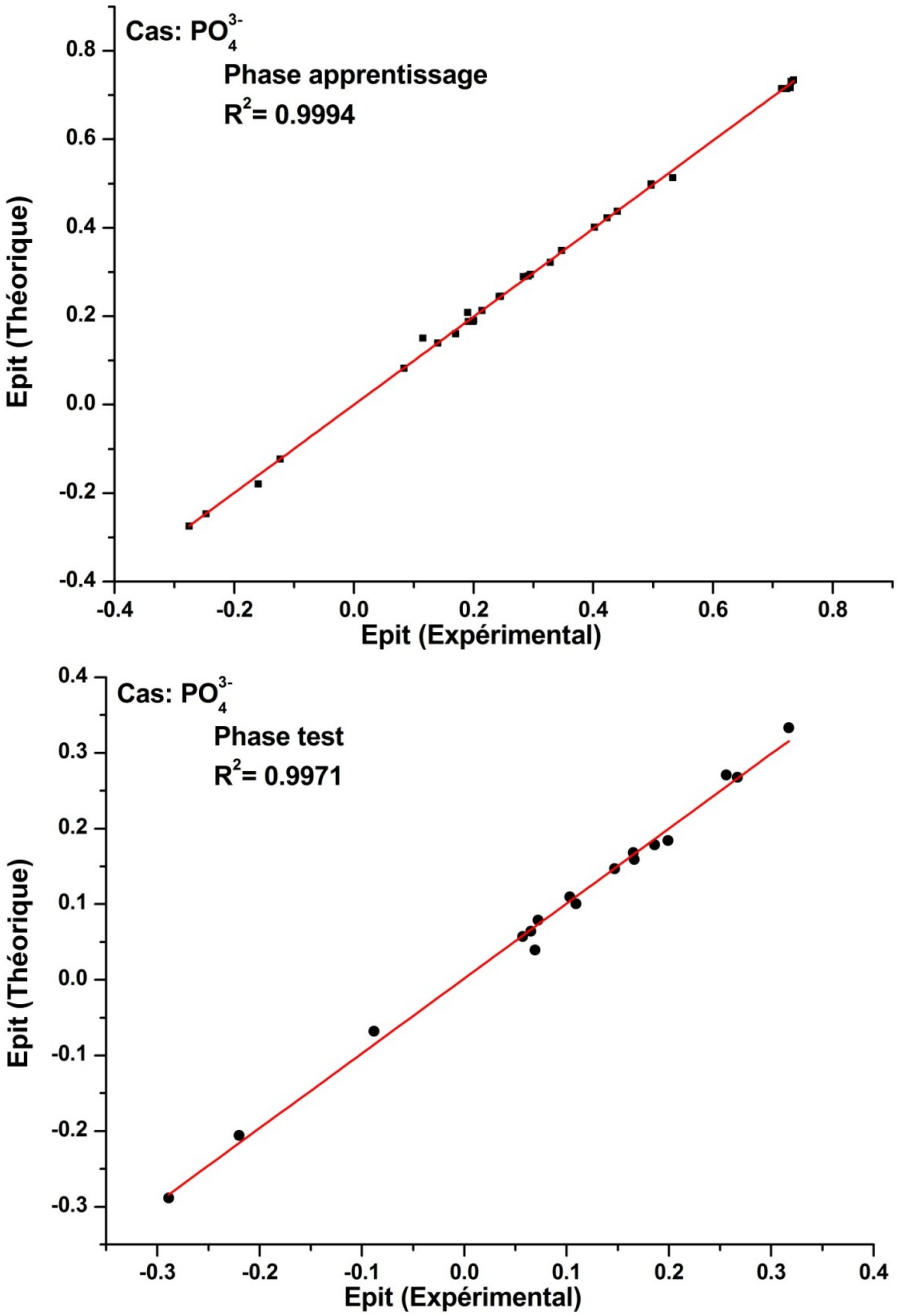


Figure III- 58 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des phosphates phase test et phase apprentissage.

Les carbonates

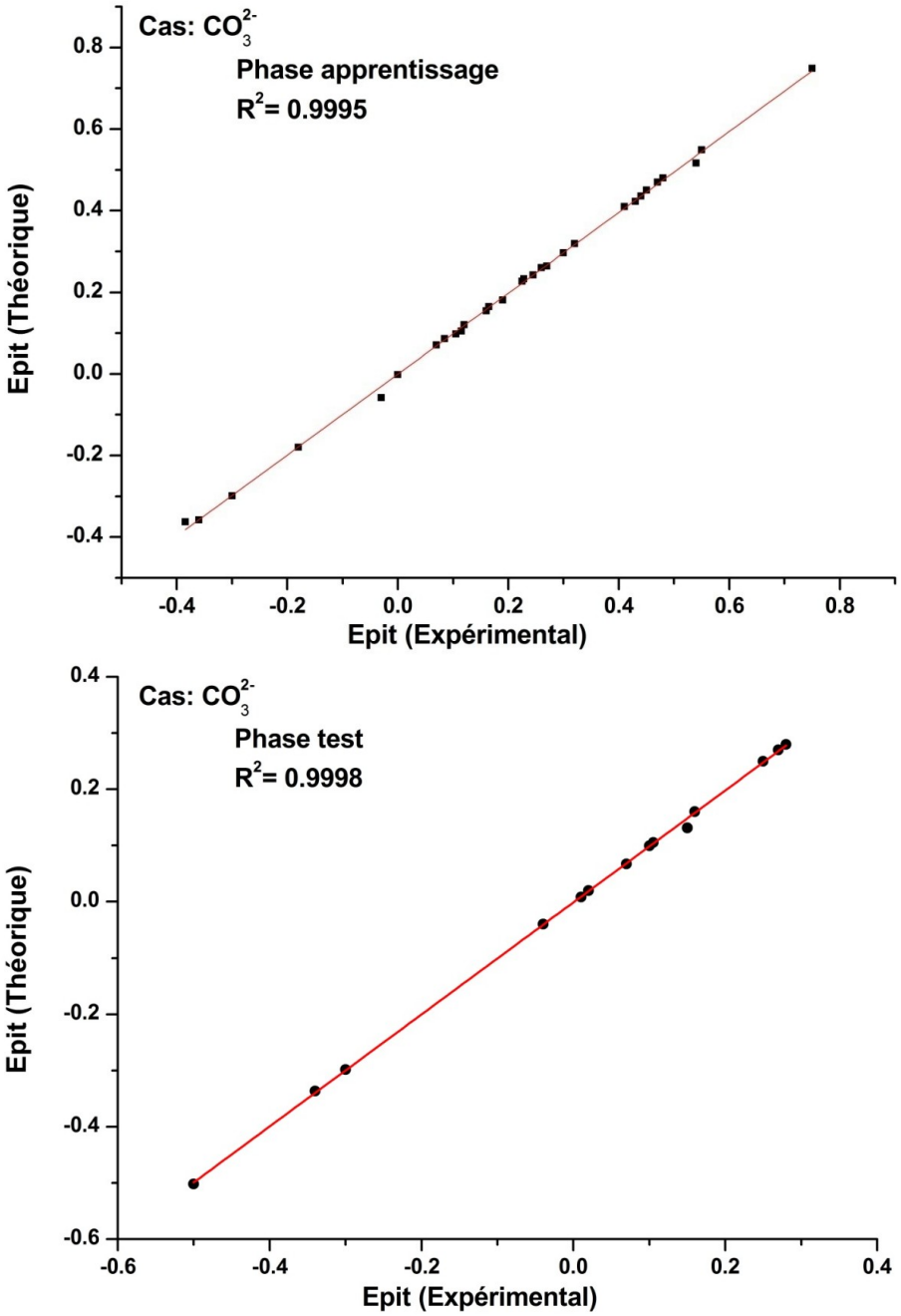


Figure III- 59 : Comparaison de Epit expérimental avec Epit calculé par neuro-flou cas des carbonates phase test et phaseapprentissage.

Conclusion Générale

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

Le suivi de la performance des matériaux face à la corrosion, montre que le vieillissement du circuit de refroidissement secondaire s'effectue d'une manière régulière. Ce circuit subit une corrosion généralisée, avec une perte d'épaisseur et une vitesse régulière. Cependant, ce suivi ne met pas en évidence les autres types de corrosion principalement la corrosion par piqûres. De ce fait, il est impératif de considérer au moins le risque de la corrosion localisée.

Le faible taux de chlorures, l'absence de rouilles et l'inexistence de piqûres sur des échantillons immergés dans l'eau de circuit, ne dispensent pas le circuit du risque de corrosion localisée. En effet, nous avons prouvé, que les piqûres peuvent s'initier même en présence d'une faible quantité de chlorures. Dans ces conditions, si une piqûre est initiée, elle peut évoluer fatalement suite à une conjoncture crée par d'autres facteurs notamment thermohydrauliques. L'emploi des inhibiteurs dans l'eau de refroidissement est donc essentiel.

L'étude comparative d'inhibiteurs de corrosion localisée nous a permis d'avancer que les tungstates et les molybdates sont, de loin, les inhibiteurs les plus efficaces. Des trois formes de phosphates et des deux formes de carbonates étudiées, seules les phosphates trisodiques et les carbonates présentent un potentiel inhibant admissible. Toutefois, cette performance est minimisée par le caractère alcalin de ces anions. Ce que nous attendons d'un inhibiteur, c'est à la fois qu'il inhibe la corrosion et sans qu'il augmente le pH, car ceci risque de favoriser le dépôt de tartre. Ce dernier est préjudiciable pour des installations comme la nôtre dotées d'échangeurs de chaleurs. Les silicates réduisent également le risque de corrosion localisée mais ils sont trop alcalins et produisent même une espèce de film à la surface du matériau, qui peut réduire les capacités de transfert thermique au niveau des échangeurs.

L'association d'un *agent oxydant* avec certains inhibiteurs s'est révélée très intéressante, car il est possible dans ces conditions d'atteindre des performances élevées dans la prévention contre la corrosion localisée sans trop affecter le pH de l'eau. Mais cette association ne fonctionne pas à tous les coups. En effet, la synergie des iodates n'a été observée qu'avec les molybdates et les tungstates.

A l'issue de la première partie de notre travail, nous avons dressé un ordre de performance pour les inhibiteurs. Cet ordre est le suivant:

$$WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > SiO_3^{-} > PO_4^{3--} > CO_3^{2-} > HPO_4^{2} > HCO_3^{-} > H_2PO_4^{-}$$

Dans la deuxième partie de notre travail, nous nous sommes intéressés au phénomène d'entartrage. Nous avons étudié ce phénomène à travers les paramètres électrochimiques, chimiques et thermohydrauliques. Cette étude a été précédée par celle concernant la réduction de l'oxygène dissout, car la croissance électrochimique d'un dépôt de tartre y est fortement liée. Notre travail nous a permis de déterminer les conditions idéales pour une croissance reproductible et contrôlable de films de tartre.

En arrivant à maitriser la croissance de films de tartre, il devient alors possible d'étudier l'inhibition de ce phénomène. Pour cela nous avons opté pour les permanganates qui sont connus pour leur caractère oxydant et aussi pour leur inhibition de la corrosion généralisée et, dans ce travail, nous les avons considérés comme des inhibiteurs d'entartrage.

L'étude préliminaire portant sur la chimie des permanganates nous a permis de voir que cet oxydant se réduit rapidement sur une surface à condition que sa mobilité soit amplifiée par une agitation de la solution. Cette réduction électrochimique se fait par des étapes durant lesquelles le manganèse passe successivement de l'état d'oxydation +7 à +4. A l'issue de ces mutations apparaît le dioxyde MnO_2 qui a la particularité d'être solide et fini par précipiter sur la surface de l'électrode. Notre étude électrochimique et nos conclusions ont été soutenues par des observations au MEB et des spectres de diffraction.

Lorsque le dioxyde de manganèse se forme à la surface de l'électrode, il réduit sa rugosité et diminue les points de nucléation des cristaux de tartre. Cet oxyde étant suffisamment conducteur il n'altère pas la réduction de l'oxygène dissout qui est nécessaire à la croissance des dépôts de tartre. Malgré cela les dépôts de tartre formés en présence de permanganates sont très peu adhérents et également très poreux. Notre travail portant sur la comparaison des dépôts de tartre formés en présence et en absence de permanganates s'est appuyé sur des observations au MEB, sur le suivi du courant résiduel et également sur des mesures d'impédances électrochimiques.

Compte tenu de la volumineuse base de données expérimentale que nous avons réunie, nous avons essayé d'appliquer une modélisation par neuro-floue pour tenter de prédire la corrosivité d'un milieu à partir de la connaissance de sa composition chimique.

La prévention de la corrosion localisée dans les installations industrielles complexes est une préoccupation principalement technologique. Cependant, les réflexions et les solutions à apporter demeurent globales et s'appuient sur une démarche scientifique. Seulement la particularité d'une installation, la spécificité des conditions de fonctionnement, de l'environnement et d'autres contraintes propres exigent une recherche de solutions et des propositions préventives spécifiques et appropriées. Nos conditions d'études ont été dictées par la particularité de notre problème. Cette étude qui n'a considéré que les réactifs chimiques non-toxiques, stables et réducteurs de la corrosion a estimé également les risques d'entartrage.

A l'avenir, nous avons la prétention de prospecter d'autres inhibiteurs, d'approfondir davantage l'étude par impédances électrochimiques des systèmes métal/film/dépôt de tartre et de développer encore plus la modélisation mathématique pour l'estimation de la corrosivité d'un milieu aqueux.

Références

Abd-El-Khalek D.E., Abd-El-Nabey B.A. (2013). "Evaluation of sodium hexametaphosphate as scale and corrosion inhibitor in cooling water using electrochemical techniques."Desalination 311: 227–233.

Abdi H. (1994). "Les Réseaux de Neurones, Sciences et Technologie de la Connaissance", Editions Presses Universitaires de Grenoble.

Amjad Z. (2000)."Advances in Crystal Growth Inhibition Technologies."Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.

Amor M.B., Zgolli D., Tlili M.M. and Manzola A.S. (2004)."Influence of water hardness, substrate nature and temperature on heterogeneous calcium carbonate nucleation." Desalination 166: p. 79.

Anbananthan, N., Road, E.M. (2006). "Inorganic phosphates based corrosion inhibitors for industrial cooling water system", Chemical Business 20(1):49.

Anderson T. N. (1996)."Modern Aspects of Electrochemistry." Plenum Press, New York.

Andrade C., C. ALONSO, Gulikers J., Polder R. B., Cigna R. (2004)."Test methods for on-site corrosion rate measurement of steel reinforcement in concrete by means of the polarization resistance method." RILEM TC-154-EMC 37(273): 623-643.

Anoshchenko I.P., Khvostov V.P., Puzei V.P., Androsov A.V. (1980)." in: Proc. Ann. Univ. Ferra, Eur. Symp. Corros. Inhibitors, 5th, p. 73.

Armstrong R. D., Peggs L., Walsh A. (1994)"Behaviour of sodium silicate and sodium phosphate (tribasic) as corrosion inhibitors for iron"Journal of Applied Electrochemistry 24(12):1244-1248.

Arunachalam V.S. et Fleischer E.L. (2008). "The global energy landscape and materials innovation". MRS Bull 33(4): 264-276.

Bagotsky V. S. (2006)."Fundamentals of Electrochemistry", John Wiley & Sons Inc, Second Edition, New Jersey.

Baha A. (1991). "Modélisation d'une boucle simulant un accident de la perte de réfrigérant à l'aide du Code Relap 5/Mod1". Mémoire de Magister, Université de Bruxelles.

Bailey M. R. et Donne S. W. (2011)" Structural effects on the cyclability of the alkaline -MnO_2 electrode" Electrochimica Acta 56 (14) 5037–5045.

Bailly J.R., Couffin N., Lebugle A., Domingueza M., Revel J.C., Roque H. (1998)."Contribution à l'étude des phénomenes d'entartrage," Tribune de l'eau N°592(2) :23-36.

Barchiche C., Deslouis C., Gil O., Refait P.and Tribollet B. (2004)."Characterisation of calcareous deposits by electrochemical methods: role of sulphates, calcium concentration and temperature." Electrochimica Acta 49(17-18): p. 2833.

Bard A.J., Faulkner L.R. (2001)."Electrochemical Methods: fundamentals and applications," 2^{ed}Edition, John Wiley & Sons, New York, p 335.

Barré T., Arurault L., Sauvage F. X. (2005)."Chemical behavior of tungstate solutions.Part 1. A spectroscopic survey of the species involved." Spectrochimica Acta Part A 61:551–557.

Barsoukov E., Macdonald J. R.(2005)."Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications" .2nd Edition, A John Wiley & Sons, New Jersy.

Basdevant J.-L. (2012)."Maîtriser le nucléaire: Sortir du nucléaire après Fukushima."2ième Edition, Eroylles, Paris.

Behrens G., Kuhn L.T., Ubic R. et Heuer A.H. (1995)."Raman Spectra of Vateritic Calcium Carbonate."Spectroscopy Letters 28 (6) : 983-995.

Benard J., Michel, A., Philibert, J., et Talbot, J. **(1991)** "Métallurgie générale". Chapitre 13, 2ième édition, Masson. Paris.

Benmiloud T. (2006). "Techniques de Modélisation et de Commande Neuro-floue Adaptative (ANFIS) ", Mémoire de Magister, d'Oran, USTO.

Bennes R. (1971) "Chrono-potentiométrie étude théorique des décharges d'ions métalliques par inversion du courant au temps z. paramètres cinétiques du Mn^{2+}, IO_3^-, Ni^{2+} et complexe du Mn^{2+} Oxalate." J. Electroanal. Chem., 36(1) : 11-22.

BinMerdhah A.B. (2012)."Inhibition of barium sulfate scale at high-barium formation water." journal of Petroleum Science and Engineering 90–91 : 124–130.

Bisquert J. (2000)"Influence of the boundaries in the impedance of porous film electrodes" Phys. Chem. Chem. Phys.2:4185-4192.

Bolzan A. A., Fong C., Kennedy B. J., Howad C. J., (1993)."Powder neutron diffraction study of pyrolusite, β−MnO_2."Austral.J. Chem., 46 : 939.

Boucherit M. N., (1990)."Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la corrosion électrochimique du fer et des aciers inoxydables", Thèse de Doctorat, université Paris VI, France.

Boucherit M. N., Amzert S.A., Arbaoui F., Hannini S., Hammache A. (2008). "Pitting corrosion in presence of inhibitors and oxidants" Anti-corrosion methods and materials 55 (3): 115–122.

Boucherit N., Tebbib D. (2005)."A study of carbon steels in basic pitting environment."Anticorrosion methods and materials 53(6) : 365-370.

Bousmene M. (2002)."Contribution à la chimie des solutions et à l'électrochimie de l'entartrage et de la corrosion des aciers." Thèse de doctorat, Université Pièrre et marie Curie, Paris.

Brecevic L et Nielsen A.E. (1989)."Solubility of amorphous calcium carbonate."J.Crystal Growth 98 : 504-510.

Brundle C. R., Evans C. A., Wihon Jr. S. (1992). "Encyclopedia of Materials Characterization. Butterworth-Heinemann, USA.

Bucolo M., Fortuna L., Nelke M., Rizzo A., Sciacca T. (2002)."Prediction models for the corrosion phenomena in Pulp & Paper plant." Control Engineering Practice 10 (1): 227–237.

Burns R. G. (1983)."Battery Material Symp." published by BMRA, Cleveland, Brussels 1 :p. 341.

Castelli R. (2009). "Nuclear Corrosion Modeling", Ed. Elsevier, Hollande.

Chabre Y., Pannetier (1995). "Structural and electrochemical properties of the proton / γ-MnO2 system", Progress in Solid State Chemistry23(1): 1–130.

Chalmin E. (2003)."caractérisation des oxydes de manganèse et usage des pigments noirs au paléolithique supérieur." Thèse de doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, France.

Chekroun S., Djebbar S. (2006). "Modélisation et application de la logique floue pour la commande en vitesse d'une machine asynchrone triphasée", Mémoire Projet de Fin d'Etude, d'Oran USTO.

Chen J., Xiang L. (2009) "Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures", Powder Technology, 189(1) : 64 – 69.

Chilingar, G.V., Mourhatch, R., Al-Qahtani, G.D. (2008)."The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers", Gulf Publishing Company.

Choua Y.L., Wanga Y.C., Yeha J.W., Shih H.C. (2010). "Pitting corrosion of the high-entropy alloy Co1.5CrFeNi1.5Ti0.5Mo0.1in chloride-containing sulphate solutions"Corrosion Science 52(10) :3481–3491.

Chu S. et Majumdar A. (2012). "Opportunities and challenges for a sustainable energy future." Nature 488 (7411) : 294-303.

Coetzee P.P., Yacoby M., Howell S., Mubenga S. (1998). "Scale reduction and scale modification effects induced by Zn and other metal speciesin physical water treatment,"Water SA, 24:77-84.

Couffin N., Lédieu L., Martin-Dominguez A., Roques H. (1995)."Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage, Tribune de l'eau-N°5/95 : p1-12.

Crolet J.L., Lédion J. (1998)."Evaluation expérimentale de l'efficacité d'un appareil anti-tartre magnétique," T.M.S.L'eau 9 :435-442.

Dabosi F., Béranger G., Baroux B. (2012)."Corrosion localisée."Les Editions De PhysiqueEDPSciences, Paris.

D'Alkaine C.V., Boucherit M.N. (1997)."Potentiostatic growth of ZnO on Zn.The application of the Ohmic model". Journal of the Electrochemical Society, 144(0): 3331-3336.

Darren A. L., Mallikarjuna N. N. (2010). "A comprehensive investigation of copper pitting corrosion in a drinking water distribution" Corrosion Science 52(6): 1927-1938.

Davies R.D., (1988) "Factors influencing the formulation of treatments for use in heating and coolingsystems", Chemica l Inhibitors of Corrosion Control. Proc. Int. Symp. Manchester.

Dědek J. (1966)." Le Carbonate de Chaux." Librairie Universitaire Louvain.

Desjardins R. (1997). "Le traitement des eaux " Presses inter Polytechnique, CANADA.

Deslouis C., Festy D., Gil O., Touzain S. et Tribollet B. (1998)."Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques:1-Deposits of $CaCO_3$without Mg(OH)2." Electrochimica Acta 43:1891-1901.

Devos O., Gabrielli C., Tlili M. and Tribollet B. (2003a)."Nucleation-growth process of scale electrodeposition - Influence of the supersaturation". Journal Of The Electrochemical Society 150(7): p. C494-C501.

Devos O., Gabrielli C., Tlili M. et Tribollet B. (2003b)."Nucleation-Growth of scale electrodeposition." J. of the electrochemical society, 150 (7):494-501.

Devos O., **Gabrielli C., Tribolet B. (2006)** "Simultaneous EIS and in-situ microscope observation on a partially blocked electrode application." Electrochemica acta 51 : 1413-1422.

Deyab M.A., Keera S.T. (2012). "Cyclic voltammetric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts"Egyptian Journal of Petroleum 21(1) : 31–36.

Diard J. P., Gorrec B. Le. et Montella C. (1996)"Cinétique Electrochimique", Ed. Hermann, Paris.

Dietzel M., Usdowski E. (1995)."Depolymerization of Soluble Silicate in Dilute Aqueous Solutions."Col. Poly. Sci. 273 (6):590.

Does W.M., Donne S.W. (2011) "Manganese dioxide structural effects on its thermal decomposition." Materials Science & Engineering B 176 (15) : 1169-1177.

Dreyfus G., Martinez J.M., Samuelides M., Gordon M.B., Badran F., Thiria S., Hérault L. (2004)"Réseaux de neurones. Méthodologie et applications." 2ième Edition Eyrolles, Paris.

Dubal D.P., Lokhande C.D. (2013) "Significant improvement in the electrochemical performances of nano-nest like amorphous MnO_2 electrodes due to Fe doping." Ceramics International 39 (1): 415–423.

Duffau C., Grillot J.M., Navarro J.M., Vidil R. (1985.) "L'encrassement dans les échangeurs. Description-Prévention-Remèdes", Greth.

Dugstad A. (1998). "Mechanism of protective film formation during CO2 corrosion of carbon steel", Corrosion 98 NACE International, Conference, San Diego Ca**.**

Dyer S.J. and Graham G.M. (2002)."The effect of temperature and pressure on oilfield scale formation."Journal of Petroleum Science and Engineering35(1-2): p.95.

Elfil H. et Roques H. (2001)."Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage par les eaux géothermales. Partie II : Etude de l'influence des compagnons de cristallisation." J. de la société chimique de Tunisie 4 (9).

Euvrard M., Filiatre C.and Crausaz E. (2000)."A cell to study in situ electrocrystallization of calcium carbonate." Journal of Crystal Growth 216(1-4): p. 466.

Fernandes J. B., D. Dessai B., Kamat V. N. (1985). "Electrochemical behaviour of some activated manganese ores."J. Power Sources 15:209.

Figueroa S. J.A., Requejo F. G., Lede E.J., Lamaita L., Peluso M. A., Sambeth J. E. (2005)"XANES study of electronic and structural nature of Mn-sites in manganese oxides with catalytic properties" Catalysis Today 107–108 : 849–855.

Fua L-H., Donga Y-Y., Maa M-G, Lia Sh-M., Sun R-C. (2013) "Compare study $CaCO_3$ crystals on the cellulose substrate by microwave-assisted method and ultrasound agitation method."Ultrasonics Sonochemistry 20 (3): 839–845.

Fuzzy Logic Toolbox (2011)."Matlab version 7.1" ANFIS.

Gabrielli C. (1991). "Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie."Surf. Sci. Spectra, 159, 24–34.

Gabrielli C., Keddam M., Khalil A., Rosset R. et Zidoune M. (1997)."Study of calcium carbonate scale by electrochemical impedance spectroscopy."Electrochimica Acta. 42 (8):1207-1218.

Gabrielli C., Maurin G., Poindessous G.and Rosset R. (1999). "Nucleation and growth of calcium carbonate by an electrochemical scaling process". Journal of Crystal Growth, 1999.200(1-2): p. 236.

Gao T., Fjellvåg H., Norby P. (2009)" A comparison study on Raman scattering properties of α- and β- MnO_2" Analytica Chimica Acta 648 : 235–239.

Garfias L. F., Siconolfi D. J. (2000)."In situ high-resolution microscopy on duplex stainless steels", Journal of the Electrochemical Society 147(7) : 2525-2531.

Gartland P.O. (1998). "Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines", Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, pp 83.

Gerard Y. (1987)."Etude expérimentale des interactions entre déformation et transformation de phase. Exemple de la transition calcite-aragonite." Thèse de Doctorat, université de Rennes I, France.

GervasiC.A.,BiaggioS.R., VilcheJ.R., ArviaA.J. (1989). "The electrochemical behaviour of cobalt in carbonate-bicarbonate solutions"Corrosion Science 29(4): 427–437.

Ghizellaoui S., Lédion J., Ghizellaoui A., Chibani A. (2004). "Etude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux du Hamma par précipitation controlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré", Desalination 166 : 315-327.

Gil O., Rius G., Touzain S., Deslouis C., Tribollet B., Compere C. Festy D. (1996)."Caractérisation in situ des dépôts calcomagnésiens par mesures d'impédances."A.C et E.H.D, congre, paris, 281-292.

Gopi S., Subramanian V.K., Palanisamy K. (2013)."Aragonite–calcite–vaterite: A temperature influenced sequential polymorphictransformation of $CaCO_3$ in the presence of DTPA." Materials Research Bulletin 48 (1):1906–1912.

Gourbeyre, Y., Guilminot, E., Dalard, F. (2003)."Study of the corrosion layer on iron obtained in solutions of water-polyethylene glycol (PEG 400)-sodium phosphate", Journal of Materials Science 38 1307 – 1313.

Gryta, M. (2008)."Alkaline scaling in the membrane distillation process." Desalination 228(1-3): p. 128-134.

Gunn DJ. (1980)."Effect of surface roughness on the nucleation and growth of calcium sulphate on metal surfaces." Journal of Crystal Growth 50(2): p. 533.

Guo Y., Li D., Hu C., Wang Y., Wang E., Zhou Y., Feng S. (2001)."Photocatalytic degradation of aqueous organocholorine pesticide on the layered double hydroxide pillared by Paratungstate A ion, Mg12Al6(OH)36(W7O24)4H2O."Applied Catalysis B: Environmental 30 (4) 337–349.

Hadjam A. (2007). "Modélisation et simulation d'un accident de type LOCA sur une boucle pressurisée de type PWR", Mémoire de Magister Université de Médéa.

Hasson D., Avriel M., Resnick W., Rozenman T.and Windreich S. (1968)."Mechanism of Calcium Carbonate Scale Deposition on Heat-Transfer Surfaces." Ind. Eng. Chern.Fund. 7(1): 59-65.

Hazen et Sawyer. (1992). "Disinfection Alternatives for Safe Drinking Water." Van Nostrand Reinhold, New York.

Heitmann H.G. (1990)."Saline Water processing", VCH, Weinheim.

Herro H.M., Port R.D. (1993). "The Nalco Guide to Cooling Water System Failure Analysis", McGraw-Hill, Inc. USA.

Hodgkiess T. (2004). Iner-relationships between corrosion and mineral-scale deposition in aqueous systems, Water Science and Technology, 49(2):121-128.

Hort C. (1994). Contribution à l'étude des phénomènes d'entartrage : influence des solides en contact avec le liquide sur la cinétique de précipitation. Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, France.

Hui F. et Lédion J. (2002)."Evaluation methods for the scaling power of water", Journal European of Water Quality (Journal European d'Hydrologie) T.33 Fasc.1.

Humble R.A. (1984)."Cathodic protection of steel in seawater with magnesium." corrosion 4(7): 358-370.

Hutin J. P. (2006). "Gestion de la durée de vie des centrales nucléaires". Techniques de l'ingénieur, BN3307: p. 2 - 22.

IAEA. (2009)."0 INES. User's manual 2008 Edition"

Iler ,R.K (1979)."The chemistry of silica ".John Wiley and Sons.New York.

Ionescu C. C. (2012)."Caractérisation des mécanismes d'usure par tribocorrosion d'alliages modèles Ni - Cr" Thèse de ÉCOLE CENTRALE PARIS.

Ismail F., Bouhaine N. Mohammedi D., Talhi B. (1997). "Inhibiteur d'entartrage par l'eau de mer," Edition université de Annaba 18 :1-8.

Jang Am., Zou Z., Kug Lee K., Ahn C.H., Bishop P.L. (2011) "State-of-the-art lab chip sensors for environmental water monitoring" Measurement Science and Technology, 22(3):2001.

Jang J. S.R. (1993)."ANFIS: Adaptive-network-based fuzzy inference systems", IEEE Transactions on Systems, Man & Cybernetics.

Jang J.S.R, Sun C.T. (1995). "Neuro-fuzzy Modeling and Control" , The proceeding of the IEEE, Trans.

Jin H., Yuan J., Hao H., Ji Z., Liu M., Hou S. (2013) "The exploration of a new adsorbent as MnO_2 modified expanded graphite." Materials Letters 110 (2) : 69–72.

Kamata K., Sugahara K., Yonehara K., Ishimoto R., Mizuno N. (2011)"Efficient Epoxidation of Electron-Deficient Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by $[\gamma\text{-}PW_{10}O_{38}V_2(\mu\text{-}OH)_2]^{3-}$",Chemistry - A European Journal 17(27) :7549–7559.

Karouia H, Riffault B., Jeannin M., Kahoul A., Gil O., Ben Amor M., Tlili M.M. (2013)."Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$formation."Desalination 311 234–240.

Katsanis E.P., Esmonde W.B. and Spencer R.W. (1986)"Soluble silicate corrosion inhibitors in water systems."Mater.Perform., 25(1): 19-25.

Keddam M., Millet J.P. (2002)."Caractérisation électrochimique de la corrosion", In Beranger G., Mazille H. "Corrosion des métaux et alliages-Mécanismes et phénomènes", Hermès Science Publication Paris: Lavoisier, 139-160, ISBN 2-7462-0466-5.

Kendil F., Krepper E., Bousbia A., Lucas D., Mataoui A. (2011). "Numerical study of a bubble plume generated by bubble entrainment from an impinging jet", Nuclear Engineering and Design, 241(10):4111-4121.

Ketrane R., Leleyter L., Baraud F., Jeannin M., Gil O. et Saidani B. (2010). Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. "Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation." Desalination 262 (1-3):21-30.

Ketrane R., Saidani B., Gil O., Leleyter L., Baraud F. (2009)."Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: Effect of temperature and concentration". Desalination 249:1397–1404.

Keysar S., Semiat R., Hasson D.and Yahalom J. (1994)."Effect of Surface Roughness on the Morphology of Calcite Crystallizing on Mild Steel." Journal of Colloid and Interface Science, 162(2): p. 311-319.

Knudsen, J. G. (1990). "Fouling in Heat Exchangers", in "Hemisphere Handbook of heat Exchangers Design", G. F. Hewitt (ed.), Hemisphere.

Kosminsky L., Bertotti M. (1999) "Studies on the catalytic reduction of iodate at glassy carbon electrodes modified by molybdenum oxides." Journal of Electroanalytical Chemistry 471 (1): 37–41.

Kotz J.C., Treichel Jr.P. (1996)."Chemistry & Chemical Reactivity", Saunders College Publishing, USA.

Kozlowski W., Flis, J. (1991). "Corrosion Science". 32 :861.

Krauss C. (2006)."Couches polycristallines orientées d'aragonite biomimétique, synthétisées par voie électrochimique." Thèse Doctorat de l'Université de Caen, Basse-Normandie.

Kruger J. (1959). "Influence of Crystallographic Orientation on the Pitting of Iron in Distilled Water", Journal of the Electrochemical Society, 106(8): 736.

Ladel J., Leroy P. (1997). Mise en évidence de l'effet inhibiteur de métabolites d'algues planctoniques sur la précipitation du carbonate de calcium dans les eaux naturelles d'origine superficielle, Journal Européen d'hydrologie, tome28, fasc.1 :69-86.

Lahodny-SARCO.etKastelanL. (1981)."The influence of ph on the inhibition of corrosion of iron and mild steel by sodium silicate", Corrosion Science21(4): 265 – 271.

Lakhanisky T. (2002a)."SIDS Initial Assessment Report 'Sodium Carbonate'" Boston, USA.

Lakhanisky T. (2002b)."SIDS Initial Assessment Report 'Sodium Bicarbonate'" Boston, USA.

Landolt D. (2007)."Corrosion and surface chemistry of metals", Presses polytechniques et universitaires romandes, EPFL, Lausanne.

Landolt, D. (1993). "Traité des Matériaux, volume 12 : Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux", 1ère édition, Presses polytechnique et universitaires Romandes.

Lau W.S. (1999)" Infrared characterization for microelectronics." World Scientific, 172p.

Lédion J, Leroy P, Labbé J.P. (1985)."Détermination du pouvoir incrustant d'une eau par un essai d'entartrage accéléré"., TSM l'eau 80(7-8) :323-p328.

Legrand L., Savoye S., Chausse A., Messina R. (2000)"Study of oxidationproductsformed on iron in solutions containing bicarbonate: carbonate", Electrochimica Acta 46(1): 111-117.

Leroy L., Poirier G. et Leroy P. (1981). Les équilibres carboniques dans les eaux naturelles. Ed. Eyrolles, Paris.

Levich B., Landau L. (1942). "Dragging of a liquid by a moving plate." Acta Physicochimica URSS 17 : 42-54.

Lewis E.E.(1978). "Nuclear Power Reactor Safety", John Wiley & Sons Inc,USA.

Lédion J. (1994)."Utilisation optimale des tests d'électrodéposition", Tribune de l'eau.22-26.

Li D.G., Feng Y.R., Bai Z.Q., Zhua J.W., Zheng M.S. (2007). Influence of temperature, chloride ions and chromium element on the electronic property of passive film formed on carbon steel in bicarbonate/carbonate buffer solution, Electrochimica 52(1): 7877–7884.

Lide D.L. (1990). "Handbook of Chemistry and Physics," seventy-first edition. , CRC Press, Boca Raton, FL.

Ligou J. (1997). "Introduction au génie nucléaire. " Lausanne Ed. Presses Polytechniques et universitaires romandes.

Lili W., Youshi W., Yuanchang S., Huiying W. (2006) "Synthesis of ZnO nanorods and their optical absorption in visible-light region" Rare Metal. 25 (1) : 68-73.

Lin W., Colin C., Rosset R.(1990)."Caractérisation du pouvoir incrustant d'une eau par chronoampérométrie au potentiel optimal d'entartrage."T.M.S, 613-619.

Liu C., Bi Q., Leyland A., Matthews A. (2003), " An electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behaviour of PVD coated steels in 0.5N *NaCl*aqueous solution : Part I. Establishment of equivalent circuits for EIS data modelling ", in : Corrosion Science, 45(4) :1243-1256.

Liu W.J., Hui F., Lédion J., Wu X.W. (2009)."Inhibition of scaling of water by the electrostatic treatment."Water Resour. Manag. 23: 1291-1300.

Lopez D.A., Schreiner W. H., De Sanchez S. R., Simison S. N. (2004)."The influence of inhibitors molecular structure and steel microstructure on corrosion layers in CO2 corrosion: An XPS and SEM characterization". Appl. Surface Sci. 236 (1-4): 77-97.

Lower S.K. (2001)."Carbonate equilibra in nature waters", Simon Fraser University.

Lundberg C. (2013) "Eutrophication, risk management and sustainability. The perceptions of different stakeholders in the northern Baltic Sea" Marine Pollution Bulletin 66 (1-2): 143–150.

Ma Y., Li Y., Wang F. (2009)."Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content", Corrosion science 51(5): 997–1006

Maa M-G., Fu L-H., Li S-M., Zhang X-M., Sun R-C., Dai Y-D. (2012) "Hydrothermal synthesis and characterization of wood powder/$CaCO_3$composites." Carbohydrate Polymers 88 (4) : 1470– 1475.

Macadam J. and Parsons S.A. (2004)."scaling on heat transfer surfaces: chemical versus non chemical control."Corrosion 04073.

Macdonald D. D. (2006)"Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy" Electrochimica Acta 51 (8/9) 1376–1388.

Macdonald D. D., Urquidi-Macdonald. M. (1990)."Theory of steady-state passive films, " Journal of the electrochemical Society, 137(8) : 2395-2402.

Mahabir C., hicks F., Fayek F.R. (2006). "Neuro-Fuzzy river ice breakup forecasting" system.

Mansfeld F., Kendig M.W., Lorenz W.J. (1985)."Corrosion Inhibition in Neutral Aerated Media", Journal of the Electrochemical Society 132(2): 290-296.

Mantel K.E., W.H. Hartt and Chen T.Y. (1992)."Substrate, Surface Finish, and Flow Rate Influences on Calcareous Deposit Structure." Corrosion 48(6): p. 489-500.

Marcus P. (2012)"Corrosion Mechanisms in Theory and Practice", Third Edition, CRC Press, Taylor & FrancisGroup.

Marin-Cruz J., Garcia-Figueroa E., Miranda-Hernandez M. et Gonzalez I. (2004)."Electrochemical treatments for selective growth of different calcium carbonate allotropic forms on carbon steel." Water Research 38:173 -183.

MarkovićN. M.,SchmidtT. J.,GrgurB. N., GasteigerH. A.,BehmR. J., et RossP. N. (1999)."Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt(111)−Liquid Interface: Hydrogen Adsorption, Oxide Formation, and CO Oxidation."*J. Phys. Chem. B* 103 (40): 8568–8577.

Martinod A. C. (2008) " An Integrated Study of $CaC0_3$ Formation and Inhibition" thèse de Doctorat Université de Leeds R.U.

Marvillet C., Bontemps A., Garrigue A., Huetz J., Goubier C., Vidil R. (1995). "Échangeurs de chaleur. Problèmes de fonctionnement. " Techniques de l'Ingénieur.

Millero F. J., Huang F. et Laferiere A. L. (2002) "Solubility of oxygen in the major sea salts as a function of concentration and temperature." Marine Chemistry, 78(4): 217–230.

Misawa T., Hashimoto K., and Shimodaira S., (1974)."The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aquaeous solutions at room temperature". Corrosion science 14(2): 131-149.

Moudgil, H. K., Yadav, S., Chaudhary, R. S., Kumar. D. (2009)."Synergistic effect of some antiscalants as corrosion inhibitor for industrial cooling water system".J Appl Electrochem 39:1339–1347.

Moutarde F. (2008). ″Introduction aux Réseaux de Neurones″, Centre de Robotique(CAOR), Ecole des Mines de Paris.

Muller J. (2010). "Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate." Thèse Université Paris Est – Créteil, Paris.

Muller U. (2005)."Inorganic Structural Chemistry", Second Edition, John Wiley & Sons Ltd, German.

Muller-Steinhagen H. (2000)."Heat Exchanger Fouling Mitigation and Cleaning Technologies", Publico, Publ., Essen, Italie.

Namduri.(2003). Characterization of Iron Oxide Depositsformed at Comanche Peak Steam Electric Station.". Mémoire de Magister, Université de Texas, USA.

Nauck D. (1997). Neuro-fuzzy systems: review and prospects, Aachen.

Nielsen A.E. et Toft, J. M. (1984)."Electrolyte crystal growth kinetics." J. Crystal Growth 67:278.

Nistor, L.C., Van Tendeloo, G., Amelinckx, S. (1994). "Defects and phase transition in monoclinic natural hollandite: BaxMn8O16."Journal of solid state chemistry 109:152 -165.

Norme Algérienne NA6360, (1992). "Norme de potabilité des eaux de consommation ", première édition,Alger.

Norme IS0 8044. (1989). "Corrosion des métaux et alliages", Vocabulaire, 2ème édition. France

Nuclear news. (2012). "World List of Nuclear Power Plants. " Nucl News 55:55.

Ogura, K., Majima, T. (1978)."Electrochim. Acta", 23 : 1361.

Oleinik S. V. and Kuznetsov Yu.I. (2007)."Corrosion Inhibitors in Conversion Coatings.IV", Protection of Metals, 43 :391–397.

Oliver P. (1978)."Le système CO2/H2O/$CaCO_3$: mémento pratique," publication N° 178, p 43.

Ould Abdeslam D. (2005). "Techniques neuromimétiques pour la commande dans les systèmes électriques : application au filtrage actif parallèle dans les réseaux électriques basse tension" Thèse de Doctorat, université de Haute-Alsace. France.

Palanivel V., Zhu D., van Ooij W. J.Prog. (2003) "Effects of Addition of Corrosion Inhibitors. " Org. Coat., 47:384-392.

Parkins R.N., Zhou S. (1997)."The stress corrosion cracking of C-Mn steel in CO2-HCO3 −CO32 − solutions.II: Electrochemical and other data" Corros. Sci. 39(1) : 175-191.

Pernot B, Euvrard M, Loroy Ph. (1996)."Modification du pouvoir entartrant d'une eau par des composés minéraux : méthodes d'investigation et résultats", 12èmes journées information Eau (Poitiers), 35-1 à 11.

Pineau A. (2000). "Les matériaux des réacteurs nucléaires. Matériaux du nucléaire", ed. A. Zaoui., Technique & Documentation: Paris.

Poindessous G. (1998)."Etude de la germination croissance du carbonate de calcium par voie électrochimique -influence de la teneur en oxygène et du transport de matière." Thèse de doctorat, université de Paris VI.

Post J. E., Bish D. L. (1988). "Rietveld refinement of the todorokite structure.**"** Minerd Am.73 :861 - 869.

Pourbaix M. (1963). "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C", Edit. Gauthiers- Villars, Paris.

Quddus A. (2002)."Effect of hydrodynamics on the deposition of $CaS0_4$ scale on stainless steel. " Desalination 142(1): p. 57-63.

Quddus A. and A.-H.L. M. (2007)." Influence of solution hydrodynamics on the deposition of $CaS0_4$ scale on aluminium." Desalination.

Quddus A. et Allam I.M. (2000)."BaSO4 scale deposition on stainless steel."desalination 127: 219-224.

Rammelt U.and Reinhard G. (1994)"impedance analysis of conversion layers on iron " Electrochimica Acta 40(4): 505-511.

Refait Ph., Bourdoiseau J.A., Jeannin M., Nguyen D.D., Romaine A., Sabota R. (2012)."Electrochemical formation of carbonated corrosion products on carbon steel in deaerated solutions."Electrochimica Acta 79: 210-217.

Refait Ph., Genin J.M.R. (1997). "The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride β-Fe2(OH)3Cl in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite". Corrosion Science 39(3) : 353–553.

ReffasM., SabotR., JeanninM., BerziouC., RefaitPh.(2009)."Effects of phosphates species on localized corrosion of steel in NaHCO3 +*NaCl*electrolytes", electrochimica Acta 54: 4389-4396.

Ribaut C. (2008)."Elaboration d'un biocapteur cellulaire impédancemétrique pour la mesure des changements physiologiques affectant la cellule parasitée".thèse, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

Roberge P.R., **(2000),** "Handbook of Corrosion Engineering", McGraw-Hill Companies, Columbus, USA.

Roche M., Desbarres J., Colin C., Jardy A., Bauer D. (1990). "Chimie des solutions ", Collection Info chimie, Technique et Documentation-Lavoisier, Paris.

Rodier J., Legube B., Merlet N. (2009) ″L'analyse de l''eau, ′9ième édition Dunod, Paris.

Roques H. (1989). Fondements théoriques du traitement chimique des eaux, Volume1, Edition Lavoisier TEC et DOC.

Rosenberger F. (1979)."Fundamentals of Crystal Growth I." Berlin, Springer Verlag, pp.530.

Rosset R. (1992)."Les procédés physiques antitartre: mythe ou réalité?" L'actualité chimique:, p.125-148.

Rosset R. (1993)."Les méthodologies d'études des procédés antitartres", TSM, 11, 563- 569.

Rosset R., Douville S., Ben Amor M., Welha K. (1999)."L'inhibition de l'entartrage par les eaux géothermales du sud-Tunisien," Rev.Sci.Eau 12/4 :753-764.

Rousseau J.J. et Gibaud A. (2007)."cristallographie géométrique et radiocristallographie."3e édition, Dunod, Paris.

Rozenfeld I.L. (1981)."Corrosion inhibitors", McGraw-Hill, New York.

Ryder, R.A. and I. Wagner.(1985)."Corrosion Inhibitors."Internal Corrosion of Water Distribution Systems. Denver. AWWA Research Foundation. 513.

Santana J.J., Alvarez C., Gonzalez J.E. (2006) "EIS characrerisation of the layer of corrosion products on various substrates in differing atmospheric envirennment." Materials and corrosion 57(1) :350.

Sato N. (1990)."An overview on the passivity of metals", Corrosion Science, 31 : 1-19.

Scheiner S., Hellmich C. (2007). "Stable pitting corrosion of stainless steel as diffusion-controlled dissolution process with a sharp moving electrode boundary"Corrosion Science 49(2): 319-346.

Schreiber F. (2000)."Structure and growth of self-assembling monolayers."Progress in Surface Science. 65(1): 151-256.

Schweitzer G.K., Pesterfield L.L. (2010)."The Aqueous Chemistry of the Elements", Oxford University Press, Inc, U.K.

Semine R.H. (2009). "Contribution a l'évaluation et l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux dures par plusieurs procédés", mémoire de magistère, Université de Constantine.

SEAC (2005) "A strategy for ending eutrophication of seas and coasts". Swedish Environmental Advisory Council Memorandum, 1: 1–51.

Sharma M., Kumar R. A. V., Singh N. (2008)"Electrochemical Evaluation Of The Synergistic Effect Of Molybdate Tungstate Inhibitor Mixtures In Chloride Ion Medium And Effect Of Cl- Ion On Inhibition Efficiency Of Molybdate", Trans. Indian Inst. Met. 61(2-3) : 251-254.

Shaw B. A., Davis G.D., Fritz T.L., Olver K. A. (1990) "A Molybdate Treatment for Enhancing the Passivity of Aluminum in Chloride-Containing Environments"J. Electrochem. Soc. 137(1): 359-360.

Shi J.J., Sun W.(2014) "Effects of phosphate on the chloride-induced corrosion behavior of reinforcing steel in mortars", Cement&Concrete Composites 45 (1) :166–175

Shreir L.L., Jarman R.A., Burstein G.T. (1994a)."Corrosion control", Volume 2, third edition, Butterworth-Heinemann.

Shreir L.L., Jarman R.A., Burstein G.T. (1994b). "Corrosion Metal/Environment Reactions", Volume 1, third edition, Butterworth-Heinemann.

Shuqi Z., Chunyu L., Yameng Q., Liqiang C., Changfeng C. (2013). " Mechanism of (Mg, Al, Ca)-oxide inclusion-induced pitting corrosion in 316L stainless steel exposed to sulphur environments containing chloride ion" Corrosion Science 67: 20-31.

Simard S. (1997)."Étude des mécanismes de corrosion de l'acier doux 1024 en milieux légèrement alcalins" thèse doctorat Université Sherbrooke, Québec, Canada.

Sinclair W., McLaughlin G.M., Ringwood A.E. (1980)."The structure and chemistry of a barium titanate hollandite-type phase." Acta Crystallographica B 36 : 2913-2918.

Skoog D.A., West D.D., Holler F.J. (1997)."Chimie analytique", De Boeck and Larcier s.a.

Socha R.P. (2005) "Mecanism of formatio of silica-silicate thin film on zinc."Thinsolid films 488(1-2):1-346.

Stephan S. (1997). " Étude des mécanismes de corrosion de l'acier doux 1024 en milieux légèrement alcalins" thèse doctorat Université Sherbrooke, Québec, Canada.

Stern M.et Geary A.L. (1957). Electrochemical polarization. 1. A theoretical analysis of the shape of polarization curves, Journal of the Electrochemical Society 104 : 56-63.

Surme Y., Gurten A.A., Bayol E. et Ersoy E. (2009)."Systematic corrosion investigation of various Cu-Sn alloys electrodeposited on mild steelin acidic solution: Dependence of alloy composition", Journal of Alloys and Compounds 485(2), 98-103.

Suter T., Alkire R.C. (2001a). "Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3", Journal of the Electrochemical Society 148(1): B36-B42.

Suter T., Webb E.G., Böhni H., Alkire R.C. (2001b). "Pit initiation on stainlesss steels in 1M *NaCl*with and without mechanical stree", Journal of the Electrochemical Society, 148(5): B174-185.

Teghidet H. (2012)."Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calco-carbonique sur la nucléation-croissance de la calcite." Thèse doctorat de l'Université Abderrahmane Mira Bejaia-Algérie.

TEMA (Dir.). (1988). "Standards of the Tubular Exchanger Manufacturers Association."7ème Ed. New York.

Thomas, J. G. N. (1966)."British Corrosion Journal".1 :156.

Thompson J.L., Scheetz B.E., Schock M.R., Lytle D.A., Delaney P.J. (1997)" Sodium silicates corrosion inhibitors : Issus of effectiveness and mechanism". Water Quality technology conference, november 9-12, Denver, CO.

Thresh J. C. (1922),"The action of natural waters on lead," Analyst 47, 459.

Tijing L. D. (2010)."Physical water treatment using RF electric fields for the mitigation of *CaCO3*, fouling in cooling water," International Journal of Heat and Mass Transfer 53 : 1426–1437.

Tristancho-Reyes J.L., Chacón-Nava J.G. (2011)."Hot Corrosion Behaviour of iCrFeNbMoTiAl Coating in Molten Salts at 700°C by Electrochemical Techniques", Int. J. Electrochem 6: 432-441.

Tyurin A. G. (2003)"Estimation of the Effect of Molybdenum on Chemical and Electrochemical Stability of Iron-Based Alloys", Protection of Metals, 39(4): 367–373.

Urion E., Lejeune G. (1950)."Le rôle du zinc dans l'inhibition de l'entartrage,Revue l'Eau,p 23-28.

Veesler S., Puel F. et Fevotte G. (2003)."Polymorphisme dans les procédés de cristallisation en solution."STP PHARMA PRATIQUES volume 13 (2):1-32.

Vukasovich J. P. G. (1986). Molybdate in corrosion inhibition—A review, Farr, Polyhedron 5:551.

Walton J., Labine P., Reidies A. (1991)."The chemistry of permanganate in degradative oxidations", in: W. Eckenfelder, A. Bowers, J. Roth (Eds.), Chemical Oxidation, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, Basel. 205–219.

Wang R, Zhang Q, Ding J, Shen ZQ. (2001)."Survey of Researches on Scale Inhibition Mechanism of Scale Inhibitor." Chemical Industry and Engineering 18(2): 79-92.

Webb E. G., Suter T., and Alkire R. C. (2001). 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.

Wei H., Shen Q., Zhao Y., Wang D.J. et Xu D.F. (2003)."Influence of ployvinylpyrrolidone on the precipitation of calcium carbonate and on the transformation of vaterite to calcite." J. of crystal Growth 250:516-524.

Weyl P.K. (1959). "The change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content". Geochimica et Cosmochimica Acta 17(3-4): p. 214.

Williams D.E., Zhu Y.Y. (2000). "Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Sulfide Inclusion", Journal of the Electrochemical Society, 147(5): 1763-1766.

Winston R. (2011)."Uhlig's Corrosion Handbook" John Wiley & Sons, New Jersey, USA.

Wise S. S., Holmes, A. L., Wise, J.P.(2006). "Particulate and soluble hexavalent chromium are cytotoxic and genotoxic to human lung epithelial cells", Mutation research, 610:2.

Wolfson S.L., Hart W.H. (1981)."An initial investigation of calcareous deposits upon cathodic steel surfaces in seawater." Corrosion 37(2):70-76.

Yan J., Wei T., Cheng J., Fan Z., Zhang M. (2010)"Preparation and electrochemical properties of lamellar MnO_2 for supercapacitors", Materials Research Bulletin 45:210–215.

Yang Q., Luo J.L. (2001)."Effects of Hydrogen on Disorder of Passive Films and Pitting Susceptibility of Type 310 Stainless Steel", Journal of the Electrochemical Society 148 (1): B29-B35.

Yang X., Meng H., Li T., ,Shi L., Li Y., Xu G.(2014) "$CaCO_3$crystallization in HPCHS/CTAB mixed solutions." Powder Technology 256 (1): 272–278.

Yang X., Roonasi P., Holmgren A. (2008)"A study of sodium silicate in aqueous solution and sorbed by synthetic magnetite using in situ ATR-FTIR spectroscopy" Journal of Colloid and Interface Science 328 (1): 41–47.

You S., Zhao Q., Zhang J., Jiang J., Zhao S. (2006). A microbial fuel cell using permanganate as the cathodic electron acceptor Journal of Power Sources 162: 1409–1415.

Zadeh L. (1973)."Outline of a new approach to the analysis of complex systems and decision processes", Cyben.

Zein El Abedin S. (2001)."Role of chromate, molybdate and tungstate anions on the inhibition of aluminum in chloride solutions", Journal of Applied Electrochemistry, 31: 711-718.

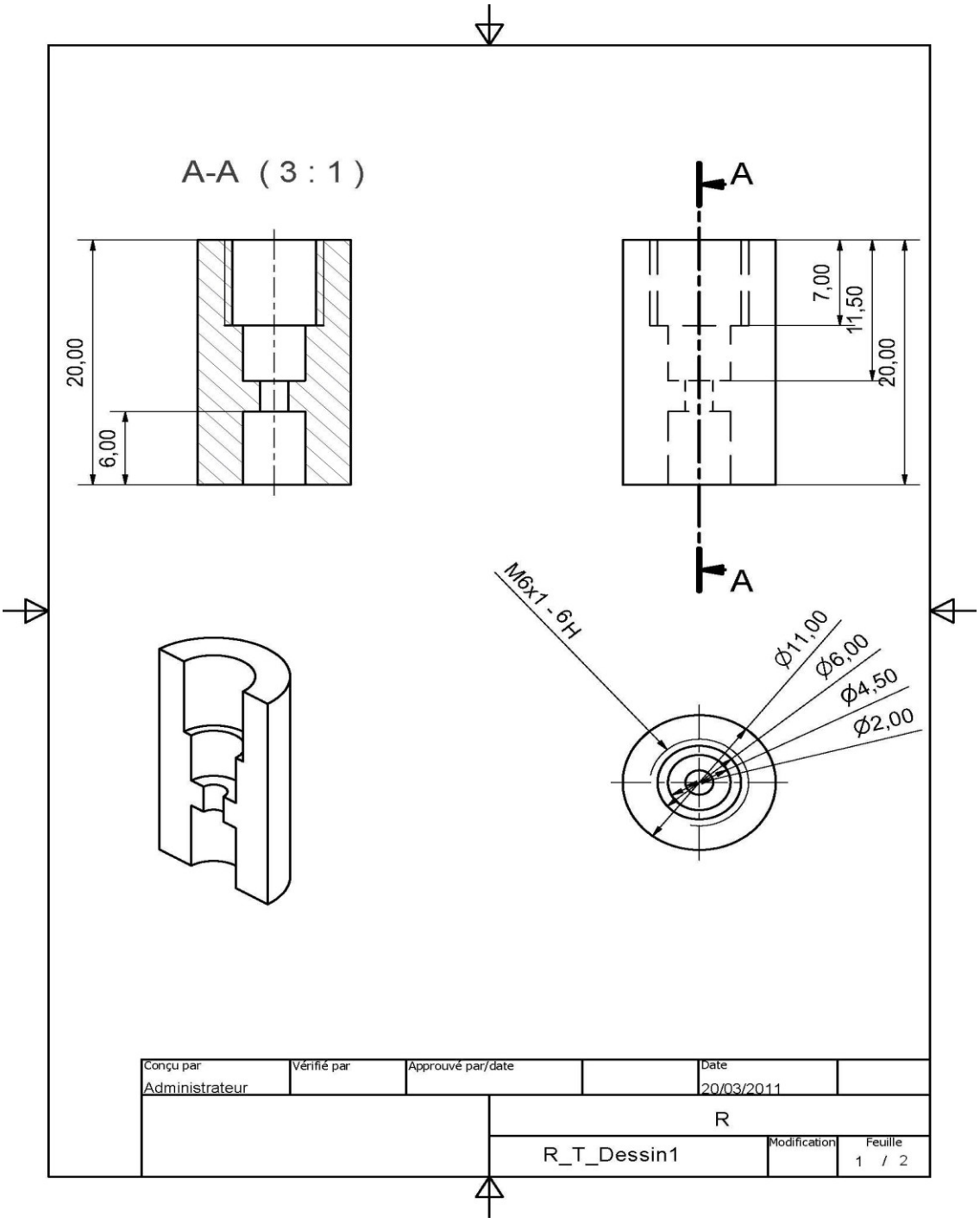
Zerikat M., Bendjebbar M., Benouzza N. (2005). Dynamic Fuzzy-Neural Network Controller for induction motor drive,World Enformatika Society.

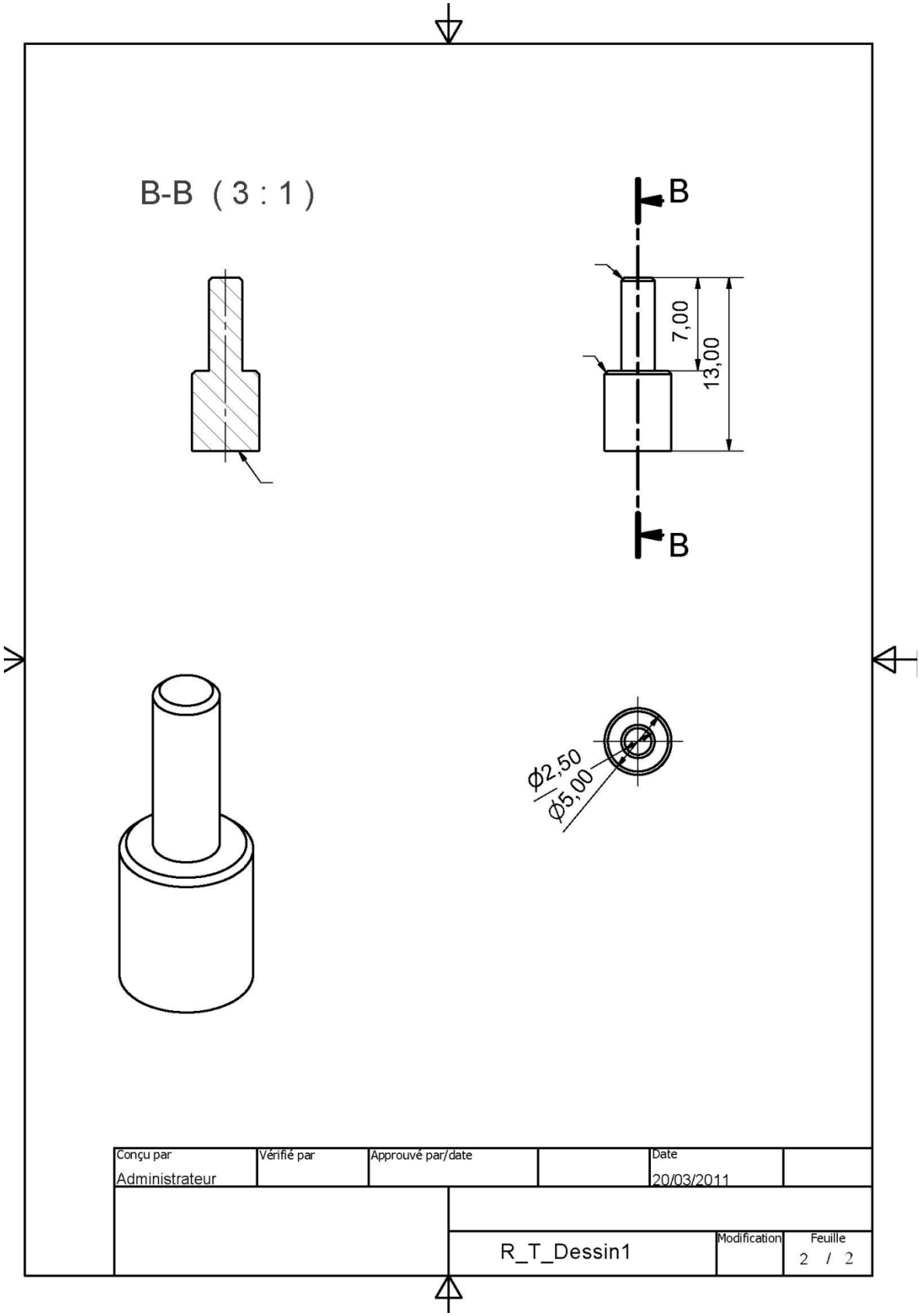
Zhang G.A., Cheng Y.F. (2009). "Micro-electrochemical characterization and Mott–Schottky analysis of corrosion of welded X70 pipeline steel in carbonate/bicarbonate solution", Electrochimica Acta.

Zinkle S.J. et Was G.S. (2013). "Materials challenges in nuclear energy." Acta Materialia 61(3) :735–758.

Annexes

Annexe A : Schéma détaillé de l'embout de l'électrode tournante




B-B (3 : 1)
B
7,00
13,00
B
Ø2,50
Ø5,00
Conçu par
Administrateur
Vérifié par
Approuvé par/date
Date
20/03/2011
R_T_Dessin1
Modification
Feuille
2 / 2

Annexe B : Structure du réseau Neuro-flou – cas des Carbonates –,

Information d'ANFIS :
Nombre de nœuds : 55
Nombre de paramètres linéaires : 80
Nombre de paramètres non linéaires : 32
Nombres de règles floues : 16

R_appren et R_test pour différentes itérations

epoch_n	Taille d'erreur	R_appren	R_test
1	97,7815	0,9239	0,8895
2	95,6877	0,9272	0,6896
3	96,7915	0,9272	0,6896
4	86,9686	0,9404	0,9091
5	85,6296	0,9423	0,9035
6	86,1171	0,9423	0,9035
7	86,6649	0,9423	0,9035
8	68,8045	0,9630	0,9715
9	95,2133	0,9630	0,9715
10	80,4593	0,9630	0,9715
11	91,4748	0,9630	0,9715
12	97,5691	0,9630	0,9715
13	102,564	0,9630	0,9715
14	83,0557	0,9630	0,9715
15	81,387	0,9630	0,9715
16	95,0218	0,9630	0,9715
17	99,6549	0,9630	0,9715
18	128,486	0,9630	0,9715
19	97,094	0,9630	0,9715
20	85,2674	0,9630	0,9715
21	128,824	0,9630	0,9715
22	128,841	0,9630	0,9715
23	140,663	0,9630	0,9715
24	139,188	0,9630	0,9715
25	139,464	0,9630	0,9715
26	139,568	0,9630	0,9715
27	139,419	0,9630	0,9715
28	138,894	0,9630	0,9715
29	140,663	0,9630	0,9715
30	140,663	0,9630	0,9715
31	140,663	0,9630	0,9715
32	140,663	0,9630	0,9715

33	140,663	0,9630	0,9715
34	140,663	0,9630	0,9715
35	140,663	0,9630	0,9715
36	140,663	0,9630	0,9715
37	140,663	0,9630	0,9715
38	140,663	0,9630	0,9715
39	140,663	0,9630	0,9715

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

Les valeurs de a, c, d,

a = randperm(105), c=a(1:70), d=a(71:end), a = {c, d}

La deuxième colonne du tableau rassemble les numéros des expériences selon l'ordre qui apparaît dans la base des données cas des carbonates, Mais cet ordre est désordonné par la fonction randperm.

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

35	105	**70**	78	**105**	16

Annexe C : Liste des travaux et activités de recherches

Publication

1. **Sid Ahmed Amzert,** Salah Hanini, Mohamed Nadir Boucherit **(2013)**. "Influence of permanganate reduction on $CaCO_3$crystals' growth on a rotating metal surface" Journal of Crystal Growth 382: 15–20. ISSN: 0022-0248.

Conférences Internationales

3.Boucherit M.N., **Amzert S.A.,** Arbaoui F., Hanini S. **(2013).**Electrochemical impedance spectroscopy study of the scale deposition in presence of corrosion inhibitors, International Chemical Engineering Congress , 16-19 décembre 2013, Djerba, Tunisie.

2. Amzert S.A., Hanini S., Boucherit M.N. (**2013**). "Réduction électrochimique des permanganates et effets sur les dépôts de tartre", International conference on corrosion science and engineering Csae_13 du 28 au 29 october 2013, organiser par le département de métallurgie et matériaux énergétiques et le laboratoire de LMGM de Université Badji Mokhtar Annaba.

1. Amzert S.A., Hanini S., Boucherit M.N. (**2011**). "Study of electrochemical scale deposition on stainless steel substrate", the 3rd Maghreb conference on desalination and water treatment CMTDE-2011, 18-22 December 2011, Hammamet, Tunisia.