

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère d'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Mouhamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj



Faculté des sciences et des technologies

Domaine des sciences de la matière

Filière: Chimie

Spécialité: Chimie Analytique

Mémoire de master

Thème

Protection de l'acier contre les effets de salinité Cl⁻

Présenté par :
Belfegas Houda
Djendi Ahlem

Encadré par :
Mme.M.Bouabdallah

Promotion : 2020

Jury de soutenance :

Président : Nom & Prénom, Grade, Affiliation
Encadreur : Bouabdallah Mounira, Grade, Affiliation
Co-Encadreur : Nom & Prénom, Grade, Affiliation

2019-2020

REMERCIEMENT

Avant toute chose, nous remercions Dieu le tout puissant, pour nous avoir donné la force et la patience, pour mener à terme ce travail.

*Plus particulièrement, je remercie Mme **Bouabdallah Mounira** pour son encadrement continu, Je l'exprime mes remerciements les plus sincères, pour m'avoir offert la chance de travailler avec lui et sous sa direction scientifique. Je le remercie pour les remarques constructives qu'elle nous a fournies ainsi que pour ses précieux conseils durant toute la période de la réalisation de ce mémoire, On tient à remercier tous les professeurs du département de Science de la matière, à qui l'on doit tous.*

Nos remerciements vont également à toutes les personnes pour leur contribution à la réalisation de ce travail.

DÉDICACE

Ce travail est pour satisfaire la soif d'une femme qui m'a toujours poussé et encouragé pour faire de moi une étoile dans le ciel : a ... ma mère que Dieu nous la garde;

A mon père pour tous ses efforts, pour le bien de notre famille. Que je lui souhaite la guérison et une longue et joyeuse vie.

A mon fiancé Ahmed qui a toujours été derrière moi pour m'encourager

A mes frères Farouk, Adel, Fouad, Dilmi

A ma sœur Samira et ses enfants

A mes très chères amies : Ahlem, Lobna, Bouchra, Amel, Hafsa, Narimane, Wafa, Azhar, Khaoula, et surtout mon amie proche Sara.

A tous ceux que j'aime

Je tiens à leur exprimer l'assurance de mes sentiments respectueux et dévoués pour leurs aides lors de la réalisation de ce mémoire et pour le soutien moral et financier qu'ils n'ont cessé de m'apporter durant ces années de travail

Houda

DÉDICACE

Avec l'aide de Dieu le tout puissant.

*Je dédie ce modeste travail A la flamme qui éclaire ma vie et me guidé
vers le droit chemin,
À ma très chère mère, Hada.*

*A mon très cher père, Ahmed, pour son soutien sans limite
Sa patience et ses sacrifices.*

Que Dieu les garde pour nous. « Que dieu les protège »

A mon fiancé Tarek qui a toujours était derrière moi

A mes très chères frères Abd elwahabe et Marouane

A mes très chères sœurs et leurs enfants.

A toutes ma famille Djendi

*A mes très chères amies : Khaoula, Bouchra, Ilhem, Fatima, Azhar,
Romaissa,*

*A ma collègue Houda qui a contribué à la réalisation de ce modeste
travail, ainsi qu'à sa famille.*

*A toute la promotion de MASTER II Chimie analytique Promotion
2020.*

*A tous ce qui est attribué de près ou de loin à la réalisation de ce
mémoire.*

Ahlem

Sommaire

Introduction général	1
Chapitre I : Etude bibliographiques	
I-1 Généralités sur la corrosion.....	3
I-1-1 Définition.....	3
I-1-2 Facteurs influençant la corrosion.....	3
I-1-2-1- Influence de l'oxygène.....	3
I-1-2-2- Influence du pH: diagramme de Pourbaix.....	4
I-1-2-3- Influence du Température.....	5
I-1-2-4- Facteurs métallurgiques.....	5
I-1-2-5- Influence de la salinité.....	6
I-1-3 Processus de corrosion.....	6
I-1-3-1- Réaction anodique.....	7
I-1-3-2- Réaction cathodique.....	7
I-1-4 Type de corrosion.....	8
I-1-4-1- corrosion chimique.....	8
I-1-4-2- corrosion électrochimique.....	8
I-1-4-3- corrosion bactérienne.....	8
I-1-5 Les formes de corrosion.....	9
I-1-5-1-Corrosion uniforme (généralisée).....	9
I-1-5-2-Corrosion localisée.....	9
a) Corrosion galvanique.....	10
b) Corrosion par piquûre.....	11
c) Corrosion sélective.....	11
d) Corrosion intergranulaire.....	12
I-2 l'acier.....	12
I-2-1- Introduction.....	12
I-2-2- Les différents types des aciers.....	13

I-2-3- Travaux sur protection de l'acier contre la corrosion.....	14
I-3- Les inhibiteurs de corrosion.....	15
I-3-1 Définition.....	15
I-3-2 Critère d'efficacité.....	16
I-3-3 Conditions et domaine d'utilisation.....	17
I-3-4 Les classes d'inhibiteurs.....	17
I-3-4-1- Classification par domaine d'application.....	19
a) Inhibition en milieu acide.....	19
b) Inhibition en milieu neutre.....	19
➤ Inhibition par passivation.....	19
➤ Inhibition par précipitation.....	19
➤ Inhibition en phase gazeuse.....	19
➤ Inhibiteurs pour peintures.....	19
I-3-4-2- Classement selon la nature de la molécule inhibitrice.....	20
a) Les inhibiteurs organiques.....	20
b) Les inhibiteurs minéraux.....	20
I-3-4-3-Classement selon le mode d'action.....	21
a) Mécanisme d'action électrochimique (réaction partielle).....	21
➤ Les inhibiteurs anodiques.....	21
➤ Les inhibiteurs cathodiques.....	21
➤ Les inhibiteurs mixtes.....	22
b) Classification par mécanisme réactionnel.....	22
➤ Inhibition par passivation.....	22
➤ Inhibition par précipitation.....	22
➤ Inhibition par élimination de l'agent corrosif.....	23

Chapitre II : Les méthodes électrochimique

II-1 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	24
II-1-1 Introduction.....	24
II-1-2 Historique.....	25
II-1-3 Définition.....	26
II-1-4 Principe.....	26

II-1-5	Approche expérimentale de la collection des données EIS.....	27
II-1-6	Représentation graphique d'impédance.....	28
II-1-7	Les différents types d'impédance électrochimique.....	28
II-1-7-1	La spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle.....	28
II-1-7-2	La spectroscopie d'impédance électrochimique locale.....	29
II-1-8	Circuit équivalent d'un système électrochimique.....	29
II-1-9	Types des circuits équivalents.....	29
II-1-9-1	Impédance équivalente d'éléments en série.....	29
II-1-9-2	Impédance équivalente d'éléments en parallèle.....	30
II-1-9-3	Circuit RC série.....	30
II-1-9-4	Circuit RC parallèle.....	31
II-1-10	Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance.....	31
II-1-11	Les avantages de la spectroscopie d'impédance.....	31
II-1-12	Les applications.....	32
II-2	Généralités sur les plans d'expériences.....	32
II-2-1	Définition des plans d'expériences.....	32
II-2-2	Définition d'un facteur.....	33
II-2-2-1	Facteur quantitatif.....	33
II-2-2-2	Facteur qualitatif.....	33
a)	Domaine d'un facteur.....	33
b)	Espace expérimental.....	33
c)	Domaine d'étude.....	34
II-2-3	Définition des réponses.....	35
II-2-4	Surface de répons.....	35
II-2-5	Les objectifs d'un plan d'expérience.....	36
II-2-6	Condition d'application des plans d'expériences.....	36
II-2-7	Processus d'acquisition des connaissances.....	37
II-2-7-1	Préparation de l'expérimentation.....	37
II-2-7-2	Analyse des résultats.....	38
II-2-7-3	Acquisition progressive de la connaissance.....	38
II-2-8	Système d'équations.....	38

II-2-9 Matrice d'expérience.....	39
II-2-10 Notion de modélisation mathématique.....	39
II-2-11 Différents types des plans d'expériences.....	40
II-2-11-1 Plan mixte.....	40
II-2-11-2 Plan criblage.....	40
II-2-11-3 Plans factoriels complets.....	40
II-2-11-4 Plan factoriel à deux niveaux.....	41
II-2-11-5 Plans fractionnaires.....	41
II-2-11-6 Plans à surfaces de réponse.....	41
II-2-12 Diagramme de Pareto.....	42

Chapitre III : Résultat et discussions

III-1 But.....	43
III-2 Facteur.....	43
III-3 Réponse.....	43
III-4 Etude des propriétés d'inhibiteur.....	43
III-4-1 Procédure électrochimique	43
a) Dispositif expérimental (voltamétrie cyclique).....	43
b) Les électrodes	44
c) Milieu corrosif.....	45
d) Cellules électrochimiques.....	45
III-4-2 Mesures électrochimiques.....	45
a) Les courbes potentiodynamique.....	46
b) Impédance.....	46
III-4-3 Optimisation par les plans d'expériences.....	47
III-4-3-1 Protocole.....	48
a) Matériel.....	48
b) Produit.....	49
c) Mode de réalisation.....	49
III-4-3-2 Analyse statistique des résultats.....	49

a. Diagramme des facteurs principaux.....	50
b. Diagramme des facteurs d'interactions.....	54
III-4-3-3 Stratégie du criblage.....	57
III-4-3-4 Etude graphique des effets des facteurs.....	60
Conclusion général.....	63

Liste des abréviations

VCI: inhibiteur de corrosion volatil

SIE: spectroscopie d'impédance électrochimique

LEIS: Spectroscopie d'impédance électrochimique locale

CMI : La corrosion sous influence microbiologique

Rp : Résistance de polarisation

ET : Electrode de travail

CE : Contre électrode

ECS : Electrode de référence

Pt : Platine

Liste des Figures

Chapitre I : Etude bibliographiques

Figure I-1: Diagramme de corrosion du fer dans l'eau tiré du diagramme d'équilibre.....	4
Figure I-2: Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de Fer danses Solutions aérées.....	6
Figure I-3: Exemple d'une réaction anodique – la dissolution du fer.....	7
Figure I-4: Exemple d'une réaction anodique – dégagement d'hydrogène sur de fer immergé dans une solution acide.....	7
Figure I-5: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire.....	9
Figure I-6 : la corrosion uniforme.....	9
Figure I-7 : Corrosion localisée.....	10
Figure I-8: Conditions requises à la corrosion galvanique.....	11
Figure I.9: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre.....	11
Figure I.10: la corrosion sélective.....	12
Figure I.11: Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique.....	12
Figure I.12: Courbe montrant l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de la concentration de l'inhibiteur.....	16
Figure I.13: Classification des inhibiteurs de corrosion.....	18
Figure I.14: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique.....	20
Figure I.15: Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant avec Les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	21
Figure I.16: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	22
Chapitre II: Les méthodes électrochimique	
Figure II-1: Schéma d'une fonction de transfert.....	26
Figure II.2 : Dispositif expérimental pour la collecte de données EIS.....	27
Figure II-3 : Représentations des données d'impédance: A. Figure de Lissajous, B tracé d'impédance complexe.....	28
Figure II-4: Impédance en série.....	29
Figure II.5: impédance en parallèle.....	30
Figure II.6: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série.....	30

Figure II.7: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC parallèle.....	31
Figure II.8 : Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.....	34
Figure II.9 : Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental.....	34
Figure II.10 : Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.....	35
Figure II.11: L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.....	35
Figure II.12 : Schéma d'acquisition des connaissances.....	35
Figure II.13: Diagramme Pareto.....	42
Chapitre III: Résultat et discussions	
Figure III.1: Voltalab PGZ301.....	44
Figure III.2: Schéma de la cellule électrochimique.....	46
Figure III.3: graphique de l'effet global et de l'effet moyen de X_1	52
Figure III.4 : Graphique de l'effet global et de l'effet moyen de X_2	53
Figure III.5 : Graphique de l'effet global et de l'effet moyen de X_3	54
Figure III.6 : interactions entre les facteurs X_1 et X_2	56
Figure III.7 : interactions entre les facteurs X_2 et X_3	57
Figure III.8 : Représentation graphique des effets.....	60
Figure III.9 : Effets Pareto individuels et cumulés.....	61

Liste des tableaux

Chapitre II: Les méthodes électrochimique

Tableau II.1: Une chronologie pour le développement historique de la spectroscopie d'impédance. Les contributions répertoriées pour une plage de temps donnée s'ajoutent aux précédentes contributions.....24

Tableau II.2: Matrice d'expériences.....38

Chapitre III: Résultat et discussions

Tableau III.1 : domaine des facteurs.....46

Tableau III.2: matrice d'expérience.....47

Tableau III.3: Matrice d'expériences.....48

Tableau III.4 : Les expériences et les réponses pour les facteurs et les interactions.....49

Tableau III.5 : Réponses moyen d'interaction X_1X_254

Tableau III.6 : Réponses moyen d'interaction X_2X_355

Tableau III.7: estimation du modèle.....57

Introduction général

Introduction général

L'acier est l'un des principaux matériaux structurels au monde. Il est employé dans pratiquement tous les secteurs : l'automobile, la construction, l'ingénierie mécanique, la construction navale, les appareils domestiques, les projets d'infrastructure comme les routes. Il constitue l'un des métaux les plus utilisés car il allie à sa légèreté des propriétés techniques exceptionnelles et des atouts économiques incontestables. Il possède entre autres une bonne résistance à la traction, une excellente aptitude à la déformation et une bonne soudabilité. Si l'acier possède incontestablement un certain nombre de qualités, il présente, comme tous les métaux, l'inconvénient majeur de s'oxyder au contact des éléments corrosifs qui l'entourent. Sa corrosion risque alors d'altérer les performances de l'ouvrage et d'en réduire la durée de vie.

La corrosion de l'acier se traduit par la formation de rouille. Ce produit, composé d'oxydes plus ou moins hydratés, ne se forme qu'en présence d'oxygène et d'eau à température ordinaire. Cette corrosion est dite aqueuse et c'est la forme la plus fréquemment rencontrée en construction métallique.

La corrosion est une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant. Les processus de corrosion dans ces milieux dépendent d'un grand nombre de facteurs (la nature et la composition du matériau, l'environnement et ses caractéristiques chimiques, sa température, etc....) qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. Pour réduire ce phénomène il est nécessaire de protéger le métal contre les agressions de ces milieux, afin d'augmenter leur durée de vie. Plusieurs méthodes de lutte contre la corrosion sont proposées. En particulier, la protection est assurée, soit par le dépôt d'un autre métal protecteur, soit par un traitement de conversion de la surface du métal considéré par revêtement métallique, soit par l'ajout d'un composé organique ou minérale dans le milieu corrosif, qui joue le rôle d'un inhibiteur de corrosion.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être destiné soit à une protection permanente de la pièce (l'installation requiert alors une attention scrupuleuse), soit à une protection provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion ou lorsqu'elle est exposée à un milieu très agressif). Les molécules inhibitrices

Introduction général

peuvent agir suivant différent mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition fonction du milieu d'étude.

L'objectif de notre travail de recherche consiste à étudier la protection de l'acier contre les effets de salinité (Cl⁻).

Ce travail est divisé en trois parties essentielles comportant ainsi:

Le premier chapitre est consacré à une étude théorique comprend des généralités sur la corrosion et l'acier ainsi les notions essentielles de protections par des inhibiteurs de corrosion.

Le deuxième chapitre présent technique électrochimique et le plan d'expérience.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus par le plan d'expérience pour gagné le temps et les analyses qui en sont dégagés.

Une conclusion générale résume les principaux résultats entrepris et les perspectives envisagés.

Chapitre I : Etude bibliographiques

I-1 Généralités sur la corrosion

I-1-1 Définition

La corrosion est un grand problème mondial qui touche beaucoup de secteurs, plus particulièrement l'industrie [1]. Le terme de corrosion provient du latin *corrodere*, qui signifie ronger, attaquer [2]. elle a été définie simplement comme la réaction d'un métal avec son environnement [3]. entraînant, une dégradation chimique d'un matériau et l'altération de ses propriétés physiques (notamment mécaniques) sous l'influence du milieu environnant [4]. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue [5].

La corrosion est une oxydation chimique ou électrochimique processus [6]. Elle résulte d'interaction physicochimique entre un métal et son milieu environnant [7], dans lequel le métal transfère des électrons à l'environnement et subit un changement de valence de zéro à une valeur positive [6].

Une autre définition, considère que ce phénomène n'est autre que le retour des métaux et alliages à leurs états naturels de minerais. En tous cas quelle que soit la définition adoptée, la corrosion est une dégradation [8]. Ces considérations conduisent à conclure qu'il existe probablement un besoin de deux définitions de la corrosion, qui dépendent de l'approche adoptée :

La corrosion dans le contexte de la science de la corrosion : la réaction d'un solide avec son environnement.

La corrosion dans le contexte de l'ingénierie de la corrosion : la réaction d'un métal de construction technique (matériau) avec son environnement avec détérioration conséquente des propriétés du métal (matériel) [9].

I-1-2 Facteurs influençant la corrosion

I-1-2-1- Influence de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion des métaux et de leurs alliages en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants: échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par

des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 0.35 %. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. [10]

I-1-2-2- Influence du pH: diagramme de Pourbaix

Nombreuses, sont les réactions chimiques de la corrosion qui dépendent du pH de la solution. Les diagrammes de Pourbaix (tension-pH) délimitent les différents domaines dans lesquels le métal est corrodé, susceptible de se passiver ou stable vis-à-vis du réactif. Le diagramme de la figure (I-1) représente donc les conditions théoriques de corrosion, de passivation et d'immunité du fer dans l'eau pure à 298K, pour les différents pH mesurés à la surface de l'échantillon. Dans le 1er cas, le produit de corrosion est principalement soluble (domaine de corrosion), dans le second, il est un solide insoluble donc susceptible de protéger le métal (passivation), dans le 3ème, aucune réaction n'est thermodynamiquement possible (zone d'immunité). Ces diagrammes sont établis pour des corps supposés purs avec de l'eau pure comme réactif. Ils doivent toutefois être considérés comme des schémas de réactions possibles ou non de façon énergétique. On admet que le métal est corrodable si la quantité est peut être dissoute dans l'eau est au moins égale à 0.06mg/L pour le fer.

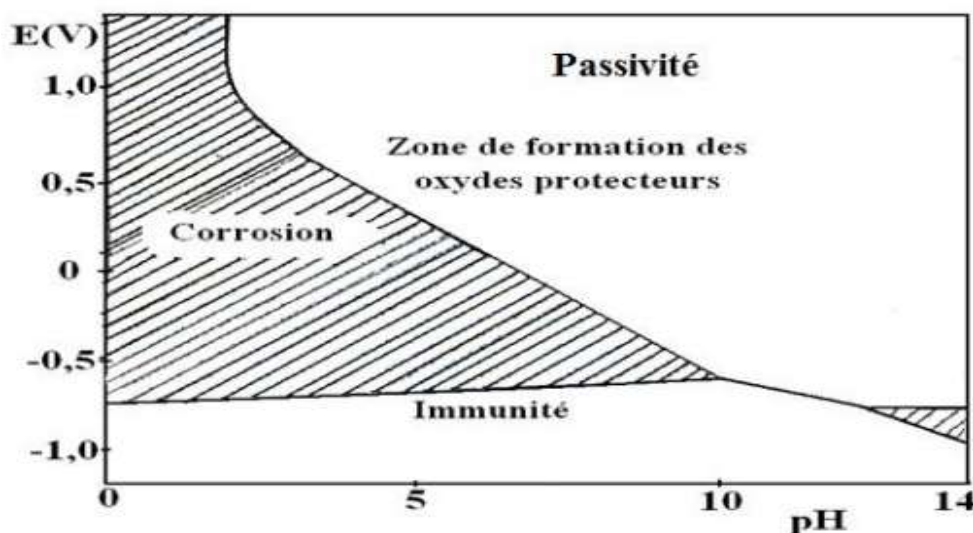


Figure I-1: Diagramme de corrosion du fer dans l'eau tiré du diagramme d'équilibre [11].

A partir du diagramme de Pourbaix, on peut déduire les domaines théoriques de corrosion (figure I-1), comme suit :

- Domaine de la corrosion (partie hachurée): c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique. Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble. Selon le diagramme; la corrosion a lieu surtout en milieu acide, le fer étant oxydé en Fe^{2+} ou Fe^{3+} .
- Domaine d'immunité (partie inférieure): c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire. Dans notre cas; le fer reste à l'état métallique et ne peut se corroder, c'est le domaine de la protection cathodique.
- Domaine de passivité (partie supérieure): c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal. [11]

I-1-2-3- Influence du Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif. [12]

I-1-2-4- Facteurs métallurgiques

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion.[13] Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir:

- composition de l'alliage;
- procédé d'élaboration;
- impuretés;
- traitements thermiques;
- traitements mécaniques;
- additions protectrices;
- caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains). [14]

I-1-2-5- Influence de la salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosion localisée, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux. [15]

L'influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans l'eau saturée en oxygène à température ambiante est représentée sur la figure I-2, La vitesse de corrosion augmente rapidement avec la concentration pour atteindre un maximum à 3%, puis elle décroît. Cette dernière devenant inférieure à celle mesurée dans l'eau distillée quand la saturation est atteinte (260 g/l) et cela est expliqué, selon Tostmann, par la diminution de la solubilité de l'oxygène. [13]

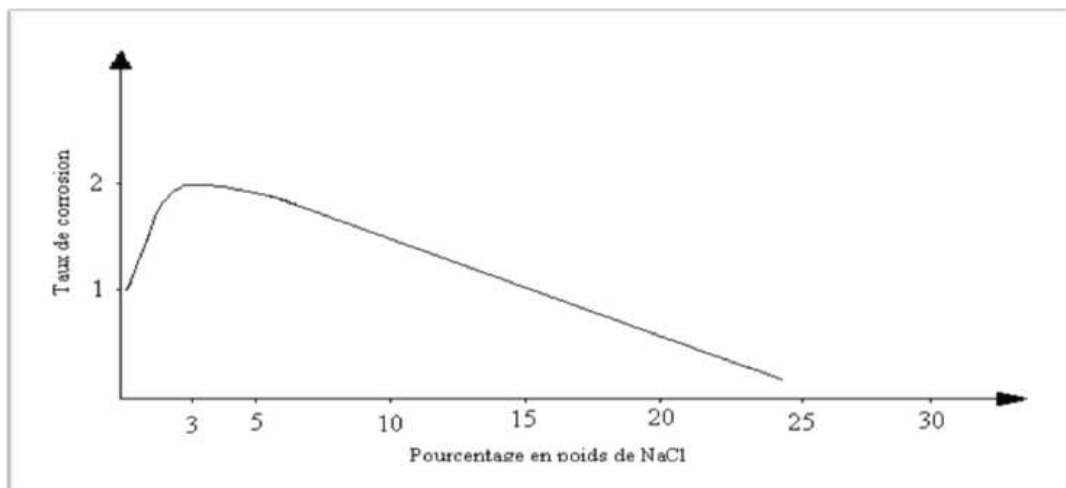


Figure I-2: Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion de Fer danses Solutions aérées. [13]

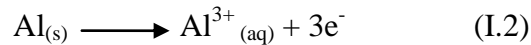
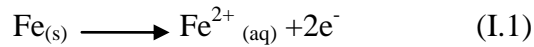
I-1-3 Processus de corrosion

La corrosion est un processus électrochimique. Autrement dit, la corrosion ne se produit généralement pas par des produits chimiques directs réaction d'un métal avec son environnement mais plutôt par le fonctionnement de l'électrochimie couplée réaction demi-cellules. [16]

Une demi-réaction électrochimique est une réaction dans laquelle les électrons apparaissent sur un côté ou l'autre de cette réaction. Si les électrons sont des produits, alors la réaction est une réaction d'oxydation et si les électrons sont des réactifs, alors la réaction est une réaction de réduction [1].

I-1-3-1- Réaction anodique

C'est une réaction d'oxydation qui décrit la perte de matière, voir les exemples suivants :



On remarque une augmentation de nombre d'oxydation de métal et libération d'électrons. [1]

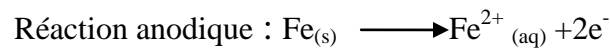
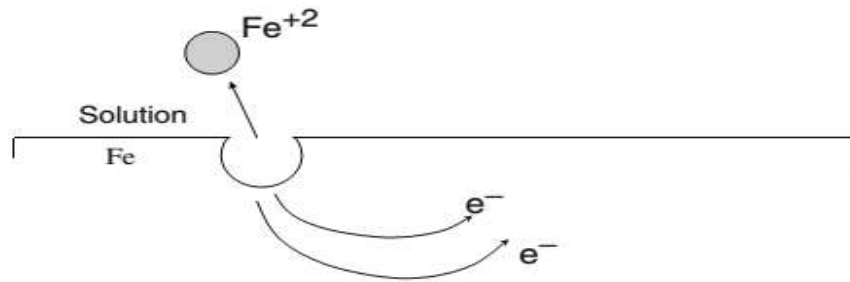


Figure I-3: Exemple d'une réaction anodique – la dissolution du fer. [16]

I-1-3-2- Réaction cathodique

La réaction d'oxydation est couplée à une réaction de réduction, illustrée par la réduction des ions hydrogènes pour former de l'hydrogène gazeux:



On remarque une augmentation du nombre d'oxydation et un gain d'électron dans le site cathodique. [1]

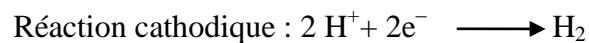
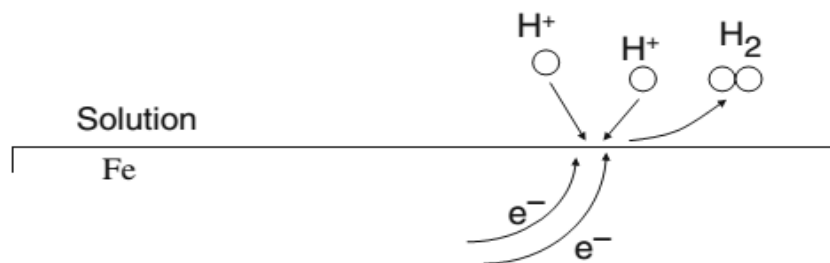


Figure I-4: Exemple d'une réaction anodique – dégagement d'hydrogène sur de fer immergé dans une solution acide [16].

I-1-4 Type de corrosion

I-1-4-1- corrosion chimique (sèche)

C'est une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal), et une phase liquide ou gazeuse. [17], ce type de corrosion ne fait pas intervenir un passage de courant. Elle se produit en absence d'électrolytes et, le plus souvent, à température élevée, sans échange d'électrons entre un métal et un oxydant. [11]

Selon la réaction [8]: $A \text{ solide} + \text{gaz} \longrightarrow AB \text{ solide}$ (I.4)

Lorsque le réactif est gazeux, la corrosion est dite sèche. Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique. [17], On peut considérer comme exemples de corrosion chimique :

- En milieu liquide; l'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution organique (Al dans CCl₄).
- En milieu sec; la corrosion de l'acier ordinaire par l'oxygène atmosphérique à haute température. [11]

1-1-4-2 corrosion électrochimique (humide)

La corrosion électrochimique résulte de l'établissement de courants locaux dus à l'existence de piles locales, la réduction cathodique et l'oxydation anodique étant localisées en deux zones distinctes. Il se crée ainsi une différence de potentiel entre ces deux zones. [18], Elle se produit lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le métal ou dans le réactif et elle est le résultat de l'attaque d'un métal par un électrolyte. [19]

1-1-4-3 corrosion bactérienne

La corrosion bactérienne est due au développement des organismes vivants sur des surfaces métalliques modifiant ainsi localement les milieux et les rend très agressifs. [20], Elle rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un *biofilm*. [2]

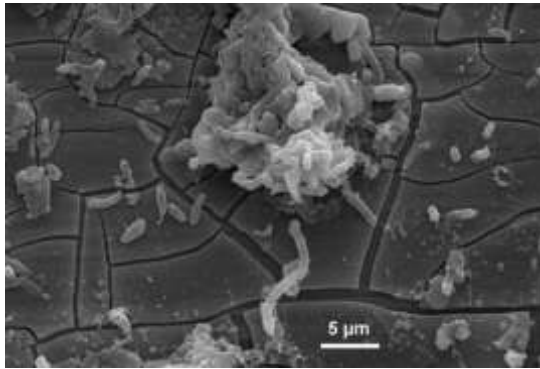


Figure I-5: Exemple de bactéries responsable de la corrosion bactérienne et corrosion dentaire. [2]

1-1-5 Les formes de corrosion

La corrosion peut se produire soit d'une façon uniforme soit d'une façon localisée. De ce fait, on peut distinguer différentes formes de corrosion :

1-1-5-1 La corrosion uniforme (généralisée) :

La corrosion uniforme est la conséquence de l'oxydation sous forme d'ions, de tous les atomes constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif ceci se traduit, à l'échelle macroscopique, par une diminution régulière de l'épaisseur de métal, par opposition à la corrosion localisée. [21] Ce type de corrosion provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. [22] et cette forme de corrosion du matériau se développe dans les milieux acides ou alcalins. [23]

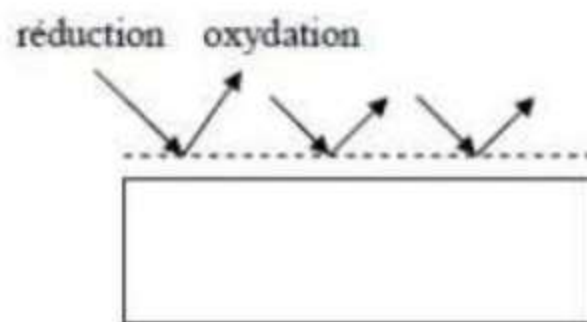


Figure I-6 : la corrosion uniforme [23].

1-1-5-2 La corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. [2] elle est définie comme étant une attaque

qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques. [24]

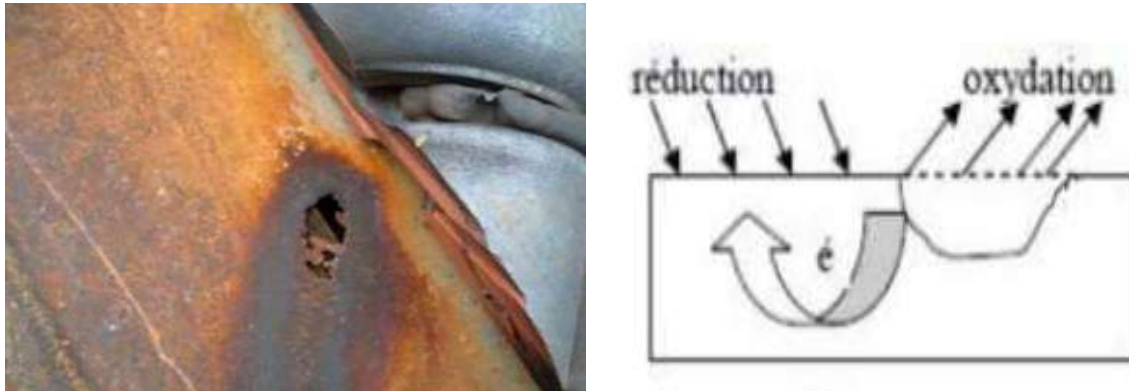


Figure I-7 : Corrosion localisée. [23]

Ce terme implique que des parties spécifiques d'une surface exposée se corrodent dans un électrolyte approprié. Cette forme de corrosion est plus difficile à contrôler que corrosion générale.

La corrosion localisée peut être classée comme : [6]

a) Corrosion galvanique

La corrosion galvanique se produit lorsque deux métaux différents sont en contact physique (et électrique) dans un électrolyte aqueux. Alternativement (et moins habituel), les deux métaux peuvent être reliés par un chemin métallique externe. Couplage galvanique de métaux en équilibre avec les leurs les ions se produisent rarement, mais au lieu de cela chacun des deux métaux individuels est généralement immergé dans un commun électrolyte. [16]

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électro- chimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode. [25]

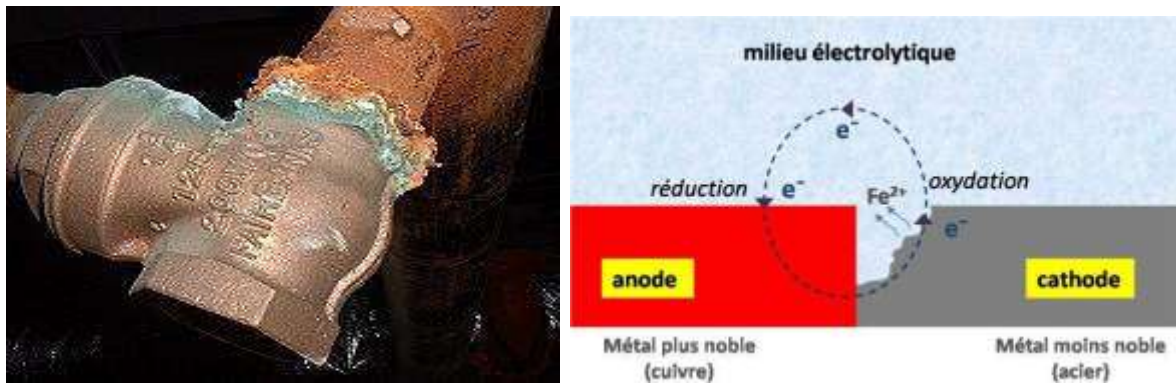


Figure I-8: Conditions requises à la corrosion galvanique. [2]

b) Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûres est un mécanisme de corrosion extrêmement localisé qui provoque des fosses destructrices. [6] Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais Pitting corrosion, de pit : puits, trou) et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteurs de corrosion, par exemple). [5] La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. [11]

Ce phénomène est illustré à la (figure I.9), on distingue deux étapes dans le processus de corrosion par piqûre, l'amorçage qui se produit lors de la rupture locale de la passivité et la croissance ou propagation.

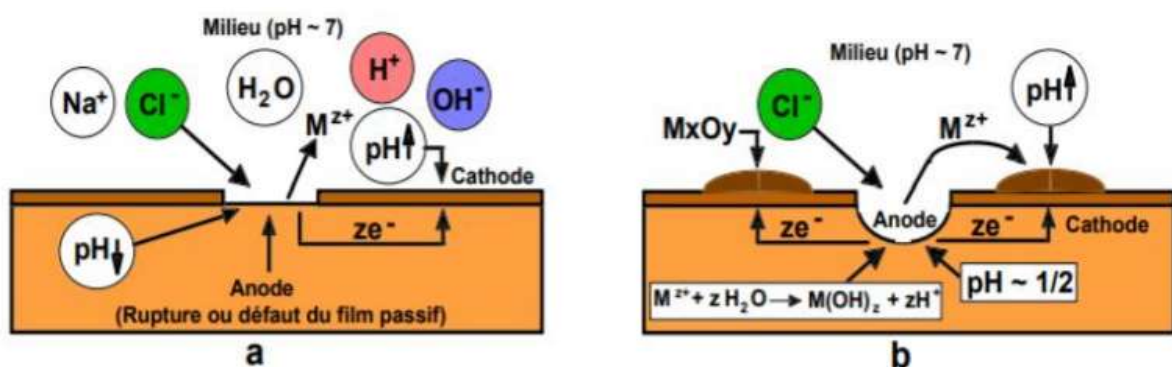


Figure I.9: Amorçage (a) et propagation (b) d'une piqûre. [2]

c) Corrosion sélective

La corrosion sélective est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse. [22] dans lesquels il y a dissolution sélective de l'élément le moins noble. Donc, l'attaque intervient sur l'un des éléments

constitutifs d'un alliage. Les exemples les plus connus sont l'attaque d'un laiton par dézincification, qui se traduit par la dissolution sélective du zinc qui rend cet alliage poreux et très fragile; ou l'attaque du nickel ou le cuivre dans l'alliage Ni-Cu-P selon la nature des milieux corrosifs. [11]



Figure I.10: la corrosion sélective. [22]

d) Corrosion intergranulaire

La corrosion intergranulaire est l'attaque localisée prononcée qui se produit dans les régions étroites immédiatement à côté des joints de grains d'un alliage [16]. Ces derniers en constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains [2]. Cette manifestation est quasiment invisible à l'œil nu mais affecte considérablement la résistance mécanique du métal (figure I.11) [26].

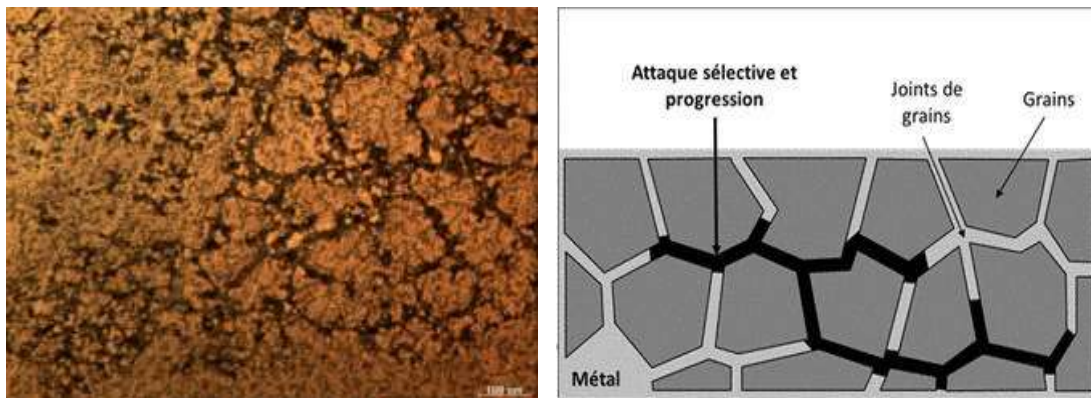


Figure I.11: Corrosion au niveau des joints de grains d'une structure métallique [2].

I-2 l'acier

I-2-1- Introduction

L'acier est obtenu par transformation du fer en présence de carbone additionné en quantité variable (jusqu'à environ 2 %). Lorsque la teneur en carbone est inférieure à 0,10 %, on parle d'acier 'à très bas carbone'. Si la teneur en carbone est de 2 à 6 %, il s'agit de fonte.

La teneur en carbone influence directement les propriétés de l'acier. Celui-ci sera d'autant plus plastique et malléable qu'il contient peu de carbone. A l'inverse, il sera plus dur et résistant s'il en contient beaucoup. Contrairement à la fonte, l'acier est donc ductile : on le met facilement en forme par des compressions à froid. [27]

Selon le dictionnaire ROBERT, un acier est un « alliage de fer et de carbone (moins de 1,5 %) auquel on donne, par traitement mécanique ou thermique, des propriétés variées (malléabilité, résistance...) ». [28]

Les aciers sont des matériaux très utilisés dans des domaines variés tels le nucléaire ou le naval pour ne citer qu'eux. Leur durée de vie risque dans ces cas d'être réduite, étant données leurs conditions d'utilisation, telles que la température, la pression, la chimie du milieu. Une augmentation de leur durée de vie implique le renforcement de leur résistance à la corrosion. [29].

I-2-2- Les différents types des aciers

Il existe des aciers faiblement alliés, à faible teneur en carbone, et au contraire des aciers contenant beaucoup d'éléments d'alliage (par exemple un acier inoxydable typique contient 10% de nickel de 18% de chrome en masse).

➤ Acier non alliés à usage général (type S, E)

Ils ont une faible teneur en carbone et sont les plus utilisés, leurs qualités pouvant varier. Leurs applications vont de la construction soudée à l'ameublement en passant par l'électroménager.

➤ Acier spéciaux (type C)

Leurs composition est plus précise et plus pure et correspond à des usages définis à l'avance. Leurs applications courantes sont : fortes, ressorts, matrices.

➤ Acier patinables

Les aciers à résistance améliorée à la corrosion sont des aciers faiblement alliés appelés également aciers patinables ou acier autoprotecteurs, car dans certaines conditions d'exposition, ils ont la faculté de se couvrir d'une couche protectrice appelée « patine ». [27]

➤ **Acier inoxydable**

L'acier inoxydable est un alliage de fer, de chrome (au moins 12%), de nickel, de carbone (au moins 2%) et d'autres éléments. Quand la surface du métal est en contact avec l'air, le chrome s'oxyde et forme une très fine couche invisible empêchant la corrosion en profondeur. [30]

La principale propriété de ces aciers est leur excellente résistance à la corrosion, ce qui leur donne une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les caractéristiques mécaniques élevées à hautes comme à basses températures (résistance mécanique, ductilité, ténacité...). [31]

I-2-3- Travaux sur protection de l'acier contre la corrosion

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. [32]

Plusieurs techniques de protection existent que l'on peut classer comme ci après:

- **Prévention par une forme adaptée des pièces**

En donnant une forme adaptée aux objets, on peut diminuer les risques de corrosion car la forme d'un objet peut influencer sa durée de vie de façon déterminante. [33]

- **protection de surface**

- ✚ **Protection par revêtement non métallique** : La première idée de protection d'un métal de la corrosion consiste à empêcher tout contact entre l'oxygène de l'air, l'eau et le métal, ce qu'on réalise par : peinture, laquage, le liant, films plastiques divers, enrobage dans une céramique ou un autre oxyde isolant et passivant.

- ✚ **Protection par revêtement métallique** : On dépose une couche d'un autre métal de potentiel électrochimique inférieur au métal qu'il doit protéger. Dans le cas de la protection de l'acier, c'est le zinc qui fut historiquement le premier utilisé et reste encore le plus utilisé de nos jours. Au contact de l'atmosphère, il se recouvre d'une couche protectrice passivant et stable, formant écran. Ce métal se distingue par sa très faible vitesse de corrosion. Autre avantage, le zinc assure la protection électrochimique de l'acier par effet cathodique (pouvoir sacrificiel) en cas de blessure du revêtement. [34]

- **Emploi d'alliage**

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. [33]

- ✚ **Les aciers inoxydables**

Sa résistance à la corrosion est obtenue grâce à la réaction du chrome à l'oxygène qui crée en surface une très fine couche passive auto protectrice. Cette résistance à la corrosion peut être encore améliorée par l'addition de composants tels que le nickel, le molybdène, le titane,...

L'acier inoxydable s'utilise sous forme de tôle en couverture, en façade, en habillage, en luminaire, en revêtement de sols, en serrurerie, dans les conduits de fumée, etc.

- ✚ **Les aciers patinables**

La protection est réalisée une fois que le produit est exposé à l'atmosphère et à la pluie et qu'une couche brune foncée d'oxyde, qu'on appelle aussi patine, s'est formée. Cette couche d'oxyde est résistante et relativement étanche. Elle constitue donc un frein à la corrosion qui ne peut plus se poursuivre en profondeur. Toutefois, elle a tendance à s'user et ne fait que ralentir la corrosion. Il faut donc « sur dimensionner » les pièces en acier patinable afin de tenir compte de cette perte de matière. [35]

- **Protection par inhibiteur**

I-3 Les inhibiteurs de corrosion

I-3-1 Définition

Le mot « inhiber » est dérivé du latin inhibere qui signifie arrêté, retenir. Le mot « Inhibition » est employé en chimie et en corrosion depuis 1907. [36]

Par définition un inhibiteur est une substance chimique qui, lorsqu'elle est ajoutée en faible concentration à un environnement, diminue efficacement le taux de corrosion. [37] Les inhibiteurs de corrosion modifient les réactions électrochimiques par leur action du côté solution de l'interface métal / solution, et l'augmentation de la corrosion. [16], Cette définition évite cependant de considérer comme inhibiteurs des additifs qui, tout en répondant à la seconde condition (diminution de la vitesse de corrosion), ne remplissent pas la première (par exemple, l'ajustement du pH par addition de base ou d'acide ne constitue pas un moyen d'inhibition au sens de la définition). A l'inverse, certains composés, qui devraient être exclus en toute

rigueur par la définition, peuvent cependant être considérés comme des inhibiteurs (additifs consommant de l'oxygène). [38] Enfin, le sens donné par cette définition au terme inhibiteur interdit que l'inhibition de la corrosion soit interprétée dans un sens trop sémantique comme le ralentissement, par quelque moyen que ce soit, du processus de corrosion d'un métal (exemple de l'incorporation d'un élément d'alliage dans un métal : le chrome n'est pas un inhibiteur du fer lorsqu'il entre dans la composition d'un acier inoxydable. [11]

I-3-2 Critère d'efficacité

L'efficacité d'un inhibiteur peut être exprimée par une mesure de cette amélioration:

$$\text{Efficacité des inhibiteurs(\%)} = \frac{CR_{\text{désinhibé}} - CR_{\text{inhibé}}}{CR_{\text{désinhibé}}} \times 100 \quad (\text{I.5})$$

Où $CR_{\text{désinhibé}}$ = vitesse de corrosion du système non inhibé

$CR_{\text{inhibé}}$ = vitesse de corrosion du système inhibé

La figure I.12 montre la concentration de l'inhibiteur et le degré d'inhibition. [39] En général, l'efficacité d'un inhibiteur augmente avec une augmentation en concentration d'inhibiteur (par exemple, un inhibiteur généralement bon donnerait 95% d'inhibition à une concentration de 0,008% et 90% à une concentration de 0,004%). Une synergie, ou coopération, est souvent présente entre différents inhibiteurs et l'environnement étant contrôlés, et les mélanges sont le choix habituel dans les formulations commerciales. [40]

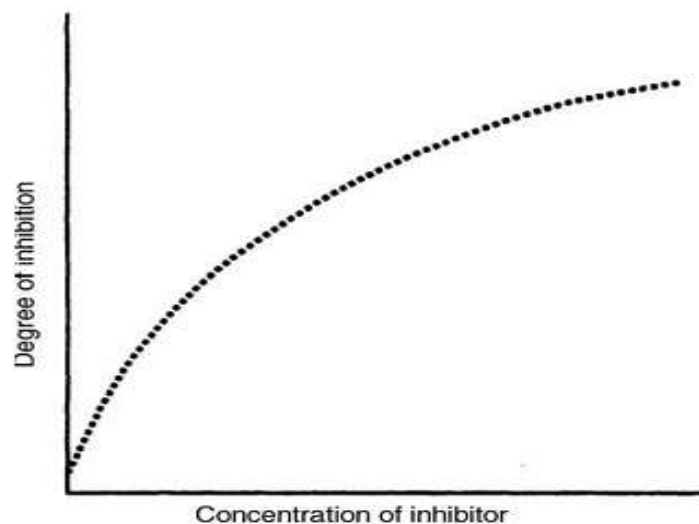


Figure I.12: Courbe montrant l'efficacité de l'inhibiteur en fonction de la concentration de l'inhibiteur. [39]

I-3-3 Conditions et domaine d'utilisation

Les inhibiteurs sont couramment utilisés dans les situations suivantes:

- Dans les circuits fermés d'échangeurs de chaleur, tels que les systèmes de refroidissement des moteurs de voitures, chauffage solaire, etc.
- Lors des traitements de décapage acides ou alcalins généralement appliqués au début de traitements de surface. Le but de l'utilisation d'inhibiteurs est de minimiser l'attaque du métal lors de sa courte immersion dans le bain de décapage.
- Lors du nettoyage d'équipements en aluminium, en particulier en milieu alcalin, qui est largement utilisé pour le dégraissage des équipements utilisés dans l'industrie alimentaire. Le noircissement peut être réduit par des silicates ou des fluorosilicates, mais il ne peut pas être totalement évité.

Les inhibiteurs peuvent également être utilisés dans des cas très spécifiques tels que la protection des avions contre corrosion pendant les opérations de nettoyage. Les inhibiteurs sont très rarement utilisés dans les systèmes ouverts, en raison de leur coût et des problèmes environnementaux. [36].

I-3-4 Les classes d'inhibiteurs

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différentes possibilités, celles-ci se distinguant les unes des autres de diverses manières, sont regroupées dans le diagramme de la figure I.13. Elles seront détaillées dans les sous- paragraphes suivants :

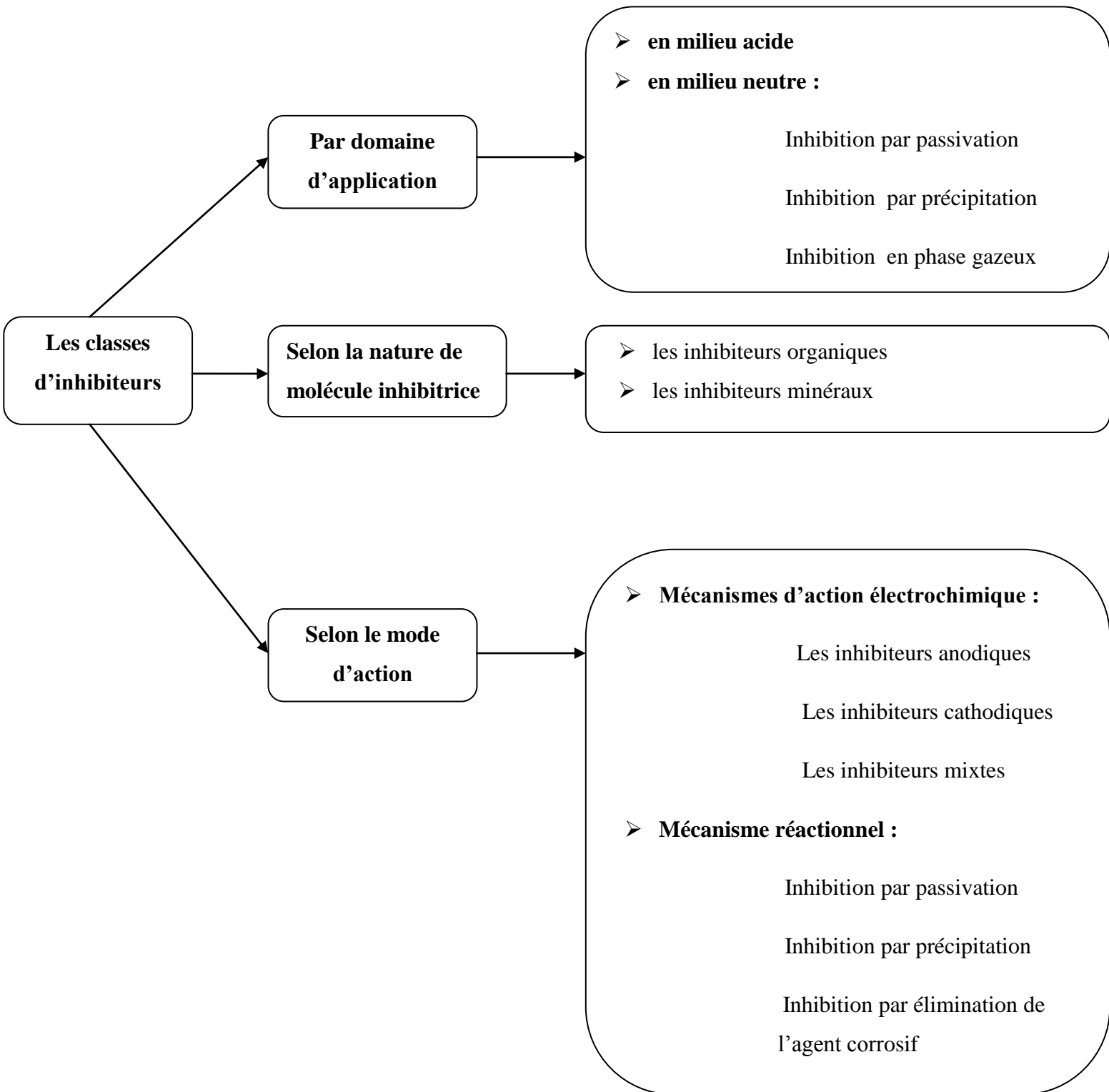


Figure I.13: Classification des inhibiteurs de corrosion

I-3-4-1 Classification par domaine d'application

a) inhibiteur en milieu acide

Les inhibiteurs en milieu acide sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier durant l'opération de décapage ou de détartrage, qui se font tous en milieu acide. Ils sont employés dans l'industrie pétrolière en les ajoutant aux fluides de forage [41]. Les inhibiteurs les plus fréquemment utilisés sont des molécules de type organique. Ces molécules s'adsorbent à la surface du métal et ralentissent ainsi la corrosion. Elles contiennent une partie non polaire, hydrophobe et relativement volumineuse, constituée principalement d'atomes de carbone et d'hydrogène, et une partie polaire hydrophile, constituée d'un ou plusieurs groupes fonctionnels, tels $-NH_2$ (amine), $-SH$ (mercapto), $-OH$ (hydroxyle), $-COOH$ (carboxyle), $-PO_3$ (phosphate), et leurs dérivés. La molécule se lie (par adsorption) à la surface du métal avec son groupe fonctionnel, alors que sa partie non polaire bloque partiellement la surface active [42].

b) inhibiteur en milieu neutre

Les inhibiteurs utilisés en milieu neutre sont incorporés dans les lubrifiants pour moteurs, dans l'essence ou dans les peintures. [43]

- **inhibition par passivation** : Elle sert notamment à protéger l'acier dans les circuits d'eau de refroidissement. Ce type d'inhibition peut être obtenu par les inhibiteurs oxydants et les agents tampons qui maintiennent le pH élevé au voisinage de la surface du métal [2].
- **inhibition par précipitation** : En milieux neutres, de nombreux inhibiteurs forment des couches superficielles par précipitation, tels les polyphosphates ($NaPO_3$) et les organo-phosphates. Agissant principalement sur la réaction cathodique (barrière de diffusion), ils réduisent la vitesse de corrosion en présence d'oxygène [2].
- **inhibition en phase gazeux** : Ces inhibiteurs sont appliqués pour une protection temporaire des pièces métalliques durant leur transport et stockage. Exemples de telles pièces métalliques sont les machines et les pièces électroniques [44]. Les inhibiteurs de corrosion en phase vapeur ou les inhibiteurs de corrosion volatils (VCI) sont similaires au type d'adsorption organique [45].
- **inhibition pour peintures** : L'utilisation de ce type d'inhibiteurs permet la formation d'une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Les peintures contiennent des pigments inorganiques ou des tanins qui agissent comme inhibiteur

de corrosion. Les pigments les plus connus sont : l'oxyde de plomb Pb_3O_4 et le chromate de zinc $ZnCrO_4$. [2].

I-3-4-2 Classement selon la nature de la molécule inhibitrice

a) les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont également appelés inhibiteurs de type adsorption car les composés organiques s'adsorbent sur le métal surface et supprimer les réactions de dissolution et de réduction des métaux. Ceux-ci affectent les processus anodiques et cathodiques [46].

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteurs de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière [47].

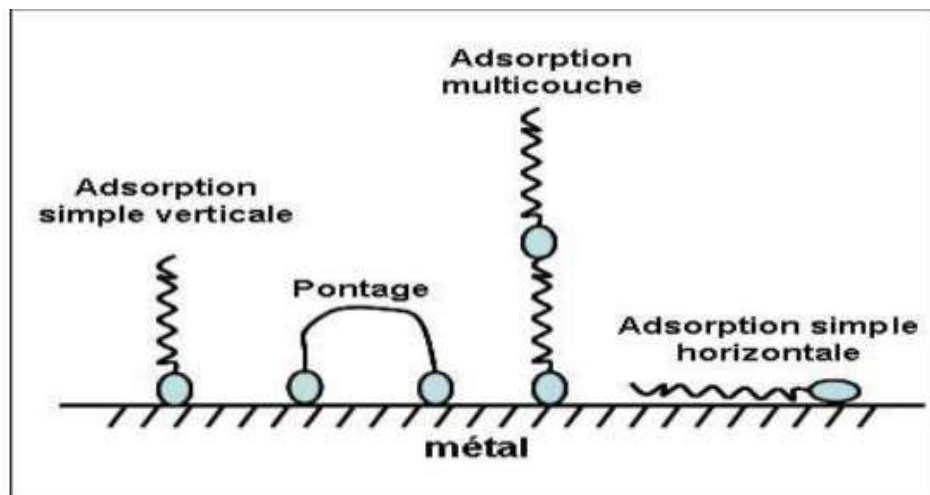


Figure I.14: Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique. [38]

b) les inhibiteurs minéraux : Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4X^- , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates...

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- [48]. Les inhibiteurs minéraux sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [49].

I-3-4-3 Classement selon le mode d'action

a) Mécanismes d'action électrochimique (réaction partielle) :

On peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte : l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux à la fois (Figure I.15). [50].

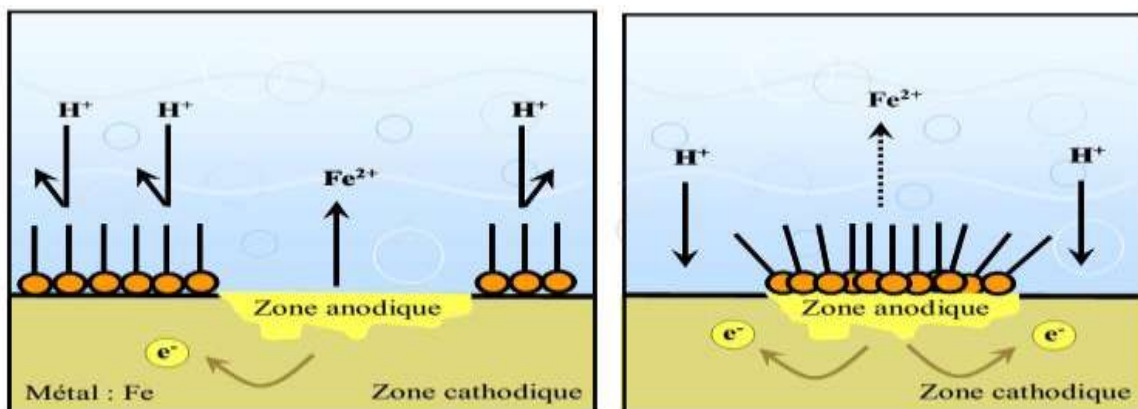


Figure I.15: Formation des couches barrières (a) cathodiques, (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [51].

- **Les inhibiteurs anodiques :** Les inhibiteurs anodiques augmentent la polarisation de l'anode jusqu'au potentiel de passivation critique du métal ou alliage. Ils sont appelés inhibiteurs passivant car ils diminuent considérablement la courant de corrosion [52]. Ils représentent donc meilleurs inhibiteurs disponibles pour certaines combinaisons métal – environnement [37].
- **Les inhibiteurs cathodiques :** Les inhibiteurs cathodiques ou de précipitation diminuent le taux de corrosion en augmentant la surtension de dépolarisation cathodique (dégagement d'hydrogène et réduction d'oxygène) [52]. Ces inhibiteurs sont tous inorganiques, et ils ont des ions métalliques capable de produire une réaction cathodique due a l'alcalinité, ainsi produisant des composes insoluble qui se précipite d'une manière sélective sur les sites cathodiques, Pendant le processus de corrosion, inhibiteurs cathodiques prévient l'occurrence de la réaction cathodique du métal [54].

- **Les inhibiteurs mixtes** : les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion [55].

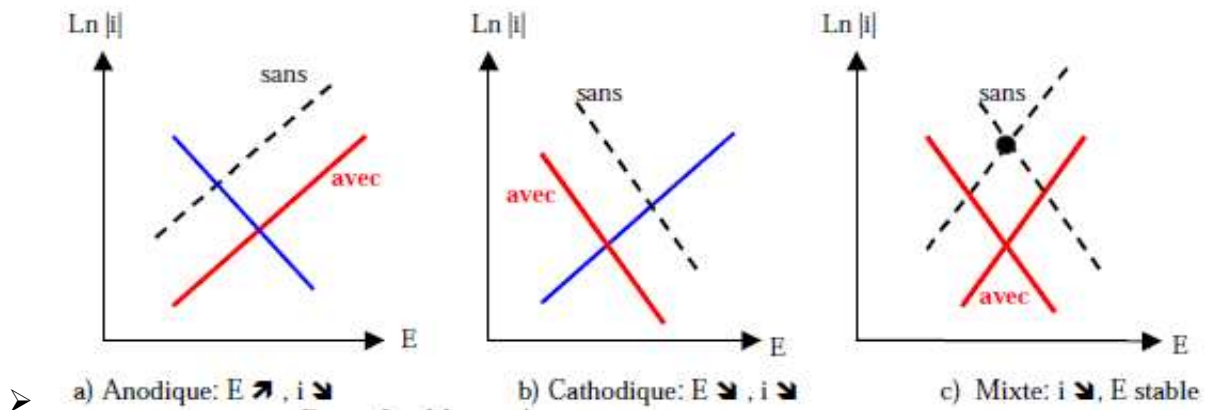


Figure I.16: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [56].

b) classification par mécanisme réactionnel

- **Inhibition par passivation** : La passivation est le fait de rendre un métal non-réactif suite à l'application d'un revêtement ou au moyen d'une modification plus spécialisée de sa surface [57]. Ce sont les inhibiteurs minéraux en générale qui agissent par passivation. Ils provoquent la passivation spontanée du substrat métallique en renforçant la couche protectrice d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son usage est limité à cause de son caractère cancérigène et sa forte toxicité [58].
- **Inhibition par précipitation** : Les inhibiteurs agissant par précipitation provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates, les poly phosphates et les sels de zinc [59]. Ces inhibiteurs peuvent être à la fois adsorbés à l'interface oxyde/électrolyte, et également incorporés dans des couches barrières par formation de complexes avec les cations métalliques par exemple. Ainsi, ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant, de ce fait, une faible porosité et une bonne stabilité [60].

- **Inhibition par élimination de l'agent corrosif :** Ce type d'inhibition n'est applicable que dans les systèmes fermés. Il se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude des centrales thermiques. Une faible quantité de sulfite de sodium (Na_2SO_3) ou d'hydrazine (N_2H_4) ajoutée à l'eau, préalablement dégazée et déionisée, supprime les dernières traces d'oxygène et élimine ainsi la corrosion [61].

Chapitre II: Les méthodes électrochimiques

II-1 La spectroscopie d'impédance électrochimique

II-1-1 Introduction

Les techniques électrochimiques utilisées pour l'étude des processus de corrosion prennent généralement en compte une réponse globale de la surface étudiée. [62], le meilleur moyen de différencier la cinétique d'une réaction d'électrode des effets annexes est d'utiliser une fonction d'excitation couvrant une large gamme d'échelle de temps .la plus courante de ces techniques est l'impédance électrochimique ou la fonction d'excitation en potentiel est le plus souvent de type sinusoïdal avec variation de fréquence [63]. La méthode d'impédance électrochimique, souvent appelée spectroscopie d'impédance électrochimique (S.I.E.) est de nos jours très largement utilisée à l'étude de corrosion. à l'origine, la S.I.E. est fortement orientée vers l'investigation fondamentale, plus particulièrement, à l'étude mécanistique de processus électrochimiques, et cette méthode reste toujours un outil de choix pour cette investigation. En effet, elle est basée sur la réponse linéaire à une perturbation d'une interface électrochimique à étudier, ce qui facilite grandement le développement mathématique des équations décrivant l'évolution temporelle, ou son dual en fréquence : bilan de charge et bilan de matière [64], il existe une difficulté inhérente à toute mesure de puissance sur des systèmes comportant des lignes de transmission : la ligne transforme l'impédance de charge en une autre valeur d'impédance au droit de la source .ce que voit la source dépend donc de l'impédance de charge . De la longueur électrique de la ligne et de son impédance caractéristique .dans la situation idéale .tous les éléments du système ont la même impédance .égale à l'impédance de la ligne .en pratique toutefois.ni la source ni la charge n'ont une impédance égale à l'impédance caractéristique de la ligne. [65]

II-1-2 Historique

Tableau II.1: Une chronologie pour le développement historique de la spectroscopie d'impédance. Les contributions répertoriées pour une plage de temps donnée s'ajoutent aux précédentes contributions [66].

	1894-1920	1920-1952	1952-1960	1960-1972	1972-1990	1990-2007
système expérimental	Diélectrique Propriétés	Goutte de mercure, double couches, biologiques systèmes	Dissolution anodique	Électro-cristallisation, corrosion, Électrodes 3-D	Générateurs, mixte conducteurs, matériaux redox	Hétérogène les surfaces
Les techniques de mesure	Pont: mécanique Générateur	Pont: électronique Générateur	Impulsion méthode, oscillographe, Laplace transformer	Analogue impédance la mesure, potentiostat (AC + DC)	Numérique impédance la mesure, connexion avec ordinateur	spectroscopie d'impédance électrochimique locale (LEIS)
La gamme de fréquence	Acoustique, > 100 Hz	Acoustique, > 100Hz	Acoustique et sous-acoustique, > 1mHz	Acoustique et sous-acoustique > 1mHz,	Acoustique et sous-acoustique, > 1mHz	Acoustique et sous-acoustique, > 1mHz
Représentation	$R - C$	Électrique équivalent circuits	Parcelles de Nyquist	Diagrammes de Bode		R_c -corrigée Parcelles de Bode, $\log(Z_j)$ vs $\log(f)$
une analyse Mathématique	Heaviside théorie	Capacité vs. la fréquence	\sqrt{f}	Raccord	Mesure Kramers-Kronig une analyse, erreur supposée structure	modèle de mesure, erreur mesurée structure
Simulation				Unité centrale ordinateur	Personnel ordinateur	Commercial Solvateurs PDE
Processus des modèles	Nernst: diélectriques (1894); Warburg: diffusion (1901); Finkelstein: Film solide (1902)	Randles: double couche et impédance de diffusion (1947)	Gerischer: deux hétérogène étapes avec adsorbé intermédiaire (1955)	De Levie: poreux électrodes (1967)	Schuhmann: homogène réactions et diffusion (1964); Gabrielli: généralisé impédance (1977)	Isaacs: LEIS (1992)

II-1-3 Définition

Une impédance est une grandeur définie pour un système linéaire. Après avoir précisé la notion de fonction de transfert, dont l'impédance est un cas particulier [67], par définition elle est le rapport de la tension et du courant [68]. Cette technique est également appelée « mesure d'impédance en courant alternatif » elle est principalement utilisée en laboratoire en raison des conditions d'acquisition parfois très longues, et surtout parce que l'interprétation des enregistrements nécessite une certaine expertise qui n'est pas toujours transposable sur des sites industriels [69], cette méthode décrit le mécanisme d'action des inhibiteurs et les différents phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte [70].

II-1-4 Principe

Le passage d'un courant électrique à travers les tissus s'effectue contre une certaine résistance qui est fonction de la structure de ce tissu. Lorsque le courant qui traverse le tissu est un courant alternatif, la résistance devient impédance. Contrairement à la résistance, l'impédance varie en fonction de la fréquence de courant utilisé. Les liquides et les électrolytes sont très conducteurs et leur résistance au passage du courant est faible. La peau, la graisse et les os sont peu conducteurs et ont une résistance élevée [71]. Le principe consiste à enregistrer la réponse électrique du système d'électrodes face à une excitation de courant variable, pour ce faire, on réalise la mesure électrochimique en injectant un signal électrique alternatif de fréquence variable, ce balayage en fréquence s'opère de manière discontinue et porte sur une large gamme, typiquement sur 7 ou 8 décades, les mesures à basse fréquence nécessitent des temps d'acquisition longs et parfois même prohibitifs sur le plan pratique, la mesure s'effectue aussi bien en mode potentiostatique que galvanostatique.

La réponse enregistrée est traduite en terme de résistance électrique et exprimée en séparant la composante résistive (partie réelle) de la composante capacitive (partie imaginaire), ce signal est ensuite tracé suivant des représentations classiques pour les nombres complexes : diagrammes de Nyquist ou de Bode, sur ces représentations, certains phénomènes ou types de comportement ressortent plus facilement [69].



Figure II-1: Schéma d'une fonction de transfert [72].

II-1-5 Approche expérimentale de la collection des données EIS

L'approche expérimentale de collecte des données EIS a été discutée en détail dans le chapitre de Schiller et al. En général, une cellule à trois électrodes est utilisée pour la détermination des spectres d'impédance; cependant, cellules à deux électrodes avec deux électrodes du même matériau et une électrode de référence sont également utilisés puisque cette disposition est devenue une méthode courante pour la collecte simultanée de produits électrochimiques, il est possible de déterminer l'impédance du bruit à partir de l'analyse des données de bruit potentiel et actuel dans le domaine fréquentiel et comparez ce résultat aux données de l'EIS Une disposition commune pour les études EIS est illustrée à la figure II.2, où potentiostat contient le FRA et l'ordinateur contient le logiciel pour les données collection. La cellule électrochimique illustrée à la figure II.2 est couramment utilisée avec des électrodes à plaques, en particulier des métaux revêtus de polymère ou des échantillons d'aluminium anodisé.

Un équipement moderne permet la collecte de données à des niveaux très élevés (jusqu'à 1 MHz) et très fréquences basses (1 MHz ou moins). Lors de la collecte de données EIS à très haute fréquence, les soins doit être pris pour éliminer le déphasage provoqué par l'électrode de référence. Ce peut être fait en utilisant une électrode de pseudo-référence constituée d'un fil métallique inerte qui est couplé de manière capacitive à l'électrode de référence

Aux très basses fréquences un compromis doit être fait entre la réduction de la dispersion des données EIS et le temps nécessaire à la collecte des données. L'amplitude du signal alternatif doit être faible suffisamment pour assurer la linéarité du système [73].

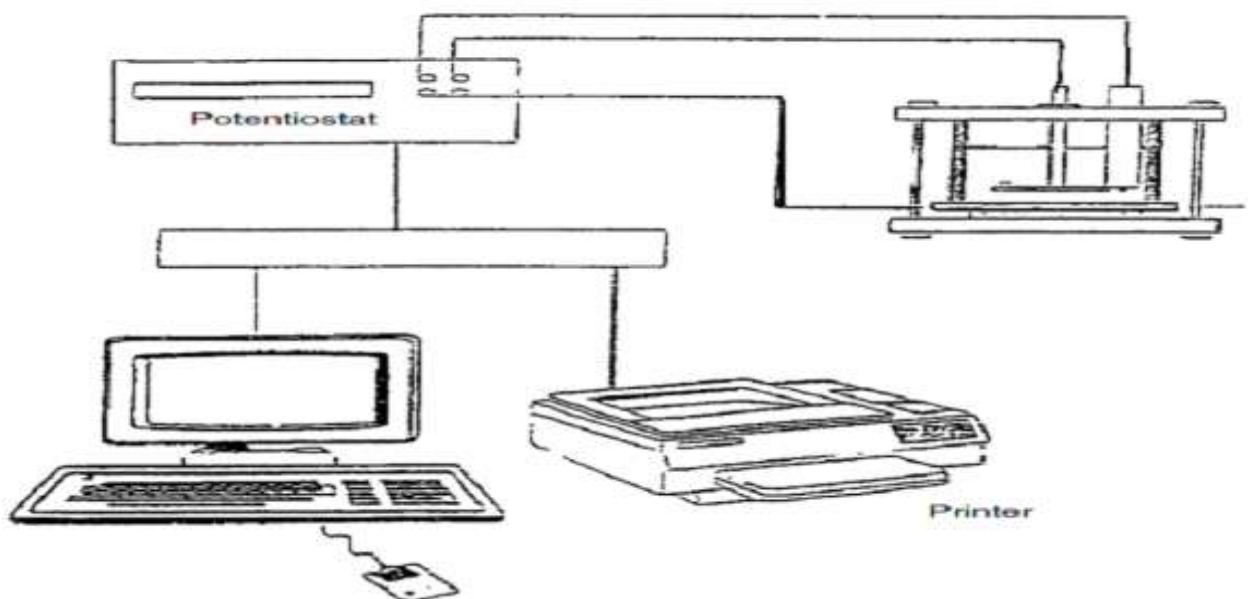


Figure II-2 : Dispositif expérimental pour la collecte de données EIS [73].

II-1-6 Représentation graphique d'impédance

La représentation graphique, ou lieu géométrique d'impédance, est un demi cercle centré sur l'axe des résistances pures ou axe réel. Le circuit de Fricke se comporte différemment en fonction de la fréquence. À très faible fréquence, les membranes cellulaires ne sont pas franchies et le circuit se comporte comme une simple résistance représentant les liquides extracellulaires. À fréquence très élevée (en théorie infinie) les membranes cellulaires laissent totalement passer le courant [71].

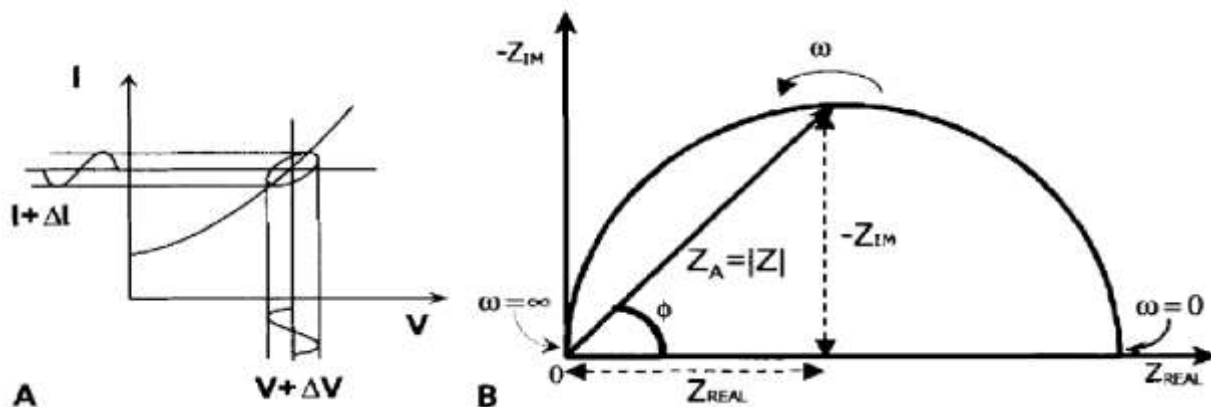


Figure II-3 : Représentations des données d'impédance: A. Figure de Lissajous, B tracé d'impédance complexe [74].

II-1-7 Les différents types d'impédance électrochimique

II-1-7-1 La spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées, Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie. Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels.

De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie [72]. en mode spectroscopie. la bi-électrode est placée en un point de la surface de système étudié et le diagramme est obtenu avec un balayage en fréquence comme pour les diagrammes réalisés en impédance conventionnelle [75].

II-1-7-2 La spectroscopie d'impédance électrochimique locale

La spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) est l'évolution logique de la SIE. Elle suit la tendance actuelle qui vise à obtenir des informations à une échelle de plus en plus petites. L'apport de la SIEL consiste à pouvoir étudier des phénomènes locaux se produisant sur un système macroscopique. Elle se base sur les mêmes principes que la SIE [72]. Les mesures d'impédance locale représentent une autre forme de fonction de transfert généralisée une analyse. Dans ces expériences, une petite sonde est placée près de l'électrode surface. La sonde utilise soit deux petites électrodes soit un fil vibrant pour permettre mesure du potentiel à deux positions. Sous l'hypothèse que l'électrolyte la conductivité entre les deux points de mesure du potentiel est uniforme, la densité de courant au niveau de la sonde peut être estimée à partir de la différence de potentiel mesurée [66].

II-1-8 Circuit équivalent d'un système électrochimique

L'interprétation théorique des mesures d'impédance électrochimique doit s'appuyer sur des modèles réactionnels. Les équations du modèle permettent alors de calculer l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence. Une comparaison des impédances théoriques et expérimentales confirme ou infirme un modèle. Dans certains cas l'impédance d'un système électrochimique correspond à celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Un circuit équivalent ne remplace pourtant pas un modèle physique. Il s'agit plutôt d'un outil pratique qui permet souvent de mieux visualiser le comportement électrique d'une électrode. Dans certains cas, un circuit équivalent facilite la simulation numérique de l'impédance [76].

II-1-9 Types des circuits équivalents

II-1-9-1 Impédance équivalente d'éléments en série

L'impédance équivalente d'impédances placées en série est la somme des différentes impédances [77].

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n \quad (\text{eq.1})$$

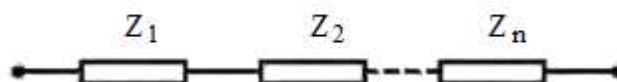


Figure II-4 : Impédance en série [77].

II-1-9-2 Impédance équivalente d'éléments en parallèle

L'impédance équivalente d'impédances placées en parallèle est la somme des différentes admittances:

$$Z_{eq} = \frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} + \dots + \frac{1}{z_n} \quad (\text{eq.2})$$

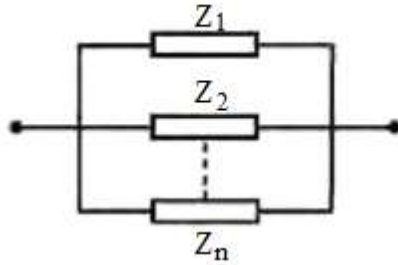


Figure II.5 : impédance en parallèle [77].

II-1-9-3 Circuit RC série

L'impédance d'un circuit composé d'une résistance et d'un condensateur en série est :

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{jC\omega} \quad (\text{eq.3})$$

Son admittance s'écrivant :

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} \quad (\text{eq.4})$$

La représentation de l'impédance totale dans le plan de Nyquist donne une droite verticale qui, à hautes fréquences, tend vers le point correspondant à la partie réelle de Z (figure II.6). Par contre, la représentation de l'admittance dans le même diagramme est un demi-cercle tendant vers l'origine quand la fréquence tend vers zéro, et tendant vers le point $Y=1/R$ aux hautes fréquences. Au sommet du demi-cercle, la pulsation correspond à $\omega=1/RC$ (figure II.6).

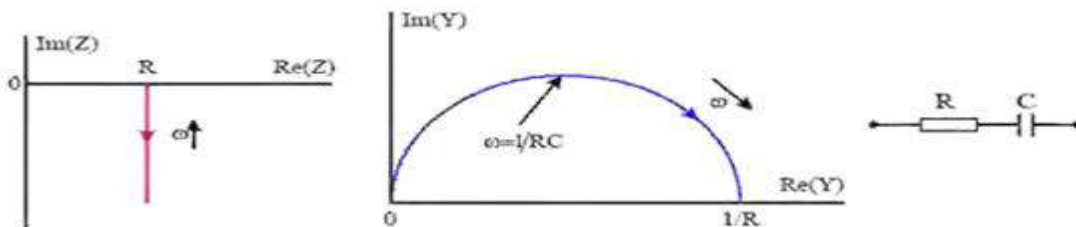


Figure II.6: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC série [77].

II-1-9-4 Circuit RC parallèle

L'impédance équivalente d'un circuit composé d'une résistance R et d'un condensateur " C " placés en parallèle est:

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + jRC\omega} \quad (\text{eq.5})$$

Sa représentation dans le plan de Nyquist est un demi-cercle de rayon $R/2$. Aux hautes fréquences, l'impédance du système tend vers zéro. Aux basses fréquences, sa valeur tend à $Z = R$. Au sommet du cercle, la pulsation correspond à l'inverse de la constante de temps du circuit égale à $\omega = 1/RC$ (figure II.7). Par contre, le tracé de Nyquist de l'admittance est une droite verticale, l'intersection avec l'axe des réels correspond au point $Y = 1/R$ pour une fréquence tendant vers zéro (figure II.7).

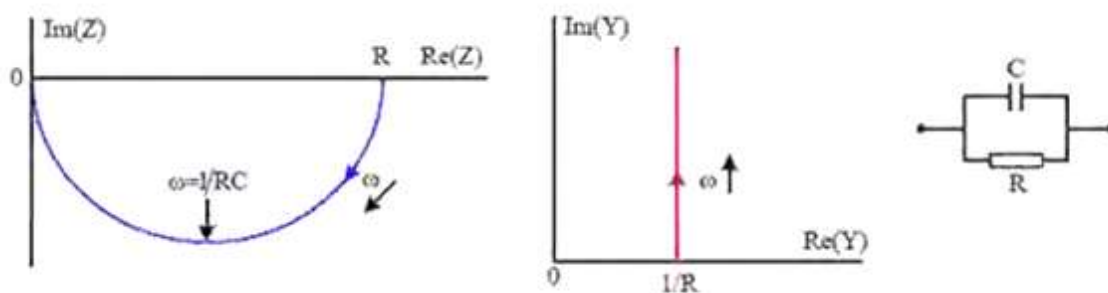


Figure II.7: Diagramme de Nyquist de l'impédance (gauche) et de l'admittance (droite) d'un circuit RC parallèle [77].

II-1-10 Conditions d'utilisation et limites de la spectroscopie d'impédance

Les seules conditions de l'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique sont la linéarité et la stationnarité du système électrochimique. La linéarité est vérifiée, dans les conditions d'étude, en comparant les réponses à différentes fréquences pour des excitations d'amplitudes croissantes. En effet, dans le cas de système linéaires, la fonction de transfert est indépendante du signal d'excitation. La stationnarité est vérifiée par le contrôle, avant et après chaque mesure, de la constante du courant et du potentiel [78].

II-1-11 Les avantages de la spectroscopie d'impédance

L'intérêt principale de l'EIS est de pouvoir analyser des mécanismes de corrosion ou d'identifier les comportements des sous-ensembles sur des systèmes un peu élaborés c'est le cas, en particulier, des structures revêtues pour les quelles on peut mettre en évidence de manière individuelle le comportement du substrat, celui du revêtement, celui de leur interface et celui de l'électrolyte éventuel, l'électrolyte peut d'ailleurs présenter une conductivité faible sans que cela empêche la mesure, ce qui est un avantage intrinsèque par rapport aux méthodes à courant continu, cette aptitude à travailler sur des milieux très peu conducteurs en fait une méthode très bien adaptée à l'étude des structures peintes et des revêtements, on peut suivre la dégradation de ces derniers au travers des paramètres d'impédance, caractériser leur caractère protecteur ou

encore suivre les phénomènes qui se produisent en dessous d'eux :accumulation d'espèces ayant diffusé au travers, formation de produits de réactions avec le substrat[69].

L'impédance caractéristique joue un rôle dans l'acoustique des structures, on montrera que la facilité de passage du mouvement vibratoire d'un milieu dans un autre dépend, dans une large mesure, de la similarité des valeurs de leurs impédances acoustiques respectives [79].

II-1-12 Les applications

-La technique EIS a été appliquée avec succès dans de nombreux domaines de la recherche sur la corrosion y compris la détermination de R_p , l'évaluation du mécanisme et de l'efficacité des inhibiteurs.

- Études des propriétés des revêtements protecteurs en polymère et des couches anodisées et leurs changements avec l'exposition à des milieux corrosifs, la corrosion localisée, ainsi que surveillance de la corrosion sous influence microbiologique (CMI) et de l'inhibition de la corrosion par des bactéries. y compris une discussion des modèles qui ont été utilisés pour décrire le système métal / électrolyte dans chaque cas et pour analyser les spectres d'impédance expérimentale [72].

- l'adsorption et de la désorption sur la surface de l'électrode

- la synthèse électrochimique des matériaux.

- la cinétique de la réaction catalytique.

- Capteurs de détection.

- Étudier la mobilité des ions dans les dispositifs de stockage d'énergie tels que les batteries et les super condensateurs [80].

II-2 Généralités sur les plans d'expériences

II-2-1 Définition des plans d'expériences

Les plans d'expériences consistent à sélectionner et ordonner les essais afin d'identifier, à moindres coûts, les effets des paramètres sur la réponse du produit. Il s'agit de méthodes statistiques faisant appel à des notions mathématiques simples [81]. Cette méthode permet une recherche expérimentale planifiée à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt et des variables qui peuvent modifier la valeur finale de la grandeur recherchée. Elle cherche à déterminer une relation entre 2 types de grandeurs la réponse qui correspond à la grandeur physique étudiée et les facteurs qui correspondent aux

grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et sensées influencer sur les variations de la réponse [82].

Un plan d'expérience est constitué par un ensemble de combinaison entre les niveaux des facteurs à tester (d'essai élémentaires). Constituant une structure des données optimale pour l'obtention d'un modèle de bonne qualité statistique avec un nombre minimal d'essai [83].

D'une manière générale, un plan d'expérience consiste à évidence et à quantifier l'influence existant entre deux types de variables :

- Le facteur
- La réponse

II-2-2 Définition d'un facteur

Un facteur est un variable considérée comme influant sur le résultat expérimental [84]. Il constitué d'une série d'éléments (différents produits ou différentes doses d'un même produit par exemple), qui peuvent être comparé au cours d'une même expérience ou d'un même ensemble d'expérience [85]. Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée et Ils existent deux types :

II-2-2-1 Facteur quantitatif

Un facteur quantitatif est un facteur mesurable, auquel on peut attribue différentes valeurs.

II-2-2-2 Facteur qualitatif

Un facteur qualitatif est un facteur non mesurable, ne peut être caractérisé que par sa présence ou son absence [84].

a) Domaine d'un facteur

Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure II.8). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut, On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$ [86].

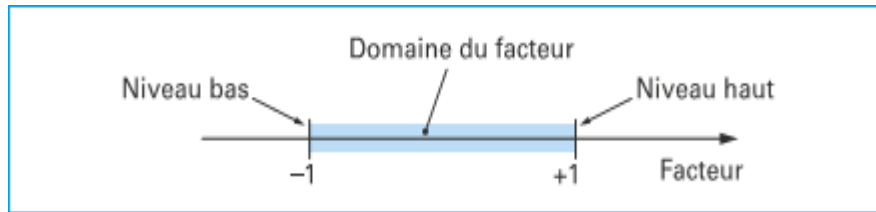


Figure II.8 : Domaine de variation du « facteur », constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut [87].

b) Espace expérimental

Un facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé **l'espace expérimental** (figure II.9).

L'espace expérimental comprend tous les points du plan « facteur 1 \times facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience [86].

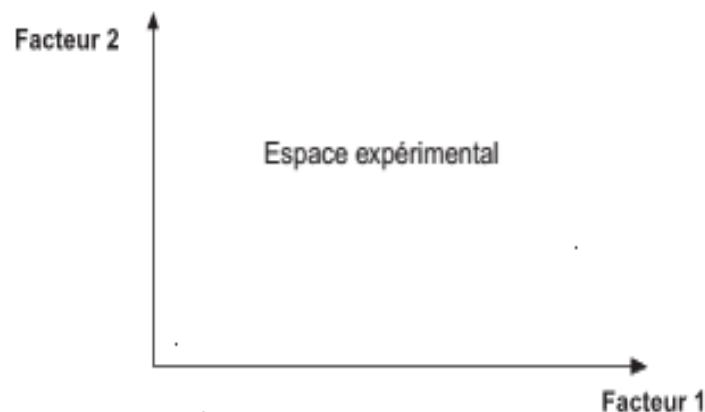


Figure II.9 : Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental [86].

c) Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le **domaine d'étude** (figure II.10). Ce domaine est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs et éventuellement par des contraintes entre les facteurs [88].

Cette manière de représenter une expérimentation par un ensemble de points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude [87].

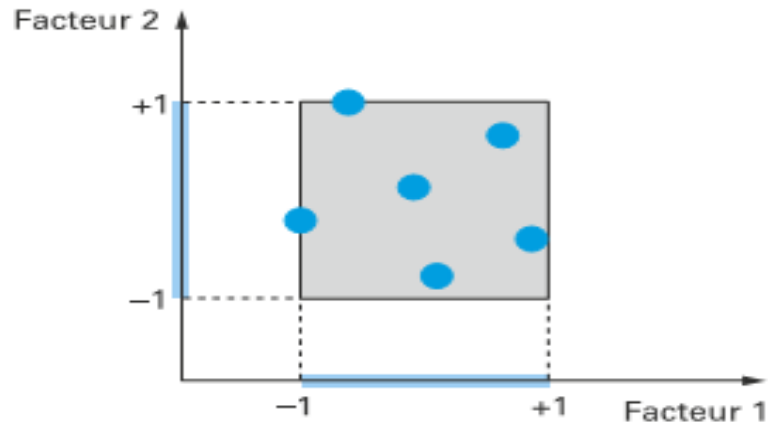


Figure II.10 : Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur [87].

II-2-3 Définition des réponses

La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai ; le plan vise à déterminer les facteurs influençant ou l'évolution de l'influence en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est souvent mesurable comme la résistance à la compression, l'affaissement et l'air occlus mais elle peut également être qualitative [89].

II-2-4 Surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (figure II.11) [86].

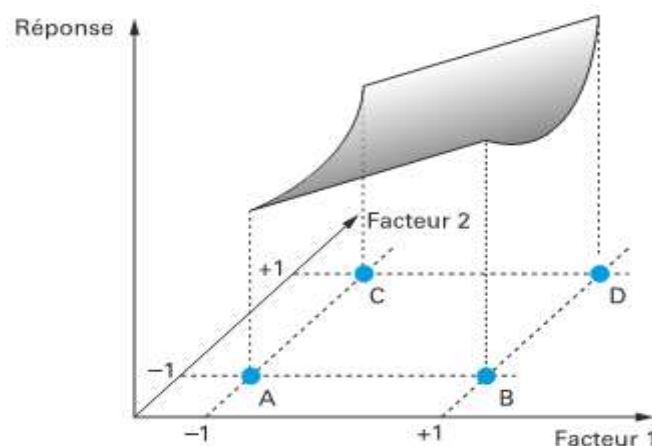


Figure II.11: L'ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse [87].

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse.

Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse [87].

II-2-5 Les objectifs d'un plan d'expérience

Le but principal de l'expérimentation est d'établir s'il existe des relations de dépendance entre certains facteurs et certaines réponses, et de modaliser.

Dans toute expérience l'un des problèmes est le contrôle des facteurs essentiels qui peuvent influencer le résultat. On appelle niveau d'un facteur ou modalité, l'une des valeurs particulières que celui-ci pourra prendre. Dans une expérience élémentaire chacun des facteurs se verra affecter un niveau (une valeur). On appelle traitement un ensemble contenant une modalité pour chacun des facteurs, définissant ainsi une expérience élémentaire. Les essais élémentaires pourront éventuellement être réalisés plusieurs fois (répétitions) pour améliorer la précision de l'information recherchée.

L'objectif général des plans d'expérience faire le minimum d'essai et obtenir le maximum de précision [83].

II-2-6 Condition d'application des plans d'expériences

Pour appliquer la méthode des plans d'expériences et, en particulier, les méthodes appuyant sur les régressions linéaires multiples, il faut que les deux conditions:

- **Condition 1 :**

La valeur que prend chaque variable doit être connue sans erreur, or dans un travail d'expérimentation on ne peut nier la présence d'erreur. Donc pour satisfaire cette condition on doit s'assurer que l'erreur induite sur la valeur de la variable est négligeable devant la variation de cette même variable lorsqu'elle change de valeur.

- **Condition 2 :**

L'erreur de mesure doit être la même sur tout le domaine expérimental. Pour cela il appartient à l'expérimentateur de garder les mêmes gestes, le même matériel et la même cadence lors de toute la campagne d'expérimentation [90].

II-2-7 Processus d'acquisition des connaissances

Cette première phase étant terminée, l'expérimentateur doit organiser les essais qui lui permettront de répondre aux questions qui restent pendantes. Nous étudierons particulièrement cette étape de la préparation de l'expérimentation, en gardant à l'esprit qu'elle doit faciliter l'interprétation des résultats et permettre une acquisition progressive des connaissances. La méthode des plans d'expériences s'intéresse donc aux trois étapes de réflexion qui sont encadrées dans la figure II.12 [91].

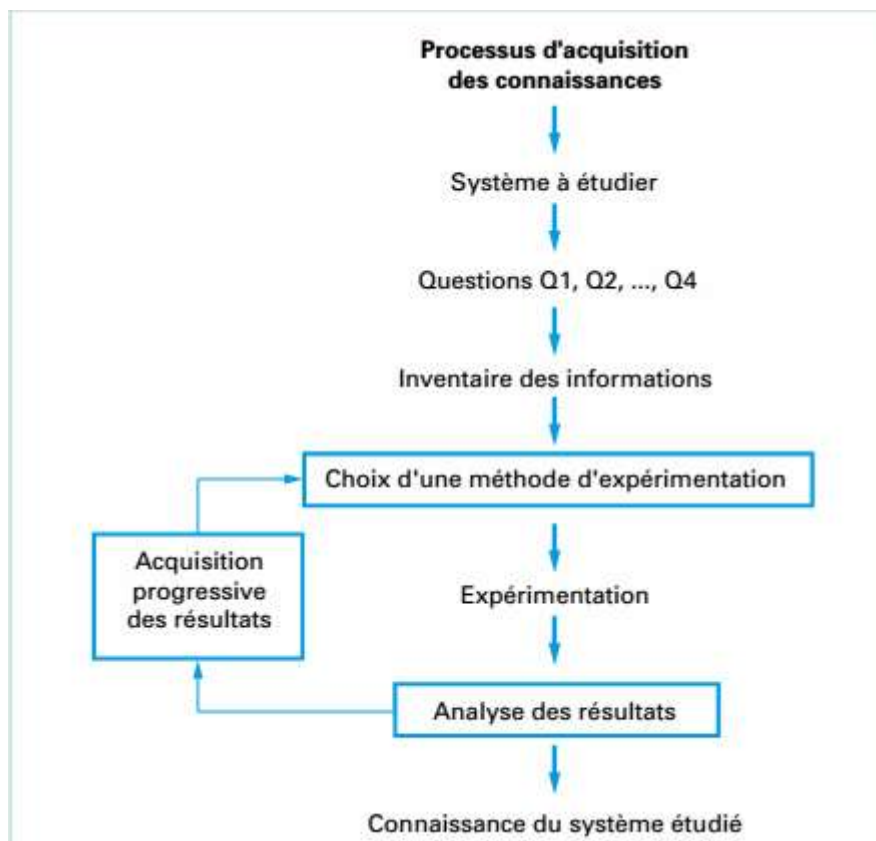


Figure II.12 : Schéma d'acquisition des connaissances [91].

II-2-7-1 Préparation de l'expérimentation

La préparation de l'expérimentation consiste en une réflexion préalable effectuée soit seul, soit en groupe, et permettant :

- de préciser avec soin les réponses qui seront enregistrées à chaque essai ;
- de rechercher tous les facteurs pouvant influencer sur le processus étudié ;
- de définir les domaines d'étude de chacun des facteurs ;
- d'envisager les erreurs systématiques possibles pour éventuellement s'en affranchir ;

- de prévoir les contraintes expérimentales possibles ;
- d'organiser des essais supplémentaires pour évaluer l'erreur expérimentale.

Cette réflexion préalable peut durer plusieurs heures au cours desquelles se dégagent avec précision les principaux éléments à prendre en compte pour organiser au mieux les essais. Il est ensuite facile de choisir les plans qui conviennent le mieux au problème posé : nombre de facteurs, ordre des essais.

II-2-7-2 Analyse des résultats

Lorsque l'on possède les résultats des essais, il faut s'assurer, avant d'entreprendre les calculs:

- qu'il n'y a pas de résultats aberrants ou faux ;
- que les niveaux ont bien été respectés au cours de l'expérimentation ;
- que le modèle mathématique retenu a priori représente bien les résultats d'expériences;
- que l'on a bien évalué les risques d'ambiguïté.

Étant sûr de la qualité de ses résultats, l'expérimentateur va pouvoir procéder aux calculs et à l'interprétation. En fonction des conclusions, il saura s'il a atteint pleinement son but ou s'il doit envisager une nouvelle série d'essais pour compléter son information [91].

II-2-7-3 Acquisition progressive de la connaissance

L'expérimentateur qui entreprend une étude ne connaît pas les résultats, il est donc sage d'avancer progressivement pour pouvoir réorienter les essais en fonction des premiers résultats. Une première ébauche permettra de mieux orienter les essais vers les seuls aspects intéressants de l'étude et d'abandonner les voies sans issues [86].

II-2-8 Système d'équations

Chaque point expérimental apporte une valeur de la réponse. Or cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. à la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$Y=Xa \quad (\text{eq.6})$$

Avec

Y : vecteur des réponses,

X : matrice de calcul qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé,

a : vecteur des coefficients [87].

II-2-9 Matrice d'expérience

La matrice d'expérience qui est la liste des essais à effectuer, du dispositif expérimental qui précise l'ordre des essais. Le plus souvent ces essais seront effectués dans un ordre aléatoire obtenu par permutation des lignes de la matrice d'expérience [92].

Il est maintenant possible d'introduire la matrice des expériences qui traduit les niveaux à assigner à chaque facteur pour chacun des essais. Le tableau II.1 suivant présente une matrice d'expériences pour trois facteurs à deux niveaux [93].

Tableau II.2 : Matrice d'expériences [93].

	Facteur A	Facteur B	Facteur C	Réponses
N° Essais	X₁	X₂	X₃	y
1	-1	-1	-1	y ₁
2	+1	-1	-1	y ₂
3	-1	+1	-1	y ₃
4	+1	+1	-1	y ₄
5	-1	-1	+1	y ₅
6	+1	-1	+1	y ₆
7	-1	+1	+1	y ₇
8	+1	+1	+1	y ₈

II-2-10 Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [87].

Le terme modèle linéaire est utilisé pour désigner une équation [94] :

$$Y = a_0 + a_1x_1 + \dots + a_mx_m \quad (\text{eq.7})$$

Où :

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- x_m représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- a_0, a_1, a_m sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

Ce modèle est appelé « modèle a priori » ou « modèle postulé » [87].

II-2-11 Différents types de plans d'expériences

Différents types de plans d'expériences peuvent être utilisés :

II-2-11-1 Plan mixte

Ces plans sont une classe spéciale d'expériences à surface de réponse dans laquelle le produit visé par l'enquête est constitué de plusieurs composants. Dans l'expérience mixte, la réaction dépend des proportions relatives des composants [95].

II-2-11-2 Plan criblage

Le criblage est un procédé de sélection qui permet de déterminer les éléments influents dans un ensemble initial de facteurs. Ce procédé compare les variations de la réponse suscitées par deux sources :

- Les variations du facteur étudié.
- Les variations de grandeurs considérées comme n'ayant pas d'effets sur la réponse [96].

II-2-11-3 Plans factoriels complets

Une première catégorie de plans d'expériences est destinée à fournir une information la plus complète possible sur des systèmes présentant relativement peu de facteurs [81]. La conception factorielle est utilisée pour obtenir la meilleure optimisation globale d'un processus

[95]. Ces plans consistent à tester toutes les combinaisons possibles, en faisant varier tous les facteurs à tous leurs niveaux de manière exhaustive, d'où leur nom de plans factoriels complets ou plus simplement plans complets [81].

II-2-11-4 Plan factoriel à deux niveaux

Les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Les premiers résultats obtenus grâce à ces plans peuvent toujours être complétés par de nouvelles expériences permettant d'atteindre le degré de précision et d'information recherché [91].

Les plans factoriels à deux niveaux sont d'une importance particulière parce que:

1. ils nécessitent relativement peu d'exécutions par facteur étudié.
2. L'interprétation des observations produites par les conceptions peut se faire en grande partie en utilisant des graphiques sensoriels, arithmétiques élémentaires et informatiques
3. lorsque les facteurs sont quantitatifs, bien qu'ils ne permettent pas d'explorer pleinement une vaste région de l'espace des facteurs, ils déterminent souvent une direction prometteuse pour une expérimentation plus poussée [97].

II-2-11-5 Plans fractionnaires

Les plans factoriels fractionnaires sont constitués de sous ensembles, judicieusement choisis, des objets de plans factoriels complets [85]. Ils donnent la possibilité de réaliser des plans factoriels avec moins d'expériences à travers le choix d'une fraction des essais. Ces plans permettent de tester un grand nombre de facteurs et de déterminer l'effet moyen de chaque facteur avec une précision très acceptable [95].

II-2-11-6 Plans à surfaces de réponse

Les plans à surface de réponse sont pour examiner la relation entre une réponse et un ensemble de facteurs ou variables expérimentales quantitatives. Ces méthodes sont souvent employées après avoir identifié quelques facteurs contrôlables et quand on cherche de trouver les paramètres des facteurs qui optimisent la réponse [95].

Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans pour surfaces de réponse est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2 :

– pour deux facteurs :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 \quad (\text{eq.8})$$

– pour trois facteurs :

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + a_{12} x_1 x_2 + a_{13} x_1 x_3 + a_{23} x_2 x_3 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + a_{33} x_3^2 \quad (\text{eq.9})$$

Il existe plusieurs types de plans du second ordre et les plus employés sont :

- Les plans composites centrés
- Les plans de Box- Behnken [86].

II-2-12 Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto est un graphique représentant l'importance de différentes causes sur un phénomène. Ce diagramme permet de mettre en évidence les causes les plus importantes sur le nombre total d'effet et ainsi de prendre des mesures ciblées pour améliorer une situation [98].

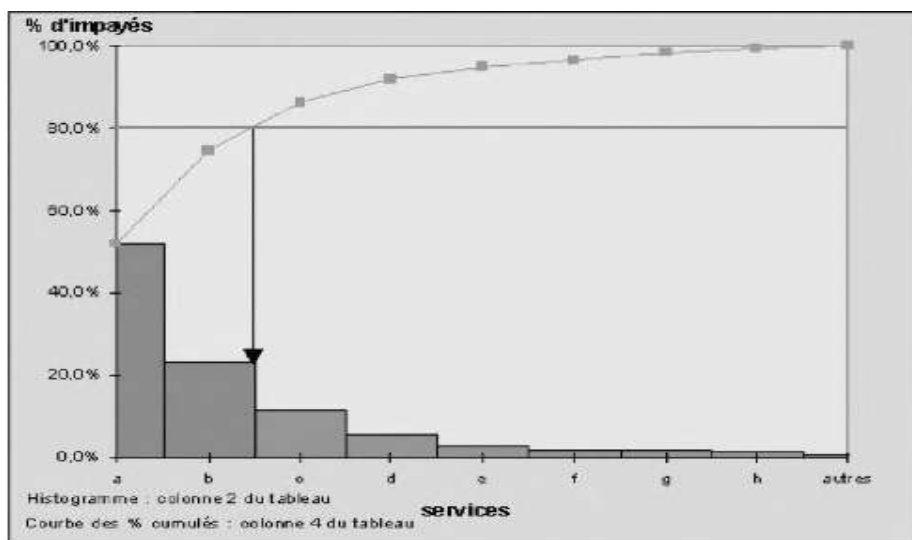


Figure II.13 : Diagramme Pareto [98].

L'analyse du diagramme Pareto cumulé met en évidence que les actions doivent porter sur les impayés des services a et b [98].

Chapitre III: Résultat et discussions

III-1 But

La protection contre la corrosion comprend une panoplie de traitements tels que la protection cathodique, les traitements de surface par revêtement métallique, ou encore la modification du milieu corrosif par ajout d'inhibiteurs de corrosion. En effet, ces derniers constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion.

L'objectif principal est de minimiser les expériences et de gagner du temps pour étudier la corrosion d'un acier dans un milieu salin et de développer l'utilisation d'inhibiteurs EC214 pour sa protection en ce milieu.

III-2 Facteur

- **Concentration de NaCl** : le milieu qui on a étudie l'expérience milieu salinité pour avoir comment le chlorure influencé sur l'acier.
- **Concentration d'inhibiteur EC214** : La concentration de l'inhibiteur a un effet sur la vitesse de corrosion qui agit directement sur l'efficacité inhibitrice. Elle est donc un facteur important. Pour confirmer la signification de l'effet de ce facteur sur la protection d'acier, nous avons ajouté des quantités varie à 2, 10 ppm.
- **Temps d'immersion** : Parmi les facteurs qui ont un effet sur la corrosion du plomb, nous citons le facteur du temps d'immersion, pour cela nous avons testé différents temps d'immersion d'acier de 15 à 60 min en milieu salin.

III-3 Réponse

La réponse choisie est la résistance de polarisation (R_p). Elle est mesurée par méthodes électrochimiques (Impédance).

III-4 Etude des propriétés d'inhibiteur

III-4-1 Procédure électrochimique

a) Dispositif expérimental (Voltalab)

L'étude électrochimique a été réalisée à l'aide d'une chaîne électrochimique qui comprend :

- Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des tests électrochimique est l'ensemble Potentiostat / Galvanostat PGZ 301 (figure III.1) associé au logiciel

«Volta Master 4» permettant aux mesures d'être indiquées et enregistrées automatiquement.



Figure III.1: Voltalab PGZ301

- Une cellule d'électrolyse en verre pyrex à trois électrodes thermostatées et à double paroi, de contenance 50 ml, de forme cylindrique.
- Une électrode de travail (ET) (Acier).
- Une contre électrode en platine (CE) dont le rôle principal est d'assurer la fermeture du circuit et ainsi le passage du courant.
- Une électrode de référence (ECS).

b) Les électrodes

✚ Electrode de travail

L'échantillon d'acier a été soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable (constitué d'un durcisseur) .L'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Le mode de préparation de surface d'acier (polissage mécanique, électrolytique, chimique).

Le polissage que nous avons effectué est mécanique. C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures et les différents oxydes susceptibles d'être présent à la surface. Cette opération s'effectue par frottement du métal sur un abrasif.

Après l'abrasion mécanique les échantillons sont rincés à l'eau distillée, et ensuite séchés à l'air.

Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS), schématisée par la séquence électrochimique $\text{Ag} / \text{AgCl} / \text{KCl}_{\text{sat}}$. Elle permet de mesurer ou de contrôler le potentiel de l'électrode de travail. Elle est placée aussi près que possible de l'électrode de travail dans le but de minimiser la chute ohmique, provoquée par la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence associée, et cela par une meilleure conception de la cellule et de l'appareillage.

Electrode auxiliaire (contre électrode)

Les contres électrodes utilisées sont des électrodes inattaquables en platine de forme carrée. Elles permettent la mesure de l'intensité de courant qui traverse la cellule et elles sont placées parallèlement à l'électrode de travail pour obtenir une bonne homogénéité du champ électrique et une répartition uniforme du courant.

c) Milieu corrosif

Les mécanismes de la corrosion salinité est un ensemble des interactions physico-chimiques et mécaniques entre les matériaux et cet environnement particulier. Sa forte teneur en chlorures la rend agressive vis-à-vis des aciers.

Le milieu dans lequel nous avons étudié l'expérience est un milieu salin, il est préparé à partir d'un produit NaCl ; la 1^{ère} solution 10g dans 1000ml d'eau distillée et pour la 2^{ème} solution 35g dans 1000ml d'eau distillée.

d) Cellules électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre pyrex à trois électrodes (figure III.2), cette cellule est munie d'une double paroi et d'un couvercle en verre à quatre orifices permettant ainsi le passage des trois électrodes.

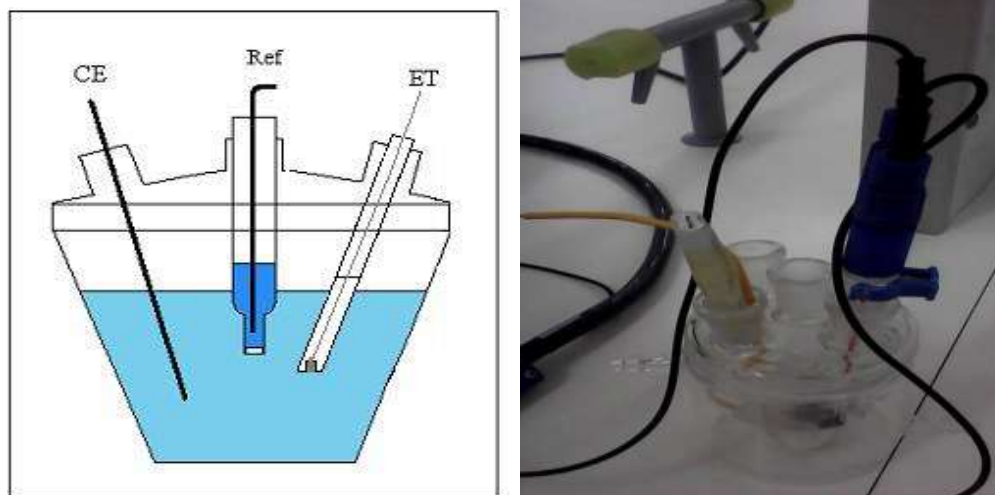


Figure III.2: Schéma de la cellule électrochimique

III-4-2 Mesures électrochimiques

a) Les courbes potentiodynamique

Les courbes intensité-potential sont tracées à l'aide d'un appareil Voltalab, piloté par un ordinateur. L'utilisation d'un potentiostat permet de faire varier le potentiel de l'électrode de travail par rapport à une électrode de référence. L'intensité du courant mesurée est celle qui circule entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Les courbes sont enregistrées au moyen d'un ordinateur couplé avec le potentiostat à l'aide d'un logiciel VoltaMaster 4.

b) Impédance

Les spectres d'impédance électrochimiques ont été réalisés à l'aide du même montage que précédemment, dans un domaine de fréquence de 100mHz à 100KHz avec amplitude du signal 10 mV et potentiel de travail E_{corr} .

Les mesures d'impédance électrochimique sont largement utilisées dans la recherche d'une meilleure connaissance des processus de corrosion et d'une évaluation plus sûre de la vitesse de corrosion. L'un des objectifs des courbes courant-potential qui consiste à recueillir des informations mécanistiques à des fins de modélisation du processus n'est que très partiellement atteint quand il s'agit de mesurer dans l'état stationnaire. En effet, elle ne rend compte que de la vitesse globale du processus ou de l'étape la plus lente qui limite la cinétique du processus. Parmi les techniques électrochimiques transitoires, l'impédance électrochimique permet d'avoir des informations sur les étapes élémentaires qui constituent le processus électrochimique global.

Elle va pouvoir différencier les divers phénomènes élémentaires sur la base de leur constante du temps.

III-4-3 Optimisation par les plans d'expériences

Pour résoudre ce problème, Il faut donc réduire le nombre d'expériences à effectuer sans pour autant perdre sur la qualité des résultats recherchés. L'utilisation d'un plan d'expériences donne alors une stratégie dans le choix des méthodes d'expérimentation. Leur succès dans la recherche et l'industrie est lié au besoin de compétitivité des entreprises, ils permettent une amélioration de la qualité et une réduction des coûts.

L'objectif principal de l'expérimentation est d'établir le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt Y , et des variables X_i de type : $Y = f(X_i)$.

Les trois facteurs étudiés et leur domaine d'étude sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : domaine des facteurs.

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau haut (+1)
Concentration du NaCl (g/l)	X_1	10	35
Concentration d'inhibiteur EC214 (ppm)	X_2	2	10
Temps d'immersion (min)	X_3	15	60

L'influence du temps d'immersion d'acier dans le milieu salin, la teneur du milieu salin et la concentration d'inhibiteur EC214 garantie une protection des attaques des molécules (Cl^-) a été menée via un plan de criblage qui nécessite 2 valeurs par facteur. Les niveaux : minimal et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1 et +1.

Nombre de facteur : $K=3$

Nombre de modalité : $m=2$

$$N = 2^K = 8$$

Le plan d'expériences que nous allons décrire dans cette partie nécessite de réaliser 8 expériences et vu que ce nombre est acceptable pour un travail de laboratoire un plan factoriel complet s'avère le mieux adapté pour cette étude, car il est plus précis.

✚ Matrice des effets

$$X = \begin{bmatrix} +1 & -1 & -1 & -1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & -1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & +1 \\ +1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{bmatrix}$$

La matrice des effets selon le plan factoriel complet choisi sont regroupés dans le tableau III.2 comme suit :

Tableau III.2 : matrice d'expérience.

N° essai	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

III-4- 3-1 Protocole

a) Matériel

- Une cellule d'électrolyse en verre ;
- Une électrode de travail (Acier) (ET) ;
- Une contre électrode en platine (CE) ;
- Une électrode de référence (ECS) ;
- Epruvette 50 ml ;
- Micropipette.

b) Produit

- Milieu salin 10g/l-35g/l ;
- Inhibiteur EC214.

c) Mode de réalisation

On fixe le temps d'immersion « 15min » acier dans la solution après avoir introduit 25 ml solution NaCl 10g/l dans la cellule et à chaque fois on varie la concentration d'inhibiteur EC214 (1ppm / 10ppm) , pour chaque manipulation on fait tracer l'impédances .On refait même protocole pour le temps d'immersion 60min .

Les essais sont menés conformément au plan de Yates pour les 3 facteurs. Les expériences se sont déroulées selon la matrice de ce plan. Elle représente la fixation des facteurs à différents niveaux, comme il est montré dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Matrice d'expériences

N° Essai	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{exp} R _p (Ohm.cm ²)
1	-1	-1	-1	10,7
2	+1	-1	-1	10,2
3	-1	+1	-1	9,2
4	+1	+1	-1	8,1
5	-1	-1	+1	11,2
6	+1	-1	+1	10,9
7	-1	+1	+1	7,4
8	+1	+1	+1	12,8

Pour le plan factoriel complet (X_1, X_2, X_3) , les interactions sont les suivantes : X_1X_2 , X_1X_3 , X_2X_3 , $X_1X_2X_3$. La matrice des effets résultante est présentée dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les expériences et les réponses pour les facteurs et les interactions

N° essai	a_0	X_1	X_2	X_3	X_1X_2	X_1X_3	X_2X_3	$X_1X_2X_3$	Y_{exp}
1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	+1	-1	10,7
2	+1	+1	-1	-1	-1	-1	+1	+1	10,2
3	+1	-1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	9,2
4	+1	+1	+1	-1	+1	-1	-1	-1	8,1
5	+1	-1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	11,2
6	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	10,9
7	+1	-1	+1	+1	-1	-1	+1	-1	7,4
8	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	12,8

III-4-3-2 Analyse statistique des résultats

a. Diagramme des facteurs principaux

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur la conversion.

L'effet moyen des facteurs principaux a été estimé à partir réponse moyen X_i (-1) et Réponse moyen X_i (+1) selon l'équation Eq.1.

➤ Effet moyen de X_i

$$a_i = (\bar{Y}(+1) - \bar{Y}(-1)) / 2 \quad (\text{Eq.1})$$

a_i : effet moyen ;

$\bar{Y}(+1)$: réponse moyenne quand X_i au niveau haut ;

$\bar{Y}(-1)$: réponse moyenne quand X_i au niveau bas.

➤ **Réponse moyen $X_i(-1)$**

$$\bar{Y}(-1) = (\sum Y_{j(-1)})/2 \quad (\text{Eq.2})$$

$\bar{Y}(-1)$: réponse moyenne quand X_i au niveau bas.

$Y_{j(-1)}$: réponse quand X_i au niveau bas.

➤ **Réponse moyen $X_i(+1)$**

$$\bar{Y}(+1) = (\sum Y_{j(+1)})/2 \quad (\text{Eq.3})$$

$\bar{Y}(+1)$: réponse moyenne quand X_i au niveau haut.

$Y_{j(+1)}$: réponse quand X_i au niveau haut.

➤ **Effet global de X_i**

$$E = \bar{Y}(+1) - \bar{Y}(-1) \quad (\text{Eq.4})$$

✚ **Facteur X_1**

• **Effet moyen**

➤ **Répons moyen**

Au niveau bas $\bar{y}_- = \frac{y_1 + y_3 + y_5 + y_7}{2} = 19,25$

Au niveau haut $\bar{y}_+ = \frac{y_2 + y_4 + y_6 + y_8}{2} = 21$

$$X_1 = \frac{\bar{y}_+ - \bar{y}_-}{2} = \frac{21 - 19,25}{2} = \mathbf{0,85}$$

• **Effet global**

$$E_{X_1} = \bar{y}_+ - \bar{y}_- = 21 - 19,25 = \mathbf{1,75}$$

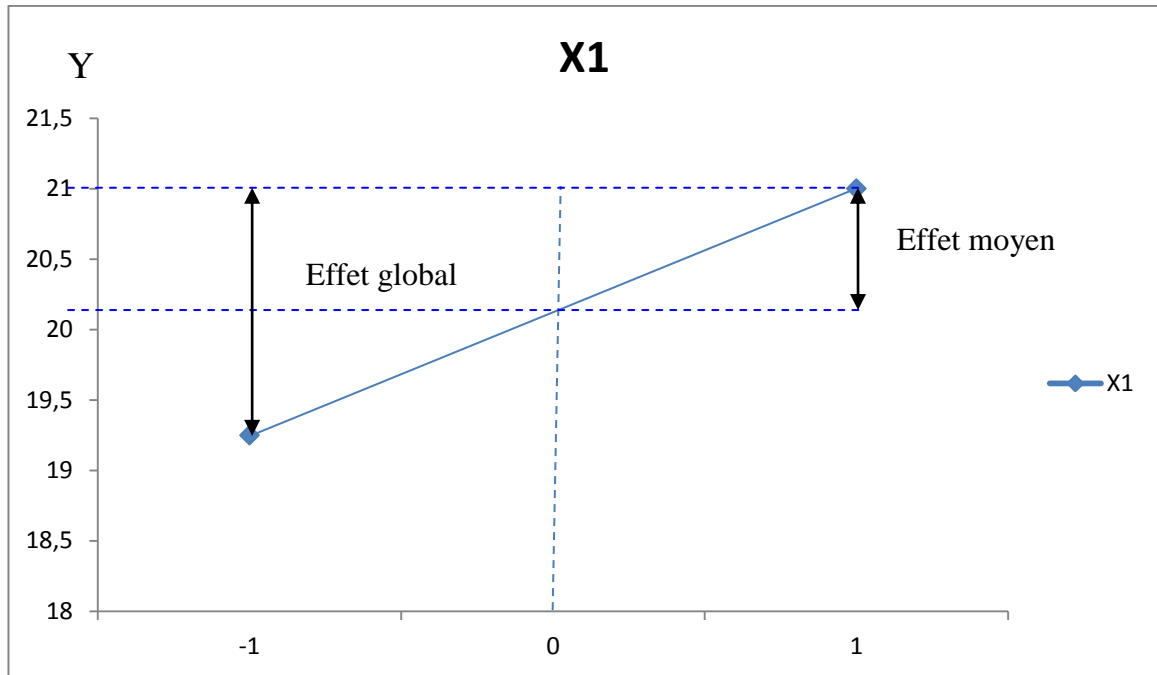


Figure III.3: graphique de l'effet global et de l'effet moyen de X_1

✚ Facteur X_2

- Effet moyen

- Répons moyen

Au niveau bas $\bar{y}_- = \frac{y_1 + y_2 + y_5 + y_6}{2} = 21,5$

Au niveau haut $\bar{y}_+ = \frac{y_3 + y_4 + y_7 + y_8}{2} = 18,75$

$$X_2 = \frac{\bar{y}_+ - \bar{y}_-}{2} = \frac{18,75 - 21,5}{2} = -1,37$$

- Effet global

$$E_{X_2} = \bar{y}_+ - \bar{y}_- = 21 - 19,25 = -2,75$$

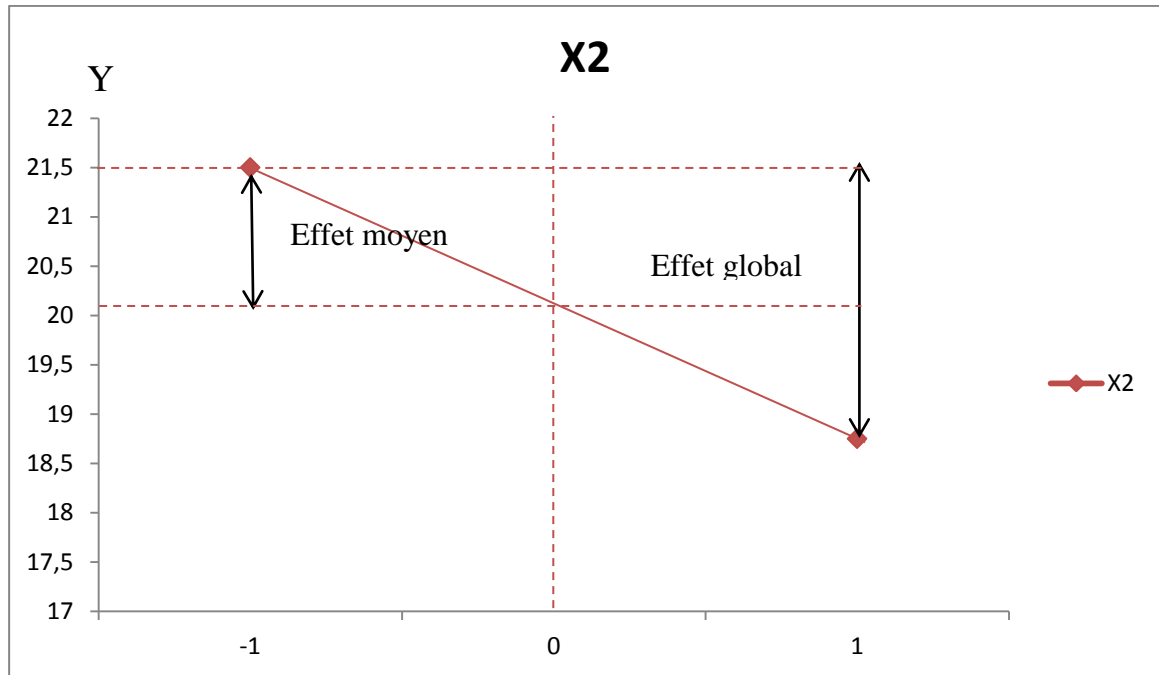


Figure III.4 : Graphique de l'effet global et de l'effet moyen de X_2

✚ Facteur X_3

- Effet moyen

- Répons moyen

Au niveau bas $\bar{y}_- = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4}{2} = 19,1$

Au niveau haut $\bar{y}_+ = \frac{y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{2} = 21,15$

$$X_3 = \frac{\bar{y}_+ - \bar{y}_-}{2} = \frac{21,15 - 19,1}{2} = \mathbf{1,02}$$

- Effet global

$$Ex_3 = \bar{y}_+ - \bar{y}_- = 21,15 - 19,1 = \mathbf{2,05}$$

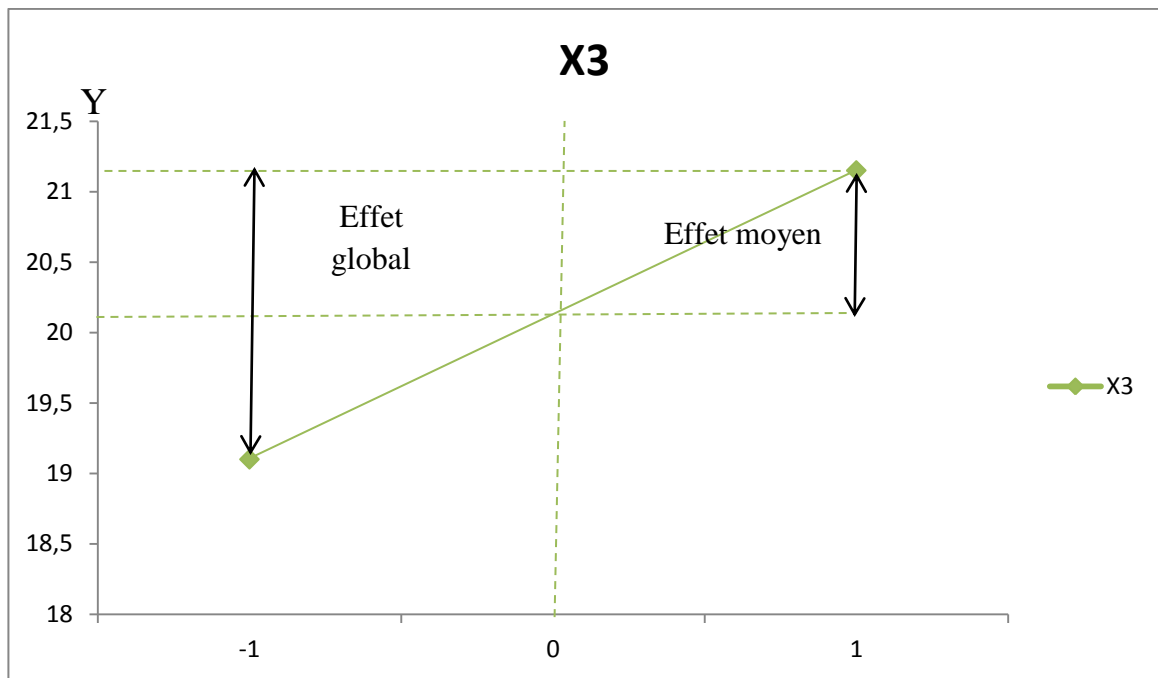


Figure III.5 : Graphique de l'effet global et de l'effet moyen de X_3 .

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence simultanée de tous les facteurs sur la résistance de corrosion. Nous pouvons d'après ce diagramme (Figure III.3 / III.4 / III.5) conclure que le temps d'immersion, concentration NaCl et la quantité d'inhibiteur, sont les facteurs les plus influents sur le taux de protection. Pour les deux facteurs (temps d'immersion, concentration NaCl) le sens de la variation est le même par la réponse, c'est-à-dire, lorsque la concentration NaCl et le temps augmentent la protection augmente. Le facteur concentration d'inhibiteur EC214, agit de manière opposée sur la réponse. Si l'on veut protéger l'acier, il faut travailler à 35g/l NaCl (niveau haut) et 2ppm EC214 (niveau bas) avec temps d'immersion 60min (niveau haut).

b. Diagramme des facteurs d'interactions

❖ Effet moyen d'interaction X_1X_2 (X_{12})

L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction. Cette interaction se traduit sur un diagramme (Figure III.6/III.7) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les droites s'écartent de la parallèle, plus le degré d'interaction est élevé.

L'effet moyen d'interaction a été estimé à partir d'effet moyen X_i au niveau haut et l'effet moyen X_i au niveau bas selon l'équation Eq.7.

Effet moyen X_1 au niveau haut X_2 : $\bar{Y}(+1) = \frac{Y_2 - Y_4 - Y_6 - Y_8}{2}$ (Eq.5)

Effet moyen X_1 au niveau bas X_2 : $\bar{Y}(-1) = \frac{Y_1 - Y_3 - Y_5 - Y_7}{2}$ (Eq.6)

$$a_1 = \frac{\bar{Y}(+1) - \bar{Y}(-1)}{2} \quad \text{(Eq.7)}$$

- Effet moyen de X_1 au niveau bas de X_2

$$X_i = -10,8$$

- Effet moyen de X_1 au niveau haut de X_2

$$X_i = -9,55$$

$$X_{12} = \frac{-9,55 - (-10,8)}{2} = 0,62$$

Tableau III.5 : Réponses moyen d'interaction X_1X_2 .

		X_2	
		-1	+1
X_1	-1	$\frac{Y_1 - Y_5}{2} = -0,25$	$\frac{Y_3 - Y_7}{2} = 0,9$
	+1	$\frac{Y_2 - Y_6}{2} = -0,35$	$\frac{Y_4 - Y_8}{2} = -2,35$

Nous traçons la courbe représentée dans la figure III.6 a partir des cordonnées regroupés dans le tableau III.5.

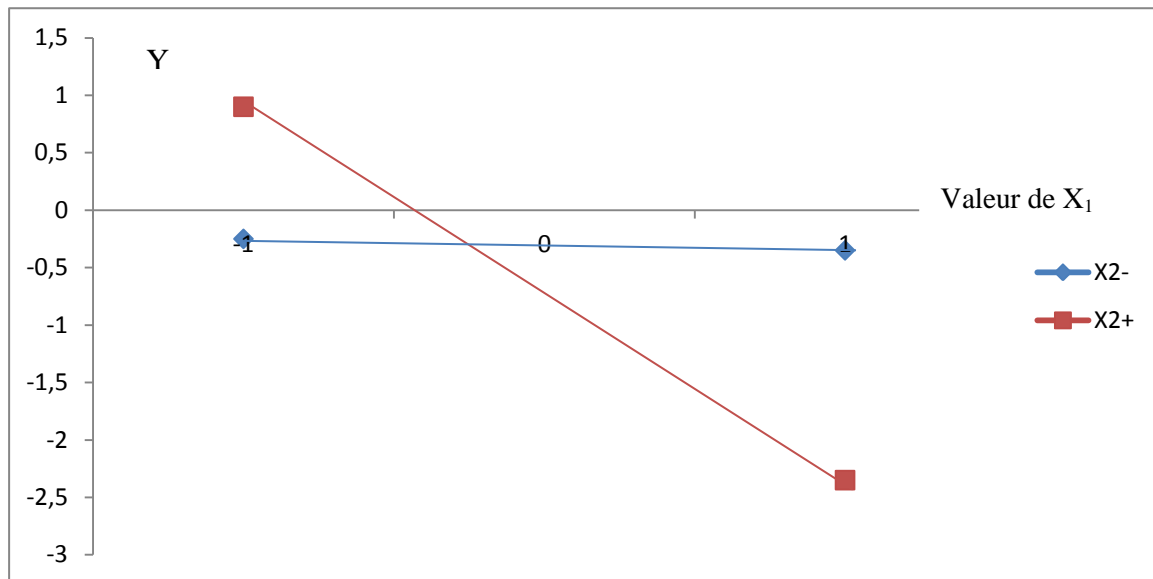


Figure III.6 : interactions entre les facteurs X₁ et X₂

D'après la figure III.6 on constate une forte interaction entre facteur concentration NaCl et la concentration d'inhibiteur.

❖ L'effet moyen de l'interaction X₂X₃ (X₂₃)

- Effet moyen de X₂ au niveau bas de X₃

$$X_{i-} = \frac{y_1 - y_2 - y_3 - y_4}{2} = -8,4$$

- Effet moyen de X₂ au niveau haut de X₃

$$X_{i+} = \frac{y_5 - y_6 - y_7 - y_8}{2} = -9,55$$

$$X_{23} = \frac{X_{i+} - X_{i-}}{2} = \frac{-9,55 - (-8,4)}{2} = -0,77$$

Tableau III.6 : Réponses moyen d'interaction X₂X₃.

		X ₃	
		-1	+1
X ₂	-1	$\frac{Y_1 - Y_2}{2} = 0,25$	$\frac{Y_5 - Y_6}{2} = 0,15$
	+1	$\frac{Y_3 - Y_4}{2} = 0,55$	$\frac{Y_7 - Y_8}{2} = -2,7$

Nous traçons la courbe représentée dans la figure III.7 à partir des coordonnées regroupés dans le tableau III.6.

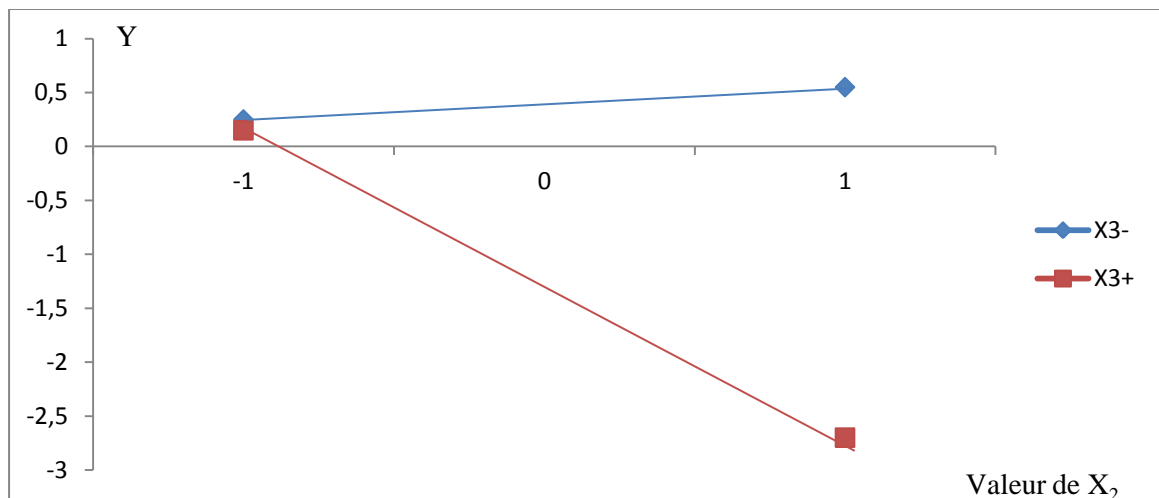


Figure III.7 : interactions entre les facteurs X₂ et X₃

D'après la figure III.7 on constate absence d'interaction entre facteur concentration d'inhibiteur et temps d'immersion dans le niveau haut et une faible interaction dans le niveau bas.

III-4-3-3 Stratégie du criblage

Dans le criblage, l'additivité est une hypothèse forte : on détermine donc la résistance de polarisation de chacun des facteurs. Le modèle mathématique utilisé est un modèle linéaire du 1^{er} degré :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + \dots + a_{k_j} X_k X_j. \text{ Avec : } k, j = 1 \text{ à } n \text{ (} n \in \mathbb{R} \text{)} \quad (\text{Eq.8})$$

La résolution de ce système donne la valeur des coefficients :

$$a_0 = \frac{y_1 + y_2 + y_3 + y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{8} = 10,06$$

$$a_1 = \frac{-y_1 + y_2 - y_3 + y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8}{8} = 0,43$$

$$a_2 = \frac{-y_1 - y_2 + y_3 + y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8}{8} = -0,68$$

$$a_3 = \frac{-y_1 - y_2 - y_3 - y_4 + y_5 + y_6 + y_7 + y_8}{8} = 0,51$$

$$a_{12} = \frac{y_1 - y_2 - y_3 + y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8}{8} = 0,63$$

$$a_{13} = \frac{y_1 - y_2 + y_3 - y_4 - y_5 + y_6 - y_7 + y_8}{8} = 0,83$$

$$a_{23} = \frac{y_1 + y_2 - y_3 - y_4 - y_5 - y_6 + y_7 + y_8}{8} = 0,21$$

$$a_{123} = \frac{-y_1 + y_2 + y_3 - y_4 + y_5 - y_6 - y_7 + y_8}{8} = 0,78$$

Le modèle linéaire s'écrit :

$$Y = 10,06 + 0,43X_1 - 0,68X_2 + 0,51X_3 + 0,63X_{12} + 0,83X_{13} + 0,21X_{23} + 0,78X_{123}$$

Tableau III.8 : Estimation du modèle.

N° essai	X ₁	X ₂	X ₃	Y _{exp}	Y _{modèle}	e (Y _{exp} - Y _{modèle})	e ²
1	-1	-1	-1	10,7	10,69	0,01	0,0001
2	+1	-1	-1	10,2	10,19	0,01	0,0001
3	-1	+1	-1	9,2	9,63	-0,01	0,0001
4	+1	+1	-1	8,1	8,11	-0,01	0,0001
5	-1	-1	+1	11,2	11,19	0,01	0,0001
6	+1	-1	+1	10,9	10,89	0,01	0,0001
7	-1	+1	+1	7,4	7,43	-0,03	0,0009
8	+1	+1	+1	12,8	12,77	0,03	0,0009

Variance des résidus

$$\sigma^2 = \frac{1}{n(\text{Nombre d'exp} - p(\text{Nombre coefficient}))} \sum e^2$$

$$\sigma^2 = \frac{1}{(8-3)} \sum e^2 = \frac{0,0024}{5} = 0,00048$$

✚ Variance commune des estimateurs

$$\sigma^2 = \frac{\sigma^2}{n} = \frac{0,00048}{8} = 6 \times 10^{-5}$$

✚ Calcul de t_i

A partir des résultats la signification des coefficients des facteurs et des interactions sont déterminée suivant la valeur obtenue de « t_i » ; t_i sont calculer avec la relation (Eq.9) :

$$t_i = \frac{a_i}{e_i} \quad (\text{Eq.9})$$

La table de Student donne pour un risque de 5% avec $n-p = 1$

$$t_{\text{crit}}(0.05, 1) = 12,71$$

$$t_1 = \frac{|a_1|}{e_1} = \frac{0,43}{0,01} = 43$$

$t_1 > 12,71$ **Significatif**

$$t_2 = \frac{|a_2|}{e_1} = \frac{0,68}{0,01} = 68$$

$t_2 > 12,71$ **Significatif**

$$t_3 = \frac{|a_3|}{e_1} = \frac{0,51}{-0,01} = -51$$

$t_3 < 12,71$ **n'est pas Significatif**

$$t_{12} = \frac{|a_{12}|}{e_1} = \frac{0,63}{-0,01} = -63$$

$t_{12} < 12,71$ **n'est pas Significatif**

$$t_{13} = \frac{|a_{13}|}{e_1} = \frac{0,83}{0,01} = 83$$

$t_{13} > 12,71$ **Significatif**

$$t_{23} = \frac{|a_{23}|}{e_1} = \frac{0,21}{0,01} = 21$$

$t_{23} > 12,71$ **Significatif**

$$t_{123} = \frac{|a_{123}|}{e_1} = \frac{0,78}{-0,03} = -26$$

$t_{12} < 12,71$ **n'est pas Significatif**

Une nouvelle régression est relancée en éliminant les facteurs et interactions non significatifs (des facteurs et interactions avec un $t_i > 12,71$). L'analyse de la variance montre le modèle postulé explique bien le phénomène étudié.

Modèle à retenir :

$$Y = 10,06 + 0,43X_1 - 0,68X_2 + 0,51X_3 + 0,63X_{12} + 0,83X_{13} + 0,21X_{23} + 0,78X_{123}$$

III-4-3-4 Etude graphique des effets des facteurs

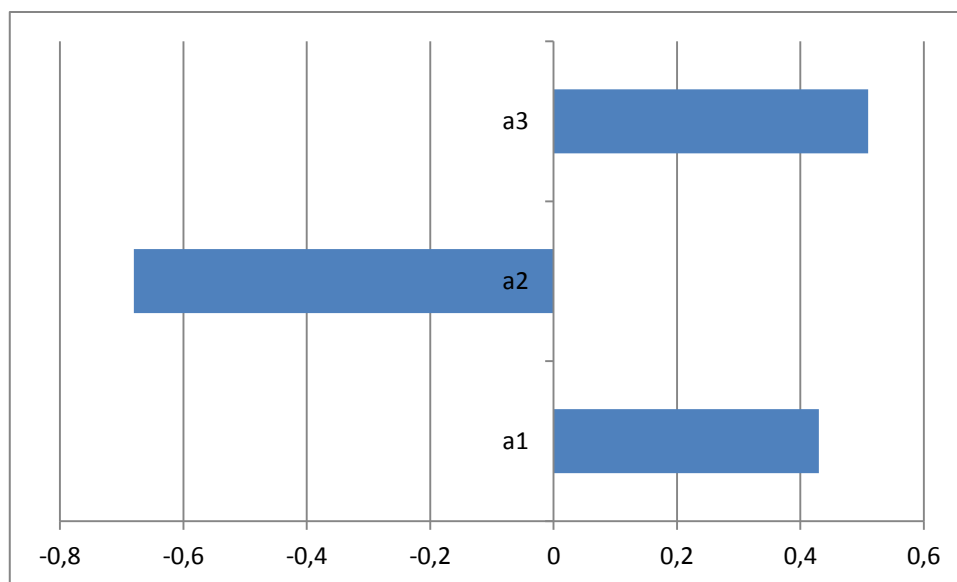


Figure III.8 : Représentation graphique des effets.

L'étude graphique montre que la concentration d'inhibiteur EC214 ($a_2 = -0,68$), suivi Temps d'immersion ($a_3 = 0,51$) ensuite la concentration du NaCl ($a_1 = 0,34$).

Le diagramme de Pareto appuie sur les résultats donnés par le diagramme des effets en classant les facteurs selon leur contribution dans la variation de la réponse et permet de dégager les facteurs les plus influents.

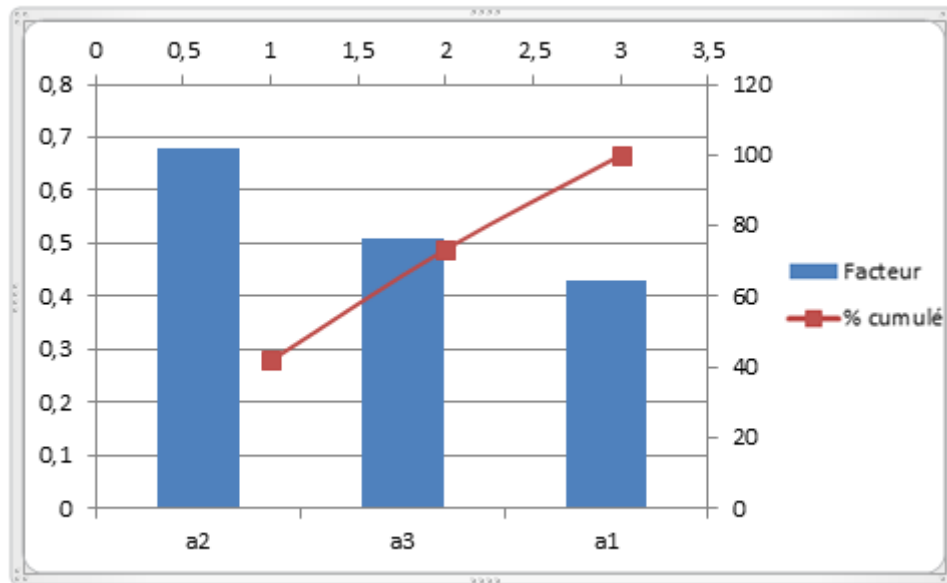


Figure III.9 : Effets Pareto individuels et cumulés

Le diagramme de Pareto appuie les résultats donnés par le diagramme des effets en classant les facteurs selon leur contribution dans la variation de la réponse et permet de dégager les facteurs les plus influents.

La loi de Pareto dit que 80% des effets sont dus à 20% des causes. Ainsi, En se basant sur la loi de Pareto les facteurs qui influent à plus de 80% résistance de la corrosion sont la concentration d'inhibiteur EC214 et temps d'immersion.

Conclusion général

Conclusion général

Notre étude a porté sur la détermination des conditions optimales des paramètres influents positivement sur la protection d'acier des attaques du Cl⁻. Pour ce faire, on a utilisé une méthode électrochimique (impédance) dont le but de calculer la résistance à la corrosion dans différent condition suivie d'une méthode plan d'expérience complet à deux niveaux.

Trois paramètres opératoires ont été choisis : le temps d'immersion, concentration NaCl et la quantité d'inhibiteur EC214. Pour le temps d'immersion et la concentration NaCl affect au niveau haut lorsque ces dernies augmentent la protection augmente par contre la concentration d'inhibiteur EC214 agit de manière opposée sur la réponse (niveau bas).

On constate qu'il y a une forte interaction entre concentration NaCl et la concentration d'inhibiteur par contre on observe absence interaction entre facteur concentration d'inhibiteur et temps d'immersion dans le niveau haut et une faible interaction dans le niveau bas.

Par conséquent, cette étude nous a permis de conclure si l'on veut protéger l'acier, il faut travailler à 35g/l NaCl (niveau haut) et 2ppm EC214 (niveau bas) avec temps d'immersion 60min (niveau haut).

Résumé

Notre étude est basée sur la protection de l'acier dans un milieu salin, Le phénomène de corrosion correspond à la dégradation d'un métal, ou d'un alliage métallique, par des réactifs gazeux ou en solution. À l'échelle de la planète, chaque seconde, cinq tonnes d'acier sont oxydées en rouille, pour cela nous avons abordé l'étude de ce phénomène et réalisé ce travail par la méthode électrochimique l'impédance avec application de plan d'expérience qui est la suite ordonnée d'essais d'une expérimentation, chacun permettant d'acquérir de nouvelles connaissances en maîtrisant un ou plusieurs paramètres d'entrée pour obtenir des résultats validant un modèle avec une bonne quantité d'inhibiteur EC204 et gagné le temps.

D'après le résultat on peut avoir le temps d'immersion 60min avec 2ppm de concentration d'inhibiteur EC204 dans un milieu à 35g/ L de NaCl c'est les conditions qui sont appliquées pour protéger l'acier.

Mots clés : Corrosion, protection, l'acier, l'impédance, plan d'expérience.

Abstract

Our study is based on the protection of steel in a saline environment. The phenomenon of corrosion corresponds to the degradation of a metal, or a metal alloy, by gaseous reactants or in solution. On a planetary scale, every second, five tons of steel are oxidized to rust, for this we approached the study of this phenomenon and carried out this work by the electrochemical impedance method with application of an experimental design. Which is the ordered series of tests of an experiment, each allowing to acquire new knowledge by mastering one or more input parameters to obtain results validating a model with a good quantity of inhibitor EC204 and save time.

From the result we can have the immersion time 60min with 2ppm of EC204 inhibitor concentration in a medium at 35g / L of NaCl these are the conditions that are applied to protect the steel.

Keywords: Corrosion, protection, steel, impedance, experimental design.

Référence

- [1] N. Bouamama, S. Madene, Elaboration d'un revêtement à base d'oxyde de cérium destiné à la protection de la corrosion de l'acier en milieu marin, Université Abderrahmane MIRA – Bejaia, 2015, page 3.
- [2] K. Dob, Etude électrochimique de l'efficacité inhibitrice de substances vertes sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu aqueux, Université 20 Août 1955 Skikda, 2018, page 5.
- [3] L.L. Sheir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion, Volume 2 (Corrosion Control), third edition 1994. Page 1.
- [4] H. Hamani, Synthèse, caractérisation et étude du pouvoir inhibiteur de nouvelles molécules bases de Schiff, Université Ferhat Abass-Sétif-1, 2015, page 4.
- [5] El.A. Nouicer, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface, Université Mentouri de Constantine, 2009, page 5.
- [6] N. Perez, Electrochemistry and corrosion science, University of Puerto Rico, 2004, page 1.
- [7] J-B, Camon, Elaboration et caractérisation de revêtements anti-corrosion par voie sol gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Université de Toulouse, 2012. Page 9.
- [8] Z.Aberdache, A.Aissat, Effet de salinité (Cl⁻) et l'oxygène dissous sur la piquuration de l'acier inoxydable Z12C13 et son inhibiteur, Université M'hamed Bougara – Boumerdes, 2017, page 4.
- [9] L. Sheir, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion, Volume 1 (Metal/Environment Reactions), third edition 1994, page 4.
- [10] N. Lebozec, Thèse Doctorat « Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion », Université de Bretagne Occidentale (2000), page 16.
- [11] N.Abdulwali, Inhibition de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique par les composés thiazoles et benzimidazoles, Université Mohammed V –Rabat, 2016, page 27.
- [12] S. Payan, Comportement à la corrosion galvanique de matériaux composites à matrice d'alliage d'aluminium renforcée par des fibres de carbone haut-module, Université Bordeaux I, 2001, page 18.

- [13] B.Guebli, H, Gassarellil, Etude des Phénomènes de Corrosion liés à la Détérioration des Aciers pour tubes Galvanisés, Université Arbi Tbessi-Tebessa, 2015/2016, page 39,40.
- [14] L.Carbonell, Introduction à la métallurgie et à la métallurgie de soudage, Institut de soudage industrie, 2016.
- [15] Z.Bouadda, I.Kaci, L'étude de l'effet de la salinité et le pH sur la performance des inhibiteurs de corrosion sur une électrode en acier au carbone, Université M'hamed Bougara – Boumerdes, 2015/2016, page 9
- [16] E.McCafferty, Introduction to Corrosion Science, Springer New York Dordrecht Heidelberg London, 2010, 16,17.
- [17] F.Ziani, M.Benyahia, L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone par les huiles essentielles en milieu acide sulfurique, Université Dr Moulay Tahar de Saida, 2014, page 5.
- [18] I.Vervisch-Fortuné, Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton, Université de Toulouse, 25 septembre 2009, page 24.
- [19] H.Marmi, Amélioration de la résistance à la corrosion électrochimique des aciers par utilisation des inhibiteurs, Université Mohamed Khider-Biskra, 2017, page 3.
- [20] N.Akilal, Étude de la corrosion de la soudure de l'acier A33 utilisé en construction navale, Université Abderrahmane Mira de Béjaïa, 2007,
- [21] L. Jaubert, Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et techniques électrochimiques, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 24 Septembre 2004, page 15.
- [22] H. El Bakouri, Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide ortho phosphorique par un antibiotique organique, Faculté des sciences d'Oujda 30 septembre 2000, page 3, 4.
- [23] N. Saigaa, Etude physicochimique de l'inhibiteur de la corrosion d'un acier au carbone en milieu acide sulfurique, Université Arbi Tébessi-Tebessa, 30/05/2016, page 6.
- [24] J. Baptiste Cambon, Elaboration et caractérisation de revêtements anti corrosion par voie sol gel sur l'acier inoxydable martensitique X13VD, Université de Toulouse, 14 Décembre 2012, page 9.
- [25] M. Smara, CH. Zaoui Étude de l'effet inhibiteur du Thymol sur la corrosion de l'acier en milieu acide chlorhydrique. Approche électrochimique et théorique (DFT), Université de Djilali Bounaama de Khemis Miliana, 2017-2018, page 7.

- [26] Y.Lazhar, Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage, Université Constantine1, 2013, page 15.
- [27] M.Olivier, Les acier dans la construction, Boulevard de ville Fontaine, France, 2006, page 42.
- [28] A.Kozlowski, Propriétés et usages des aciers et des fontes, techniques de l'ingénieur, 10 juin 2006, page 12.
- [29] W. Pacquentin, Contribution à l'étude des propriétés physico-chimiques des surfaces modifiées par traitement laser : application à l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables, Université de Bourgogne, 25/11/2011, page 6.
- [30] k. Douidi, Etude de l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité inhibitrice de l'extrait brut de trigonella foenum-graecum L visà-vis de la corrosion de l'acier au carbone en milieu d'acide chlorhydrique 1N HCl, Université Ziane Achoure de Djelfa, 12/10/2014, page 9.
- [31] Z.Amy, Caractérisation de l'acier inoxydable X5CrNi18-10 et étude de son oxydation à température, Université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou, 2013, page 4.
- [32] F.Constantin, Etude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, Université de Pitesti-Roumanie, 2011, page 26.
- [33] KH,Gharbi, Etude de corrosion et protection des équipements de production du gaz brut à HASSI R'mel, Université Kasdi Merbah Ouargla, 27/5/2015, page 13
- [34] S.Randu, Protection des ouvrages métalliques, la Fédération Nationale des Travaux Publics (FNTP), Décembre 2019, page 16.
- [35] M.Landowiski, B.Lemoine, Concevoiret construire en acier, avenue de Versailles F-75016 Paris France, 2005, page 94,95.
- [36] Ch.Vargel, Corrosion of aluminium, technique et ingénierie, Dunod, 2002, page 200.
- [37] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, Corrosion and corrosion control, Fourth edition, 2008, page 303.
- [38] C.Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, COR(1005) 14.
- [39] V.S.Sastri, Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice, Canada, 2011, Page 106.
- [40] P.R.Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, the McGraw-Hill Companies, 2000, page 834.
- [41] G.Trabanelli, M.Dekker. Y.Mansfield, F, Corrosion Mechanism, 1987, page 119.

- [42] P.S. Negi, et al, Antibacterial activity of turmeric oil: a byproduct from curcumin manufacture, 1999.
- [43] D Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presses polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1997.
- [44] Scully, J.C, The Fundamentals of Corrosion, International Series of Monographs on Materials Science and Technology, 2nd Ed. Pergamo International, Oxford, Vol. 17, 1975.
- [45] Stephen D. Cramer, Bernard S. Covino, Jr, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, 2003, page 15.
- [46] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd Ed, McGraw-Hill Book Co, 1986.
- [47] Y. I. Kuznetsov, A. D. Mercer, and J. G. N. Thomas, Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. Boston, MA: Springer US, 1996.
- [48] P. R. Roberge, Handbook of corrosion engineering, New York, 2012.
- [49] G. TrabANELLI, V. Carassiti, Corrosion Science and Technology: Plenum Press, New York, 1970.
- [50] G. A. Marsh and E. Schaschl, "Laboratory Method for Corrosion Inhibitor Evaluation," CORROSION, vol. 12, no. 11, page, 18–22, 1956.
- [51] E. Schaschl, Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. In: Ed. By C.C. Nathan, Houston, NACE Corrosion Inhibitors, USA, National Association of Corrosion Engineers, 1973, page 28-41.
- [52] Branko N. Popov, Corrosion Engineering Principles and Solved Problems, University of South Carolina, 301, Main Street Department of Chemical Engineering Swearingen Engineering Center Columbia, SC 29208, page 586.
- [53] R. Winston Revie, Herbert H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control an Introduction to Corrosion Science and Engineering, Fourth Edition, page 303.
- [54] Gentil, V. (2003). Corrosão, 4^a ed., Rio de Janeiro: LTC.
- [55] K.A. Desa, M.S. Ashworth, 6th European Symposium on corrosion inhibitors, Ferrare, Italy, 1985, page 769.
- [56] J. P. Millet, Durabilité et Corrosion (Cours Master Science et Technologie des Matériaux), Pitesti 2008.
- [57] Audisio, S., Mazille, H., Sinicki, C, Corrosion des métaux et alliages: corrosion et génie industriel (document de stage, formation continue), Centre d'actualisation scientifique et technique INSA-Lyon, 1984.
- [58] A.J. Coleman, H.N. McMurra, G. Williams, A. Afseth, G. Seamans, Sci. Forum, 519 – 521 (PART), 2006.

- [59] S. Bradford, Corrosion and Protection, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992.
- [60] P. Bommersbach, D. Francis, P. I. Lyon, and I. A. Saint-etienne, "Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques par," Doc'INSA, Villeurbanne, 2005.
- [61] H. Ali, et al The ability of thapsigargin and thapsigargin to activate cells involved in the inflammatory response. Br. J. Pharmac. Vol 85,1985, page705.
- [62] E.Bayet, Contribution a la mesure de l'impédance électrochimique locale. Conception et mise au point d'une nouvelle technique basée sur l'électrode vibrante (svet) , applications a des systèmes modèles et a des cas de corrosion 1997, page 137.
- [63] H.Girault, Electrochimie physique et analytique, 2007, page441.
- [64] C .Gabrielli M Keddam et H Takenouti, Spectroscopie d'impédance Électrochimique appliquée à l'étude de la corrosion, 2007.
- [65] A.vander vorst D vanhoenacker, bases de l'ingénierie micro-onde, 1996, page142.
- [66] M .E.Orazem B Tribollet, Electrochemical Impedance Spectroscopy, 2008, page 31,124.
- [67] F.Ropital, corrosion et dégradation des matériaux métalliques, 2009 page 130
- [68] A.Vaucamps, les réseaux avec Cisco, 2009, page 133.
- [69] C.Gabrielli, méthodes électrochimiques mesures d'impédances, revue, volume 21,1998, page 3.
- [70] Morakchi A Hamel A Zazoual et R Kherrat, Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique des inhibiteurs de corrosion destinés au circuit de refroidissement, 2008.
- [71] N.can, D. barnoud, S.M .Schneidre, traité de nutrition artificielle de l'adulte, 2006, page531, 434.
- [72] J-B.Jorcin, spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu, Toulouse, 2007, page 10,11.
- [73] P.Marcus, F.Mansfeld, Analytical Methods in corrosion science and engineering, 2006, page 464, 465,475.
- [74] V.F. Lvovich, Impedance spectroscopy applications to electrochemical and dielectric phenomena, 2012, page 5.
- [75] C.Blanc, I.Aubert, couplage :mécanique-microstructure-corrosion,2018, page 517.

- [76] D.Landolt, corrosion et chimie de surfaces des métaux, 2003, page 195.
- [77] E-H.Aglzim, caractérisation par spectroscopie d'impédance de l'impédance complexe d'une pile à combustible en charge, page 61,68-70, 2009.
- [78] L.Oniciu, Constantines E, « Electrochimie si corozioane », Editura Didactica si pedagogica, bucuresti, 1982, page, 52-95.
- [79] N.Parviz, propriétés acoustiques des matériaux, 2006, page 122.
- [80] Basics of electrochemical impedance spectroscopy, <http://web2.uconn.edu/rusling/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy.pptx,2015,page8>.
- [81] L.Gendre, A.Savary, B. Soulier, Les plans d'expériences, 2009, page 1.
- [82] M.Hajayech, A.Grine, Z.Mestiri, I.Hamrit, Optimisation du taux d'absorption des couches bébés par les plans d'expériences, Institut Supérieur des Etudes Technologiques de Mahdia, 2007, page 1.
- [83] R.Linder, les plans d'expériences « un outil indispensable à l'expérimentateur », paris, 2005, page 1,15.
- [84] J.Mendham, Analyse chimique quantitative de vogel, 6^e edition, Bruxelles, 2005, page 156.
- [85] J.J.Droesbeke, J.Fine, G.Saporta, Plans d'expériences: applications à l'entreprise, edition technip, France, 1997, page 20.
- [86] J.Goupy, Introduction aux Plans d'expériences, Dunod. Paris, 2001, page 6,8.
- [87] J.Goupy, Modélisation par les plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, R275, 2016, page 54.
- [88] J.L.Goupy, Étude comparative de divers plans d'expériences, France, 1999, page 6.
- [89] P.Triboulet, Notions de bases sur les plans d'expériences, 2008, page 49.
- [90] A.Amrani, N.F.Korti, Amélioration de la qualité de Bpe à jeune âge, Université Aboubakr Belkaïd, Tlemcen, 2018, page 25.
- [91] Goupy, Plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur - PE230, 1997, page 46.
- [92] G.Saporta, Probabilités, analyse des données et statistique, 3^e édition, paris, 2011, page 524.

- [93] I.Yahaioui, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Université A-Mira, Bejaia, 2016, page 31.
- [94] Z.Klaus, Discrete Choice Experiments in Marketing "Use of Priors in Efficient Choice Designs and Their Application to Individual Preference Measurement", Germany, 1997, page 15.
- [95] B.Wahadame, Analyse et optimisation du fonctionnement de plies à combustible par la méthode des plans d'expériences, Université de Franche-comte, 2006, page 24.
- [96] A.El Hami, P.Pouget, Les systèmes mécatroniques embarqués 2: Analyse des causes de défaillances, modélisation, simulation et optimisation, 2^e édition, London, 2015, page 152.
- [97] G.E.P.Box, J.S.Hunter, W.G.Hunter, Statistics for Experimenters « Design, Innovation, and Discovery », Canada, 2015, page 173.
- [98] E.Gautier, La gestion de projet en Faculté, France, 2015, page 40, 41.