



République algérienne démocratique et populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université larbi ben m'hidi oum el bouaghi
Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie
Département des sciences de la matière



N° d'ordre : .../2018

THESE DE DOCTORAT

Pour l'obtention de diplôme de Docteur en chimie

Option : Chimie des Matériaux

Modélisation des processus de corrosion localisée et prévision de la performance des inhibiteurs

Présenter par :

Yakoub Boukhari

Sous la direction de:

Dr Mohamed Nadir Boucherit

Devant le jury de soutenance suivant :

Pr. Mustapha Bouhanguel	Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi	Président
Pr. Boubakeur Boudine	Professeur à l'université de Constantine 1	Examineur
Pr. Mourad Zaabat	Professeur à l'université d'Oum El Bouaghi	Examineur
Pr. Benahmed Merzoug	Professeur à l'université de Tébessa	Examineur
Dr Mohamed Nadir Boucherit	Directeur de Recherche URDIN/COMENA	Rapporteur

Année Universitaire : 2017/2018

DEDICACES

Je dédie ce travail à...

- ✓ Mes chers parents ;
 - ✓ Ma femme ;
 - ✓ Mes frères et mes sœurs ;
 - ✓ Toute ma famille ;
 - ✓ Mes amis ;
 - ✓ A tous ceux que j'aime.

REMERCIEMENTS

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

Je remercie le promoteur de ce travail : Dr. M.N Boucherit, Directeur de Recherche et Directeur de l'Unité de Recherche et Développement de l'Ingénierie Nucléaire : URDIN pour les précieux conseils qu'il m'a prodigué tout au long de mon travail.

Je remercie le co-promoteur de ce travail : Pr. Mourad Zaabat, directeur de laboratoire, professeur à l'université Larbi Ben M'hidi Oum El Bouaghi pour l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail.

Mes sincères remerciements au Pr. Mustapha Bouhanguel, Professeur à l'université de Oum El Bouaghi pour avoir bien voulu présider la séance de présentation orale de ma thèse.

Je tiens ensuite à remercier les membres du jury pour avoir examiné et commenté avec intérêt ma thèse.

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

Je remercie les responsables du Centre de Recherche Nucléaire de Birine pour m'avoir accueilli et m'avoir permis de concrétiser ce travail.

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

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Principe d'une réaction en chaîne.....	7
Figure 1-2: Modélisation de l'échelle INES.....	11
Figure 1-3: Schéma synoptique de l'installation nucléaire de Birine.	12
Figure 1-4: Diagramme de Pourbaix du fer	17
Figure 1-5: Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif.....	19
Figure 1-6: Illustration du sous-apprentissage et sur-apprentissage lors de l'apprentissage.	26
Figure 1-7: Architecture générale des ANN.	27
Figure 1-8: Le modèle d'un neurone artificiel.	28
Figure 1-9: Illustration de l'auto-encodeur.....	30
Figure 1-10: Illustration de la couche Softmax.	31
Figure 1-11: L'architecture des réseaux de neurones profonds.....	32
Figure 1-12: Architecture générale de l'ANFIS.	33
Figure 1-13: Opérateurs de croisement et de mutation.....	35
Figure 1-14: Mise à jour d'une particule avec l'algorithme PSO.....	37
Figure 1-15 : La classification des données en deux classes SVM.	38
Figure 1-16: Exemple d'arbre de régression.....	40
Figure 1-17: Exemple de l'évolution de la solution par l'algorithme LARS.....	41
Figure 1-18: Exemple de fonctionnement de la méthode des k-plus proches voisins.....	42
Figure 1-19: Illustration d'une séparation linéaire en deux classes d'un ensemble de données.	44
Figure 1-20: Illustration la différence entre GLM et Robust en présence d'un point aberrant.....	45
Figure 2-1: Observation de la surface de l'acier : (a) observation macroscopique ; (b) observation microscopique ; (c) observation microscopique après attaque au nital.	49
Figure 2-2: pH-mètre et conductivimètre utilisé.....	50
Figure 2-3 : Image descriptive du montage électrochimique	50
Figure 2-4: Image descriptif de la cellule électrochimique.	51
Figure 2-5: Image de l'électrode de travail.....	52
Figure 2-6: Potentiostat de marque EG&G modèle 273A.....	53

Figure 2-7: Courbe montrant l'évolution de la densité du courant en fonction du potentiel et prélèvement du potentiel de piqûration Epiq.	54
Figure 3-1: Effet de la concentration des chlorures sur le pH et conductivité.....	73
Figure 3-2: Voltammogramme de l'acier en l'absence et en présence des chlorures.....	74
Figure 3-3: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des tungstates.	74
Figure 3-4: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des molybdates.....	76
Figure 3-5: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des silicates.	77
Figure 3-6: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des carbonates.	79
Figure 3-7: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des bicarbonates.	80
Figure 3-8: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des phosphates.	82
Figure 3-9: Evolution du potentiel de piqûration en fonction de la concentration des hydrogénophosphates.....	83
Figure 3-10: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des dihydrogénophosphates.	84
Figure 3-11: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des iodates.	85
Figure 3-12: Variation du potentiel de piqûration en fonction de la concentration des iodates et en présence de l'inhibiteur et de l'agent piqûrant : a) les tungstates, b) les molybdates, c) les silicates, d) les phosphates, d) les hydrogénophosphates, e) les carbonates.....	86
Figure 3-13: Comparaison entre les inhibiteurs.....	88
Figure 3-14: Effet du pH sur le potentiel de piqûration Epiq.	90
Figure 3-15: Effet de la conductivité ionique sur le potentiel de piqûration Epiq.....	90
Figure 3-16: Différentes formes de voltammogrammes $I = f(E)$	91
Figure 3-17: L'effet du pourcentage de la phase d'apprentissage sur le coefficient de corrélation (R) pour chaque algorithmes ; (a) DN-EA ; (b) GA-ANN; (c) LSSVM; (d) PSO-ANN; (e) ANN; (f) ANFIS; (g) KNN; (h) KBP; (i) RT; (j) LDA ; (k) Robuste ; (l) GLM.....	95

Figure 3-18: L'effet de la forme des concentrations sur le coefficient de corrélation (R) pour chaque algorithmes ; (a) DN-EA ; (b) GA-ANN; (c) LSSVM; (d) PSO-ANN; (e) ANN; (f) ANFIS; (g) KNN; (h) KBP; (i) RT; (j) LDA ; (k) Robuste ; (l) GLM.....	98
Figure 3-19: Effet du nombre de neurones dans la couche cachée et de EQM sur le coefficient de corrélation (R) dans les deux phases et pour les trois algorithmes (GA-ANN, PSO-ANN et ANN).	100
Figure 3-20: Effet du nombre des générations et du nombre des individus sur le coefficient de corrélation (R) dans les deux phases ; a) GA-ANN, b) GA-ANN, c) PSO-ANN, d) PSO-ANN).....	102
Figure 3-21: Effet de la valeur de régularisation C et largeur sigma2 sur le coefficient de corrélation (R)	103
Figure 3-22: Effet du nombre de Cluster_n et Epoch_n sur le coefficient de corrélation (R)	104
Figure 3-23: Effet du nombre de MinParent et du nombre de MinLeaf sur le coefficient de corrélation (R).....	105
Figure 3-24: Effet du nombre de voisins k et la fonction de distance sur le coefficient de corrélation (R).	106
Figure 3-25: Effet de la valeur de Fact_ech et de la valeur de BorneLAR sur le coefficient de corrélation (R)..	107
Figure 3-26: Effet de la valeur du L2 Weight Regularization et de la valeur de la Sparsity Regularization sur le coefficient de corrélation (R).....	108
Figure 3-27: Effet de la valeur de la sparsity proportion et du nombre de neurones dans la couche cachée sur le coefficient de corrélation (R)..	109
Figure 3-28: Effet du nombre d'itérations (auto-encodeur) et du nombre d'itérations (softmax) sur le coefficient de corrélation (R).....	110
Figure 3-29: L'allure des fonctions de transfert.	111
Figure 3-30: Effet de la fonction de transfert de l'encodeur et de la fonction de transfert du décodeur sur le coefficient de corrélation (R).....	111
Figure 3-31: Comparaison de Epiq expérimental avec Epiq calculé dans la phase d'apprentissage et la phase de test par les modèles suivants: (a) DN-EA ; (b) GA-ANN; (c) LS-SVM; (d) PSO-ANN; (e) ANN; (f) ANFIS; (g) RT; (h) KBP; (i) LDA; (j) KNN ; (k) GLM ; (l) Robust.	116
Figure 3-32: Comparaison entre les performances des modèles.	117

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Les principaux types de réacteurs.....	7
Tableau 1-2: Accidents dans des centrales nucléaires de production d'électricité.	9
Tableau 1-3: Accidents et événements dans le domaine militaire.....	9
Tableau 1-4: Accidents dans le domaine de la recherche.....	9
Tableau 1-5: Accidents liés à l'utilisation de sources radioactives en médecine et dans l'industrie.	10
Tableau 1-6: Accidents liés à l'industrie civile du combustible et des déchets.	10
Tableau 2-1: Composition chimique de l'acier au carbone.	48
Tableau 3-1: Comparaison entre les inhibiteurs.	89

LISTE DES ABREVIATIONS

CRNB	Centre de Recherche Nucléaire de Birine
AIEA	Agence internationale à l'énergie atomique
OCDE	Organisation de coopération et de développement économiques
AEN	Agence pour l'énergie nucléaire
INES	Echelle Internationale des Evènements Nucléaires
IUPAC	Union internationale de chimie fondamentale et appliquée
LWR	The light water reactor
HWR	Heavy Water Reactor
HTGR	The high-temperature gas-cooled reactor
MSR	Molten Salt Reactor
LMFBR	Liquid metal fast breeder reactor
GCFR	Gas-Cooled Fast Reactor
XC18	Acier ordinaire à 0,18% de carbone
pH	Potentiel d'hydrogène
V	Volt
mV/s	Millivolt par second
μ A	Microampère
μ S/cm	Micro siemens par centimètre
ISO	Organisation internationale de normalisation
NACE	Association nationale des ingénieurs de la corrosion
EQM	Erreur quadratique moyenne
Epiq-cal	Potentiel de piqûration calculé
Epiq-exp	Potentiel de piqûration expérimental
DN-EA	Réseaux de neurones profonds basés sur l'auto-encodeur (Deep Network using Autoencoders)
ANFIS	Inférence neuro-flou adaptatif
GA-ANN	Algorithmes Génétiques – les Réseaux de Neurones Artificiels
PSO-ANN	Optimisation par Essaim de Particules - les Réseaux de Neurones Artificiels
LS-SVM	Machines à vecteurs de support à moindres carrés
RT	Arbre de régression
KBP	Kernel basis pursuit
LASSO	Least absolute shrinkage and selection operator

LARS	Stepwise least angle regression
KNN	K plus proches voisins
LDA	Analyse Discriminante Linéaire
GLM	Modèle linéaire général
RR	Régression robuste
NF	Norme française
ECS	Electrode de référence au calomel saturée
EHN	Electrode à hydrogène normal
Rapp	Coefficient de corrélation de la phase d'apprentissage
Rtest	Coefficient de corrélation de la phase de test
Con	Concentration
Log(Conc),	Logarithme de la concentration
Conc ^{1/2}	Racine carrée de la concentration
C.C	Couche cachée
Cluster_n	Nombre de règles floues
Epoch_n	Nombre d'itérations
Jacc	Jaccard
Hamm	Hamming
Maha	mahalanobis
Corre	Correlation
Spea	Spearman
Eucl	Euclidienne
Fact_ech	Facteur d'échelle
BorneLAR	Borne du LARS
Logsig	Fonction de transfert logarithmique sigmoïde
Satlin	Fonction de transfert linéaire saturée
Purelin	Fonction de transfert linéaire

SOMMAIRE

Introduction Générale	2
1 . Étude bibliographique	6
1.1 Les installations nucléaires :	6
1.1.1 Le principe de fonctionnement	6
1.1.2 Les différentes familles de réacteurs.....	7
1.1.3 Les accidents nucléaires.....	8
1.1.4 Échelle internationale des événements nucléaires :	10
1.1.5 Le réacteur Essalem :	11
1.2 La corrosion :	12
1.2.1 Définition de la corrosion :	12
1.2.2 Des classifications basées sur la nature de l'attaque.....	13
1.2.2.1 Corrosion chimique.....	13
1.2.2.2 La corrosion biologique	13
1.2.2.3 La corrosion électrochimique :	13
1.2.3 Des classifications basées sur la contribution d'autres phénomènes notamment mécaniques.....	14
1.2.3.1 La corrosion sous contrainte	14
1.2.3.2 La corrosion par fatigue.....	14
1.2.4 Des classifications basées sur la forme de l'attaque :	14
1.2.4.1 Corrosion uniforme :	14
1.2.4.2 Corrosion localisée.	14
1.2.5 Les principaux facteurs qui influent sur la corrosion.....	15
1.2.6 Mécanisme de la corrosion	16
1.2.6.1 La corrosion	16
1.2.6.2 Formation du film passif.....	18
1.2.6.3 Evolution du film passif :	20
1.2.6.4 Rupture du film passif :	20
1.3 Les inhibiteurs de corrosion :	22
1.3.1 Définition	22
1.3.2 Classification des inhibiteurs	22

1.3.2.1	Mécanisme d'action :	22
1.3.2.2	Composition chimique:	23
1.4	L'intelligence artificielle :	25
1.4.1	Réseaux de neurones artificiels (Artificial Neural Networks, ANN):	26
1.4.1.1	Définition et principe de fonctionnement:	26
1.4.1.2	Les paramètres les plus influents sur la performance des (ANN):	29
1.4.2	Les réseaux de neurones profonds basés sur l'auto-encodeur (Deep Network using Autoencoders, DN-EA) :	29
1.4.2.1	Définition et principe de fonctionnement:	29
1.4.2.2	Les paramètres les plus influents sur la performance des DN-AE:	32
1.4.3	Neuro-flou (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System: ANFIS):	32
1.4.3.1	Définition et principe de fonctionnement:	32
1.4.3.2	Les paramètres les plus influents sur la performance du ANFIS :	34
1.4.4	Les Algorithmes Génétiques – les Réseaux de Neurones Artificiels (Genetic Algorithm - Artificial Neural Network, GA-ANN):	34
1.4.4.1	Définition et principe de fonctionnement:	34
1.4.4.2	Les paramètres les plus influents sur la performance du GA-ANN :	35
1.4.5	L'Optimisation par Essaim de Particules - les Réseaux de Neurones Artificiels (Particle Swarm Optimization - Artificial Neural Network (PSO-ANN):	36
1.4.5.1	Définition et principe de fonctionnement:	36
1.4.5.2	Les paramètres les plus influents sur la performance du PSO-ANN:	37
1.4.6	Les machines à vecteurs de support à moindres carrés (Least Squares Support Vector Machine: LS-SVM):	37
1.4.6.1	Définition et principe de fonctionnement:	37
1.4.6.2	Les paramètres les plus influents sur la performance du LS-SVM:	39
1.4.7	Arbre de Régression (Regression Tree : RT) :	39
1.4.7.1	Définition et principe de fonctionnement:	39
1.4.7.2	Les paramètres les plus influents sur la performance de la RT:	40
1.4.8	Kernel Basis Pursuit (KBP) :	40
1.4.8.1	Définition et principe de fonctionnement:	40
1.4.8.2	Les paramètres les plus influents sur la performance de la KBP:	41
1.4.9	Les K plus proches voisins (K nearest neighbours, KNN) :	42
1.4.9.1	Définition et principe de fonctionnement:	42
1.4.9.2	Les paramètres les plus influents sur la performance de la KNN:	43

1.4.10	Analyse Discriminante Linéaire (Linear Discriminant Analysis, LDA) ...	43
1.4.11	Le modèle linéaire général (Generalized Linear Model, GLM):	44
1.4.12	La régression robuste (Robust Regression) :	45
2	. Procédures expérimentales	48
2.1	La partie électrochimique :	48
2.1.1	Le matériau:	48
2.1.2	Préparation des solutions:	49
2.1.3	Le montage expérimental:	50
2.1.3.1	La cellule électrochimique :	51
2.1.3.2	Mesures électrochimiques :	52
2.1.4	Le potentiel de piqûration	54
2.2	La partie modélisation :	54
2.2.1	Réseaux de neurones artificiels (ANN) :	55
2.2.2	Réseaux de neurones profonds (DN-EA):	56
2.2.3	Neuro-flou (ANFIS):	57
2.2.4	Réseaux de Neurones Artificiels - les Algorithmes Génétiques (GA-ANN):	58
2.2.5	Réseaux de Neurones -l'Optimisation par Essaim de Particules (PSO-ANN):	60
2.2.6	Les machines à vecteurs de support à moindres carrés (LS-SVM) :	63
2.2.7	Arbre de Régression (RT) :	64
2.2.8	Kernel Basis Pursuit (KBP) :	65
2.2.9	Les K plus proches voisins (KNN) :	66
2.2.10	Analyse Discriminante Linéaire (LDA)	67
2.2.11	Le modèle linéaire général (GLM):	67
2.2.12	La régression robuste (Robust):	68
3	. Résultats et discussions	71
3.1	Etudes Electrochimiques	72
3.1.1	Chlorures	72
3.1.2	Tungstates	74
3.1.3	Molybdates	75
3.1.4	Silicates	77
3.1.5	Les carbonates et bicarbonates	78

3.1.5.1	Carbonates	78
3.1.5.2	Bicarbonates.....	79
3.1.6	Les orthophosphates.....	81
3.1.6.1	Les phosphates	81
3.1.6.2	Les hydrogénophosphates.....	82
3.1.6.3	Les dihydrogénophosphates.....	83
3.1.7	Les iodates	84
3.1.8	L'effet de synergie	85
3.1.9	Comparaison entre les inhibiteur	87
3.1.10	L'effet de pH sur le potentiel de piqûration.....	89
3.1.11	L'effet de la conductivité sur le potentiel de piqûration.....	90
3.1.12	Le prélèvement de potentiel de piqûration	91
3.2	Application de l'intelligence artificielle	92
3.2.1	Optimisation des paramètres de régulation.....	93
3.2.1.1	L'effet du pourcentage de la phase d'apprentissage sur le coefficient de corrélation (R).....	93
3.2.1.2	L'effet de la forme des concentrations sur le coefficient de corrélation (R).....	96
3.2.1.3	L'effet du nombre de neurones dans la couche cachée et de l'erreur quadratique moyenne EQM sur le coefficient de corrélation (R) dans le cas des GA-ANN, PSO-ANN et ANN	99
3.2.1.4	L'effet du nombre des générations et du nombre des individus sur le coefficient de corrélation (R) dans les cas des GA-ANN, PSO-ANN.....	101
3.2.1.5	L'effet de la Régularisation C et la largeur sigma sur le coefficient de corrélation (R) (LS-SVM)	102
3.2.1.6	L'effet du nombre de règles floues (Cluster_n) et le nombre d'itérations (Epoch_n) sur le coefficient de corrélation (R) (ANFIS).....	103
3.2.1.7	L'effet du nombre de MinParent et du nombre de MinLeaf sur le coefficient de corrélation (R) (RT)	104
3.2.1.8	L'effet du nombre de voisins k et de la fonction de distance sur le coefficient de corrélation (R) (KNN).....	105
3.2.1.9	L'effet du Facteur d'échelle (Fact_ech) et de la borne du LARS (BorneLAR) sur le coefficient de corrélation (R) (KBP)	106
3.2.1.10	L'effet de la valeur du L ₂ weight regularization et de la valeur de la sparsity regularization sur le coefficient de corrélation (R) (DN-EA)	107

3.2.1.11 L'effet de la valeur de la sparsity proportion et du nombre de neurones dans la couche cachée sur le coefficient de corrélation (R) (auto-encodeur)	108
3.2.1.12 L'effet du nombre d'itérations auto-encodeur et du nombre d'itérations softmax sur le coefficient de corrélation (R)	109
3.2.1.13 L'effet de la fonction de transfert de l'encodeur et de la fonction de transfert du décodeur sur le coefficient de corrélation (R)	110
3.2.2 Comparaison entre les algorithmes	112
Conclusion Générale	119
Références bibliographiques	123
RESUME	139

Introduction Générale

Introduction Générale

De nos jours, les réacteurs de recherche nucléaires jouent un rôle important, fondamental et apportent une contribution réelle dans la recherche scientifique. En Algérie, il y'a deux réacteurs de recherche nucléaires: le réacteur Nur de Draria et le réacteur Essalem de Birine. Le Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB), où ce travail a été mené, a été mis en service en 1992.

Dans un réacteur nucléaire, la réaction de fission des atomes d'uranium libère des neutrons et dégage une quantité importante de chaleur. Les neutrons sont utilisés pour l'analyse ou la production de radio-isotopes. La chaleur résultante des réactions en chaîne est acheminée hors du réacteur par un système d'évacuation de la chaleur.

Dans le cas du réacteur Essalem, le système d'évacuation de la chaleur se compose de deux circuits de refroidissement : un circuit primaire fermé en acier inoxydable et un circuit secondaire ouvert à l'atmosphère en acier ordinaire. Le circuit primaire qui se situe entre le réacteur et le circuit secondaire assure le refroidissement du réacteur et le transfert de la chaleur vers le circuit secondaire à travers un échangeur de chaleur. Le circuit secondaire qui est l'objet de notre travail achemine cette chaleur et la transmet vers l'atmosphère à travers des piscines dans lesquelles, l'eau du circuit secondaire est réduite en gouttelettes et déversée en cascade ce qui permet de transférer la chaleur de l'eau du circuit secondaire à l'air de l'atmosphère. L'eau utilisée dans le circuit secondaire est une eau déminéralisée.

La sûreté d'un réacteur exige un bon fonctionnement du système de refroidissement. Le manque de refroidissement est le principal contributeur au risque d'incident ou d'accident. Il existe plusieurs causes qui peuvent provoquer un manque de refroidissement. L'une d'elles est la diminution de la quantité de l'eau soit par l'évaporation, soit par la présence de fissures ou de perforations dues au phénomène de corrosion notamment la corrosion par piqûre. Cette forme de corrosion est la forme la plus désastreuse et la plus dangereuses de la corrosion [1].

Les dommages causés par la corrosion par piqûre peuvent être catastrophiques, entraînant la perte de vies humaines, la pollution de l'environnement, le dommage d'installations : ainsi les enjeux économiques sont donc considérables. L'apparition de la corrosion par piqûre est favorisée par les conditions climatiques sévères de la région de Birine qui est caractérisées par

des vents de sables saisonniers et d'importants écarts de la température entre le jour et la nuit ainsi qu'entre les saisons.

La multitude de paramètres qui peuvent provoquer une initiation de piqûres, l'aspect microscopique et la distribution aléatoire de ces piqûres sur la surface du matériau ainsi que la vitesse de propagation de ces piqûres rendent la lutte curative contre la corrosion par piqûres veine. En effet, la prévention contre la corrosion localisée ne peut être que préventive.

L'une des formes d'actions préventives consiste à utiliser des inhibiteurs chimiques qui doivent posséder d'autres qualités en rapport avec l'installation. Ils doivent être stables, économiques, efficaces, mais avant tout non toxiques pour l'environnement. En effet et selon certains besoins, on pourrait être emmenés à vidanger le circuit secondaire du réacteur. L'eau évacuée ne doit pas provoquer de contamination ni chimique ni radiologique des nappes souterraines de la région de Birine.

Dans notre travail, nous avons considéré plusieurs inhibiteurs chimiques. Au niveau laboratoire, l'étude comparative des inhibiteurs de corrosion est de nature électrochimique. Il s'agit de prélever le potentiel de piqûration E_{piq} de courbes voltamétriques obtenues avec l'acier utilisé dans le circuit secondaire plongé dans une solution corrosive contenant l'inhibiteur étudié. Grâce au volume des données expérimentales, il devient alors possible de faire des prévisions.

La prédiction de la performance des inhibiteurs nécessite des outils mathématiques capables de prédire le comportement de l'acier sans passer par les études électrochimiques. Dans ce cadre là, l'intelligence artificielle qui se base sur le modèle humain a fait ses preuves en matière de prévision dans plusieurs domaines des sciences et technologies [2, 3] et ceci grâce notamment à l'évolution de l'informatique.

Ce travail de thèse a été mené en grande partie dans le département de Chimie du Centre de Recherche Nucléaire de Birine. Le travail se divise en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Nous présentons d'abord une généralisation concernant le domaine nucléaire en rappelant le principe de fonctionnement, les principaux types des réacteurs et un aperçu sur le Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB). Nous rappelons certaines notions essentielles sur la corrosion, le rôle des

inhibiteurs et les mécanismes de la protection. Nous décrivons ensuite en détail les différents modèles utilisés puis nous citons les paramètres d'optimisation spécifiques à chaque modèle.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les procédures expérimentales et la méthode de prélèvement du facteur de performance qui est le potentiel de piqûration Epiq. Puis nous décrivons les codes de programmes réalisés sous la plate-forme Matlab, parfois à l'aide des sous-programmes.

Le troisième chapitre est consacré à la prévision de Epiq au moyen de l'intelligence artificielle. Nous reprenons la discussion des résultats obtenus lors de l'étude électrochimique et la modélisation.

Chapitre 1:

Étude bibliographique

1. Étude bibliographique

1.1 Les installations nucléaires :

La découverte du neutron par J. Chadwick [4] en 1932 à Cambridge est considérée comme l'un des événements les plus importants de l'histoire de l'énergie nucléaire. Plus tard, en 1938, les chercheurs O. Hahn et F. Strassmann ont annoncé la découverte de la fission nucléaire [5]. Cette découverte est le point de départ d'une série d'expériences supplémentaires. Au bout d'un an, Hans Halban, Frédéric Joliot-Curie et Lew Kowarski étaient les premiers à découvrir la possibilité de produire une réaction en chaîne [6] qui se déroule au sein d'un réacteur nucléaire. Le premier réacteur a été réalisé en 1942 à Chicago par une équipe de chercheurs autour de Enrico Fermi [7].

Un réacteur nucléaire se compose principalement d'un cœur de réacteur nucléaire et d'un système d'évacuation de la chaleur produite [8] (voir la Figure 1-3). Ce système est un dispositif dans lequel une réaction en chaîne peut être initiée, contrôlée ou arrêtée [9]. Les composants de base d'un réacteur sont: le cœur, le modérateur, les barres de contrôle, le circuit caloporteur. Le rôle du circuit caloporteur est de transporter la chaleur libérée lors de la réaction en chaîne vers l'extérieur pendant le fonctionnement normal et aussi durant les incidents et les accidents [10].

L'énergie nucléaire produite par un réacteur est destinée aux usages civils ou militaires. Dans le domaine militaire, l'énergie nucléaire est utilisée pour fabriquer les armes. Concernant l'usage civil, l'énergie nucléaire est exploitée à des fins exclusivement pacifiques, telles que la production d'électricité ou la recherche scientifique [11].

1.1.1 Le principe de fonctionnement

Lorsque l'atome d'uranium, noté ^{235}U , est bombardé par un neutron. Il se divise en deux noyaux de taille plus petite. On appelle ce phénomène « la réaction de fission » [12]. Chaque réaction de fission s'accompagne d'un grand dégagement de chaleur et produit également des neutrons d'énergie élevée. Ces neutrons se déplacent avec une très grande vitesse. Les neutrons rapides libérés doivent être ralentis par un modérateur [13] afin qu'ils rentrent en collision avec d'autres atomes et provoquent à leur tour de nouvelles fissions d'autres noyaux et la libération d'autres neutrons, et ainsi de suite. Ce phénomène est connu sous le nom de réaction en chaîne. Le principe d'une réaction en chaîne est représenté sur la Figure 1-1 ci-

dessous. Le contrôle permanent de cette réaction en chaîne est assuré par des barres de contrôle, qui sont faites avec un matériau capable d'absorber les neutrons afin de maintenir un rythme souhaité de fissions [14].

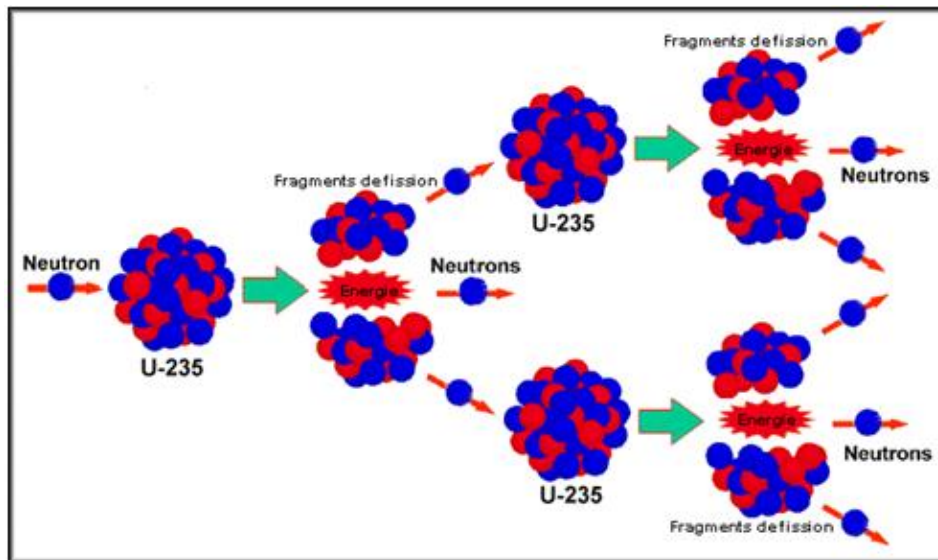


Figure 1-1: Principe d'une réaction en chaîne.

La chaleur produite lors de la réaction en chaîne doit être évacuée hors du cœur du réacteur par l'utilisation d'un caloporteur à travers un circuit primaire. Le circuit primaire transfère sa chaleur par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur à un circuit secondaire. Le circuit secondaire transmet à son tour sa chaleur à l'atmosphère au niveau de tours de refroidissement.

1.1.2 Les différentes familles de réacteurs

Les composants de base d'un réacteur nucléaire sont : le combustible, le caloporteur, le modérateur et les barres de commande [15]. Même si le principe de fonctionnement des réacteurs nucléaires est pratiquement identique. Plusieurs types de réacteurs sont apparus à travers le monde. Chaque type de réacteur est caractérisé par la nature de ses composants de base. Les principaux types de réacteurs peuvent être classés selon le Tableau 1-1 [16].

Tableau 1-1: Les principaux types de réacteurs [16].

Réacteurs thermiques			
Type	Combustible	Modérateur	Caloporteur
LWR	UO ₂ enrichi en U ²³⁵		H ₂ O

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

L'avenir de chaque type de réacteurs dépend de leur performance et de leur sécurité. En réalité, les nouveaux réacteurs sont très sécurisés pour éviter ou minimiser les risques d'accidents ou d'incidents nucléaires.

1.1.3 Les accidents nucléaires

En dépit des processus de sécurité très stricts dans les installations nucléaires, les accidents nucléaires pourraient survenir à la suite d'erreurs humaines ou de catastrophes naturelles [17]. Les accidents et les incidents nucléaires sont des événements qui se produisent sur une installation nucléaire. Ils peuvent entraîner des conséquences graves pour la santé humaine et l'environnement [18]. Nous mentionnons sur les tableaux ci-dessous quelques accidents et incidents les plus significatifs et dans les différents domaines d'activité.

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

année	Pays	Cause
17 octobre 1969	France [19]	Fusion de cinq éléments combustibles
28 mars 1979	États-Unis [20]	Panne des pompes d'alimentation
26 avril 1986,	Ukraine [21] (Tchernobyl)	Erreurs humaines ; défauts de conception
27 décembre 1999	France [22]	Tempête qui frappe alors la France
25 juillet 2006	Suède [23]	Défaillance d'un système de secours
11 mars 2011	Japon [24]	Conséquences d'un tsunami

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

année	Pays	Cause
7 octobre 1957	G.Bretagne [25]	Incendie du réacteur Windscale Pile 1
31 janvier 1958	Maroc [26]	Un B-47 portant une bombe H s'écrase et brûle.
4 juillet 1961	Norvège [27]	Défaillance du système de refroidissement
1961- 1966	Algérie [28]	plusieurs essais nucléaires souterrains français

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

année	Pays	Cause
23 juin 1942	Allemagne [29]	Déclenchement d'un feu dans le laboratoire
26 juin 1959	Etats-Unis [30]	fusion partielle du cœur d'un réacteur
21 janvier 1969	Suisse [31]	L'éclatement d'un tube de force (4)

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

année	Pays	Cause
1982	Taiwan [32]	Ferraillage contaminé par une source de cobalt 60
13 Septembre 1987	Brésil [33]	Vol d'un appareil de radiothérapie, abandonné dans un ancien hôpital
29 sept 1957	Russie [34]	Explosion d'un réservoir de stockage de plutonium

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

année	Pays	Causes
24 juillet 1964	Rhode Islande [35]	Une erreur de manipulation d'une substance radioactive
30 sept 1999	Japon [36]	Erreur humaine qui est à l'origine de l'amorce d'une réaction en chaîne.
12 sept 2011	France [37]	Explosion d'un four dans un centre de traitement de déchets

Plusieurs accidents survenus dans les installations nucléaires ont attiré l'attention de l'opinion publique et des médias internationaux. Pour cette raison, on a établi une échelle de gravité internationale pour le classement des événements nucléaires semblable à l'échelle de Richter qui mesure la puissance des tremblements de terre.

1.1.4 Échelle internationale des événements nucléaires :

Après l'accident de la centrale de Tchernobyl, en 1989, l'agence internationale à l'énergie atomique (AIEA) et l'agence pour l'énergie nucléaire de l'organisation de coopération et de développement économiques (OCDE/AEN) ont établi une échelle internationale de gravité INES (International Nuclear Event Scale) [38]. Elle est mise en application au plan international depuis 1991. Les événements nucléaires sont classés sur l'échelle selon leur importance de 0 à 7. La Figure 1-2 montre les différents niveaux.

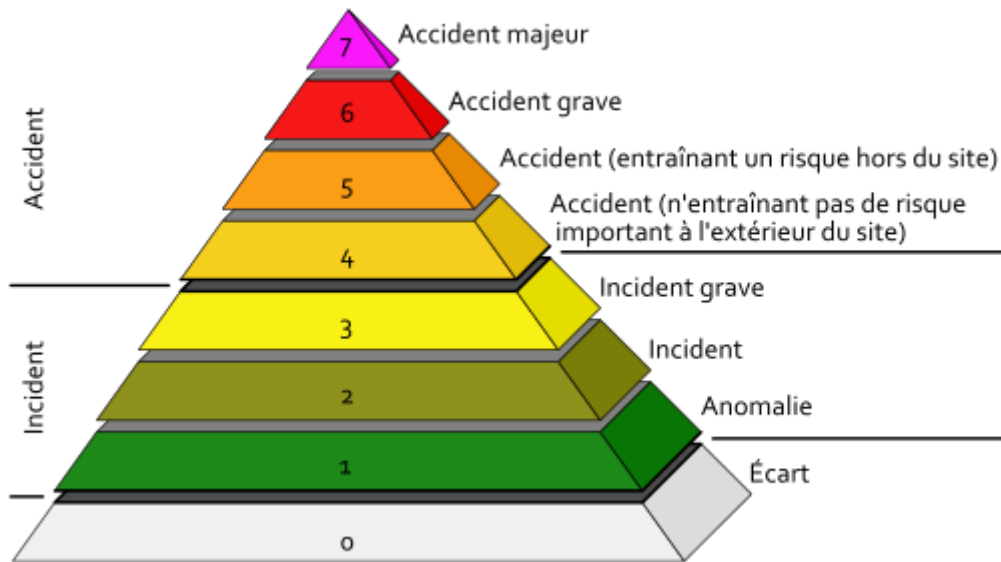


Figure 1-2: Modélisation de l'échelle INES.

Les niveaux 4 à 7 correspondent aux « accidents » et les niveaux 1 à 3 aux « incidents ». Les événements sans importance pour la sûreté sont classés « en dessous de l'échelle/niveau 0 ». Le niveau 0 correspond une anomalie sans conséquence.

1.1.5 Le réacteur Essalem :

Le Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB) dispose d'un réacteur de recherche nucléaire à eau lourde qui fonctionne avec de l'uranium naturel. Il est en service depuis 1992 (voir la Figure 1-3). Le réacteur Essalem est destiné exclusivement à la production des neutrons qui sont utilisés essentiellement à des fins d'analyse. La chaleur produite lors de la production des neutrons n'est pas exploitée.

La chaleur produite par la réaction en chaîne chauffe le réacteur. Le refroidissement du réacteur est assuré par l'eau lourde qui joue à la fois les rôles de modérateur et de caloporteur. Ce dernier transporte la chaleur produite à travers un circuit primaire. À l'aide d'un échangeur de chaleur, le circuit secondaire utilise de l'eau déminéralisée pour extraire la chaleur du circuit primaire et la transmet à l'atmosphère au niveau de tours de refroidissement. Le circuit secondaire est conçu d'un acier au carbone qui est l'objet de notre travail. Chaque circuit est équipé de pompes qui assurent la circulation du fluide.

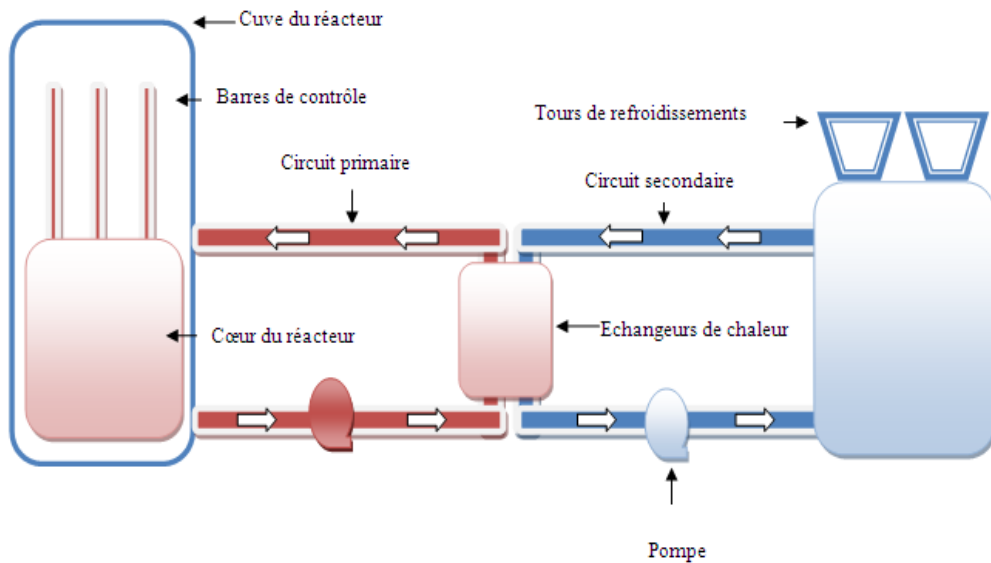


Figure 1-3: Schéma synoptique de l'installation nucléaire de Birine.

Le manque de refroidissement peut engendrer des incidents nucléaires, voire des accidents nucléaires. Il peut être causé par la présence de fuites qui diminuent le volume d'eau de refroidissement. Ces fuites peuvent découler d'une corrosion entre autre la corrosion localisée qui peut s'initier sur la surface de l'acier utilisé dans le circuit de refroidissement.

1.2 La corrosion :

1.2.1 Définition de la corrosion :

De nos jours, la corrosion a pris une importance considérable car elle touche à de nombreux domaines. Ce phénomène se produit pratiquement avec tous les métaux dans une grande variété d'environnements [39]. D'un point de vue économique, la corrosion détruit un quart de la production mondiale d'acier, ce qui correspond environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par secondes [40]. D'un point de vue thermodynamique, la corrosion n'est qu'un retour à l'état naturel sous forme d'oxydes plus stable que le métal pur [41].

Selon l'IUPAC (Union internationale de chimie pure et appliquée):

« La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau (métal, céramique, polymère) et son environnement, qui conduit à la dégradation du matériau ».

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

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

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs. D'une manière générale, la corrosion est classée en fonction : de la nature de l'attaque, de la contribution d'autres phénomènes notamment mécaniques, de la forme de l'attaque.

1.2.2 Des classifications basées sur la nature de l'attaque

Selon la nature du milieu environnant, la corrosion se développe selon des processus électrochimiques, chimiques ou bactériens

1.2.2.1 Corrosion chimique

La corrosion chimique se fait à partir d'une attaque chimique dans une solution non électrolytique ou par l'action d'un gaz (Cl_2 , F_2 , H_2S et CO_2) [42]. Elle ne s'accompagne pas d'un passage du courant électrique [43]. Elle a lieu dans les appareils qui fonctionnent à haute température. Un exemple spécifique est la dissolution d'un métal solide dans un métal liquide (l'aluminium peut être dissout par le mercure) [44].

1.2.2.2 La corrosion biologique

La corrosion biologique est due aux microorganismes qui agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle, soit en accélérant le processus de la corrosion, soit en créant les conditions favorables (production de H_2SO_4 par certains types de bactéries) [45]. Les réactions par la présence des biocorrosifs les plus connues sont: La production microbienne d'acide, la réduction de métaux par des bactéries et des algues, la formation d'une pile de concentration (zone aérobie et anaérobie dans des biofilms) [46].

1.2.2.3 La corrosion électrochimique :

La corrosion électrochimique, appelée encore corrosion humide [47], se produit lorsque le métal est au contact d'une solution aqueuse (électrolyte). Elle implique un transfert de charge à travers l'interface métal (conducteur électrique)/électrolyte (conducteur ionique).

Lorsque le métal s'oxyde, il se transforme en ion. Les électrons qu'il perd naviguent à travers le métal et l'ion se dissout dans l'électrolyte. Pour que ce processus d'oxydation puisse avoir lieu, il faut qu'il y ait en même temps une réaction de réduction qui permet de consommer les électrons libérés [48].

1.2.3 Des classifications basées sur la contribution d'autres phénomènes notamment mécaniques

Selon la contribution d'autres phénomènes notamment mécaniques, on distingue [49]: La corrosion sous contrainte et la corrosion par fatigue.

1.2.3.1 La corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte correspond à une fissuration du métal qui résulte de l'action conjuguée d'une sollicitation mécanique et d'un environnement agressif.

1.2.3.2 La corrosion par fatigue

La corrosion par fatigue est généralement comparée à la corrosion sous contrainte par le fait que les contraintes appliquées ne sont plus statiques, mais cyclique. L'aspect cyclique de la sollicitation la rend plus agressive.

1.2.4 Des classifications basées sur la forme de l'attaque :

La corrosion peut se développer à la surface d'un métal de façon uniforme ou localisée :

1.2.4.1 Corrosion uniforme :

Elle se caractérise par la perte de métal (épaisseur) qui est à peu près uniformément répartie sur toute de la surface exposée au milieu [50]. Cette forme de corrosion n'est généralement pas considérée comme dangereuse et elle est relativement facile à quantifier.

1.2.4.2 Corrosion localisée.

La corrosion localisée est particulièrement dangereuse [51] car l'attaque se limite à des zones très localisées qui peuvent progresser rapidement. Elle entraîne une perte de résistance importante. La norme ISO 8044 définit la corrosion localisée comme suit :

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

La corrosion localisée peut apparaître sous plusieurs formes telles que : la corrosion par piqûre, la corrosion caverneuse, corrosion intergranulaire ...etc. Dans notre travail, nous nous intéressons à la corrosion par piqûre qui est la forme de corrosion localisée la plus désastreuse car certaines piqûres peuvent provoquer des perforations totales [52]. En plus il est difficile de l'anticiper.

Divers facteurs sont susceptibles d'influencer le développement de la corrosion par piqûres tels que : l'hétérogénéité soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existantes à l'interface [53]. Nous allons définir par la suite les facteurs principaux qui peuvent intervenir pour amorcer ou accélérer la corrosion par piqûres.

1.2.5 Les principaux facteurs qui influent sur la corrosion

L'oxygène joue un rôle important dans le processus de la corrosion du métal en milieu aéré [54]. Lorsqu'il est présent, il joue le rôle d'accepteur d'électrons (oxydant) et le métal joue le rôle de donneur d'électrons (réducteur). La cinétique de la réaction cathodique est généralement limitée par l'arrivée du dioxygène à l'interface métal/milieu [55]. Ainsi la solubilité de l'oxygène dépend de la pression atmosphérique, température et la salinité...etc. Elle augmente lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle diminue avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure.

La susceptibilité du métal à la corrosion est directement influencée par les caractéristiques du milieu tel que le pH [56]. En effet, plus le pH est faible, plus le métal sera sensible à la corrosion. Ainsi le risque de corrosion augmente. En revanche, la résistance à la corrosion augmente lorsque le pH augmente. En pratique la tendance d'un matériau à la corrosion en fonction du pH est estimée par les diagrammes de Pourbaix ou diagramme Potentiel/pH qui indiquent les domaines de prédominance des espèces ioniques d'un métal en fonction du potentiel et du pH.

La température entraîne également un changement d'autres paramètres tels que la conductivité, la dissolution de l'oxygène et la stabilité des métaux. Généralement, l'augmentation de la température favorise l'initiation et le développement de l'attaque localisée et accélère la vitesse de la corrosion [57]. La vitesse de corrosion se multiplie par 2

ou 3 lorsque la température s'élève par 30°C [58]. Par ailleurs, l'augmentation de la température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution augmentant le courant d'échange.

Un film passif se forme naturellement dès que le métal se trouve en contact d'électrolyte contenant de l'oxygène dissous [59]. La rupture de ce film est généralement due à la présence de certains ions agressifs, notamment les chlorures [60]. L'augmentation de la concentration des chlorures s'accompagne souvent d'une accélération du processus de corrosion localisée et la germination de piqûres. L'agent et le milieu corrosif sont également définis par la norme ISO 8044 comme suit :

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

Alors que :

« Un milieu corrosif est un milieu contenant un ou plusieurs agents corrosifs ».

La résistance à la corrosion dépend, en fait, de plusieurs facteurs métallurgiques et structuraux des aciers tels que la composition chimique, traitement thermique et mécanique, la rugosité de surface, les défauts cristallins, l'hétérogénéité, les inclusions [61].

1.2.6 Mécanisme de la corrosion

1.2.6.1 La corrosion

La mise en solution d'un matériau métallique conduit à une adaptation des deux phases solide et liquide. Cette adaptation est assurée par un ensemble de réactions électrochimiques qui dépendent des propriétés chimiques des éléments mis en jeu. Elle commence dans un premier temps par une dissolution du matériau dans la solution. En fonction de la nature du matériau et des conditions thermodynamiques, cette dissolution peut alors se poursuivre, s'accélérer ou ralentir par la formation d'un film protecteur. Le diagramme de Pourbaix s'avère particulièrement utile pour la prévision du comportement du matériau. Il permet surtout de prévoir le comportement d'une surface, par exemple de fer, en fonction de son potentiel et du pH du milieu. La Figure 1-4 présente le diagramme de Pourbaix du fer [62].

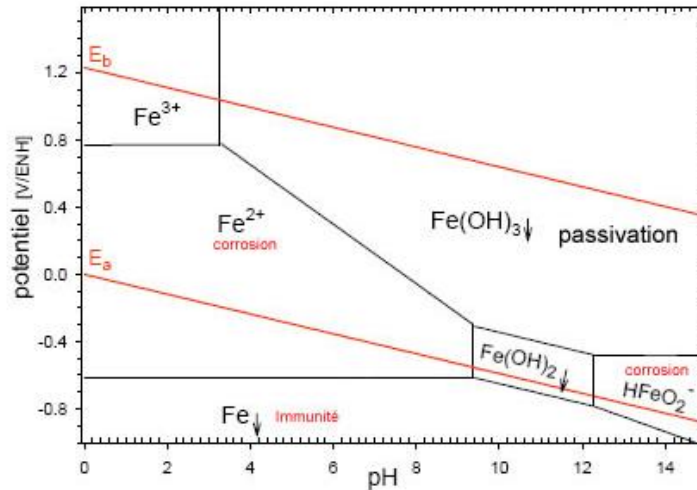


Figure 1-4: Diagramme de Pourbaix du fer

La présence d'éléments d'addition dans l'acier, les inclusions, les défauts de toute nature ainsi que les différentes situations thermohydrauliques, favorisent la dissolution du fer sur certains sites plutôt que d'autres. Les endroits privilégiés de dissolution du fer sont les sièges de réactions anodiques. Ces réactions libèrent des électrons et ces électrons doivent alors être consommés dans des réactions complémentaires sur des zones dites cathodiques tel que c'est indiqué sur la Figure 1-5 qui montre les zones anodiques et les zones cathodiques

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



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



Les deux premières réactions dégagent de l'hydrogène atomique qui peut se combiner pour former le gaz d'hydrogène. Cependant une fraction de cet hydrogène reste à l'état atomique, ce qui entraîne sa dissolution dans le matériau et peut provoquer par la suite une fragilisation ou initier une corrosion localisée [63, 64]. Des trois réactions cathodiques, la réaction (1.4) est la

plus probable lorsqu'on est en présence d'un milieu aéré. Il a été en effet démontré que, dans une solution saturée en oxygène (la réaction (1.4)), la réaction d'une corrosion peut être 100 fois plus rapide que celle d'une réaction non aérée [65].

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



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



En solution les ions de fer sont en fait entourés de molécules d'eau qui forment des complexes hexa aquo fer : $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ et $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [66].

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

1.2.6.2 Formation du film passif

Dans le cas du fer en milieu basique et en solution aqueuse aérée, il est généralement admis que le film passif est composé de deux couches : une couche qui couvre directement le matériau composée de l'oxyde Fe_3O_4 appelé magnétite et une couche externe d'oxyhydroxyde FeOOH dont la structure cristalline dépend aussi bien de la cinétique de croissance du film que de la présence d'anions actifs [64, 67].

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

s'hydrolyser:



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



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

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



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



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



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



A la fin, le film passif serait composé d'une double couche $\text{FeOOH}/\text{Fe}_3\text{O}_4$. La magnétite étant stable et l'oxyhydroxyde se cristallise selon les conditions thermodynamiques présentes [68, 69]. La Figure 1-5 rassemble toutes les réactions précédentes.

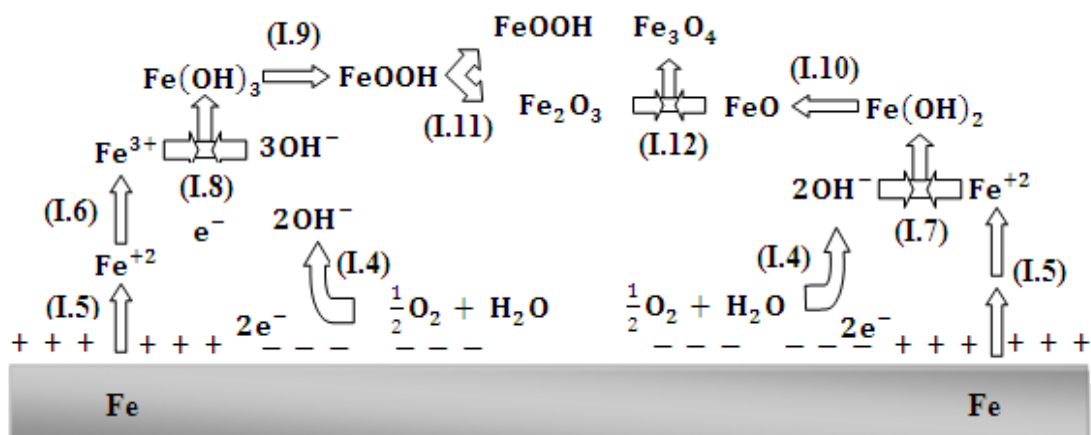


Figure 1-5: Schéma des réactions chimiques menant à la formation du film passif.

1.2.6.3 Evolution du film passif :

Le film passif ainsi formé évolue alors en épaisseur. Différentes théories ont été avancées parmi lesquelles celle de Sato [70] qui se base sur un concept d'échange de positions de l'oxygène et du matériau dans le film passif. Cette théorie est applicable uniquement pour les premières monocouches du film passif. Macdonald et Urquidi [71] ont développé une théorie qui se base sur le mouvement des défauts dans le film. D'Alkaine et Boucherit [72] se sont basés sur le calcul de la résistivité ionique du film passif dans son état transitoire lorsque le film est encore amorphe en raison de la quantité d'eau qu'il renferme.

1.2.6.4 Rupture du film passif :

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

La corrosion par piqûre est généralement considérée comme la forme de corrosion la plus désastreuse en raison de la difficulté à la prévoir. En effet, elle peut être provoquée par une multitude de facteurs dont le plus important est la présence du chlore qui est un agent fréquent mais extrêmement agressif. Par ailleurs, sous l'influence conjuguée d'une multitude de paramètres, les piqûres peuvent s'initier à n'importe quel endroit du matériau. Vu leurs dimensions microscopiques, elles sont difficilement décelables. Enfin dès qu'une piqûre est stabilisée, elle évolue à une vitesse telle qu'il est impossible de la freiner. Dans une installation astreinte à des obligations de refroidissement strictes, les conséquences peuvent alors être fatales.

La présence d'inclusions dans le matériau est un facteur important dans l'initiation et l'évolution des piqûres. Un nombre important de travaux leur ont été consacrés [73, 74, 75]. Il a été en effet prouvé que l'orientation géométrique des inclusions influe de manière significative sur l'initiation des piqûres. En présence de tensions mécaniques l'initiation de piqûres aux environs des inclusions est favorisée davantage [76]. Des observations expérimentales sur des inclusions artificielles ont permis à Williams [75] d'expliquer

l'initiation de piqûres à travers le changement chimique induit par le soufre lors de la fabrication même du matériau.

En addition aux inclusions, la structure de phase du matériau semble jouer un rôle important dans l'initiation des piqûres. Garfias [77] a montré que les piqûres et les produits de corrosion se développent sur des grains contenus dans la phase ferritique. La distribution latérale des éléments dans le film passif dépend de la structure de phase sous-jacente. Comme chaque grain possède une orientation cristalline donnée, il est tout à fait envisageable que les conditions de piqûration diffèrent d'un grain à un autre. Kruger [78] a été le premier à rapporter ce phénomène et ses travaux ont été confirmés par la suite [79, 80, 81]. Il apparaît donc que le phénomène de corrosion localisée peut surgir en tout point du matériau, à tout moment de fonctionnement dès lors qu'apparaît une discontinuité soit dans le matériau, soit dans son environnement où même dans les conditions de fonctionnement.

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

Plusieurs mécanismes liés à la présence d'ions chlorures ont été proposés. Ces ions peuvent initier des piqûres par la rupture locale de la couche passive. Les principales étapes sont l'adsorption d'ions chlorures, la pénétration et l'accélération de la dissolution [82].

Le mécanisme de pénétration proposé par Hoar et Coll. [83], met en jeu le transfert d'anions à travers le film d'oxyde jusqu'à la surface du métal où débute leur action spécifique. Le mécanisme de rupture du film, avancé par Vetter et Strehblow [84] et Sato [85, 86], nécessite des ruptures dans le film qui permettent l'accès direct des anions à la surface métallique non protégée.

Le mécanisme d'adsorption de Kolotyrkin [87] et Hoar [88] débute avec l'adsorption des anions agressifs sur la surface de l'oxyde, ce qui augmente catalytiquement le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte. Ceci conduit à l'amincissement du film passif, éventuellement à sa disparition finale totale, et au démarrage d'une intense dissolution locale. Une stricte différenciation de ces mécanismes ne peut pas toujours être faite.

En matière de protection, plusieurs méthodes sont disponibles pour retarder ou empêcher la corrosion. L'utilisation des inhibiteurs est l'une des méthodes les plus efficaces pour lutter contre la corrosion.

1.3 Les inhibiteurs de corrosion :

1.3.1 Définition

De nombreuses définitions des inhibiteurs ont été proposées :

Selon l'Association nationale des ingénieurs de la corrosion (NACE) [89]:

« Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion du métal en contact avec le milieu corrosif »

Selon la norme Organisation internationale de normalisation (ISO) 8044 :

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

D'une manière générale, l'inhibiteur doit vérifier un certain nombre de critères tels que :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion sans modifier les caractéristiques physico-chimiques du milieu.
- ✓ être stable en présence des autres constituants (les oxydants, les biocides)
- ✓ être efficace à faible concentration.
- ✓ Être peu onéreux.
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.

1.3.2 Classification des inhibiteurs

Les inhibiteurs sont souvent classés en fonction de leur mécanisme d'action et de leur composition:

1.3.2.1 Mécanisme d'action :

Les inhibiteurs agissent sur l'une des réactions élémentaires, réaction anodique ou réaction cathodique, ou sur les deux en même temps. Selon la réaction sur laquelle ils interviennent, nous distinguons alors des inhibiteurs anodiques, cathodiques ou mixtes.

Les inhibiteurs anodiques bloquent directement les sites anodiques qui sont le siège de l'oxydation du métal [90]. Ils doivent être utilisés en quantité suffisante pour réparer toute la surface. Car dans le cas contraire, une partie de la zone anodique reste nue et se corrode en fonction du rapport des surfaces petite anode/grande cathode. Le rapport de surface

anode/cathode diminue sévèrement ce qui provoque une corrosion localisée [91, 92]. Les inhibiteurs anodiques sont beaucoup plus efficaces que les inhibiteurs cathodiques [93]. Mais ils doivent être utilisés avec précaution.

Les inhibiteurs cathodiques ralentissent la réaction de réduction. Ils ne présentent aucun risque de corrosion localisée, même en présence de quantités insuffisantes. Ils forment généralement un film de sel insoluble par précipitation à la surface cathodique [94]. Dans certaines situations industrielles, les inhibiteurs cathodiques sont préférés [95]. Ces inhibiteurs sont moins efficaces mais plus sûrs que les inhibiteurs anodiques.

Les inhibiteurs mixtes possèdent une action mixte. Ils agissent en même temps pour diminuer la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique mais modifient très peu le potentiel de corrosion [96]. Ils sont principalement des substances organiques. L'efficacité de ces inhibiteurs est fortement liée à leur capacité d'adsorption et de couvreurment de la surface du métal [97].

1.3.2.2 Composition chimique:

Les inhibiteurs peuvent être classés selon la nature de leurs molécules en deux catégories : les inhibiteurs organiques et les inhibiteurs inorganiques.

Les inhibiteurs organiques peuvent être naturels ou synthétiques (sous-produits de l'industrie pétrolière) [98]. Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal. Les inhibiteurs organiques agissent par adsorption des radicaux (amine $-NH_2$, mercapto $-SH$, hydroxyle $-OH$, carboxyle $-COOH$) sur la surface des métaux. Les deux principaux types d'adsorption sont l'adsorption physique ou électrostatique et l'adsorption chimique (chimisorption) [99] qui renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur par les électrons qui sont partagés entre eux. Ces inhibiteurs sont souvent les plus appropriés dans l'industrie pétrolière pour protéger les conduites contre les risques de corrosion interne [100].

Les inhibiteurs inorganiques sont des composés chimiques inorganiques (minéraux). Ils se divisent en deux classes :

- les inhibiteurs non passivants agissent par formation d'un composé peu soluble qui précipite en surface. Ils sont généralement faits de sels d'acides faibles et de bases

fortes tels que : les carbonates, les phosphates et les silicates [101]. L'effet inhibiteur est partiellement dû à l'alcalinisation du milieu corrosif.

- les inhibiteurs passivants qui forment une couche d'oxyde homogène, isolante [102] avec une faible porosité et une bonne stabilité. Ils sont des composés du type MeO_4^{x-} ($x = 1, 2$ ou 3), Me représente un métal. Parmi ces inhibiteurs les chromates CrO_4^{2-} , molybdates MoO_4^{2-} , tungstates WO_4^{2-} [103] qui nécessitent la présence d'oxygène.

Les chromates et les nitrites sont capables d'inhiber efficacement la corrosion par piqûres. Toutefois, ces inhibiteurs ont été interdits en raison de leurs toxicités et de leurs effets néfastes sur l'environnement [104]. Alors il est indispensable de remplacer ces inhibiteurs par d'autres inhibiteurs compatibles avec les normes de non toxicité. Les inhibiteurs proposés dans ce travail sont : les tungstates WO_4^{2-} , les molybdates MoO_4^{2-} , les silicates SiO_3^- , les phosphates PO_4^{3-} , les hydrogénophosphates HPO_4^{2-} , les dihydrogénophosphates H_2PO_4^- , les carbonates CO_3^{2-} et les bicarbonates HCO_3^- . Il est important de noter que ces inhibiteurs n'ont pas de pouvoir oxydant comme les chromates et nitrates. Ces inhibiteurs pourraient gagner en efficacité s'ils sont utilisés avec un oxydant tels que les iodates ou l'eau oxygénée.

Généralement, l'efficacité d'un inhibiteur est évaluée par un facteur de performance appelé « le potentiel de piqûration (Epiq) ». Ce potentiel correspond à une augmentation brusque du courant sur les voltammogrammes (courbes intensité-potentiel) comme nous le verrons au chapitre 3.

Cet indicateur de performance reste néanmoins expérimental. Il n'est pas aisé de le formuler. La relation entre le potentiel de piqûration et les facteurs influents est très complexe et elle ne peut se réduire à une simple relation. Ces dernières années, grâce à des algorithmes puissants, l'intelligence artificielle s'est révélée capable de prédire avec précision des phénomènes complexes comme celui-ci.

Ce travail porte sur l'application des algorithmes suivants: DN-EA, GA-ANN, LS-SVM, PSO-ANN, ANN, ANFIS, RT, KBP, LDA, KNN, GLM, Robust pour la prédiction du facteur de performance Epiq. Dans ce qui suit, nous allons décrire les différents algorithmes employés.

1.4 L'intelligence artificielle :

Le terme intelligence artificielle est introduit pour la première fois par John McCarthy dans une conférence à Dartmouth en 1956 [105]. Depuis, cette nouvelle discipline se développe de manière continue jusqu'à aujourd'hui. Le principe consiste à imiter et à se rapprocher du raisonnement ou la manière de l'être humain en ce qui concerne la résolution de problèmes complexes. L'idée principale de l'intelligence artificielle est de construire un modèle à partir d'exemples appelés base d'apprentissage. Une fois le modèle construit, sa capacité de généralisation est évaluée grâce à de nouvelle base de données appelée base de test.

Lors de l'apprentissage, les phénomènes de sur-apprentissage et de sous-apprentissage sont souvent évoqués (voir la Figure 1-6). Le sur-apprentissage signifie que le modèle apprend bien mais généralise mal et le sous-apprentissage signifie que le modèle peut donner de mauvaises performances dans la phase d'apprentissage et la phase de généralisation. En générale, ces phénomènes sont provoqués par une mauvaise optimisation des paramètres. Donc il est nécessaire d'apporter quelques modifications sur les paramètres influents afin d'obtenir un bon compromis entre la performance de l'apprentissage et la performance de la généralisation.

L'évaluation de la performance du modèle est souvent réalisée grâce au coefficient de corrélation (R) [106, 107] qui permet de mesurer le lien entre un paramètre calculé par le modèle et celui obtenu expérimentalement.

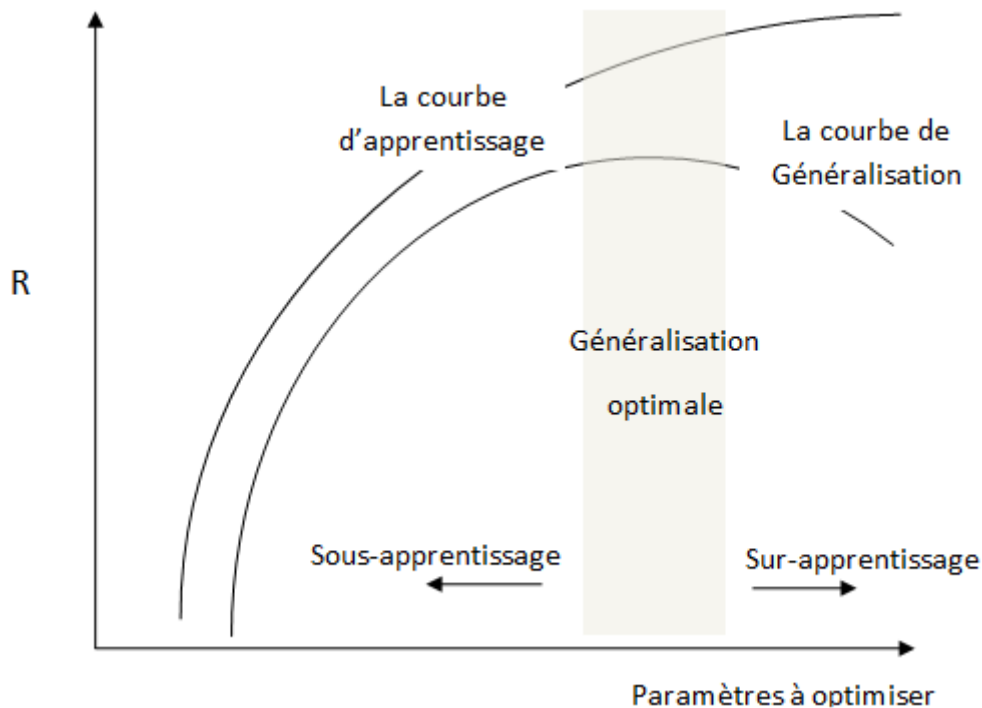


Figure 1-6: Illustration du sous-apprentissage et sur-apprentissage lors de l'apprentissage.

1.4.1 Réseaux de neurones artificiels (Artificial Neural Networks, ANN):

1.4.1.1 Définition et principe de fonctionnement:

En 1943, le premier modèle des réseaux neuronaux artificiels (Artificial Neural Networks, ANN) a été réalisé par Mc Culloch et W. Pitts. Ce modèle est aujourd'hui l'élément de base des réseaux de neurones artificiels [108]. Les ANN sont inspirés du fonctionnement des réseaux de neurones biologiques du cerveau humain dont le but est de simuler de façon mathématique le fonctionnement des neurones. Les réseaux de neurones peuvent acquérir, stocker et utiliser des connaissances empiriques [109].

Les ANN sont un algorithme largement utilisé en particulier dans la modélisation [1, 110, 111] dans plusieurs domaines à cause de leur adaptation (flexibilité) rapide à des entrées non familières par création de nouvelles catégories ou classes, leur robustesse aux petites variations des données, leur puissance de traitement et d'analyse de données et leur performance.

Les ANN sont constitués d'une couche d'entrée, d'une ou plusieurs couches cachées et d'une couche de sortie (voir la Figure 1-7). Chaque couche est composée de plusieurs unités de calcul simples appelées « neurones ». Les neurones d'une couche sont connectés à tous les

neurones de la couche suivante. En revanche, il n'y a aucune connexion entre les neurones de la même couche. Le nombre de neurones dans la couche d'entrée et la couche de sortie est directement déterminé par le nombre de variables d'entrées et le nombre de variables de sortie respectivement. Mais, le nombre de neurones dans la couche cachée peut varier d'un problème à l'autre. Il dépend de la fonction à approximer.

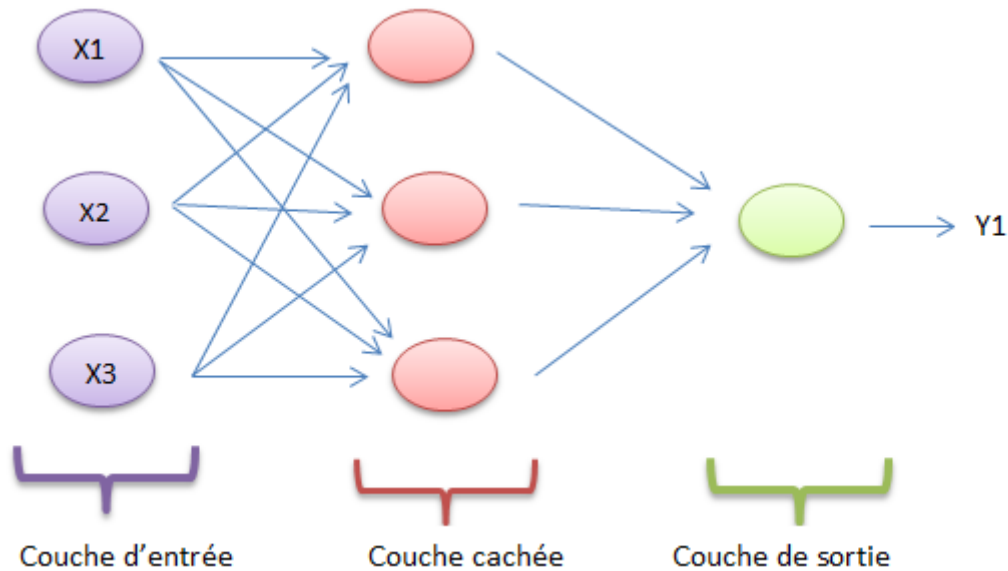


Figure 1-7: Architecture générale des ANN.

D'une manière générale, l'apprentissage des réseaux de neurones est basé sur l'ajustement et l'actualisation des poids et des biais de façon à améliorer la performance (voir la Figure 1-8). Les poids représentent la force de connexion entre les neurones pour construire un réseau bien adapté au problème. A chaque entrée est associé un poids w représentatif. Le biais est assimilable à une entrée mais il est variable. Il est utilisé pour ajouter une flexibilité aux réseaux de neurones. Les valeurs initiales de poids et de biais sont en générale aléatoire. Ils sont estimés au fur et à mesure de l'apprentissage. Les poids et les biais sont modifiés de façon à réduire la différence de l'erreur entre le paramètre calculé et le paramètre réel à la sortie du ANN. Le calcul de la sortie du neurone se fait selon une fonction d'activation qui est souvent non-linéaire pour donner une plus grande flexibilité d'apprentissage. Cette fonction permet de définir l'état interne du neurone en fonction de son entrée totale (voir l'équation (1.1)).

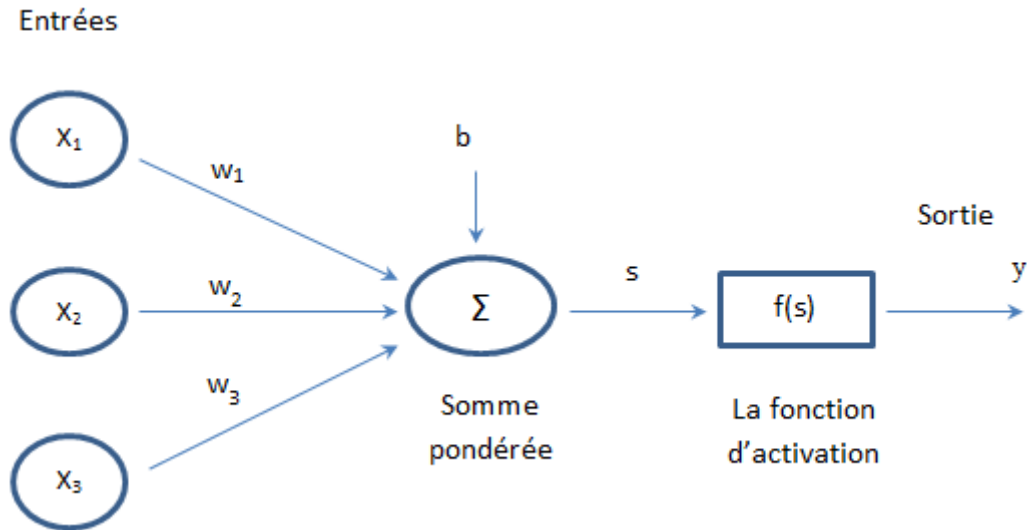


Figure 1-8: Le modèle d'un neurone artificiel.

La relation entre les entrées et la sortie du neurone est donnée par les deux équations suivantes :

$$s = \sum_i w_i * x_i + b \quad (1.13)$$

$$y = f(s) \quad (1.14)$$

x_i : les entrées.

w_i : les poids.

b : le biais.

S : l'entrée du neurone.

f : la fonction d'activation.

y : la sortie du neurone.

Les réseaux de neurones artificiels permettent d'approximer presque n'importe quel type de processus non-linéaire à condition que le nombre de neurones dans la couche cachée soit suffisant. Le nombre de neurones dans la couche cachée est optimisé de façon à minimiser l'erreur quadratique moyenne entre la sortie réelle et la sortie calculée par les ANN, comme indiquée par l'équation ci-dessous.

$$EQM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - f_i)^2 \quad (1.15)$$

f_i : la sortie réelle.

y_i : la sortie calculé par les ANN.

n : nombre de données.

En réalité, l'apprentissage s'arrête lorsque l'erreur quadratique moyenne (EQM) entre Epiq-cal et Epiq-exp passe en dessous d'un seuil déterminé par l'utilisateur. Lorsque EQM atteint un seuil fixé d'avance, les réseaux de neurones testent leur capacité de généralisation avec de nouvelles données qui ne sont pas présentes dans l'ensemble de l'apprentissage.

1.4.1.2 Les paramètres les plus influents sur la performance des (ANN):

Le nombre de neurones dans la couche cachée : la performance des réseaux de neurones est sensible au nombre de neurones dans la couche cachée. En pratique, le problème de la détermination du nombre optimal n'est pas encore résolu de façon satisfaisante. Dans la littérature, différentes formules empiriques sont suggérées pour déterminer le nombre de neurones telles que:

$$\text{Nbr N.C.C} = a + \text{Racine}(I + O) \quad a \in [1; 10] \quad [112,113] \quad (1.16)$$

$$\text{Nbr N.C.C} = O + \text{Racine}(I + O) \quad [114] \quad (1.17)$$

Nbre N.C.C: le nombre de neurones dans la couche cachée.

I: le nombre de neurones dans la couche d'entrée.

O: le nombre de neurones dans la couche de sortie.

L'erreur quadratique moyenne : L'erreur quadratique moyenne EQM (Mean Square Error) est l'un des critères d'arrêt de l'apprentissage. La fonction la plus utilisée sur la base d'apprentissage est l'erreur quadratique moyenne [115]. Elle consiste à minimiser la somme des carrés des erreurs entre Epiq-cal et Epiq-exp. L'erreur ne doit pas être supérieure ou inférieure au seuil fixé par utilisateur afin d'éviter les problèmes de sous-apprentissage ou sur-apprentissage respectivement.

1.4.2 Les réseaux de neurones profonds basés sur l'auto-encodeur (Deep Network using Autoencoders, DN-EA) :

1.4.2.1 Définition et principe de fonctionnement:

Les réseaux de neurones profonds basés sur l'auto-encodeur (Deep Network using Autoencoders) ont été proposés [116] pour dépasser les limitations pratiques des réseaux de

neurones artificiels grâce au concept de l'apprentissage profond. L'apprentissage profond se fait couche par couche pour mieux exploiter les informations utiles contenues dans les données. L'apprentissage profond qui se déroule en deux étapes séparées itératives afin de construire les DN-EA: la première étape est le pré-apprentissage par l'auto-encodeur « trainAutoencoder ». Cette étape est considérée comme une initialisation d'un réseau de neurones profonds. La deuxième étape est l'apprentissage par la couche softmax (couche de décision) « trainSoftmaxLayer ».

Le pré-apprentissage est réalisé souvent par l'auto-encodeur (EA) [117] qui est considéré comme une couche cachée. L'auto-encodeur est une sorte de réseau de neurones [118]. Il est utilisé comme extracteur pour trouver ses propres caractéristiques (features). Il comprend deux modules : un encodeur et un décodeur (voir la Figure 1-9). L'encodeur transforme les données d'entrées \mathbf{X} (entrée brute) en vecteur \mathbf{h} par la fonction d'encodage 'logsig' ou 'satlin'. Ensuite, le décodeur reconstruit le vecteur de sortie $\hat{\mathbf{X}}$ à partir du vecteur \mathbf{h} par la fonction de décodage 'logsig', 'satlin' ou 'purelin' dans le but de trouver des caractéristiques (features: \mathbf{h}) de données compactes mais riches en informations pour accomplir la tâche de l'apprentissage de la couche suivante.

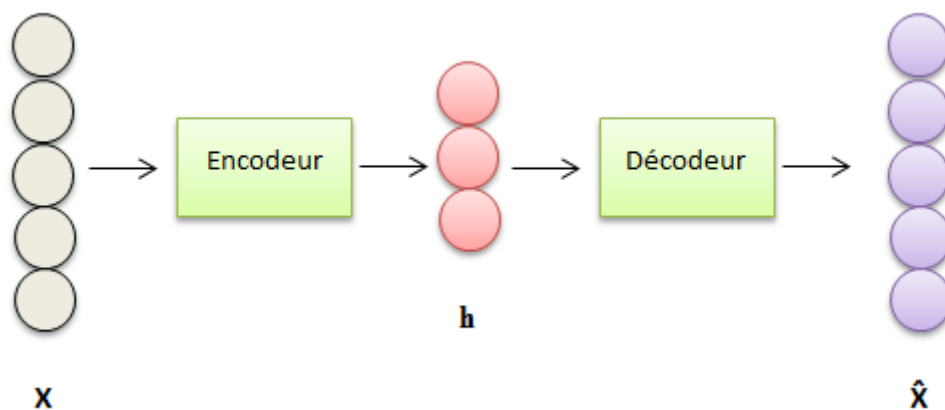


Figure 1-9: Illustration de l'auto-encodeur.

La deuxième étape de l'apprentissage se fait dans la couche softmax (couche de sortie). La nouvelle représentation (features) sert par la suite à faciliter la tâche d'apprentissage de la couche softmax. Dans la couche softmax, la fonction softmax est utilisée pour combiner les sorties de la couche cachée puis calcule les sorties des réseaux profonds.

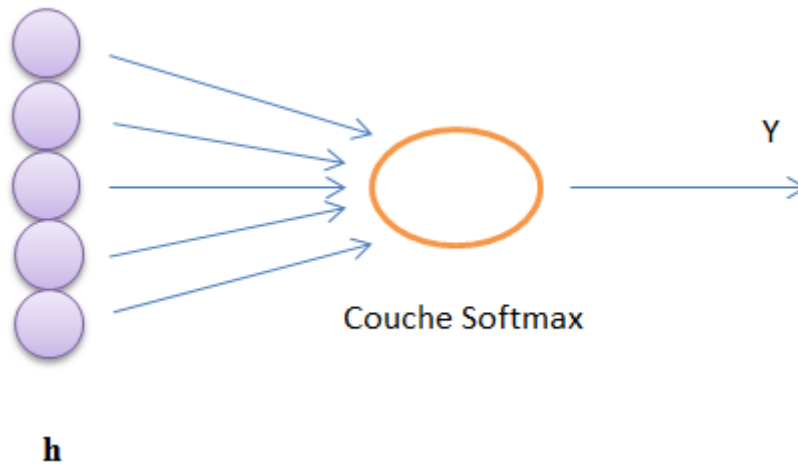


Figure 1-10: Illustration de la couche Softmax.

En réalité, la convergence vers le seuil d'erreur avec la fonction EQM apparaît très lente. Afin de résoudre ce défaut, le EQM est remplacée par une fonction d'erreur appelée « Entropie » [119] (équation 2.5) qui est utilisée par la couche softmax.

$$E = \sum_{i=1}^n f_i * \ln(y_i) + (1 - f_i)\ln(1 - y_i). \quad (1.18)$$

f_i : la sortie réelle.

y_i : la sortie calculé par les DN-EA.

n : nombre de données.

Une fois les deux étapes terminées, la couche cachée (auto-encodeur) et la couche de sortie (la couche softmax) sont empilés (stacked Network) afin de construire les réseaux de neurones profonds « deepnet=stack(autoenc1,softnet)». Une fois les réseaux profonds construits (voir la Figure 1-11), son apprentissage se fait par les données brutes.

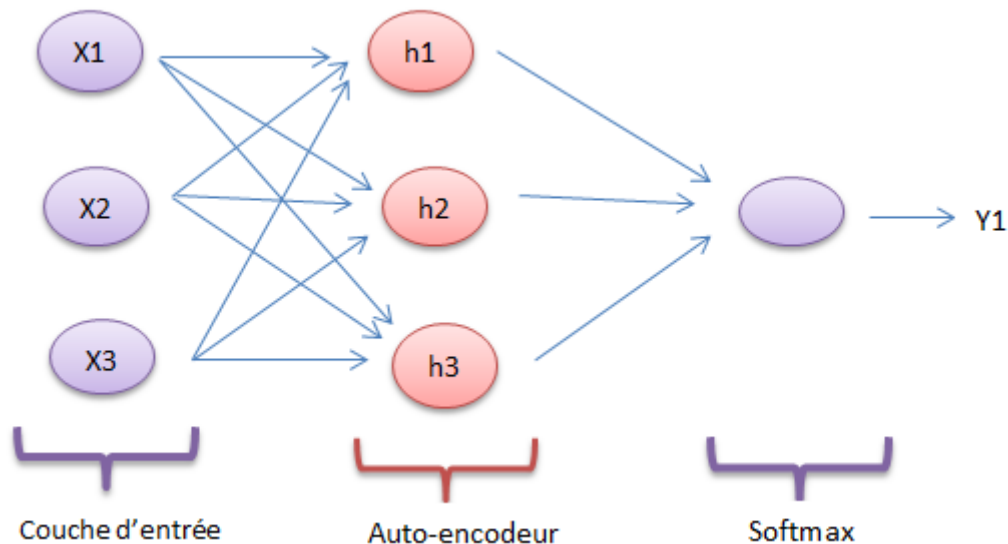


Figure 1-11: L'architecture des réseaux de neurones profonds.

1.4.2.2 Les paramètres les plus influents sur la performance des DN-AE:

La régularisation L2 : La régularisation L2 est une technique de lissage des poids d'un auto-encodeur au cours du préapprentissage, afin d'éviter le sur-apprentissage et améliorer la capacité de généralisation.

Nombre d'itérations : C'est le nombre d'époques d'apprentissage. L'objectif est de trouver le meilleur compromis nombre itérations/performance.

La valeur de la sparsity regularization: Cette régularisation sert à considérer certaines entrées et négliger d'autres. Ceci se base sur l'idée que la sortie Y est plus influencée par certaines entrées que d'autres.

1.4.3 Neuro-flou (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System: ANFIS):

1.4.3.1 Définition et principe de fonctionnement:

En 1993, Jang a proposé [120] une combinaison des réseaux de neurones artificiels et la logique floue appelée inférence adaptative (Adaptive Neuro-Fuzzy Inference System : ANFIS). L'idée de base de ANFIS est de tirer les avantages et de surmonter les inconvénients des deux algorithmes. L'avantage principal des ANN est leur capacité d'apprentissage et leur facilité d'adaptation, par contre leur inconvénient majeur réside dans la non-interprétabilité des résultats obtenus (boîte noire) [121].

En revanche, la logique floue est une méthode de raisonnement introduite par Zadeh en 1965 [122]. Cette méthode tente d'appliquer un raisonnement proche de celui de l'être humain. La logique floue ne peut pas apprendre à partir d'un exemple et s'adapte difficilement au changement de l'environnement [123]. Mais elle est capable d'interpréter leur résultat grâce à leurs règles de raisonnement floues (la règle SI-ALORS) [124]. Les règles floues du type "SI ... ALORS ..." proposé par Takagi et Sugeno sont largement utilisées par l'ANFIS [125]. Il semble évident que l'ANFIS nécessite un nombre optimal de règles floues afin d'approcher le comportement d'un système. Lors de l'apprentissage, la procédure de rapprochement est une procédure itérative, ce qui signifie que l'apprentissage s'arrête après un nombre optimal d'itérations.

La structure ANFIS possède une architecture de cinq couches (voir la Figure 1-12). Cette architecture peut être décrite de la manière suivante :

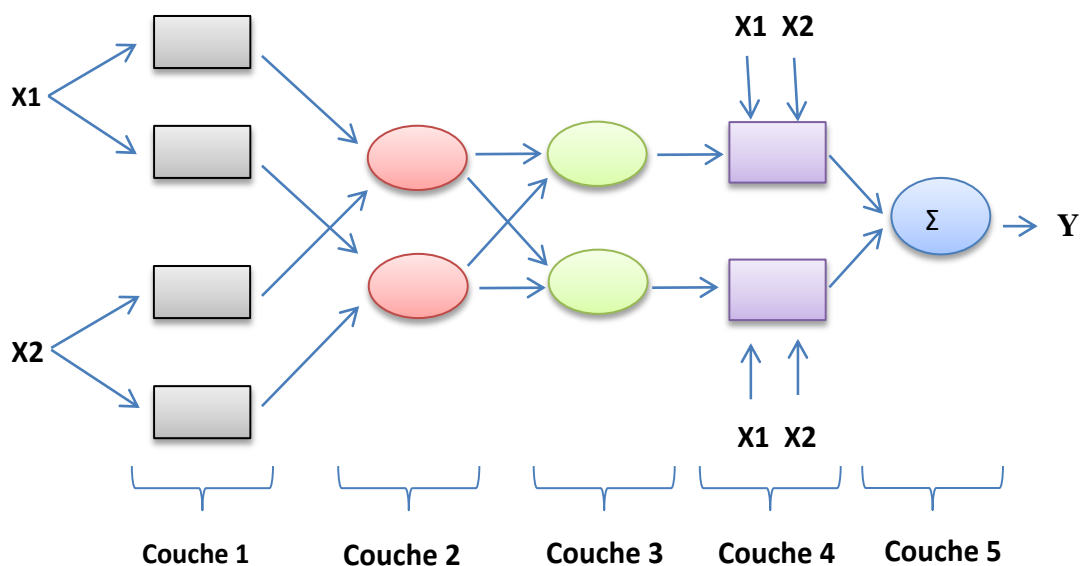


Figure 1-12: Architecture générale de l'ANFIS.

- ✓ La première couche: Chaque neurone de cette couche de fuzzification calcule le degré d'appartenance, comprise entre 0 et 1, de chaque variable d'entrées.
- ✓ Deuxième couche: Sert à calculer les prémises de chaque règle.
- ✓ La troisième couche: Chaque neurone calcul le degré de vérité normalisé d'une règle floue donnée.
- ✓ La quatrième couche : permet de réaliser la combinaison linéaire des variables d'entrée.

- ✓ La cinquième couche: Comprend un seul neurone qui fournit la sortie finale de l'ANFIS en calculant la somme de tous les signaux venant de la quatrième couche [126].

1.4.3.2 Les paramètres les plus influents sur la performance du ANFIS :

Le nombre de règles floues : Les règles floues sont utilisées pour prendre les décisions et pour exploiter les connaissances disponibles. Chaque règle floue est un modèle local sur un sous-espace d'entrée. Le modèle global est une interpolation des modèles locaux [127]. En effet, le modèle nécessite un nombre optimal de règles floues pour atteindre une performance optimale.

Le nombre d'itérations : L'apprentissage de l'ANFIS se fait de façon itérative [128] sert à changer les paramètres initiaux pour améliorer itérativement la performance du modèle. Durant chaque itération, des nouveaux paramètres sont sélectionnés. Si ces paramètres sont meilleurs que les paramètres initiaux, alors les nouveaux paramètres deviennent les nouveaux paramètres courants. Sinon des autres nouveaux paramètres sont sélectionnés et testés par rapport aux nouveaux paramètres courants. L'apprentissage s'arrête après un nombre d'itérations fixé d'avance par l'utilisateur. Le nombre d'itérations doit être optimal pour éviter le risque de sur-apprentissage et sous-apprentissage.

1.4.4 Les Algorithmes Génétiques – les Réseaux de Neurones Artificiels (Genetic Algorithm - Artificial Neural Network, GA-ANN):

1.4.4.1 Définition et principe de fonctionnement:

Comme nous l'avons vu, l'apprentissage sert à déterminer l'architecture optimale des réseaux de neurones par l'ajustement de plusieurs paramètres. En réalité, la détermination de l'architecture optimale d'un système très complexe présente un inconvénient majeur. Les algorithmes d'optimisations tels que l'algorithme génétique (GA) [129,130] et l'optimisation par essaim de particule [131] servent à compenser cet inconvénient par l'optimisation des paramètres de réseaux neurones afin d'obtenir une l'architecture optimale.

L'algorithme génétique (GA) est une technique itérative d'optimisation puissante [132]. Il a été introduit par la Hollande et ses collègues de l'université du Michigan au début des années 1970 [133]. Cette technique est basée sur le principe d'évolution naturelle et de la génétique

[134]. L'algorithme GA utilise une population d'individus qui représente un ensemble de solutions possibles au problème à résoudre. La population initiale est créée de manière aléatoire car les connaissances a priori sur le problème n'est pas disponible. Chaque individu correspond à une solution [135]. Cette population va s'adapter et évoluer de génération en génération pour converger progressivement vers la solution optimale. Au cours de génération d'une nouvelle population, les deux opérateurs génétiques (croisement, mutation) [136, 137] (voir la Figure 1-13) sont utilisés afin de converger l'algorithme vers des individus meilleurs.

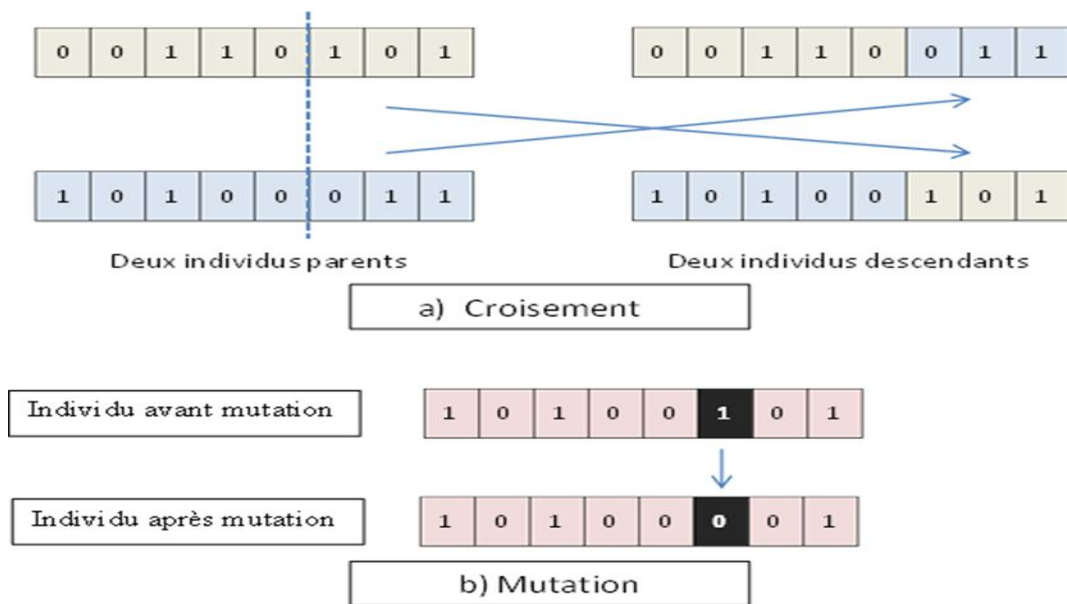


Figure 1-13: Opérateurs de croisement et de mutation.

Les réseaux de neurones et l'algorithme génétique sont deux algorithmes complémentaires. Il est donc naturel de penser à construire un modèle hybride appelé « les Algorithmes Génétiques–les Réseaux de Neurones Artificiels, GA-ANN » qui combine les deux de façon à trouver la meilleure solution.

En pratique, la performance du GA-ANN dépend de nombreux paramètres tels que : le nombre de neurones dans la couche cachée, l'erreur quadratique moyenne (EQM), le nombre d'individus et le nombre de générations. L'algorithme GA-ANN partage avec les réseaux de neurones artificiels les deux premiers paramètres qui sont mentionnés précédemment.

1.4.4.2 Les paramètres les plus influents sur la performance du GA-ANN :

Outre le nombre de neurones par couche cachée et l'erreur quadratique moyenne (EQM), le GA-ANN est influencé par le nombre d'individus et le nombre de générations :

Le nombre d'individus : Chaque individu est évalué dans la population initiale par la fonction d'évaluation « fitness » [138]. L'algorithme GA-ANN peut converger généralement plus vite vers la solution optimale et offre une bonne performance si le nombre des individus est optimal.

Le nombre de générations: A chaque génération, l'ancienne population est remplacée par la nouvelle population, lorsque cette dernière est génétiquement meilleure que l'ancienne. Ce processus de génération se poursuit d'une génération k à la génération $k+1$, jusqu'à ce qu'un nombre optimal de générations prédéfini par l'utilisateur soit atteint.

1.4.5 L'Optimisation par Essaim de Particules - les Réseaux de Neurones Artificiels (Particle Swarm Optimization - Artificial Neural Network (PSO-ANN)):

1.4.5.1 Définition et principe de fonctionnement:

L'algorithme d'Optimisation par Essaim de Particules (Particle Swarm Optimization, PSO) partage de nombreux points communs avec l'algorithme génétique GA [139]:

- ✓ Les deux algorithmes commencent par une initialisation aléatoire de la population (les particules).
- ✓ Ils ont la fonction « fitness » pour évaluer la performance de l'individu (particule).
- ✓ Ils recherchent de la solution optimale par la mise à jour des générations (Itérations).

L'algorithme PSO est une technique d'optimisation proposée par Kennedy et Eberhart [131]. Il est inspiré par le mouvement d'un groupe d'oiseaux [140] lorsqu'ils se déplacent en essaim. L'algorithme utilise la collaboration entre des particules simples pour atteindre l'optimum dans un espace de recherche. Chaque solution est considérée comme une particule. En effet, l'algorithme PSO n'a pas la stratégie de GA qui possède des opérateurs génétiques comme le croisement et la mutation. Dans l'algorithme PSO, Chaque particule possède sa propre position et sa vitesse qui sont mises à jour à chaque itération [141] (voir la Figure 1-14). L'algorithme de PSO-ANN est une combinaison de PSO et ANN qui permet d'obtenir le meilleur de ces deux puissants algorithmes [142].

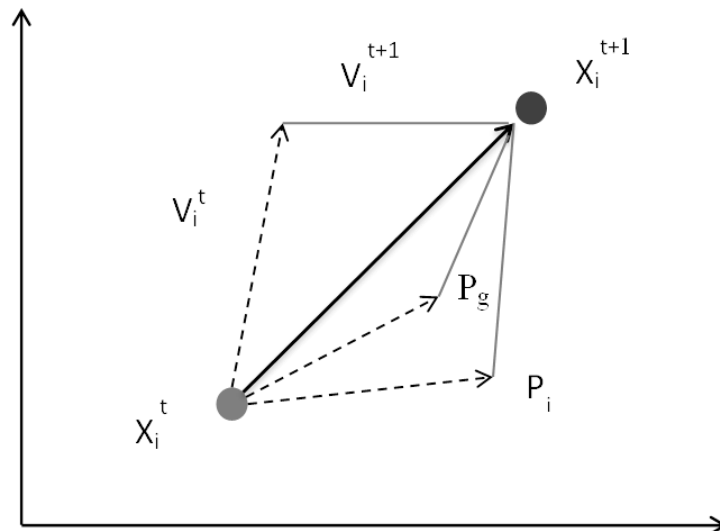


Figure 1-14: Mise à jour d'une particule avec l'algorithme PSO.

X_i^t : la position de la particule i à l'instant t .

V_i^t : la vitesse de déplacement de la particule i à l'instant t .

P_i : la meilleure localisation (solution) individuelle trouvée par la particule i .

P_g : La meilleure localisation globale trouvée par l'ensemble des particules.

X_i^{t+1} : la position de la particule i à l'instant $t+1$ après la mise à jour.

1.4.5.2 Les paramètres les plus influents sur la performance du PSO-ANN:

Pareil que pour le GA-ANN, l'optimisation du PSO-ANN dépend du nombre de neurones par couche du nombre de couches de neurones, de l'erreur quadratique moyenne (EQM), du nombre d'individus et du nombre de générations.

1.4.6 Les machines à vecteurs de support à moindres carrés (Least Squares Support Vector Machine: LS-SVM)

1.4.6.1 Définition et principe de fonctionnement:

Les machines à vecteurs supports (SVM) sont des systèmes de classification très puissants et très populaires [143]. Elles ont été proposées pour la première fois en 1995 par Vapnik [144]. Le principe de base des SVM est de rechercher un hyperplan séparateur optimal qui sépare et maximise la marge de séparation entre les classes [145] afin de minimiser les erreurs d'apprentissage et de maximiser le pouvoir de généralisation. En réalité, les SVM utilisent seulement les points les plus proches ou les points bien classés pour la détermination de l'hyperplan. Ces points sont appelés "vecteurs de support" (voir la Figure 1-15).

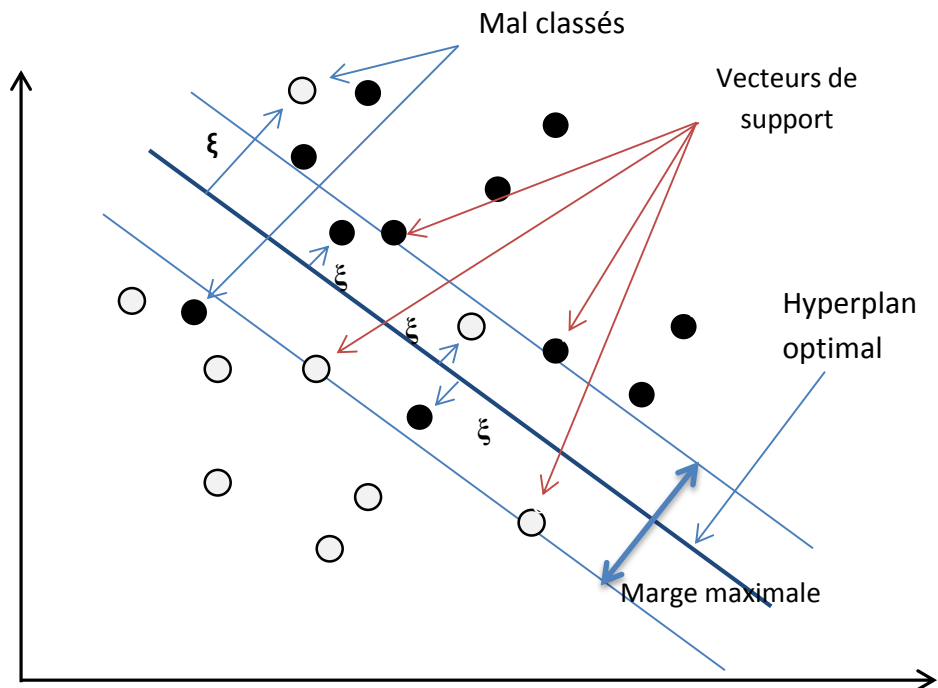


Figure 1-15 : La classification des données en deux classes SVM.

Il est difficile de séparer correctement les données en présence de bruit trop important (les points mal classés). Car ces points exercent une influence sur la solution. Il semble plus important d'autoriser certaines erreurs. Le concept de marge souple (soft margin) est utilisé pour assouplir les contraintes par l'introduction de terme d'erreur qui est le variable de relâchement ξ (slack variables) [146]. Dans la littérature plusieurs versions améliorées des SVM ont été proposées. L'une de ces versions est « Les machines à vecteurs de support à moindres carrés (LS-SVM).

Les LS-SVM ont été proposées par Suykens et Vandewalle [147]. La différence majeure entre les deux machines est que LS-SVM utilise des erreurs carrées au lieu d'erreurs non négatives dans la fonction de coût et les contraintes d'égalité au lieu des contraintes d'inégalité par rapport à la SVM [148]. Le coût est une appréciation de l'écart entre les prévisions du modèle et les valeurs réelles. Dans la résolution du problème d'optimisation LS-SVM permettent d'obtenir la solution par résolution d'un système d'équations linéaires au lieu du programme quadratique. Ces modifications réduisent la complexité du calcul en assurant encore une précision satisfaisante [149].

1.4.6.2 Les paramètres les plus influents sur la performance du LS-SVM:

La précision et la convergence de LS-SVM sont affectées principalement par les deux paramètres suivants [147]:

Le paramètre de régularisation C (Gam (γ)) : Ce paramètre est utilisé pour plusieurs tâches telles que: contrôler la complexité du système [150], pour éviter le sur-apprentissage et pour ajuster la précision dans la phase de généralisation [151]. Le paramètre C peut régler le compromis entre la marge possible et le nombre d'erreurs admissibles. De plus, il peut être interprété comme une tolérance au bruit.

Le sigma2 (σ^2) : La fonction de noyau la plus couramment utilisée est la fonction de base RBF (Radial Basis Function) due à leur performance supérieure par rapport aux autres [152]. Le sigma2 (σ^2) représente la largeur carré de cette fonction. Leur influence (σ) sur les surfaces de décision est importante car la petite valeur de σ enferme l'espèce, donc il y'a le risque de perdre une partie significative des données, aussi une grande valeur peut causer une interférence entre les classes.

1.4.7 Arbre de Régression (Regression Tree : RT) :

1.4.7.1 Définition et principe de fonctionnement:

L'arbre de régression (Regression Tree : RT) a été développé par Leo Breiman pour la régression en fonction de la réponse numérique [153] au lieu de la réponse catégorielle dans le cas de l'arbre de décision. Il est largement utilisé dans plusieurs domaines [154]. D'une manière générale, l'arbre de régression permet de prévoir aussi précisément que possible les valeurs prévues à partir de quelques règles logiques simples du type (si... alors...sinon) [155].

Un arbre de régression est un ensemble de nœuds et plusieurs feuilles qui sont organisés de manière hiérarchique à partir d'un nœud appelé « la racine ». Il est construit par des divisions successives basées sur les trois règles précédentes (si... alors...sinon), de l'ensemble des données en deux sous-ensembles ou nœuds parent. Chaque nœuds parent possède deux nœuds enfants. Chaque nœud enfant peut devenir nœud parent ou nœud terminal (une feuille) [156] (voir la Figure 1-16). La croissance de l'arbre de régression s'arrête à la feuille qui corresponde à une bonne ou à une mauvaise valeur prévue.

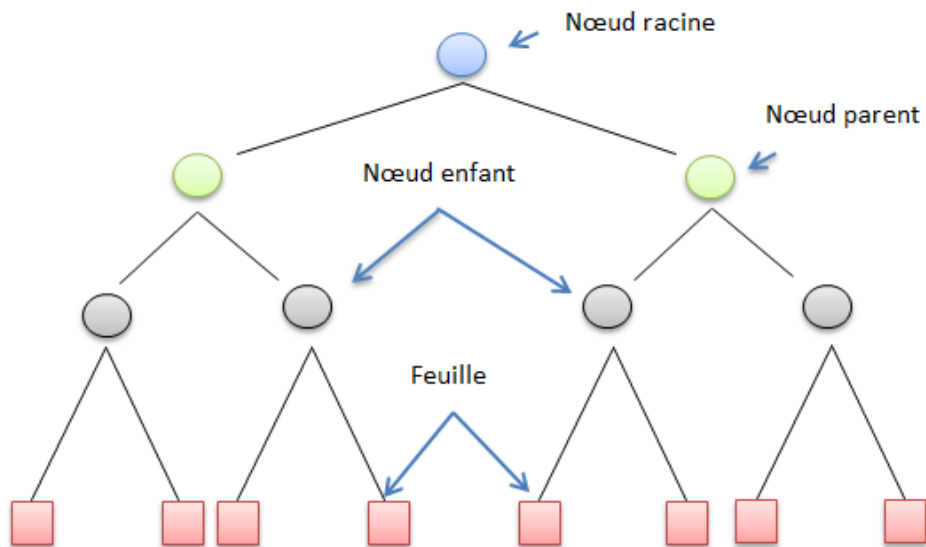


Figure 1-16: Exemple d'arbre de régression.

1.4.7.2 Les paramètres les plus influents sur la performance de la RT:

Généralement, la complexité de l'arbre définie par le nombre de nœuds et le nombre de feuilles [157]. Le nombre de MinParent et le nombre de MinLeaf sont utilisés afin de réduire cette complexité et trouver un arbre optimal.

Nombre de MinParent: Le nombre minimum d'observations d'un nœud pour qu'il soit subdivisé en deux branches. Il peut assurer également une bonne homogénéité au sein des classes. Si ce nombre est grand ou petite, l'arbre construit a tendance à comporter moins de nœuds ou plus de nœuds respectivement. La relation entre MinParent et MinLeaf est comme suite :

$$\text{MinParent} = \max(\text{MinParent}, 2 * \text{MinLeaf}) \quad (1.19)$$

Nombre de MinLeaf: Le nombre minimum d'observations par feuille.

1.4.8 Kernel Basis Pursuit (KBP)

1.4.8.1 Définition et principe de fonctionnement:

L'algorithme KBP a été introduit par V. Guigue et al [158]. L'approche est inspirée de l'algorithme Basis Pursuit [159]. Cet algorithme utilise les techniques (Least Absolute Shrinkage and Selection Operator) LASSO [160] et LARS (Stepwise Least Angle Regression) [161] pour résoudre le problème d'une manière itérative (voir la Figure 1-17) et

efficace. V. Guigue et al ont également proposé une autre méthode basée sur un paramètre de piège. L'algorithme LARS optimise l'échelle de ce piège en présence de bruit pour chaque point dans l'étape de l'apprentissage pour une meilleure adaptation.

$$\text{biais}^2 + \text{variance} = \text{EQM} \quad (1.20)$$

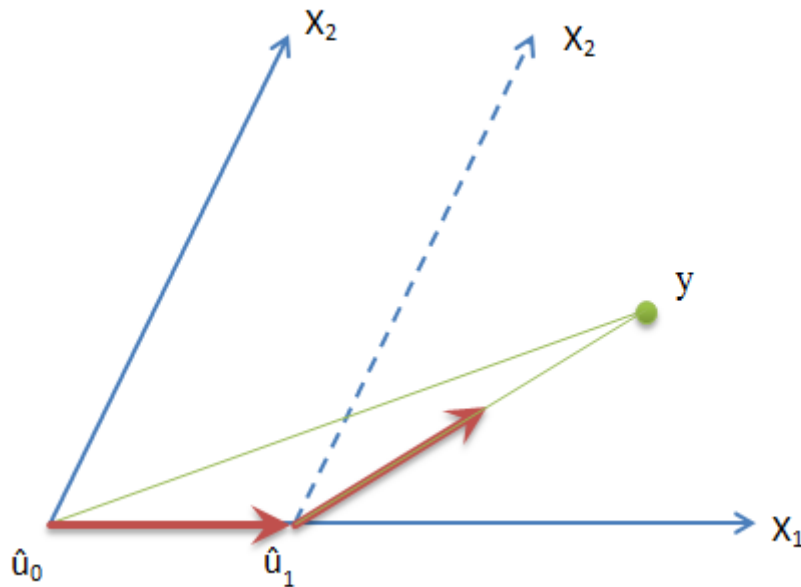


Figure 1-17: Exemple de l'évolution de la solution par l'algorithme LARS.

La figure montre les étapes suivantes de l'algorithme LARS:

- ✓ L'étape 1 : initier par $\hat{u}_0 = 0$.
- ✓ L'étape 2 : le résiduel $y - \hat{u}_0$ a une corrélation avec x_1 plus que x_2 .
- ✓ L'étape 3 : déplacer dans la direction de x_1 .
- ✓ L'étape 4 : le premier LARS estime: $\hat{u}_1 = \hat{u}_0 + \lambda x_1$ où $(y - \hat{u}_1)$ possède la même corrélation avec les deux x_1 et x_2
- ✓ L'étape 5 : déplacer dans la direction de bissectrice angulaire de x_1 et x_2 .

1.4.8.2 Les paramètres les plus influents sur la performance de la KBP:

Fact ech : C'est le facteur de calcul de l'échelle piège pour le LARS. Il est utilisé comme un moyen de détection du début du sur-apprentissage. Son but est de trouver la plus petite distance entre deux points.

BorneLAR : la borne est définie comme la somme des coefficients de régression qui est associé à chaque itération. Ce paramètre est également une structure qui traite du critère d'arrêt. Il oblige l'algorithme de produire des sorties similaires à lui.

1.4.9 Les K plus proches voisins (K nearest neighbours, KNN)

1.4.9.1 Définition et principe de fonctionnement:

La technique des k plus proches voisins (k nearest neighbours, KNN) a été introduite par Fix et Hodges en 1957 [162]. Cette technique de classification [163] ne nécessite pas de connaissances préalables sur la distribution des données. En effet, les KNN sont largement utilisés en raison de leur simplicité [164, 165]. Le k désigne le nombre de plus proches voisins d'un point donné.

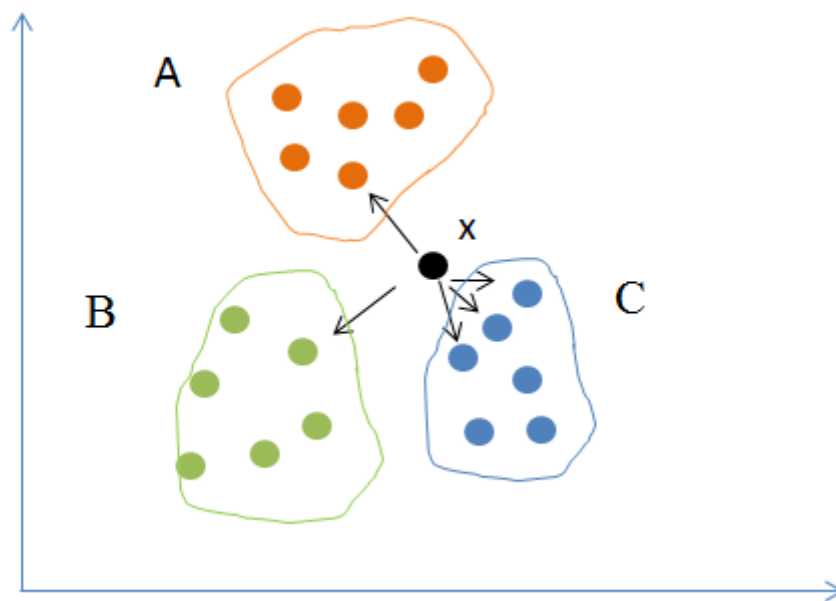


Figure 1-18: Exemple de fonctionnement de la méthode des k-plus proches voisins.

L'idée fondatrice de KNN est de classer les voisins sur la base de leur similarité avec les exemples de la base d'apprentissage. La détermination de leur similarité est basée sur des mesures de distance entre les voisins. Les KNN consistent à déterminer la classe d'un point inconnu (x) en fonction de la classe majoritaire (la classe C dans la Figure 1-18) parmi les k plus proches voisins de ce point.

1.4.9.2 Les paramètres les plus influents sur la performance de la KNN:

La fonction de distance: Le choix de la distance est essentiel pour trouver des résultats satisfaisants. Différentes distances peuvent être utilisées pour spécifier les similarités telles que: Euclidienne, Jaccard, Hamming, Mahalanobis, Correlation, Spearman. La distance euclidienne est la plus utilisée dans KNN [166, 167].

Le nombre de voisins k: Ce paramètre dépend de la complexité du problème car un grand K peut rendre les frontières entre classes moins distinctes donc le problème de sur-apprentissage. La classification est plus robuste si peu de voisins sont utilisés plutôt qu'un seul voisin le plus proche [168].

1.4.10 Analyse Discriminante Linéaire (Linear Discriminant Analysis, LDA)

L'analyse discriminante linéaire (Linear Discriminant Analysis LDA) est une méthode discriminative développée en 1936 par R. A. Fisher [169]. Elle est largement utilisée et populaires en raison de sa simplicité et son efficacité [170]. Cette méthode est capable d'effectuer une véritable séparation de classe de telle façon que la distance inter-classe est maximale afin de distinguer les différences entre les classes. La distance intra-classe est minimale afin de réduire toute dispersion. La structure de classification est idéale, si la distance entre les classes est maximale et la dispersion dans les classes est minimale [171].

L'algorithme LDA réalise des séparations linéaires entre les classes pour déterminer les règles de décision. Dans le cas bidimensionnel, les deux classes C1 et C2 sont représentées et caractérisées par deux variables x_1 et x_2 (voir sur La Figure 1-19).

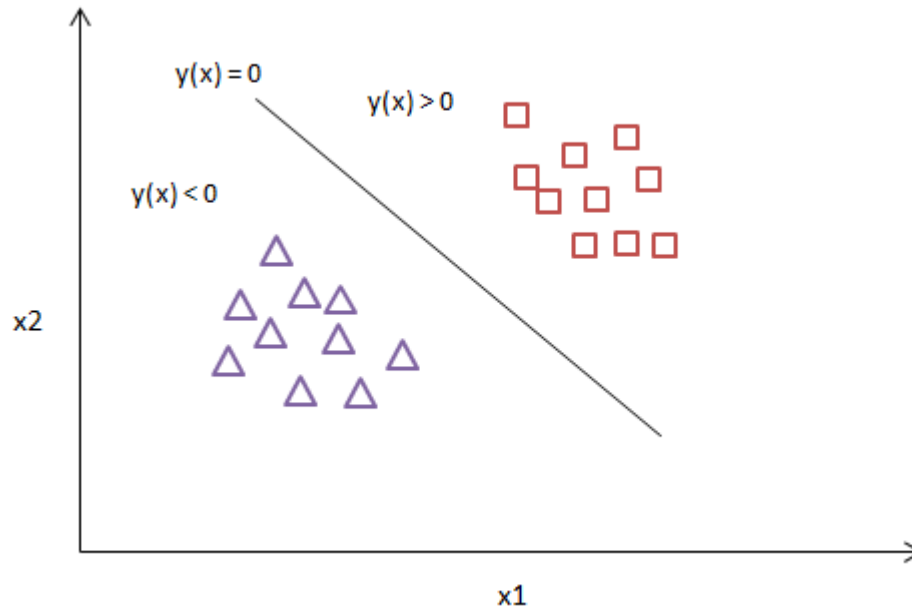


Figure 1-19: Illustration d'une séparation linéaire en deux classes d'un ensemble de données.

La droite de l'équation $y(x)=0$ représente la droite séparatrice. Elle sépare effectivement les deux classes (voir la Figure 1-19). Cette droite est également appelée hyperplan séparateur dans le cas plusieurs dimensions.

$$y(x) = w_1 * x_1 + w_2 * x_2 + w_0 \quad (1.21)$$

Les w_1 , w_2 sont appelés les poids. Le w_0 est le biais.

Un point x appartient à la classe C_1 s'il peut conduire à une valeur positive de $y(x)$ et négative pour la classe C_2 .

La LDA et les deux algorithmes suivants GLM et Robust sont des méthodes linéaires simples. En raison de leurs propriétés linéaires et parce qu'ils ne nécessitent pas des calculs intensifs et répétitifs, ils ne possèdent pratiquement aucun paramètre influent d'une manière significative comme les algorithmes précédents.

1.4.11 Le modèle linéaire général (Generalized Linear Model, GLM):

Les méthodes de régressions permettent d'étudier la relation liant une variable dépendante d'une variable indépendante (ou aux variables indépendantes) sous forme d'une droite de régression (équation 2.9). La détermination de la droite de régression se fait par le critère des moindres carrés [172] qui minimise de la somme des carrés des distances verticales (écarts)

des points à la droite (équation 2.10). La méthode des moindres carrés a été publiée pour la première fois en 1805 par Adrien-Marie Legendre [173] mais elle a été élaborée par Carl Friedrich Gauss [174].

$$y = ax + b \quad (1.22)$$

$$E = \sum_{i=1}^n (y_i - (ax_i + b))^2 \quad (1.23)$$

La méthode des moindres carrés régression est sensible à la présence des points «aberrants» situés loin de la droite.

1.4.12 La régression robuste (Robust Regression) :

Comme nous l'avons vu, la méthode des moindres carrés est un critère d'ajustement souvent utilisé pour estimer les paramètres d'une droite de régression. En pratique, les moindres carrés sont peu robustes en présence de points aberrants.

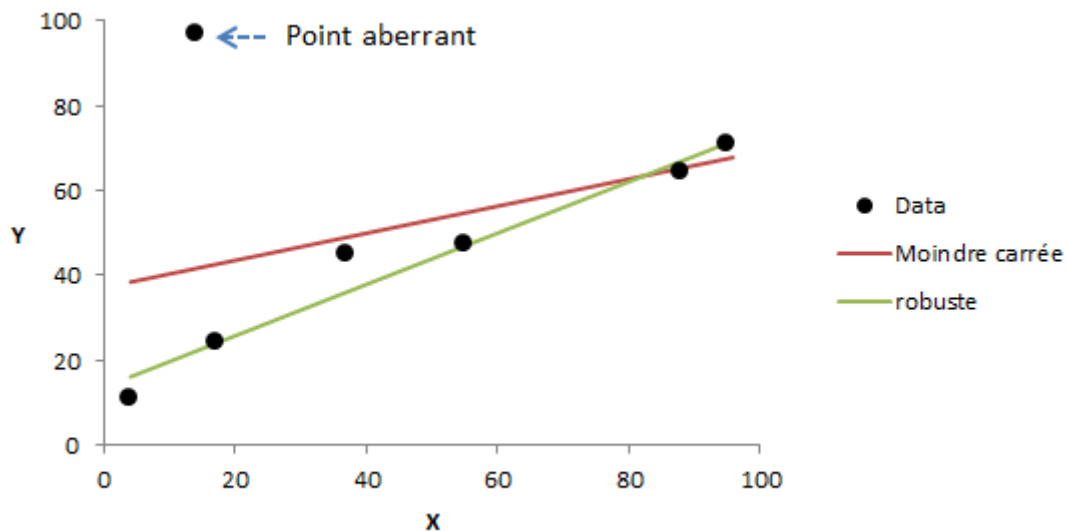


Figure 1-20: Illustration la différence entre GLM et Robust en présence d'un point aberrant.

Deux façons sont proposées pour remédier à ce problème :

- ✓ En éliminant les points aberrants.
- ✓ En utilisant d'autres critères que les moindres carrés.

La première façon n'est pas toujours simple à réaliser particulièrement en présence des points aberrants (voir la Figure 1-20) utiles qui peuvent perturber le calcul. La deuxième façon est de

fournir un modèle robuste convenant à la majorité des points. La technique de la régression robuste a été proposée par Boscovitch en 1757 [175] comme solution de ce problème. Cette technique minimise la somme des valeurs absolues. Elle est peu sensible à la présence de points aberrants [176] que la méthode des moindres carrés.

$$E = \sum_{i=1}^n |(y_i - (ax_i + b))| \quad (1.24)$$

Chapitre 2

Procédures expérimentales

2. Procédures expérimentales

Ce chapitre décrit les deux parties qui ont servies à réaliser ce travail. La première partie explique les procédures électrochimiques (le matériau, les conditions de préparation des solutions et des électrodes, les expériences électrochimiques). La deuxième partie est réservée aux procédures de modélisation (la programmation et la description des programmes et algorithmes).

2.1 La partie électrochimique :

2.1.1 Le matériau:

L'objet du présent travail est le circuit de refroidissement secondaire du réacteur Essalem. L'acier au carbone a été choisi comme matériau d'étude car le circuit de refroidissement secondaire en est construit avec. L'acier est un alliage métallique composé principalement de fer, une faible quantité de carbone et les autres éléments d'alliages en quantité très faible. Une forte teneur en carbone dans l'acier diminue sa résistance à la corrosion mais elle augmente sa résistance mécanique par le traitement thermique. Le choix de l'acier est toujours un compromis entre résistance mécanique et résistance à la corrosion. L'échantillon utilisé dans ce travail est fabriquée à partir d'un acier à 0,18 % de carbone en masse. Sa composition chimique indiquée dans le Tableau 2-1 a été effectuée par la fluorescence X au complexe sidérurgique d'El Hadjar. Ces résultats permettent de classer l'acier selon la norme française NF A 35-551, comme étant un acier ordinaire XC18.

Tableau 2-1: Composition chimique de l'acier au carbone.

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

La microstructure de l'acier joue un rôle important dans sa résistance à la corrosion. Nous avons effectué des observations par microscopie optique pour obtenir des informations sur la microstructure. Ces observations sont rassemblées sur la Figure 2-1: une observation brute, après polissage de la surface et après une attaque de la surface par du nital pendant 10 secondes. Le nital est une solution faite de 3 % d'acide nitrique et 97 % d'alcool. On l'utilise

pour effectuer des attaques différentielles. Dans le cas de l'acier polycristallin, les joints des grains sont attaqués ce qui permet de mettre en contraste les grains.

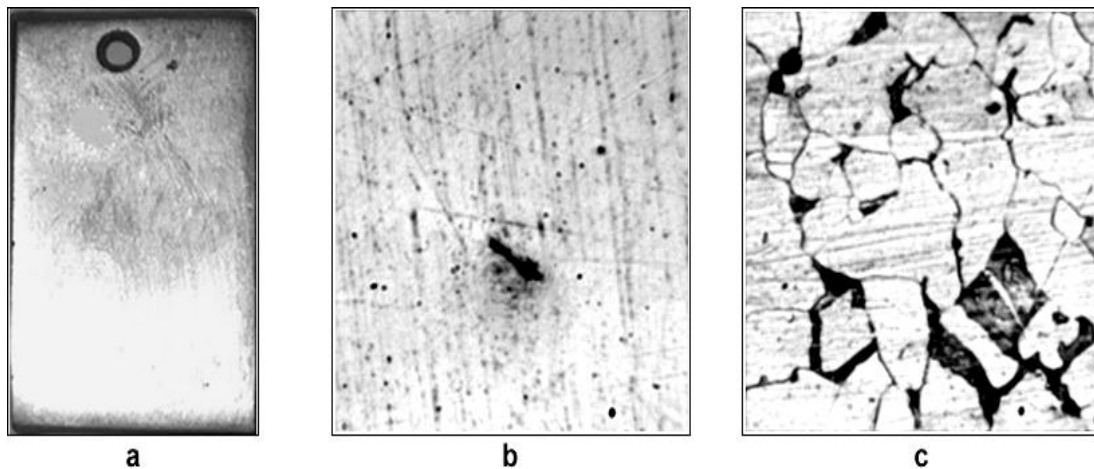


Figure 2-1: Observation de la surface de l'acier : (a) observation macroscopique ; (b) observation microscopique ; (c) observation microscopique après attaque au nital.

L'image (c) indique la présence de deux phases : la phase claire est la ferrite qui est composée du fer. La phase sombre est la perlite qui est composée de ferrite et de cémentite (Fe_3C) où le carbone est combiné avec le fer.

2.1.2 Préparation des solutions:

Le processus d'oxydoréduction se déroule à l'interface acier/solution. Les solutions utilisées dans nos essais électrochimiques sont préparées à partir de l'eau desionisée de conductivité $1 \mu\text{S}/\text{cm}$ et un pH neutre. Elles sont aérées naturellement à la température ambiante. Avant chaque expérience électrochimique, nous avons préparé une solution. Chaque solution contient différentes concentrations de :

- ✓ L'un des inhibiteurs suivants:
 - Na_2WO_4 : Tungstate de sodium
 - Na_2MoO_4 : Molybdate de sodium
 - Na_2CO_3 : Carbonates de sodium
 - NaHCO_3 : Bicarbonates de sodium
 - Na_2SiO_3 : Silicates de sodium
 - Na_3PO_4 : Phosphates de sodium
 - Na_2HPO_4 : Hydrogénophosphates de sodium
 - NaH_2PO_4 : Dihydrogénophosphates de sodium

- ✓ L'agent oxydant IO_3^- obtenu à partir des iodates de potassium KIO_3 (Le rôle de l'oxydant est de renforcer dans certains cas l'inhibition de la corrosion localisée);
- ✓ L'agent agressif Cl^- obtenu à partir du chlorure de sodium (NaCl) ;

Le pH et la conductivité sont des facteurs qui jouent un rôle essentiel dans le processus de corrosion. Ces facteurs varient selon la composition chimique de la solution. Après la préparation de chaque solution, nous prélevons immédiatement le pH et la conductivité ionique au moyen d'un pH-mètre conductimètre Consort 835 (voir la Figure 2-2).



Figure 2-2: pH-mètre et conductivimètre utilisé.

2.1.3 Le montage expérimental:

Les expériences électrochimiques ont été réalisées à la température ambiante en utilisant un dispositif qui consiste en une cellule électrochimique connectée à un potentiostat (Figure 2-3).

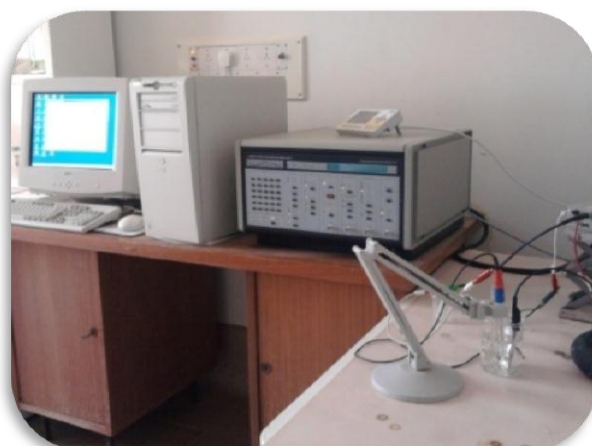


Figure 2-3 : Image descriptive du montage électrochimique

2.1.3.1 La cellule électrochimique :

Dans tout le travail, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes (voir la Figure 2-4) : une électrode de référence (ECS), une électrode auxiliaire (contre électrode) et une électrode de travail que nous avons réalisé au laboratoire. La cellule d'une capacité de 250 ml est en verre. La solution est exposée à l'air ambiant pendant les expériences électrochimiques. Dans ce type de montage, le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode, alors que le potentiel est contrôlé et mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence.

L'électrode de référence : le type de l'électrode de référence est toujours choisi selon sa stabilité électrochimique dans la solution utilisée durant les expériences. Dans notre étude, nous avons utilisé l'électrode de référence au calomel saturée (ECS) constituée d'un fil de platine plongé dans une solution KCl saturée soit 3,4 mole/litre. Le potentiel de l'électrode de référence par rapport à l'électrode à hydrogène normal (EHN) à 20°C est 0,241 V. Cette électrode semble compatible avec nos solutions qui contiennent les chlorures. L'électrode au calomel saturée est immergée dans la solution puis connectées au potentiostat. L'électrode ECS doit être le plus proche possible de la surface de l'électrode de travail afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de la solution.

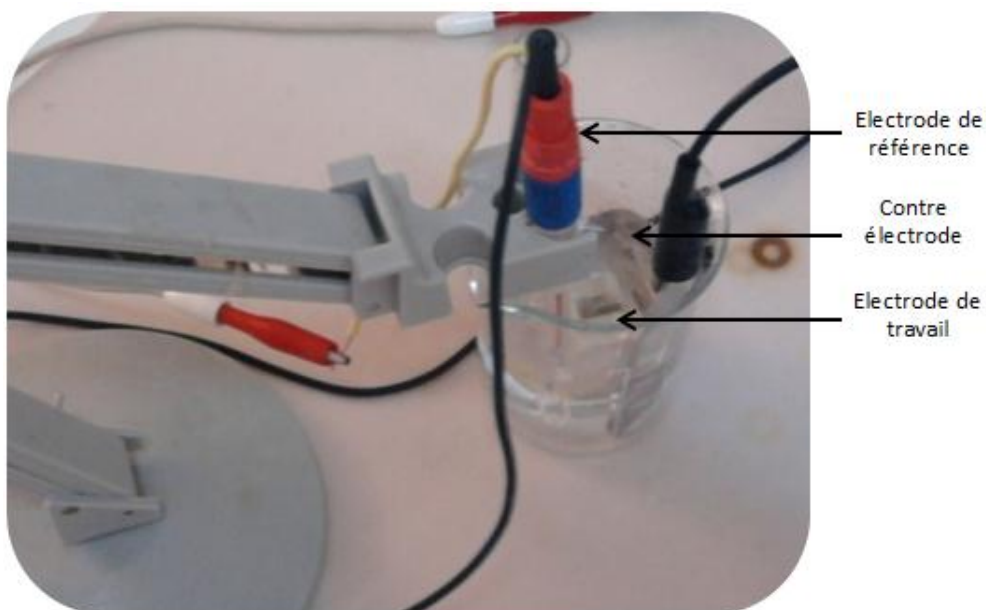


Figure 2-4: Image descriptif de la cellule électrochimique.

La contre-électrode (l'électrode auxiliaire) est constituée d'une feuille de platine de 20 cm². Elle est en platine car ce dernier est un bon conducteur électrique et inerte chimiquement. La contre-électrode est placée dans la cellule pour fermer le circuit et pour collecter le courant.

L'électrode de travail: est le siège des réactions électrochimiques. Elle est préparée à partir du matériau étudié : dans notre cas l'acier au carbone dont la composition chimique est indiquée dans le Tableau 2-1. Le contact électrique entre l'échantillon et le potentiostat est assuré par un fil électrique en cuivre. Ce dernier est soudé à l'extrémité de l'échantillon. Après le soudage, l'échantillon est recouvert d'un vernis isolant électrique et inerte chimiquement. Le vernis sert à protéger le contour de l'échantillon des attaques latérales. L'échantillon est ensuite enrobé dans une résine époxy (voir la Figure 2-5). La surface de l'échantillon exposée à la solution est de 0.24 cm².

Avant chaque expérience la surface de l'électrode est polie avec un papier de carbure de silicium de 800 granulations. Le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone. L'électrode est ensuite rincée par l'eau desionisée et finalement séchée naturellement à l'air.

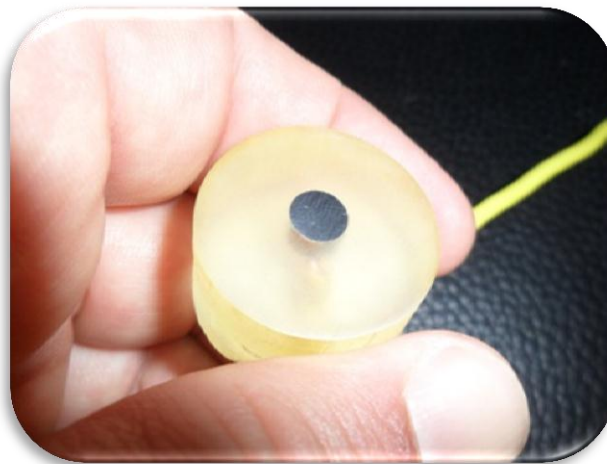


Figure 2-5: Image de l'électrode de travail.

2.1.3.2 Mesures électrochimiques :

Le comportement de l'acier par rapport à la corrosion dans de telles solutions est étudié à l'aide de techniques électrochimiques. Dans l'ensemble de notre travail, nous avons utilisé la voltamétrie. Cette technique est une technique rapide et facile à utiliser, qui permet d'obtenir rapidement des informations concernant le comportement de l'acier. Elle consiste à appliquer à l'électrode de travail un potentiel variant linéairement et à enregistrer la réponse en courant

qui en résulte. Le contrôle du potentiel et l'enregistrement du courant sont effectués grâce à un potentiostat. Le potentiostat est un appareil capable d'imposer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et mesure le courant entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Le potentiostat utilisé dans ce travail est un potentiostat de type EG&G modèle 273A capable de délivrer des courants stables dans la gamme $1\mu\text{A}$ - 2A (voir la Figure 2-6). Le potentiostat possède trois sorties pour le contrôle des trois électrodes et une interface de contrôle et d'acquisition des données. Il est piloté par le logiciel "Soft Corr. III M352". Ce logiciel permet de tracer des courbes (voltammogrammes) qui représentent l'évolution du courant en fonction du potentiel sous forme $I=f(E)$.



Figure 2-6: Potentiostat de marque EG&G modèle 273A.

La majorité des voltammogrammes sont enregistrés dans les conditions expérimentales suivantes :

- ✓ une vitesse de balayage de 1 mV/s .
- ✓ Domaine de balayage : $[-0.8, 1]\text{ V/ECS}$. En dessous de -0.8V/ECS a lieu la réaction de dégagement de l'hydrogène ; au-dessus de 1V/ECS a lieu la réaction de dégagement de l'oxygène.
- ✓ Sensibilité du courant : $1\mu\text{A}$.

Toutes les expériences ont été répétées pour s'assurer de leur reproductibilité.

2.1.4 Le potentiel de piqûration

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, notre indicateur de performance est le potentiel de piqûration (Epiq) qui indique une attaque localisée du matériau. Ce potentiel est déterminé à partir des voltamogrammes. Le potentiel de piqûration est celui qui correspond à une augmentation brusque du courant dans le domaine de la passivité (voir la Figure 2-7).

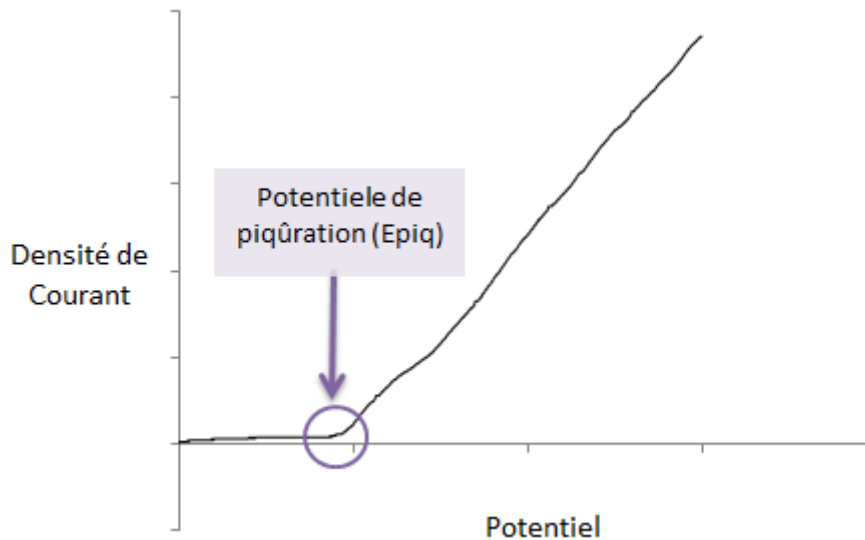


Figure 2-7: Courbe montrant l'évolution de la densité du courant en fonction du potentiel et prélèvement du potentiel de piqûration Epiq.

Après la réalisation de toutes les expériences électrochimiques, les résultats obtenus sont rassemblés dans un tableau de 419 lignes par 13 colonnes. Les lignes présentent les expériences. Les 12 premières colonnes rassemblent respectivement la conductivité ionique, le pH, la concentration de: NaCl, KIO₃, Na₃PO₄, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, Na₂CO₃, NaHCO₃, Na₂MoO₄, Na₂WO₄, Na₂SiO₃. La dernière colonne est réservée à Epiq. Ce tableau est exploité par la suite dans le travail de modélisation.

2.2 La partie modélisation :

Tous les algorithmes mentionnés dans le chapitre précédent sont programmés sous Matlab (R2016a). Certains algorithmes sont déjà disponibles tels que: DN-EA, ANN, ANFIS, RT, KNN, GLM, LDA, Robust, GLM. Les autres algorithmes restants tels que GA-ANN, PSO-ANN, LS-SVM, KBP sont ajoutés avec leurs fonctions « comme de nouvelles Toolbox » à la

bibliothèque de Matlab. Dans la suite, nous citons le programme de chaque algorithme puis sa description avec les instructions que nous avons évoquées pour chaque algorithme.

La procédure d'étude par modélisation est la suivante : à partir des données expérimentales obtenues et contenues dans un fichier texte « data.txt ». On divise ces données en deux parts : une partie des données destinée à l'apprentissage (train) et une partie destinée à la validation (test). Chaque part est constituée d'un certain nombre d'expériences et pour chaque expérience nous considérons comme données d'entrée « X » les concentrations des réactifs ainsi que le pH et la Conductivité ionique. Nous considérons comme donnée de sortie le potentiel de piqûration Epiq noté dans les programmes par « Y ».

A partir des données d'entrée d'apprentissage Xtrain, l'algorithme va essayer d'apprendre en ajustant ses paramètres de manière à produire une sortie Ytrain qui se rapproche le plus possible du potentiel de piqûration Epiq indiqué dans les programmes par Ytrain.

A la fin de l'apprentissage, les algorithmes passent à la validation en utilisant la deuxième partie des données. Les paramètres de l'algorithme restent fixes et à partir des données d'entrée, l'algorithme produit une sortie Ytest. La qualité de l'algorithme est estimée par la proximité de Ytest avec le potentiel de piqûration expérimental évaluée par le facteur de corrélation R, qui se rapproche de « 1 » à mesure que la prévision est meilleure.

Dans l'ensemble le fonctionnement des algorithmes reste similaire. Mais il existe des particularités qui sont décrites ci-dessous. Pour chaque algorithme, nous présentons le programme tel que écrit sous Matlab, et nous le commentons juste après.

2.2.1 Réseaux de neurones artificiels (ANN) :

Le programme :

```
1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize);
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12)'; Ytrain=data1(a,13)';
6. Xtest=data1(b,1:12)'; Ytest=data1(b,13)';
7. [inputn,inputps]=mapminmax(Xtrain);[outputn,outputps]=mapminmax(Ytrain);
8. [inputnn,inputpss]=mapminmax(Xtest);[outputns,outputpss]=mapminmax(Ytest);
9. Hnum=12;
```

```

10. net=newff(minmax(inputn),[12,Hnum,1],{'tansig','tansig','purelin'},'trainlm');
11. net.trainParam.goal=0.01;
12. [net,tr]=train(net,inputn,outputn);
13. an=sim(net,inputn_test);
14. ann=sim(net,inputn_train);
15. Epid_test=mapminmax('reverse',an,outputpss);
16. Epid_appren=mapminmax('reverse',ann,outputps);
17. Rtrain=corr2(output_train,Epid_appren)
18. Rtest=corr2(output_test,Epid_test)
19. figure(1)
plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage'); xlabel('Epiq');
ylabel('Epid_apprentissage');
20. figure(2)
plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test'); xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- La ligne 1 : clear all efface toutes les commandes, clc efface l'écran.
- La ligne 2 : lecture du fichier.
- Les lignes de 4 à 8 : déterminent le pourcentage dans la phase d'apprentissage (b) et test (c) puis normalise toutes les données dans le domaine [0,1].
- La ligne 9 : détermine le nombre de neurones de la couche cachée.
- la ligne 10 : sert à créer le réseau de neurone «net».
- la ligne 11: détermine la valeur de l'erreur quadratique moyenne (EQM).
- La ligne 12 : entraine le réseau de neurone qui est déjà construit.
- Les lignes 13 et 14 : simulent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 15 et 16 : dénormalisent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 17 et 18 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 17 et 18 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.2 Réseaux de neurones profonds (DN-EA):

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize)';

```

```

4. b=a(1:335);c=a(336:end);
5. Xtrain=data1(b,1:12);Xtest=data1(c,1:12); T=output_train;
6. Ytrain=data1(b,13);Ytest=data1(c,13);X=input_train;
7. hiddenSize = 12;
8. autoenc1 = trainAutoencoder(X,hiddenSize,'MaxEpochs',950,...
    'L2WeightRegularization',0.001,...
    'SparsityRegularization',4,...
    'SparsityProportion',0.05);
9. features1 = encode(autoenc1,X);
10. softnet=trainSoftmaxLayer(features1,T,'MaxEpochs',550,... 'LossFunction','crossentropy');
11. deepnet = stack(autoenc1,softnet);
12. deepnet = train(deepnet,X,T);
13. wine_type = deepnet(X);wine_type1 = deepnet(input_test);
14. R2train=corr2(wine_type,T); R2test=corr2(wine_type1,output_test).
15. figure(1)
plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
16. figure(2)
plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test'); xlabel('Epiq');
ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- Les lignes 1 à 6 : invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 7 : détermine le nombre de neurones de la couche cachée pour Auto-encodeur (AE).
- la ligne 8 : détermine les paramètres influents sur AE puis l'entraîne.
- la ligne 9: extrait les caractéristiques appelé également nouvelle présentation.
- La ligne 10 : détermine le nombre d'itérations de la couche softamax puis apprend lui.
- La ligne 11 : sert à créer le réseau de neurone profond «deepnet».
- La ligne 12 : entraîne le réseau neurone profond qui déjà construit.
- La ligne 13 et 14 : prédisent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 15 et 16 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 17 et 18 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.3 Neuro-flou (ANFIS):

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize);
4. b=a(1:335);c=a(336:end);
5. Xtrain=data1(b,1:12);Xtest=data1(c,1:12);
6. Ytrain=data1(b,13);Ytest=data1(c,13);
7. epoch_n =70;
8. in_fis = genfis3(Xtrain,Ytrain,'sugeno',7); %
9. out_fis = anfis([Xtrain,Ytrain],in_fis,epoch_n);
10. Epid_appren = evalfis(Xtrain,out_fis);
11. Epid_test = evalfis(Xtest,out_fis);
12. R_appren = corr2(Ytrain,Epid_appren)
13. R_test= corr2(Ytest,Epid_test)
14. figure(1)
    plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
15. figure(2)
    plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test'); xlabel('Epiq')
    ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- Les lignes 1 à 6 : invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 7 : détermine le nombre d'itérations ou le nombre d'époques.
- la ligne 8 : génère une sortie structurée selon les besoins de l'algorithme.
- la ligne 9 : sert à créer ANFIS à partir les paramètres précédents.
- La ligne 10 et 11 : évaluent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 12 et 13 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 14 et 15 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.4 Réseaux de Neurones Artificiels - les Algorithmes Génétiques (GA-ANN):

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize);
4. b=a(1:280); c=a(281:419);

```

```

5. Xtrain=data1(a,1:12)'; Ytrain=data1(a,13)';
6. Xtest=data1(b,1:12)'; Ytest=data1(b,13)';
7. [inputn,inputps]=mapminmax(Xtrain);[outputn,outputps]=mapminmax(Ytrain);
8. [inputnn,inputpss]=mapminmax(Xtest);[outputns,outputpss]=mapminmax(Ytest);
9. net=GABPNET(inputn,outputn);
10. net2=train(net,inputn,outputn)
11. an=sim(net2,inputn);
12. ann=sim(net2,inputnn);
13. Epid_appren=mapminmax('reverse',an,outputps);
14. Epid_test=mapminmax('reverse',ann,outputpss);
15. R2train=corr2(Epid_appren,Ytrain)
16. R2test=corr2(Epid_test,Ytest)
17. figure(1)
    plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
18. figure(2)
    plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test'); xlabel('Epiq');
    ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- Les lignes 1 à 8: invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- la ligne 9 : sert à créer le réseau de neurone – algorithme génétique « GABPNET».
- la ligne 10: entraîne le réseau GABPNET qui est déjà construit.
- Les lignes 11 et 12 : simulent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 13 et 14 : dénormalisent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 15 et 16 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 17 et 18 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

Concernant l'injection des paramètres influents, nous avons utilisé la fonction « GABPNET ». Les 8, 12, 14, 23 déterminent le nombre de neurones dans la couche cachée, le nombre d'individus, de générations et EQM respectivement.

```

1. fonction net=GABPNET(XX,YY)
2. nntwarn off
3. XX=premnmx(XX);
4. YY=premnmx(YY);
5. net=newff(minmax(XX),[12,12,1],{'tansig','tansig','purelin'},'trainlm');
6. P=XX;

```

```

7. T=YY;
8. R=size(P,1);
9. S2=size(T,1);
10. S1=12 ;
11. S=R*S1+S1*S2+S1+S2 ;
12. aa=ones(S,1)*[-1,1];
13. popu=50;
14. initPpp=initializega(popu,aa,'gabpEval');
15. gen=140;%ÒÁ'«úÊý
16. [x,endPop,bPop,trace]=ga(aa,'gabpEval',[],initPpp,[1e-2 1 1], 'maxGenTerm', gen,
'normGeomSelect' , [0.09],[ 'arithXover'],[2] , 'nonUnifMutation',[2 gen 3]);
17. [W1,B1,W2,B2,P,T,A1,A2,SE,val]=gadecod(x);
18. net.LW{2,1}=W1;net.LW{3,2}=W2;
19. net.b{2,1}=B1; net.b{3,1}=B2;
20. XX=P;
21. YY=T;
22. net.trainParam.goal=0.01;
net=train(net,XX,YY);

```

2.2.5 Réseaux de Neurones -l'Optimisation par Essaim de Particules (PSO-ANN):

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize)';
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12); Ytrain=data1(a,13)';
6. Xtest=data1(b,1:12); Ytest=data1(b,13)';
7. AllSamIn=Xtrain'; AllSamOut=Ytrain';
8. [AllSamInn,minAllSamIn,maxAllSamIn,AllSamOutn,minAllSamOut,maxAllSamOut] =
premnmx(AllSamIn,AllSamOut);
9. TestSamIn=Xtest';RealTestSamOut=Ytest';
10. [TestSamInn,minTestSamIn,maxTestSamIn,RealTestSamOutn,minRealTestSamOut,maxRealTestSamOut
] = premnmx(TestSamIn,RealTestSamOut);
11. TrainSamIn=AllSamIn; TrainSamOut=AllSamOut;
12. [TrainSamInn,minTrainSamIn,maxTrainSamIn,TrainSamOutn,minTrainSamOut,maxTrainSamOut] =
premnmx(TrainSamIn,TrainSamOut);
13. Ptrain=TrainSamInn; Ttrain=TrainSamOutn; Ptest=TestSamInn;
14. indim=12; outdim=1;

```

```

15. hiddennum=12;
16. itmax=50;
17. N=40;
18. vmax=0.1; minerr=0.1; wmax=1.2; wmin=0.4; c1=1.49; c2=1.49;
19. for iter=1:itmax
    W(iter)=wmax-((wmax-wmin)/itmax)*iter;
    end
    a=-1; b=1; m=-1; n=1;
    D=(indim+1)*hiddennum+(hiddennum+1)*outdim;
    MinFit=[];BestFit=[];
    rand('state',sum(100*clock));
    X=a+(b-a)*rand(N,D,1);
    V=m+(n-m)*rand(N,D,1);

20. net=trainParam(goal=0.01;

21. net=newff(minmax(Ptrain),[12,hiddennum,1],{'tansig','tansig','purelin'}, 'trainlm');

    fitness=fitcal(X,net,indim,hiddennum,outdim,D,Ptrain,
    Ttrain,minAllSamOut,maxAllSamOut);
    fvrec(:,1,1)=fitness(:,1,1);
    [C,I]=min(fitness(:,1,1));
    MinFit=[MinFit C];
    BestFit=[BestFit C];
    L(:,1,1)=fitness(:,1,1); B(1,1,1)=C;
    gbest(1,:,1)=X(I,:,1);
22. for p=1:N

    G(p,:,1)=gbest(1,:,1);
    end
    for i=1:N;
    pbest(i,:,1)=X(i,:,1);
    end
    V(:,:,2)=W(1)*V(:,:,1)+c1*rand*(pbest(:,:,1)-X(:,:,1))+c2* rand *
    (G(:,:,1)-X(:,:,1));
    for ni=1:N
    for di=1:D
    if V(ni,di,2)>vmax
        V(ni,di,2)=vmax;
    elseif V(ni,di,2)<-vmax
        V(ni,di,2)=-vmax;
    else
        V(ni,di,2)=V(ni,di,2);
    end
    end
    end
    X(:,:,2)=X(:,:,1)+V(:,:,2);
    for j=2:itmax
    fitness=fitcal(X,net,indim,hiddennum,outdim,D,Ptrain,Ttrain,minAllSamOut,maxAllSamOut);
    fvrec(:,1,j)=fitness(:,1,j);
    [C,I]=min(fitness(:,1,j));
    MinFit=[MinFit C];
    BestFit=[BestFit min(MinFit)];
    L(:,1,j)=fitness(:,1,j);
    B(1,1,j)=C;
    gbest(1,:,j)=X(I,:,j);
    [C,I]=min(B(1,1,:));
    if B(1,1,j)<=C
        gbest(1,:,j)=gbest(1,:,j);
    end
    else

```

```

    gbest(1, :, j) = gbest(1, :, I);
end
if C <= minerr, break, end
if j >= itmax, break, end
for p = 1:N
    G(p, :, j) = gbest(1, :, j);
end
for i = 1:N;
    [C, I] = min(L(i, 1, :));
    if L(i, 1, j) <= C
        pbest(i, :, j) = X(i, :, j);
    else
        pbest(i, :, j) = X(i, :, I);
    end
end
end
V(:, :, j+1) = W(j) * V(:, :, j) + c1 * rand * (pbest(:, :, j) - X(:, :, j)) + c2 * rand * (G(:, :, j) - X(:, :, j));
for ni = 1:N
    for di = 1:D
        if V(ni, di, j+1) > vmax
            V(ni, di, j+1) = vmax;
        elseif V(ni, di, j+1) < -vmax
            V(ni, di, j+1) = -vmax;
        else
            V(ni, di, j+1) = V(ni, di, j+1);
        end
    end
end
end
X(:, :, j+1) = X(:, :, j) + V(:, :, j+1);
end
[C, I] = min(B(1, 1, :))

23. net = train(net, Ptrain, Ttrain);
24. TrainSamin = sim(net, Ptrain);
25. TestSamOut = sim(net, Ptest);
26. Epid_test = postmnmx(TestSamOut, minRealTestSamOut, maxRealTestSamOut);
27. Epid_appren = postmnmx(TrainSamin, minAllSamOut, maxAllSamOut);
28. Rtrain = corr2(AllSamOut, aa)
29. Rtest = corr2(a1, RealTestSamOut)
30. figure(1)
    plot(Ytrain, Epid_appren, '*'); title('Phase d'apprentissage');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
31. figure(2)
    plot(Ytest, Epid_test, '*'); title('Phase de test');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- La ligne 1 à 14: invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 15 : détermine le nombre de neurones de la couche cachée.
- La ligne 16 : détermine le nombre d'itérations.
- La ligne 17 : détermine le nombre de particules.
- Les lignes de 18 à 20 : servent à initialiser des paramètres de l'algorithme PSO.

- La ligne 21 : détermine la valeur de l'erreur quadratique moyenne EQM.
- Les lignes de 21 à 23 : servent à construire une matrice pour les meilleures solutions et optimisent les paramètres des réseaux de neurones par la fonction «fitcal».
- La ligne 23 : entraîne le réseau PSO-ANN qui est déjà construit.
- Les lignes 24 et 25 : simulent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 26 et 27 : dénormalisent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 28 et 29 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 30 et 31 : tracent les figures Epid-cal en fonction Epid-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.6 Les machines à vecteurs de support à moindres carrés (LS-SVM) :

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize)';
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12)'; Ytrain=data1(a,13)';
6. Xtest=data1(b,1:12)'; Ytest=data1(b,13)';
7. type = 'f';
8. kernel = 'RBF_kernel';
9. gam =13;
10. sig2 =0.007;
11. model = initlssvm(Xtrain,Ytrain,type,gam,sig2,kernel,'original');
12. model = trainlssvm(model);
13. Epid_test = simlssvm(model,Xtest);
14. Epid_appren = simlssvm(model,Xtrain);
15. Rtrain=corr2(Epid_appren,Ytrain)
16. Rtest=corr2(Epid_test,Ytest)
17. figure(1)
plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
xlabel('Epid'); ylabel('Epid_apprentissage');
18. figure(2)
plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test');
xlabel('Epid'); ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- La ligne 1 à 6: invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 7 : désigne l'objectif de l'algorithme 'f' pour l'estimation et 'c' pour classification.

- La ligne 8 : désigne le type de la fonction de noyau «RBF_kernel».
- La ligne 9 : détermine la valeur de paramètre de régularisation C (Gam (γ)).
- La ligne 10 : détermine la valeur de sigma2 (σ^2).
- La ligne 11 : sert à construire le modèle LS-SVM.
- La ligne 12 entraîne le modèle LS-SVM qui est déjà construit.
- La ligne 13 et 14 : simulent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 15 et 16 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 17 et 18 : tracent les figures Epid-cal en fonction Epid-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.7 Arbre de Régression (RT) :

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize);
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12)'; Ytrain=data1(a,13)';
6. Xtest=data1(b,1:12)'; Ytest=data1(b,13)';
7. Tree = RegressionTree.fit(Xtrain,Ytrain,'MinParent',10,'MinLeaf',1);
8. Epid_test = predict(tree,Xtest);
9. Epid_appren = predict(tree,Xtrain);
10. Rtest=corr2(Epid_test,Ytest)
11. Rtrain=corr2(Epid_appren,Ytrain)
12. figure(1)
plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
13. figure(2)
plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test');
xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- La ligne 1 à 6: invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 7 : sert à construire le modèle RT «tree». L'injection des nombres de MinParent et MinLeaf sont juste après les virgules.
- La ligne 8 et 9 : prédisent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 10 et 11 : calculent les coefficients de corrélation.

- Les lignes 17 et 18 : tracent les figures Epidiq-cal en fonction Epidiq-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.8 Kernel Basis Pursuit (KBP) :

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize);
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12)'; Ytrain=data1(a,13)';
6. Xtest=data1(b,1:12)'; Ytest=data1(b,13)';
7. Limites=[];lambda = 1e-6;verbose = 0; borneLAR{1}.type = 'nbSV';
   kernel= 'gaussian'; nb_CV = 10;
8. fact_ech=4.5;
9. borneLAR{1}.borne =108;
10. [xapp,yapp,xtest,ytest]=nfcvreg(Xtrain,Ytrain,nb_CV,10);
11. nbapp = size(xapp,1);
12. [sigma_trap] = CalcTrapScale(xapp);
13. kerneloption = [sigma_trap sigma_trap* fact_ech sigma_trap*
14. fact_ech^2 sigma_trap*fact_ech^3 sigma_trap*fact_ech^4];
15. Kapp = multiplekernel(xapp,kernel,kerneloption);
16. [Kapp,meanK,stdK]=normalizekernelLAR(Kapp);
17. [solution, solution_OLS] = LAR(Kapp,yapp, borneLAR, Limites,
   lambda, verbose);
18. Ktest = multiplekernel(xtest,kernel,kerneloption,xapp,
   solution{1});
19. [Ktest]=normalizekernelLAR(Ktest,meanK,stdK,solution_OLS{1});
20. Epidiq_test =LARval(Ktest,solution_OLS{1});
21. Epidiq_appren =LARval(Kapp,solution_OLS{1});
22. Rtrain=corr2(Epidiq_appren,yapp)
23. Rtest=corr2(Epidiq_test,ytest)
24. figure(1)
   plot(Ytrain,Epidiq_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
   xlabel('Epidiq'); ylabel('Epidiq_apprentissage');
25. figure(2)
   plot(Ytest,Epidiq_test,'*'); title('Phase de test');
   xlabel('Epidiq'); ylabel('Epidiq_test');

```

Description du programme :

- La ligne 1 à 7: invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.

- La ligne de 8 à 9: déterminent les valeurs du facteur de calcul de l'échelle de piège et de la borne respectivement.
- La ligne de 10 à 17 : sert à construire le modèle KBP.
- Les lignes 18 et 19 : sert à configurer les entrées de test selon le modèle.
- Les lignes 20 et 21 : évaluent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 22 et 23 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 24 et 25 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage ; et de la phase de test respectivement.

2.2.9 Les K plus proches voisins (KNN) :

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize);
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12); Ytrain=data1(a,13);
6. Xtest=data1(b,1:12); Ytest=data1(b,13);
7. mdl=ClassificationKNN.fit(Xtrain,Ytrain,'Distance','euclidean', 'NumNeighbors',4);
8. Epid_appren = predict(mdl,Xtrain);
9. Epid_test = predict(mdl,Xtest);
10. R2train=corr2(Epid_appren,Ytrain)
11. R2test=corr2(Epid_test,Ytest)
12. figure(1)
    plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
13. figure(2)
    plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- La ligne 1 à 6: invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 7 : sert à construire le modèle KNN «mdl», l'injection de la fonction de distance et le nombre de voisins sont juste après les virgules.
- La ligne 8 et 9 : prédisent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 10 et 11 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 12 et 13 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.10 Analyse Discriminante Linéaire (LDA)

Le programme :

```
1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize);
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12); Ytrain=data1(a,13);
6. Xtest=data1(b,1:12); Ytest=data1(b,13);
7. obj = fitcdiscr(Xtrain,Ytrain,'discrimType','Linear');
8. Epid_appren = predict(obj,Xtrain);
9. Epid_test=predict(obj,Xtest);
10. Rtest= corr2(Ytest,Epid_test)
11. Rtrain=corr2(Ytrain, Epid_appren)
12. figure(1)
    plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
13. figure(2)
    plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_test');
```

Description du programme :

- La ligne 1 à 6 : invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 7 : sert à construire le modèle LDA «obj».
- La ligne 8 et 9 : prédisent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 10 et 11 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 12 et 13 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.11 Le modèle linéaire général (GLM):

Le programme :

```
1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize);
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12); Ytrain=data1(a,13);
6. Xtest=data1(b,1:12); Ytest=data1(b,13);
```

```

7. mdl=glmfit(Xtrain,Ytrain);
8. Epid_appren= glmval(mdl,Xtrain,'identity');
9. Epid_test=glmval(mdl,Xtest,'identity');
10. Rtrain=corr2(Epid_appren,Ytrain)
11. Rtest=corr2(Epid_test,Ytest)
12. figure(1)
    plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
13. figure(2)
    plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_test');

```

Description du programme :

- La ligne 1 à 6: invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 7 : sert à construire le modèle LDA «mdl».
- La ligne 8 et 9 : prédisent et calculent la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 10 et 11 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 12 et 13 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage et de la phase de test respectivement.

2.2.12 La régression robuste (Robust):

Le programme :

```

1. clear all; clc;
2. data1=load('data.txt');
3. asize=size(data1,1); a=randperm(asize)';
4. b=a(1:280); c=a(281:419);
5. Xtrain=data1(a,1:12)'; Ytrain=data1(a,13)';
6. Xtest=data1(b,1:12)'; Ytest=data1(b,13)';
7. a= robustfit(Xtrain,Ytrain);
8. Epid_appren=a(1)+Xtrain*a(2:13);
9. Epid_test =a(1)+Xtest*a(2:13);
10. Rtrain=corr2(Epid_appren,Ytrain)
11. Rtest=corr2(Epid_test,Ytest)
12. figure(1)
    plot(Ytrain,Epid_appren,'*'); title('Phase d'apprentissage');
    xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_apprentissage');
13. figure(2)
    plot(Ytest,Epid_test,'*'); title('Phase de test');

```

```
xlabel('Epiq'); ylabel('Epid_test');
```

Description du programme :

- La ligne 1 à 6: invoquent les données d'une façon adaptée aux objectifs de l'algorithme.
- La ligne 7 : sert à calculer les paramètres de l'équation linéaire sous forme d'un vecteur « a ».
- Les lignes 8 et 9 : remplacent les valeurs de « a » dans l'équation pour calculer la sortie d'apprentissage et la sortie de test.
- Les lignes 10 et 11 : calculent les coefficients de corrélation.
- Les lignes 12 et 13 : tracent les figures Epiq-cal en fonction Epiq-exp au cours de la phase d'apprentissage ; et de la phase de test respectivement.

Chapitre 3

Résultats et discussions

3. Résultats et discussions

Comme nous l'avons annoncé dans l'introduction, le travail expérimental a été mené en deux étapes. Aussi, nous présentons et discutons ci-dessous les principaux résultats obtenus et ce en deux parties distinctes.

La première partie concerne les études électrochimiques. Ces études ont été menées sur un ensemble d'inhibiteurs pris indépendamment mais étudiés tous selon une même procédure. Les détails de cette procédure sont expliqués au chapitre précédent. Dans ce qui suit, nous discutons l'action corrosive des ions chlorures sur un acier ordinaire en milieu aqueux. Nous verrons ensuite les effets des inhibiteurs pris indépendamment. Nous présentons également les résultats obtenus avec un oxydant qu'est l'ion iodate et son caractère synergique qu'il affiche lorsqu'il est employé avec certains des inhibiteurs précédemment étudiés. Nous discutons ensuite l'effet du pH et de la conductivité ionique sur la corrosivité de la solution. Nous achevons cette première partie par une comparaison de tous les inhibiteurs sur la base de caractères recherchés pour l'emploi d'un inhibiteur de corrosion dans un circuit de refroidissement secondaire d'un réacteur nucléaire ouvert sur l'atmosphère.

Comme il y a une multitude de paramètres qui interviennent dans la corrosion d'un acier en milieu aqueux et que chaque inhibiteur chimique agit de façon spécifique, il est difficile de prévoir la tenue d'un acier sur la base de la connaissance des concentrations des réactifs présents. Cette difficulté ne peut pas être levée par une modélisation mathématique mais plutôt par l'application de l'intelligence artificielle.

La deuxième partie de ce chapitre concerne l'application de l'intelligence artificielle pour la prévision de la performance d'un acier dans un milieu aqueux à partir de la connaissance des propriétés physico-chimiques de ce milieu. A partir des données collectées lors de l'étude électrochimique, nous avons construit une base de données. Dans cette étude, nous appliquons un ensemble d'algorithmes qui ont en commun de procéder par une phase d'apprentissage et une phase de test et qui possèdent également des indicateurs de performance qui permettent de les comparer.

3.1 Etudes Electrochimiques

Dans le premier chapitre nous avons cité un ensemble de travaux scientifiques qui proposent différents scénarios menant à la corrosion localisée d'un matériau en milieu aqueux. Tous ces scénarios se basent sur des techniques d'observations qu'elles soient chimiques, optiques, électrochimiques ou autres. Dans notre travail, hormis quelques observations au microscope optique, nous nous sommes exclusivement basé sur les techniques électrochimiques. Généralement, nos expériences consistent à tracer des voltammogrammes pour ensuite prélever le potentiel de piqûration selon la description faite au chapitre précédent.

3.1.1 Chlorures

Les chlorures sont employés pour provoquer des piqûres. Comme nous pouvons le prévoir, la concentration de cet agent piqûrant devrait fortement affecter la vitesse d'évolution des piqûres. Au début de notre travail, nous avons consacré beaucoup de temps à rechercher les conditions optimales qui permettent de distinguer l'effet des inhibiteurs. L'action d'un inhibiteur est en effet difficilement perceptible pour des conditions extrêmes : solution fortement ou faiblement corrosive. Par ailleurs nous pouvons imaginer que la concentration des ions chlorures modifie la conductivité ionique de la solution. Nous nous devons de vérifier également l'impact de la concentration des ions chlorures sur l'acidité de la solution. Les deux figures suivantes apportent des éléments de réponse concernant l'effet des ions chlorures sur les propriétés de la solution ainsi que leur corrosivité en fonction de leur concentration.

Les études préliminaires nous ont conduit à limiter la concentration des chlorures entre 10^{-3} et 10^{-2} Moles/litre. La Figure 3-1 illustre l'effet de la croissance graduelle de la concentration des chlorures sur, à la fois, le pH et la conductivité ionique de la solution. Nous pouvons remarquer que la concentration des chlorures n'a aucun effet sur le pH. Par contre la conductivité ionique évolue proportionnellement avec la concentration ce qui confirme une dissociation complète du sel NaCl sans qu'une hydrolyse des ions chlorures n'affecte le pH.

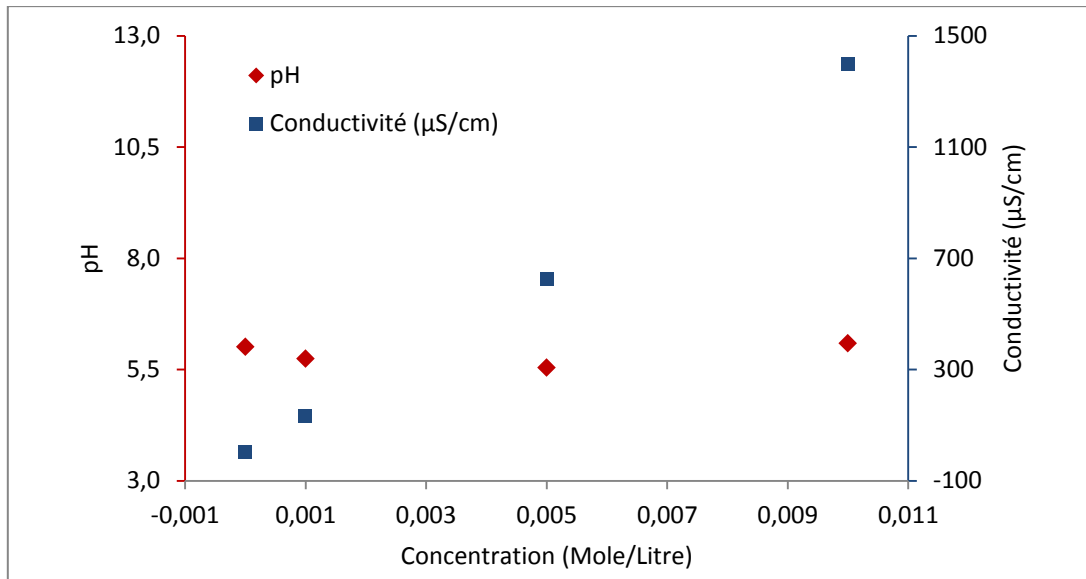


Figure 3-1: Effet de la concentration des chlorures sur le pH et conductivité.

Une fois l'effet des chlorures sur les propriétés de la solution connu, nous avons étudié leur effet sur le comportement électrochimique de l'acier dans différentes conditions expérimentales. Nous avons mené des expériences :

- Potentiostatiques : qui consistent à fixer le potentiel de l'acier et observer l'évolution du courant en fonction du temps.
- Chronométriques : qui consistent à fixer le courant et observer l'évolution du potentiel en fonction du temps.
- Voltamétriques : les plus fréquentes qui consistent à varier le potentiel et observer l'évolution du courant.

La Figure 3-2 rassemble quatre voltamogrammes obtenus avec des solutions de différentes concentrations en chlorure. Ce qui est remarquable dans ces figures est que dès que les chlorures sont présents la densité de courant augmente continuellement à partir d'une même zone de potentiel : aux environs de $-0,280 \text{ V}/\text{ECS}$. Ceci suggère que dans des conditions où l'acier ne se passive pas, c'est-à-dire en milieu neutre ou acide, la corrosion localisée est inévitable pour peu que les ions chlorures existent en solution. La concentration des chlorures n'agit que sur la vitesse de corrosion, indiquée par la pente des courbes après l'attaque.

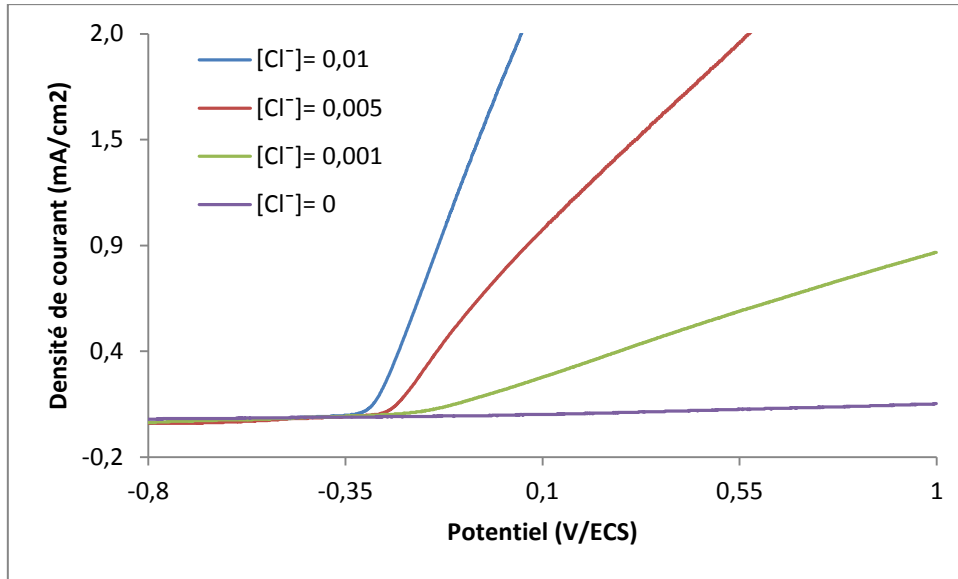


Figure 3-2: Voltammogramme de l'acier en l'absence et en présence des chlorures.

3.1.2 Tungstates

L'idée d'utiliser des tungstates et des molybdates comme inhibiteurs de corrosion localisée provient de la nécessité de remplacer les chromates reconnus pour leur efficacité depuis longtemps mais bannis depuis quelques décennies pour leur toxicité avérée [104]. L'influence des tungstates sur le potentiel de piqûration est évidente. Elle est illustrée par la Figure 3-3 ci-dessous.

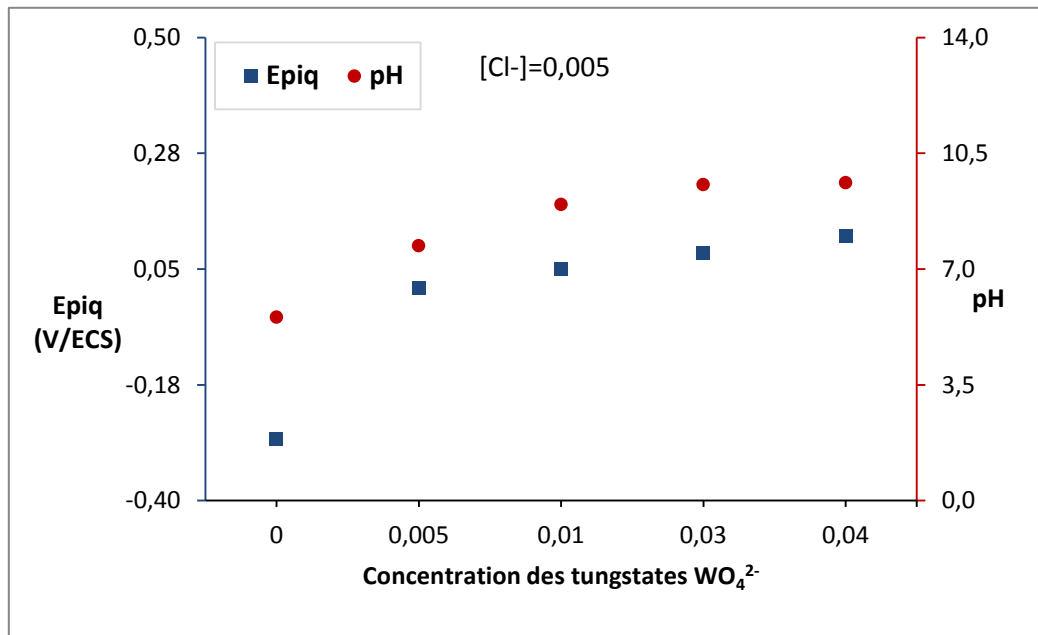
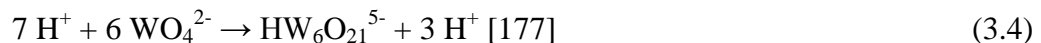
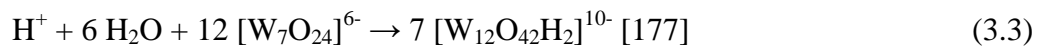


Figure 3-3: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des tungstates.

Pour une concentration fixe des chlorures, on constate que Epiq se déplace anodiquement de façon quasi linéaire avec l'augmentation de la concentration des tungstates. Cette corrélation entre Epiq et la concentration des tungstates peut s'expliquer par la formation de poly-tungstates. En effet les tungstates sont de nature alcaline : ils augmentent le pH de la solution mais ils réagissent également avec les ions de fer de façon très avantageuse :

Lorsque une surface d'acier est oxydée dans une solution, le fer se dissout en formant l'ion Fe^{2+} qui s'oxyde ensuite partiellement ou entièrement en milieu aéré en formant l'ion Fe^{3+} . Ces ions vont ensuite s'hydroxyder c'est-à-dire consommer des ions OH^- pour former, entre autres des hydroxydes $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ainsi que des oxyhydroxydes FeOOH . Il en résulte une chute locale du pH de la solution, tout près du lieu de dissolution des ions fer. En l'absence de tungstates cette dissolution va se poursuivre et même s'accélérer.

Lorsque les tungstates sont présents, ils interviennent par des réactions consommatrices à la fois d'ions H^+ et d'ions de fer. tels les réactions ci-après :



L'apparition au final des tungstates de fer permet alors le colmatage des piqûres initiées. S'il est vrai que les tungstates possèdent un caractère alcalin avéré, il demeure que lorsque l'acier se piqûre le pH à l'intérieur des piqûres chute de façon drastique pour atteindre des valeurs très basses même si le pH global de la solution demeure élevé. L'apport des tungstates est donc dû essentiellement à leur polymérisation suivie du colmatage des piqûres plutôt qu'à leur caractère alcalin.

3.1.3 Molybdates

Les molybdates, les tungstates et les chromates sont des oxyanions qui ont beaucoup de similitudes chimiques. En effet, ces composés chimiques sont construits autour d'éléments qui appartiennent tous à la colonne VI du tableau de Mendeleïev. Leurs oxyanions agissent de

façon assez proche dans les réactions d'inhibition de la corrosion. Pour preuve, la figure ci-dessous présente beaucoup de similitudes avec la précédente.

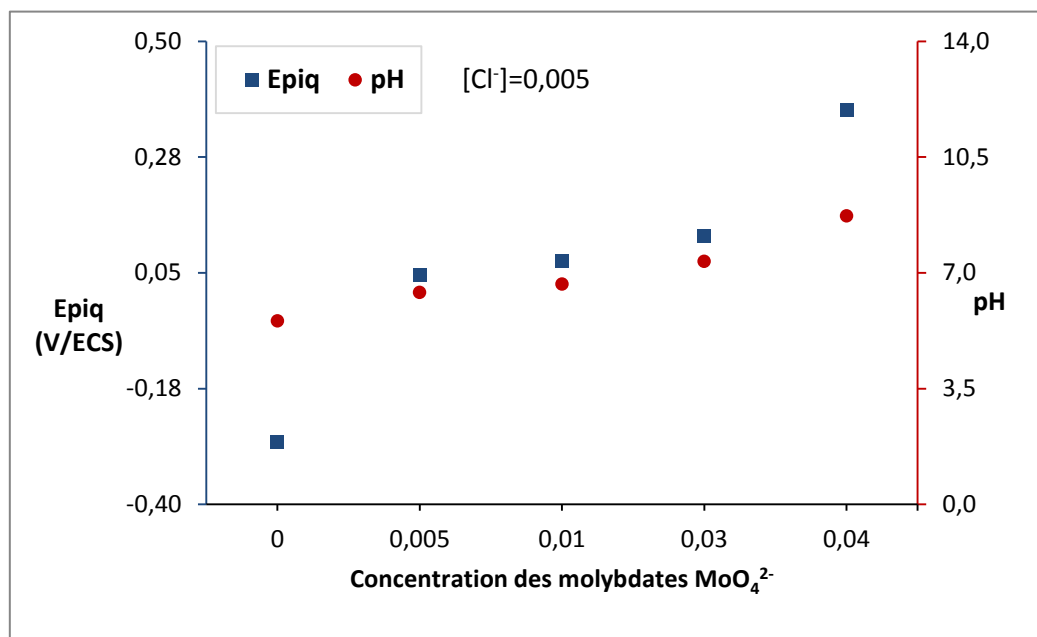
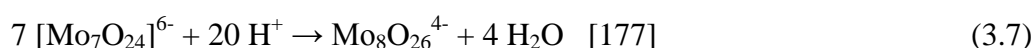
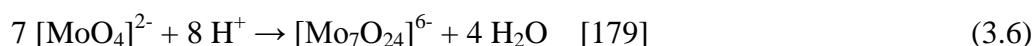


Figure 3-4: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des molybdates.

La Figure 3-4 illustre l'évolution du potentiel de piqûration en fonction de la concentration des molybdates. De façon similaire au cas des tungstates, nous pouvons constater une allure d'évolution du potentiel de piqûration logarithmique qui laisse suggérer que l'efficacité de ces deux inhibiteurs dépend essentiellement de leur quantité. La similitude des molybdates avec les tungstates s'étend même à l'interprétation des réactions d'interface.

Lorsque l'acier se corrode et que le fer passe en solution, il réagit avec les ions hydroxydes et le milieu devient localement acide. Les molybdates rentrent alors en réaction avec les ions H⁺, comme nous l'avons vu avec les tungstates, sauf que dans ce cas, nous avons des réactions qui mènent à la formation de l'heptamolybdate(VI) (paramolybdate) Mo₇O₂₄⁶⁻. Cet ion se transforme ensuite à mesure que le pH chute pour donner lieu à l'octamolybdate Mo₈O₂₆⁴⁻



La chute continue du pH conduit également à l'apparition d'espèces de molybdates contenant 16-18 atomes de molybdène. Toutes ces espèces finissent par se précipiter [180] pour colmater les piqûres.

3.1.4 Silicates

Les silicates sont largement utilisés comme inhibiteurs de corrosion en raison de leurs propriétés inhibitrices [181]. Par contre les silicates entraînent une augmentation considérable du pH de la solution. Le pH présente un inconvénient majeur car il favorise la présence de l'entartrage. Pour cette raison, nous avons présenté sur la Figure 3-5 le comportement de l'acier lors de l'augmentation des concentrations des silicates. Nous remarquons que l'ajout des silicates augmente le pH de façon marquante. Les silicates déplacent notamment le potentiel de piqûration vers des zones nobles. Les silicates peuvent assurer une faible protection dans les cas de faibles concentrations. Lorsque la concentration des silicates atteint 0.01 mole/litre, une augmentation significative du potentiel de piqûration est observée. Il est clair que les silicates sont plus performants pour des concentrations maximales. Lorsque l'acier est dans un milieu alcalin, il se recouvre d'un film d'oxyde. Ce film protège l'acier contre la corrosion par piqûre.

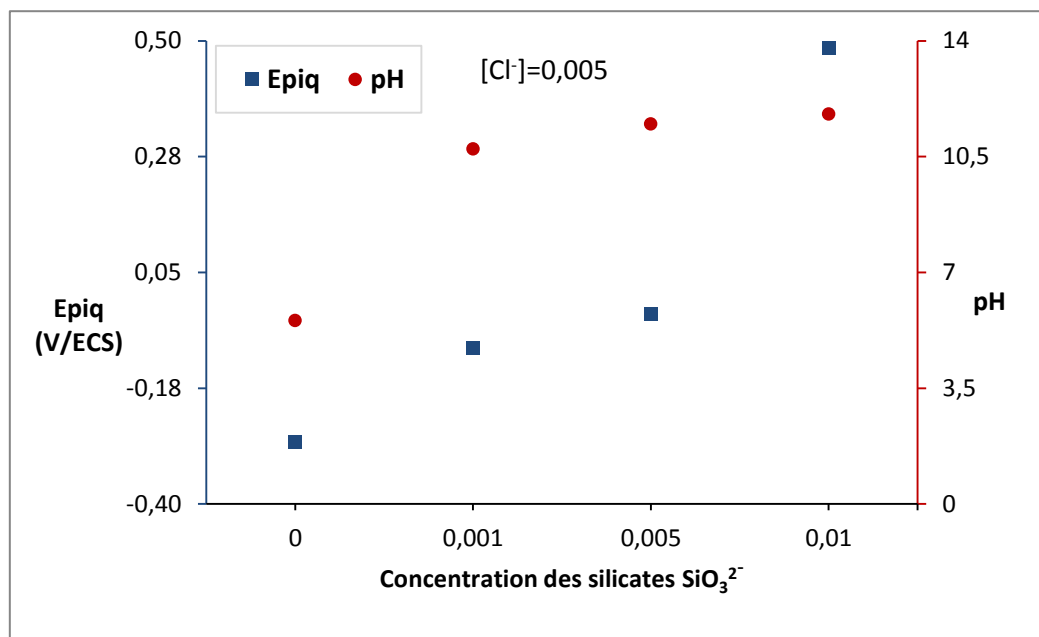


Figure 3-5: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des silicates.

Nous savons que les silicates SiO_3^{2-} réagissent avec les ions Fe^{2+} pour former un film passif de silicate de fer FeSiO_3 selon l'équation (3.8) [182]. L'effet inhibiteur des silicates peut s'expliquer par la compétition d'absorption entre ions de l'agent piqûrant Cl^- et SiO_3^{2-} sur la surface de l'acier qui pourrait retarder l'action des ions chlorures [183].

Comme nous l'avons déjà vu, l'un des inconvénients des silicates est l'augmentation du pH c'est-à-dire l'alcalinité de la solution. Cette alcalinité peut provoquer la formation des dépôts [184] qui se comportent à la manière d'une barrière et réduisent la performance des équipements d'une installation, dans notre cas : les échangeurs de chaleur. La performance des silicates est certes liée à la formation des silicates de fer, mais elle est essentiellement due à l'augmentation du pH.



3.1.5 Les carbonates et bicarbonates

Les carbonates partagent plusieurs propriétés chimiques avec les silicates, tel que l'augmentation du pH. Ils tendent à augmenter fortement le pH de la solution. Les carbonates et les bicarbonates sont en équilibre dans une solution en fonction du pH. Un pH supérieur à 10.4 favorise la prédominance des ions carbonates, alors qu'un pH entre 6.34 et 10.4 favorise la prédominance des ions bicarbonates selon les réactions d'équilibre suivantes (3.9), (3.10) :



3.1.5.1 Carbonates

La Figure 3-6 illustre l'évolution du pH de la solution ainsi que du potentiel de piqûration en fonction de la concentration des carbonates.

A première vue, nous constatons que l'addition des carbonates augmente le pH. L'augmentation de la concentration des carbonates permet également de déplacer le potentiel de piqûration vers des valeurs anodiques, une concentration de 0.001 mole/litre semble être une exception, parce qu'une faible concentration des carbonates a un effet néfaste même en présence d'un pH élevé ceci est du probablement au recouvrement partielle de la surface. Ceci constitue l'inconvénient majeur des inhibiteurs anodiques.

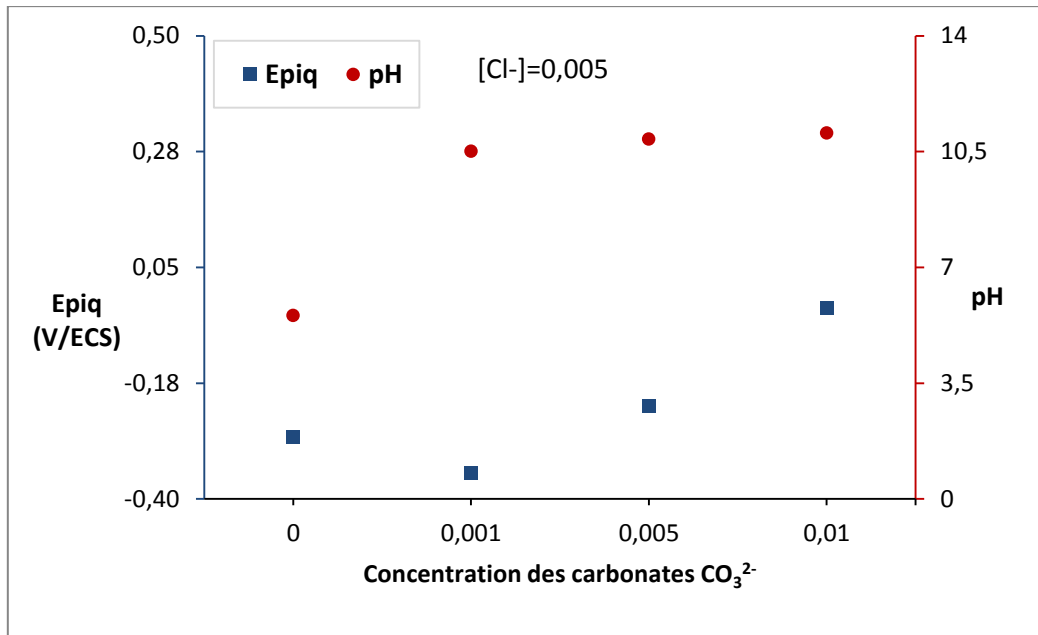
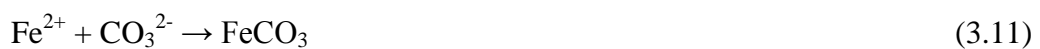


Figure 3-6: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des carbonates.

Le déplacement du Epiq vers des zones nobles peut s'expliquer par la présence du film passif contenant $\text{Fe}(\text{OH})_2$, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 ou FeCO_3 [185]. La sidérite FeCO_3 se forme quand Fe^{2+} et CO_3^{2-} dépassent la limite de solubilité selon la réaction (3.11) [186]. La performance du carbonate peut diminuer en raison de la porosité de la sidérite [187]. Ainsi le déplacement peut être causé par l'alcalinité élevée de la solution qui favorise la passivation de l'acier, ou par la formation de dépôts qui retardent l'apparition des piqûres.



3.1.5.2 Bicarbonates

Sachant que le bicarbonate est l'acide conjugué du carbonate, alors le pH de la solution des bicarbonates est inférieurs par rapport au pH de la solution des carbonates. Il est bien connu que l'efficacité d'un inhibiteur est généralement liée au pH du milieu. La Figure 3-7 présente l'évolution du potentiel de piqûration en fonction de la concentration des bicarbonates et ce pour deux concentrations des chlorures.

En premier lieu, nous avons tracé les courbes des bicarbonates avec la même concentration des chlorures que les inhibiteurs précédents afin de pouvoir les comparer directement.

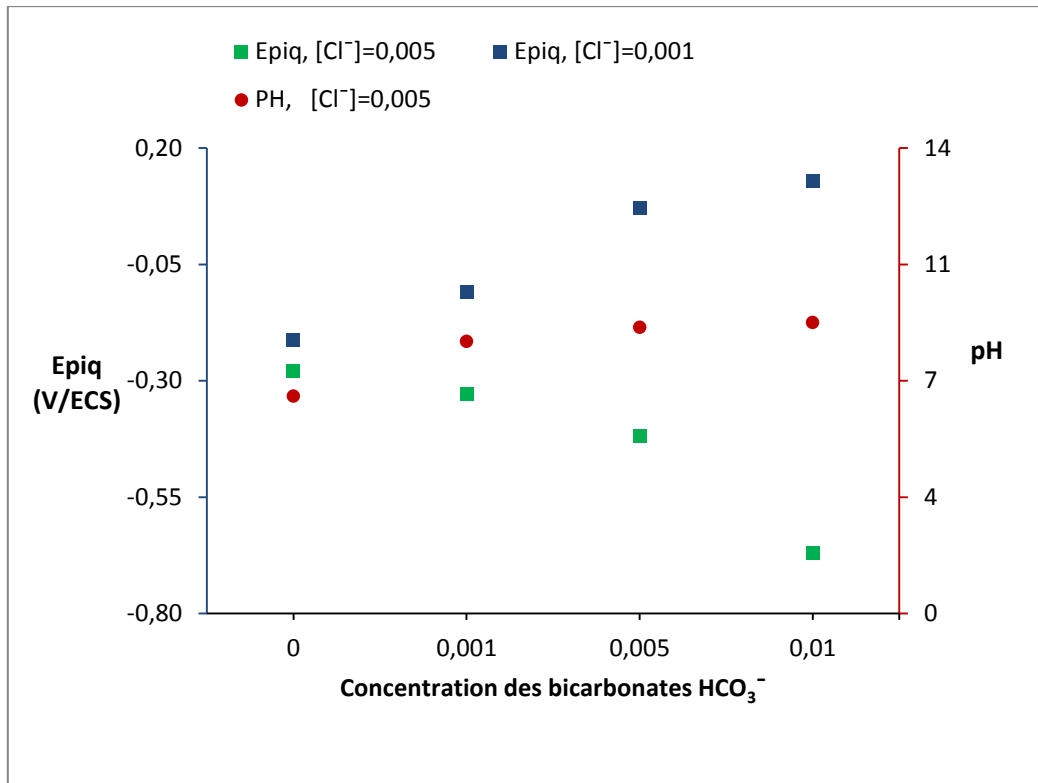


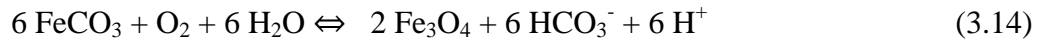
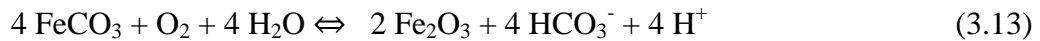
Figure 3-7: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des bicarbonates.

Nous constatons que l'augmentation de la concentration des bicarbonates déplace largement Epiq vers des zones négatives en présence d'une concentration de 0.005 mole/litre des chlorures. Cela signifie que des concentrations élevées des bicarbonates peuvent provoquer l'amorçage des piqûres. Le potentiel de piqûration Epiq en présence des bicarbonates est plus négatif que le potentiel obtenu sans inhibiteur. Il est important aussi de noter que les bicarbonates augmentent légèrement le pH. En réalité, cette faible alcalinisation n'a aucun effet sur inhibition de l'acier en présence des bicarbonates.

Par la suite, nous avons diminué la concentration des chlorures jusqu'à 0.001 mole/litre, afin de voir s'il y'a possibilité de ralentir Epiq par les bicarbonates. Nous voyons que le pH est pratiquement identique pour une même concentration des bicarbonates et différentes concentration des chlorures. Avec une faible concentration des chlorures, on constate un déplacement anodique de Epiq. En faible concentration des chlorures, les bicarbonates conduisent à la formation de film passif de sidérite FeCO₃ selon la réaction (3.12) [188, 189] qui bloque ou ralenti les réactions électrochimiques.

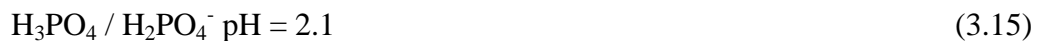


Lorsque le potentiel augmente, le FeCO_3 peut s'oxyder en Fe_2O_3 et Fe_3O_4 pour protéger l'acier contre la corrosion par piqûre [190, 191].



3.1.6 Les orthophosphates

Les orthophosphates sont des réactifs chimiques qui ne présentent pas d'effets négatifs vis-à-vis de l'environnement. Associés au sodium, ils peuvent se présenter sous trois formes qui sont : les phosphates PO_4^{3-} , les hydrogénophosphates HPO_4^{2-} et les dihydrogénophosphates H_2PO_4^- . Les réactions d'équilibre (3.15), (3.16) et (3.17) sont fortement liées au pH [192].



Nous verrons dans ce qui suit l'influence de chaque espèce sur le comportement de l'acier dans une solution chlorurée.

3.1.6.1 Les phosphates

Concernant l'efficacité inhibitrice des phosphates, nous avons présenté sur la Figure 3-8 l'évolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des phosphates. Nous observons également que la présence des phosphates dans une solution augmente considérablement le pH même en présence d'une faible concentration. Nous constatons également que E_{piq} subit un large déplacement vers les valeurs plus nobles lorsque la concentration en phosphate augmente. Il semblerait même que E_{piq} varie linéairement avec la concentration des phosphates. L'efficacité des phosphates est meilleure que celle des carbonates et bicarbonates. Les résultats obtenus sont attendus car la performance de cet inhibiteur est due à la formation d'un film passif insoluble par la contribution des phosphates eux-mêmes, et à l'alcalinité du milieu ($\text{pH} \approx 11,2$) qui favorise la passivation de l'acier.

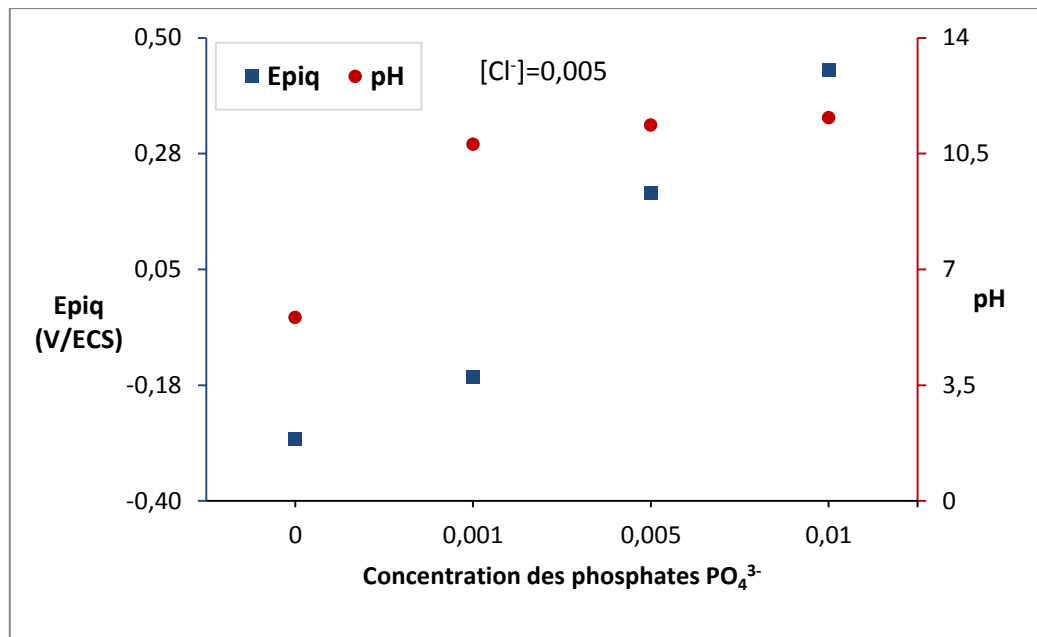
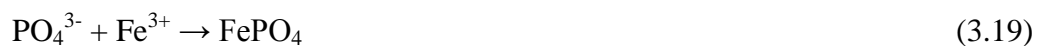
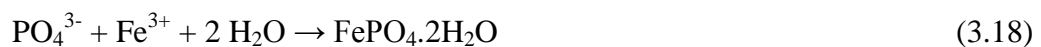


Figure 3-8: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des phosphates.

Le film passif formé serait le phosphate de fer ($FePO_4$) selon les deux réactions suivantes (3.18) et (3.19) [193, 194].



La capacité des phosphates à déplacer anodiquement le potentiel de piqûration possède un prix élevé : l'augmentation du pH et la formation d'un film de phosphate de fer. Ceci pourrait en effet altérer l'échange de chaleur nécessaire pour les échangeurs d'une installation industrielle [195].

3.1.6.2 Les hydrogénophosphates

L'effet des hydrogénophosphates sur le comportement de l'acier est présenté sur la Figure 3-9. Comme pour les figures précédentes, nous y illustrons l'effet de la concentration sur à la fois Epiq et le pH. Nous constatons que le pH de la solution augmente avec l'augmentation de concentration des hydrogénophosphates, mais l'effet de ce réactif sur l'augmentation du pH reste néanmoins modeste par rapport au cas des phosphates. Nous observons également que l'augmentation des concentrations des hydrogénophosphates décale Epiq vers des zones positives d'une façon linéaire. Le décalage du Epiq s'explique par la formation d'un film selon les réactions ci-dessous.

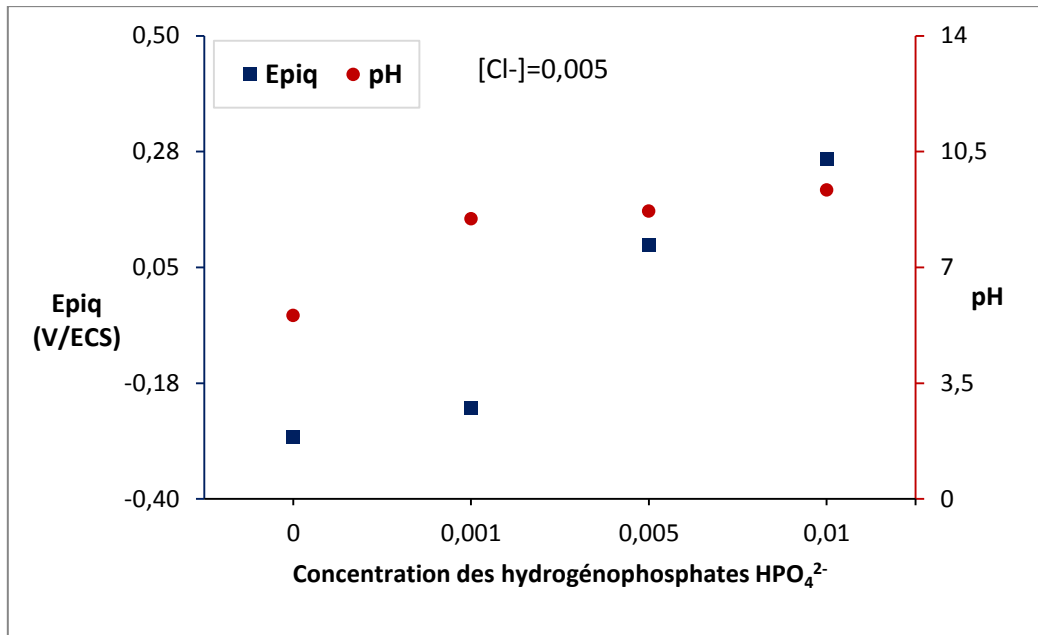
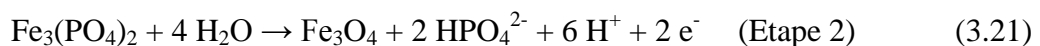
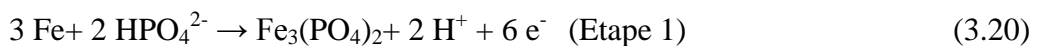


Figure 3-9: Evolution du potentiel de piqûration en fonction de la concentration des hydrogénophosphates.

D'après certains chercheurs, les hydrogénophosphates sont adsorbés sur la surface de l'acier [196, 197, 198] et provoquent l'oxydation du fer pour former les phosphates de fer $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ en premier par la réaction (3.20), puis l'oxyde de fer Fe_3O_4 par la suite (3.21).



En comparaison avec les phosphates, nous pouvons conclure que bien que les hydrogénophosphates soient moins alcalins que les phosphates, le déplacement relativement modeste de Epiq les rends toutefois moins intéressants.

3.1.6.3 Les dihydrogénophosphates

Comme indiqué par la réaction (3.15), la présence des dihydrogénophosphates augmente l'acidité de la solution. Cette acidité a une influence significative sur le comportement électrochimique de l'acier. La Figure 3-10 illustre l'évolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des dihydrogénophosphates. Il est intéressant de noter que, dans ce cas-ci et contrairement à tous les cas précédents, l'augmentation de la concentration des dihydrogénophosphates déplace Epiq vers les zones négatives et maintient le pH à une faible valeur.

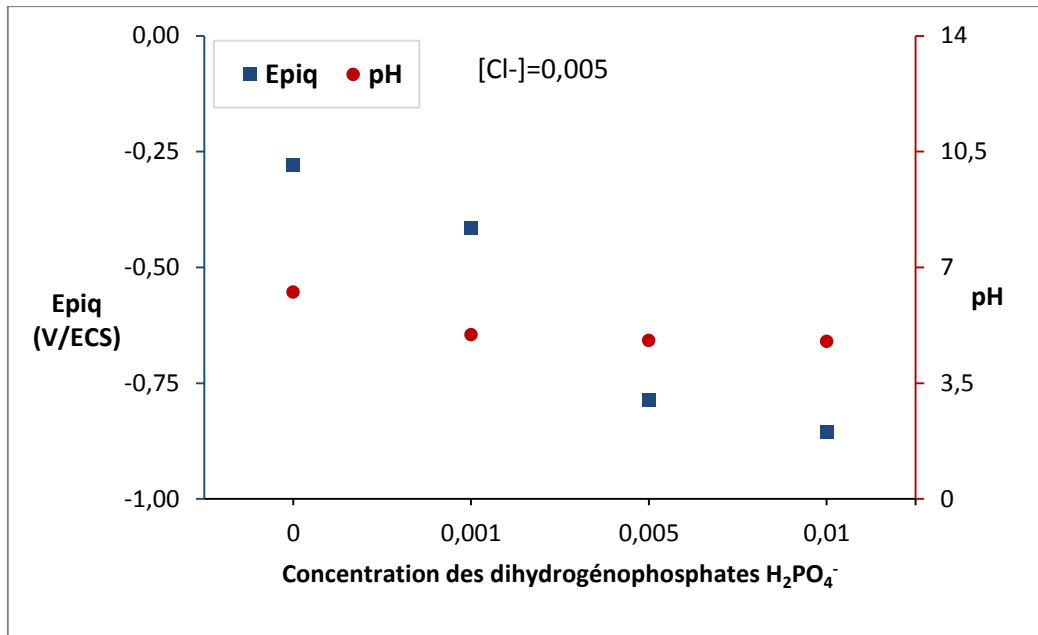


Figure 3-10: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des dihydrogénophosphates.

A l'évidence le dihydrogénophosphate ne possède pas un caractère d'inhibiteur de corrosion localisée. Selon Vosen [199], les dihydrogénophosphates conduiraient à la formation du dihydrogénophosphate de fer $Fe(H_2PO_4)_2$ selon la réaction (3.22). Ce produit est soluble et ne forme pas une couche protectrice.



D'après également Loukaycheva [200], les dihydrogénophosphates possèdent un effet purement néfaste sur l'acier et également favorisent la corrosion par piqûre.

En fait, les réactifs chimiques précédents ne possèdent pas un réel pouvoir oxydant. Alors il est intéressant de compenser leur faible pouvoir oxydant par l'utilisation d'agents oxydants [201] tels que les iodates IO_3^- . Dans ce qui suit, nous allons nous focaliser sur la synergie entre chaque inhibiteur et les iodates.

3.1.7 Les iodates

Des études ont montré que les iodates améliorent la performance des inhibiteurs [1]. Mais il serait utile de connaître l'effet des iodates sur le comportement de l'acier avant de voir leurs effets synergétiques avec les inhibiteurs précédents. La Figure 3-11 présente l'évolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des iodates. Nous constatons que la présence des iodates n'affecte pas le pH de la solution.

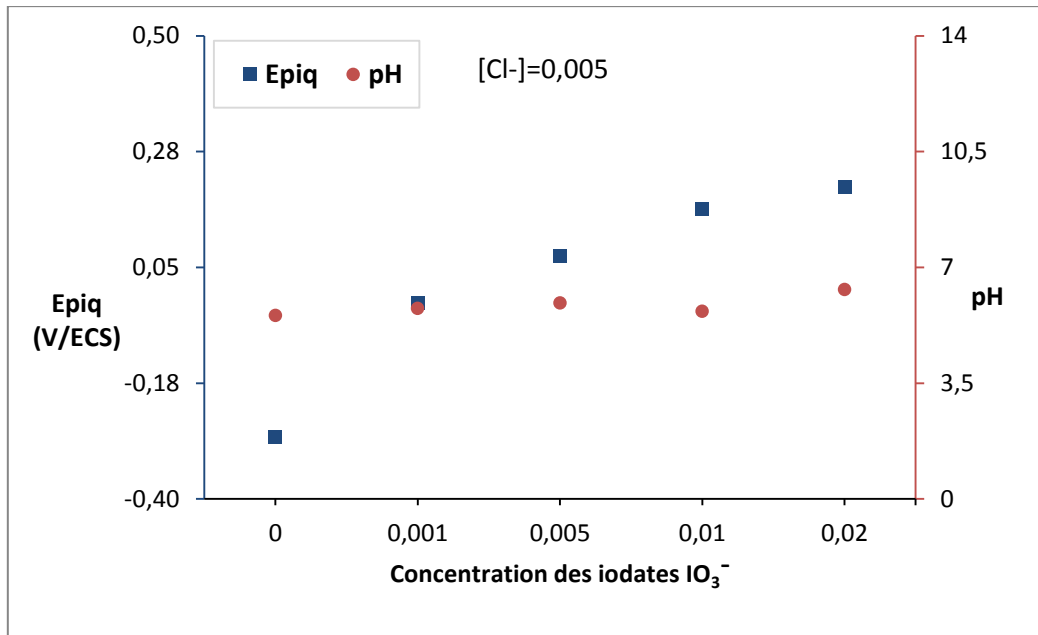


Figure 3-11: Evolution du potentiel de piqûration et du pH en fonction de la concentration des iodates.

De plus, la variation de la concentration des iodates semble avoir un effet sur Epiq. En présence des iodates, l'acier subit une oxydation rapide de l'état Fe^{2+} à l'état Fe^{3+} . Cette oxydation contribue à la formation d'une couche protectrice. La présence des iodates peut protéger l'acier contre la corrosion par piqûration avec une bonne performance.

3.1.8 L'effet de synergie

Les iodates ont un effet synergique lorsqu'ils se combinent avec des inhibiteurs [1, 202]. Sur la Figure 3-12 suivante, nous avons essayé d'illustrer cette synergie par le tracé d'une droite de façon à apprécier l'effet de synergie par l'importance de la pente. Ainsi, pour tracer chaque figure, nous fixons la concentration des chlorures et celle de l'inhibiteur et nous collectons le potentiel de piqûration pour chaque concentration des iodates. A partir de la distribution des points nous traçons une droite. Plus la pente est importante, plus l'effet de synergie est important.

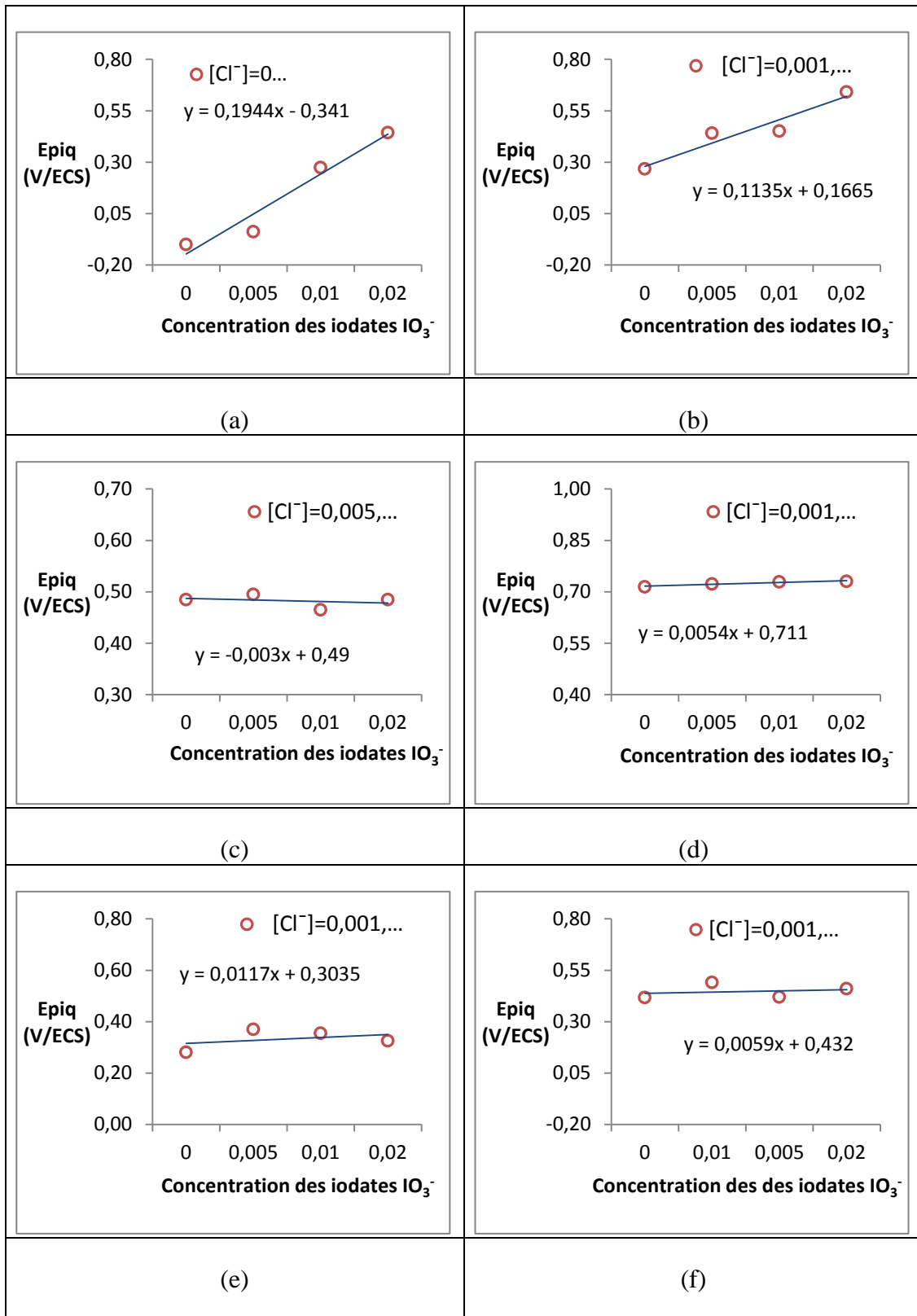


Figure 3-12: Variation du potentiel de piquration en fonction de la concentration des iodates et en présence de l'inhibiteur et de l'agent piqurant : a) les tungstates, b) les molybdates, c) les silicates, d) les phosphates, d) les hydrogénéphosphates, e) les carbonates.

Nous observons que les pentes sont positives dans les cas des tungstates et des molybdates et sont pratiquement nulles dans les cas des silicates, des phosphates, des hydrogénéphosphates

et des carbonates. D'après les valeurs des pentes obtenues, les tungstates et les molybdates ont des effets de synergie contrairement aux autres réactifs chimiques. Nous constatons également que la pente obtenue dans le cas des tungstates (0.19) est plus grande que celle obtenue avec les molybdates (0.11). Nous en déduisons que les tungstates sont plus performants avec les iodates que les molybdates. En revanche, nous confirmons que les silicates, les phosphates, les hydrogénophosphates et les carbonates ne présentent pas d'effets de synergie avec les iodates.

3.1.9 Comparaison entre les inhibiteurs

Une comparaison entre les différents réactifs chimiques a été réalisée, afin de voir quel est le réactif chimique le plus performant dans notre étude. La Figure 3-13 rassemble les résultats des figures illustrant Epiq et pH en fonction de la concentration des réactifs.

Les éléments qui se dégagent de la comparaison sont les suivants:

- ✓ Les tungstates WO_4^{2-} et les molybdates MoO_4^{2-} semblent être les plus intéressants : Ils ont une capacité à déplacer anodiquement Epiq, ils augmentent le pH mais pas autant que les silicates ou les carbonates et en plus ils présentent une réelle synergie avec les iodates. Pour toutes ces raisons, nous considérons que les tungstates sont les inhibiteurs les plus performants suivis de près par les molybdates.
- ✓ Les silicates SiO_3^{2-} , phosphates PO_4^{3-} , Hydrogénophosphates HPO_4^{2-} , carbonates CO_3^{2-} sont des réactifs chimiques capables de ralentir la corrosion par piqûre mais ils présentent l'inconvénient d'augmenter le pH qui favorise la formation des dépôts. D'après nos résultats, le classement de ces inhibiteurs est comme suit: $\text{SiO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-}$.
- ✓ Les plus faibles valeurs de Epiq sont observées dans le cas des bicarbonates HCO_3^- et des dihydrogénophosphate H_2PO_4^- . Les deux réactifs chimiques possèdent des effets néfastes sur l'acier malgré que les bicarbonates soient légèrement basiques. Selon nos résultats, ces deux réactifs chimiques sont classés les plus mauvais. Le H_2PO_4^- est classé le dernier en raison de son effet néfaste sur le pH.

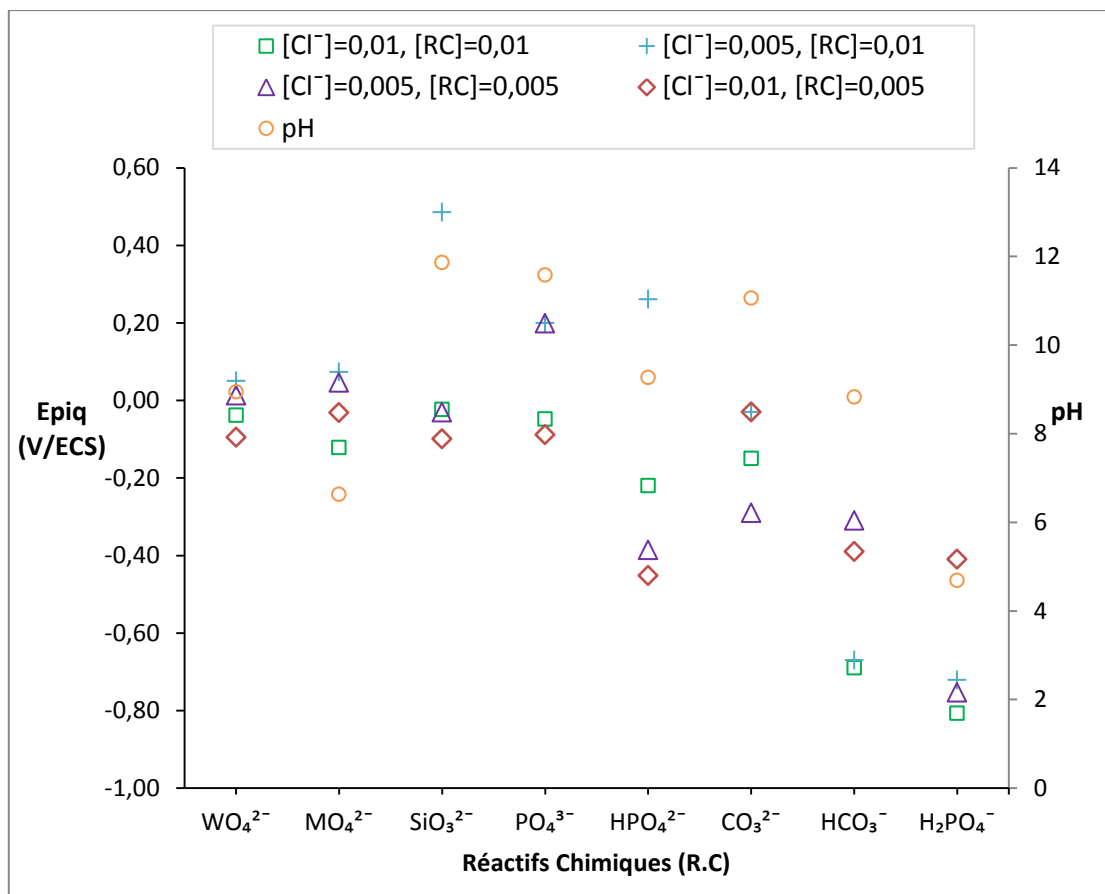
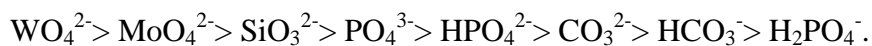


Figure 3-13: Comparaison entre les inhibiteurs.

Le classement des inhibiteurs par ordre décroissant s'établit comme suit:



Les résultats obtenus sont résumés sur le Tableau 3-1 avec la considération des autres paramètres tels que la conductivité et la stabilité des réactifs chimiques. En effet, plusieurs facteurs interviennent pour déterminer Epiq tels que le pH, la conductivité et les concentrations des réactifs chimiques.

Tableau 3-1: Comparaison entre les inhibiteurs.

Inhibiteur	Stabilité	Non-toxicité	Effet sur le pH	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour une concentration égale à 0,01 m/l	Effet sur Epiq	Synergie avec un oxydant
WO_4^{2-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	moyen	2096	fort	<input checked="" type="checkbox"/>
MoO_4^{2-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	moyen	1910	fort	<input checked="" type="checkbox"/>
SiO_3^-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	fort	1386	moyen	<input checked="" type="checkbox"/>
PO_4^{3-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	fort	3890	moyen	<input checked="" type="checkbox"/>
HPO_4^{2-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	moyen	2030	faible	<input checked="" type="checkbox"/>
H_2PO_4^-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	faible	787	négligeable	<input checked="" type="checkbox"/>
CO_3^{2-}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	fort	2140	faible	<input checked="" type="checkbox"/>
HCO_3^-	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	moyen	943	négligeable	<input checked="" type="checkbox"/>

3.1.10 L'effet de pH sur le potentiel de piqûration

Le pH est l'un des paramètres les plus influents sur la corrosion par piqûre [203, 204]. Un pH élevé favorise la passivation de l'acier alors qu'un pH bas provoque l'initiation des piqûres. Se baser uniquement sur le pH peut cependant induire en erreur. Ceci est parfaitement illustré par la figure ci-dessous. Sur cette Figure 3-14, nous avons essayé d'illustrer l'évolution de Epiq en fonction du pH pour l'ensemble des expériences. La figure montre un nuage de points qui ne permet pas d'entrevoir une dépendance ou une corrélation simple entre Epiq et le pH.

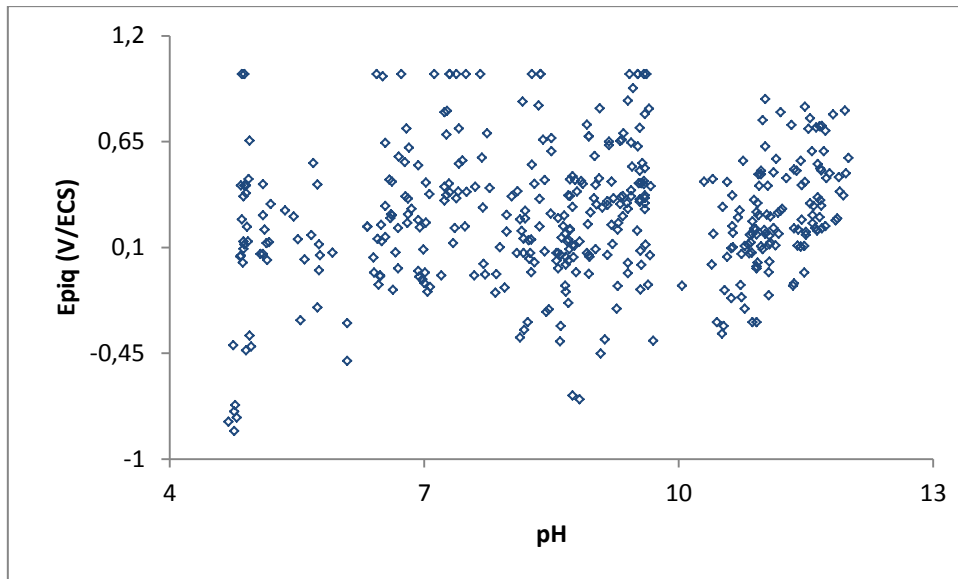


Figure 3-14: Effet du pH sur le potentiel de piqûration Epiq.

3.1.11 L'effet de la conductivité sur le potentiel de piqûration

La conductivité ionique est un paramètre influant dans la corrosion par piqûre [205]. Elle dépend de la quantité et la mobilité de l'ensemble des ions. Une solution de conductivité élevée facilite le déplacement ionique et favorise de fait la corrosion. Tout comme pour le pH, nous avons cherché à savoir si la conductivité ionique avait une influence directe et prépondérante sur Epiq. La Figure 3-15 illustre cet effet de la conductivité ionique sur Epiq.

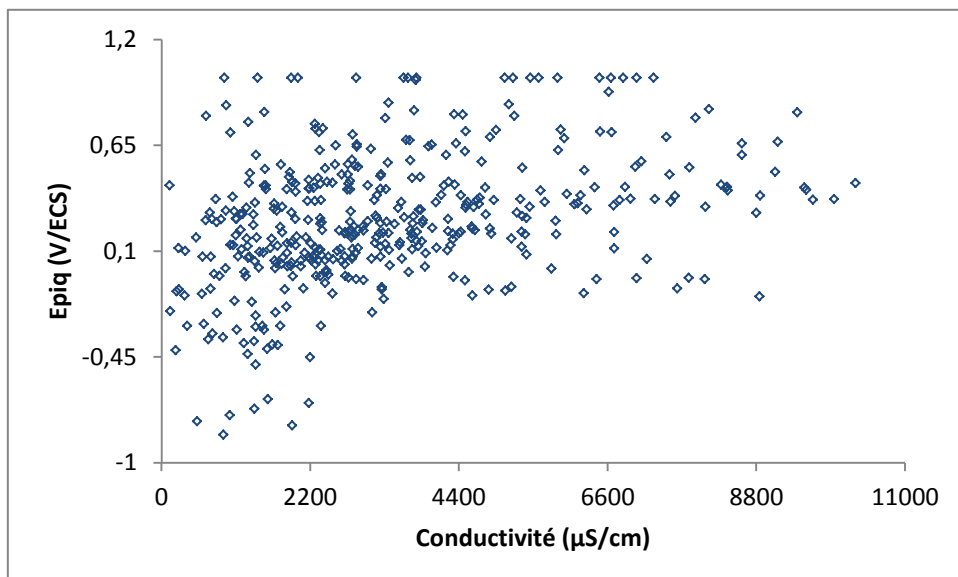


Figure 3-15: Effet de la conductivité ionique sur le potentiel de piqûration Epiq.

De même que pour le pH, la représentation de Epiq en fonction de la conductivité ionique donne un nuage aléatoire de points. Ceci confirme que la conductivité ionique n'a pas d'effet

direct sur le Epiq. Ceci peut s'expliquer par le fait que la conductivité ionique est définie par la contribution des anions chlorures, qui sont certes piqûrants, mais également par la quantité d'anions inhibiteurs de corrosion par piqûres, qui sont présents dans toutes les solutions.

3.1.12 Le prélèvement de potentiel de piqûration

Comme nous l'avons vu précédemment, Epiq est contrôlé par plusieurs paramètres tels que le pH, la conductivité ionique, les concentrations des réactifs chimiques et également l'état de la surface, la température et plein d'autres paramètres que nous ne pouvons décrire et quantifier avec précision. Au vu du nombre de ces paramètres, il est normal que le prélèvement de Epiq avec précision soit difficile [206, 1]. Nous avons rassemblé dans la Figure 3-16 plusieurs voltamogrammes qui montrent la difficulté de prélèvement de Epiq.

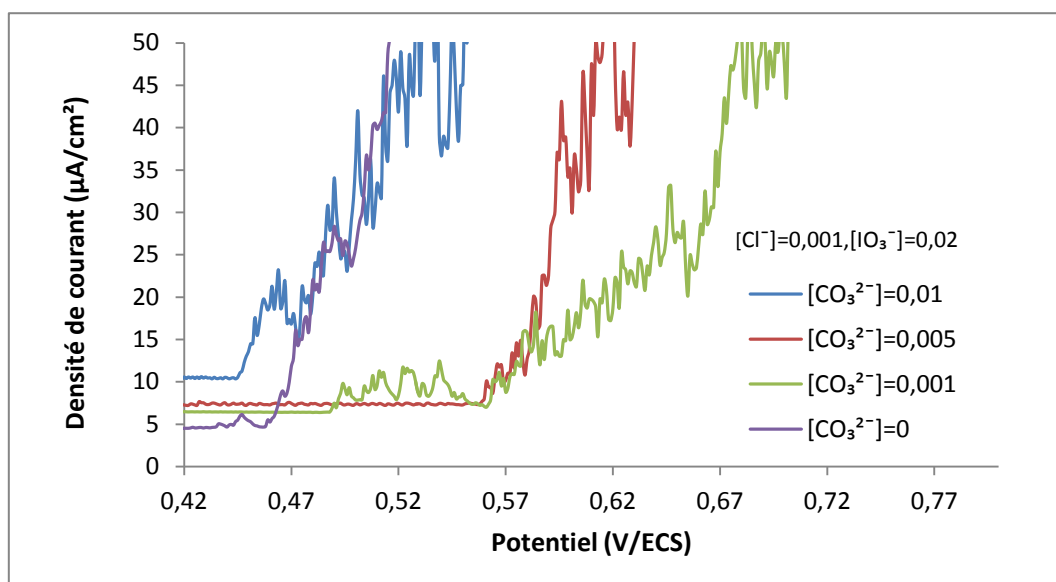


Figure 3-16: Différentes formes de voltamogrammes $I = f(E)$.

La Figure 3-16 présente la superposition de voltamogrammes obtenus à différentes concentrations des inhibiteurs et pour une même concentration des chlorures. Nous constatons sur cette figure qu'il est difficile d'observer des courants inférieurs à $1 \mu\text{A}$ qui correspond à la sensibilité du courant. Nous constatons également que l'augmentation de la concentration des réactifs chimiques retarde Epiq mais une fois la piqûration provoquée, le courant augmente à grande vitesse alors que dans d'autres cas la piqûration a lieu plus tôt mais la virulence de l'attaque indiquée par l'augmentation du courant reste relativement faible. Ceci est notamment visible pour les faibles concentrations des inhibiteurs. Ces observations peuvent être dues à la conductivité ionique qui est proportionnelle à la concentration des

réactifs chimiques. En effet, les augmentations de courant correspondent à des réactions anodiques (dissolution de l'acier) plutôt qu'à des courants de ruptures.

Des résultats que nous avons obtenus et dont nous avons présenté seulement une partie, il apparait que le prélèvement de Epiq est très laborieux. Beaucoup de paramètres interviennent dans l'initiation des piqûres : des paramètres chimiques en relation avec la composition de la solution et des paramètres physiques en relation avec l'état de surface du matériau. Même si l'on arrive à maîtriser toutes ces questions, il demeure que la prévision de Epiq ne peut être analytique d'où le recours à l'application de l'intelligence artificielle.

3.2 Application de l'intelligence artificielle

L'étude comparative des inhibiteurs de corrosion peut se faire au travers plutôt « d'outils de calcul » : notamment par l'application de l'intelligence artificielle. Plusieurs algorithmes ont été développés et appliqués avec divers succès pour des questions similaires au problème du potentiel de piqûration [207,208,209,210,211,212]. Au cours de nos travaux, nous avons cumulé un nombre important d'expériences. Ce nombre est assez grand pour permettre d'appliquer des algorithmes pour prévoir le potentiel de piqûration. Pour l'application de l'intelligence artificielle, nous avons exploité les données de 419 expériences électrochimiques. Tous les algorithmes utilisés sont décrits en détails dans le chapitre précédent.

Ces données ont été rassemblées dans un tableau de 419 lignes par 13 colonnes. Chaque ligne correspond à une expérience. Les 12 premières colonnes correspondent respectivement à la conductivité ionique, le pH, la concentration des chlorures, celles des iodates, des phosphates, des hydrogénophosphates, des dihydrogénophosphates, des carbonates, des bicarbonates, des molybdates, des tungstates et des silicates. La dernière colonne correspond à Epiq.

Les algorithmes que nous avons appliqués sont très différents les uns des autres. Ces algorithmes possèdent des degrés de liberté qui leur permettent d'être utilisés pour de nombreuses questions. Ces degrés de liberté sont matérialisés par des paramètres spécifiques. L'optimisation de l'application d'un algorithme repose donc sur un choix judicieux de ses paramètres. Nous présentons, dans la suite les résultats de la recherche des conditions optimales d'application des algorithmes.

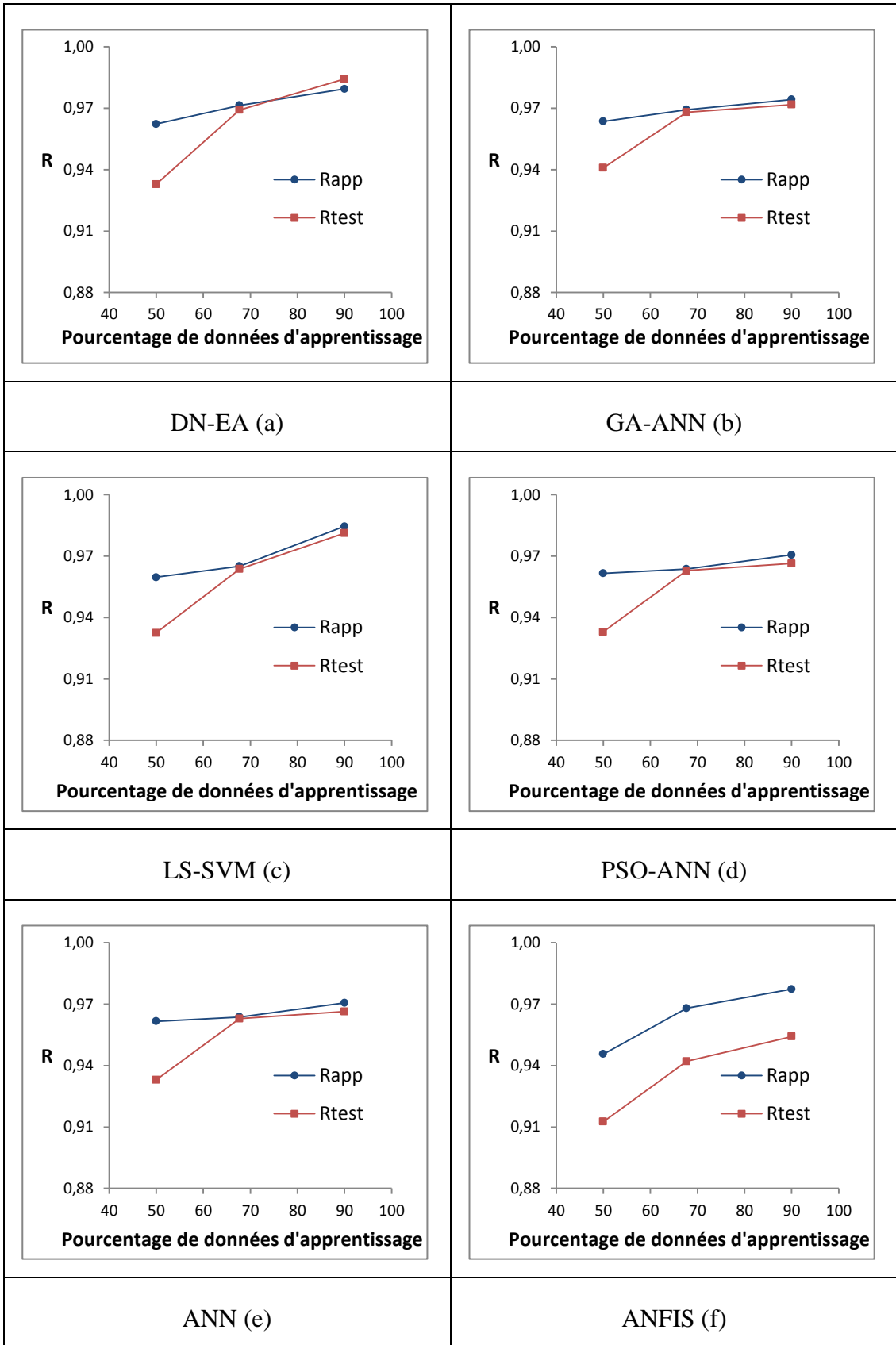
La capacité d'un algorithme à prévoir Epiq est mesurée à travers un indicateur de performance qu'est le coefficient de corrélation représenté par R. Ce facteur est défini par la formule : $R = \text{covariance}(\text{Epiq-exp}, \text{Epiq-cal}) / (\text{variance}(\text{Epiq-exp}) * \text{variance}(\text{Epiq-cal}))$. Lors de la phase d'apprentissage ou celle du teste, L'algorithme prédit une liste des potentiels de piqûration Epiq-cal pour la liste des expériences qui lui sont soumises. Epiq-cal est alors comparé à Epiq-exp. L'algorithme calcul les variances et covariance et en déduit le facteur R. Dans le cas idéal, l'algorithme devrait prévoir parfaitement Epiq (Epiq-cal=Epiq-exp). Ceci correspondrait à R=1. Sur une illustration tendant à représenter Epiq-cal en fonction de Epiq-exp on aurait un point sur la droite affine (y=x). Moins la prévision de Epiq est précise plus le point expérimental s'éloigne de la droite. Ainsi la qualité prévisionnelle d'un algorithme est appréciée par le facteur R et par la distribution des points expérimentaux autour de la droite identité tels que nous allons observer sur les courbes de la Figure 3-31.

3.2.1 Optimisation des paramètres de régulation

Tous les algorithmes implémentés sous Matlab sont paramétrables

3.2.1.1 L'effet du pourcentage de la phase d'apprentissage sur le coefficient de corrélation (R)

La détermination du pourcentage optimal de la phase d'apprentissage est une étape essentielle. Il est vrai que ce pourcentage n'est pas fixé, il varie d'une étude à l'autre suivant la nature des données et des phénomènes. Selon A. Ismail, la phase d'apprentissage et la phase de test comptent 72% et 28% des données respectivement [213]. Dans un travail de C. Zhou, le pourcentage de la phase d'apprentissage et le pourcentage de la phase de test sont 90 % et 10 % respectivement [214]. Dans la suite de notre travail, nous estimons que la performance atteint l'optimale lorsque nous constatons que la différence entre Rapp et Rtest est minimale. Nous avons présenté sur la Figure 3-17 la variation de Epiq en fonction du pourcentage de la phase d'apprentissage pour les algorithmes suivants: (a) DN-EA ; (a) GA-ANN; (b) LS-SVM; (c) PSO-ANN; (d) ANN; (e) ANFIS; (f) KNN; (g) KBP; (h) RT; (i) LDA ; (k) Robuste ; (l) GLM.



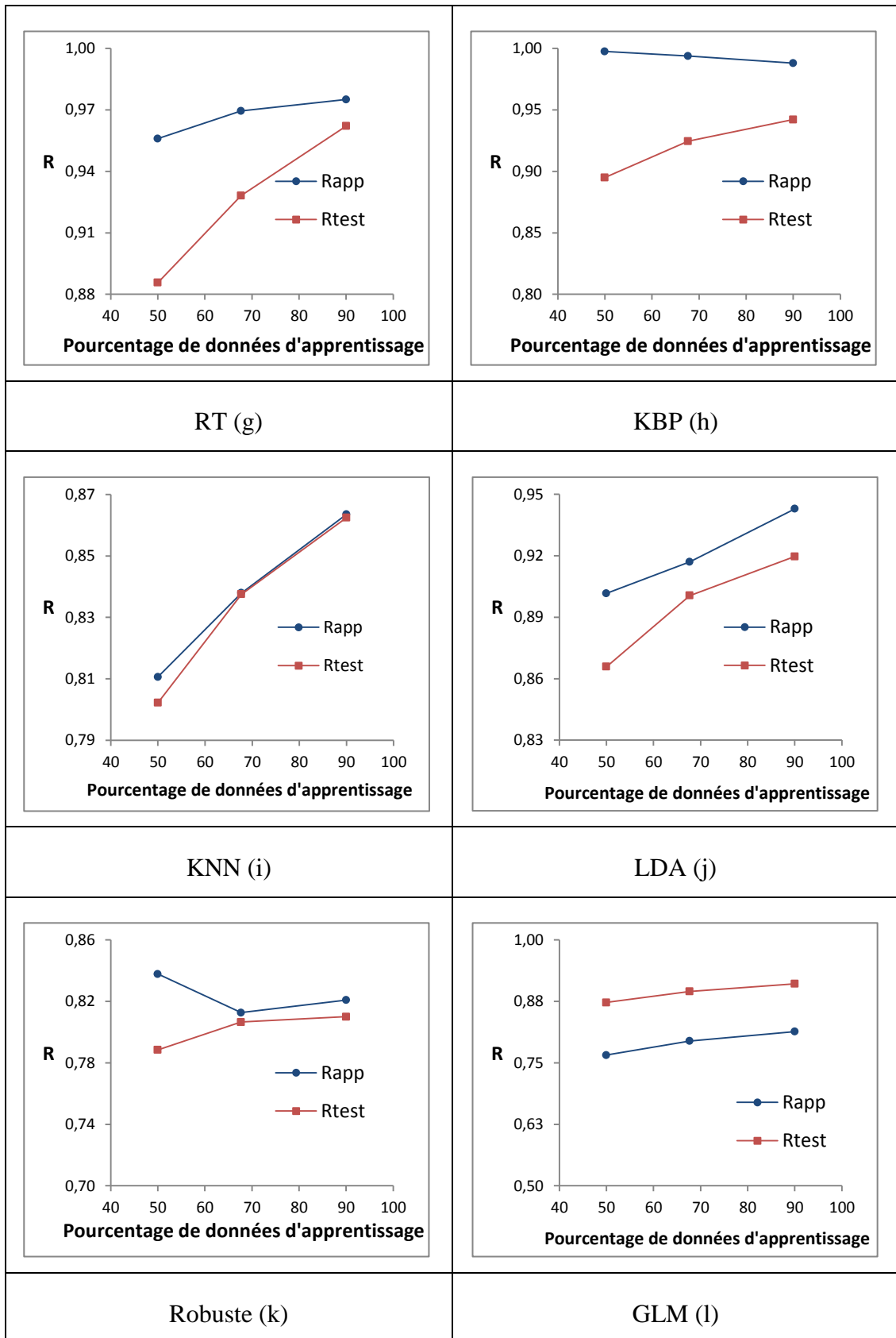
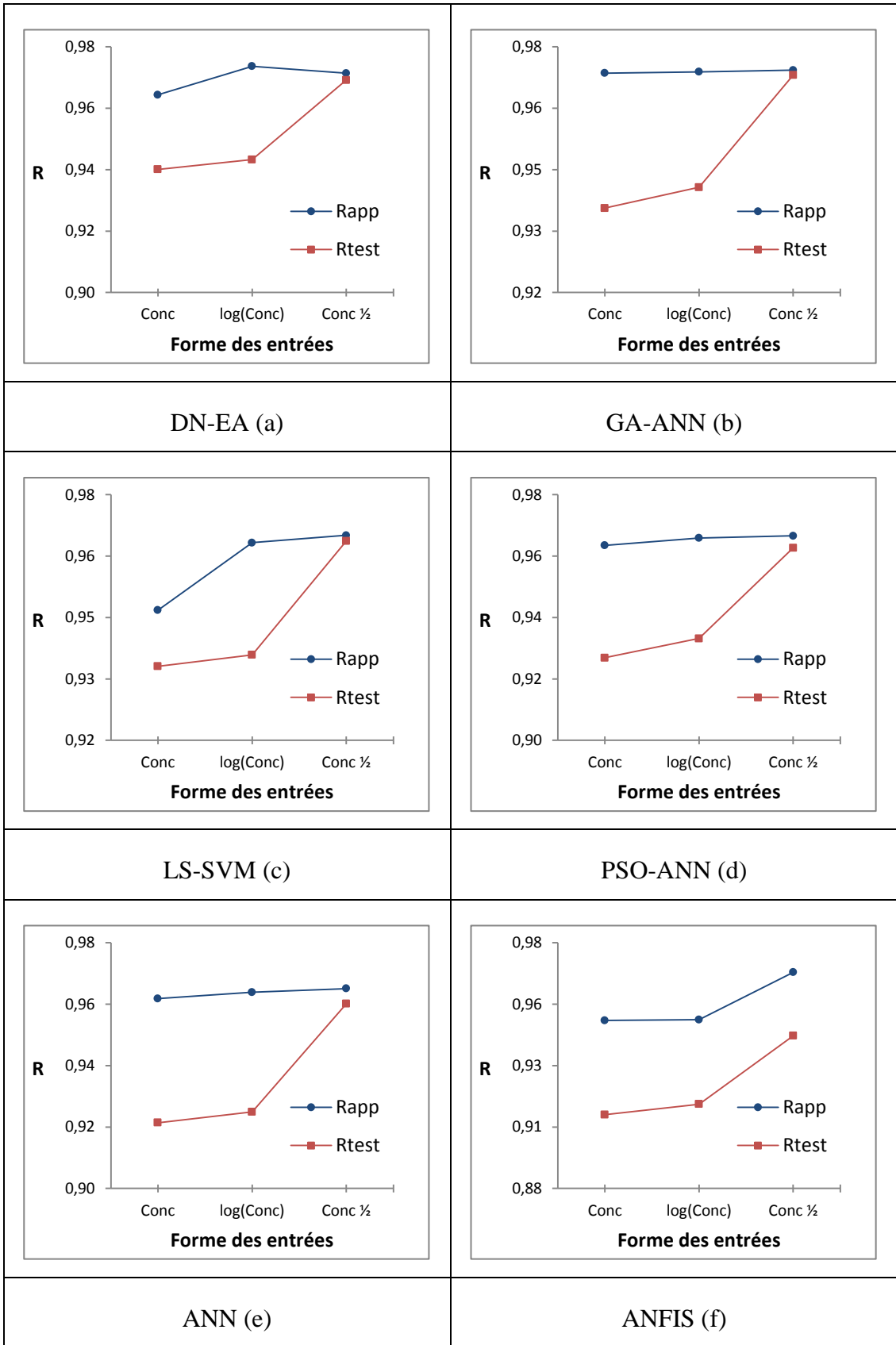


Figure 3-17: L'effet du pourcentage de la phase d'apprentissage sur le coefficient de corrélation (R) pour chaque algorithmes ; (a) DN-EA ; (b) GA-ANN; (c) LSSVM; (d) PSO-ANN; (e) ANN; (f) ANFIS; (g) KNN; (h) KBP; (i) RT; (j) LDA ; (k) Robuste ; (l) GLM.

Nous constatons tout d'abord qu'il y'a une dépendance entre les pourcentages et le coefficient de corrélation. Nous constatons également que les valeurs du coefficient de corrélation (R) dans les deux phases augmentent régulièrement jusqu'à atteindre son maximum avec 90%. Cependant, le pourcentage de 90 % n'est pas l'optimal, car le pourcentage 10 % de données de test n'est pas suffisant pour juger la performance et le pouvoir de généralisation des modèles. Dans le premier cas où le pourcentage des données dans la phase d'apprentissage présente seulement 50% de données, les modèles donnent les plus faibles résultats pour les deux phases. Ainsi la divergence entre les deux courbes est très remarquable dans ce cas. La performance des modèles semble faible par rapport aux autres pourcentages. Le pourcentage de 50 % est en général insuffisant pour l'apprentissage des modèles ainsi pour les généralisations. Dans le cas de 67.7%, nous constatons que les deux courbes convergent et divergent au-delà de ce pourcentage cela signifie que 67.7% correspond la différence minimale entre R_{app} et R_{test} . Nous constatons également que tous les modèles pourraient garantir une performance optimale par rapport aux pourcentages 50% et 90%. Ainsi 67.7% apparaît le plus approprié pour construire des modèles qui sont capables de généraliser avec une bonne performance le reste des données. Donc nous concluons que 67.7% présente le pourcentage optimal.

3.2.1.2 L'effet de la forme des concentrations sur le coefficient de corrélation (R)

La forme des concentrations des réactifs chimiques joue un rôle particulièrement important lorsqu'il s'agit de déterminer les performances optimales des modèles. En effet, des études électrochimiques ont montré que le potentiel de piqûration pourrait varier linéairement avec le logarithme de la concentration des réactifs chimiques [215]. Pour voir quelle est la forme des concentrations la plus adéquate. Nous avons proposé trois formes des concentrations : Conc, $\log(\text{Conc})$, $\text{Conc}^{1/2}$. Nous avons présenté sur la Figure 3-18 la variation de R_{app} et R_{test} en fonction de trois formes des concentrations.



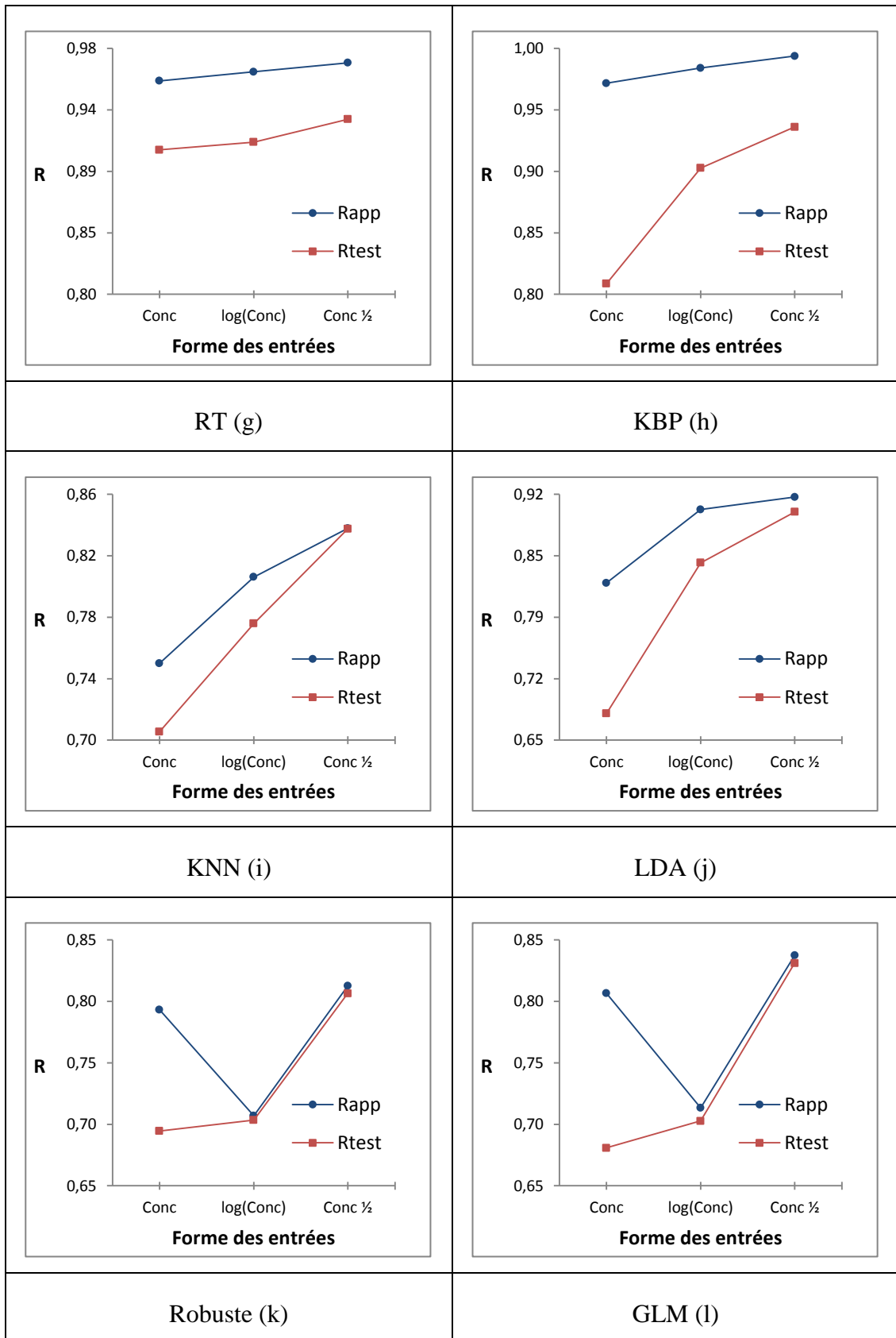


Figure 3-18: L'effet de la forme des concentrations sur le coefficient de corrélation (R) pour chaque algorithmes ; (a) DN-EA ; (b) GA-ANN; (c) LSSVM; (d) PSO-ANN; (e) ANN; (f) ANFIS; (g) KNN; (h) KBP; (i) RT; (j) LDA ; (k) Robuste ; (l) GLM.

A partir de cette figure, nous constatons que les modèles ne réagissent pas de la même manière dans les trois cas des concentrations. En effet, le comportement du modèle dépend de la forme des inputs. Nous constatons également que la différence entre R_{app} et R_{test} dans le cas de la racine carrée des concentrations est minimale, vient ensuite le cas du logarithme et enfin le cas de la forme « concentration simple ».

3.2.1.3 L'effet du nombre de neurones dans la couche cachée et de l'erreur quadratique moyenne EQM sur le coefficient de corrélation (R) dans le cas des GA-ANN, PSO-ANN et ANN

GA-ANN, PSO-ANN et ANN partagent un certain nombre de paramètres communs tels que le nombre de neurones dans la couche cachée et l'Erreur Quadratique Moyenne (EQM). Nous savons qu'il n'y a pas de règle générale pour déterminer le nombre de neurones et l'EQM. Ces paramètres sont ajustés jusqu'à trouver une erreur la plus faible possible et un nombre optimal de neurones afin d'assurer des performances optimales des algorithmes. La Figure 3-19 présente l'effet du nombre de neurones dans la couche cachée et de EQM sur R dans les deux phases.

Il est clair que tous les modèles peuvent prédire et généraliser avec plus ou moins une bonne performance Epiq. Mais nous constatons qu'il est toujours possible d'augmenter la qualité de la prévision à travers l'augmentation des neurones. Ainsi nous constatons également sur les figure a, c, e que les deux courbes convergent vers des bonnes performances quand le nombre de neurones est égal à 12 et divergent au-delà de cette valeur. Un seul neurone dans la couche cachée est suffisant pour arriver à un résultat acceptable comme nous la voyons sur cette figure. Tandis qu'un nombre élevé de neurones peut provoquer un phénomène de sur-apprentissage.

En fait, il existe une relation importante entre la performance et la généralisation d'un modèle. Il est nécessaire d'éviter le phénomène de sur-apprentissage par interruption prématurée "early stopping".

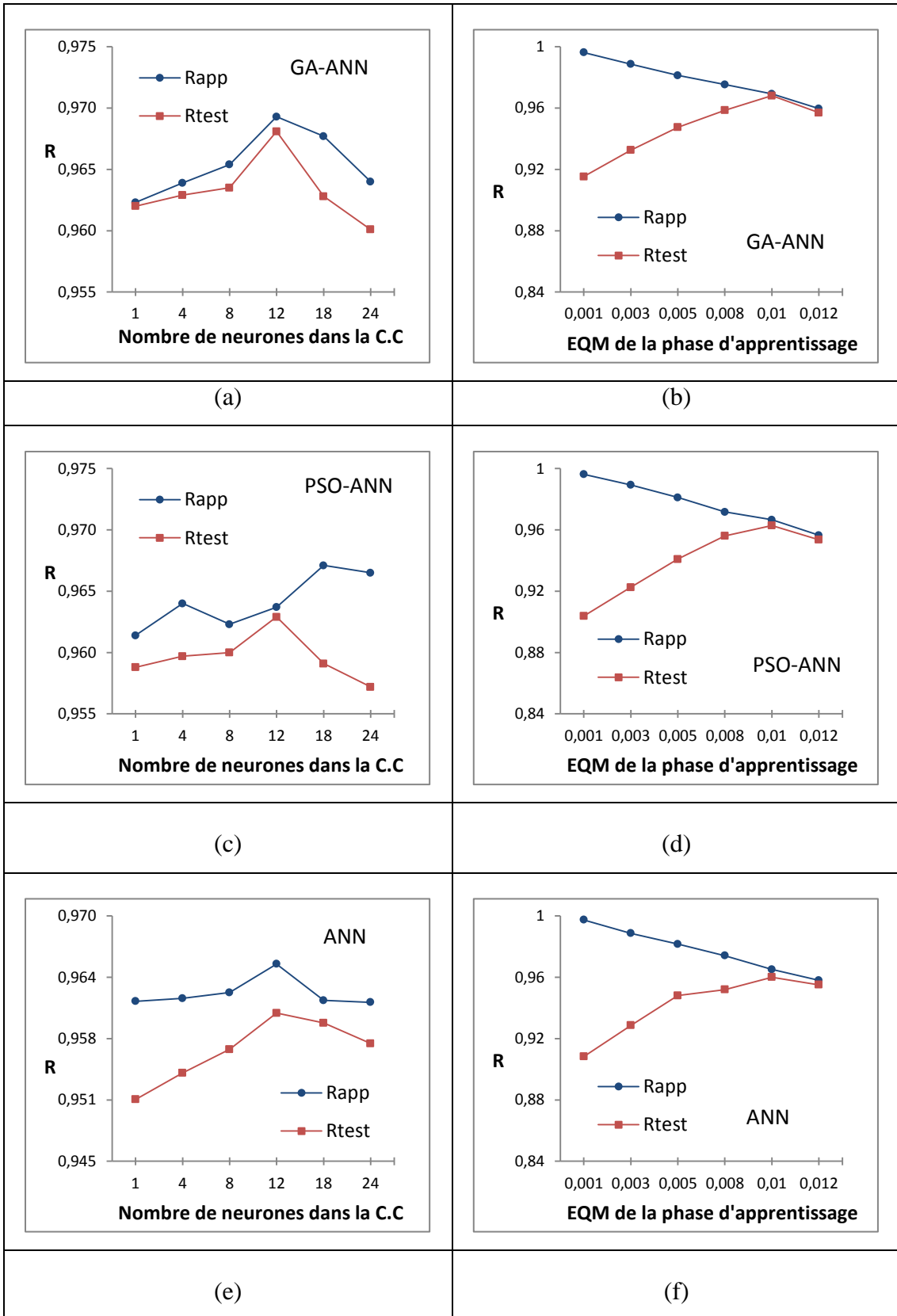


Figure 3-19: Effet du nombre de neurones dans la couche cachée et de EQM sur le coefficient de corrélation (R) dans les deux phases et pour les trois algorithmes (GA-ANN, PSO-ANN et ANN).

Nous avons présenté sur la Figure 3-19 b, d, f l'effet de EQM sur R. Nous constatons sur cette figure qu'une excellente performance a été trouvée avec une EQM de 10^{-3} dans la phase d'apprentissage, mais nous ne l'avons plus vu dans la phase de test. Ce qui signifie que les modèles apprennent bien mais généralisent mal. Ainsi, la performance croît avec l'augmentation de la valeur de EQM dans les deux phases jusqu'à atteindre une valeur optimale de l'ordre de 10^{-2} puis diminue d'une manière remarquable. Nous déduisons qu'une erreur de l'ordre 10^{-2} est suffisante pour bien prédire le Epiq-exp avec une bonne performance.

3.2.1.4 L'effet du nombre des générations et du nombre des individus sur le coefficient de corrélation (R) dans les cas des GA-ANN, PSO-ANN

GA-ANN et PSO-ANN possèdent des paramètres similaires tels que le nombre d'individus dans la population et le nombre de générations (itérations). Dans la Figure 3-20 nous avons présenté l'effet du nombre de générations et le nombre des individus sur R de GA-ANN et PSO-ANN dans les deux phases. Nous constatons que la performance est améliorée avec l'augmentation du nombre des individus dans les deux algorithmes jusqu'à 50 individus en suite elle se réduit. Il est évident que si le nombre des individus est trop petit, le modèle peut converger trop rapidement vers de mauvaises solutions. En revanche si le nombre des individus est grand le modèle pourrait être susceptible de contenir beaucoup de mauvaises solutions.

Cependant, nous trouvons que 30 et 40 individus sont suffisants pour atteindre un faible écart entre R_{app} et R_{test} pour GA-ANN et PSO-ANN respectivement. Concernant le nombre de générations, il est clair que la performance des modèles a tendance à augmenter continuellement avec l'augmentation des générations, jusqu'à atteindre sa valeur maximale en 120 générations, puis cette performance diminue malgré l'augmentation des générations.

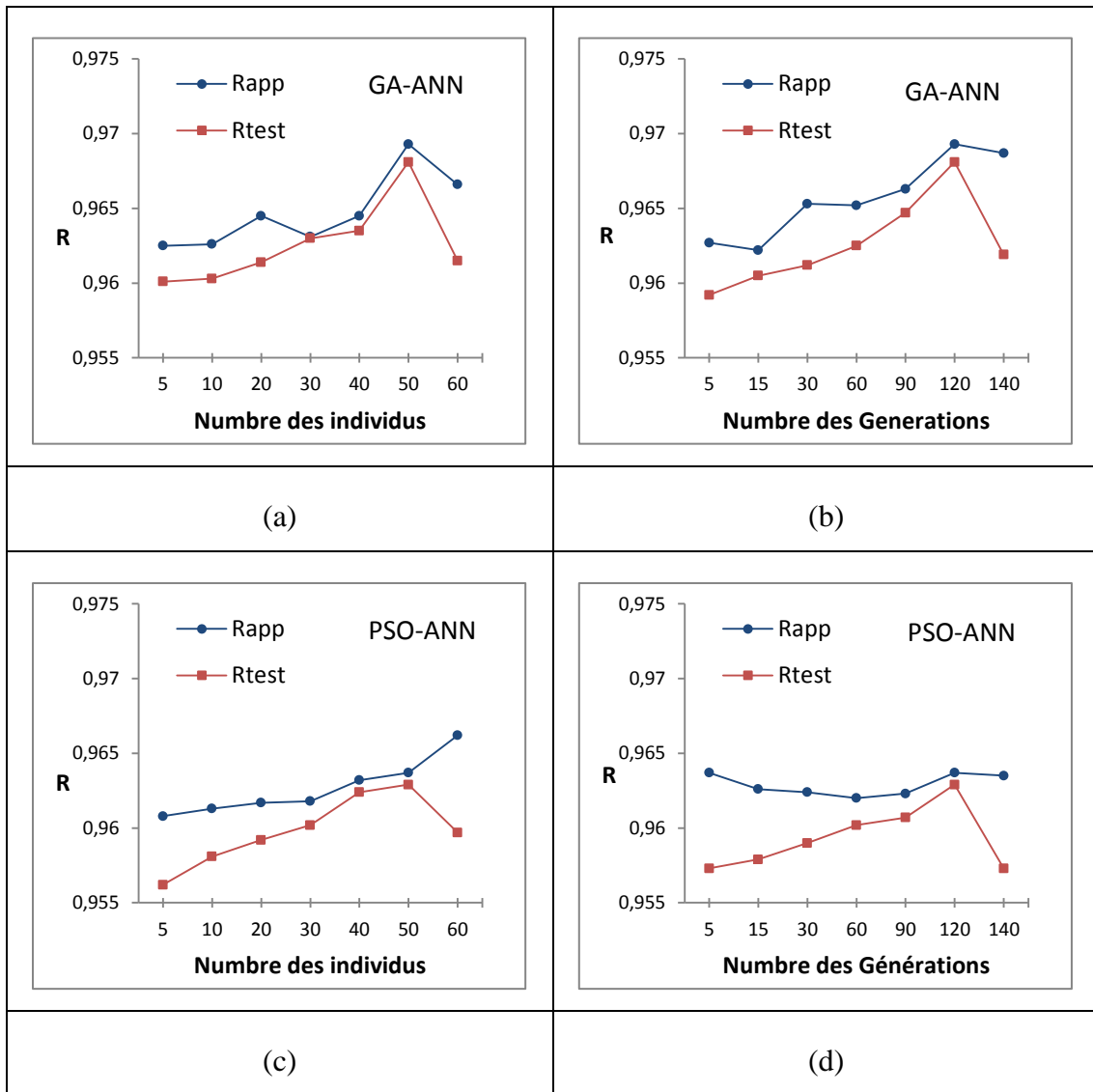


Figure 3-20: Effet du nombre des générations et du nombre des individus sur le coefficient de corrélation (R) dans les deux phases ; a) GA-ANN, b) GA-ANN, c) PSO-ANN, d) PSO-ANN).

Les divergences des courbes au-delà de 120 générations pourraient se traduire par la création d'individus n'appartenant pas à l'espace de recherche. En conséquence ces individus n'évoluent plus suffisamment rapidement pour converger vers de bonnes solutions.

3.2.1.5 L'effet de la Régularisation C et la largeur sigma sur le coefficient de corrélation (R) (LS-SVM)

La qualité de prédiction de LS-SVM réside principalement sur les deux paramètres suivants: la régularisation et la largeur sigma². Nous avons reporté sur la Figure 6 l'effet de la valeur de Régularisation C et celui de la largeur sigma² sur R.

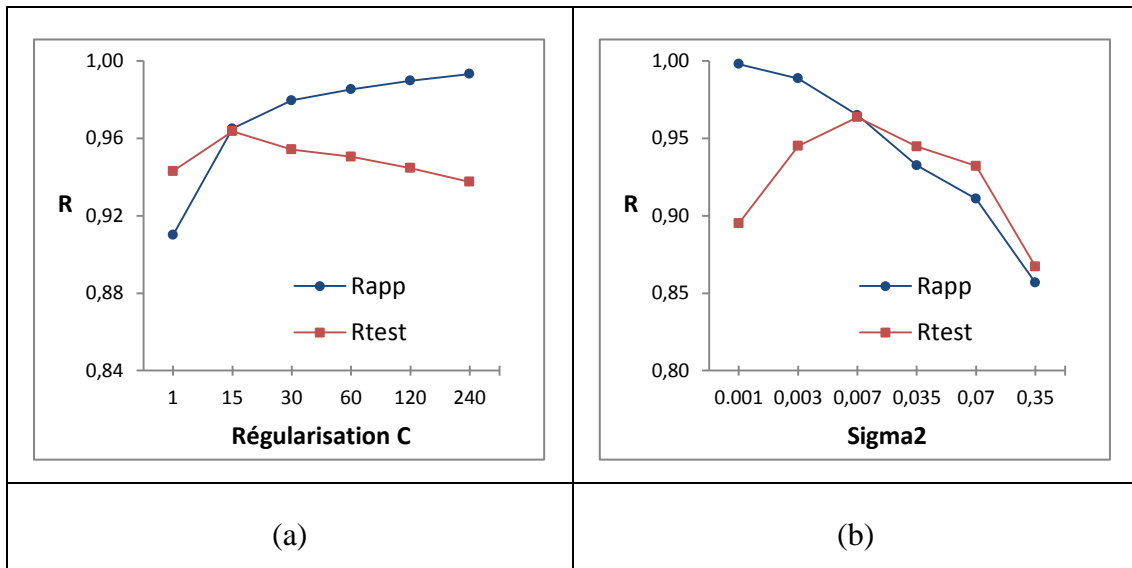


Figure 3-21: Effet de la valeur de régularisation C et largeur sigma2 sur le coefficient de corrélation (R).

Il est aisé de remarquer que la performance de LS-SVM change significativement en fonction des valeurs de Régularisation C et surtout avec la variation de la largeur de sigma. Nous constatons que les deux courbes dans la Figure 3-21-a se rapprochent d'abord de la valeur 15 puis s'en éloignent. Nous constatons également que la Rtest atteint son optimal à cette valeur qui assure un bon apprentissage et une bonne généralisation c'est-à-dire la régularité de la solution. Concernant la largeur du noyau σ_2 , la Figure 3-21-b présente l'effet de la valeur de la largeur sigma σ_2 sur R. il est clair que les courbes des phases convergent puis divergent autour de 0.007. Au-delà de 0.007 la performance diminue progressivement. La qualité de prédiction de LS-SVM est maximale pour σ_2 est égale à 0.007. Il est clair que l'augmentation de σ_2 pourrait rendre le modèle complexe et instable.

3.2.1.6 L'effet du nombre de règles floues (Cluster_n) et le nombre d'itérations (Epoch_n) sur le coefficient de corrélation (R) (ANFIS)

Le nombre de règles floues (Cluster_n) et le nombre d'itérations (Epoch_n) sont les principaux paramètres qui influent sur la performance de ANFIS. La Figure 3-22-a présente l'effet du nombre de Cluster_n sur R. Cette figure montre que les courbes des phases augmentent jusqu'à la limite supérieure qui correspond à 5 puis diminuent. En réalité, FCM nécessite peu de règles pour une bonne précision. Il est évident que l'augmentation du nombre de règles floues favorise la complexité qui induit une mauvaise généralisation.

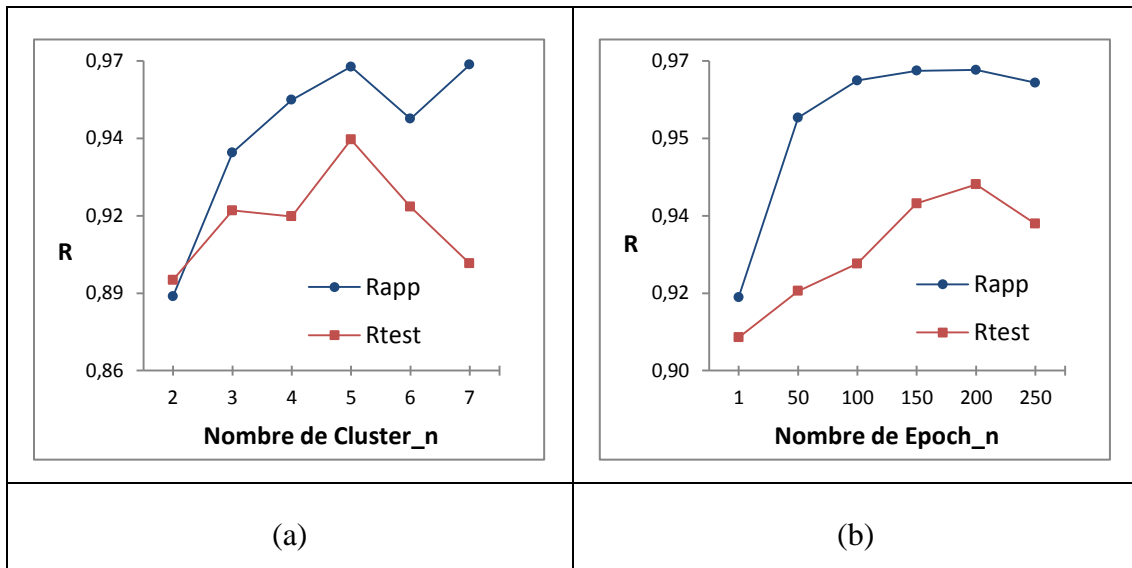


Figure 3-22: Effet du nombre de Cluster_n et Epoch_n sur le coefficient de corrélation (R).

Le nombre de règles floues inférieur à 5 reste effectivement insuffisant pour bien prévoir Epiq soit dans l'apprentissage soit dans la généralisation.

Nous savons que l'apprentissage par ANFIS est réalisé à travers un processus itératif qui minimise l'erreur entre Epiq-exp et Epiq-cal. Différents nombres de Epoch_n sont testés afin de sélectionner le nombre optimal de l'itération qui correspond à la convergence du modèle. La Figure 3-22-b montre l'effet du nombre de Epoch_n sur R dans les deux phases. À première vue, les valeurs de R dans les deux phases augmentent et atteignent leur maximum après 200 itérations, puis ils diminuent en parallèles. Une seule itération n'est pas suffisante pour avoir une précision acceptable. Le nombre d'itération le plus performant est 200 il permet d'éviter les problèmes de sous-apprentissage et de sur-apprentissage par ANFIS. Finalement, les paramètres optimisés sont 5 règles floues et 200 itérations.

3.2.1.7 L'effet du nombre de MinParent et du nombre de MinLeaf sur le coefficient de corrélation (R) (RT)

L'arbre de régression dépend des paramètres MinParent et MinLeaf. La modification de l'un de ces paramètres entraîne à son tour un changement important de performance.

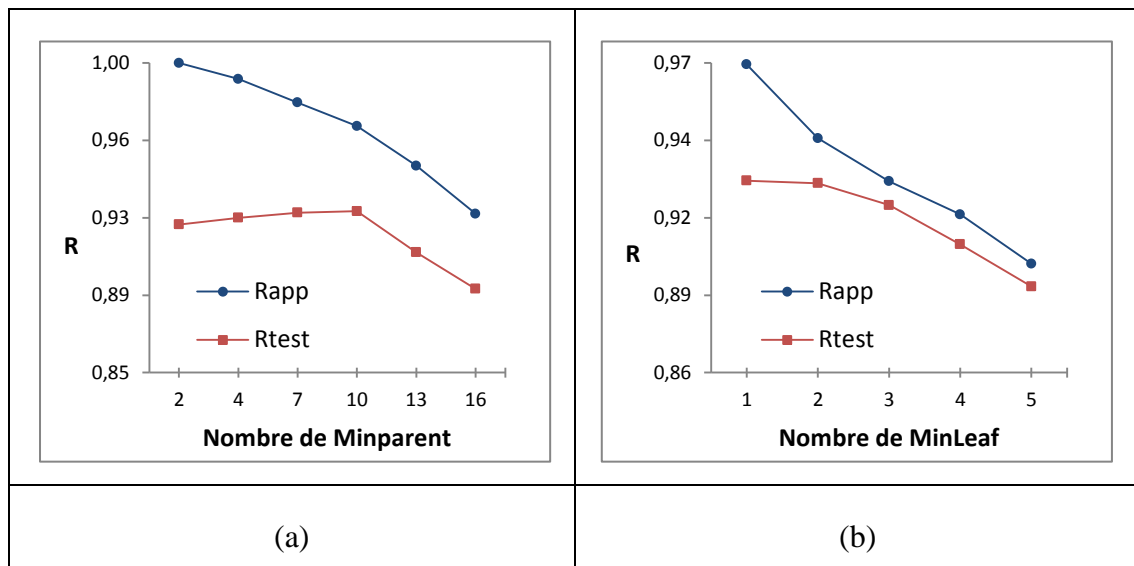


Figure 3-23: Effet du nombre de MinParent et du nombre de MinLeaf sur le coefficient de corrélation (R).

Nous avons présenté sur la Figure 3-23-a l'effet du nombre de MinParent sur R dans les deux phases. Nous constatons que Rapp diminue lorsque MinParent augmente. Au cours du test la performance du modèle augmente avec l'augmentation de MinParent puis diminue lorsque le nombre de MinParent dépasse 10. L'augmentation de la taille de l'arbre de régression s'accompagne d'une augmentation de la complexité structurelle de l'arbre qui est responsable de la mauvaise performance.

La Figure 3-23-b montre l'effet du nombre de MinLeaf sur R. Nous constatons que le nombre de MinLeaf possède une forte influence sur les valeurs de R. Nous constatons également que Rapp et Rtest diminuent lorsque MinParent augmente dans les deux phases. En effet, l'augmentation du nombre de MinLeaf contribue au sur-apprentissage dans l'arbre de régression. Les résultats obtenus montrent que $\text{MinLeaf}=1$ est largement suffisant pour atteindre la performance optimale. Ainsi, nous constatons que les valeurs optimales sont celles qui sont fixées par défaut.

3.2.1.8 L'effet du nombre de voisins k et de la fonction de distance sur le coefficient de corrélation (R) (KNN)

La détermination de k optimal et la fonction de distance convenable est fondamentale au bon fonctionnement du KNN. Nous avons présenté sur la Figure 3-24-a l'effet du nombre de voisins k sur R dans les deux phases. Nous constatons que Rapp diminue très fortement avec l'augmentation de nombre de voisins. Il semble clair sur cette figure que le modèle apprend

très bien en présence d'un seul voisin mais généralise mal car un seul voisin apparaît insuffisant pour construire un modèle performant. Nous constatons également que R_{test} augmente jusqu'à atteindre un optimum en présence de 4 voisins puis diminue d'une manière notable. Cette diminution de performance est due à l'influence des voisins les plus éloignés. En effet, si le nombre de voisins est inférieur ou supérieur à 4, il favorise respectivement l'apparition de sur-apprentissage ou de sous-apprentissage du modèle.

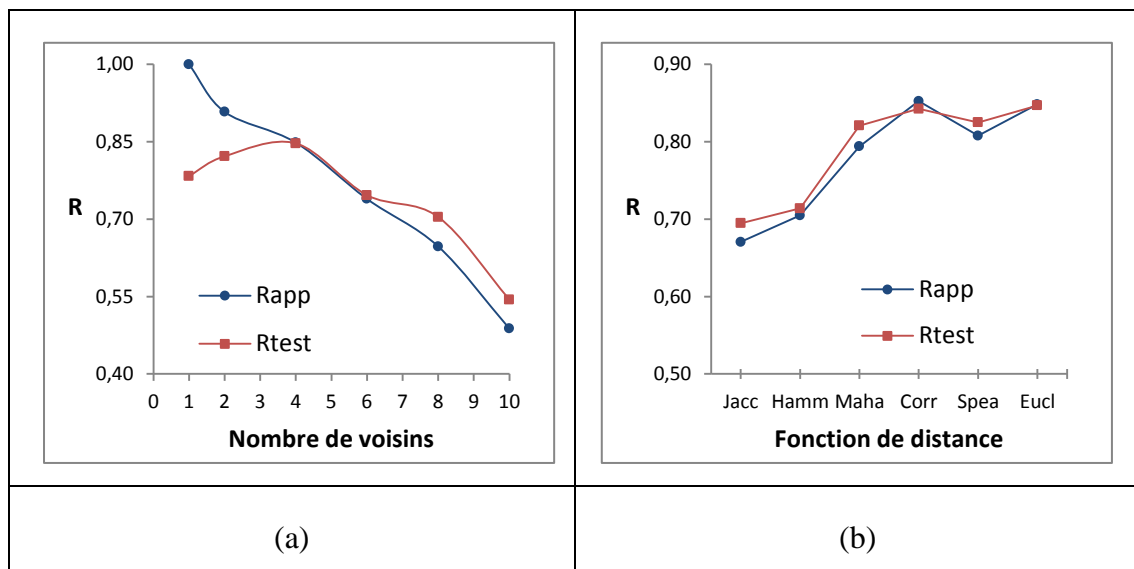


Figure 3-24: Effet du nombre de voisins k et la fonction de distance sur le coefficient de corrélation (R).

Les fonctions de distance utilisées par le modèle sont les suivantes : jaccard, hamming, mahalanobis, corrélation, spearman, euclidienne. Il apparaît logiquement sur la Figure 3-24-b qu'un mauvais choix de la fonction de distance pourrait générer une mauvaise performance. Nous constatons que les quatre dernières fonctions sont les plus performantes par rapport aux autres. La performance optimale est obtenue avec la fonction de distance "euclidienne" qui est la fonction par défaut de Matlab.

3.2.1.9 L'effet du Facteur d'échelle (Fact_ech) et de la borne du LARS (BorneLAR) sur le coefficient de corrélation (R) (KBP)

Le facteur d'échelle (Fact_ech) est l'un des paramètres qui contrôle la fonction gaussienne. La borne de LARS (BorneLAR) est utilisée pour régulariser le LARS. La Figure 3-25-a présente l'effet de la valeur de Fact_ech sur R . Nous constatons que R_{app} reste pratiquement constant quel que soit la valeur du Fact_ech. Mais R_{test} augmente avec Fact_ech jusqu'à atteindre un maximum, puis diminue d'une manière remarquable au-delà 3.5.

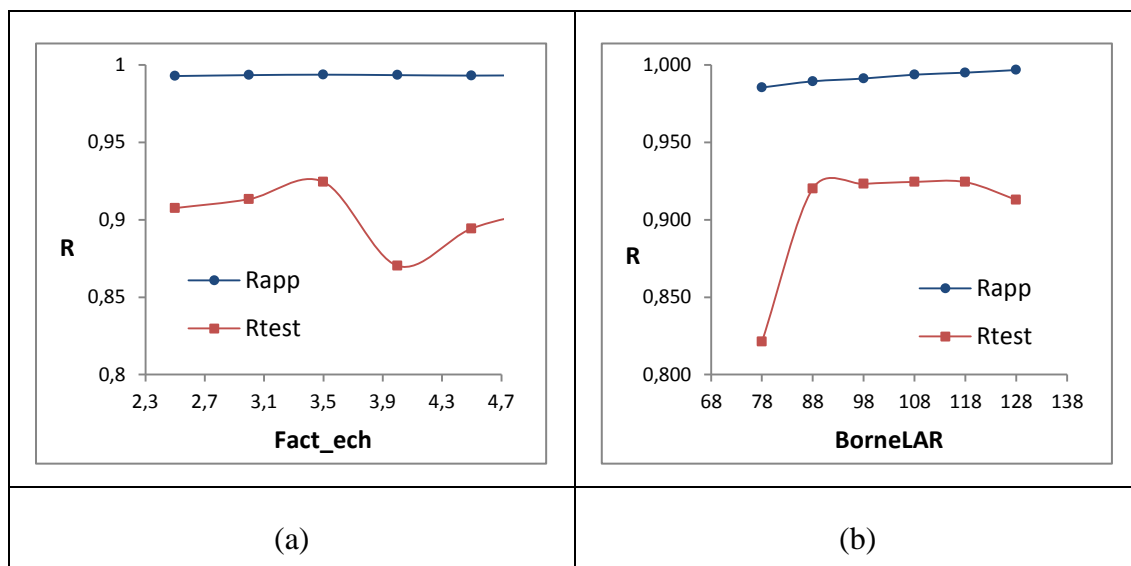


Figure 3-25: Effet de la valeur de Fact_ech et de la valeur de BorneLAR sur le coefficient de corrélation (R).

La Figure 3-25-b montre l'effet de la valeur de BorneLAR sur R. Nous constatons que Rtest connaît une stabilité entre 88 et 108, suivie par une légère diminution entre 108 et 128. Nous constatons également que le mauvais résultat est observé avec BorneLAR=78. Ceci pourrait s'expliquer par un sur-apprentissage dans le modèle. Les remarques précédentes portent à conclure que les valeurs optimales du Fact_ech et du BorneLAR sont 3,5 et 108 respectivement. Autour de ces valeurs, le modèle pourrait éviter les phénomènes de sur-apprentissage et de sous-apprentissage et également une réduction du temps de calcul.

3.2.1.10 L'effet de la valeur du L_2 weight regularization et de la valeur de la sparsity regularization sur le coefficient de corrélation (R) (DN-EA)

Comme nous l'avons vu dans le 1^{er} chapitre, auto-encodeur est utilisé pour générer une nouvelle représentation des données (features1) qui sont les inputs de la fonction softmaxlayer (softnet). Lorsque softmaxlayer termine l'apprentissage des inputs qui sont générés par auto-encodeur. La fonction (stack) combine entre auto-encodeur et softmaxlayer pour construire les réseaux profonds (Deepnet). La Figure 3-26-a présente l'effet de la valeur du L_2 weight regularization sur R. Nous constatons sur cette figure que Rapp et Rtest augmentent avec l'augmentation des valeurs du L_2 weight regularization puis diminuent en même temps. Nous constatons également que les deux coefficients atteignent leur maximum avec L_2 weight regularization égale 0.001.

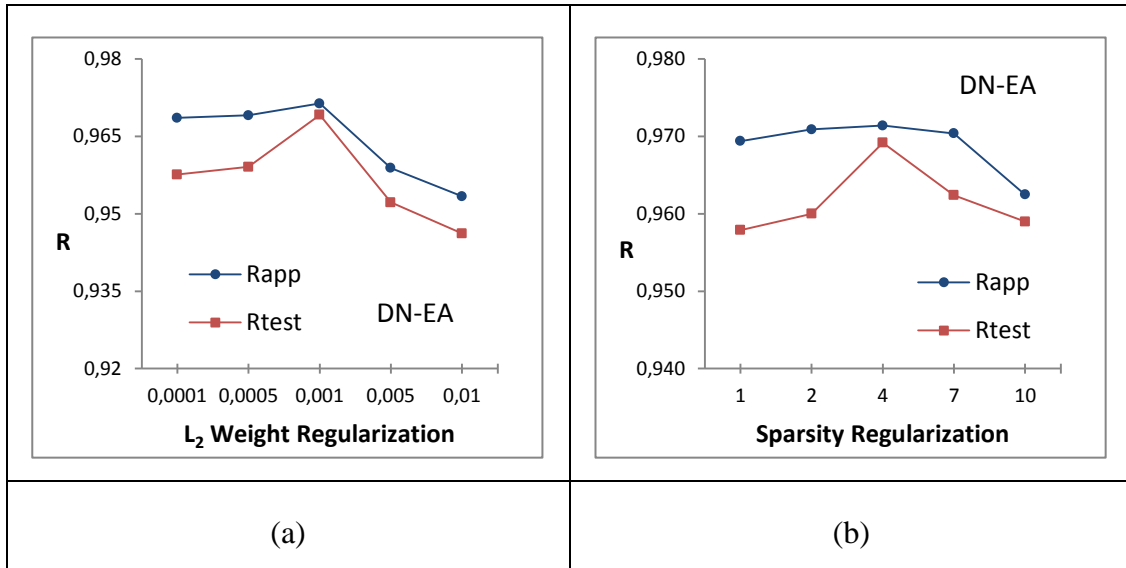


Figure 3-26: Effet de la valeur du L2 Weight Regularization et de la valeur de la Sparsity Regularization sur le coefficient de corrélation (R).

Le modèle utilise le paramètre sparsity regularization pour voir des Epiq-exp relativement similaires que Epiq-cal et moins distribuées pour éviter le sur-apprentissage. Nous constatons sur la Figure 3-26-b que le Rapp et Rtest augmentent jusqu'à atteindre leurs optimaux puis diminuent lorsque sparsity regularization dépasse la valeur 4. La perte de performance est observée quand les valeurs de sparsity regularization sont supérieures ou inférieures à 4. Cette observation peut s'interpréter par les distributions des données d'apprentissage et de test qui seraient trop dissimilaires ou les phénomènes de sur-apprentissage et sous-apprentissage.

3.2.1.11 L'effet de la valeur de la sparsity proportion et du nombre de neurones dans la couche cachée sur le coefficient de corrélation (R) (auto-encodeur)

La sparsity proportion présente la densité de matrice. Elle se calcule à partir de rapport entre le nombre de zéros éléments et le nombre total des éléments dans une matrice (les entrées). La Figure 3-27-a présente l'effet de la valeur de la sparsity proportion sur R. nous constatons que Rtest et Rapp augmentent progressivement jusqu'à atteindre leur maximum autour de 0,05, puis diminuent. Tout d'abord, la matrice représentée par auto-encodeur est plus dense ou plus creuse lorsque la sparsity proportion est supérieure ou inférieure à 0,05 respectivement. Les mauvaises performances trouvées autour de 0,05 s'expliquent peut être par les données insuffisantes pour un bon apprentissage dans le cas de matrice creuse (sous-apprentissage) et peut être par la complexité de l'apprentissage dans le cas de matrice dense (sur-apprentissage).

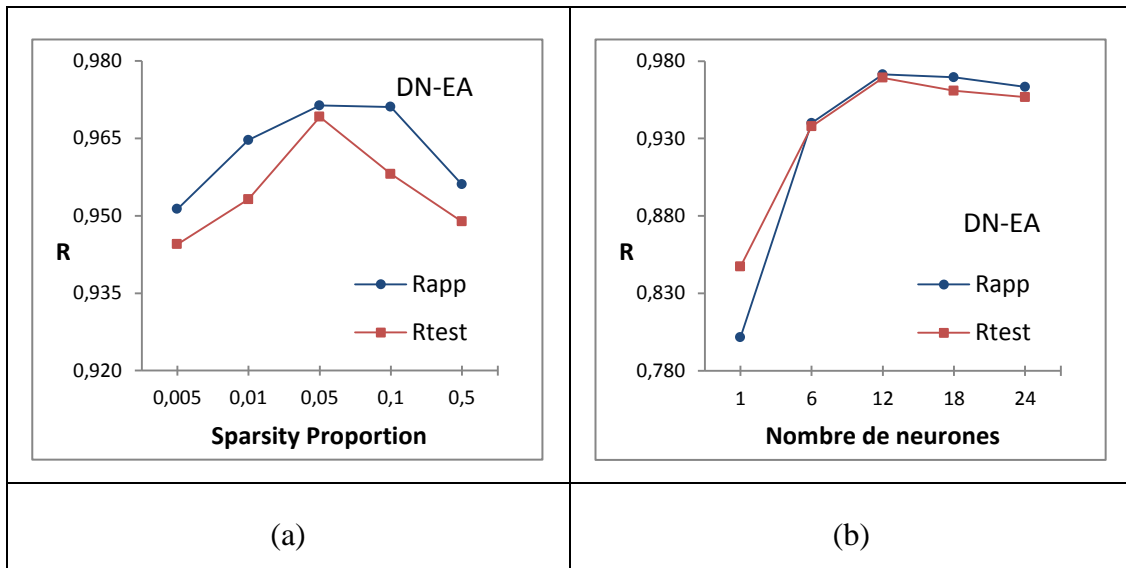


Figure 3-27: Effet de la valeur de la sparsity proportion et du nombre de neurones dans la couche cachée sur le coefficient de corrélation (R).

Le nombre de neurones dans la couche cachée d'auto-encodeur a une influence significative sur la performance du modèle. Nous avons présenté sur la Figure 3-27-b l'effet du nombre de neurones sur R. Il apparaît clairement que les valeurs Rtest et Rapp sont faibles en présence un seul neurone dans la couche cachée. Nous constatons que Rtest et Rapp augmentent notablement avec le nombre de neurones en la couche cachée jusqu'à atteindre leur maximum avec 12 neurones puis diminuent d'une manière assez faible. Selon les résultats obtenus, il semble clairement qu'un nombre de neurones supérieur à 12 augmente seulement le temps de l'apprentissage et la complexité du modèle. Par contre, un nombre de neurones inférieur à 12 n'est pas suffisant pour garantir un bon apprentissage et une bonne généralisation du modèle.

3.2.1.12 L'effet du nombre d'itérations auto-encodeur et du nombre d'itérations softmax sur le coefficient de corrélation (R)

Comme nous l'avons vu précédemment avec GA-ANN, PSO-ANN et ANFIS, la détermination de nombre d'itérations possède une importance fondamentale. Le processus itératif est utilisé par auto-encodeur et également par la fonction softmax.

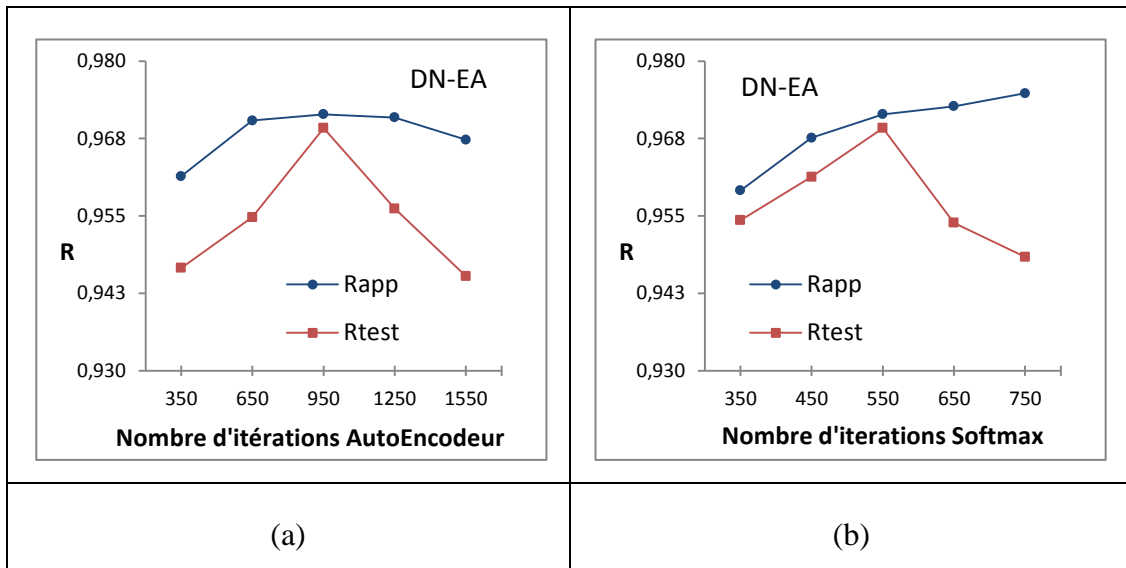


Figure 3-28: Effet du nombre d'itérations (auto-encodeur) et du nombre d'itérations (softmax) sur le coefficient de corrélation (R).

La Figure 3-28-a présente l'effet du nombre d'itérations (auto-encodeur) sur R. Nous constatons que la Rtest et Rapp augmentent jusqu'à atteindre leur maximum après 950 itérations puis diminuent. En effet, les courbes des Rtest et Rapp dans le cas softmax ont les mêmes allures que celles observés avec l'auto-encodeur. Mais la seule différence est le nombre d'itérations qui égale 550 itérations. Nous avons en réalité deux parties dans chaque figure, la partie gauche où le nombre d'itérations est inférieur au nombre qui correspond au maximum de Rtest et la partie droite. Dans la partie gauche, le modèle apprend mal et généralise mal ce qui signifie la présence du sous-apprentissage. En revanche, dans la partie droite, le modèle apprend bien mais généralise mal ce qui indique l'existence du sur-apprentissage.

3.2.1.13 L'effet de la fonction de transfert de l'encodeur et de la fonction de transfert du décodeur sur le coefficient de corrélation (R)

L'auto-encodeur utilise l'une des fonctions de transfert suivantes : Logsig, Satlin pour encoder les entrées puis l'une des fonctions de transfert suivantes Purelin, Satlin, Logsig pour décoder celles-ci pour générer une nouvelle représentation des entrées. Les figures ci-dessous montrent l'allure de ces fonctions de transfert. Ces fonctions de transfert sont utilisées par chaque neurone pour générer la sortie à partir des entrées.

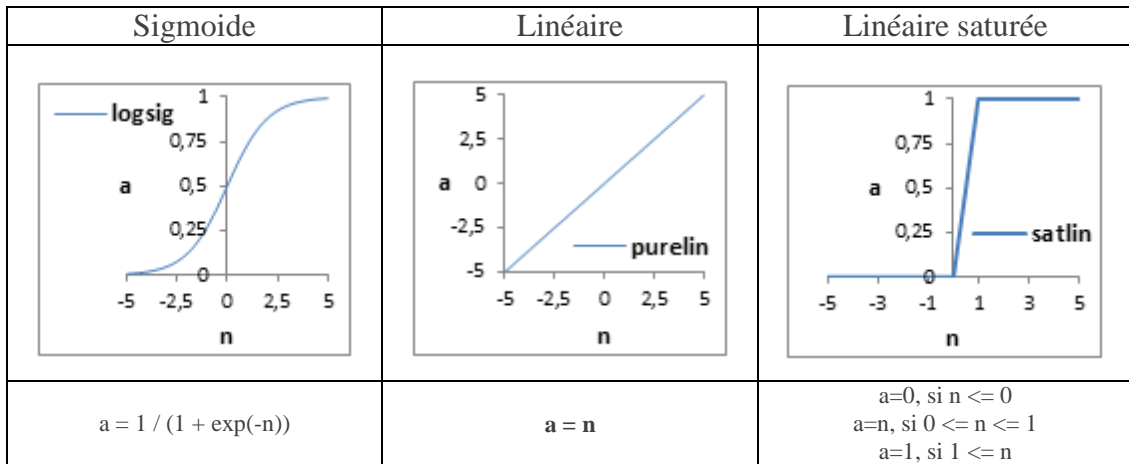


Figure 3-29: L'allure des fonctions de transfert.

Afin de choisir les plus fiables fonctions de transfert, nous présentons sur la Figure 3-30 l'effet de la fonction de transfert de l'encodeur et de la fonction de transfert du décodeur sur R.

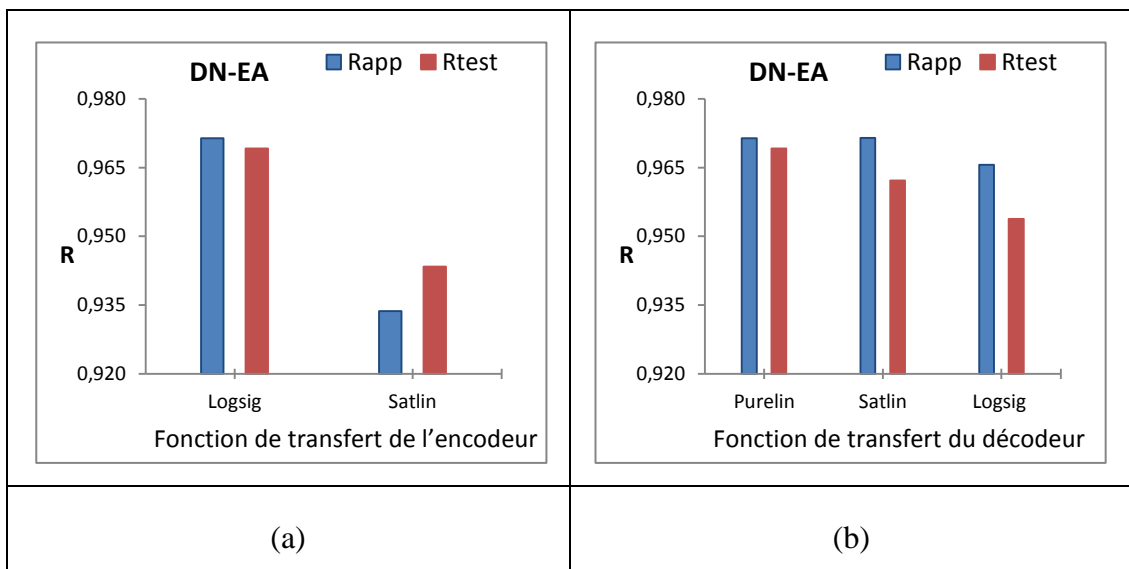


Figure 3-30: Effet de la fonction de transfert de l'encodeur et de la fonction de transfert du décodeur sur le coefficient de corrélation (R).

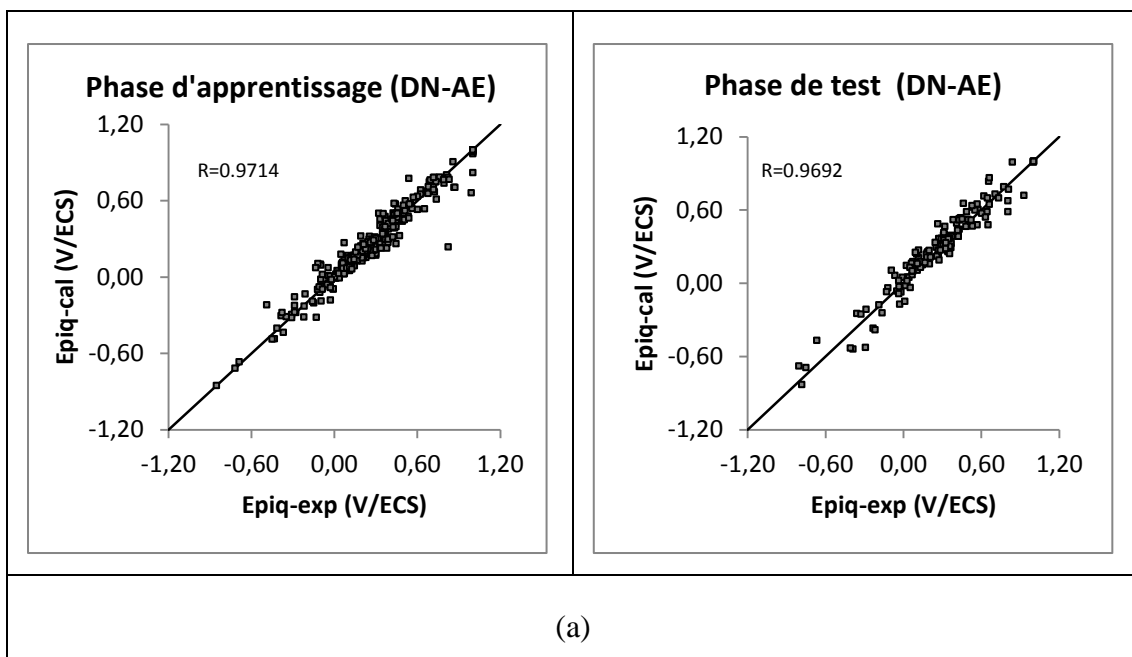
De la Figure 3-30-a nous pouvons affirmer que les valeurs des Rtest et Rapp sont inacceptables dans le cas de l'encodage par la fonction "Satlin". En revanche, des résultats plus convenables sont obtenus avec la fonction "Logsig". Il semble logique que l'auto-encodeur permet de réaliser un encodage plus efficace et plus généralisé en présence de la fonction Logsig qui est une fonction de transfert logarithmique limitée à 1 contrairement à Satlin qui est une fonction de transfert linéaire.

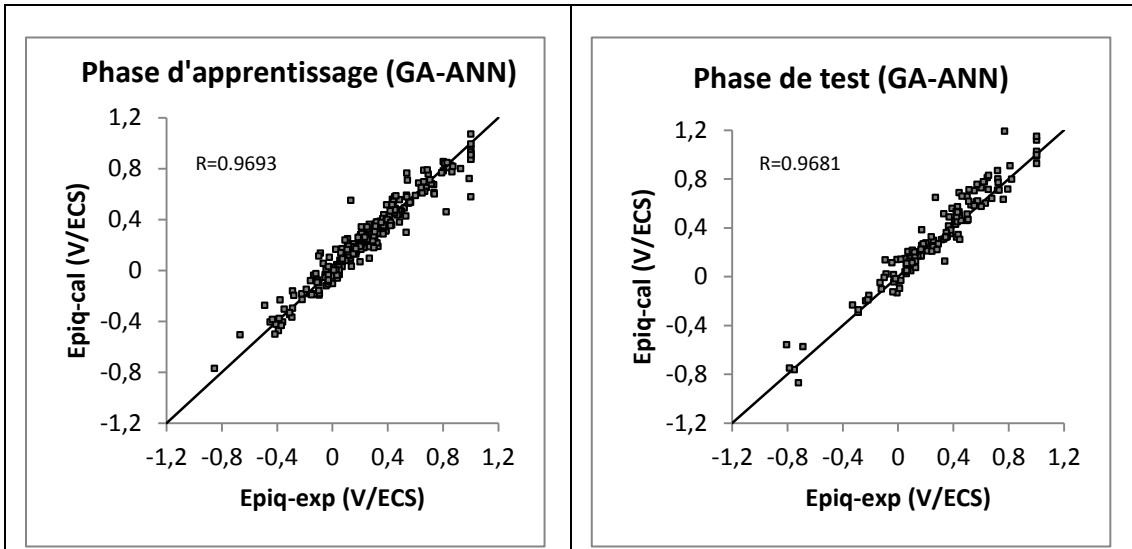
Dans le cas du décodage, nous constatons sur la Figure 3-30-b que les valeurs de Rapp sont convenables et presque identiques dans les cas du décodage par purelin et satlin par rapport à la valeur obtenue par l'utilisation de la logsig. Nous constatons également que la meilleure valeur de Rtest est obtenue en appliquant la fonction de transfert purelin plutôt que les deux autres fonctions.

3.2.2 Comparaison entre les algorithmes

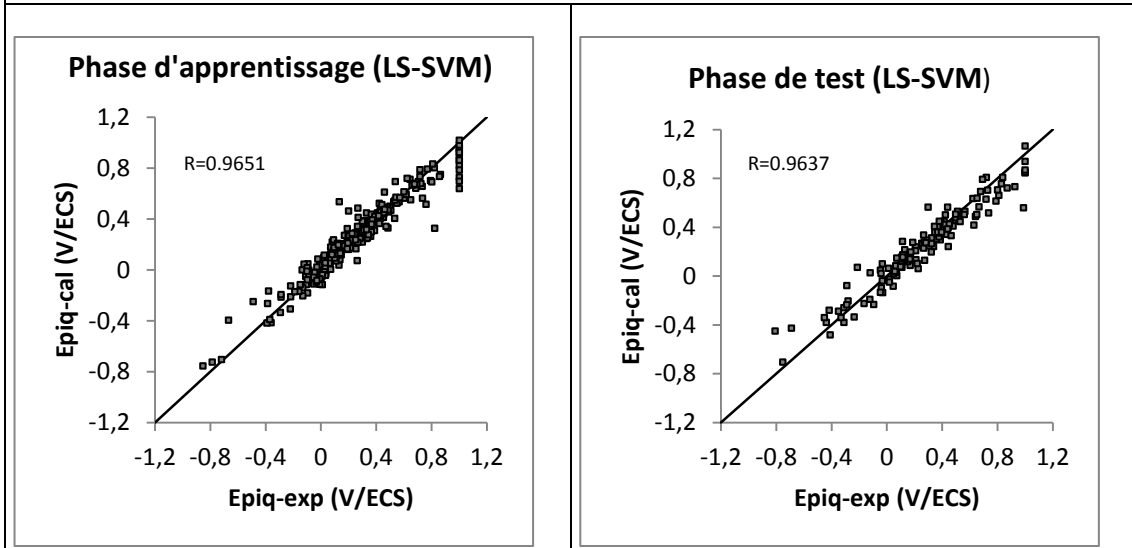
Dans cette partie, nous avons effectué une comparaison entre les performances des différents modèles. Les résultats obtenus après optimisation des paramètres de chaque modèle sont présentés sur la Figure 3-31 et repris à des fins de comparaison sur la Figure 3-32.

La Figure 3-31 montre la comparaison entre Epiq-exp et Epiq-cal dans la phase d'apprentissage et la phase pour les modèles suivants : (a) DN-EA ; (b) GA-ANN; (c) LS-SVM; (d) PSO-ANN; (e) ANN; (f) ANFIS; (g) RT; (h) KBP; (i) LDA; (j) KNN ; (k) GLM ; (l) Robust.

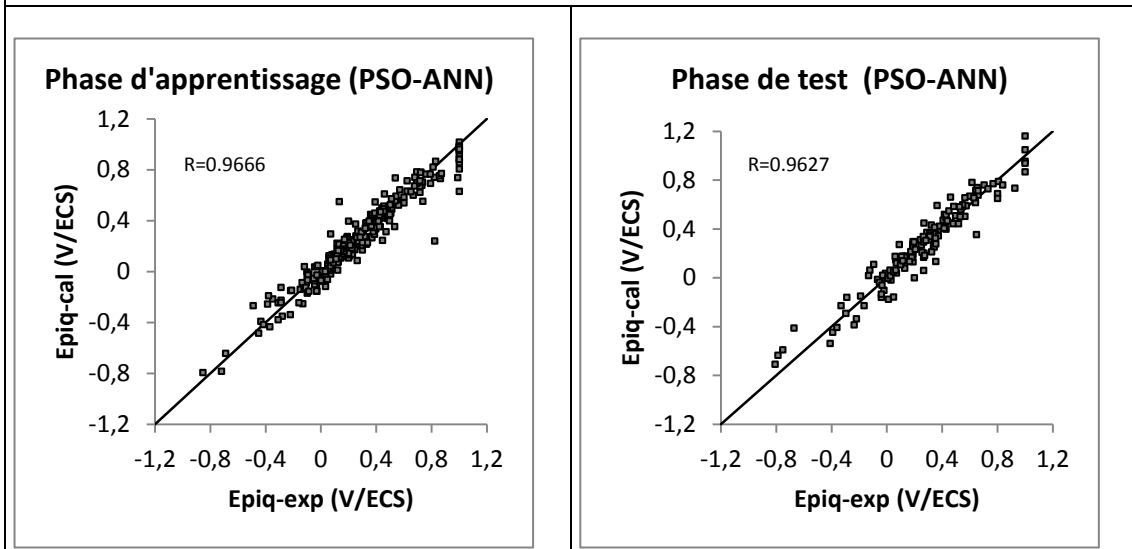




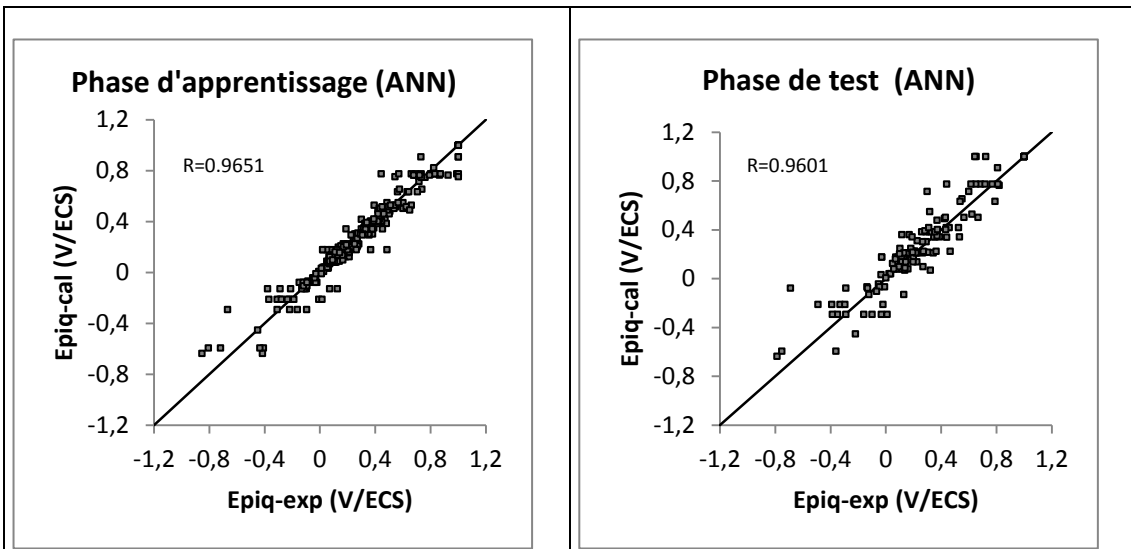
(b)



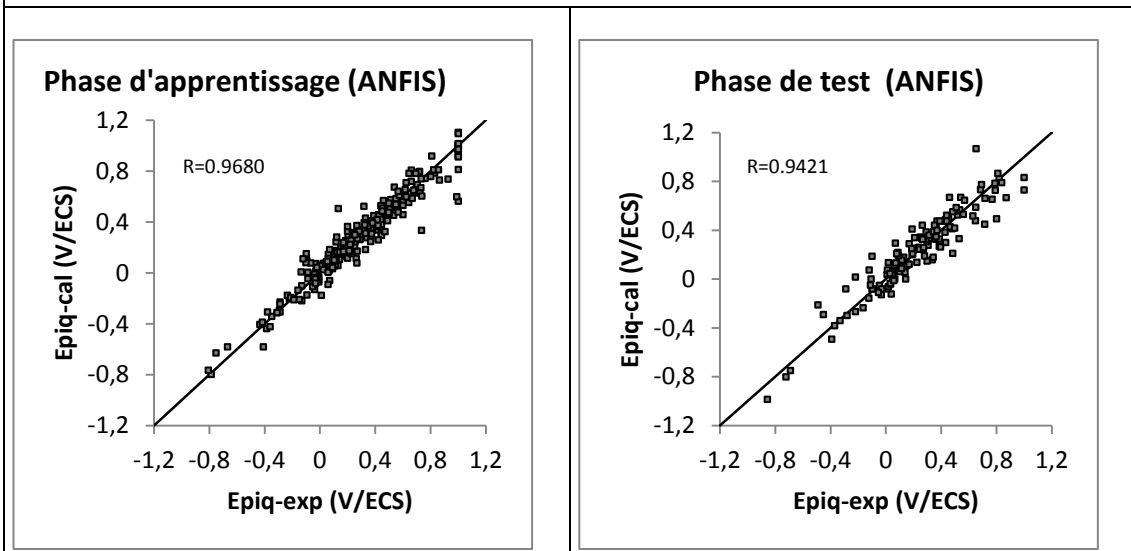
(c)



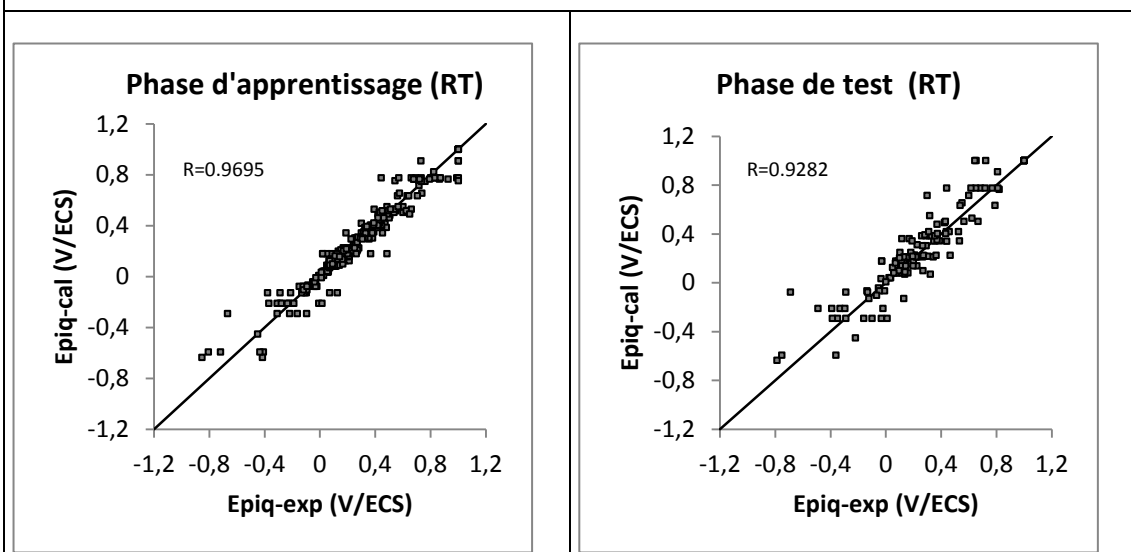
(d)



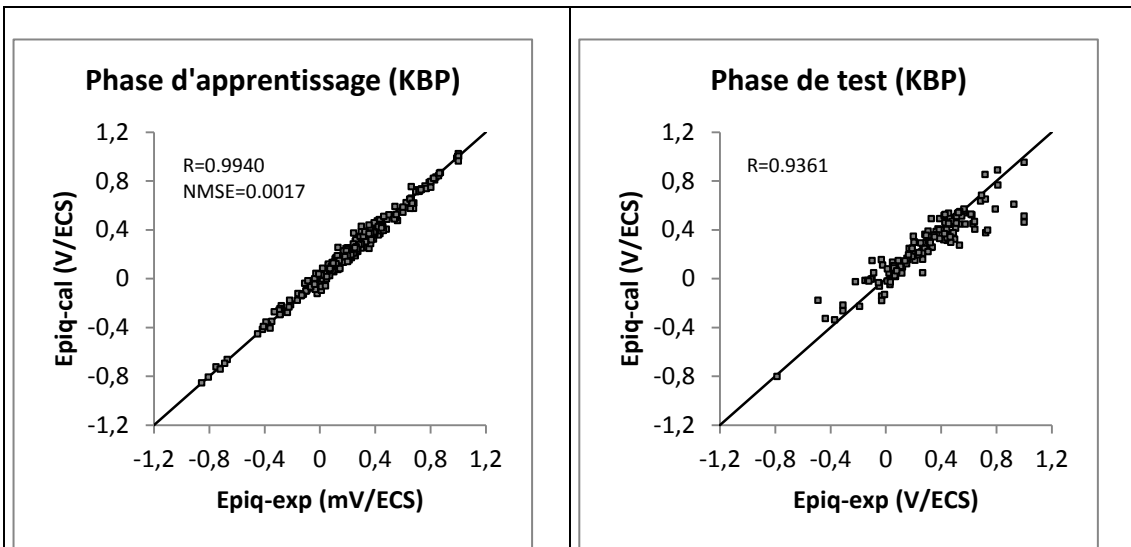
(e)



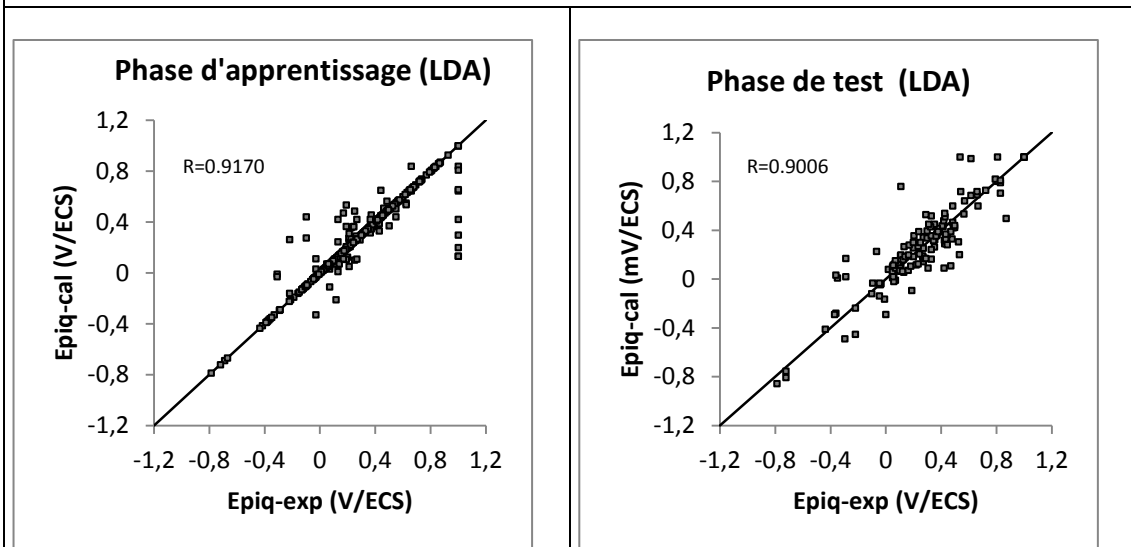
(f)



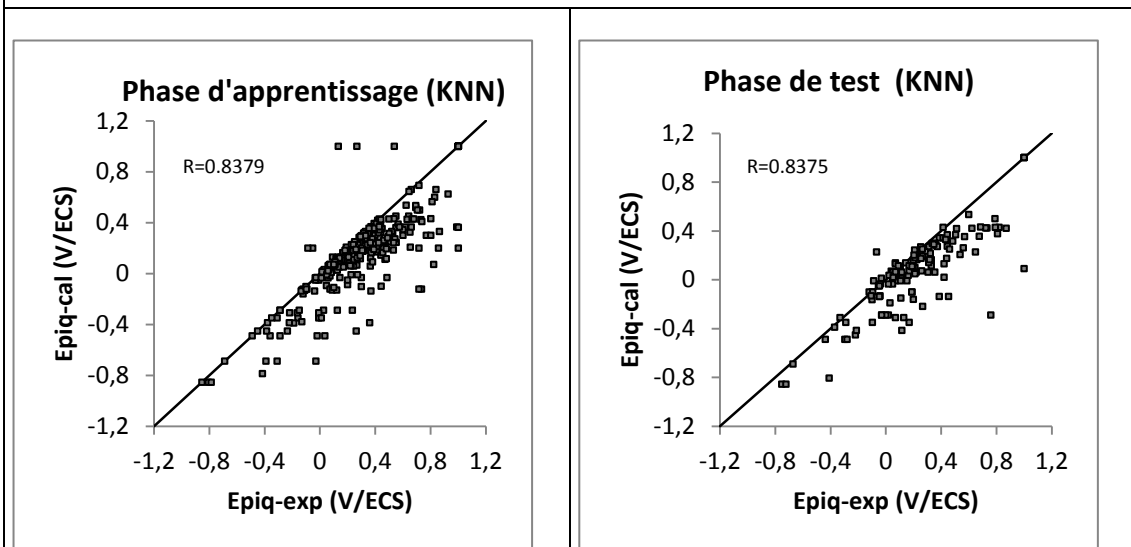
(g)



(h)



(i)



(j)

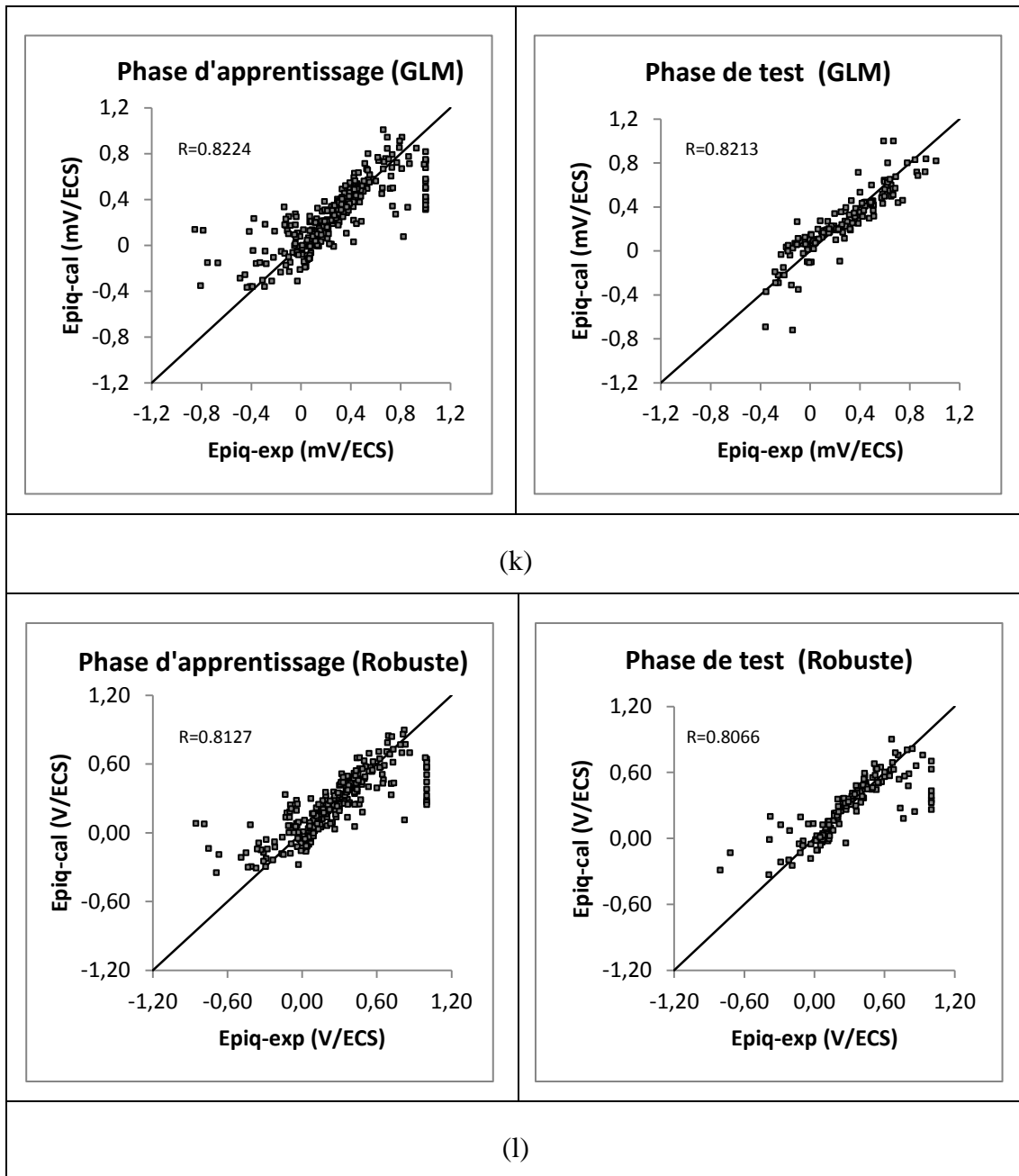


Figure 3-31: Comparaison de Epiq expérimental avec Epiq calculé dans la phase d'apprentissage et la phase de test par les modèles suivants: (a) DN-EA ; (b) GA-ANN; (c) LS-SVM; (d) PSO-ANN; (e) ANN; (f) ANFIS; (g) RT; (h) KBP; (i) LDA; (j) KNN ; (k) GLM ; (l) Robust.

Nous constatons que GA-ANN, LS-SVM, PSO-ANN, LDA, GLM, Robust sont nettement plus sensibles aux extrémités où le potentiel est limité par (1 V/ECS). Cette limite correspond au potentiel de dégagement de l'oxygène [216]. Nous constatons également que les meilleures performances dans les deux phases sont obtenues avec les six premiers modèles DN-EA, GA-ANN, PSO-ANN, ANN, ANFIS et LS-SVM. Ces performances pourraient être dues à la flexibilité et la puissance des réseaux de neurones dans les cas des DN-EA, GA-ANN, PSO-ANN, ANN et ANFIS et à la marge souple dans le cas de LS-SVM. Il est clair que les valeurs

de Rapp des RT, KBP sont presque semblables à celles des modèles précédents. En comparant les Rtest des RT, KBP avec ceux qui sont fournis par les six premiers modèles, nous trouvons que les résultats plutôt « un peu moins satisfaisants ». Concernant le LDA, les valeurs des Rtest et Rapp montrent que leur performance reste acceptable par rapport à tous les modèles précédents. Les plus faibles performances sont celles des KNN, GLM, Robust qui tous affichent un facteur de corrélation pour la phase de test inférieur à 0,9.

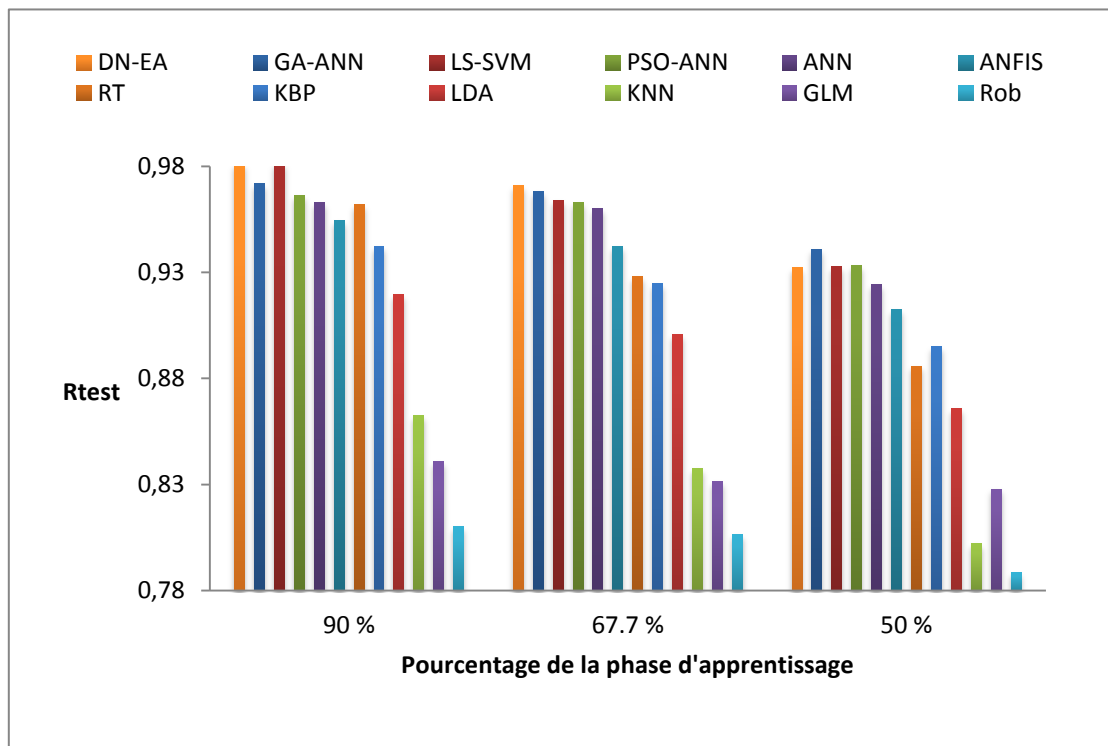


Figure 3-32: Comparaison entre les performances des modèles.

Nous avons repris sur la Figure 3-32 l'essentiel des résultats précédents concernant Rtest. Nous avons également étendu la comparaison pour des pourcentages d'expériences destinées à l'apprentissage à 50% et 90%. Cette figure permet de comparer l'ensemble des algorithmes. De cette illustration et pour un pourcentage de la phase d'apprentissage de 67,7% nous pouvons proposer cet ordre de performance des algorithmes : DN-EA> GA-ANN> LS-SVM> PSO-ANN> ANN> ANFIS> KBP> RT> LDA> KNN> GLM> Robust.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le présent travail est divisé en deux parties: partie électrochimique et partie modélisation. Dans la première partie, le travail a porté sur l'étude d'inhibition de la corrosion par piqûre de l'acier à 0,18 % de carbone en masse par l'utilisation d'inhibiteurs inorganiques et par l'addition d'une quantité des iodates sous l'effet de la concentration des chlorures. L'étude électrochimique réalisée à l'aide des voltammogrammes a servi à déterminer le potentiel de piqûration qui est notre facteur de performance. Sur la base des résultats obtenus dans la première phase, nous avons appliqué l'intelligence artificielle pour prédire Epiq.

Avec ce travail, nous avons pu comparer les performances des différents inhibiteurs de corrosion localisée et nous avons également comparé les performances de différents algorithmes appliqués dans ce cas d'études. Tous les points de conclusion sont rassemblés ci-dessous :

✓ La partie électrochimique :

- En présence seulement des chlorures, aucun changement du Epiq n'est observé sur les voltammogrammes et ceci quelque soit la concentration des chlorures. La seule remarque qui peut être faite est que l'augmentation de la concentration des chlorures augmente la pente du courant anodique.
- En présence des carbonates, nous relevons un déplacement du Epiq vers la zone anodique. Ce déplacement reste néanmoins modeste et il s'accompagne d'une augmentation du pH ce qui risque de favoriser des dépôts de tartre. Ceci est néfaste pour des installations devant permettre des échanges de chaleur rigoureux.
- En présence des tungstates, nous constatons un déplacement évident de Epiq vers la zone anodique. L'efficacité des tungstates est due essentiellement à leur polymérisation plutôt qu'à leur caractère alcalin.
- L'efficacité des molybdates est presque semblable à celle des tungstates, les molybdates déplacent Epiq vers la zone noble mais d'une façon moins marquée que les tungstates.
- Les silicates et les phosphates pourraient protéger efficacement l'acier lors de son immersion dans une solution chlorurée, mais leur inconvénient majeur est l'augmentation de l'alcalinité de la solution.

- Concernant effet de synergie avec les iodates, les tungstates et les molybdates sont les seuls qui possèdent des effets de synergie contrairement aux autres réactifs chimiques.
 - A l'issue de l'étude électrochimique, l'ordre de performance entre les inhibiteurs peut être établi de la manière suivante : $\text{WO}_4^{2-} > \text{MoO}_4^{2-} > \text{SiO}_3^- > \text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{H}_2\text{PO}_4^-$.
- ✓ La partie modélisation :
- Le pourcentage 67.7% (2/3) des données à réserver pour l'apprentissage apparaît mieux approprié à notre étude d'optimisation pour construire des modèles qui sont capables de généraliser et d'apprendre avec de bonnes performances.
 - La racine carrée des concentrations donne de meilleures prévisions que celles obtenues avec les autres formes.
 - Il semble que 12 neurones dans la couche cachée se présentent comme le nombre optimal qui est capable de donner de bonnes performances dans les deux phases pour GA-ANN, PSO-ANN, ANN. Un seul neurone dans la couche cachée apparaît également être suffisant pour arriver à un résultat acceptable.
 - Les performances obtenues dans les deux phases à partir d'une EQM de l'ordre 10^{-2} sont meilleures que celles obtenues à partir des autres EQM pour GA-ANN, PSO-ANN, ANN.
 - 30 et 40 individus en présence de 120 générations sont suffisants pour atteindre de bonnes performances pour GA-ANN et PSO-ANN respectivement.
 - La qualité de prédiction de LS-SVM est maximale lorsque σ^2 est égale à 0.007 et la valeur de Régularisation C égale à 15.
 - Les nombres optimaux de l'itération et règles floues qui correspondent aux performances optimales des modèles sont 5 et 200 respectivement.
 - Les paramètres optimisés dans le cas de l'arbre de régression sont MinLeaf=1 et MinParent=10. Ainsi il est important de noter que les valeurs optimales sont celles qui sont fixées par défaut.
 - Concernant KNN, la présence de 4 voisins avec la fonction de distance "euclidienne" qui est la fonction par défaut de Matlab pourrait générer une performance acceptable par rapport aux autres.
 - Les résultats obtenus par KBP permettent de conclure que les valeurs optimales du Fact_ech et du BorneLAR sont 3.5 et 108 respectivement.

- Dans le cas des DE-AN, plusieurs paramètres influent de manière significative sur la qualité de la prédiction. La meilleure performance du DE-AN est obtenue avec les paramètres optimisés suivants : L_2 weight regularization=0.001, sparsity regularization=4, la sparsity proportion=0.05, le nombre de neurones dans la couche cachée=12, nombre d'itérations auto-encodeur=950, le nombre d'itérations softmax=550. Cette bonne performance de DE-AN est également obtenue par les fonctions 'logsig' et 'purelin' qui sont les fonctions de transfert de l'encodeur et du décodeur respectivement.
- A la fin de la partie modélisation, l'ordre de performance entre les modèles utilisés peut être établi de la manière suivante : DN-EA > GA-ANN > LS-SVM > PSO-ANN > ANN > ANFIS > KBP > RT > LDA > KNN > GLM > Robust.

Les résultats obtenus dans la partie électrochimique et ceux obtenus dans la partie modélisation sont satisfaisants malgré, d'un côté la difficulté à expliquer les rôles spécifiques à chaque inhibiteur et de l'autre la confusion à paramétrer certains algorithmes. De ce travail se dégagent les perspectives suivantes :

- ✓ Utiliser d'autres techniques électrochimiques telles que : la spectroscopie d'impédance électrochimique, la courbe de polarisation cyclique, le potentiel de circuit ouvert.
- ✓ Utiliser d'autres indicateurs de performance tels que : le potentiel du circuit ouvert (E_{corr}), le potentiel de passivation (E_p), la résistance de la polarisation (R_p).
- ✓ Etudier et comparer l'efficacité d'autres inhibiteurs de corrosion localisée non-toxiques de tels que les nitrites NO_2^- , les vanadates VO_4^{3-} , les borates BO_3^{3-} et la recherche de synergie avec d'autres oxydants tels que les iodures I^- en présence des autres agents piqûrants tels que Br^- , SO_4^{2-} en fonction de la variation de température au cours d'une année.
- ✓ Appliquer d'autres algorithmes et d'autres outils mathématiques pour la modélisation avec Matlab ou une autre plate-forme.
- ✓ L'augmentation du volume de la banque de données expérimentales par l'ajout d'autres concentrations d'inhibiteurs, d'oxydant et d'agents piqûrants.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

1. Boucherit, M. N; Amzert S.; Arbaoui, F.; Hannini, S.; Hammache, A. (2008). Pitting corrosion in presence of inhibitors and oxidants. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 55(3), p: 155-122.
2. X. Xiaa, J.F. Niea, C.H.J. Daviesb, W.N. Tangc, S.W. Xuc, N. Birbilisa (2016). An artificial neural network for predicting corrosion rate and hardness of magnesium alloys. *Materials & Design*. 90, p: 1034–1043.
3. Thirumalai Parthiban, R. Ravi , G.T. Parthiban, S. Srinivasan, K.R. Ramakrishnan, M. Raghavan (2005). Neural network analysis for corrosion of steel in concrete. *Corrosion Science*. 47(7); p: 1625–1642.
4. J. CHADWICK. (1932) .Possible Existence of a Neutron. *Nature* 129, p: 312-312.
5. Ingemar Ragnarsson, Sven Gvsta Nilsson. (2005). *Shapes and Shells in Nuclear Structure*. Cambridge University Press, p: 29-30.
6. Laurie M. Brown, Lillian Hoddeson. (1986) *The Birth of Particle Physics*. CUP Archive, p: 173-173.
7. Jeff W. Eerkens. (2008). *The Nuclear Imperative: A Critical Look at the Approaching Energy Crisis*. Springer Science & Business Media, p: 70.
8. A.A.Karad, D.D.Shinde.(2009). *Basic Mechanical Engineering*. Technical Publications, p: 8-10.
9. Ann Chambers, Susan D. Kerr. (1996) *Power Industry Dictionary*. PennWell Books, p: 198-199.
10. Frank Kreith, Susan Krumdieck. (2013). *Principles of Sustainable Energy Systems*, Second Edition. CRC Press, p: 53-54.
11. James Doyle. (2011). *Nuclear Safeguards, Security and Nonproliferation: Achieving Security with Technology and Policy*. Elsevier. P: 435-448.
12. Kenneth W. Raymond. (2009). *General Organic and Biological Chemistry*. John Wiley & Sons, p: 63.
13. Ruth W. Chabay, Bruce A. Sherwood. (1998). *Matter and Interactions*. John Wiley & Sons, p: 330.
14. Lawrence S. Brown, Tom Holme. (2010). *Chemistry for Engineering Students*. Cengage Learning, p: 491.

15. Hari m. Agrawal. (2016). Nuclear physics: problem-based approach including matlab. PHI Learning Pvt. Ltd., p: 431-433.
16. Jacques. Ligou. (1997). Introduction au génie nucléaire. PPUR presses polytechniques, p: 149.
17. Kedar N. Prasad. (2012). Radiation Injury Prevention and Mitigation in Humans. CRC Press, p: 32.
18. Wilhelm Kirch. (2008). Encyclopedia of Public Health: Volume 1: A - H Volume 2: I – Z. Springer Science & Business Media, p: 513-514.
19. Mario Bettati. (2012). Droit international de l'environnement (Le). Odile Jacob, p: 42.
20. Ajit Kumar Verma, Srividya Ajit, Hari Prasad Muruva. (2015). Risk Management of Non-Renewable Energy Systems. Springer, p: 12.
21. Ian W. Donald. (2010). Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts: Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. John Wiley & Sons, p: 25.
22. Dr. Mae-Wan Ho, Prof. Peter Saunders, Dr. Eva Sirinathsinghji. (2012). Science in Society 53. Institute of Science in Soc, p: 6.
23. Paul Virilio. (2010). University of Disaster. Polity, p: 39.
24. Koichi Tanigawa, Rethy Kieth Chhem. (2013). Radiation Disaster Medicine: Perspective from the Fukushima Nuclear Accident. Springer Science & Business Media, p: 110.
25. Samuel Upton Newtan. (2007). Nuclear War I and Other Major Nuclear Disasters of the 20th Century. AuthorHouse, p: 116.
26. Samuel Upton Newtan. (2007). Nuclear War I and Other Major Nuclear Disasters of the 20th Century. AuthorHouse, p: 191.
27. Steve Zaloga. (1993). Target America: The Soviet Union and the Strategic Arms Race, 1945-1964. Presidio, p: 228.
28. Joseph A. Angelo. (2004). Nuclear Technology. Greenwood Publishing Group, p: 385.
29. Friedrich Georg. (2003). The Luftwaffe and Kriegsmarine. Helion, p: 5.
30. Benjamin K. Sovacool. (2008). The Dirty Energy Dilemma: What's Blocking Clean Power in the United States: What's Blocking Clean Power in the United States. ABC-CLIO, p: 37.
31. G.F. Hewitt, John G. Collier. (2000). Introduction to Nuclear Power, Second Edition. CRC Press. p: 186.
32. Murray A. Rubinstein. (1994). The Other Taiwan: 1945 to the Present. M.E. Sharpe, p: 260.

33. Kristi L. Koenig, Carl H. Schultz. (2016). Koenig and Schultz's Disaster Medicine: Comprehensive Principles and Practices. Cambridge University Press, p: 568.
34. Andrew Yoram Glikson. (2017). The Plutocene: Blueprints for a Post-Anthropocene Greenhouse Earth. Springer, p: 57-58.
35. Anthony B. Mickelson. (2012). Medical consequences of radiological and nuclear weapons. Government Printing Office, p: 23.
36. Krishna B. Misra. (2008). Handbook of Performability Engineering. Springer Science & Business Media, p: 669.
37. Nazim Muradov. (2014). Liberating Energy from Carbon: Introduction to Decarbonization. Springer Science & Business Media, p: 148.
38. Hiroshi Hasegawa, Ismail Md. Mofizur Rahman, Mohammad Azizur Rahman. (2015). Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils. Springer, p: 44.
39. Lester H. Gabriel. (1998). Service Life of Drainage Pipe. Transportation Research Board, p: 5-6.
40. Dieter Landolt. (2007). Corrosion and Surface Chemistry of Metals. CRC Press, p: 1.
41. Carlos Guedes Soares. (2010). Safety and Reliability of Industrial Products, Systems and Structures. CRC Press, p: 370.
42. R. V. Gadag. (2010). Engineering Chemistry. I. K. International Pvt Ltd, p: 134.
43. Karl J. Puttlitz, Paul A. (2012). Totta. Area Array Interconnection Handbook. Springer Science & Business Media, p: 524.
44. ROPITAL François. (2009). Corrosion et dégradation des matériaux métalliques: Compréhension des phénomènes et applications dans l'industrie pétrolière et des procédés. Editions TECHNIP, p: 217.
45. Jack A. Collins. (1993). Failure of Materials in Mechanical Design: Analysis, Prediction, Prevention. John Wiley & Sons, p: 638.
46. Jeffrey R. Kearns. (1994). Microbiologically Influenced Corrosion Testing, Numéro 1232. ASTM International, p: 153.
47. Dr. B.K. Ambasta. (2008). Chemistry for Engineers. Laxmi Publications, p: 166.
48. Michael J. Vepraskas, J.L. Richardson, M.J. Vepraskas, Christopher B. Craft. (2000). Wetland Soils: Genesis, Hydrology, Landscapes, and Classification. CRC Press, p: 85-88.

49. R. D. Kane. (2000). Environmentally Assisted Cracking: Predictive Methods for Risk Assessment and Evaluation of Materials, Equipment, and Structures, Numéro 1401, p: 363-368.
50. Swee Hin Teoh. (2004). Engineering Materials for Biomedical Applications. World Scientific, p: 23.
51. Hans-Curt Flemming, P. Sriyutha Murthy, R. Venkatesan, Keith E. Cooksey. (2008). Marine and Industrial Biofouling. Springer Science & Business Media, p: 45-46.
52. V. S. Sastri. (2012). Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice. John Wiley & Sons, p:13-14.
53. Branko N. Popov. (2015). Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems. Elsevier, p: 290-308.
54. N. L. Nguyena, Ken Nobe. (2009). Chloride Ion Effects in the Corrosion Kinetics of Fe-Ni Alloys. The Electrochemical Society. 16(43), p: 141-152..
55. J. A. Beavers. (1998). Corrosion of Steel Piling in Nonmarine Applications, Numéro 408. Transportation Research Board, p:47-49.
56. YafeiWang. GuangxuCheng, WeiWu, QiaoQiao YunLi, XiufengLi. (2015). Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions, Applied Surface Science, 349, (15), 746-756.
57. Li Jian,, Zheng Huanjun, Wang Ke, Wang Xuehui. (2015). Corrosion Behavior of SS-304 in NaCl Solution at Different Temperatures Using Electrochemical Noise Technique. Int. J. Electrochem. Sci., (10) p: 931 – 937.
58. Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel. Sous-Commission Production. (1973). Manuel de traitement des eaux d'injection. Editions TECHNIP, p: 21.
59. Philip A. Schweitzer, P.E. (2006). Fundamentals of Metallic Corrosion: Atmospheric and Media Corrosion of Metals. CRC Press, p: 3.
60. Siti, F. A. R.; Mohammad, I.; Norhazilan, MD. N.; Hazri, B. (2012). Embedded capacitor sensor for monitoring corrosion of reinforcement in concrete. Journal of Engineering Science and Technology, 7(2), p: 209-218.
61. J. Flis. (2016). Corrosion of Metals and Hydrogen-Related Phenomena. Elsevier, p: 10-15.
62. Hubert H. Girault. (2007). Electrochimie physique et analytique. PPUR presses polytechniques, p: 86-88.

63. M. Hasegawa, M. Osawa. (1980). Anomalous Corrosion of Austenitic Stainless Steel Exposed to Hydrogen at High Temperature and Pressure. *Corrosion*, (36), p: 67-73.
64. Q. Yang, J.L. Luo. (1998). Effects of Hydrogen on Disorder of Passive Films and Pitting Susceptibility of Type 310 Stainless Steel. *Journal of the Electrochemical Society*, (54), p: 628-633.
65. John Kotz, Paul Treichel, John Townsend. (2008). *Chemistry and Chemical Reactivity Volume 2*. Cengage Learning, p: 1023.
66. John Kotz, Paul Treichel, John Townsend. (2009). *Chemistry and Chemical Reactivity, Enhanced Edition*. Cengage Learning, p: 770.
67. M. N. Boucherit. (1990). Application de la spectroscopie Raman à l'étude de la corrosion électrochimique du fer et des aciers inoxydables. Thèse de Doctorat, université Paris VI, p: 40-55.
68. P. Refait, J.M.R. Genin. (1997). The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in aqueous solution: the formation of akaganeite vs goethite. *Corrosion Science*, (39), p: 339-553.
69. Misawa, T., K. Hashimoto, and Shimodaira S. (1974). The mechanism of formation of iron oxide and oxyhydroxides in aqueous solutions at room temperature. *Corrosion science*, (14), p: 131.
70. N. Sato. (1990). An overview on the passivity of metals. *Corrosion Science*, (31), p: 1-19.
71. D. D. Macdonald and M. Urquidi-Macdonald. (1990). Theory of steady-state passive films. *Journal of the Electrochemical Society*, (137), p: 2395–2402.
72. C.V. D'Alkaine, N. Boucherit. (1997). Potentiostatic growth of ZnO on Zn. The application of the Ohmic model. *Journal of the Electrochemical Society* (144), p: 3331-3336.
73. E. G. Webb, T. Suter, and R. C. Alkire. (2001). Microelectrochemical Measurements of the dissolution of single MnS Inclusions, and the prediction of the critical conditions for pit initiation on stainless steel. *Journal of the electrochemical Society*, (148), p: 186-195.
74. T. Suter, R.C. Alkire. (2001). Micro electrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. *Journal of the Electrochemical Society*, (148), p:36-42.
75. D.E. Williams, Y.Y. Zhu. (2000). Explanation for Initiation of Pitting Corrosion of Stainless Steels at Sulfide Inclusion. *Journal of the Electrochemical Society*, (147), p: 1763-1766.

76. T. Suter, E.G. Webb, H. Böhni, R.C. Alkire. (2001). Pit initiation on stainless steels in 1M NaCl with and without mechanical stress. *Journal of the Electrochemical Society*, (148), p: 174-185.
77. L. F. Garfias, D. J. Siconolfi. (2000). In situ high-resolution microscopy on duplex stainless steels. *Journal of the Electrochemical Society*, (147), p: 2525-2531.
78. J. Kruger. (1959). Influence of Crystallographic Orientation on the Pitting of Iron in Distilled Water, *Journal of the Electrochemical Society*. (106), p: 736.
79. B. MacDougall, M. Cohen, M. Frankenthal, R. Kruger, J. (Eds). (1978). Passivity of Metals. *Journal of the Electrochemical Society*, Princeton, (127) p: 7.
80. M. Yasuda, F. Weinberg, D. Tromans. (1990). Pitting Corrosion of Al and Al-Cu Single Crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, (127), p: 3708-3715.
81. R.S. Lillard. (2001). Factors Influencing the Transition from Metastable to Stable Pitting in Single-Crystal Beryllium. *Journal of the Electrochemical Society*, (148), p: 1-11.
82. P.J Cunat. (2000). Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion. *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*, M 4 541, p: 3-31.
83. T.P. Hoar, D.C. Mears, G.P.Rothwell, T. P. Hoar, D. C. Mears, et G. P. Rothwell. (1965). The relationships between anodic passivity, brightening and pitting. *Corrosion Science* (5), p: 279–289.
84. K.J. Vetter, H.H. Strehblow, "Ber. Bunsen Ges. Physik. Chem. 74, 1970. 1024-1035.
85. N. Sato. (1971). A theory for breakdown of anodic oxide films on metals. *Electrochimica Acta*, (16), p: 1683–1692.
86. N. Sato, K. Kudo, T. Noda. (1971). The anodic oxide film on iron in neutral solution. *Electrochimica Acta* (16), p: 1909-1921.
87. J. Ya. Kolotyркиn. (1963). Pitting Corrosion of Metals. *Corrosion*, (19), p: 261-268.
88. T. P. Hoar, W.R. Jacob. (1967). Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ions. *Nature*, (216), p: 1299-1301.
89. NACE international 2002 Glossary of corrosion- related terms. (2002). NACE international p: 6.
90. Bernard Normand. (2004). Prévention et lutte contre la corrosion: une approche scientifique et technique. PPUR presses polytechniques, p: 692.
91. Arthur A. Tracton. (2006). *Coatings Materials and Surface Coatings*. CRC Press, (57), p: 3.

92. FIP Commission on Practical Construction. Working Group on Corrosion and Corrosion Protection of Prestressed Ground Anchorages. (1986). Corrosion and Corrosion Protection of Prestressed Ground Anchorages. Thomas Telford, p: 2.
93. Mohamed El-Reedy. (2007). Steel-Reinforced Concrete Structures: Assessment and Repair of Corrosion. CRC Press, p: 125.
94. Anthony E. Hughes, Johannes M.C. Mol, Mikhail L. Zheludkevich, Rudolph G. Buchheit. (2016). Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals. Springer, p: 70.
95. Ele Eugene Stansbury, Robert Angus Buchanan. (2000). Fundamentals of Electrochemical Corrosion. ASM International, p: 164.
96. Dieter Landolt. (2007). Corrosion and Surface Chemistry of Metals. EPFL Press, p: 547.
97. Anthony E. Hughes, Johannes M.C. Mol, Mikhail L. Zheludkevich, Rudolph G. Buchheit. (2016). Active Protective Coatings: New-Generation Coatings for Metals. Springer, p: 108.
98. Isao Sekine. (1998). Proceedings of the Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings III. The Electrochemical Society, p: 18-23.
99. G.K. Gomma. (1998). Influence of copper cation on inhibition of corrosion for steel in presence of benzotriazole in sulfuric. Mater. Chem. Phys. (55), p: 131–138.
100. G. K. Sahu. (1998). Handbook of Piping Design. New Age International, p: 405.
101. Barbara Kanegsberg. (2011). Edward Kanegsberg. Handbook for Critical Cleaning: Cleaning Agents and Systems, Second Edition. CRC Press, p: 6.
102. C. Fiaud. (2006). Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'Ingénieur, traité Corrosion – Vieillessement, COR 1005, p: 1-14.
103. Sanjay K. Sharma. (2011). Green Corrosion Chemistry and Engineering: Opportunities and Challenges. John Wiley & Sons, p: 7.
104. Manuel Eduardo Palomar Pardavé. (2009). MES 24: Electrochemical Applications to Biology, Nanotechnology, and Environmental Engineering and Materials, Numéro 1. The Electrochemical Society, p: 447.
105. M. Tim Jones. (2015). Artificial Intelligence: A Systems Approach: A Systems Approach. Jones & Bartlett Learning, p: 6-6.
106. Bulent Tiryaki. (2008). Predicting intact rock strength for mechanical excavation using multivariate statistics, artificial neural networks, and regression trees. Engineering Geology, (99) p: 51 –60.

107. O. Faruk Dursun, Nihat Kaya, Mahmut Firat. (2012). Estimating discharge coefficient of semi-elliptical side weir using ANFIS. *Journal of Hydrology*, (426–427), p: 55–62.
108. McCulloch, W. S., & Pitts, W. (1943). A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, (5), p: 115-133.
109. Zurada, J. (1992). *Introduction to artificial neural systems*. St. Paul. MN. USA: West Publishing Company, p: 37-37.
110. K.F. Khaled, Abdelmounam Sherik. (2013). Using Neural Networks for Corrosion Inhibition efficiency Prediction during Corrosion of Steel in Chloride Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, (8), p: 9918 – 9935.
111. S. Nestic, M. Nordsveen, N. Maxwell, and M. Vrhovac. (2001). Probabilistic modelling of CO₂ corrosion laboratory data using neural networks. *Corrosion Science*, (43), p: 1373-1392.
112. Li G, Shi J, Zhou JY. (2011). Bayesian adaptive combination of short-term wind speed forecasts from neural network models. *Renew Energy*, (1), p: 352–359.
113. Gidwani L, Tiwari H, Bansal RC. (2013). Improving power quality of wind energy conversion system with unconventional power electronic interface. *Int J Electr Power Energy Syst*, (44), p: 445–53.
114. Yu Zhi-fu, Li Jun-wu, Liu Kai. (2012). Radar Emitter Recognition Based on PSO-BP Network. *AASRI Procedia*, (1), p: 213 –219.
115. Alexandre L, Sa J. (2006). Error entropy minimization for LSTM training. In: *ICANN*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, p: 244–253.
116. Y. Bengio, P. Lamblin, D. Popovici, and H. Larochelle. (2007). Greedy layer-wise training of deep networks. In *Advances in Neural Information Processing System*, (19), p: 153–160.
117. J. Louradour H. Larochelle, Y. Bengio and P. Lam-blin. (2009). Exploring strategies for training deep neural networks. *Journal of Machine Learning Research*, (10), p:1–40.
118. E. Saund. (1989). Dimensionality-reduction using connectionist networks. *Pattern Analysis and Machine Intelligence, IEEE Transactions on*, (11), p:304–314.
119. Erdogmus Santamaria D, Principe J. (2002). Entropy minimization for supervised digital communications channel equalization. *IEEE Trans Signal Process*, (50), p: 1184–1192.
120. Jang J-SR. (1993). ANFIS: adaptive-network-based fuzzy inference system. *IEEE Trans Syst Manage Cyber*, (23), p: 665–85.

121. Qing Zhou, Christine W. Chan, Paitoon Tontiwachwuthikul. (2010). An application of Neuro-fuzzy technology for analysis of the CO₂ captures process. *Fuzzy Sets and Systems* (161), p: 2597 – 2611.
122. L.A. Zadeh. (1965). *Fuzzy Sets, Inf. Control*, (8), p: 338–353.
123. Allen Fuhs. (2008). *Hybrid Vehicles: and the Future of Personal Transportation*. CRC Press, (19), p: 199-199.
124. Bouchon-Meunier B, Zadeh LA. (1995). *Fuzzy logic and its applications*. France: Addison-Wesley; 1995. p. 120.
125. T. Takagi, M. Sugeno. (1985). Fuzzy identification of systems and its applications to modeling and control, *IEEE Trans. Syst. Man Cybernet.* (15), p: 116–132.
126. J. S.R. Jang. (1993). ANFIS: Adaptive-network-based fuzzy inference systems, *IEEE Transactions on Systems, Man & Cybernetics*, (23), p: 665-685.
127. P. Yves Glorennec. *Algorithmes d'apprentissage pour systèmes d'inférence floue*, Hermes Science Publications, France, p: 192-200.
128. Xiaoxin Wang, Hongli Hu, Aimin Zhang. (2014). Concentration measurement of three-phaseflow based on multi-sensor data fusion using adaptive fuzzy inference system. *Flow Measurement and Instrumentation* (39), p: 1– 8.
129. Ashena Rahman, Moghadasi Jamshid. (2011). Bottom hole pressure estimation using evolved neural networks by real coded ant colony optimization and genetic algorithm. *J Petrol Sci Eng*, (77), p: 375–85.
130. Sanaye Sepehr, Asgari Hesam. (2013). Thermal modeling of gas engine driven air to water heat pump systems in heating mode using genetic algorithm and Artificial Neural Network methods. *Int J Refrig*, (36), p: 2262–2277.
131. J. Kennedy, R. Eberhart. (1995). Particle Swarm Optimization. *Proceedings of IEEE International Conference on Neural Networks*, (4), p: 1942–1948.
132. Z. Dahoo, Z.M. Sbartai, A. Castel, F. Ghomari. (2009). Artificial neural network model for steel–concrete bond 508 prediction. *Engineering Structures*, (31), p: 1724–1733.
133. Holland, J.H., 1975. *Adaptation in Natural and Artificial Systems*. Springer, Berlin, p: 15-28.
134. Li. Aijun, Li. Hejun, Li. Kezhi, Gu Zhengbing. (2004). Applications of neural networks and genetic algorithms to CVI processes in carbon/carbon composites *Acta Materialia*, (52), p: 299–305.

135. Shylu John, Sudipta Sikdar, P. Kumar Swamy, Sumitesh Das, Bhagabat Maity, Hybrid neural–GA model to predict and minimise flatness value of hot rolled strips, *journal of materials processing technology* 195 (2008) 314–320.
136. A. Durand, O. Devos, C. Ruckebusch, J.P. Huvenne. (2007). Genetic algorithm optimisation combined with partial least squares regression and mutual information variable selection procedures in near-infrared quantitative analysis of cotton-viscose textiles. *Analytica Chimica Acta*, (595), p: 72–79.
137. M. Zakeri, A. Bahrami, S.H. Mousavi Anijdan. (2007). Using genetic algorithm in heat treatment optimization of 17-4PH stainless steel. *Materials and Design*, (28), p: 2034–2039.
138. Goldberg, D.E. (1987). Genetic algorithms with sharing for multimodal function optimization. In: *Proceedings of the Second International Conference on Genetic Algorithms and on Their Application*, p: 41– 49.
139. Hong, Wei-Chiang Samuelson. (2012). *Principal Concepts in Applied Evolutionary Computation: Emerging Trends: Emerging Trends*. IGI Global, p: 257.
140. Craig W. Reynolds. (1987). Flocks, herds and schools: A distributed behavioral model. *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*, (21), p: 25-34.
141. Kedar Nath Das, Kusum Deep, Millie Pant, Jagdish Chand Bansal, Atulya Nagar. (2014). *Proceedings of Fourth International Conference on Soft Computing for Problem Solving: SocProS*, (2). Springer, p: 603.
142. A. Ismail, D.-S. Jeng, L.L. Zhang. (2013). An optimised product-unit neural network with a novel PSO–BP hybrid training algorithm: Applications to load–deformation analysis of axially loaded piles. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, (26), p: 2305–2314.
143. S.F. Fang, M.P. Wang, M. Song. (2009). An approach for the aging process optimization of Al–Zn–Mg–Cu series all. *Materials and Design*, (30), p: 2460–2467.
144. B.E. Boser, I.M. Guyon, and V.N. Vapnik. (1992). A training algorithm for optimal margin classi-fiers. In *Proceedings of the fifth annual workshop on Computational learning theory*, ACM, p: 144–152.
145. Manel Martínez-Ramón, Manel Martinez-Ramon, Christos G. Christodoulou. (2006). *Support Vector Machines for Antenna Array Processing and Electromagnetics*. Morgan & Claypool Publishers, (2), p: 5-11.

146. Ephraim Nissan. (2012). *Computer Applications for Handling Legal Evidence, Police Investigation and Case Argumentation*. Springer Science & Business Media, p: 603-611.
147. J. A. K. Suykens. J. Vandewalle. (1999). Least squares support vector machine classifiers. *Neural Processing Letters*, (9), p: 293-300.
148. B. Li, S. Song, K. Li. (2012). Improved conjugate gradient implementation for least squares support vector machines. *Pattern Recognition Letters*, p: 121–125.
149. J.A.K. Suykens. (2001). Nonlinear modeling and support vector machines. *IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference, Budapest*, p: 287–294.
150. Zhao CY, Zhang HX, Zhang XY, Liu MC, Hu ZD, Fan BT. (2006). Application of support vector machine (SVM) for prediction toxic activity of different data sets. *Toxicology*, (217), p: 105–119.
151. Ózsef Vallyon and Gábor Horváth. (2007). Extended Least Squares LS–SVM. *International Journal of Computer, Electrical, Automation, Control and Information Engineering*, (1), p: 3851-3859.
152. F. Gharagheizi, A. Eslamimanesh, A.H. Mohammadi, D. Richon. (2011). QSPR approach for determination of parachor of non-electrolyte organic compounds, *Chemical Engineering Science*, (66), p: 2959 –2967.
153. Leo Breiman, Jerome Friedman, Charles J. Stone, R.A. Olshen. (1984). *Classification and Regression Trees*. Taylor & Francis, p: 1-368
154. F.A. Vega, M.L. Andrade, E.F. Covelo. (2010). Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. *Journal of Hazardous Materials*, (174), p: 522–533.
155. Franz Rothlauf. (2006). *Applications of Evolutionary Computing: EvoWorkshops 2006: EvoBIO, EvoCOMNET, EvoHOT, EvoIASP, EvoINTERACTION, EvoMUSART, and EvoSTOC*, Budapest, Hungary, April 10-12, 2006, Proceedings. Springer Science & Business Media, p: 677.
156. Asdrúbal López Chau, Xiaou Li, Wen Yu. (2014). Support vector machine classification for large data sets using Decision tree and Fisher linear discriminant, *Future Generation Computer Systems*, (36), p: 57–65.
157. Oded Maimon, Lior Rokach. (2006). *Data Mining and Knowledge Discovery Handbook*. Springer Science & Business Media, p: 165-167.

158. V. Guigue, A. Rakotomamonjy, S. Canu. (2006). Kernel Basis Pursuit. *Revue d'Intelligence Artificielle*, (20), p: 757-774.
159. Chen, S., Donoho, D., Saunders, M. (1998). Atomic decomposition by basis pursuit. *SIAM Journal on Scientific Computing*, (20), p: 33–61.
160. Tibshirani, R. (1996). Regression shrinkage and selection via the lasso. *J. Royal. Statist*, (58), p: 267–288.
161. B. Efron, T. Hastie, I. Johnstone, R. Tibshirani. (2004). Least angle regression. *The Annals of Stat*, (32), p: 407–499.
162. Fix, E. Hodges, J. (1989). Discriminatory Analysis. Nonparametric Discrimination: Consistency Properties. *International Statistical Review*, (57), p: 238-247.
163. B.W. Silvean, M.C. Jones, E. Fix and J. L. Hodges. (1989). An important contribution to nonparametric discriminant analysis and density estimation. *International Statistical Review*, (57), p: 233–238.
164. P. Cunningham. (2009). A taxonomy of similarity mechanisms for case-based reasoning. *IEEE Transactions on Knowledge and Data Engineering*, (21), p: 1532–1543.
165. H. Samet. (2008). K-nearest neighbor finding using maxnearestdist. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, (30), p: 243–252.
166. Zisheng, Li. Guofu, Ding. Rong, Li. Shengfeng, Qin. (2014). A new extracting algorithm of k nearest neighbors searching for point clouds, (49), p: 162–170.
167. Chao, Hu. Gaurav, Jain. Puqiang, Zhang. Craig, Schmidt. Parthasarathy, Gomadam. Tom, Gorka. (2014). Data-driven method based on particle swarm optimization and k-nearest neighbor regression for estimating capacity of lithium-ion battery. *Applied Energy*, (129), p: 49–55.
168. T. Agami Reddy. (2011). *Applied Data Analysis and Modeling for Energy Engineers and Scientists*. Springer Science & Business Media, p: 141-149.
169. R. A. Fisher. (1936). The use of multiple measurements in taxonomic problem. *Journal of Annals Eugenics*, (7), p: 179– 188.
170. S. Dudoit, J. Fridlyand, T. P. Speed. (2002). Comparison of discrimination methods for the classification of tumors using gene expression data. *Journal of the American Statistical Association*, (97), p: 77–87.
171. Cheong, Hee Park. Moonhwi, Lee. (2008). On applying linear discriminant analysis for multi-labeled problems. *Pattern Recognition Letters*, (29), p: 878–887.

172. Soo T. Tan. (2017). *Finite Mathematics for the Managerial, Life, and Social Sciences*. Cengage Learning, p: 55-65.
173. Stigler, Stephen M. (1981). Gauss and the Invention of Least Squares. *Ann. Stat*, (9), p: 465–474.
174. David R. Anderson, Jeffrey D. Camm, James J. Cochran, Dennis J. Sweeney, Thomas A Williams. (2015). *Statistiques pour l'économie et la gestion*. De Boeck Supérieur, p: 677.
175. Jana Jurečková, Jan Pícek. (2005). *Robust Statistical Methods with R*. CRC Press, p: 30-31.
176. TUFFERY Stéphane. (2012). *Data Mining et statistique décisionnelle: L'intelligence des données*. Editions TECHNIP, p: 507.
177. P.W. Shen, Y.X. Che, Y.J. Luo, Y.D. Gu, G.Y. Xie, Y. Song, S.L. Jin, *Textbook of Inorganic Chemistry*, vol. 8, Science Press, Beijing, 1998, pp. 472.
178. W.D. Robertson. (1951). Molybdate and tungstate as corrosion inhibitors and the mechanism of inhibition. *Journal of the Electrochemical Society*, (98), p: 94–100.
179. Sasaki, Y.; Lindqvist, I.; Sillen, L, G. (1959). On the first equilibrium steps in the acidification of the molybdate ion. *J. Inorg. Nucl. Chem*, (9), p: 93-100.
180. Ogura, K.; Ohama, T. (1984). Pit Formation in the Cathodic Polarization of Passive Iron IV. Repair Mechanism by Molybdate, Chromate and Tungstate. *Corrosion*, (40), p: 47-51.
181. Jiann-Ruey, Chen. Huei-Yun, Chao. (1991). Studies on carbon steel corrosion in molybdate and silicate solutions as corrosion inhibitors. *Surface Science*, (247), p: 352-359.
182. Fernando B. Mainier, Anne A. M. Figueiredo, Alan Eduardo R. de Freitas, André Armando M. de Alencar Junior. (2016). The Use of Sodium Silicate as a Corrosion Inhibitor in a Saline Drilling Fluid: A Nonaggressive Option to the Environment. *Journal of Environmental Protection*, (7), p: 2025-2035.
183. Lohdny-Sarc O., Kastelan. L. (1976). Inhibition of mild steel by polyphosphates. *Corrosion Science*, (16), p: 25-34.
184. Sheiham, I. And P.J. Jackson (1981). The Scientific Basis for Control of Lead in Drinking Water by Water Treatment. *J. Inst. Water Eng. Sci*, (35), p :491-515.
185. D. Kuang, Y.F. Cheng. (2014). Understand the AC induced pitting corrosion on pipelines in both high pH and neutral pH carbonate/bicarbonate solutions. *Corrosion Science*, (85), p: 304–310.

186. A. Dugstad. (1997) Formation of protective corrosion films during CO₂ corrosion of carbon steel, Eurocorr, Conf. of European Federation of Corrosion, held Sept. London, U.K: Institute of Materials, p: 22-25.
187. G.Z. Meng, C. Zhang, Y.F. Cheng. (2008). Effects of corrosion product deposit on the subsequent cathodic and anodic reactions of X-70 steel in near-neutral pH solution. *Corros. Sci.*, (50), p: 3116–6122.
188. D.H. Davies, G.T. Burstein. (1980). The Effects of Bicarbonate on the *Corrosion* and Passivation of Iron. *Corrosion*, 36, 416-422.
189. X. Mao, X. Li, R.W. Revie. (1994). Pitting Corrosion of Pipeline Steel in Dilute Bicarbonate Solution with Chloride Ions. *Corrosion*, (50), p: 651-657.
190. J.K. Heuer, J.F. Stubbins. (1999). An XPS characterization of FeCO₃ films from CO₂ corrosion, *Corros. Sci.*, (41), p: 1231–1243.
191. B.R. Linter, G.T. Burstein. (1999). Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions, *Corros. Sci.*, (41), p: 117–139.
192. Claude E. Boyd. (2015). *Water Quality: An Introduction*. Springer, p: 243-247.
193. H. Nahali, L. Dhouibi, H. Idrissi. (2014). Effect of phosphate based inhibitor on the threshold chloride to initiate. *Construction and Building Materials*, (50), p: 87–94.
194. D.M. Bastidas, M. Criado, S. Fajardo, A. La Iglesia, J.M. Bastidas. (2015). Corrosion inhibition mechanism of phosphates for early-age reinforced mortar in the presence of chlorides. *Cement & Concrete Composites*. (61), p: 1–6.
195. Zahid, Amjad. (2010). *The Science and Technology of Industrial Water Treatment*, CRC Press, p: 90.
196. Kozłowski, W., Flis, J. (1991). An ellipsometric study of the effect of phosphate anions in borate solution on anodic films grown on iron. *Corrosion Science*, (32), p: 861-875.
197. Ogura, K., Majima, T. (1978). Formation and reduction of the passive film on iron in phosphate-borate buffer solution. *Electrochim. Acta*, (23), p: 1361-1365.
198. Thomas, J. G. N. (1966). The adsorption of anions on iron during anodic passivation in neutral solution. *British Corrosion Journal*, (1), p: 156-160.
199. John L. Vossen, *Thin Film Processes*, Elsevier, 2012, p: 225.
200. Mladenka, Loukaycheva. Boriana, Tzaneva. Ludmil, Fachikov. (2014). Corrosion of high nitrogen stainless steel in sodium orthophosphate solutions. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, (49), p: 303-310.

201. S. M. A. Shibli. V. S. Saji. (2005). Co-inhibition characteristics of sodium tungstate with potassium iodate on mild steel corrosion. *Corrosion Science*, (47), p: 2213-2005.
202. S. M. A. Shibli. V. S. Saji. (2005). Co-inhibition characteristics of sodium tungstate with potassium iodate on mild steel corrosion. *Corrosion Science*, (47), p: 2213–2224.
203. K.S. George. S. Nestic. (2007). Investigation of carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of acetic acid — Part1: Basic mechanisms, *Corros. Sci.*, (63), p: 178–186.
204. B. Tzaneva. (2013). Effect of pH on the corrosion behavior of high nitrogen stainless steel in chloride medium. *Journal of chemical technology and metallurgy*, (48), p: 383–390.
205. M. Metikoš-HukovićI. Milošev. (1992). Electrochemical methods in the study of localized corrosion attack. *Journal of applied electrochemistry*, (22), p: 448-455.
206. Yafei Wang. Guangxu Cheng. Wei Wu. Qiao, Qiao. Yun, Li. ,Xiufeng Li. (2015). Effect of pH and chloride on the micro-mechanism of pitting corrosion for high strength pipeline steel in aerated NaCl solutions. *Applied Surface Science*, (349), p: 746–756.
207. A. Firouzia. A. Rahaib. (2012). An integrated ANN-GA for reliability based inspection of concrete bridge decks considering extent of corrosion-induced cracks and life cycle costs. *Scientia Iranica*, (19), p: 974–981.
208. S.M. Mousavifarda. M.M. Attara. A. Ghanbaria. M. Dadgarb. (2015). Application of artificial neural network and adaptive neuro-fuzzy inference system to investigate corrosion rate of zirconium-based nano-ceramic layer on galvanized steel in 3.5% NaCl solution. *Journal of Alloys and Compounds*, (639), p: 315–324.
209. M.J. Jime Ânez-Come. I. J. Turias. J. J. Ruiz-Aguilar. F. J. Trujillo. (2015). Characterization of pitting corrosion of stainless steel using artificial neural network, (66), p: 1084–1091.
210. M.J. Jiménez–Comea. I.J. Turiasb. F.J. Trujillob. (2014). An automatic pitting corrosion detection approach for 316L stainless steel. *Materials & Design*, (56), p: 642-648.
211. John R. Brencea, Donald E. Brownb. (2002). Data mining corrosion from eddy current non-destructive tests. *Computers & Industrial Engineering*, (43), p :821–840.

212. M.J. Jiménez-Comea. E. Muñozb. R. Garcíac. V. Matresc, M.L. Martínd, F. Trujillod, I. Turiase. (2012). Pitting corrosion behaviour of austenitic stainless steel using artificial intelligence techniques. *Journal of Applied Logic*, (10), p: 291–297.
213. A . Ismail. D.-S. Jeng. L.L. Zhang. (2013). An optimised product-unit neural network with a novel PSO–BP hybrid training algorithm: Applications to load–deformation analysis of axially loaded piles. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, (26), p: 2305 – 2314.
214. C. Zhou. L.Y. Ding. R. He. (2013). PSO-based Elman neural network model for predictive control of air chamber pressure in slurry shield tunneling under Yangtze River. *Automation in Construction*, (36), p: 208 –217.
215. S.M. Abd El Haleem. S. Abd El Wanees. E.E. Abd El Aal. A. Diab. (2010). Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solutions. *Corrosion Science*, (52), p: 292–302.
216. M.N. Boucherit, D. Tebib. (2005). A study of carbon steels in basic pitting environments. *Anticorrosion methods and materials*, (52), p: 365-370.

RESUME

Le Centre de Recherche Nucléaire de Birine dispose d'un réacteur nucléaire de recherche «Essalem» en service depuis 1992. La chaleur produite dans le réacteur est transmise par l'eau lourde du circuit primaire à l'eau déminéralisée du circuit secondaire qui la transmet à son tour à l'air au niveau de tours de refroidissement. Le circuit secondaire est constitué d'un acier au carbone et il est ouvert sur une atmosphère agressive qui peut provoquer la corrosion par piqûration de l'acier.

Dans ce travail, nous avons étudié et comparé l'efficacité d'inhibiteurs inorganiques et non toxiques associés à un oxydant. La réalisation de cette étude a été effectuée par des mesures électrochimiques (la voltamétrie). Le facteur de performance est le potentiel de piqûration (Epiq). La relation entre le Epiq et les facteurs influents sur la corrosion par piqûration est très complexe. Les résultats expérimentaux obtenus en première partie du travail ont été utilisés dans un travail de modélisation. Dans cette partie de modélisation, nous avons appliqué l'intelligence artificielle pour prédire Epiq. Le facteur de performance est le coefficient de corrélation (R).

Les résultats de cette étude sont les suivants : les tungstates sont plus performants suivis de près par les molybdates. Les silicates, les phosphates et les carbonates peuvent inhiber la corrosion par piqûre, mais ils favorisent la formation de dépôts de tartre au vu de leur caractère alcalin. L'effet de synergie avec les iodates n'apparaît qu'avec les tungstates et les molybdates. L'ordre de performance entre les inhibiteurs peut être établi de la manière suivante : $WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > SiO_3^- > PO_4^{3-} > HPO_4^{2-} > CO_3^{2-} > HCO_3^- > H_2PO_4^-$. Concernant la partie modélisation, les algorithmes DN-EA, GA-ANN, LS-SVM, PSO-ANN, ANN et ANFIS donnent de bonnes performances dans la phase d'apprentissage et la phase de généralisation par rapport aux autres algorithmes. Des performances acceptables sont constatées avec RT, KBP et LDA. Par contre, KNN, GLM et Robust ne sont pas capables de prévoir Epiq avec une bonne performance. L'ordre de performance entre les modèles utilisés peut être établi de la manière suivante : DN-EA > GA-ANN > LS-SVM > PSO-ANN > ANN > ANFIS > KBP > RT > LDA > KNN > GLM > Robust.

Mots clés : Nucléaire, Corrosion, Inhibiteurs, Intelligence Artificielle.

ABSTRACT

The Nuclear Research Centre of Birine (CRNB) has a nuclear research reactor «Essalem» in service since 1992. The heat produced by the nuclear reactions is removed from the core by heavy water and transmitted from a primary circuit to demineralized water of secondary circuit through heat exchangers. The heat is then carried again by light water and transmitted from the second circuit to the atmosphere through cooling towers. The secondary circuit is made from carbon steel. It is exposed to an aggressive atmospheric environment which can cause pitting corrosion.

In this work, we studied and compared the efficiency of inorganic and non-toxic inhibitors associated with an oxidant. This study was carried out using electrochemical measurements (voltammetry). The performance factor is the pitting potential (E_{piq}). The relationship between E_{piq} and factors influencing pitting corrosion is very complex. The experimental results are gathered and exploited later in the modeling work. In the modeling part, we applied artificial intelligence to predict E_{piq} . The performance factor is the correlation coefficient (R).

The results of this study are as follows: Tungstate is the best inhibitor closely followed by molybdate. Silicate, phosphate and carbonate can improve the pitting corrosion resistance but due to their alkalinity, their presence may favor a risk of scale deposition. The synergistic effect with iodate appears only in the presence of tungstate and molybdate. The order of performance of the inhibitors is: WO_4^{2-} > MoO_4^{2-} > SiO_3^- > PO_4^{3-} > HPO_4^{2-} > CO_3^{2-} > $H_2PO_4^-$ > HCO_3^- . Concerning the modeling part, the DN-EA, GA-ANN, LS-SVM, PSO-ANN, ANN and ANFIS algorithms can achieve good training and generalization performance compared to other algorithms. Acceptable performances are observed with RT, KBP and LDA. KNN, GLM and Robust are not able to predict the E_{piq} with performances. The order of performance of the algorithms is: DN-EA > GA-ANN > LS-SVM > PSO-ANN > ANN > ANFIS > RT > KBP > LDA > KNN > GLM > Robust.

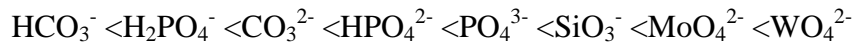
Key words: Nuclear, corrosion, Inhibitors, Artificial intelligence.

ملخص

مركز البحث النووي بالبرين يحتوي على مفاعل نووي للبحث مسمى " السلام" يشتغل منذ 1992. الطاقة الحرارية المتولدة من المفاعل يتم نقلها من الماء الثقيل لدارة التبريد الاولى الى الماء منزوع الايونات لدارة التبريد الثانوية و من ثم الى الجو الخارجي عن طريق ابراج التبريد. الدارة الثانوية تتكون من الفولاذ الكربوني و مفتوحة على جو قاس الذي من الممكن ان يسبب التآكل التآليبي.

في هذا العمل، قمنا بدراسة و مقارنة بين عدة مثبطات الغير عضوية و الغير سامة مصحوبة باضافة عامل مؤكسد. أجريت هذه الدراسة باستعمال القياسات الكهروكيميائية (فولتامترية). عامل الأداء المستعمل هو الجهد الكهربائي التآليبي. النتائج التجريبية المتحصل عليها تم جمعها لاستغلالها لاحقا في أعمال النمذجة باستخدام ذكاء اصطناعي. و قد تم باختبار معامل الارتباط لتقييم أداء الخوارزميات.

يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليه في هذا العمل كما يلي: التنغستات تعتبر كأحسن مثبط تليه من بعده الموليبيدات. السليكات، الفوسفات و ايضا الكربونات أظهرت فعالية نسبية في تثبيط التآكل ولكنهم قد يسببون مشكلة الترسبات على السطح الفولاذي. علاوة على ذلك، تعاضد مع الايودات لم يظهر الا مع التنغستات و الموليبيدات. و في ضوء هذه النتائج، يمكن تصنيف اداء المثبطات كالاتي:



و فيما يخص النمذجة باستخدام الذكاء الصناعي، تم تسجيل احسن النتائج في الطورين التعليم و التعميم مع الخوارزميات التالية: ANFIS، ANN، PSO-ANN، LS-SVM، GA-ANN، DN-EA. في حين ان بعض الخوارزميات مثل: RT، LDA، KBP اظهرت اداء مقبول مقارنة بالخوارزميات السابقة. اما في يخص KNN، Robust، GLM لم يكن هناك اي اداء يذكر. انطلاقا من هذه النتائج، يمكن تصنيف اداء الخوارزميات كالاتي:

$$< \text{KNN} < \text{KBP} < \text{LDA} < \text{RT} < \text{ANFIS} < \text{ANN} < \text{OSP-ANN} < \text{LS-SVM} < \text{GA-ANN} < \text{DN-EA} < \text{Robust} < \text{GLM}$$

الكلمات المحورية: النووية، التآكل، مثبطات، ذكاء صناعي.