

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1**

**FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre : 77/D3C/2022
Série : 2022

THESE

Présentée en vue de l'obtention du Diplôme de

DOCTORAT LMD EN CHIMIE

Spécialité: Chimie Analytique et environnement

Par : Salah-Eddine LEMALLEM

Thème

**Influence de quelques dérivés de dithioacétal de
cétène sur la corrosion de l'acier inoxydable 316L
en milieu acide chloruré**

Devant le jury :

Président	BOULKAMH Abdelaziz	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur	FIALA Abdelali	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
Examineur	ALI-KHODJA Hocine	Professeur	Université Frères Mentouri Constantine 1
	DERBAL Kerroum	Professeur	Ecole Nationale Polytechnique de Constantine 3
	BENMEKHBI Lotfi	Maître de conférences A (MCA)	Université Salah Boubnider Constantine 3

Soutenu le : 12 / 09 /2022

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire (B2) de l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Faculté des sciences exactes, département de chimie de l'université frères Mentouri Constantine 1.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur FIALA Abdelali, Professeur à l'Université Frères Mentouri Constantine 1 pour sa disponibilité, sa compétence, de son soutien et de l'attention qu'il a portée à mon travail tout au long de ces années.

J'adresse mes vifs remerciements aux membres de jury, Monsieur A. BOULKAMH et H. ALI-KHODJA, Professeurs à l'Université Frères Mentouri Constantine 1, à Monsieur K. DERBAL, Professeur à l'École Nationale Polytechnique de Constantine 3 et à Monsieur L. BENMEKHBI, Maître de conférences classe A à l'Université Salah Boubnider Constantine 3, pour avoir acceptés de juger ce travail.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur H. Boulebd, et à Monsieur H. Allal pour leur aide qu'ils m'ont apportée pour améliorer ce travail. Mes remerciements s'adressent aussi à N. Sobti, R. Drissi, H. Brahim Ladouani, ME Said, Fatima et Nacer.

Je souhaite également remercier Messieurs le professeur C. Mouats, Professeur A. Bouraiou, Professeur H. Merazig, Professeur A. Hayoune et professeur A. Zertal et toutes les personnes qui ont participé à la réalisation de ce travail.

Enfin je dédie cette thèse à mes parents, à ma famille et mes amies, en particulier Abdelmoula et Chihab.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
<u>Chapitre I : Généralités et études bibliographiques</u>	
I.1. Phénomènes de corrosion	5
I.1.1. Définition	5
I.1.2. Facteurs influençant la corrosion	5
I.1.3. Formes de corrosion	6
I.1.3.1. Corrosion uniforme (généralisée)	6
I.1.3.2 Corrosion localisée	6
I.2. Les aciers inoxydables	7
I.2.1. Les différents types des aciers inoxydables	7
I.2.2. Les Applications de l'acier inoxydable	7
I.2.3. Film passive et passivité des aciers inoxydable	8
I.3 Utilisation d'inhibiteurs de corrosion	9
I.3.1. Les classes d'inhibiteurs	10
I.3.1.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur	10
I.3.1.1.1 Inhibiteurs organiques	10
I.3.1.1.2 Inhibiteurs inorganiques	11
I.3.1.2 Classement selon le mécanisme d'action électrochimique	11
I.3.1.2.1 Inhibiteur anodiques	11
I.3.1.2.2 Inhibiteur cathodiques	11
I.3.1.2.3 Inhibiteur mixtes	12
I.3.1.3 Classement selon le mécanisme d'action Interfaciale	12
I.3.1.3.1 Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal	12
I.3.1.3.2 Inhibiteurs agissant par la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	14
I.3.2. Isothermes d'adsorption et Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur	14
I.4. Exemple des travaux les plus répandus sur les composés hétérocycliques	16

utilisés pour la protection de d'acier inoxydable en milieu acide	
I.5. Les dérivés de dithioacetal de cétène comme inhibiteurs de corrosion	23
Références bibliographiques	28

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales

II.1. Gravimétrie (perte de masse)	31
II.2. Techniques Electrochimiques	32
II.2.1. Montage à trois électrodes	33
II.2.2. Potentiel en circuit ouvert	33
II.2.3. Les courbes de polarisation	34
II.2.3.1. Courbes de polarisation potentiostatique	34
II.2.3.2. Représentation et extrapolation des droites de Tafel	34
II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique	36
II.2.4.1. Utilisation de schémas électriques équivalents pour l'interprétation des diagrammes de Nyquist	38
II.2.4.1.1 Transfert de charge	39
II.2.4.1.2 Hétérogénéités de surface	39
II.2.4.1.3 Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie	40
II.2.4.1.4 Electrode poreuse	40
II.2.4.1.5 Etape d'adsorption	40
II.3. Identification des produits de synthèse	42
II.4. Techniques d'analyses de surface	42
II.4.1. La Microscope électronique à balayage MEB / EDX	42
II.4.2. La spectroscopie Raman	43
Références bibliographiques	44

Chapitre III : Synthèse et caractérisation d'une série des dérivés de dithioacetal de cétène

III.1. Synthèse et préparation des inhibiteurs	45
III.1.1. Préparation de methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO) et de 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane -1,3-dione (DYCD)	47

III.1.2. Préparation de le 2-(1,3- dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD1)	47
III.1.3. Préparation de 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2)	48
III.2. Caractérisation des inhibiteurs	48
III.2.1. Le methyl 2-(1,3-dithietan -2- ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO)	49
III.2.2. Le 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane -1,3-dione (DYCD)	50
III.2.3. Le 2-(1,3- dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD1)	52
III.2.4. Le 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2)	53
Références bibliographiques	56

CHAPITRE IV : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 316L par les dithioacétals de cétène en milieu acide chlorhydrique

IV.1. Etude de l'effet inhibiteur de methyl 2-(1,3-dithietan -2- ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO) et de 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane -1,3-dione (DYCD) sur la corrosion de l'acier inoxydable 316 L dans HCl 1 M.	57
IV.1.1. Résultats gravimétriques	57
IV.1.1.1. Effet de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice	57
IV.1.1.2. Isothermes d'adsorption	59
IV.1.1.3. Effet de la température	62
IV.1.2 Courbes de polarisation	65
III.1.3. Impédance électrochimique	69
IV.1.4. Analyse de surface de l'acier inoxydable	73
IV.1.4.1. La microscopie électronique à balayage (MEB et EDX)	73
III.1.4.2. Spectrométrie Raman	77
IV.1.5. Etude théorique (calculs quantiques de chimie computationnelle)	78
III.1.6. Conclusion	83
III.2. L'action inhibitrice de 2-(1,3- dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD1) et le2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2), vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu acide chlorhydriques 1M.	85
IV.2.1. Résultats gravimétriques	85
IV.2.1.1. Effet de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice	85
IV.2.1.2. Isothermes d'adsorption	86

IV.2.1.3. Effet de la température	89
IV.2.2 Coubes de polarisation	91
IV.2.3. Impédance électrochimique	93
IV.2.4. Analyse de surface de l'acier inoxydable	96
IV.2.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)	96
IV.2.4.2. Spectrométrie Raman	99
IV.2.5. Etude théorique (calculs quantiques de chimie computationnelle)	100
IV.2.4. Conclusion	105
Références bibliographiques	106
Conclusion générale et perspectives	111

Introduction générale

La majorité des matériaux métallique subirent des dommages sous l'action de la corrosion. Ce phénomène dépend de plusieurs facteurs, la nature de matériau, la température et l'environnement, etc. L'acier est utilisé dans tous les aspects de notre vie. Il constitue le matériau d'ingénierie et de construction le plus important au monde [1]. Il existe plusieurs milliers de nuances d'acier publiées connues. La résistance à la corrosion des aciers inoxydables repose fondamentalement sur la présence d'éléments d'alliages, essentiellement chrome, nickel et molybdène. Ces aciers ont un domaine de passivité extrêmement large, s'étendant à température ambiante depuis des pH inférieurs à 2 jusqu'aux milieux alcalins concentrés, mais en présence simultanée d'acidité et de chlorure même les plus alliés ne résistent même pas à une concentration de 5% HCl à température ambiante.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont les plus couramment utilisés en raison de leur coût faible et leurs actions nettoyantes plus efficaces que celle des autres acides minéraux [2,3]. Les principales applications sont le décapage et le nettoyage chimique des métaux et alliages. Ces applications provoquent des dommages et des pertes de métal [4].

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion consiste à limiter l'attaque des matériaux métallique due à l'agressivité des solutions acides. Les molécules organiques constituent des barrières protectrices entre les environnements agressifs et les métaux ou leurs alliages. Plusieurs études ont montrées que les molécules organiques qui contiennent des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires tels que l'azote (N), soufre (S) ou d'oxygène (O) pouvant offrir de très bonnes propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide [5-7]. Ces inhibiteurs s'adsorbent à la surface métallique par interaction électrostatique (adsorption physique) entre l'hétéroatome et la surface de métal ou par formation de liaison covalente (adsorption chimique) [8]. Cette adsorption dépend de la nature de métal, la structure chimique d'inhibiteur, le milieu corrosif et d'autre condition [9].

Ce travail de recherche a pour but, en tout premier lieu, la synthèse et la caractérisation d'une série de dérivés de dithioacétal de cétènes, afin d'obtenir des composés avec des sites réactifs multiples (S, O et électrons π) qui devraient faciliter leur adsorption et

améliorer leur efficacité comme inhibiteurs de corrosion. Les dérivés de dithioacétal de cétène sélectionnés dans cette étude sont :

- Methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (**MDYO**).
- 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (**DYCD**).
- 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (**DYCD1**).
- 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (**DYCD2**).

En deuxième lieu, nous avons évalués l'efficacité de l'inhibition de la corrosion des composés préparés sur l'acier inoxydable 316 L dans une solution 1 M d'acide chlorhydrique. L'étude a été réalisée par perte de poids, spectroscopie d'impédance électrochimique, courbes de polarisation, spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage. La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a également été utilisée pour confirmer les résultats expérimentaux.

Si la capacité inhibitrice de certains dérivés de dithioacétal de cétènes a été déjà exploitée, par ailleurs, ces composés sélectionnés n'ont jamais fait l'objet d'aucune étude de leurs propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable en milieu acide chlorhydrique.

Cette thèse a été divisée en quatre chapitres :

Le chapitre I est consacré à l'étude bibliographique, il donne un aperçu général sur la corrosion des métaux, les aciers inoxydables, les inhibiteurs de corrosion et l'utilisation des composés organique comme inhibiteur de la corrosion des aciers inoxydables en milieu acide.

Dans **le chapitre II** ont été décrit les conditions et les dispositifs expérimentaux employés dans cette étude : matériau, solutions et appareillages. Les différentes méthodes appliquées pour l'étude de l'efficacité des inhibiteurs sont également présentés.

Le chapitre III a été dédié à la synthèse et la caractérisation spectroscopique d'une série de dérivés de dithioacétal de cétène, avec pour objectif d'utiliser en tant qu'inhibiteurs possibles de la corrosion de l'acier inoxydable en milieu acide.

Le chapitre IV regroupe les principaux résultats expérimentaux et théoriques obtenus dans cette étude. Ce chapitre est divisé en deux parties :

- La première partie décrit l'activité inhibitrice de la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu acide chlorhydrique 1M de deux dérivés de dithioacétal de cétones : le Méthyle 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (**MDYO**) et le 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (**DYCD**). Cette étude comprend l'influence de leur concentration dans le milieu corrosif et de la température sur la vitesse et les réactions de corrosion.
- Dans la deuxième partie, nous présentons l'étude de l'action inhibitrice de 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (**DYCD1**) et le 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (**DYCD2**), vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu acide chlorhydriques 1M.

Références bibliographiques

- [1] S. A. Abd El-Maksoud, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3 (2008) 528-555.
- [2] R. Fuchs-Godec, M. G. Pavlovic, *Corros. Sci.* 58 (2012) 192-201.
- [3] N. Caliskan, E. Akbas, *Mater. Chem. Phys.* 126 (2011) 983-988.
- [4] P. Singh, V. Srivastava, M. A. Quraishi, *J. Mol. Liq.* 216 (2016) 164-173.
- [5] A. Oncul, K. Coban, E. Sezer, B. F. Senkal, *Prog. Org. Coat.* 71 (2011) 167-172.
- [6] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. Khayat Kashani, A. Mosavizadeh, *J. Ind. Eng. Chem.* 20 (2014) 3217-3227.
- [7] M. Khodaei-Tehrani, A. Niazi, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 52 (2016) 169-175.
- [8] H. Hamani, T. Douadi, D. Daoud, M. Al Noaimi, S. Chafaa, *Measurement* 94 (2016) 837-846.
- [9] A. S. Fouda, A. S. Ellithy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 868-875.

Chapitre 1 : Généralités et études bibliographiques

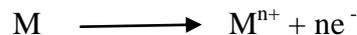
I.1. Phénomènes de corrosion

I.1.1. Définition

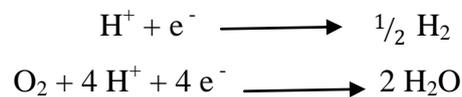
La corrosion, du latin *corrodere*, signifie ronger, attaquer. C'est une dégradation d'un matériau et la modification de ses propriétés physiques sous l'influence de son milieu environnant. C'est une réaction d'oxydoréduction qui se produit entre un métal et son environnement lorsque ce dernier contient des agents oxydants [1].

Les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux sont au départ de nature électrochimique. En milieu liquide, le phénomène de corrosion est contrôlé par deux réactions chimiques simultanées d'échanges électroniques : l'oxydation du matériau, processus anodique, et la réduction du milieu (la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou la réduction du proton H^+ en milieu acide), processus cathodique [2].

Réaction anodique de dissolution du métal :



Réaction cathodique de réduction d'un oxydant de la solution :



I.1.2. Facteurs influençant la corrosion

La corrosion d'un matériau dépend de plusieurs facteurs [3] :

- Facteurs métallurgiques (composition de l'alliage, procédé d'élaboration, impuretés, traitements thermiques, traitements mécaniques et addition protectrice) ;
- Facteurs définissant les modes d'attaques et liés au milieu (concentration du réactif, teneur en oxygène, pH du milieu, additions d'inhibiteurs et température et pression) ;
- Facteurs définissant les conditions d'emploi (état de surface, forme des pièces, sollicitations mécaniques, emploi d'inhibiteurs et procédés d'assemblage) ;
- Facteurs dépendant du temps (vieillessement, tension mécanique, température et modification des revêtements protecteurs) ;

I.1.3. Formes de corrosion

I.1.3.1. Corrosion uniforme (généralisée)

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface, c'est la forme la plus répandue notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.

I.1.3.2 Corrosion localisée

La corrosion localisée pose souvent plus de problèmes que la corrosion uniforme, elle provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement. Cette forme de corrosion se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface métallique [4]. On peut distinguer plusieurs classes de la corrosion localisée pour les aciers inoxydables :

- La corrosion galvanique ou bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux différents placés dans le même environnement (Présence d'un électrolyte), le métal le moins noble est l'anode.
- La corrosion par piqûres (Pitting corrosion) est produite par certains anions (notamment le chlorure), elle conduit à la création des cavités de quelque dizaine de micromètres de diamètre dans le métal.
- La corrosion cavernueuse se développe en milieu confiné. Le confinement limite les échanges avec l'extérieur de la zone. La composition du milieu à l'intérieur de la cavité évolue et devient agressive pour l'acier alors que le milieu extérieur à cette zone ne l'est pas. Le processus de corrosion cavernueuse est communément décomposé en trois phases : l'incubation, l'amorçage et la propagation. Durant la phase d'incubation, aucun dommage apparent n'est observable, ni à l'intérieur, ni à l'extérieur de la cavité. La phase d'amorçage correspond à la rupture du film passif de l'acier inoxydable. La phase de propagation correspond au processus de développement de la corrosion lorsque le film est localement rompu [5,6].
- La corrosion intergranulaire peut se définir comme un phénomène d'attaque localisée aux joints de grains des métaux et alliages. Dans ce cas, la vitesse de corrosion d'un joint de grains est supérieure à celle des grains qui l'entourent. Un sillon d'attaque intergranulaire va alors se former entre les grains. A terme, cela peut mener au déchaussement des grains et ainsi fortement accélérer la dégradation du matériau [2].
- La corrosion sous contrainte (stress corrosion cracking) est définie comme la croissance de fissures dans le matériau due à l'action combinée d'une contrainte et d'un environnement réactif [7].

I.2. Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages Fe-Cr et Fe-Ni-Cr avec un pourcentage minimum d'environ 12 % de chrome en masse et contenant éventuellement des éléments d'alliage, soit de type interstitiel comme le carbone ou l'azote, soit de type métallique tel que le molybdène, le titane, le nickel...

L'élément d'alliage auquel les aciers inoxydables doivent leur principale caractéristique est le chrome. Les aciers inoxydables ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité des films passifs, le nickel améliore les propriétés mécaniques en général et le molybdène ou le titane améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante.

I.2.1. Les différents types des aciers inoxydables :

Les différents aciers inoxydables sont classés selon leur teneur en chrome, leur composition, leur structure et les traitements thermiques qu'ils ont subis. Les trois types classiques d'acier inoxydables sont :

- les aciers inoxydables martensitiques avec environ 13 % de chrome au moins 0,08 % de carbone et un faible pourcentage de nickel.
- les aciers inoxydables ferritiques contenant (11 – 30 %) en chrome, ne contiennent pas de nickel et possèdent une teneur en carbone très faible.
- les aciers inoxydables austénitiques les éléments d'alliages principaux sont le chrome (17-24 %), le nickel (8-25 %), le molybdène (2- 4 %) et la teneur en carbone est très basse.

En plus les aciers inoxydables sont couramment désignés par leurs noms commerciaux ou selon le système américain AISI (American Iron and Steel Institute) ou encore selon la norme française AFNOR (Association Française de Normalisation) [8-11].

I.2.2. Les Applications de l'acier inoxydable

L'intérêt des aciers inoxydables est lié à leurs nombreuses caractéristiques (dureté, résistance à la corrosion, entièrement recyclable..). Toutes ces caractéristiques font de l'acier inoxydable un matériau de choix pour de multiples applications, industries (automobiles, pharmaceutiques, chimiques, agro-alimentaires et pétrolières), équipements (ménagers, maritimes, aéronautiques, etc). Parmi les nuances d'aciers inoxydables, l'acier austénitique

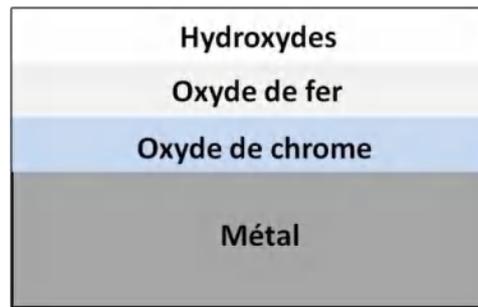


Figure I.2 Représentation schématique de la composition d'un film passif formé sur un acier inoxydable austénitique [15].

L'acier inoxydable ne peut être considéré résistant à la corrosion dans toutes les conditions d'utilisation et selon leur teneur et le type d'acier, ils existent des conditions où il y aura rupture du film passif. La surface deviendra active à la corrosion [12]. Quatre facteurs externes peuvent chacun provoquer la rupture de la couche passive : le pouvoir oxydant de la solution, le pH du milieu, la forte teneur en chlorure et la température [13].

I.3. Utilisation d'inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre [17].

Selon l'Association nationale des ingénieurs en corrosion (National Association of Corrosion Engineers NACE) : un inhibiteur est une substance chimique ou une combinaison des substances qui lorsqu'elle est présente dans l'environnement, empêche ou réduit la corrosion [18].

Ou encore, un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente (surveillance primordiale du dispositif) ou plus couramment en vue d'une protection temporaire : durant une période où la pièce est particulièrement sensible à la corrosion (stockage, décapage, nettoyage,...) ou encore lorsque la pièce est soumise à des usinages très sévères comme le perçage, taraudage, forage, filetage... [19].

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif" [20].

En substance, un inhibiteur de corrosion doit : ralentir la vitesse de corrosion du métal ; être stable en présence des autres constituants du milieu et aux températures d'utilisation ; être compatible avec les normes de protection de l'environnement et les normes de non-toxicité.

I.3.1. Les classes d'inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons, généralement en fonction de leur nature, de leur mécanisme d'action électrochimique et même selon leur mécanisme d'action interfaciale (Tableau I.1) [21,22].

Tableau I.1. Les différents Classes d'inhibiteurs.

Les classes d'inhibiteurs	Nature	- Inhibiteurs organiques. - Inhibiteurs minéraux.
	Mécanisme d'action électrochimique	- Inhibiteurs cathodiques. - Inhibiteurs anodiques. - Inhibiteurs mixtes.
	Mécanisme d'action Interfaciale	- Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal. - Inhibiteurs agissant par la formation d'un film protecteur sur la surface.

I.3.1.1 Classement selon la nature de l'inhibiteur

I.3.1.1.1 Inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide, et pour des raisons d'écotoxicité essentiellement, ils sont maintenant les plus utilisés. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration et le pouvoir inhibiteur de ces composés est lié à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques et physiques (solubilité en milieu aqueux, température d'ébullition...). Généralement les inhibiteurs organiques ont dans leur structure principalement des atomes d'azote (amine, amide...), de l'oxygène (Hydroxyle, carboxyle ...), de soufre (mercapto, sulfoxyde ...) ou de phosphore (phosphonate), servant de centres actifs permettant d'échanger des électrons avec le métal et de se fixer sur la surface métallique. Le pouvoir inhibiteur d'un inhibiteur de corrosion est le résultat de son adsorption à la surface du matériau, entraînant le ralentissement des processus anodique et cathodique.

I.3.1.1.2 Inhibiteurs inorganiques

Les inhibiteurs inorganiques ou minéraux sont utilisés souvent en milieu neutre et en milieu alcalin, la plupart de ces produits présentent des caractéristiques de toxicité élevée et créent des problèmes pour l'environnement. Les molécules minérales se dissocient en solution (anion ou cation), et leurs produits de dissociation assurent en fait l'inhibition. Les anions (chromates, phosphates, nitrites, nitrates, molybdates...), et les cations (Cu^{2+} , Zn^{2+} ...) sont les plus importants inhibiteurs minéraux.

I.3.1.2 Classement selon le mécanisme d'action électrochimique

I.3.1.2.1 Inhibiteur anodiques

Le mode d'action dans le cas d'une protection par inhibiteurs anodiques, consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau dans le sens positif, à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film protecteur sur la surface anodique [23,24]. En effet, si la teneur en inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la surface métallique n'est plus entièrement couverte et cela peut entraîner la corrosion par piqure des zones non protégées.

I.3.1.2.2 Inhibiteur cathodiques

Les inhibiteurs cathodiques diminuent la densité de courant de réduction du solvant avec un déplacement du potentiel de corrosion dans le sens négatif (vers des valeurs moins nobles). Ces inhibiteurs sont considérés comme plus sûrs que les inhibiteurs anodiques car ils ne risquent pas de favoriser la corrosion localisée par piqure. Les inhibiteurs cathodiques sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou hydroxydes, formant des films adhérents et compacts [25].

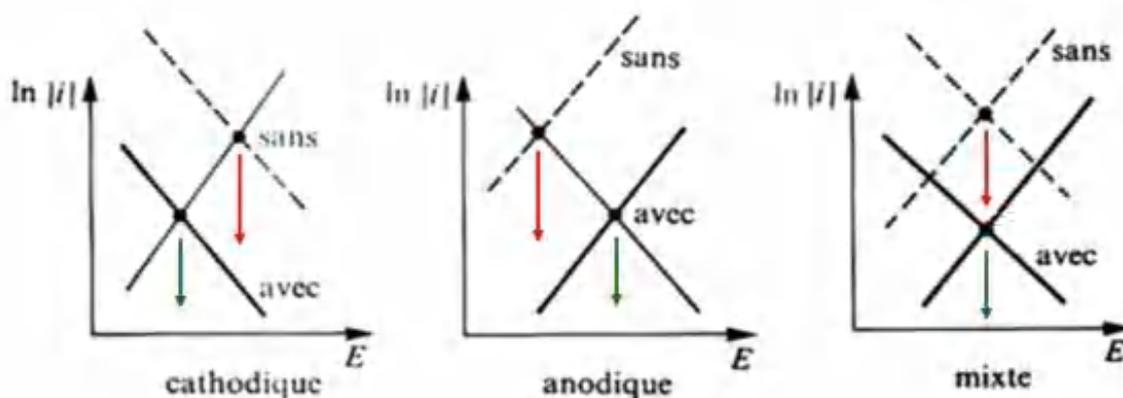


Figure I.3 Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [23].

I.3.1.2.3 Inhibiteur mixtes

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions anodique et cathodique en modifiant peu le potentiel de corrosion [4].

I.3.1.3 Classement selon le mécanisme d'action Interfaciale

L'inhibition en milieu acide n'est pas toujours due à un blocage partiel de la surface par inhibiteur adsorbé. Cette classification consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action interfaciale, donc le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant les produits de corrosion de substrat.

I.3.1.3.1 Inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal

Les molécules organiques utilisées comme inhibiteur agissent généralement par adsorption. Ce type d'inhibiteurs est caractéristique des milieux acides. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal et leur fixation se fait principalement par fonction active de l'inhibiteur (figure I.4), les parties polaire peuvent être également adsorbées [25]. Deux types d'adsorption peuvent être distingués : La physisorption et la chimisorption, ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit organique et le type d'électrolyte [26].

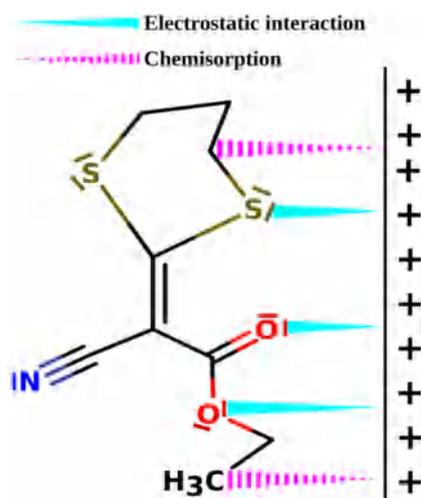


Figure I.4 Exemple de mode de fixation des molécules organiques (Un dérivé de dithioacétal de cétène) sur la surface métallique en milieu acide [27].

- **La physisorption** : L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types de liaisons : Les forces de dispersion (les liaisons de Van der Waals)

toujours présentes, les forces polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (due aux groupements hydroxyle ou aminé) [28]. La force de l'adsorption électrostatique est fonction de différences entre les charges portées par l'inhibiteur (dissociation des inhibiteurs organiques ou de protonation) et par la surface métallique chargée. La charge de surface du métal (φ) est elle-même fonction de la différence entre le potentiel de corrosion du métal (E_{corr}) et son potentiel de charge nulle dans le milieu corrosif (E_{PCN}), [29].

- **La chimisorption :** Consiste à la mise en commun ou le transfert des électrons entre les orbitales du métal (les orbitales "d " vacantes de la surface du métal) et la molécule d'inhibiteur et la formation de liaisons chimiques plus stables [23, 30]. Généralement en présence d'une chimisorption, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [24], mais il existe aussi le transfert molécule accepteur d'électron et le métal donneur. Le transfert d'électron d'un inhibiteur organique est plus important par la présence d'électron libre comme ceux que l'on trouve dans les amines, dans les molécules neutre contenant une paire d'électrons libres ou dans les systèmes d'électrons π , associés à des doubles ou triples liaison ou à des cycles aromatique [1, 31]. Les inhibiteurs qui agissent par adsorption chimique, s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, le tableau I.2, regroupe les caractéristiques des deux types d'adsorption : La physisorption et la chimisorption [30].

Tableau I.2. Les caractéristiques des deux types d'adsorption.

Type d'adsorption	Caractéristiques
Adsorption physique	<ul style="list-style-type: none"> - L'absence de contact direct entre l'inhibiteur et la surface métallique ; - Une liaison inhibiteur-métal assurée par l'interaction électrostatique entre les centres actifs de l'inhibiteur et la surface du métal électriquement chargée ; - Une énergie d'activation du processus faible, le processus est pratiquement indépendant de la température ; - Une adsorption ne dépendant pas de la nature du métal, mais seulement de la charge portée par le métal ;
Adsorption chimique	<ul style="list-style-type: none"> - Un contact direct inhibiteur-surface métallique ; - Une liaison de coordination (recouvrement des charges ou transfert des charges entre métal et molécule) ; - Une énergie d'activation du processus élevée, le processus est en principe favorisé par une élévation de température ; - Une adsorption dépend de la nature du métal. Elle est favorisée par un métal ayant des orbitales électroniques vacantes et de faible énergie (métaux de transition) ;

I.3.1.3.2 Inhibiteurs agissant par la formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat

Cette forme d'inhibition s'appuie sur la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur (Intégrant les produits de dissolution du substrat) [21, 32, 33]. Ces molécules inhibitrices sont adsorbées à l'interface oxyde / électrolyte, mais sont également incorporées dans des couches barrières (par formation de complexes par exemple). Généralement ces inhibiteurs conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de ce fait une faible porosité et une bonne stabilité [22, 32].

I.3.2. Isothermes d'adsorption et Influence de la concentration sur l'effet inhibiteur

Les lois de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en inhibiteur peuvent souvent être représentées par l'une des deux isothermes classiques suivantes: Langmuir et Temkin.

- **Langmuir :**

Le modèle de Langmuir suppose qu'il existe à la surface un nombre fixe de sites. Chacun de ces sites ne peut adsorber qu'une seule particule. De plus, comme on néglige les interactions entre particules adsorbées, l'énergie d'adsorption est constante [4].

La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration en inhibiteur C_{inh} et à la fraction de sites d'adsorption non occupée $(1-\theta)$, sachant que θ représente la fraction de sites occupés par l'inhibiteur ($0 < \theta < 1$).

$$V_{ads} = K_{ads} (1-\theta) C_{inh} \quad (I.1)$$

Inversement, la vitesse de désorption est proportionnelle à la fraction de sites occupés par les particules adsorbées:

$$V_{des} = K_{des} \theta \quad (I.2)$$

A l'équilibre, les deux vitesses sont égales.

$$K_{ads} (1-\theta) C_{inh} = K_{des} \theta \quad (I.3)$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{K_{ads}}{K_{des}} C_{inh} = b C_{inh} \quad (I.4)$$

La fraction de sites occupés θ , aussi appelée taux de recouvrement de la surface est donnée par la formule [34]:

$$\theta = \frac{b C_{inh}}{1 + b C_{inh}} \quad (I.5)$$

Dans cette équation, b désigne le coefficient d'adsorption.

- **Temkin :**

Dans le modèle de Temkin, l'énergie libre d'adsorption de l'adsorbat est une fonction linéaire du taux de recouvrement θ et les constantes de vitesse chimiques sont fonction de θ . Il y a attraction ou répulsion entre espèces adsorbées à la surface. L'équation de l'isotherme de Temkin est:

$$b C_{inh} = \frac{\exp(a\theta) - 1}{1 - \exp[-a(1 - \theta)]} \quad (I.6)$$

Où a est une constante d'interaction entre particules adsorbées, b désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

Il est en général très délicat de définir à quel type d'isotherme obéit le comportement d'un inhibiteur dans un système donné. On peut simplement souligner que l'adsorption sur une surface hétérogène correspond le plus souvent à une isotherme de type Langmuir. Ces remarques doivent conduire à une grande prudence dans le maniement des taux de recouvrement.

- **Frumkin:**

Ce type d'isotherme peut être exprimé par la relation [35] :

$$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (I.7)$$

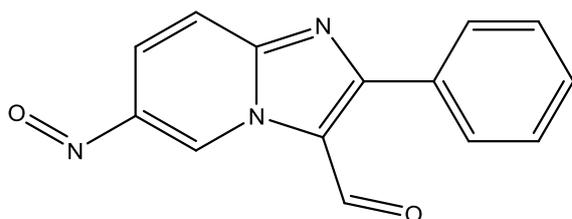
a : est la constante d'interaction entre particules adsorbées, K_{ads} désigne le coefficient d'adsorption et C_{inh} la concentration de l'inhibiteur dans l'électrolyte.

I.4. Exemple des travaux les plus répandus sur les composés hétérocycliques utilisés pour la protection d'acier inoxydable en milieu acide

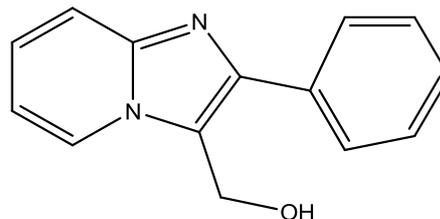
Des nombreuses études ont montré que les molécules organiques sont les plus utilisés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide. Les inhibiteurs en milieu acide exigent la présence d'un groupe polaire ou centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal (N, S, O, OH, P) [36].

Parmi la grande variété des composés et les milieux étudiés dans le domaine de protection de la corrosion, nous regroupons quelques-uns des principaux travaux traitant l'inhibition de la corrosion d'acier inoxydable en milieu acide par les composés organiques.

La performance d'inhibition de la corrosion de deux dérivés d'imidazopyridine, à savoir le 6 - nitroso-2-phénylimidazo [1,2- a] pyridine- 3 carbaldéhyde (**C1**) et le (2-phénylimidazo [1,2-a]pyridine-3-yl)méthanol (**C2**) pour l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique 1,0 M, a été évaluée par Ech-chihbi et coll [37], en utilisant la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), la polarisation potentiodynamique et les calculs de chimie quantique. La morphologie de la surface a été examinée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB).



6-nitroso-2-phenylimidazo[1,2-a]pyridine-3-carbaldehyde

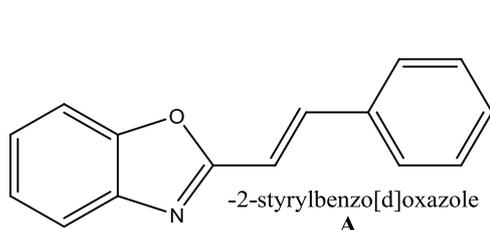
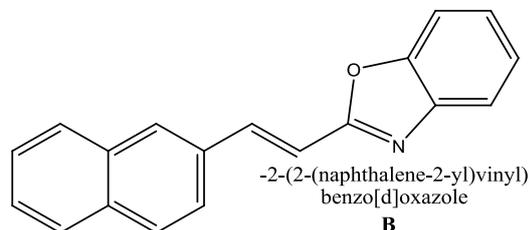
(C1)

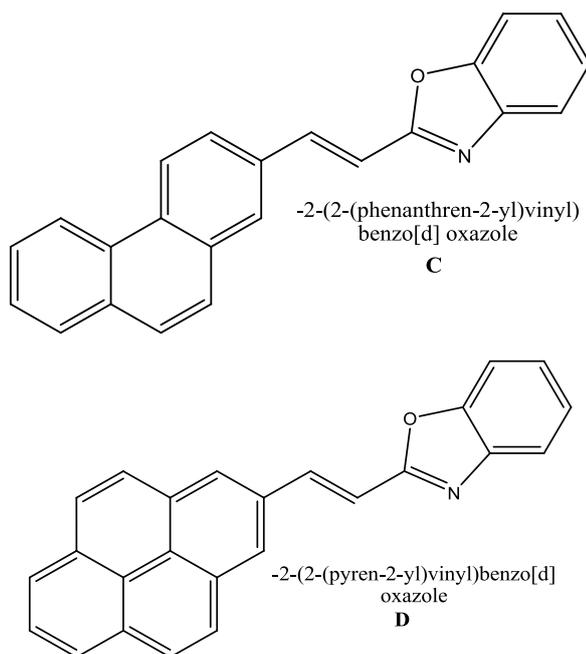
(2-phenylimidazo[1,2-a]pyridin-3-yl)methanol

(C2)

Les résultats obtenus montrent que les deux composés étudiés ont agi comme de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier au carbone dans une solution d'acide chlorhydrique 1,0 M et l'efficacité d'inhibition en pourcent a augmenté avec la concentration de l'inhibiteur. L'adsorption des deux molécules organiques sur la surface métallique suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'étude de polarisation potentiodynamique a révélé que **C1** et **C2** agissent comme des inhibiteurs de type mixte avec une prédominance cathodique. Les résultats de l'EIS ont montré que les molécules d'imidazopyridine inhibent la corrosion de l'acier au carbone par leur adsorption à l'interface métal/acide en raison d'une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique. Les analyses SEM ont également confirmé la capacité de protection des molécules inhibitrices. L'étude théorique utilisant les calculs DFT a donné un bon aperçu de la réactivité des inhibiteurs testés envers l'acier au carbone et était en bon accord avec les résultats expérimentaux.

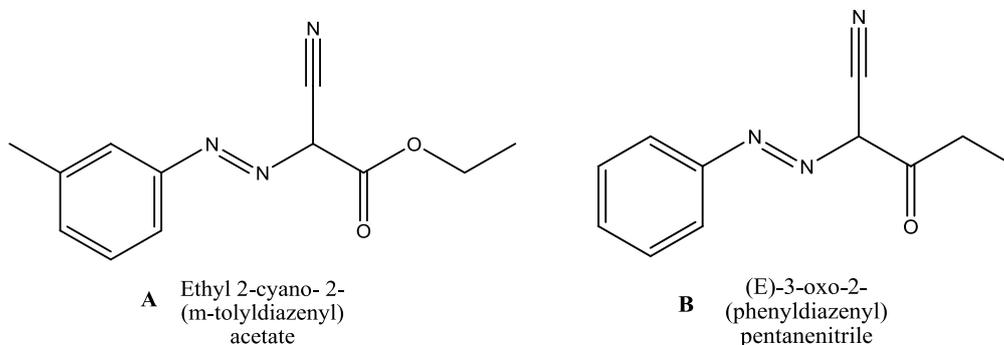
Certains dérivés d'oxazole, ont été étudiés comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier inoxydable 316L (SS) dans des solutions d'acide sulfamique par Fouda et coll [38], au moyen des différentes techniques électrochimiques : la polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique et de la modulation de fréquence électrochimique.

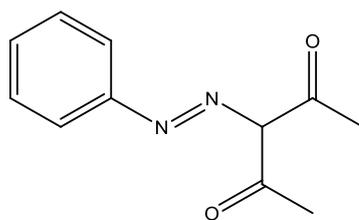
-2-styrylbenzo[d]oxazole
A-2-(2-(naphthalene-2-yl)vinyl)benzo[d]oxazole
B



Les résultats de l'étude d'impédance électrochimique ont montré une diminution de la capacité de la double couche et une augmentation de la résistance de transfert de charge. L'isotherme de Langmuir a été testé pour décrire le comportement d'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier inoxydable 316L, cette étude a montré que le processus d'adsorption est spontané et exothermique, accompagné d'une augmentation de l'entropie. L'étude de polarisation potentiodynamique a clairement révélé que ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte.

Dans une autre étude le même auteur et ses coll [39] ont déterminé l'effet inhibiteur de trois composés organiques sur la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans l'acide chlorhydrique à 1 molaire en utilisant différentes techniques. Les trois composés testés sont : Ethyl 2-cyano- 2-(m-tolyldiazenyl) acetate (**A**), (E)-3-oxo-2- (phenyldiazenyl) pentanenitrile (**B**) et 3-[(E)-Phenyldiazenyl]-2,4-pentandion (**C**).

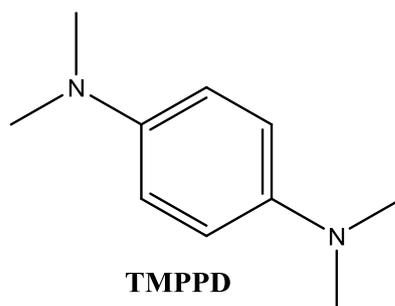




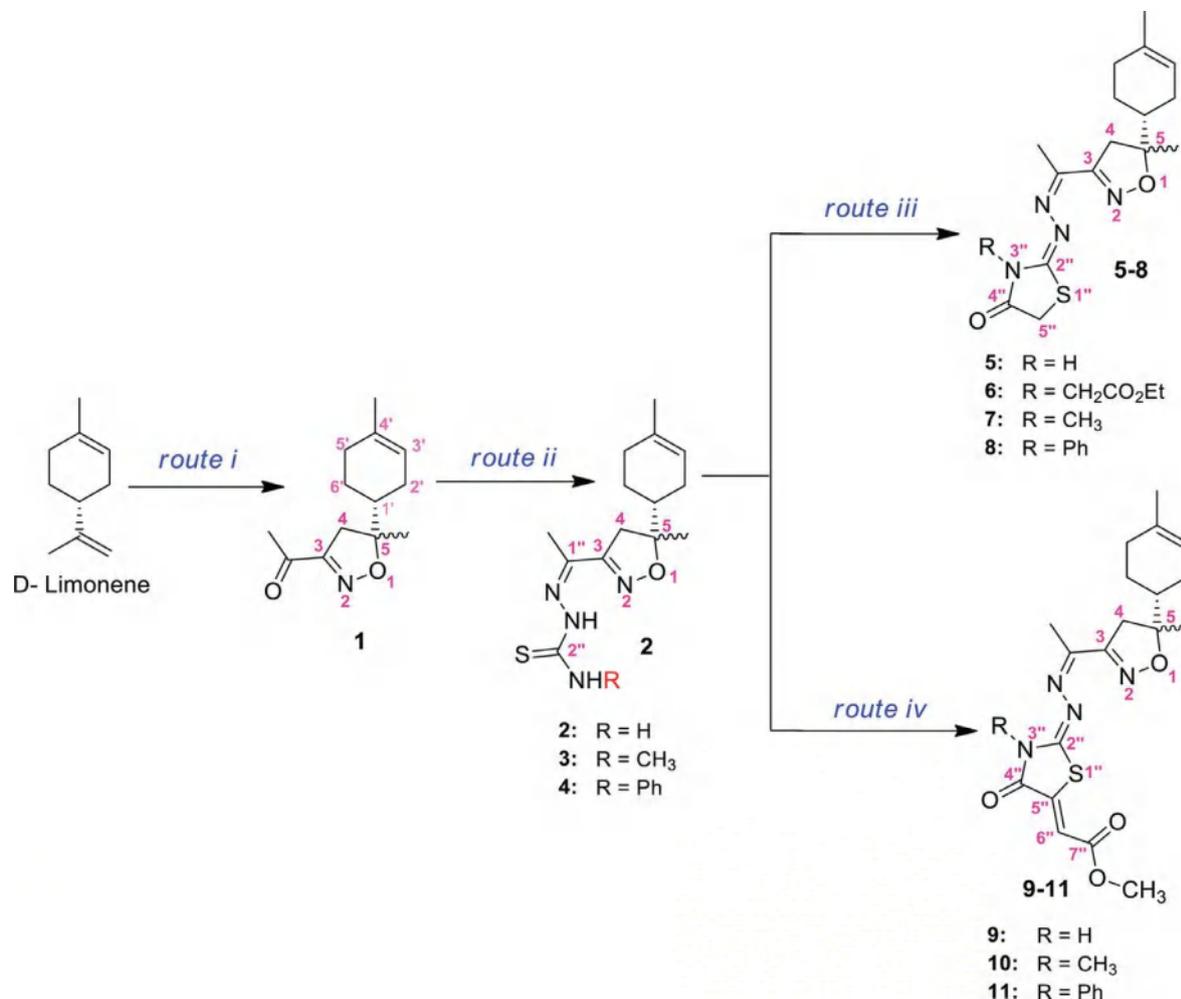
C 3-[(E)-
Phenyldiazenyl]-
2,4-pentandion

L'étude a révélé que l'efficacité de protection des dérivés hétérocycliques de recherche obéit à l'ordre : **C** < **B** < **A**. Les courbes de polarisation ont prouvé que ces dérivés se comportent comme des inhibiteurs de type mixte pour l'acier inoxydable dans la solution d'acide chlorhydrique 1 M. Les tests EIS ont montré que les valeurs de R_{ct} augmentent, tandis que les valeurs de C_{dl} diminuent en présence des inhibiteurs. L'adsorption de ces inhibiteurs suit l'isotherme d'adsorption de Temkin.

Khaled et coll [40] ont réalisé une étude sur la corrosion de l'acier doux (MS) et de l'acier inoxydable AISI type 321 (AISI 321) dans une solution de HCl 1 M en présence de N,N,N',N'-Tétraméthyl-p-phénylènediamine (**TMPPD**) par les mesures de potentiel en circuit ouvert (OCP), la polarisation potentiodynamique et les techniques de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les mesures de potentiel en circuit ouvert ont montré que l'ajout de **TMPPD** à des solutions de HCl déplace le potentiel de MS et AISI 321 vers des valeurs plus positives. Les mesures EIS ont montré que le processus de dissolution se produit sous le contrôle de l'activation. Le **TMPPD** est un composé organique qui agit comme un inhibiteur de corrosion pour les deux métaux dans les solutions acides étudiées, Il est plus efficace comme inhibiteur de corrosion sur l'acier doux que sur l'acier inoxydable en raison de la différence entre les compositions chimiques des couches passives de ces deux types de métaux. Le **TMPPD** agit par adsorption sur la surface du métal. Cette adsorption se produit via un processus d'adsorption physico-chimique.



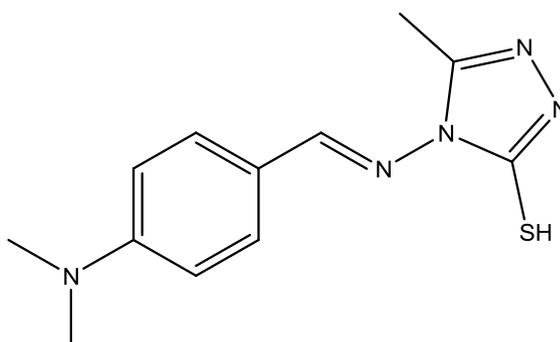
Fawzi et coll [41] ont synthétisé certains composés hétérocycliques préparés à partir de d -limonène. Tout d'abord, la 3-acétylisoxazoline a été synthétisée à partir du d -limonène, ce précurseur est ensuite converti en ses dérivés thiosemicarbazone qui ont ensuite été cyclisés pour produire les thiazolidine-4-ones correspondantes.



Les propriétés anticorrosives des nouveaux composés synthétisés ont été évaluées sur de l'acier inoxydable de type 321 dans des solutions d'acide sulfurique 1M.. Les résultats obtenus à partir des études expérimentales et théoriques étaient en bon accord, montrant que les composés portant à la fois des fragments d'isoxazoline et de thiazolidine-4-one agissent comme de bons inhibiteurs de corrosion pour l'acier inoxydable dans l'acide sulfurique 1M. Ainsi, les données expérimentales ont montré que l'efficacité d'inhibition atteint des valeurs maximales de 93% et 86% à 10^{-3} M des composés 11 et 8 respectivement.

L'action inhibitrice de la corrosion d'une base de Schiff, 4-[[4 (diméthylamino) benzyldène]amino]- 5-méthyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (**DBAMTT**), sur l'acier inoxydable

316 (316 SS) dans 2M HCl a été étudiée par Nandini et coll [42]. Ce travail comporte une étude électrochimique par la technique de polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et par les mesures de perte de poids. La microscopie électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été également utilisées pour analyser la morphologie de la surface de l'alliage. Les résultats de cette étude montrent que l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur et de la température. L'adsorption du **DBAMMT** sur l'acier inoxydable 316 obéit à l'isotherme de Langmuir. L'évaluation de divers paramètres thermodynamiques suggère que l'adsorption se fait par adsorption physique et chimique. Le **DBAMTT** ne modifie pas le mécanisme d'évolution de l'hydrogène et il y a un changement dans la morphologie de la surface de l'alliage lors de l'ajout de l'inhibiteur comme le révèlent les études SEM-EDX.

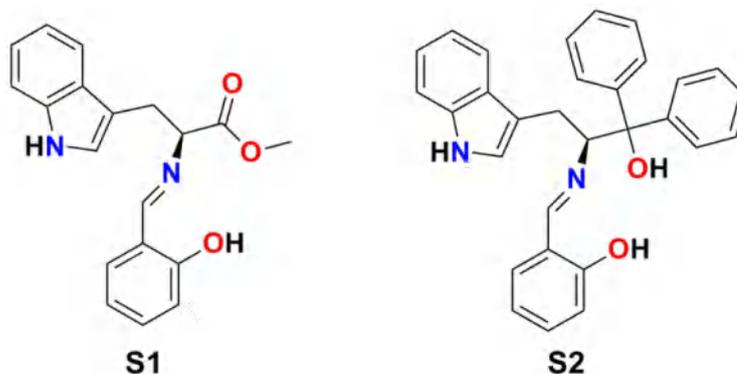


4-[[4-(dimethylamino)benzylidene]amino]-5-methyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol

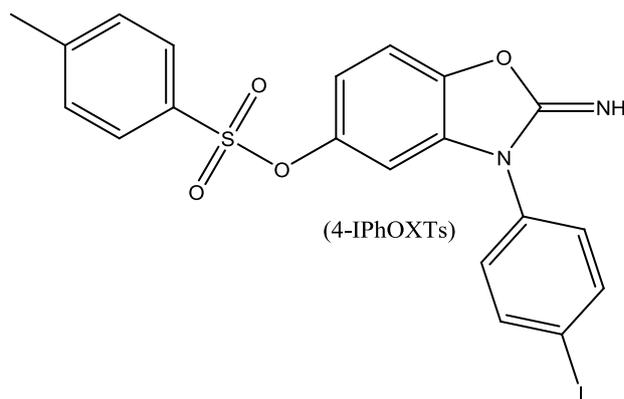
DBAMTT

L'effet des bases de Schiff dérivées du L-Tryptophane, le 2-((2-hydroxybenzylidène)amino)-3-(1H-indol-3-yl) propanoate de méthyle (**S1**) et le 2-(((1-hydroxy-3-(1H-indol-3-yl)-1,1-diphénylpropan-2-yl)imino) méthyl)phénol (**S2**), sur l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable (SS) dans une solution d'acide chlorhydrique (HCl) 1 M a été étudié par Vikneshvaran et coll [43]. Des techniques électrochimiques telles que la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été utilisées pour déterminer l'efficacité d'inhibition des inhibiteurs. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a été employée pour déterminer les paramètres chimiques quantiques (E_{HOMO} , E_{LUMO} et ΔE). Les bases de Schiff synthétisées (**S1** et **S2**) ont montré une bonne propriété d'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable dans une solution de HCl 1 M, l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de **S1** et **S2**.

La performance d'inhibition de **S2** se révèle meilleure que celle de **S1**. Les mesures de polarisation ont confirmé le mode mixte d'inhibition de **S1** et **S2** avec un contrôle prédominant de la réaction cathodique. Les résultats de SEM-EDX, FT-IR, UV-visible, XRD et les isothermes d'adsorption de Langmuir confirment l'adsorption de ces molécules, suivie de la formation d'une couche protectrice par **S1** et **S2** sur la surface de SS.



Le 3-(4-Iodophenyl)-2-imino-2,3-dihydrobenzo[d]oxazol-5-yl 4 methyl benzene sulfonate (**4-IPhOXTs**) a été synthétisé et testé comme inhibiteur de corrosion de l'acier inoxydable 316L (SS) dans l'acide sulfurique par Elhsani et coll [44] à l'aide de la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Des calculs de chimie quantique basés sur la méthode de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) ont été effectués sur le nouveau composé utilisé comme inhibiteur afin de déterminer les paramètres structurels optimisés. Les résultats de l'étude montrent que ce composé possède d'excellentes propriétés inhibitrices de la corrosion de l'acier inoxydable dans l'acide sulfurique. Les tracés EIS indiquent que les résistances de transfert de charge augmentent avec la concentration de l'inhibiteur. Le **4-IPhOXTs** réduit la corrosion en s'adsorbant sur la surface du métal selon l'isotherme d'adsorption de Langmuir et les calculs de chimie quantique montrent que les sites d'adsorption sont principalement situés autour des atomes d'azote des **4-IPhOXTs**.



3-(4-Iodophenyl)-2-imino-2,3-dihydrobenzo[d]oxazol-5-yl 4-methylbenzenesulfonate

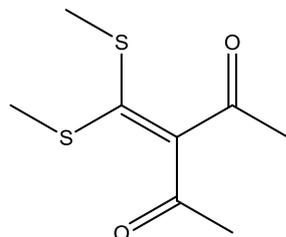
(4-IPhOXTs)

I.5. Les dérivés de dithioacetal de cétène comme inhibiteurs de corrosion

Les dithioacetals de cétène sont des intermédiaires polyvalents en synthèse organique. Des recherches approfondies, depuis la dernière décennie, ont donné lieu à de nouvelles perspectives dans le domaine de la chimie [45]. Récemment un certain nombre de ces dérivés a déjà fait l'objet d'études dans le domaine de protection contre la corrosion des métaux en milieu acide. Dans cette partie, nous allons décrire les principaux travaux, traitant particulièrement l'utilisation de ces dérivés comme inhibiteurs de corrosion en milieu acide.

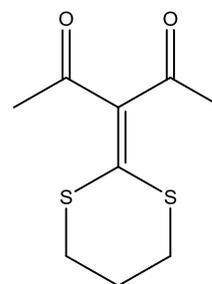
Fiala et coll [46] ont synthétisé une série des dérivés de dithioacetal de cétène, à savoir le 3[bis (méthylthio) méthylène] pentane-2,4-dione (**1**), la 3-(1,3-dithian-2-ylidène) pentane-2,4-dione (**2**) et la 3-(1,3-dithiolan-2-ylidène) pentane-2,4-dione (**3**), et ont caractérisé le pouvoir inhibiteur de ces composés sur la corrosion de cuivre dans HNO₃ 3 M. Les auteurs ont utilisé : la perte de poids, la polarisation potentiodynamique, la microscopie électronique à balayage (MEB) et la fluorescence X (XRF). Les résultats obtenus ont montré que l'ajout de ces composés diminue significativement la vitesse de corrosion. Le comportement inhibiteur de ces composés contre la corrosion du cuivre peut être attribué à l'adsorption de ces molécules à la surface du cuivre, ce qui limite la dissolution de ce dernier en bloquant ses sites de corrosion et donc en diminuant la perte de poids, avec une efficacité qui augmente lorsque leurs concentrations augmentent. L'étude de polarisation potentiodynamique a clairement révélé que ces dérivés peuvent être classés comme des inhibiteurs cathodiques pour la corrosion du cuivre en milieu acide nitrique. Les images et analyses SEM-EDAX obtenues en présence de ces composés indiquent la formation d'un film très mince sur la surface, et la présence de ces dérivés étudiés adsorbés sur la surface de l'électrode a été confirmée par les

analyses XRF. En plus, les auteurs ont constaté qu'en raison de sa structure acyclique, le composé **1** offre une meilleure protection du cuivre contre la corrosion dans l'acide nitrique aqueux que les composés **2** et **3**.



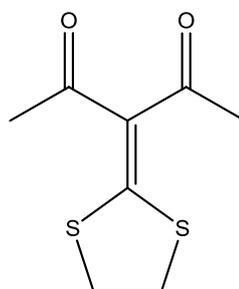
3-[bis(methylthio)methylene] pentane-2,4-dione

(1)



3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione

(2)

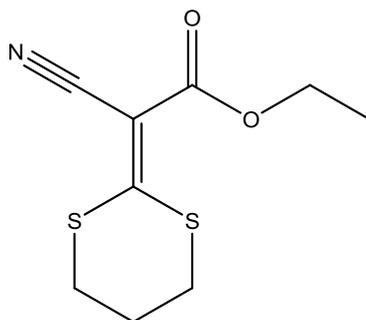


3-(1,3-dithiolan-2-ylidene) pentane-2,4-dione

(3)

D'autre part, les mêmes auteurs [27] ont réalisé une étude sur l'adsorption du 2-cyano-2-(1,3-dithian-2-ylidène) acétate d'éthyle (**ECDYA**) sur l'acier au carbone et son action inhibitrice sur la corrosion dans des solutions aqueuses de HCl 1 M et de H₂SO₄ 0,5 M, en utilisant différentes méthodes d'évaluation de la corrosion, telles que la perte de poids, la polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique. Leurs résultats ont révélé que l'acétate d'éthyle 2-cyano-2-(1,3-dithian-2-ylidène) (**ECDYA**) inhibe efficacement la corrosion de l'acier au carbone dans des solutions de H₂SO₄ 0,5 M et de HCl 1 M et l'efficacité de l'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur dans l'intervalle de la température étudiée. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est la mieux adaptée pour exprimer le processus d'adsorption de l'inhibiteur à la surface de l'acier au carbone. Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs de l'adsorption (ΔG_{ads}) indique une forte interaction entre les molécules d'inhibiteur et la surface de l'acier au carbone. Les propriétés de protection de l'**ECDYA** contre la corrosion de l'acier au carbone sont meilleures dans du H₂SO₄ 0,5 M que dans du HCl 1 M. La valeur croissante de l'exposant CPE (n) avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs indique que la rugosité de surface diminue

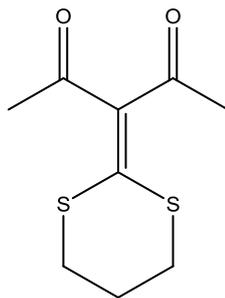
avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs. Le calcul des paramètres de la chimie quantique a montré que la valeur du moment dipolaire (μ) de l'**ECDYA** était beaucoup plus élevée que celle de H_2O , ce qui démontre que l'inhibiteur **ECDYA** étudié avait tendance à s'adsorber sur la surface métallique en remplacement de la molécule H_2O , ce qui conduit à une bonne protection.



Ethyl 2-cyano-2-(1,3-dithian-2-ylidene) acetate

(ECDYA)

Par ailleurs, un composé organique synthétisé appartenant à la famille de dithioacetal de cétène a été étudié comme inhibiteur de la corrosion de l'acier doux dans l'acide chlorhydrique 1 M par Boukhedena et coll [47]. Les méthodes utilisées sont les mesures de la perte de masse, la microscopie électronique à balayage MEB et la modélisation mathématique. Les données obtenues montrent que l'efficacité de l'inhibition du **PDDY** augmente avec la concentration de l'inhibiteur dans la gamme des concentrations étudiées (5×10^{-6} à 10^{-3} M), l'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de cet inhibiteur sur la surface de l'acier doux est spontanée et suit le modèle d'isotherme d'adsorption de Langmuir. L'efficacité inhibitrice du **PDDY** diminue, tandis que la vitesse de corrosion augmente avec la température dans la gamme allant de 20 à 60 °C) pour toutes les concentrations d'inhibiteurs utilisées. Ce comportement illustre la physisorption des molécules de **PDDY** sur la surface de l'acier doux et il y a formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier doux par l'inhibiteur observée par les images obtenues par le MEB. Les modèles de régression mathématique linéaires et quadratiques se sont révélés appropriés pour représenter les données expérimentales.

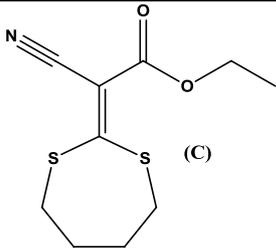
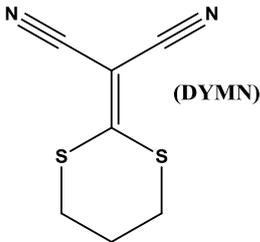


3-(1,3-dithian-2-ylidene) pentane-2,4-dione
(PDDY)

Dans le même contexte, le tableau I.3 regroupe d'autres études sur l'emploi des dérivés dithioacétal de cétène comme inhibiteurs de la corrosion de cuivre et de l'acier en milieu acide. Ces dérivés synthétisés contiennent dans leurs structures des liaisons insaturées et /ou des atomes qui peuvent présenter des sites réactifs tels que l'azote, le soufre et l'oxygène. D'une manière générale, les résultats obtenus indiquent que l'action d'inhibition de ces dérivés se produit en raison de leur adsorption à l'interface métal/solution. La plupart de ces composés présentent des efficacités de protection supérieures à 80 %.

Tableau I.3. Des dérivés de cétène dithioacétal utilisés comme des inhibiteurs en milieu acide.

Molécules inhibitrices	Milieu	Matériaux	Réf.
	HNO ₃	Cuivre	[48, 49]
	HNO ₃	Cuivre	[50]

 <p>(C)</p>			
 <p>(DYMN)</p>	HCl	Acier doux S9Mn 28K	[51]
<p>(DYMN) 2-(1,3 dithian-2-ylidene) malononitrile</p>			

Références bibliographiques

- [1] F. Miomandre, *Electrochimie des concepts aux applications*, p.135, Edition Dunod, Paris (2005).
- [2] Adrien Emery, *Thèse Doctorat, Université Paris sciences et lettres*, Paris (2020).
- [3] J. Benard, A.Michel, *Métallurgie Général*, Ed. Masson, Paris, (1991).
- [4] D. Landolt, *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, p. 9-11, Lausanne (1993).
- [5] S. Joly-Marcelin, *Thèse Doctorat, Université de Toulouse*, Toulouse (2012).
- [6] P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, *Les aciers inoxydables*, p. 492, Les éditions de physique, (1990).
- [7] F. Martin, *Thèse Doctorat, Université de Paris VI*, Paris (2005).
- [8] N. Le Bozec, *Thèse doctorat, Université de Bretagne Occidentale*, Brest (2000).
- [9] C. Pierre-Jean, *Acier inoxydable, Critère de choix et structure*, Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol, MB4, dossier M4540, Paris (2000).
- [10] M. Serghini Idrissi, *Thèse doctorat, Université Mohammed V*, Rabat (2016)
- [11] J. Baptiste Cambon, *Thèse doctorat, Université de Toulouse*, Toulouse (2012).
- [12] M. Naoun, *Thèse doctorat, Université Hadj Lakhdar de Batna*, Batna (2014).
- [13] J. Ntienoue, *Thèse doctorat, Université des Antilles et de la Guyane*, Cayenne (2013).
- [14] G.Okamoto, *Corr. Sci.* 13 (1973), 471.
- [15] W. Pacquentin, *Thèse Doctorat, Université de Bourgogne*, Bourgogne (2011).
- [16] L. J. Oblonsky, M. P. Ryan, H. S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*145:6(1998)1922.
- [17] C. Fiaud, *Techniques de l'ingénieur, Corrosion vieillissement COR1005* (1990)
COR1005-1
- [18] *NACE Glossary of Corrosion-Related Terms*, NACE Corrosion Engineer's Reference Book, NACE International Third Edition, 2002.
- [19] E. Heitz, *Proc. 4th European Symposium on Corrosion Inhibitors*, Ann, Univ. Ferrara, Italy, N.S., Sez. V, Suppl. 6 (1975) 432.
- [20] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, *Corrosion et anticorrosion*, chapitre 13. Lavoisier, Paris (2002).
- [21] G. Béranger and H. Mazille, *Corrosion des métaux et alliages : mécanismes et phénomènes*. Hermès Science Publications, 2002.
- [22] I. Bouali, *Thèse Doctorat, Université de Lorraine*, Nancy, Nancy (2018).

- [23] F. Constantin, Thèse Doctorat, Université de Pitești-Roumanie, Pitești (2011).
- [24] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, Techniques de l'ingénieur COR1005 (1990).
- [25] N. Srisuwan, Thèse Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse (2008).
- [26] J. G. N Thomas, 5th European Symposium on Corrosion Inhibition, Ann. Univ. Ferrara, Italy (1980) 453.
- [27] A. Fiala, W. Boukhedena, S. E. Lemallem, H. Brahim Ladouani; H. Allal, J. Bio-Tribo-Corros.. 5:42 (2019).
- [28] K. Khaled, M. M. Al-Qahtani, Mater. Chem. Phys. 113:1 (2009) 150-158.
- [29] D. Daoud, Thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif (2016).
- [30] M. Touil, Thèse Doctorat, Université Ibn Tofail, Kenitra (2012).
- [31] N. Hackerman, A.C. Makrides, J. of Ind. And Eng. Chem. 46 (1954) 523.
- [32] P. Lorbeer, W. J. Lorenz, Electrochim. Acta 25:4 (1980) 375-381.
- [33] F. Mansfeld, M. W. Kendig, W. J. Lorenz, J. Electrochem. Soc. 132:2 (1985) 290.
- [34] M. El Faydya, M. Rbaaa, L. Lakhrissia, B. Lakhrissia, I. Waradb, A. Zarroukc, I. B. Obot, Surf. Interfaces. 14 (2019) 222–237.
- [35] M. Lebrini, M. Lagrenee, H. Vezin et al. Corros. Sci. 47: 2 (2005) 485-505.
- [36] A. Oncul, K. Coban, E. Sezer, Bahire F. Senkal, Prog. Org. Coat. 71 (2011) 167-172.
- [37] E. Ech-chihbi, A. Nahlé, R. Salim et al. J. Bio Tribo Corros. 5:24 (2019).
- [38] A. S. Fouda, M. A. Elmorsi, T. Fayed, I. A. El Said, Desalin. Water Treat.. 57:10 (2016) 4371-4385.
- [39] A. S. Fouda, M. A. Diab, S. Fathy, Int. J. Electrochem. Sci 12 (2017) 347-362.
- [40] Rola Y. Khaled, A. M. Abdel-Gaber, Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 53:5 (2017) 956-960.
- [41] M. Fawzi, Y. Laamari, Y. Koumya b, A. Oubella, A. Auhmani, M. Y. Ait Itto, A. Abouelfida, A. Riahi, A. Auhmani, J. Mol. Struct. 1244 (2021) 130957.
- [42] S. Nandini, R. Nazareth, P. Adimule Suchetan, Chem. Data Collect. 20 (2019) 100209.
- [43] S. Vikneshvaran, S. Velmathi, Prog. Polym. Sci. 6 (2017) 134-142.
- [44] A. Elhsani, R. Moshrefi, M. Ahmadi, J. Electrochem. Sci. Technol. 6:1 (2015) 7-15.
- [45] P. Ling, X. Bi, Q. Liu, Chem. Soc. Rev. 42:3 (2013)1251-1286.
- [46] A. Fiala, A. Chinani, A. Darchen, A. Boulkamh, K. Djebbar, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 9347-9356.

- [47] W. Boukhedena, Wafia, S. Deghboudj, J. Electrochem. Sci. Eng. 11:4 (2021) 227-239.
- [48] A. Fiala, Y. Mechehoud, Sciences & Technologie. A, sciences exactes (2012) 23-30.
- [49] A. Fiala, Thèse Doctorat, Université Mentouri Constantine, Constantine (2007).
- [50] H. Brahim Ladouani, Thèse Magister, Université Mentouri Constantine, Constantine (2011).
- [51] W. Boukhedena, Thèse Doctorat, Université Mentouri-1-Constantine, Constantine (2018).

Chapitre II : Méthodes et procédures expérimentales

II.1. Gravimétrie (perte de masse)

La méthode de perte de poids est d'une mise en œuvre simple, elle donne une estimation directe de la vitesse de corrosion d'un métal exposé à une solution corrosive mais il est bien connu que cette méthode ne permet pas l'identification des mécanismes de corrosion. Le principe de la gravimétrie consiste à observer la perte de masse Δm (mg) d'un échantillon de surface S (cm²) sur un intervalle de temps d'immersion t (h) dans une solution corrosive. La vitesse de corrosion W_{corr} (mg cm⁻² h⁻¹) et la perte de masse Δm (mg) ont été calculées par les formules suivantes :

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (\text{II.1})$$

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \quad (\text{II.2})$$

Où m_1 et m_2 représentent respectivement la masse de l'échantillon d'acier inoxydable avant et après l'immersion. La valeur de l'efficacité inhibitrice IE_W %, le taux de recouvrement de la surface de métal θ sont calculés à partir des vitesses de corrosion et sont donnés par les relations suivantes [1] :

$$IE_W \% = \left[\frac{W_{corr}^0 - W_{corr}}{W_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (\text{II.3})$$

$$\theta = \left[\frac{W_{corr}^0 - W_{corr}}{W_{corr}^0} \right] \quad (\text{II.4})$$

Où W_{corr}^0 et W_{corr} sont la vitesse de corrosion après immersion en absence et en présence d'inhibiteur, respectivement.

Le matériau utilisé dans cette étude est l'acier inoxydable 316L dont la composition (%) est: 0.03 C, 17.2 Cr, 10.58 Ni, 2.31 Mo, 0.67 Si, 0.19 Mn 0.04 P, 0.02 S, 0.09 N et le Fer présente la balance. Les échantillons d'acier sous forme d'un disque de diamètre 1.2 cm et d'épaisseur égale à 0.3 cm ont subi avant chaque essai une série de polissage aux papiers abrasifs de différente granulation, ensuite ont été dégraissés avec l'acétone, rincées dans l'eau distillée et séchés à l'air libre. Ces échantillons ont été utilisés dans les mesures gravimétriques, électrochimiques et les analyses de surface.

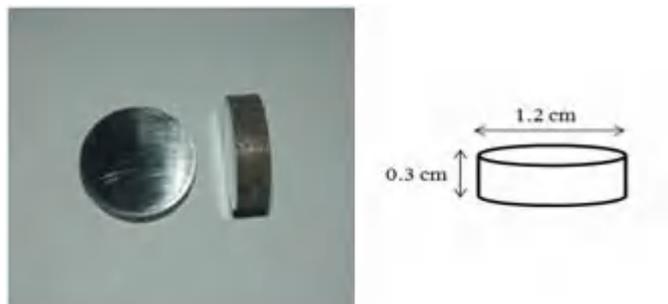


Figure II.1 Les échantillons d'acier inoxydable 316 L, utilisés pour essais gravimétrique.

L'électrolyte est une solution d'acide chlorhydrique 1M préparée à partir d'une solution commerciale d'acide chlorhydrique 37% (VWR PROLABO) en utilisant de l'eau distillée. Pour les mesures de perte de masse les échantillons ont été pesés et immergés dans un volume de 100 ml en position vertical en absence et en présence de différentes concentrations d'inhibiteurs (1, 0.5, 0.1, 0.05 et 0.01 mM) à différentes températures (25-65 °C) avec un temps d'immersion de 1 à 24 heures. La surface d'acier inoxydable exposée est de 2.26 cm². Après l'immersion les échantillons retirés, lavés avec l'eau distillée, séchés et pesés en utilisant une balance analytique (OHAUS AR124CN). La perte de poids est la moyenne de trois essais effectués dans les mêmes conditions pour chaque concentration.

II.2. Techniques Electrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes : les méthodes stationnaires et les méthodes non-stationnaires (transitoires). Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution [2].

Les méthodes électrochimiques transitoires aident à étudier les mécanismes de corrosion et de protection des métaux. Contrairement aux méthodes stationnaires, les méthodes de transitoires permettent de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Le principe de ces méthodes consiste à imposer une variation de potentiel ou de courant, puis à étudier la réponse de système. Les méthodes les plus courantes sont : méthode d'impulsion potentiostatique, méthode d'impulsion galvanostatique, voltamétrie à balayage linéaire, voltamétrie cyclique et méthode d'impédance [3].

II.2.1. Montage à trois électrodes

Dans un montage à trois électrodes, on appelle électrode de travail l'électrode dont on contrôle (ou dont on mesure) le potentiel par rapport à l'électrode de référence, l'autre électrode étant appelée électrode auxiliaire ou contre-électrode. Selon le sens de branchement du dispositif d'alimentation et les espèces présentes en solution, l'électrode de travail peut jouer soit le rôle d'anode soit celui de cathode. L'électrode auxiliaire joue, quant à elle, toujours le rôle symétrique de celui de l'électrode de travail. Le schéma de principe du montage à 3 électrodes est représenté sur la figure II.2 [4].

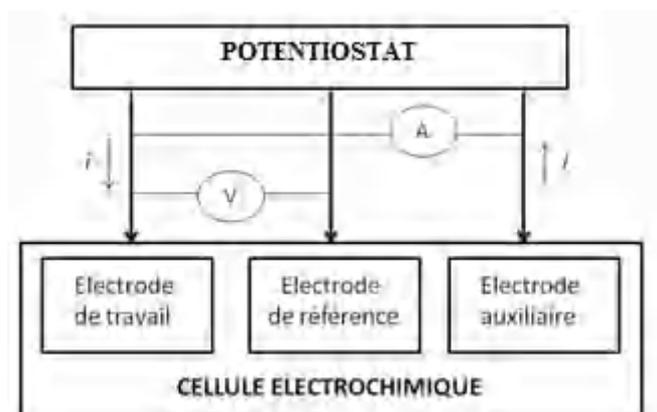


Figure II.2 Principe du montage à trois électrodes.

II.2.2. Potentiel en circuit ouvert

Le potentiel en circuit ouvert (potentiel spontané, potentiel d'Abadan) apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte :

- Dissolution et corrosion du métal dans la solution : le métal est oxydé.
- Immunité : le métal ne subit aucune modification de surface.
- Passivité : la surface du métal se transforme et le rend passif, cette passivité peut être elle-même instable dans le temps.

Il permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques (polarisation linéaire et impédance électrochimique). Cette technique mesurée par rapport à un potentiel de référence, consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu, l'équilibre du système électrochimique est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps. L'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel, appelé potentiel de corrosion [5,6].

II.2.3. Les Courbes de polarisation

La densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrode. On distingue deux types de courbes de polarisation :

- Les courbes de polarisation potentiostatique, $i = f(E)$
- Les courbes de polarisation galvanostatique, $E = f(i)$

II.2.3.1. Courbes de polarisation potentiostatique

Le principe des courbes de polarisation potentiostatique est d'appliquer à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode d'acier inoxydable (électrode de travail) et l'électrode de référence. Après on mesure le courant stationnaire qui s'établit entre l'électrode d'acier inoxydable et l'électrode de platine (contre électrode) [7,8].

II.2.3.2. Représentation et extrapolation des droites de Tafel

Ces représentations sont couramment utilisées lors de l'étude des phénomènes de corrosion, (notamment les réactions de corrosion contrôlées par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal-électrolyte comme la corrosion en milieu acide), cette méthode est basée sur l'équation de Butler-Volmer. Le tracé de l'évolution du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel imposé $\log i = f(E)$ donne deux droites appelées droites de Tafel. L'intersection entre ces deux droites, révèle la densité du courant d'échange, l'inverse de la pente de ces droites donne les coefficients de Tafel β_c et β_a . Dans la pratique, les droites de Tafel fournissent les paramètres électrochimique, à savoir le potentiel de corrosion (E_{corr}), la densité de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes cathodiques de Tafel (β_c) et les pentes anodiques de Tafel (β_a).

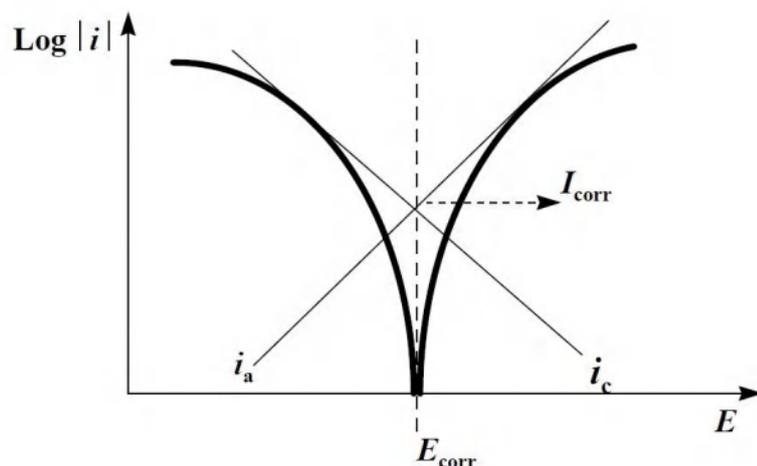


Figure II.3 Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [9].

Tous les essais électrochimiques ont été réalisés avec un montage à trois électrodes (figure II.5). La surface exposée de l'électrode de travail lorsqu'on utilise un porte échantillon est de 0.636 cm^2 (figure II.4). La contre-électrode est en platine et l'électrode de référence est une électrode au calomel saturée ECS.

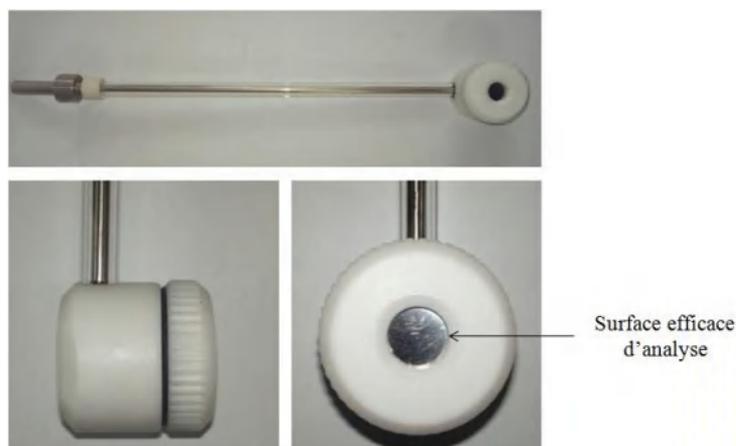


Figure II.4 Electrode de travail (ET) en acier inoxydable, utilisée pour des essais électrochimiques, avec une surface efficace d'analyse de 0.636 cm^2 .

Le potentiostat-galvanostat PGP 201 Radiometer piloté par le logiciel VoltaMaster 1 a été utilisé pour la réalisation des courbes de polarisation (figure II.6). Après 60 min d'immersion, le balayage des potentiels a été réalisé entre : -700 mV/ECS et -200 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 20 mV/min .

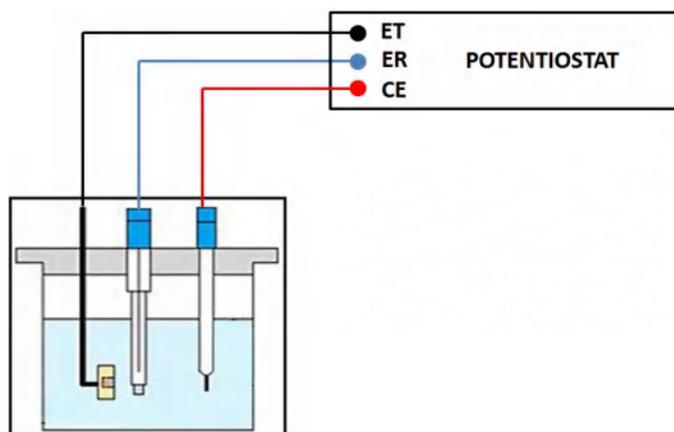


Figure II.5 Dispositif de mesure électrochimique (CE : Contre-électrode, ER : Electrode de référence et ET : Electrode de travail).



Figure II.6 Dispositif de mesure utilisé pour les courbes de polarisation.

II.2.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode efficace pour étudier les phénomènes de corrosion à l'interface métal/solution, elle est généralement utilisée comme outil d'analyse des propriétés inhibitrices des inhibiteurs utilisés pour réduire la corrosion des métaux [10].

Cette méthode non destructive consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence. Lorsque le métal est plongé dans la solution corrosive et qu'un état stationnaire est atteint, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel libre est imposée au système, le potentiel s'écrit alors [11] :

$$E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t) \quad (\text{II.5})$$

Un courant sinusoïdal résultant (I) est alors mesuré (figure II.7) :

$$I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \varphi) \quad (\text{II.6})$$

ΔE et ΔI représentent les amplitudes des signaux, E_0 et I_0 les composantes stationnaires, ω la pulsation du signal et φ l'angle de déphasage. L'impédance $Z(\omega)$ correspond alors au rapport E/I :

$$Z(\omega) = E_t / I_t = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{II.7})$$

L'impédance est un nombre complexe ($Z(\omega)$) avec une partie réelle Z_r et une partie imaginaire Z_j , Caractérisé par son module ($|Z|$) et sa phase (φ).

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + j Z_j(\omega) \quad (\text{II.8})$$

$$|Z| = (Z_r^2 + Z_j^2)^{1/2} \quad (\text{II.9})$$

$$\varphi = \tan^{-1} Z_j / Z_r \quad (\text{II.10})$$

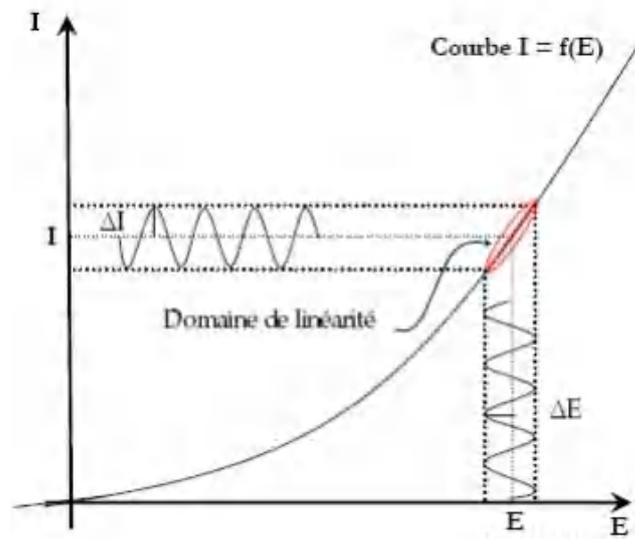


Figure II.7 Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement [12].

Les résultats de La spectroscopie d'impédance électrochimique sont généralement représentés sous forme de diagrammes de Nyquist et de Bode :

- la représentation de Nyquist qui est obtenue en traçant la partie imaginaire de l'impédance en fonction de sa partie réelle.
- la représentation de Bode est obtenue en traçant le module de l'impédance $|Z|$ et la phase φ en fonction de la fréquence. .

Dans notre étude nous avons utilisé la représentation dans le plan de Nyquist (figure II.8), cette représentation permet d'identifier les différentes boucles des diagrammes et de déterminer des paramètres caractéristiques de différents phénomènes (transfert de charge, adsorption, diffusion...) qui se produisent à l'interface métal/solution [11,13].

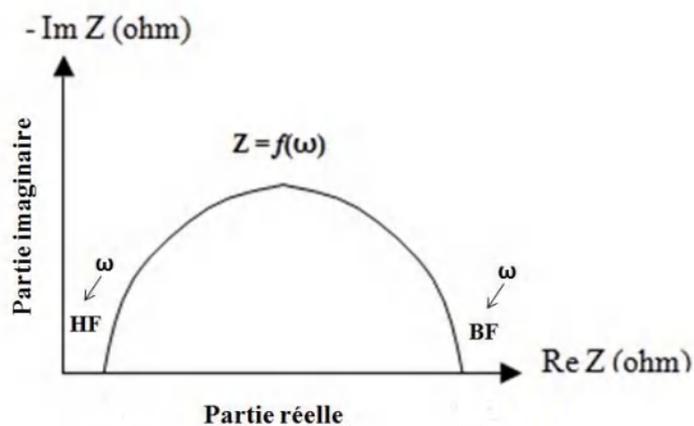


Figure II.8 Représentation de l'impédance électrochimique en diagramme classique (coordonnées de Nyquist) avec HF : Haute Fréquence ; BF : Basse Fréquence.

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été effectués au potentiel de corrosion après 1 heure d'immersion à température ambiante à l'aide d'un potentiostat-galvanostat BioLogic SP 300 piloté par le logiciel EC Lab V10.40, dans la gamme de fréquence entre 100 KHz – 10 mHz et une amplitude de 10 mV.

II.2.4.1. Utilisation de schémas électriques équivalents pour l'interprétation des diagrammes de Nyquist

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation du spectre en proposant un circuit électrique équivalent [2]. Les différents processus qui se déroulent à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un

phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres [14].

Les éléments du circuit présentés doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle [2,14].

II.2.4.1.1 Transfert de charge

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

$$I = I_F + I_C \quad (\text{II.11})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (tableau II.1) [15]. La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

II.2.4.1.2 Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [15]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (tableau II.1) [15]. La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur n [15]. Si n est proche de 0, la CPE représente une

résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $n = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [15].

II.2.4.1.3. Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (tableau II.1). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge R_t .

II.2.4.1.4. Electrode poreuse

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (tableau II.1) [15].

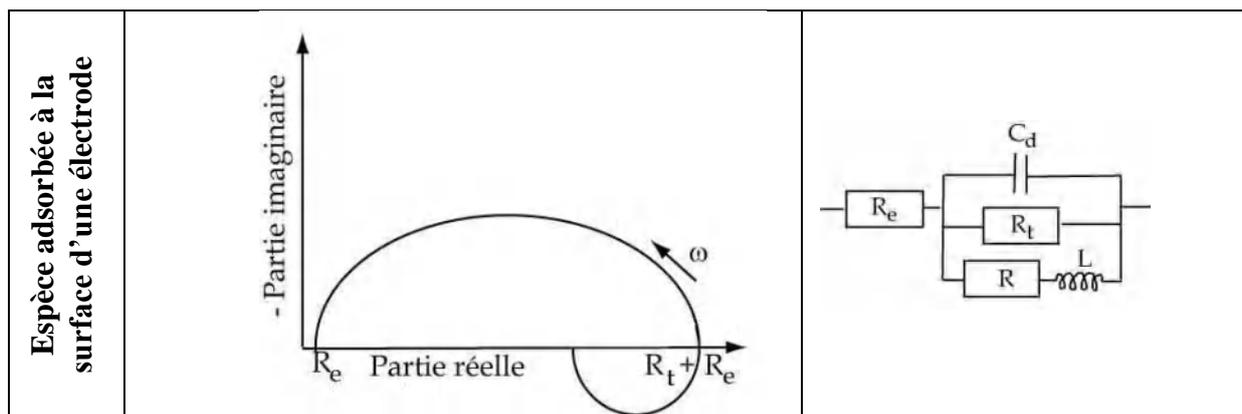
L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D [Johanna Muller]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche [15]. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

II.2.4.1.5. Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (tableau II.1). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles [15]. Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

Tableau.II.1 Diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et les circuits équivalents, qui permettent de modéliser ces diagrammes [15].

	Représentation dans le plan de Nyquist	Circuit électrique équivalent
Processus de transfert de charge		
Électrode de surface hétérogène		
Diffusion à travers une couche infinie		
Électrode poreuse		



II.3. Identifications des produits de synthèse

Les points de fusion sont obtenus à l'aide d'un appareil préalablement étalonné de type WWE KOFLER HEIZBAK système.

L'enregistrement des spectres RMN ^1H et ^{13}C à température ambiante dans CDCl_3 a été fait sur un spectromètre à transformée de Fourier avance DPX (Bruker) (^1H à 250 MHz et ^{13}C à 60 MHz). Les signaux mesurés dans les spectres de RMN ^1H sont présentés selon la structure de la molécule sous forme singulet (s), doublet (d), triplet (t) ou multiplet (m). Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS). Les constantes de couplages J sont exprimées en hertz (Hz).

Les spectres infrarouges IR des composés synthétisés ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier Shimadzu FTIR 8000 Series. Les échantillons ont été examinés en pastilles avec le bromure de potassium. Les fréquences des bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1} .

II.4. Techniques d'analyses de surface

II.4.1. Microscopie électronique à balayage MEB / EDX

La microscopie électronique à balayage a été largement utilisée pour analyser les caractéristiques morphologiques des surfaces métalliques. Le MEB donne des informations sur l'état de la surface avant et après contact avec le milieu étudié. Lorsque le MEB est couplé avec un spectromètre d'énergie Dispersive de rayons X (EDX), il est possible de caractériser les éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons finement localisé pour en collecter, par détecteurs respectifs, les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés. L'association du microscope avec un microanalyseur permet la détection des rayons X, mode EDX (X Energy Dispersive Spectroscopy). Ce mode établit une carte de distribution des éléments présents sur la surface de l'échantillon [2]. Dans notre cas, l'étude de la morphologie de surface d'acier en absence et en présence d'inhibiteur dans HCl 1 M est effectuée en utilisant un microscope électronique à balayage Hitachi S-4800 SEM-EDX avec une tension accélératrice de 20 kV après 3 heures d'immersion.

II.4.2. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse de surface non destructive, elle ne nécessite aucun contact avec l'échantillon. Cependant la condition d'analyse essentielle est que la puissance du laser soit contrôlée, car une puissance élevée pourra modifier et chauffer l'échantillon. Cette méthode peut être utilisée dans de vastes champs d'analyse et de recherche, notamment dans les sciences des matériaux. Le principe de la spectroscopie Raman consiste à focaliser avec une lentille un faisceau de lumière monochromatique de type laser sur le matériau à étudier et à analyser la lumière ou la radiation diffusée. Cette lumière est collectée à l'aide d'une autre lentille et analysée, puis les intensités sont mesurées avec un photomultiplicateur ou un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD) [16-18].

Dans notre travail, les analyses par spectroscopie de Raman ont été réalisées dans le but de connaître les produits de corrosion susceptible de se former à la surface de l'acier. Les spectres raman ont été enregistrés à l'aide d'un spectroscope raman (Horiba scientific) dans les intervalles $50 - 2000 \text{ cm}^{-2}$ à une puissance de 17 mW et une longueur d'onde de 633 nm, après 24 heures d'immersion.

Références bibliographiques

- [1] M. Rbaa, B. Lakhrissi, Surf. Interfaces., 15 (2019) 43–59.
- [2] P. Bommersbach, Thèse Doctorat, Institut National des sciences Appliquées de Lyon, Lyon (2005).
- [3] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, p. 176, Lausanne (1993).
- [4] F. Miomandre, Electrochimie des concepts aux applications, p.135, Edition Dunod, Paris (2005).
- [5] M. Faustin, Thèse Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Cayenne (2013).
- [6] B. K. Megdad, Thèse doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Oran (2013).
- [7] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. L. Brisset. Electrochimie: principes, méthodes et applications. Masson, 1983.
- [8] Y. Verchier, F. Lemaitre, De l'oxydoréduction à l'électrochimie, Edition ellipses, P.242, Paris (2006).
- [9] M. Lebrine, Thèse Doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, Lille (2005).
- [10] H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, M. Bagheri, M. Ali Golozar, J. Mol. Liq. 254 (2018) 177–187.
- [11] J. B. Cambon, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Toulouse (2012).
- [12] J. Ntienoue, Thèse doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Cayenne (2013).
- [13] D. Daoud, Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif (2016).
- [14] S. Nakarin, Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Toulouse (2008).
- [15] J. Muller, Thèse Doctorat, Université Paris Est, Paris (2010).
- [16] O. Berkani, Thèse Doctorat, Université Constantine 1, Constantine (2013).
- [17] R. Hammoum, Thèse Doctorat, Université Paul Verlaine de Metz, Metz (2008).
- [18] Céline Daher, Thèse Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, Paris (2012).

Chapitre III : Synthèse et caractérisation d'une série des dérivés de dithioacétal de cétène

III.1. Synthèse et préparation des inhibiteurs

Les dithioacétals de cétène (figure III.1) sont généralement reconnus en synthèse organique comme intermédiaires réactionnels, ils peuvent être le plus souvent préparés à partir de cétones d'aldéhydes ou de méthylènes activés [1-6].

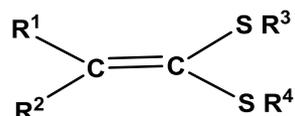


Figure III.1 Structure général des dithioacétals de cétène

Dans l'objectif de rechercher des structures substituées par deux groupes électro attracteur, nous avons utilisé des méthylènes activés comme substrat de départ pour la synthèse des inhibiteurs étudiés. La méthode de synthèse générale est représentée sur le Schéma III.1. La déprotonation du méthylène activé nécessite l'emploi d'une base de force variable avec la nature des groupes activant et selon le milieu réactionnel. Différentes bases ont été proposées dans la littérature : le tertio-amylate de sodium dans le DMF [7], le tertio-butylate de potassium dans un mélange éther dioxane [8], le carbonate de potassium dans le DMF [9], l'hydruide de sodium dans le DMF [10] ou le DMSO [11]. Les deux atomes de soufre sont introduits par l'intermédiaire du sulfure de carbone qui réagit comme électrophile vis-à-vis du carbanion **2** (Schéma III.1) [12].

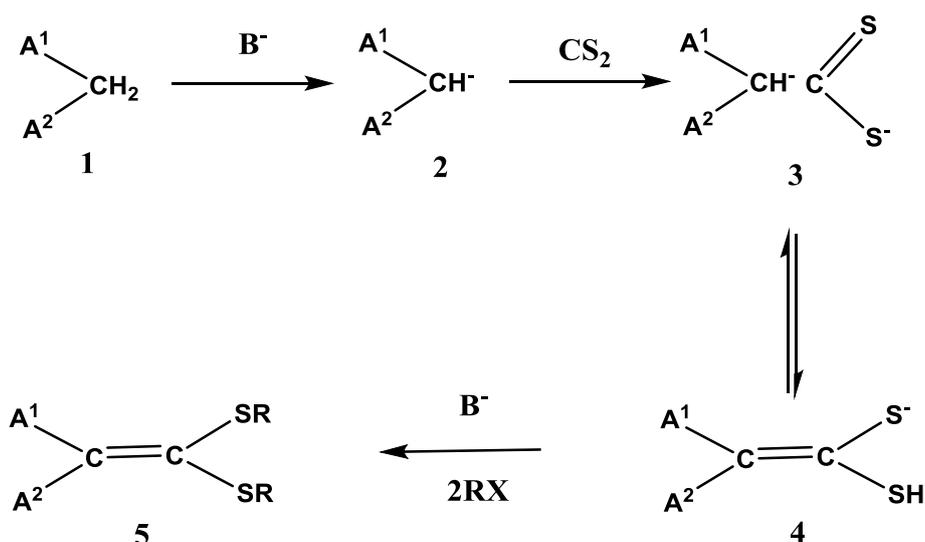


Schéma III.1 Procédure générale pour la synthèse des dérivés de Dithioacétals de cétène étudiés

En raison de l'effet électroattracteur du groupe thioxo, l'acidité de l'hydrogène méthylinique de **3** est accrue, ce qui facilite la formation du thiolate **4** et la déprotonation ultérieure de ce dernier. La réaction, réalisée en présence de deux équivalents de base et d'électrophile conduit aux dithioacétals de cétène **5**. Ces derniers se différencient par la nature des groupes électroattracteurs A^1 et A^2 et par celle des substituants alkyles R, [12].

De plus cette méthode de synthèse est la base pour la synthèse des nombreux dérivés de dithiocétals de cétène cyclique, avec une large diversité de structures moléculaires aussi bien en ce qui concerne la nature des substituant électro attracteurs que celle du cycle électro donneur comportant deux atomes de soufre. Cette diversité de structure peut garantir l'accès à quelques dérivés intéressants notamment en inhibition de la corrosion des métaux.

Récemment une série de dérivés de dithiocétals de cétène cyclique à été développée [13-16], les plus étudiés sont : le 1,3-dithiétanes, 1,3- dithiolanes, 1,3-dithianes (Figure III.2).

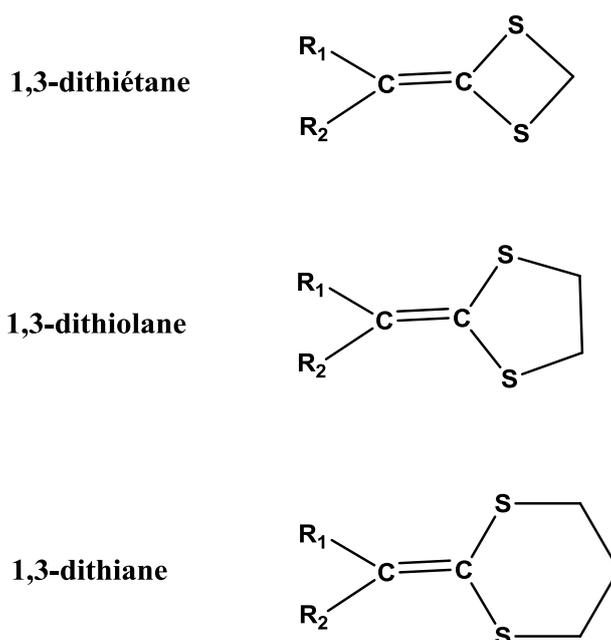


Figure III.2 Dérivés de dithiocétals de cétène cyclique utilisé comme inhibiteurs de corrosion des métaux.

Comme extension des travaux antérieurs, les composés étudiés dans cette étude sont : Le Methyl 2-(1,3-dithiétan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO), le 2-(1,3-dithiétan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD), le 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene)cyclohexane-1,3-dione (DYCD1) et le 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2). La synthèse de ces dérivés sera détaillée dans cette partie.

III.1.1. Préparation de methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO) et de 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD)

La synthèse de methyl 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO) a été réalisée en introduisant dans un ballon tricol balayé par un courant d'azote et muni d'une ampoule à brome, une suspension de K_2CO_3 43g ; 0,3mole et du composé à méthylène activé (méthyle d'acétoacétate) 0,1 mole dans 50 mL de DMF est agitée magnétiquement. Le sulfure de carbone 9 mL ; 0,15 mole est additionné en une fois, à la température ambiante. L'agitation est maintenue pendant 10 min avant l'ajout du réactif diélectrophile (Diiodométhane) 0,12 mole réalisé goutte à goutte pendant 20 min. Après 7 heures d'agitation à la température ambiante, 500 mL d'eau glacée sont additionnés au mélange réactionnel. Le précipité qui se forme est filtré, séché puis recristallisé dans l'éthanol.

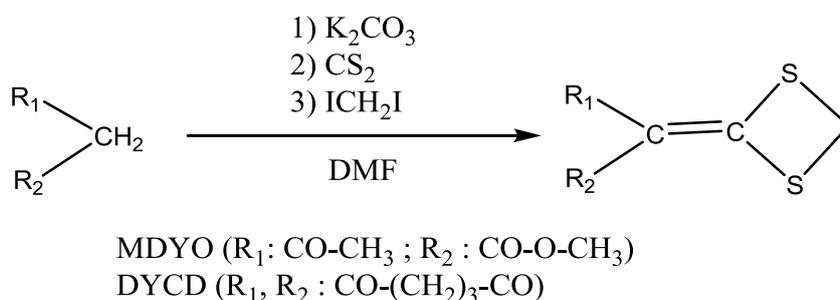


Figure III.3 Procédure appliqué pour la synthèse de MDYO et DYCD.

Pour la synthèse de 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD) on a utilisé un procédé similaire de (MDYO). Le composé à méthylène activés est le 1,3 cyclohexanedione pour (DYCD).

III.1.2. Préparation de 2-(1,3-dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD1)

A une solution agitée de K_2CO_3 43g ; 0,3mol et de 1,3 cyclohexanedione 0,1mole dans 50 mL de DMF, du sulfure de carbone 0,15 mole, 9 ml à été ajouté. Le mélange à été agitée pendant 10 min avant l'ajout du 1,2 Dibromoéthane 0,12 mole goutte à goutte pendant 20 min, puis le mélange à été agité à température ambiante pendant 7 heures, après 500 mL d'eau distillée glacée ont été ajoutés. Le précipité qui se forme est filtré, séchée puis recristallisé dans l'éthanol.

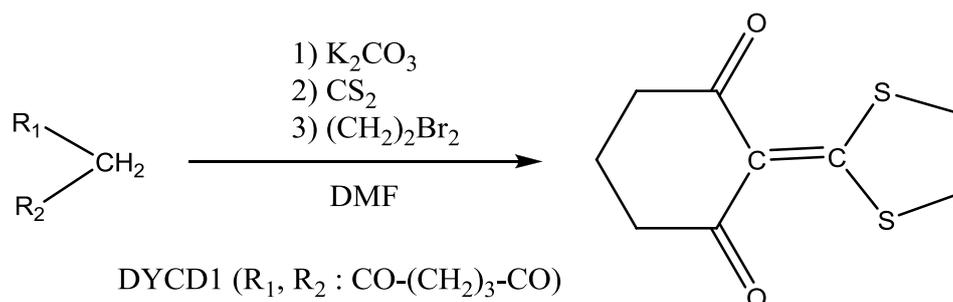


Figure III.4 Procédure appliqué pour la synthèse de DYCD1.

III.1.3. Préparation de 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2)

Pour synthétiser le dérivé **DYCD2**, on procède comme suit : Dans un ballon tricol on met 0,1 mole de 1,3 cyclohexanedione avec 0,3 mole de bicarbonate de potassium K_2CO_3 et 50 mL de DMF, après on fait passer un courant d'azote pour se débarrasser de l'oxygène, on ajoute 0,15 mole, 9 ml de sulfure de carbone CS_2 , après 10 min d'agitation on ajoute 0,12 mole de 1,3-dibromopropane goutte à goutte pendant 20min. Après 7 heures d'agitation on ajoute 500 mL d'eau distillée glacée. Le mélange final est filtré sous vide après séchage et pour le purifier on le fait recristalliser par l'éthanol.

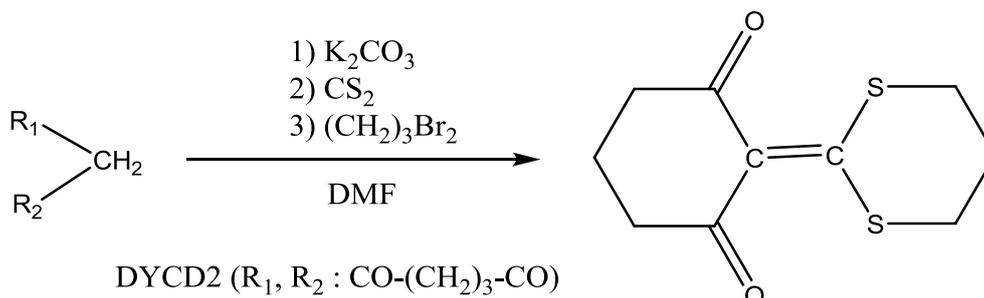
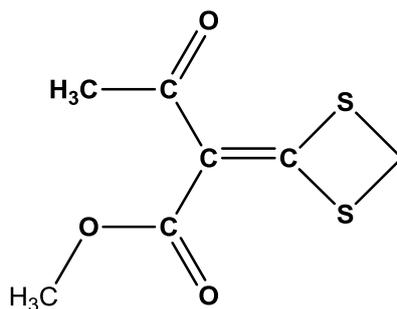


Figure III.5 Procédure appliqué pour la synthèse de DYCD2.

III.2. Caractérisation des inhibiteurs

La caractérisation des composés préparés a été réalisée en utilisant les techniques spectroscopiques RMN et IR. Les dérivés 2-(1,3- dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD1) et le 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2) sont déjà décrits dans la littérature [17,18].

III.2.1. Le methyl 2-(1,3-dithietan -2- ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO)



Formule brute : $C_7H_8O_3S_2$

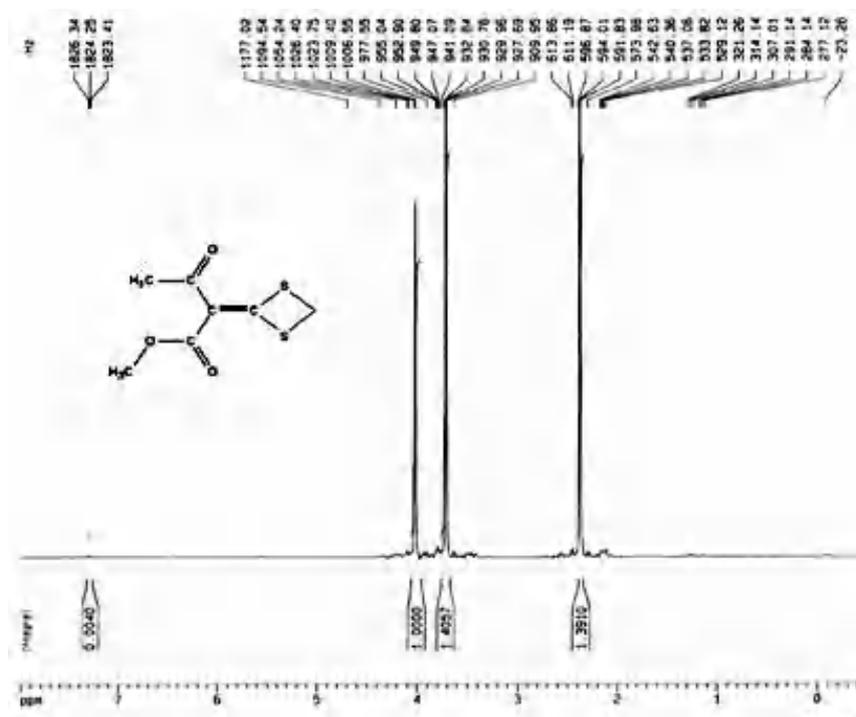
Rendement : 86%

Température de fusion: 118 °C

IR (KBr) cm^{-1} : 1687(C=O, CO_2Me), 1618 (C=O, COMe), 1085-1225 (C–O).

RMN: RMN 1H ($CDCl_3$) δ_{ppm} : 4.03 (s, 2H, CH_2), 3.72 (s, 3H, CH_3-O-CO), 2.35 (s, 3H, CH_3-CO).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ_{ppm} : 196.55 (CH_3-CO), 188.50 ($C=CS$), 165.60 (CH_3-O-CO), 113.69 ($C=CS$), 51.24 (CH_3-O-CO), 30.11, 28.9.



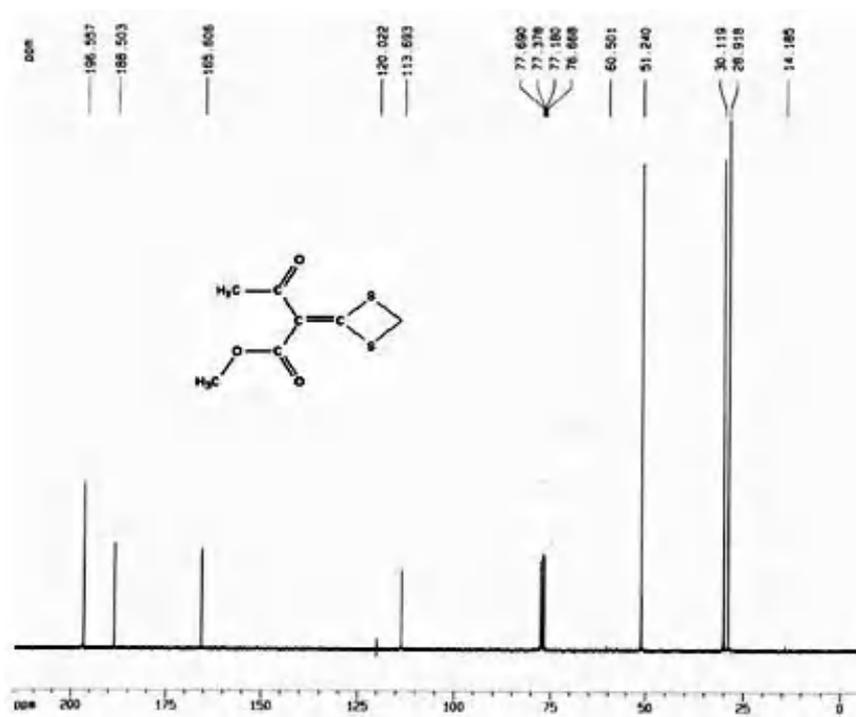
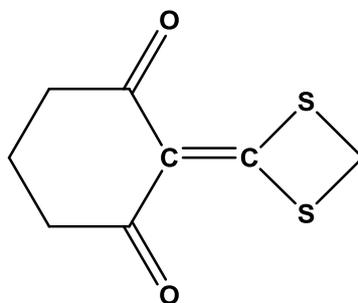


Figure III.6 Spectre RMN ^1H et ^{13}C de 2-(1,3-dithietan-2-ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO).

III.2.2. Le 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane -1,3-dione (DYCD)



Formule brute : $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$

Rendement : 81%

Température de fusion : 214 °C

IR (KBr) cm^{-1} : 1640 (C=O).

RMN: RMN ^1H (CDCl_3) δ_{ppm} : 4.35 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$). 2.52 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 4H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 1.97 (q, $J=6.5\text{Hz}$, 2H, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$),

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ_{ppm} : 197.28 (CO), 189.73 ($\text{C}=\text{C}-\text{S}$), 119.93 ($\text{C}=\text{C}-\text{S}$), 37,31 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$), 33.39 ($\text{CH}_2\text{-S}$), 18.62.

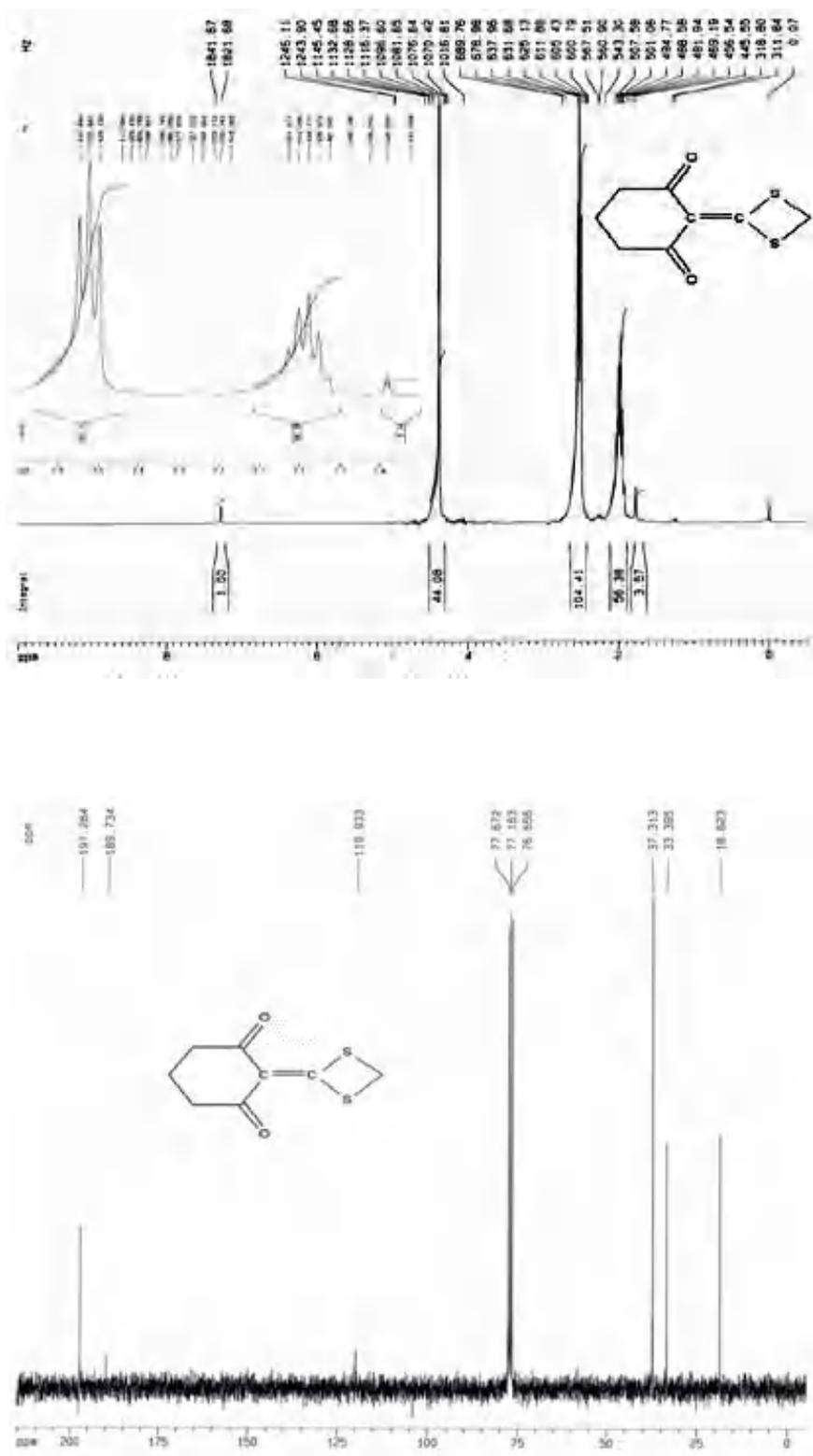
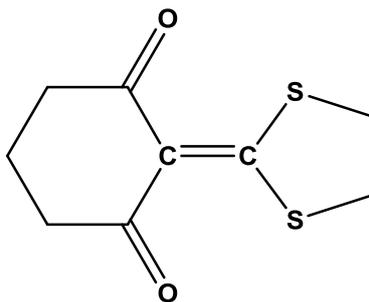


Figure III.7 Spectre RMN ^1H et ^{13}C de 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane -1,3-dione (DYCD)

III.2.3. Le 2-(1,3- dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD1)



Formule brute : $C_9H_{10}O_2S_2$

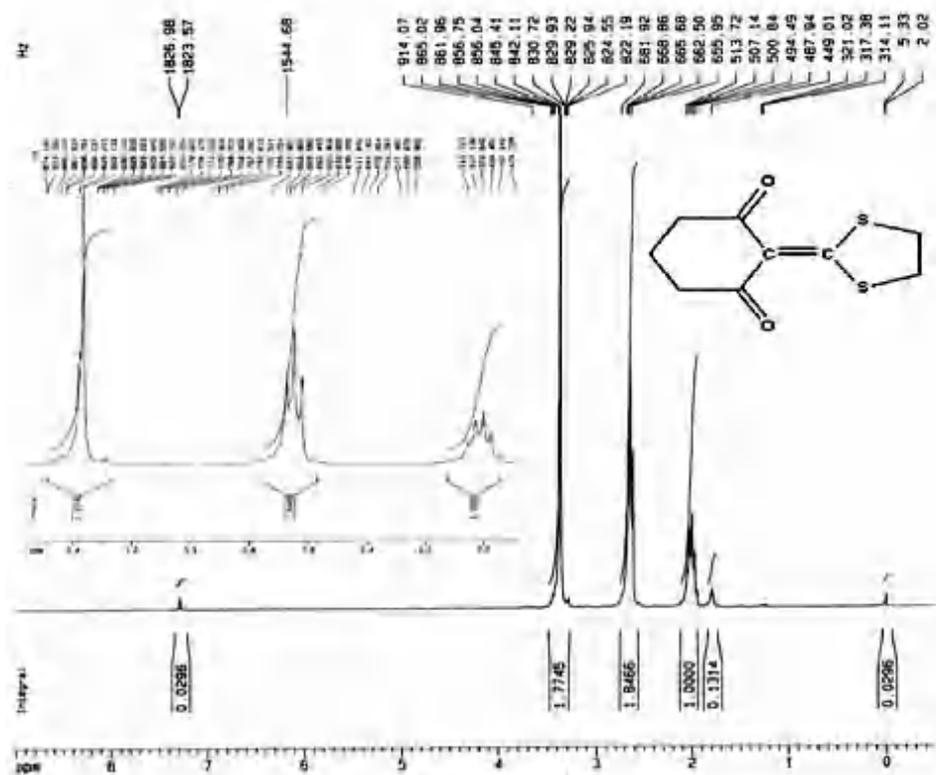
Rendement : 80 %

Température de fusion : 248 °C

IR (KBr) cm^{-1} : 1640 (C=O).

RMN: RMN 1H ($CDCl_3$) δ_{ppm} : 3.37-3.36- (m, 4H, S- \underline{CH}_2 - \underline{CH}_2 -S), 2.62 (t, $J=6.5Hz$, 4H, CO- \underline{CH}_2 - \underline{CH}_2 -CO), 1.97 (q, $J=6.5Hz$, 2H, CO- \underline{CH}_2 - \underline{CH}_2 -CO),

RMN ^{13}C ($CDCl_3$) δ_{ppm} : 194.75 ($\underline{C=O}$), 187.06 (C= \underline{C} -S), 123.44 ($\underline{C=C}$ -S), 37.97, 37.50, 18.71.



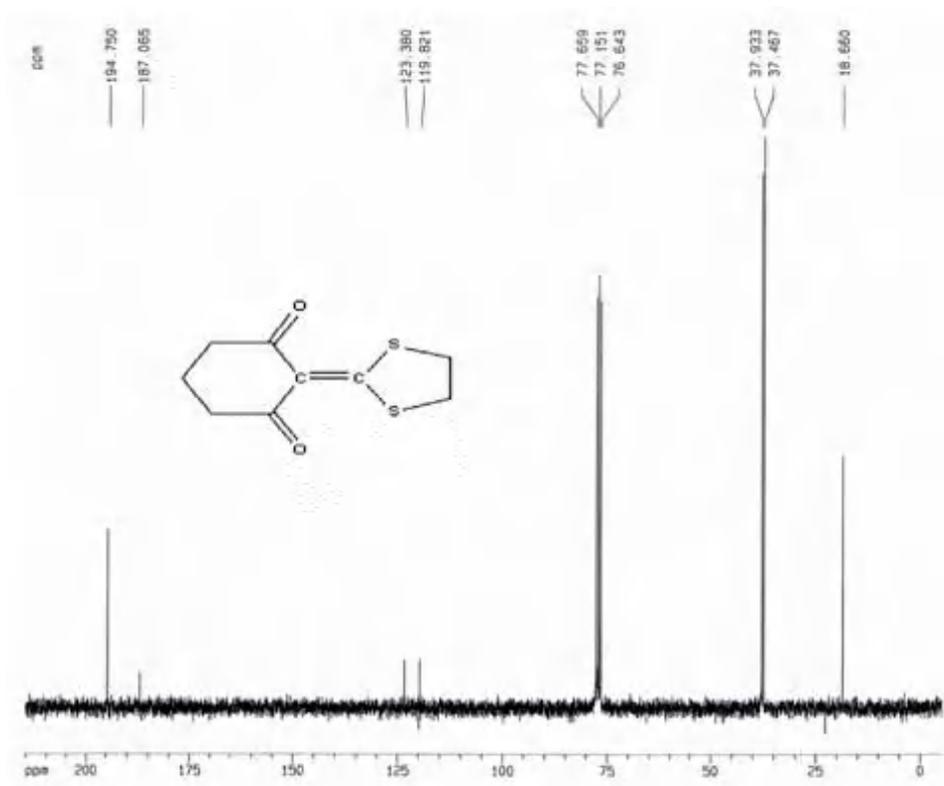
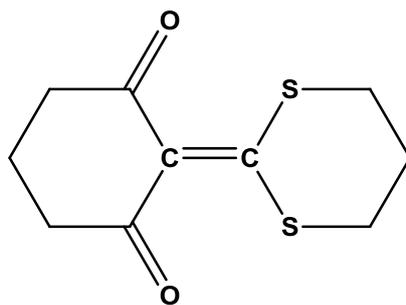


Figure III.8 Spectre RMN ^1H et ^{13}C de 2-(1,3- dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD1)

III.2.4. Le 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2)



Formule brute : $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$

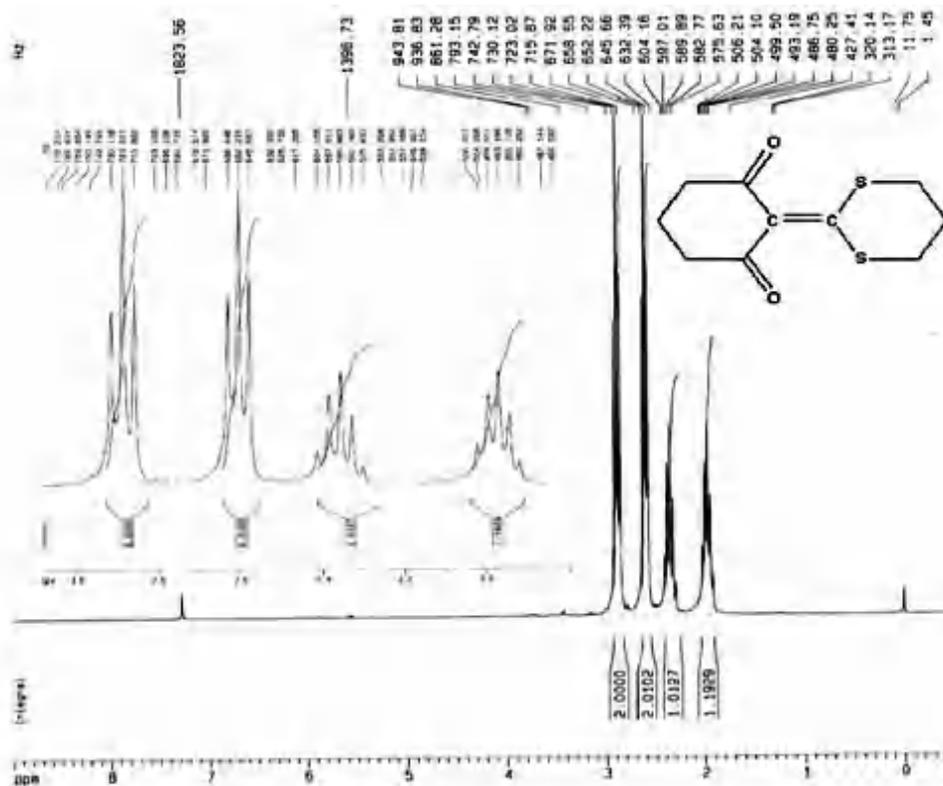
Rendement : 70 %

Température de fusion : 226 °C

IR (KBr) cm^{-1} : 1640 (C=O).

RMN: RMN ^1H (CDCl_3) δ_{ppm} : 2.89 (t, $J=7.1\text{Hz}$, 4H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$), 2.60 (t, $J=6.5\text{Hz}$, 4H, CO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$) 2.35 (q, $J=6.5\text{Hz}$, 2H, CO- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$), 1.97 (q, $J=7.1\text{Hz}$, 2H, S- $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}$).

RMN ^{13}C (CDCl_3) δ_{ppm} : 194.83 (C=O), 192.72 (C=C-S), 129.98 (C=C-S), 38.74, 31.79, 24.97, 18.86.



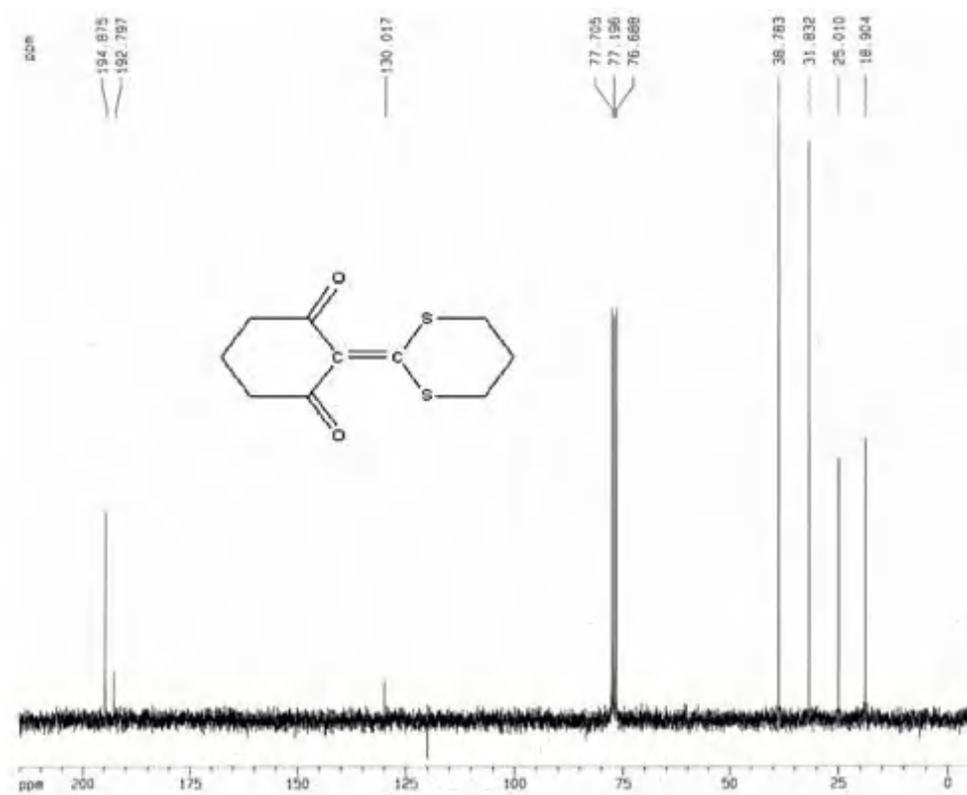


Figure III.9 Spectre RMN ^1H et ^{13}C de 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2)

Références bibliographiques

- [1] M. Augustin, Ch. Groth, H. Kristen, K. Peseke, Ch. Wiechmann, *J. Prakt. Chem.* 321 (1979) 205
- [2] W. Dolling, K. Khoudary, M. Augustin, H. Hartung, *Tetrahedron* 44 (1988) 4406.
- [3] E. Dziadulewicz, M. Giles, W. O. Moss, T. Gallagher, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I* (1989) 1973.
- [4] E. J. Corey, R. H. K. Chen, *Tetrahedron Lett.* N° 39 (1973) 3817.
- [5] L. Dalgaard, L. Jenssen, S. O. Lawesson, *Tetrahedron* 30 (1974) 93.
- [6] M. Augustin, Ch. Groth, *J. Prakt. Chem.* 321 (1979) 215.
- [7] A. Thuillier, J. Vialle, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1962) 2187.
- [8] K. A. Jenssen, L. Henriksen, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1107.
- [9] E. B. Choi, I. K. Youn, C. S. Pak, *Synthesis* (1988) 792.
- [10] D. Laduree, D. Paquer, P. Rioult, *Rec. J. Royal Netherlands Chem. Soc.* 96/10 (1977) 254.
- [11] M. Saquet, A. Thuillier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1966) 1582.)
- [12] A. Fiala, thèse Doctorat de l'université de Mentouri Constantine, Constantine (2007).
- [13] A. Fiala, A. Chinani, A. Darchen, A. Boulkamh, K. Djebbar, *Appl. Surf. Sci.* 253 (2007) 9347-9356.
- [14] A. Fiala, W. Boukhedena, S. E. Lemallem, H. Brahim Ladouani, H. Allal, *J. Bio-Tribo-Corros.* 5 (2019) 42.
- [15] W. Boukhedena, A. Fiala, H. Brahim Ladouani, S. E. Lemallem, N.Hamdouni, A. Boudjada, *Acta Cryst.* 74 (2018) 65-68.
- [16] W. Boukhedena, Thèse Doctorat, Université Mentouri-1-Constantine, Constantine (2018).
- [17] Goldfarb. David Scott, *U.S. Pat. Appl. Publ.*, 2009.
- [18] J. M. Mellor, S. R. Schofield, S. R. Korn, *Tetrahedron*, 53:50 (1997) 17151-17162.

CHAPITRE IV : Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 316L par les dithioacétals de cétène en milieu acide chlorhydrique

Un grand nombre des molécules organiques sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans les solutions acides, notamment les composés contenant des liaisons insaturées ou des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote et le soufre, dans ce sens nous nous sommes intéressés dans ce chapitre à l'étude de l'influence de la présence de quatre dérivés de dithioacétal de cétène le MDYO et DYCD d'une part et le DYCD1 et DYCD2 d'une autre part, sur la corrosion d'un acier inoxydable 316L en milieu acide chlorhydrique 1M. Le choix de ces molécules, obtenues par synthèse classique, avec un bon rendement, utilisent des produits chimiques non coûteux et présentent une bonne solubilité dans le milieu corrosif étudié.

L'étude des propriétés inhibitrices de ces composés a été réalisée au moyen de plusieurs méthodes : perte de poids (gravimétrie), spectroscopie d'impédance électrochimique, tracé des courbes de polarisation, spectroscopie Raman et microscopie électronique à balayage. Enfin, la théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a également été utilisée pour confirmer les résultats expérimentaux. L'analyse des résultats obtenus nous a permis d'établir une corrélation entre le pouvoir inhibiteur et la structure des molécules testés (la taille des molécules, le nombre d'atome d'oxygène et la nature de cycle).

IV.1. Etude de l'effet inhibiteur de methyl 2-(1,3-dithietan -2- ylidene)-3-oxobutanoate (MDYO) et de 2-(1,3-dithietan-2-ylidene) cyclohexane -1,3-dione (DYCD) sur la corrosion de l'acier inoxydable 316 L dans HCl 1 M.

IV.1.1. Résultats gravimétriques

IV.1.1.1. Effet de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

La vitesse de corrosion W_{corr} et l'efficacité inhibitrice $IE_W\%$, ont été calculées à l'aide des équations IV.1 et IV.2. Le taux de recouvrement (θ) pour différents concentration des inhibiteurs en milieu acide a été évaluée par gravimétrie à l'aide de l'équation IV.3 [1]. Les valeurs de W_{corr} , et de θ obtenues sont résumées dans le tableau IV.1.

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{St} \quad (IV.1)$$

Avec : Δm est la perte de masse (mg), S est la surface de l'échantillon en acier inoxydable (cm^2) et t est le temps d'immersion (s).

$$IE_W\% = \left[\frac{W_{\text{corr}}^0 - W_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}^0} \right] \times 100 \quad (\text{IV.2})$$

$$\theta = \left[\frac{W_{\text{corr}}^0 - W_{\text{corr}}}{W_{\text{corr}}^0} \right] \quad (\text{IV.3})$$

Où W_{corr}^0 et W_{corr} sont les vitesses de corrosion en absence, et en présence d'inhibiteur, respectivement.

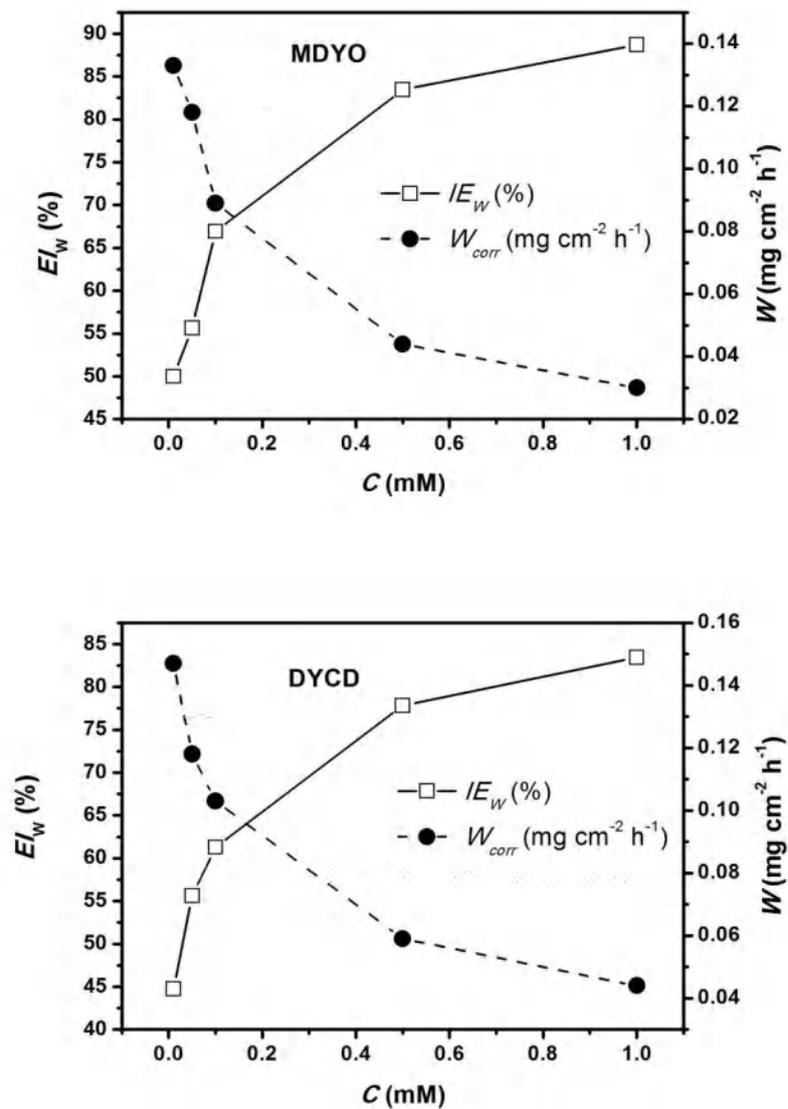


Figure IV.1 Evolution de l'efficacité inhibitrice ($IE_W\%$) et la vitesse de corrosion (W_{corr}) de l'acier inoxydable dans HCl 1 M à 25 C° en fonction des concentrations de MDYO et DYCD.

Tableau IV.1 Vitesses de corrosion (W_{corr}), et le taux de recouvrement (θ) de l'acier inoxydable dans HCl 1 M à différentes concentrations de MDYO et DYCD à 25 C°.

Inhibiteurs	C (mM)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ
	Blanc	0.266	-
MDYO	1	0.030	0.887
	0.5	0.044	0.835
	0.1	0.089	0.669
	0.05	0.118	0.556
	0.01	0.133	0.500
DYCD	1	0.044	0.835
	0.5	0.059	0.779
	0.1	0.103	0.613
	0.05	0.118	0.556
	0.01	0.147	0.447

D'après le tableau IV.1 et la figure IV.1, nous remarquons que l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs provoque une diminution de la vitesse de corrosion avec une augmentation de taux de recouvrement et d'efficacité inhibitrice. Ce qui peut être expliqué par le fait qu'ont élevant la concentration en inhibiteur la surface de l'acier recouverte par les molécules adsorbées augmente et que la pluparts des sites actifs de corrosion sont bloquées ce qui conduit à une efficacité inhibitrice plus élevée [2,3]. L'efficacité inhibitrice atteint une valeur maximale de 88.72% pour MDYO et 83.46% pour DYCD pour une concentration de 1×10^{-3} M (Tableau.III.1). Le pouvoir inhibiteur croit selon l'ordre suivant : MDYO > DYCD, cette efficacité peut être expliquée par l'effet de la nature et du nombre de groupement électro donneur dans chaque composé. Et, la présence de groupe méthoxy (-OCH₃) dans la structure du MDYO marque la différence favorisant l'adsorption de ses molécules sur la surface de l'acier inoxydable.

IV.1.1.2. Isothermes d'adsorption

L'inhibition de la corrosion du métal par les composés organiques s'explique par l'adsorption des ces molécules organiques sur la surface du métal. Les isothermes d'adsorption sont, en effet, un complément important susceptible de déterminer le mécanisme

électrochimique qui conduit à l'adsorption de ces composés organiques sur la surface. Pour décrire le comportement d'adsorption des inhibiteurs étudiés, plusieurs isothermes ont été testées : Langmuir, Temkin et Frumkin. Ces isothermes sont caractérisées par les relations suivantes [4,5] :

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (\text{IV.4})$$

$$\text{Frumkin} \quad \left(\frac{\theta}{1-\theta} \right) \exp(2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{Temkin} \quad \exp(-2a\theta) = K_{ads} C_{inh} \quad (\text{IV.6})$$

Où C_{inh} est la concentration d'inhibiteur, K_{ads} est la constante d'équilibre d'adsorption, a est une constante d'interaction entre particules adsorbées et θ est le taux de recouvrement de la surface.

Le taux de recouvrement de la surface (θ) obtenu par la méthode de perte de poids a été tracé en fonction de la concentration d'inhibiteur pour évaluer la meilleure isotherme qui s'adapte aux données obtenues dans la présente étude. Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour sélectionner l'isotherme appropriée.

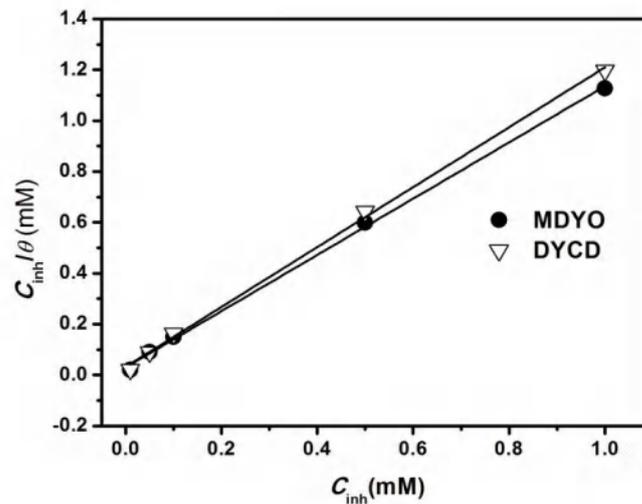


Figure IV.2 Isothermes d'adsorption de Langmuir obtenues pour l'acier 316L dans HCl 1 M en présence de MDYO et DYCD à 25 °C.

Tableau IV.2 Paramètres des différentes courbes des isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin du MDYO et du DYCD à 25 C°.

Isotherms	Courbes	Paramètres	
		MDYO	DYCD
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$	$R^2 = 0.99949$ Pente = 1.10593	$R^2 = 0.99935$ Slop = 1.17784
Frumkin	$\ln \left[\frac{C_{inh}(1-\theta)}{\theta} \right] = f(\theta)$	$R^2 = 0.91889$ Pente = 5.41492	$R^2 = 0.98172$ Slop = 6.75719
Temkin	$\theta = f(\ln C_{inh})$	$R^2 = 0.98009$ Pente = 0.09017	$R^2 = 0.99578$ Slop = 0.08651

Nous pouvons constater (tableau IV.2) que le coefficient de corrélation linéaire est proche de 1, et aussi la valeur de la pente est proche de 1 uniquement pour l'isotherme de Langmuir, ce qui montre que l'adsorption de MDYO et DYCD sur la surface de l'acier dans l'acide chlorhydrique obéit à l'isotherme de Langmuir. Les valeurs de K_{ads} ont également été calculées (tableau IV.2). La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads}) est liée à l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) par l'équation suivante :

$$\Delta G_{ads}^\circ = -RT \ln(55.5 K_{ads}) \quad (IV.7)$$

Où R est la constante des gaz parfaits, T est la température. 55,5 la concentration molaire de l'eau dans la solution (mol L^{-1}).

Tableau IV.3 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de MDYO et DYCD sur la surface de l'acier inoxydable dans HCl 1M.

Inhibiteurs	K_{ads} (mM^{-1})	ΔG_{ads}° (kJ mol^{-1})
MDYO	33.30	-18.64
DYCD	31.10	-18.47

Le tableau IV.3 résume les valeurs de K_{ads} déterminées à partir de l'intersection à l'ordonnée des droites de Langmuir et de l'énergie libre standard d'adsorption, ΔG_{ads}° calculée pour les deux inhibiteurs. Le signe négatif des valeurs de ΔG_{ads}° calculées (tableau.III.3) révèlent la stabilité de la couche adsorbée et la spontanéité du processus d'adsorption [6,7]. Généralement lorsque la valeur de ΔG_{ads}° est voisine ou plus négative que -40 KJ mol^{-1} correspond à un transfert de charge entre les molécules de l'inhibiteur et la surface métallique avec la formation des liaisons covalentes (chimisorption). Tandis que les valeurs de ΔG_{ads}° proches ou moins négatives que -20 KJ mol^{-1} sont liées à des interactions électrostatique de l'adsorption physique de l'inhibiteur sur la surface du métal (physisorption). Dans notre cas, les valeurs obtenues sont proches de -20 kJ mol^{-1} (-18.47 kJ pour MDYO et -18.64 kJ pour DYCD) ce qui montre que le mécanisme d'adsorption des molécules des deux inhibiteur sur la surface de l'acier dans HCl 1 M implique une physisorption [8,9]. La valeur plus élevée de ΔG_{ads}° dans le cas de MDYO indique que MDYO est plus adsorbé que DYCD sur la surface métallique. Ce résultat est en bon accord avec les résultats obtenus à partir de la perte de poids.

IV.1.1.3. Effet de la température

La température a un effet important sur l'action des inhibiteurs. L'équation d'Arrhenius permet de calculer l'énergie d'activation E_a et de représenter la relation entre la vitesse de corrosion et la température (Eq. IV.8) [8].

$$W = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{IV.8})$$

Où T est la température, A est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius et R est la constante des gaz parfaits. La formule alternative de l'équation d'Arrhenius (Eq. IV.9) permet de calculer l'entropie ΔS_a° et l'enthalpie ΔH_a° d'activation.

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^{\circ}}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^{\circ}}{RT}\right) \quad (\text{IV.9})$$

Avec : N le nombre d'Avogadro et h est la constante de Planck. La figure III.3 montre la variation du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température. Cette variation de $\ln W = f(1/T)$ est une ligne droite pour les deux composés sans et avec différentes concentrations d'inhibiteurs.

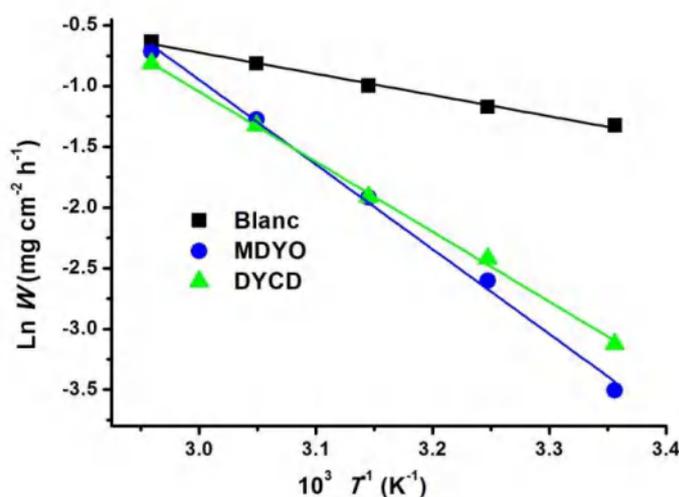


Figure IV.3 Droite d'Arrhenius de la vitesse de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans HCl (1 M) en absence et en présence de MDYO et DYCD à 1mM.

Les valeurs de l'énergie d'activation sans et avec les inhibiteurs MDYO et DYCD sont données dans le tableau IV.4. On note une augmentation des énergies d'activation pour MDYO et DYCD par rapport à un blanc (HCl 1 M). Ce changement d'énergie d'activation peut être attribué à l'adsorption physique (électrostatique) de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier inoxydable, qui s'est produite au cours de la première étape [10]. En outre, l'augmentation de E_a peut être corrélée à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche [11]. Cependant, le processus d'adsorption n'a pas pu être simplifié et classé comme un processus chimique ou physique. En raison de l'adsorption compétitive des molécules d'inhibiteur avec celle de H_2O , le type de critères d'adsorption acquis à partir du changement d'énergie d'activation ne peut être considéré comme stable. Par conséquent, l'adsorption de MDYO et de DYCD sur la surface de l'acier inoxydable à partir de la solution de HCl se produit par des transactions chimiques et physiques largement synchronisées avec la première étape [12]. Schmidt et Huang [13] ont constaté que les molécules organiques arrêtent les réactions anodiques et cathodiques partielles sur la surface métallique, et une réaction parallèle a lieu sur la partie couverte, mais cette réaction est moins importante que la réaction sur la partie exposée de la surface métallique. Nous avons noté que la valeur de E_a obtenue pour MDYO était plus élevée que celle obtenue pour DYCD confirmant la meilleure efficacité inhibitrice de MDYO.

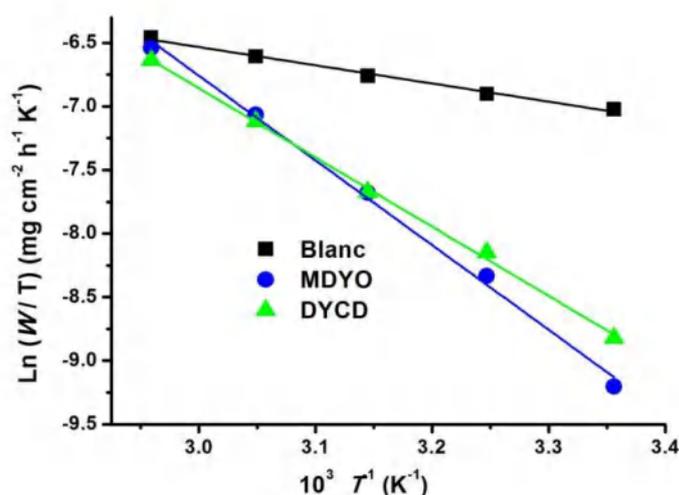


Figure IV.4 Droite alternative d'Arrhenius de la vitesse de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans HCl (1 M) en absence et en présence de MDYO et DYCD à 1mM.

Tableau IV.4 Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) pour l'acier 316L en HCl 1M en absence et en présence de MDYO et DYCD.

Inhibiteurs	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	(J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Blanc	14.54	11.90	-216.16
MDYO	58.04	55.40	-87.52
DYCD	47.91	45.28	-118.71

Les paramètres d'activation peuvent être déterminés à partir de la variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température (Figure IV.4), où la pente de la ligne obtenue est $(-\Delta H_a^\circ / RT)$, et une ordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ / R)$. Les valeurs des enthalpies, ΔH_a° , et des entropies, ΔS_a° , sont données dans le tableau IV.4. Les valeurs positives élevées de ΔH_a° révèlent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier inoxydable [14]. En présence de MDYO et de DYCD, les valeurs négatives plus faibles de l'entropie, ΔS_a° , indiquent que le complexe activé dans l'étape déterminante du vitesse représente une association plutôt qu'une dissociation, ce qui signifie qu'il y avait une diminution du désordre lors de la transformation des réactifs en un complexe activé [15,16]. Ce phénomène a été attribué par Zhou [39] à l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur la surface du métal pendant la désorption des molécules d'eau (H_2O).

IV.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier 316L en milieu HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de MDYO et DYCD obtenues après 60 minutes d'attente nécessaire pour la stabilité du potentiel de l'électrode de travail, sont présentées sur la figure IV.5. Les paramètres électrochimiques obtenus à partir des courbes de polarisation, à savoir le potentiel de corrosion (E_{corr}), les densités de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes cathodiques de Tafel (β_c) et les efficacités d'inhibition ($IE_p\%$), sont résumés dans le tableau IV.5. Les courbes de polarisation cathodique représentent l'évolution de l'hydrogène, tandis que les courbes de polarisation anodique représentent la dissolution de l'acier inoxydable.

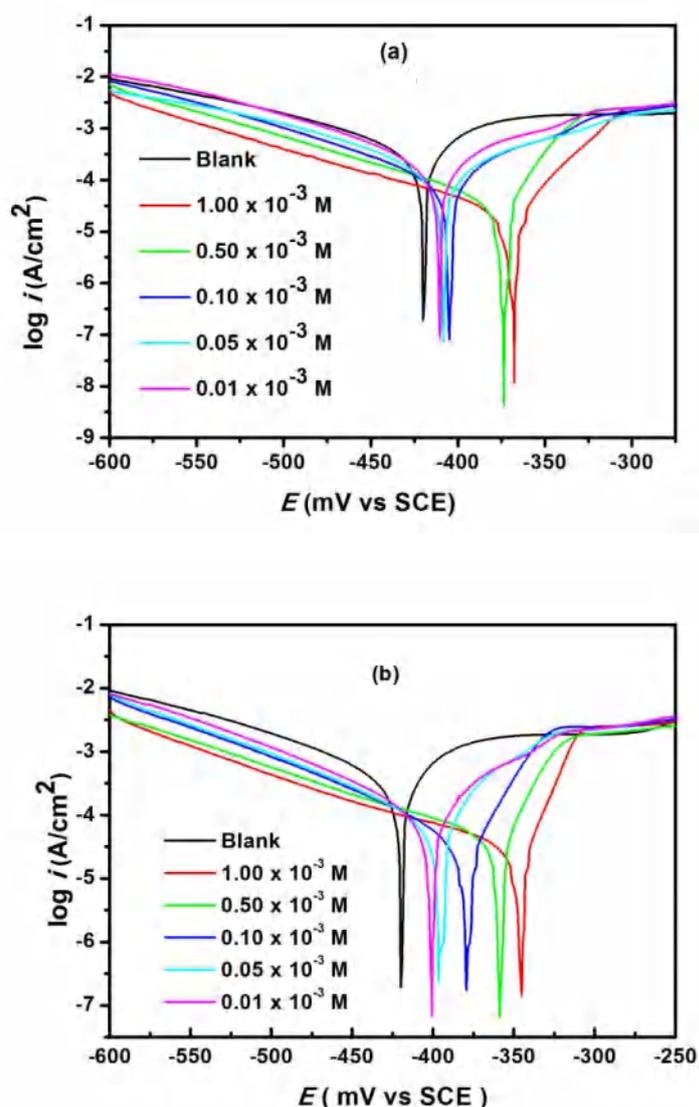


Figure IV.5 Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 316L dans HCl 1 M en absence et en présence de différente concentration de (a) MDYO et de (b) DYCD à température ambiante.

Les courbes cathodiques des inhibiteurs étudiés ont montré la même tendance, et les pentes de Tafel cathodiques étaient approximativement les mêmes. Ce résultat indique un ralentissement de la réaction cathodique de réduction de l'ion H^+ sans changement du mécanisme de réaction [18]. De plus, les courbes cathodiques ont montré que le processus cathodique n'était pas contrôlé par la diffusion. Ces courbes présentent des parties linéaires (ligne de Tafel), ce qui confirme que la réaction de réduction de l'hydrogène s'accomplit à la surface de l'acier inoxydable selon un mécanisme d'activation pur. De plus, une légère modification des pentes cathodiques de Tafel β_c avec l'augmentation des concentrations

d'inhibiteurs a été observée pour les deux inhibiteurs, ce qui confirme que les évolutions de l'hydrogène étaient similaires aux différentes concentrations de MDYO et DYCD dans 1M HCl (tableau IV.5), et qu'elles se déroulent selon un mécanisme d'activation pur. Nous avons également noté que la présence des deux inhibiteurs MDYO et DYCD dans le HCl 1M déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles (électropositives) pour les différentes concentrations ; ceci est dû aux interactions des ions Cl^- avec MDYO et DYCD. Ce déplacement était inférieur à -80 mV par rapport à la valeur obtenue sans l'inhibiteur, ce qui confirme le caractère mixte des deux inhibiteurs [19,20]. D'après la figure IV.5, il est clair que les branches anodiques des courbes présentent une déviation du comportement de Tafel. Cette déviation est liée au dépôt de produits de corrosion sur la surface de l'acier inoxydable [21].

De plus, il a été noté que la polarisation anodique peut parfois produire des effets de concentration, dus à la passivation et à la dissolution, ainsi qu'une rugosité de la surface, ce qui peut conduire à une déviation du comportement de Tafel. L'extrapolation de la branche cathodique serait suffisante pour calculer le courant de corrosion en extrapolant Tafel au potentiel de corrosion [22,23]. De même, l'extrapolation de la région cathodique de Tafel à une surtension nulle donnerait la vitesse nette de la réaction cathodique au potentiel de corrosion. C'est également la vitesse nette de réaction anodique au potentiel de corrosion qui a été vérifié par d'autres techniques non électrochimiques [24]. Dans notre cas, en raison du phénomène de passivation sur la branche anodique dans les courbes de polarisation potentiodynamique, les courbes de Tafel anodiques présentent un comportement linéaire très court, il était donc difficile de déterminer la pente de Tafel correspondante dans cette branche [25,26]. Les segments linéaires de Tafel de la partie cathodique ont été extrapolés au potentiel de corrosion pour obtenir les densités de courant de corrosion (I_{corr}).

Tableau IV.5 Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de MDYO et DYCD pour la corrosion de l'acier inoxydable 316 L dans HCl 1M obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

<i>Inhibiteurs</i>	<i>C</i> (mM)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$-\beta_c$ (mV/dec)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	IE_p (%)
MDYO	Blanc	420.00	126.7	467.74	-
	1	368.57	106.67	20.89	95.53
	0.5	374.29	105.88	39.81	91.49
	0.1	405.00	102.56	120.23	74.30
	0.05	407.50	122.64	204.17	56.35
	0.01	410.00	102.56	237.14	49.30
DYCD	1	345.00	138.69	23.71	94.93
	0.5	358.33	129.63	44.67	90.45
	0.1	380.00	101.29	56.23	82.34
	0.05	396.67	106.87	100.00	66.12
	0.01	400.00	106.38	151.36	61.98

D'après le tableau IV.5, la densité de courant de corrosion a diminué de manière significative pour toutes les concentrations par rapport à celle obtenue sans inhibiteurs, notamment pour la concentration 10^{-3} M. L'efficacité d'inhibition $IE_p\%$ a été évaluée à partir des valeurs I_{corr} mesurées en utilisant la relation IV.10 [27] :

$$IE_p\% = \frac{i_{\text{corr}}^a - i_{\text{corr}}^{\text{inh}}}{i_{\text{corr}}^a} \times 100 \quad (\text{IV.10})$$

Où i_{corr}^a et $i_{\text{corr}}^{\text{inh}}$ sont les valeurs de la densité de courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteurs, respectivement.

Les valeurs d'efficacité d'inhibition, tableau IV.5, ont montré que MDYO et DYCD ont été très efficaces comme inhibiteurs de la corrosion de l'acier inoxydable dans une solution de HCl à 1 mol L^{-1} et que leurs capacités d'inhibition augmentaient avec les concentrations. Une efficacité d'inhibition maximale, 95,53%, a été obtenue pour MDYO et 94,93% pour DYCD à une concentration de 10^{-3} M. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus par les mesures de perte de poids (MDYO > DYCD).

IV.1.3. Impédance électrochimique

La mesure de l'impédance électrochimique permet de différencier les phénomènes réactionnels d'un système électrochimique par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à haute fréquence ; lorsque la fréquence appliquée diminue, la contribution des étapes plus lentes, telles que les phénomènes de transport ou de diffusion en solution, apparaît [28]. Pour cela, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées. Les résultats obtenus sont présentés sous la forme d'un diagramme de Nyquist. Ces spectres d'impédance ont été enregistrés après 1 heure d'immersion dans HCl 1 M à température ambiante pour différentes concentrations de MDYO et DYCD. Les diagrammes sont présentés dans la figure IV.6. Le même comportement a été observé pour les deux composés et pour toutes les concentrations étudiées. Pour les hautes fréquences, HF, il y avait une large boucle capacitive suivie d'une courte boucle inductive aux basses fréquences, LF. Généralement, la boucle capacitive HF peut être liée à un transfert de charge provenant du processus de corrosion [29-31]. La boucle inductive, LF, a été attribuée à la relaxation des espèces adsorbées telles que les anions acides (FeCl^-) pour la solution de référence et les espèces inhibitrices ($\text{FeCl}^- \text{inh}^+$) en présence d'inhibiteur à la surface de l'électrode [32-34].

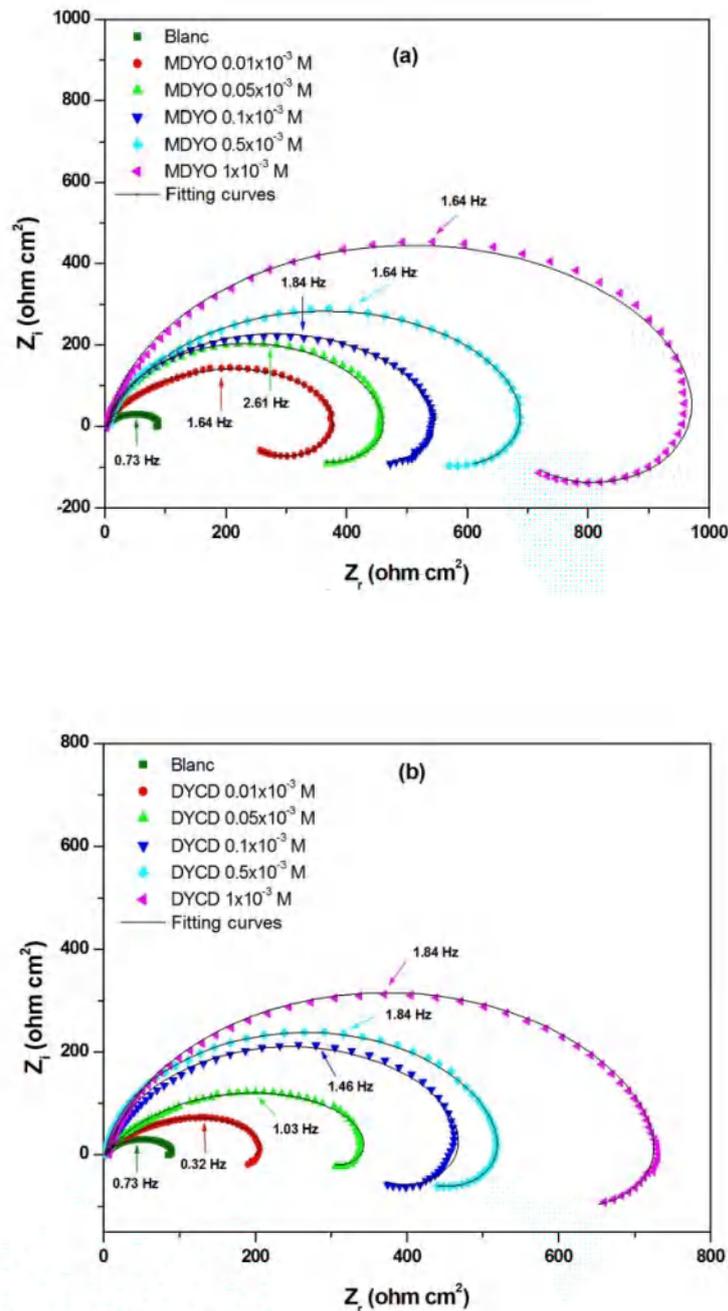


Figure IV.6 Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus pour l'acier inoxydable 316L dans HCl 1 M en absence et en présence de différente concentration de (a) MDYO et de (b) DYCD à température ambiante.

Les diagrammes d'impédance obtenus n'étant pas des demi-boucles capacitives parfaites, nous avons choisi le circuit électrique équivalent présenté en figure IV.7. Ce circuit était composé de la résistance de la solution (R_s), d'un élément à phase constante (CPE : constant phase element), utilisé à la place du C_{dc} pour tenir compte des inhomogénéités de la

surface de l'électrode, placé en parallèle avec une résistance de transfert de charge R_2 qui est à son tour en série avec une inductance L_1 placée en parallèle avec une résistance inductive.

Les spectres expérimentaux et simulés étaient bien corrélés. L'impédance de l'élément à phase constante (CPE) est décrite par l'équation suivante [35] :

$$Z_{CPE} = [Y_0(j\omega)^n]^{-1} \quad (IV.11)$$

Où Y_0 est la magnitude de la CPE (un coefficient de proportionnalité), n est le déphasage de la CPE, ω est la fréquence angulaire et j est une unité imaginaire. La valeur de la capacité double couche est obtenue par l'équation suivante [36] :

$$C_{dl} = Y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad (IV.12)$$

Où $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$, f_{max} est la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint un maximum. L'efficacité d'inhibition de la corrosion est calculée à partir des valeurs de R_{ct} selon la relation suivante [37] :

$$EI_{EIS}\% = \frac{R_{ct} - R_{ct}^{\circ}}{R_{ct}} \times 100 \quad (IV.13)$$

Où R_{ct} est la résistance de transfert de charge en présence de l'inhibiteur et R_{ct}° est la résistance de transfert de charge en absences de différentes concentrations en inhibiteurs. Les valeurs des différents paramètres d'impédance (électrochimiques) de cette étude sont répertoriées dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6 Paramètres électrochimiques obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'acier inoxydable 316L dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de MDYO et DYCD.

	C_{inh} (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_0 ($\mu \Omega \text{ s}^{-n} \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	L	IE (%)
	Blanc	2.887	80.59	3924.1	0.69187	2454.37	88.2	-
MDYO	0.01×10^{-3}	2.206	226.4	451.47	0.74139	246.89	289.5	64.40
	0.05×10^{-3}	3.732	282.2	141.7	0.91631	112.13	777.1	71.44
	0.10×10^{-3}	2.745	366.3	187.33	0.87066	136.46	959.0	78.00
	0.50×10^{-3}	5.223	480.5	170.62	0.84539	118.94	543.0	83.23
	1.00×10^{-3}	4.477	666.5	121.38	0.91865	100.39	708.4	87.91
DYCD	0.01×10^{-3}	2.232	177.8	2838	0.64664	2207.28	361	54.67
	0.05×10^{-3}	2.314	290.8	770.26	0.69244	433.39	254.5	72.29
	0.10×10^{-3}	4.497	335.9	291.61	0.90804	237.81	371.1	76.01
	0.50×10^{-3}	2.545	387.1	174.86	0.93347	148.56	510.6	79.18
	1.00×10^{-3}	7.936	510.5	132.95	0.9058	105.55	1350	84.21

L'examen de ces derniers a montré que lorsque la concentration en MDYO et DYCD augmente dans le milieu corrosif (1 M HCl), R_{ct} augmente en même temps il y a une diminution de la valeur de la capacité double couche et Y_0 . Ces évolutions respectives caractérisent, d'une part, un blocage croissant du transfert de charge à la surface de l'acier inoxydable dû aux molécules d'inhibiteur adsorbées formant une couche superficielle protectrice [29] et, d'autre part, une diminution de la surface de contact liée à l'adsorption de l'inhibiteur. Selon le modèle de Helmholtz (Eq. IV.14), la diminution des valeurs de C_{dl} est principalement attribuée à une diminution de la constante diélectrique locale et/ou à une augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique [38,39].

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon \varepsilon^{\circ}}{d} S \quad (\text{IV.14})$$

Où d est l'épaisseur du dépôt, ε° est la permittivité du milieu, ε est la constante diélectrique et S est la surface de l'électrode. Ainsi, l'augmentation de la valeur de n avec la concentration, par rapport à celle obtenue pour 1 M HCl, peut s'expliquer par une certaine diminution de

l'hétérogénéité de surface due à l'adsorption de l'inhibiteur sur les sites d'adsorption les plus actifs [40].

En présence des deux dérivés de dithioacétal de cétène, l'efficacité inhibitrice augmente avec la concentration et atteint une valeur maximale de 87,91% dans le cas de MDYO à une concentration de 10^{-3} M. Ce composé est plus performant que DYCD. Toutes les techniques utilisées dans cette étude telles que la perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique montrent le même ordre d'efficacité inhibitrice MDYO > DYCD.

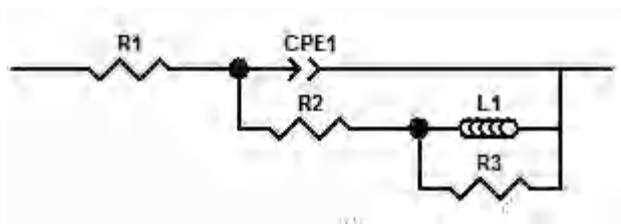


Figure IV.7 Circuit électrique équivalent utilisé pour simuler les spectres d'impédance (R_s : la résistance de la solution, CPE : élément à phase constante (constant phase element), R_2 : résistance de transfert de charge, L_1 : inductance et R_3 : résistance inductive).

IV.1.4. Analyse de surface de l'acier inoxydable

IV.1.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

La microscopie électronique à balayage a été largement utilisée pour analyser les caractéristiques morphologiques des surfaces métalliques. La figure IV.18, montre les images MEB de la surface d'un échantillon d'acier inoxydable poli prises avant et après l'immersion dans les milieux corrosifs. Nous avons constaté sur l'image de la surface d'acier inoxydable avant immersion (Fig. IV.8.a) que cette surface est lisse, homogène et ne présente aucun signe de déformation alors qu'après 3h d'immersion à 25°C dans le milieu HCl 1M seul (Fig. IV.8.b), la surface est fortement endommagée. D'autre part, les deux images de la surface de l'acier inoxydable, immergée pendant 3h dans un milieu HCl 1M à 25°C en présence de 1×10^{-3} M de MDYO et de DYCD (Fig. IV.8.c et d), montrent que les surfaces ont obtenu de nouvelles caractéristiques ; et la surface endommagée de l'acier inoxydable a été remplacée par une surface présentant de meilleures conditions. Elle était irrégulière car recouverte d'un produit en forme de plaque dans le cas du MDYO (Fig. IV.8.c), et semble plus homogène par rapport au DYCD (Fig. IV.8.d) reflétant la présence d'un produit organique. Cette observation indique que l'efficacité de l'inhibition était due à la formation d'un dépôt adhérent, moins

poreux, stable et insoluble qui limitait l'accès de l'agent corrosif à la surface de l'acier inoxydable.

Des observations similaires ont été rapportées par P. Geethamani et al. [41], qui ont attribué le dépôt du produit à la création d'un film protecteur formé par l'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur la surface du métal.

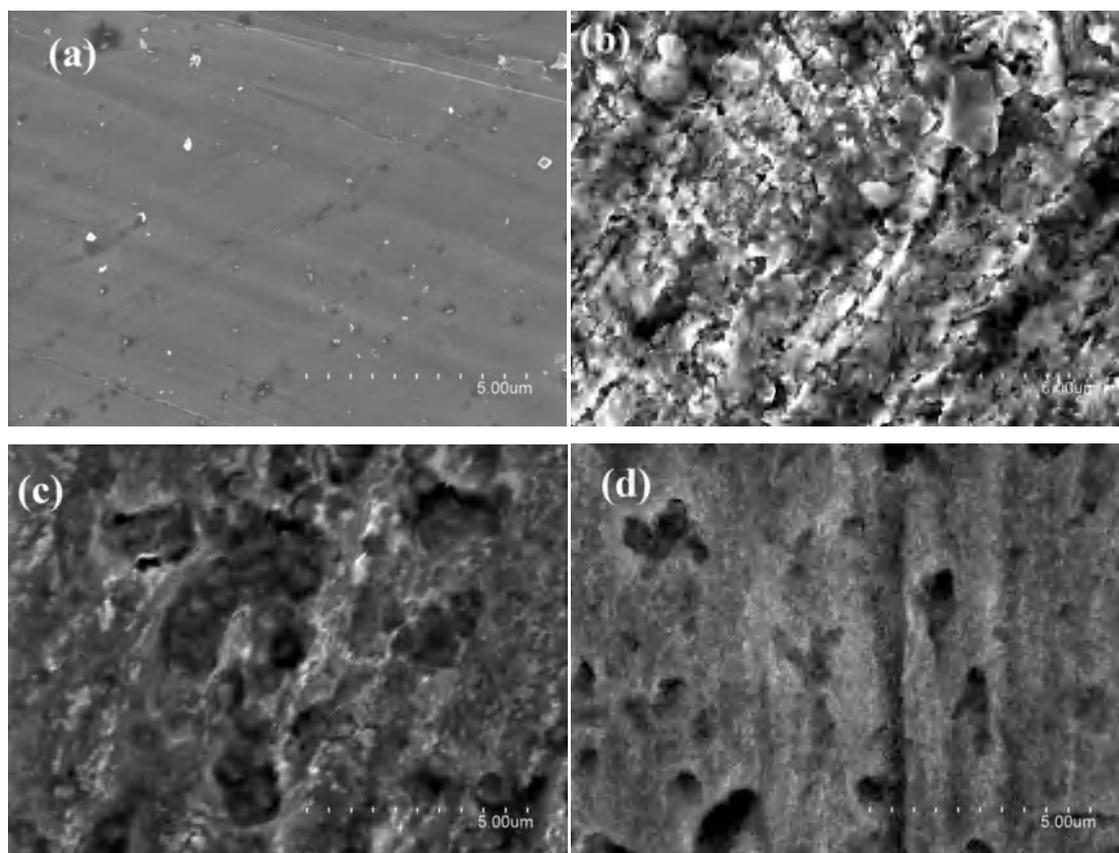
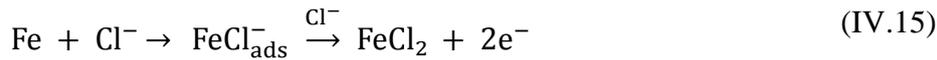


Figure IV.8 Micrographies (MEB) de la surface de l'acier inoxydable, (a) avant immersion dans HCl 1M, (b) après 3 h d'immersion à 25 C° dans HCl 1M, après 3 heures d'immersion à 25 C° dans HCl + 10⁻³ mol/L d'inhibiteur, (c) MDYO, et (d) DYCD.

Pour déterminer la nature du film adsorbé, nous avons utilisé l'EDX qui est considéré comme une méthode adéquate pour ce type de caractérisation. La figure IV.9 (a-d), montre le spectre EDX général produit sur la surface de l'acier inoxydable avant immersion dans la solution corrosive (1 M HCl) (Fig. IV.9.a) et le spectre EDX général obtenu après 3 heures d'immersion dans 1 M HCl à 25°C (Fig. IV.9.b), ainsi que (c) et (d) après 3 heures d'immersion dans les milieux corrosifs contenant 10⁻³ M des composés étudiés (MDYO et DYCD, respectivement), à 25°C. L'examen des spectres EDX obtenus révèle la présence de pics d'oxygène. Ceci suggère que les oxydes ont été formés par la réaction entre les éléments

contenus dans l'alliage de l'acier inoxydable (SS) et l'oxygène présent dans le milieu environnant, (Fig. IV.9.a, probablement de l'oxyde de chrome), ou des solutions aqueuses de HCl (Fig. IV.9 (b, c et d, probablement des oxydes de fer). On remarque également, après 3 heures d'immersion, l'apparition du pic de chlore, indiquant la présence de cet élément en surface. Cette présence s'explique par la dissolution du fer formant les chlorures de fer [42] selon l'équation suivante :



Les figures IV.19.c et IV.19.d, montrent le spectre général EDX produit à la surface de l'acier inoxydable après 3 heures d'immersion dans une solution contenant 1 M HCl + 10^{-3} M de MDYO et DCYCD respectivement. Une comparaison des pourcentages atomiques obtenus par EDX pour les deux composés avec le pourcentage atomique de l'acier inoxydable corrodé dans 1M HCl (Tableau IV.7) montre clairement que le pourcentage de chlore et d'oxygène diminue fortement en présence de MDYO et de DYCD. Ces observations confirment que ces deux composés arrêtent la corrosion de l'acier inoxydable en formant une couche qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface.

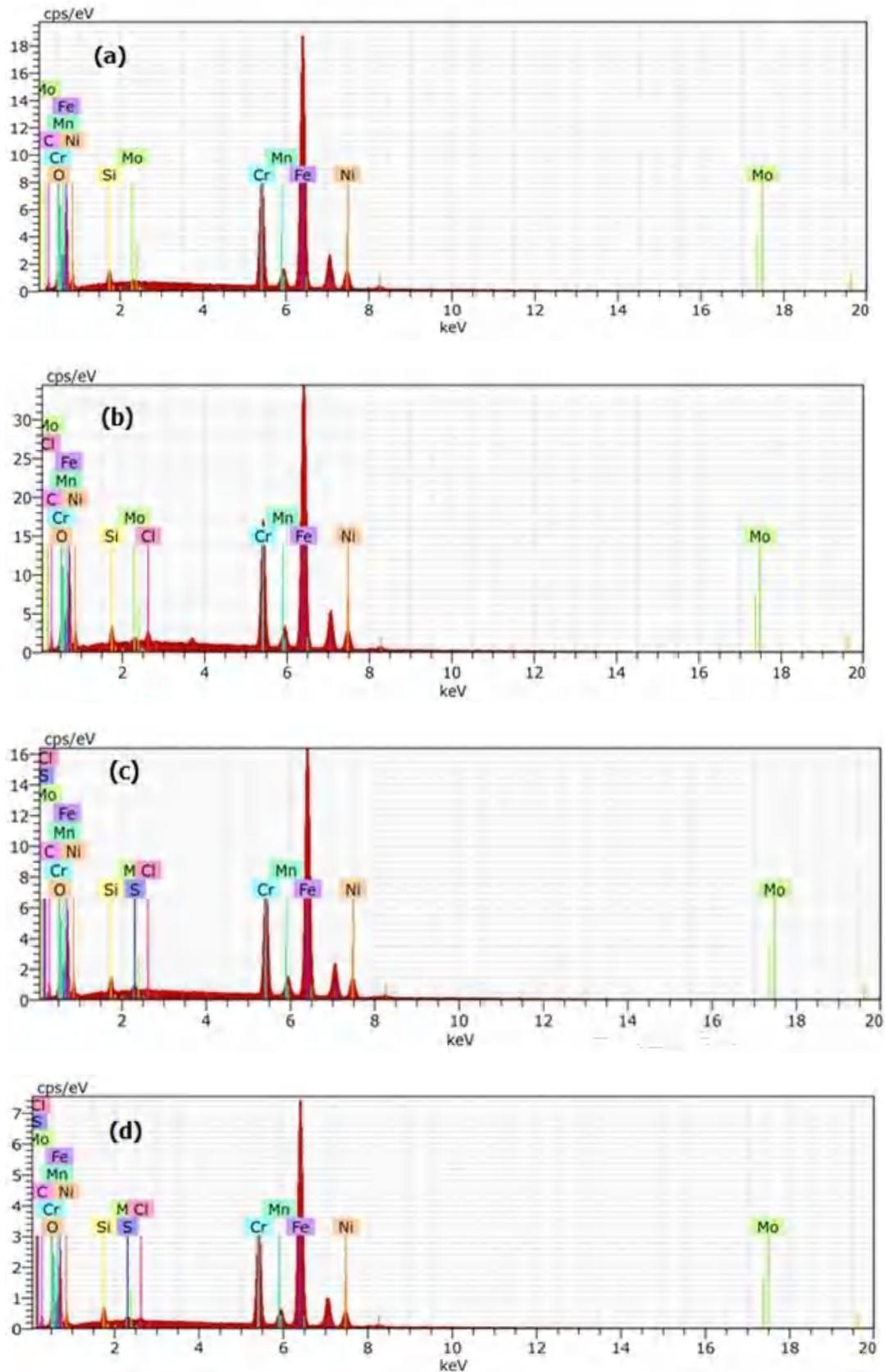


Figure IV.9 Spectres EDX de la surface de l'acier inoxydable (a) avant immersion dans 1 M HCl, (b) après 3 h d'immersion dans 1 M HCl à 25 C°, après 3 h d'immersion à 25 C° dans 1 M HCl en présence de 10⁻³ mol/L d'inhibiteur, (c) MDYO, et (d) DYCD.

L'augmentation du pourcentage atomique du carbone et l'apparition du pic supplémentaire du soufre est une indication de l'adsorption des molécules des deux dérivés de dithioacétal de cétène sur la surface de l'acier inoxydable (Tableau IV.7). La faible teneur en chlore et en oxygène en présence de MDYO indique que ce composé inhibe mieux la dissolution du fer qu'en présence de DYCD. L'augmentation des teneurs en C et en S en sa présence a également démontré que MDYO peut mieux s'adsorber à la surface de l'acier inoxydable, ce qui entraîne une meilleure efficacité inhibitrice. Cette conclusion était également cohérente avec celles de la perte de poids et des mesures électrochimiques.

Tableau IV.7 Composition des éléments (% atomique) de la surface de l'acier inoxydable après une immersion de 3h dans 1M HCl sans et avec 1 mM MDYO et avec 1 mM DYCD, obtenue par analyse EDX.

Éléments (at. %)	Fe	C	O	S	Cl
Acier inoxydable seul	58.71	13.81	2.99	-	-
Acier inoxydable dans HCl 1 M	52.38	18.04	7.37	-	0.88
Acier inoxydable dans HCl 1 M et en présence de MDYO	54.29	19.29	3.54	0.37	0.15
Acier inoxydable dans HCl 1 M et en présence de DYCD	54.55	18.07	4.41	0.23	0.25

IV.1.4.2. Spectrométrie Raman

L'analyse spectroscopique Raman a été réalisée pour déterminer les produits de corrosion formés sur la surface de l'acier inoxydable testé. Les spectres Raman réalisés sur la surface de l'acier inoxydable avant immersion et après immersion dans une solution de HCl 1M et de 1M HCl + 10^{-3} M d'inhibiteur sont présentés dans la figure IV.10. On a noté que le spectre obtenu en absence de l'agent corrosif ne contient aucun pic (Fig. IV.10a), par contre, celui obtenu en présence de HCl 1 M seul (Fig. IV.10.b) est caractérisé par six, pics qui ont été observés à environ 219 cm^{-1} , 283 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 489 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , et à environ 1301 cm^{-1} , ces pics correspondent à l'hématite ($\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$), le pic observé à 665 cm^{-1} est attribué à la magnetite (Fe_3O_4) [43-45].

En comparant les spectres Raman réalisés sur la surface de l'acier inoxydable en présence de HCl avec et sans inhibiteurs (MDYO et DYCD) (Fig. IV.10.c et d), il est clair que l'ajout d'inhibiteurs a permis de diminuer l'oxydation et la corrosion de l'acier inoxydable. Cela est reflété par l'absence de pics correspondant aux produits de corrosion ($\alpha - Fe_2O_3$ et Fe_3O_4), et par l'apparition de carbone provenant certainement des molécules des inhibiteurs mis en solution dévoilé par un large pic observé entre 1200 à 1600 cm^{-1} .

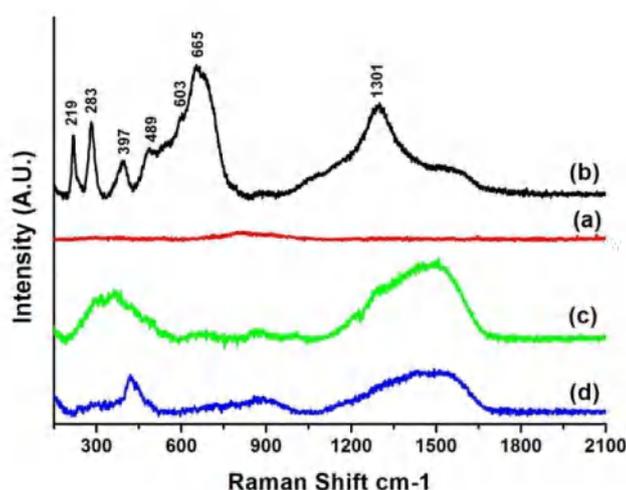


Figure IV.10 Spectres Raman pour l'acier inoxydable (a), en présence de 1 M HCl (b) et après addition de MDYO (c) et de DYCD (d).

Cette étude a montré que l'hématite et la magnétite ont été observées comme les principaux produits de corrosion de l'acier inoxydable étudié, et elle confirme également les résultats obtenus par SEM/EDX qui ont montré la présence des molécules de ces inhibiteurs, formant une couche protectrice à la surface de l'acier inoxydable.

IV.1.5. Etude théorique (Calculs quantiques de chimie computationnelle)

Les composés étudiés ont été, dans un premier temps, classés et minimisés à l'aide du programme d'Avogadro [46], en appliquant le champ de force MMFF94. Les calculs de chimie quantique de DFT ont été réalisés avec le progiciel ORCA 4.0.1.2, sous un code open-source développé par le Prof. Frank Neese [47,48]. L'optimisation de la géométrie des composés étudiés a été réalisée en utilisant la fonctionnelle CAM-B3LYP [49]. et en employant des ensembles de bases de qualité triple- ζ def2-TZVPP [50]. Enfin, l'analyse des populations naturelles (the natural population analysis NPA) a été réalisée à l'aide du

programme JANPA (version 1.04) [51]. Pour évaluer nos résultats expérimentaux, nous avons calculé les descripteurs de réactivité globale, tels que l'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (Energy of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO})), l'énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (the energy of the lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO})), le gap d'énergie (ΔE_{Gap}), l'énergie d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), volume moléculaire pour les van der Waals (V^{vdw}), le moment dipolaire (μ), la polarizability $\langle\alpha\rangle$, l'électronégativité (χ), potentiel chimique (π), la dureté globale (η), la mollesse (σ) et l'électrophilicité (ω).

$$I = - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.16})$$

$$A = - E_{\text{LUMO}} \quad (\text{IV.17})$$

$$\Delta E_{\text{Gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (\text{IV.18})$$

$$\chi = -\pi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (\text{IV.19})$$

$$\eta = - \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)_{v(r)} \quad (\text{IV.20})$$

$$\chi = \frac{I + A}{2} \quad (\text{IV.21})$$

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{IV.22})$$

$$\sigma = \frac{1}{\eta} = \frac{2}{I - A} \quad (\text{IV.23})$$

$$\Delta N = \frac{\chi_M - \chi_{inh}}{2(\eta_M + \eta_{inh})} \quad (\text{IV.24})$$

Ou χ_M et χ_{inh} sont les valeurs absolues de l'électronégativité du métal et de l'inhibiteur, η_M et η_{inh} sont les valeurs de dureté absolue du métal et de l'inhibiteur, respectivement. Lorsque le métal est du fer ($M = \text{Fe}$), $\chi_{\text{Fe}} = 7 \text{ eV}$, $\eta_{\text{Fe}} = 0 \text{ eV}$ [52], cette équation peut être reformulée comme suit :

$$\Delta N = \frac{7 - \chi_{inh}}{2\eta_{inh}} \quad (\text{IV.25})$$

Dans cette étude, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales pour expliquer le pouvoir inhibiteur de la corrosion de l'acier inoxydable en milieu acide par deux dérivés de cétène dithioacétal. Les propriétés inhibitrices sont liées au mécanisme d'interaction et aux phénomènes d'adsorption de ces deux molécules sur les surfaces des substrats. Pour obtenir plus d'informations à l'échelle atomique, et pour comprendre le mécanisme d'inhibition de la

corrosion de ce métal par ces deux molécules organiques, nous avons employé des méthodes physico-chimiques de théorie quantique pour l'étude de ces paramètres. Ils sont largement utilisés dans l'analyse de la réactivité des molécules, en plus de la topologie et de la structure électronique des systèmes molécule/substrat [53,54] pour définir les modes d'adsorption et qualifier les types d'interaction à l'interface molécule/surface, pour analyser et mieux contrôler leurs propriétés physico-chimiques.

A cet effet, nous allons présenter les résultats de cette étude qui nous a permis d'identifier un certain nombre de paramètres structuraux et électroniques des deux inhibiteurs utilisés dans ce travail (Fig. IV.11, Fig. IV.12, Tableau IV.8 et Tableau IV.9). Tout d'abord, les structures optimisées de MDYO et DYCD au niveau CAM-B3LYP/311++G(d,p) et la numérotation des atomes telle qu'utilisée dans ce travail sont données dans la figure IV.11.

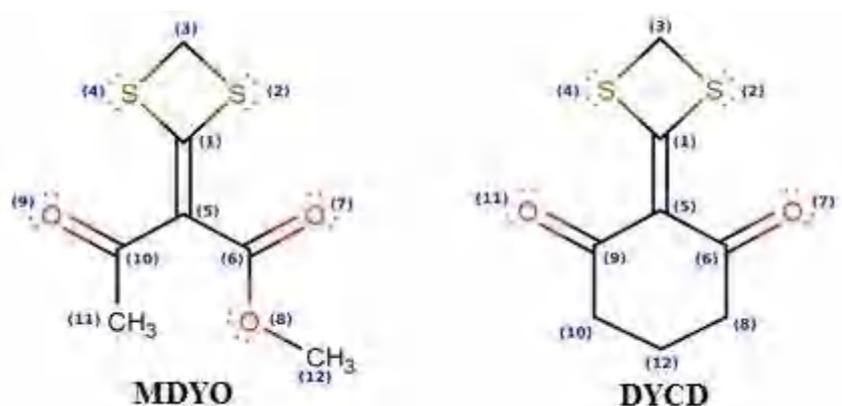


Figure IV.11 Structures moléculaires des composés MDYO et DYCD, et numérotation des atomes.

L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) est souvent associée à la capacité de la molécule à donner des électrons à une orbitale vacante appropriée. Ainsi, les valeurs élevées de l'énergie HOMO de l'inhibiteur indiquent sa tendance à céder des électrons à un accepteur d'électrons dont l'orbitale moléculaire inoccupée a de faibles niveaux d'énergie. L'augmentation des valeurs E_{HOMO} facilite l'adsorption en influençant le processus de transfert à travers la couche adsorbée.

Cependant, l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}) indique la capacité de la molécule à accepter des électrons. Par conséquent, une faible valeur de E_{LUMO} signifie que la molécule accepte effectivement les électrons. Par conséquent, une faible valeur de E_{LUMO} signifie que la molécule accepte effectivement les électrons. La distribution de la

densité électronique HOMO et LUMO des molécules étudiées est présentée dans la Figure IV.12. Ainsi, la distribution de la densité HOMO est située sur les hétéroatomes (O, S) présents dans leurs structures pour les deux molécules inhibitrices.

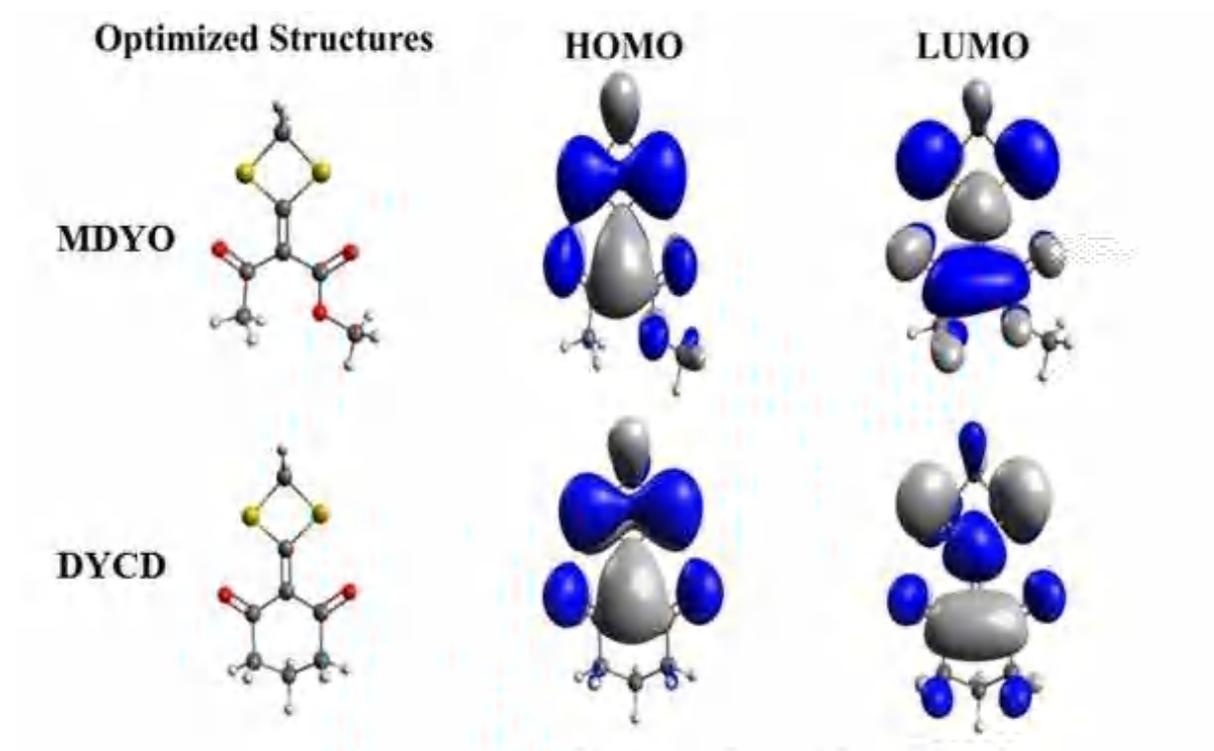


Figure IV.12 Structures optimisées, distribution de la densité électronique HOMO et LUMO des composés MDYO et DYCD au niveau CAM-B3LYP/311++G(d,p).

D'autre part, la densité LUMO est distribuée sur la surface chimique des deux molécules. Les paramètres quantiques calculés sont résumés dans le tableau IV.8. L'examen des valeurs d'énergie E_{HOMO} des deux inhibiteurs suggère que la molécule MDYO a une plus grande tendance à donner des électrons à l'orbitale vacante du substrat accepteur (E_{HOMO} plus élevée) que la molécule DYCD. Ce résultat peut expliquer la forte efficacité d'inhibition de MDYO observée expérimentalement. La différence d'énergie entre E_{LUMO} et E_{HOMO} (ΔE_{gap}) fournit également des informations sur la réaction des molécules inhibitrices.

Lorsque ΔE_{gap} est faible, les pistes d'adsorption entre les inhibiteurs et les surfaces métalliques augmentent car l'énergie nécessaire pour retirer un électron de l'orbitale la moins occupée sera faible [55]. La dureté absolue (η) représente la variation du potentiel chimique divisé par le nombre total d'atomes [56]. Plus la valeur de η est élevée, plus le composé est dur, et plus il est difficile de participer à des réactions chimiques.

La mollesse (σ) est une caractéristique quantitative de la polarisation des nuages d'électrons dans les composés et elle est l'opposé de la dureté [57]. Le MDYO est très réactif en raison de la plus faible valeur de l'écart énergétique ($\Delta E_{\text{gap}} = 7,139$ eV), de la plus grande valeur de la douceur ($\sigma = 0,280$ eV) et de la plus faible valeur du potentiel d'ionisation ($I = 8,1010$ eV).), ces propriétés rendent ce composé plus efficace contre la corrosion des métaux en raison de sa plus grande réactivité. Il a également une valeur d'électronégativité plus élevée ($\chi = 4,540$ eV), ce qui indique que sa molécule peut attirer des électrons pour former une liaison covalente et peut facilement atteindre l'équilibre électronique. L'inhibiteur DYCD est caractérisé par la valeur de dureté la plus élevée ($\eta = 3,703$ eV), ce qui implique que cette molécule est résistante au changement d'électron et, par conséquent, tend à être moins efficace que MDYO.

Tableau IV.8 Paramètres chimiques quantiques calculés des composés MDYO et DYCD au niveau CAM-B3LYP/311++G(d,p)

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	χ (eV)	I (eV)	η (eV)	σ (eV) ⁻¹	ΔN	μ (Debye)
MDYO	-8.110	0,971	7,139	4,540	8,110	3,569	0,280	0,345	1,858
DYCD	-8,142	0,736	7,406	4,439	8,142	3,703	0,270	0,346	0,873

Le moment dipolaire (μ) est un paramètre largement utilisé pour décrire la polarité d'une molécule [58], et le moment dipolaire total ne reflète que la polarité globale de la molécule. Il est clairement démontré dans la littérature que les molécules ayant un moment dipolaire élevé sont plus réactives. Les données regroupées dans le tableau IV.8 montrent que l'inhibiteur MDYO a un moment dipolaire plus élevé que DYCD, ce qui rend son efficacité inhibitrice meilleure.

Le calcul de la fraction d'électrons transférés de l'inhibiteur à la surface du métal (ΔN) a également été réalisé dans cette étude (tableau IV.8). Selon l'étude de Lukovits [59], si la valeur de $\Delta N < 3,6$, l'efficacité de l'inhibiteur est considérée comme bonne. Dans notre cas, le taux de transfert de charge est $\Delta N = 0,345$ eV pour MDYO et $\Delta N = 0,346$ eV pour DYCD et est inférieur à la valeur limite fixée par Lukovits. Nous avons conclu que chacun de ces deux composés a un effet inhibiteur sur la corrosion du métal.

Tableau IV.9 Charges atomiques calculées de MDYO et DYCD au niveau CAM B3LYP/311++G(d,p)

Mulliken			
Atomes	MDYO	Atomes	DYCD
C1	0,107	C1	-0,211
S2	0,061	S2	0,442
C3	-0,222	C3	-0,684
S4	0,067	S4	0,442
C5	-0,268	C5	-0,412
C6	0,444	C6	0,590
O7	-0,441	O7	-0,639
O8	-0,266	C8	-0,493
O9	-0,419	C9	0,590
C10	0,290	C10	-0,493
C11	-0,281	O11	-0,638
C12	-0,210	C12	-0,386

L'analyse de population de Mulliken est utilisée pour identifier les centres d'adsorption des inhibiteurs [60]. Plus les atomes d'une molécule sont chargés négativement, plus leur capacité d'adsorption à la surface du métal par une interaction donneur-accepteur est grande. Les données calculées (tableau IV.9) montrent que les atomes d'oxygène O(7) et O(9) de la molécule MDYO et les atomes O(7) et O(11) de la molécule DYCD sont les plus négatifs, ce qui indique que ces atomes peuvent agir comme centres d'adsorption via leur paire d'électrons libres.

IV.1.6. Conclusion

Deux dérivés de dithioacétal de cétène, MDYO et DCYD ont été synthétisés et évalués en tant qu'inhibiteurs de corrosion de l'acier inoxydable de type 316L dans une solution de HCl 1 M. Les principales conclusions sont les suivantes:

- La perte de masse, la potentiométrie et la spectroscopie d'impédance électrochimique prouvent que la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans un milieu HCl 1M est

réduite en présence de différentes concentrations de MDYO et de DYCD, et cette inhibition augmente avec la concentration de ces deux composés.

- Le mécanisme d'inhibition de l'adsorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier inoxydable 316L implique le blocage des sites anodiques et cathodiques.
- Le diagramme de Nyquist caractérise l'adsorption des molécules d'inhibiteurs sur l'acier inoxydable 316L.
- La microscopie électronique à balayage (SEM-EDX) et la spectroscopie Raman confirment ces résultats.
- Le mécanisme d'adsorption des deux inhibiteurs fait intervenir la physisorption.
- L'énergie d'activation apparente (E_a) de la dissolution du métal et les valeurs élevées de l'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}°) vérifient le caractère physisorption de l'adsorption. Le processus d'adsorption de ces deux molécules suit l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les études théoriques ont révélé que l'adsorption de ces molécules peut également se produire directement via des liaisons "donneur-accepteur" entre les électrons libres des hétéroatomes (oxygène) et les orbitales "d" vacantes des atomes de fer.

IV.2. L'action inhibitrice de 2-(1,3- dithiolan-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD1) et le 2-(1,3-dithian-2-ylidene) cyclohexane-1,3-dione (DYCD2), vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable 316L en milieu acide chlorhydriques 1M.

IV.2.1. Résultats gravimétriques

IV.2.1.1. Effet de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité inhibitrice

L'évolution de l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration des deux inhibiteurs a été examinée par la méthode gravimétrique, les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.13 et le tableau IV.10:

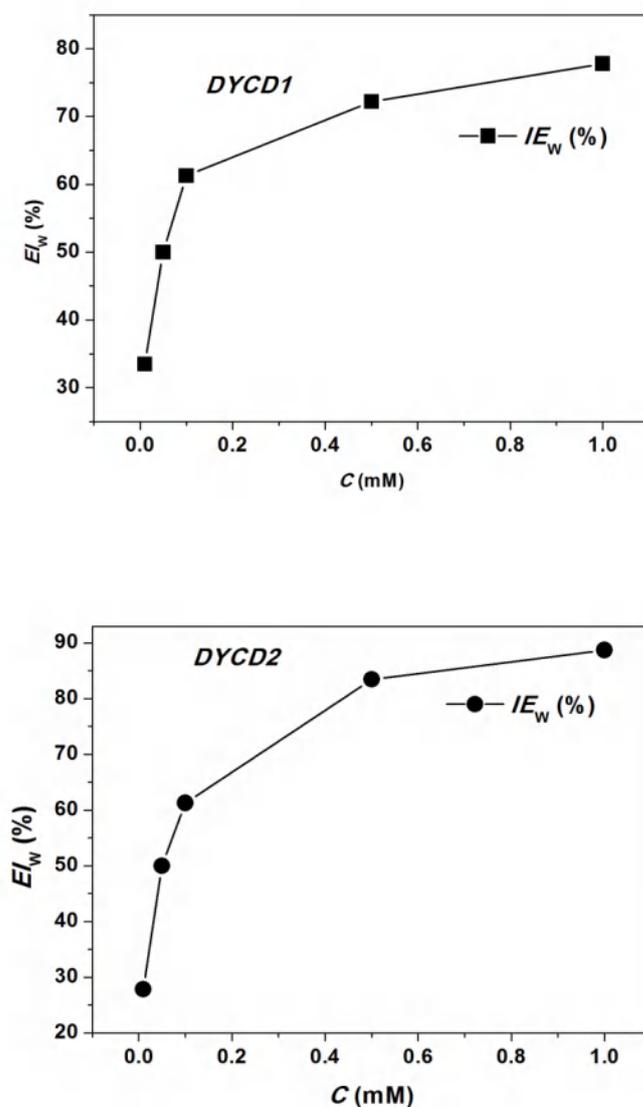


Figure IV.13 Evolution de l'efficacité inhibitrice (IE_w %) dans HCl 1 M à 25 °C en fonction des concentrations de DYCD1 et DYCD2.

On remarque que lors de l'addition de différentes concentrations d'inhibiteurs, l'efficacité d'inhibition et le taux de recouvrement augmentent, alors que la vitesse de corrosion diminue. Cela peut être attribué à une augmentation du nombre de molécules d'inhibiteur adsorbées sur la surface du métal, qui séparent l'acier inoxydable de la solution acide, ce qui retarde la dissolution du métal [61]. D'après le tableau IV.10, on observe que les valeurs de l'efficacité de l'inhibition atteignent une valeur maximale de 77.82 % et 88.72 % pour les inhibiteurs DYCD1 et DYCD2 respectivement à la concentration de 1×10^{-3} M. Ces résultats montrent que le dérivé DYCD2 présente une meilleure performance inhibitrice que le dérivé DYCD1. Ce qui peut être attribuable à une adsorption plus forte et à une meilleure couverture de la surface métallique du DYCD2 [62].

Tableau IV.10 Vitesses de corrosion (W_{corr}) et le taux de recouvrement (θ) de l'acier inoxydable dans HCl 1 M à différentes concentrations de DYCD 1 et DYCD2 à 25 C°.

Inhibiteurs	C (mM)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	θ
	Blanc	0.266	-
DYCD1	1	0.059	0.778
	0.5	0.074	0.722
	0.1	0.103	0.613
	0.05	0.133	0.500
	0.01	0.177	0.335
DYCD2	1	0.030	0.887
	0.5	0.044	0.835
	0.1	0.103	0.613
	0.05	0.133	0.500
	0.01	0.192	0.278

IV.2.1.2. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption peut illustrer l'interaction entre les inhibiteurs et la surface du métal. Deux principaux types d'interaction, la physisorption et la chimisorption, peuvent être utilisés pour décrire le comportement d'adsorption des inhibiteurs [63]. Dans cette étude plusieurs isothermes ont été testées : Langmuir, Temkin et Frumkin, Afin d'obtenir plus

d'informations sur le mode et le mécanisme d'adsorption de ces composés sur la surface de l'acier.

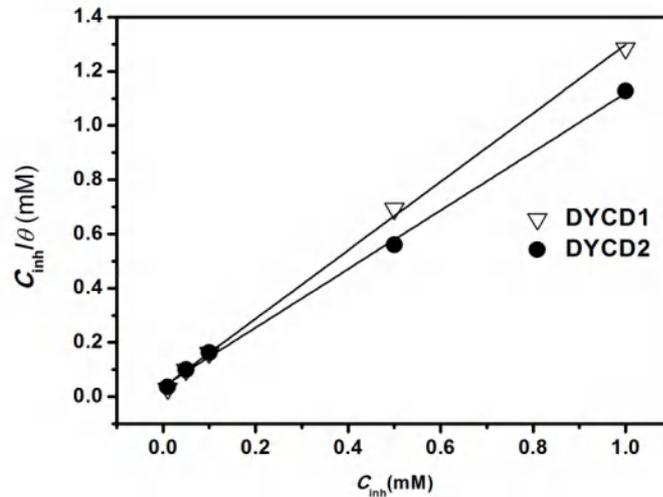


Figure IV.14 Isothermes d'adsorption de Langmuir obtenues pour l'acier 316L dans HCl 1 M en présence de DYCD1 et DYCD2 à 25 C°.

Les tracés de (C_{inh}/θ) en fonction de C_{inh} donnent des lignes droites, avec un coefficient de corrélation linéaire proche de 1 pour les deux inhibiteurs (figure IV.14 et tableau IV.11), Ceci indique que l'adsorption de DYCD1 et DYCD2 sur la surface d'acier inoxydable obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir en milieu HCL 1M. Cependant, La valeur de la constante d'équilibre d'adsorption K_{ads} est liée à l'énergie libre standard d'adsorption ΔG_{ads}° (IV.7), et peut être déterminée à partir des intersections des lignes droites avec l'axe C_{inh}/θ . Les paramètres thermodynamiques d'adsorption de DYCD1 et DYCD2 sont présentés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.11 Paramètres des différentes courbes des isothermes d'adsorption de Langmuir, Frumkin et Temkin du DYCD1 et du DYCD2.

Isotherms	Courbes	Paramètres	
		DYCD1	DYCD2
Langmuir	$\frac{C_{inh}}{\theta} = f(C_{inh})$	$R^2 = 0.99948$ Pente = 1.2637	$R^2 = 0.99945$ Pente = 1.0812
Frumkin	$\ln \left[\frac{C_{inh}(1-\theta)}{\theta} \right] = f(\theta)$	$R^2 = 0.97914$ Pente = 5.9102	$R^2 = 0.99512$ Pente = 2.4736
Temkin	$\theta = f(\ln C_{inh})$	$R^2 = 0.99123$ Pente = 0.0959	$R^2 = 0.99761$ Pente = 0.1354

L'énergie libre standard d'adsorption calculées à partir de l'équation (IV.7), en utilisant les valeurs K_{ads} obtenues à partir de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, sont présentées dans le tableau IV.12

Tableau IV.12 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DYCD1 et DYCD2 sur la surface de l'acier inoxydable dans HCl 1M.

Inhibiteurs	K_{ads} (mM ⁻¹)	ΔG_{ads}° (KJ mol ⁻¹)
DYCD1	28.86	-18.28
DYCD2	26,16	-18.04

Les valeurs enregistrées de ΔG_{ads}° dans cette étude sont moins négative que -20 KJ mol⁻¹ (-18.28 KJ mol⁻¹ pour DYCD1 et -18.04 KJ mol⁻¹ pour DYCD2). Ces valeurs négative de (ΔG_{ads}°), montre que la réaction d'adsorption des molécules des inhibiteurs sur la surface de d'acier inoxydable est spontanée et la formation d'une couche protectrice adsorbée stable [62, 64]. En général les valeurs de ΔG_{ads}° autour de -20 kJ mol⁻¹ ou moins négatives sont associées à une interaction électrostatique entre les molécules d'inhibiteur chargées et la

surface métallique chargée (physisorption), et les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ autour de -40 kJ mol^{-1} ou plus négatives impliquent un partage de charge ou un transfert d'électrons des molécules d'inhibiteur à la surface métallique pour former des liaisons de coordination (chimisorption). Lorsque $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ est entre -20 kJ mol^{-1} et -40 kJ mol^{-1} , cela signifie que les deux types de comportement d'adsorption sont présents ensemble [65,66]. Dans ce travail, les valeurs de $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ calculés sont voisines de -20 kJ mol^{-1} , montrant que les molécules d'inhibiteur sont adsorbées sur la surface du métal par un mécanisme d'adsorption physique.

III.2.1.3. Effet de la température

Les paramètres d'activation du processus de corrosion ont été calculés à partir des droites d'Arrhenius (figure IV.15 et figure IV.16), les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.13. La variation de $\ln W = f(1/T)$ et la variation de $\ln(W/T)$ en fonction de l'inverse de la température sont des lignes droites pour les différentes concentrations d'inhibiteurs en absences en présence de DYCD1 et DYCD2.

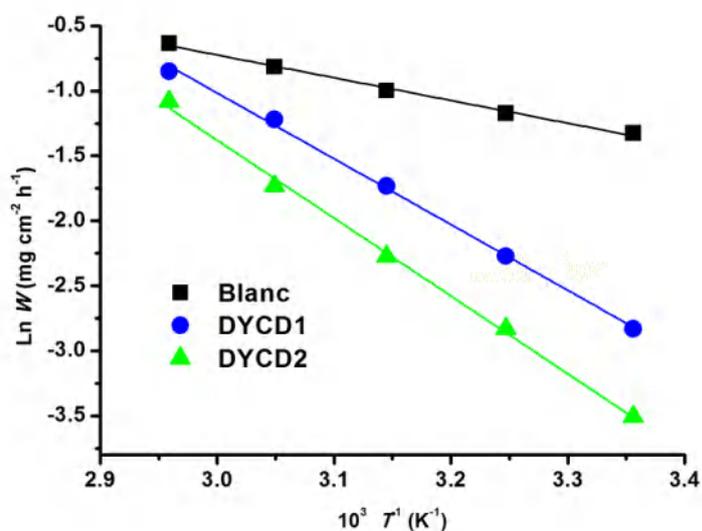


Figure IV.15 Droite d'Arrhenius de la vitesse de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans HCl (1 M) en absence et en présence de DYCD1 et DYCD2 à 1mM.

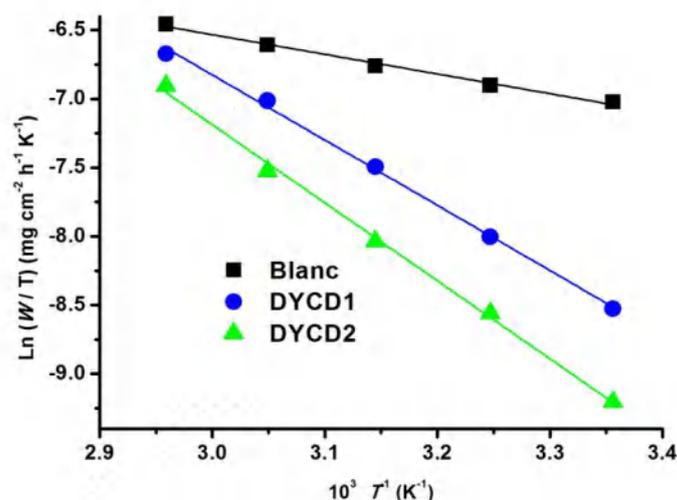


Figure IV.16 Droite alternative d'Arrhenius de la vitesse de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans HCl (1 M) en absence et en présence de DYCD1 et DYCD2 à 1mM.

La valeur de E_a en présence d'inhibiteurs DYCD1 et DYCD2 est supérieure à celle de l'acide seul (blanc). En général les énergies d'activation plus élevées en présence d'inhibiteurs impliquent une réaction lente qui est sensible à la température et signifie une adsorption physique [67]. De plus les valeurs élevées de E_a en présence d'un inhibiteur peuvent aussi être attribuées à la formation d'un film barrière compact sur la surface de l'acier inoxydable [68].

Tableau IV.13 Paramètres d'activation (E_a , ΔH_a° et ΔS_a°) pour l'acier 316L dans HCl 1M en absence et en présence de DYCD1 et DYCD2

Inhibiteurs	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_a° (kJ mol ⁻¹)	ΔS_a° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Blanc	14.54	11.90	-216.16
DYCD1	42.07	39.43	-135.99
DYCD2	49.80	47,16	-115.81

Cependant, les signes positifs des valeurs ΔH_a° révèlent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier, ce qui signifie que la dissolution de l'acier inoxydable est lente en présence de l'inhibiteur [69]. L'entropie d'activation ΔS_a° en présence d'inhibiteurs était plus faible et négative, cela montre que la formation du complexe activé à l'étape déterminante de la vitesse représente une étape d'association qui est plus ordonnée (diminution du désordre) [70]

IV.2.2 Courbes de polarisation

Pour déterminer les paramètres électrochimiques de corrosion, les courbes potentiodynamiques ont été effectuées. Les tracés de Tafel de l'acier inoxydable sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur DYCD1 et DYCD2 dans une solution HCl 1 M sont présentés sur la figure IV.17. Les paramètres électrochimiques correspondants, tels que le potentiel de corrosion (E_{corr}), les densités de courant de corrosion (I_{corr}), les pentes cathodiques de Tafel (β_c) et les efficacités d'inhibition ($IE_p\%$), sont indiqués dans le tableau IV.14.

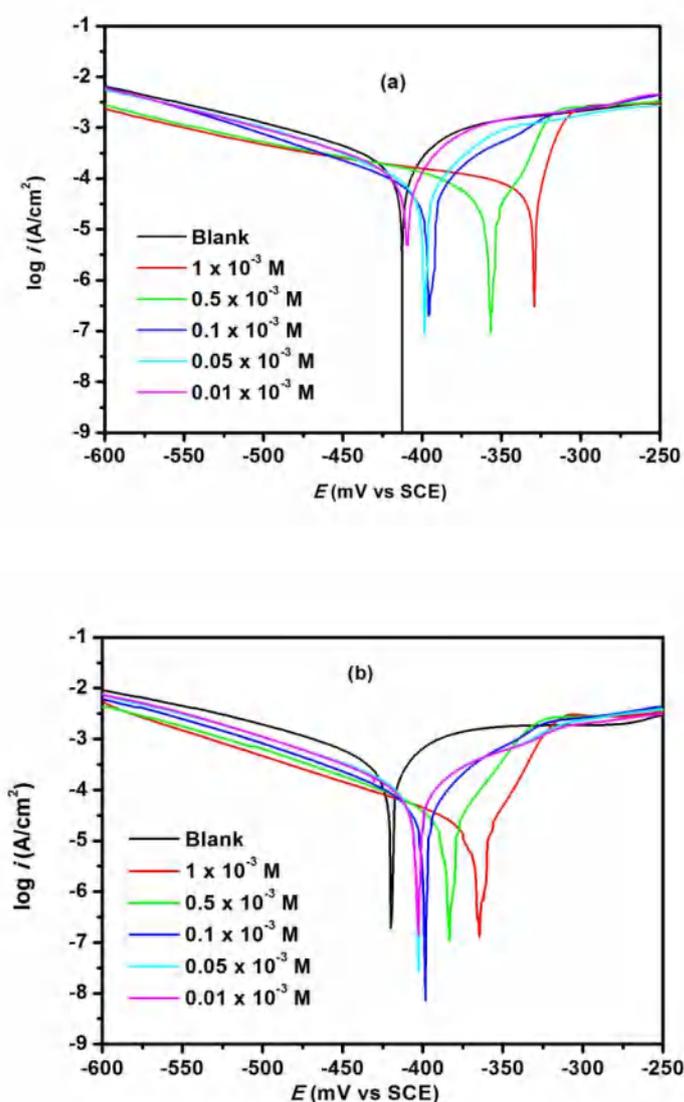


Figure IV.17 Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 316L dans HCl 1 M en absence et en présence de différente concentration de (a) DYCD1 et de (b) DYCD2 à température ambiante.

La figure IV.17 montre que les formes des courbes de polarisation potentiodynamique à différentes concentrations étaient similaires pour les deux dérivés, ce qui montre que le mécanisme de réaction du processus de résistance à la corrosion n'a pas été modifié pour les inhibiteurs étudiés [71].

D'après Les résultats présentés dans le tableau IV.14 et la figure IV.17, il est observé que les valeurs I_{corr} diminuent considérablement avec l'augmentation de la concentration des deux inhibiteurs, ce qui indique que la performance d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur. On peut également observer que l'ajout des inhibiteurs dans le milieu de corrosion déplace le potentiel E_{corr} vers des valeurs plus positives (tableau IV.14). Cependant, si le changement des valeurs E_{corr} est inférieur à 80 mV, alors ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixte [72]. Dans notre cas, le changement maximal pour DYCD2 est inférieure à 80 mV ce qui indique que ce composé agit comme un inhibiteur de type mixte, tandis que le plus grand déplacement observé pour DYCD1 était de 90 mV à une concentration de 1 mM. Ce qui montre que l'ajout d'inhibiteurs à une solution de 1 M HCl réduit à la fois la dissolution anodique de l'acier inoxydable et la réaction cathodique d'évolution de l'hydrogène [73].

Tableau IV.14 Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de DYCD 1 et DYCD 2 pour la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans HCl 1M obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

<i>Inhibiteurs</i>	<i>C</i> (mM)	$-E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$-\beta_c$ (mV/dec)	I_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	IE_p (%)
DYCD1	Blanc	420.00	126.70	467.74	-
	1	330.00	200.00	72.44	84.51
	0.5	356.43	182.85	90.85	80.58
	0.1	395.63	115.38	161.56	65.46
	0.05	398.13	133.93	185.88	60.26
	0.01	410.00	127.66	239.90	48.71
DYCD2	1	380.00	111.26	42.17	90.98
	0.5	383.75	120.00	74.99	83.97
	0.1	390.00	114.29	120.23	74.30
	0.05	402.50	116.67	194.29	58.46
	0.01	403.13	112.18	243.42	47.96

La meilleure inhibition de la corrosion obtenue à des concentrations plus élevées des deux inhibiteurs pourrait être due à l'adsorption d'un plus grand nombre de molécules sur la surface du métal, réduisant ainsi la zone accessible à l'attaque du milieu corrosif [74]. A la concentration maximale des inhibiteurs (1 mM) l'efficacité d'inhibition suit l'ordre : DYCD2 > DYCD1. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de la gravimétrie

IV.2.3. Impédance électrochimique

Pour mieux comprendre le mécanisme de protection et l'efficacité anticorrosive des deux composés DYCD1 et DYCD2, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été utilisé.

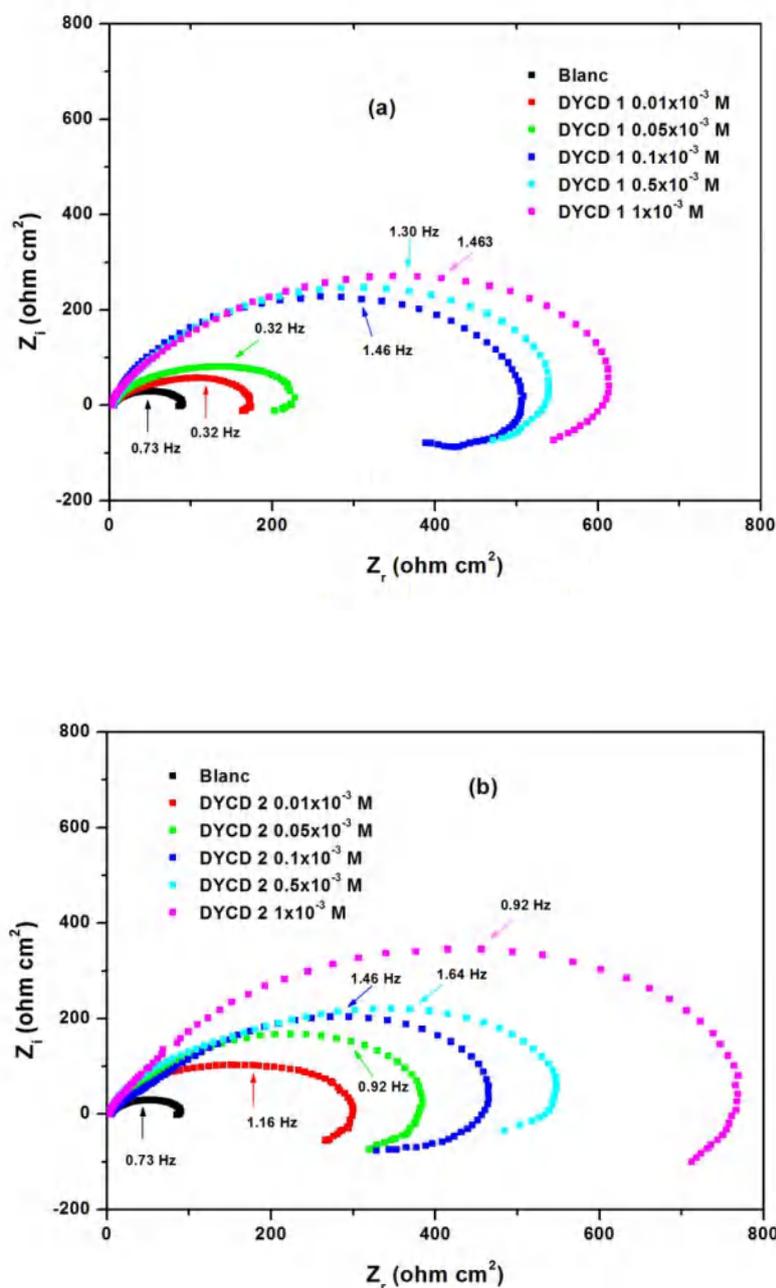


Figure. IV.18 Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'acier inoxydable 316L dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de (a) DYCD1et de (b) DYCD2 à température ambiante

Les diagrammes de Nyquist obtenues après 1 heure d'immersion dans HCl 1 M pour la l'acier inoxydable 316 L en absence et en présence de différentes concentrations de DYCD1 et DYCD2 à température ambiante sont montrés dans la figure IV.18. Il peut être vu que es tracés de Nyquist, en absence et en présence d'inhibiteur, sont caractérisés par une boucle

capacitive aux hautes fréquences (HF) suivi par une boucle inductive aux basses fréquences (LF), Les boucles capacitive sont attribuées au processus de transfert de charge. Les boucles inductives aux basses fréquences sont liés la relaxation des composés adsorbés qui couvrent la surface de l'acier [29,75]. Plusieurs études ont obtenu des spectres similaires aux diagrammes de Nyquist de composés DYCD1 et DYCD2 [76,77], et le circuit équivalent qui a été proposé pour la simulation des spectres expérimentaux est présenté sur la figure IV.7.

Tableau IV.15 Paramètres électrochimiques obtenus par la spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'acier inoxydable 316L dans HCl 1 M en absence et en présence de différentes concentrations de DYCD1 et DYCD2.

	C_{inh} (M)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Y_0 ($\mu \Omega \text{ s}^{-n} \text{ cm}^{-2}$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	L	IE (%)
	Blanc	2.887	80.59	3924.1	0.69187	2454.37	88.2	-
DYCD1	0.01×10^{-3}	2.157	151.1	2877.9	0.66991	2275.67	354.5	46.66
	0.05×10^{-3}	2.561	198.9	2072.3	0.71964	1697.65	352.2	59.48
	0.10×10^{-3}	6.963	336.3	220.86	0.93010	189.14	933.1	76.04
	0.50×10^{-3}	7.413	360.0	260.22	0.91023	215.46	697.9	77.61
	1.00×10^{-3}	5.151	441.2	191.80	0.85865	140.18	446.1	81.73
DYCD2	0.01×10^{-3}	1.169	192.4	739.82	0.74215	443.36	766.6	58.11
	0.05×10^{-3}	5.081	264.4	461.21	0.84279	350.05	415.5	69.52
	0.10×10^{-3}	9.54	349.5	322.76	0.77563	196.23	186.6	76.94
	0.50×10^{-3}	8.092	492.4	258.55	0.73678	139.88	123.4	83.36
	1.00×10^{-3}	9.668	513.5	217.54	0.90887	185.84	1716	84.31

Les valeurs des paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier inoxydables en milieu HCl 1M obtenues pour différentes concentrations de DYCD1 et DYCD2 par spectroscopie d'impédance électrochimique sont regroupés dans le tableau IV.15. Il peut être observé à partir des données d'impédance que la valeur de la résistance de transfert de charge R_{ct} augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteurs qui indique aussi une augmentation de l'efficacité d'inhibition de la corrosion. On peut également observer que la capacité à double couche C_{dl} diminue avec l'augmentation de l'efficacité de l'inhibition, ce qui peut être expliquer par l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier inoxydable après le déplacement des molécules d'eau et des autres ions déjà adsorbés sur la surface de l'acier [78].

L'efficacité d'inhibition de la corrosion atteint une valeur maximale 81.73 % pour le DYCD1 et de 84.31% pour DYCD2 à la concentration de 10^{-3} M. nous pouvons conclure que le dérivé DYCD2 est plus efficace que DYCD1 en milieu HCl 1M.

IV.2.4. Analyse de surface de l'acier inoxydable

IV.2.4.1. Microscopie électronique à balayage (MEB et EDX)

La morphologie de la surface de l'acier inoxydable a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) sur des images prises avant et après immersion dans l'électrolyte. Les analyses EDX sont réalisées pour identifier les éléments présents à la surface de l'acier. Les images MEB de la surface de l'acier 316L après 3 heures d'immersion dans du HCl 1M en l'absence et en présence d'une concentration 10^{-3} M de DYCD1 et de DYCD2 sont présentées dans la figure IV.19. Les résultats EDX correspondants sont présentés dans la figure IV.20 et le tableau IV.16.

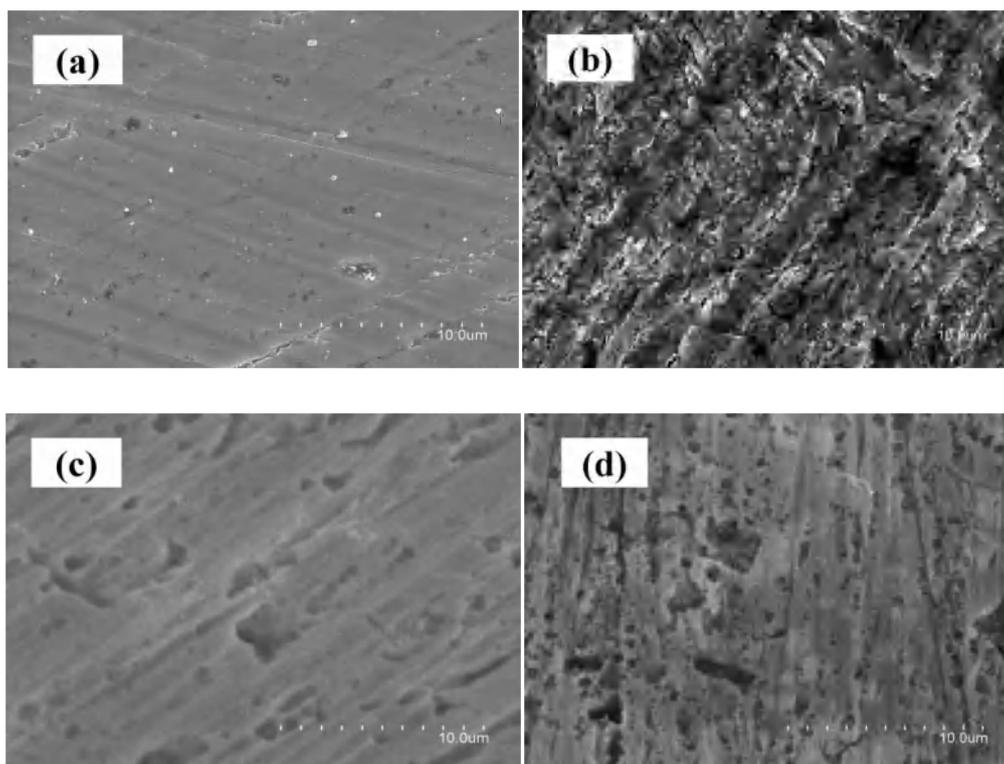


Figure IV.19 Micrographies (MEB) de la surface de l'acier inoxydable, (a) avant immersion dans HCl 1M, (b) après 3 h d'immersion à 25 C° dans HCl 1M, après 3 heures d'immersion à 25 C° dans HCl + 10^{-3} mol/L d'inhibiteur, (c) DYCD1, et (d) DYCD2

On remarque sur l'image de la figure IV.19.b, que la surface de l'acier après immersion dans HCl 1M est fortement corrodée par comparaison avec la surface uniforme de l'acier non immergé (figure IV.19.a). Par contre nous constatons sur les deux images de la surface de l'acier inoxydable obtenus dans les mêmes conditions et en présence de DYCD1 et DYCD2 (figure IV.19.c et d) qu'elle était moins et légèrement endommagée. Cela indique que les molécules de DYCD1 et DYCD2 ont empêché la dégradation et la corrosion de l'acier inoxydable en créant un film d'inhibiteur sur la surface de manière à diminuer la vitesse de corrosion.

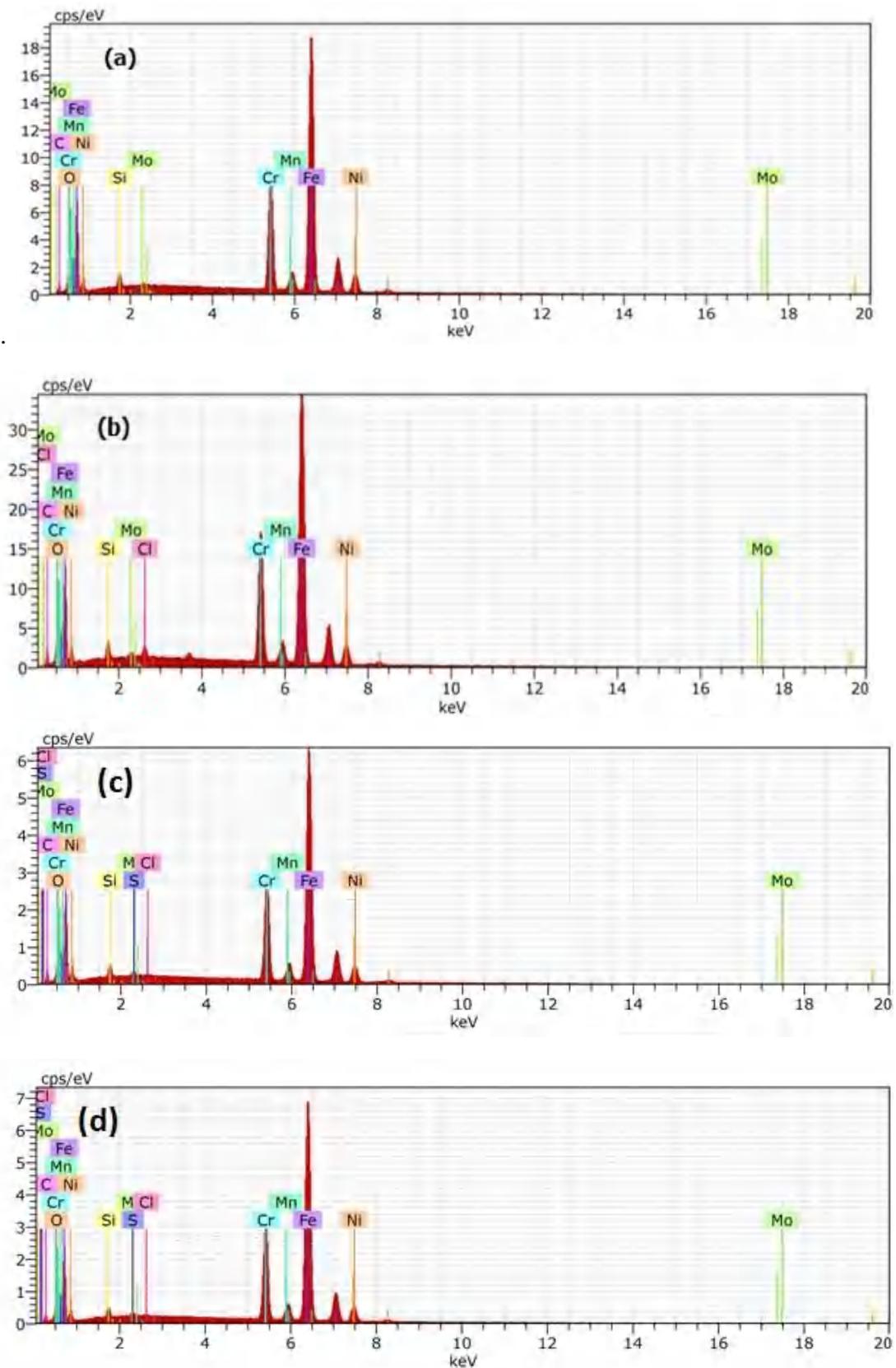


Figure IV.20 Spectres EDX de la surface de l'acier inoxydable (a) avant immersion dans 1 M HCl, (b) après 3 h d'immersion dans 1 M HCl à 25 C°, après 3 h d'immersion à 25 C° dans 1 M HCl en présence de 10^{-3} mol/L d'inhibiteur, (c) DYCD1, et (d) DYCD2.

Tableau IV.16 Composition des éléments (% atomique) de surface de l'acier inoxydable après une immersion de 3h dans 1M HCl sans et avec 1 Mm DYCD1 et 1 mM de DYCD2, obtenue par analyse EDX.

Elements (at. %)	Fe	C	O	S	Cl
Acier inoxydable seul	58.71	13.81	2.99	-	-
Acier inoxydable dans HCl 1 M	52.38	18.04	7.37	-	0.88
Acier inoxydable dans HCl 1 M et en présence de DYCD1	54.25	19.71	3.09	0.12	0.18
Acier inoxydable dans HCl 1 M et en présence de DYCD2	58.32	14.89	2.91	0.14	0.16

L'analyse EDX effectuée sur la surface métallique montre que sur l'échantillon d'acier inoxydable plongé dans la solution 1M HCl sans inhibiteurs (figure IV.20.b), le pic caractéristique du le soufre (S) était absent alors que ce pic est apparu en présence de 10^{-3} M de DYCD1 et DYCD2 (figure IV.20.c et d). D'autre part on peut remarquer qu'il y a une diminution de la teneur en chlore et en oxygène en présence des deux inhibiteurs, ces observations peuvent confirmer l'adsorption des molécules de MYCD1 et DYCD2 sur la surface métallique (tableau IV.16). En outre DYCD2 présente le pourcentage atomique le plus élevé de soufre (S) et le pourcentage atomique le plus faible de chlore ce qui traduit l'efficacité inhibitrice élevée de DYCD2. La plus grande teneur en oxygène est remarquée en présence de HCl 1M sans inhibiteurs, cela peut être dû à la présence des produits de corrosion (oxyde de fer) sur la surface du métal.

IV.2.4.2. Spectrométrie Raman

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse non destructive fondée sur la détection des photons diffusés suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique. Cette technique d'analyse de surface a été réalisée dans le but d'identifier la nature des produits excitants sur la surface métallique après l'attaque et la corrosion du métal.

La figure IV.21 représente les Spectres Raman pour l'acier inoxydable immergé dans le milieu HCl 1M pendant 24 heures en absence et en présence des inhibiteurs DYCD1 et DYCD2. La figure IV.21.b montre le spectre de la surface de l'acier inoxydable dans le milieu corrosif et en absence des inhibiteurs, ce spectre indique la présence des pics relatifs à l'hématite $\alpha - Fe_2O_3$ (219 cm^{-1} , 283 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 489 cm^{-1} , 603 cm^{-1} , et 1301 cm^{-1}) et à la

magnétite Fe_3O_4 (665 cm^{-1}) [43]. L'analyse des spectres Raman en présence des deux inhibiteurs (figure IV.21.c et d), nous a permis de remarquer l'absence des pics des produits de corrosion présents dans le spectre de la figure IV.21.b cette observation est probablement liée à la diminution du contact entre le métal et la solution d'acide chlorhydrique par l'adsorption des inhibiteurs et la formation d'un film protecteur à la surface métallique. Enfin, on peut conclure qu'il y a un bon accord entre l'ensemble des résultats obtenus par les techniques d'analyse de surface (MEB /EDX et Raman) et les résultats expérimentaux

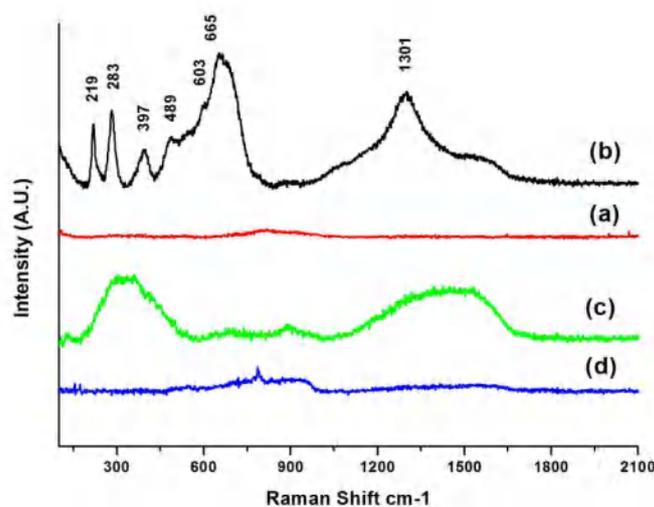


Figure IV.21 Spectres Raman pour l'acier inoxydable (a), en présence de 1 M HCl (b) et après addition de DYCD1 (c) et de DYCD2 (d).

IV.2.5. Etude théorique (Calculs quantiques de chimie computationnelle)

Des calculs de DFT ont été effectués pour étudier les propriétés électroniques et structurales des inhibiteurs et établir leur corrélation avec les efficacités d'inhibition. Le logiciel Gaussian09 [79] a été utilisé pour tous les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) de cette étude. La fonction B3LYP [80,81] et l'ensemble de base 6-311G(d,p) ont été utilisés pour tous les calculs. Cette approche a été utilisée avec succès par plusieurs groupes de recherche et un bon accord entre la théorie et l'expérience a été trouvée [82,83]. Tous les états fondamentaux ont été confirmés par l'analyse des fréquences vibratoires (aucune fréquence imaginaire). Les paramètres de chimie quantique pour les molécules de DYCD1 et DYCD2, notamment : le gap énergétique (ΔE_{Gap}), l'énergie d'ionisation (I), l'électronégativité (χ), le potentiel chimique (π), la dureté globale (η) et la mollesse (σ) ont été calculés et listés dans le tableau IV.17.

Afin de mieux comprendre la structure moléculaire et les propriétés électroniques des molécules synthétisées, des calculs de chimie quantique basés sur la méthode DFT ont été effectués. Tout d'abord, les structures moléculaires de tous les tautomères possibles des composés DYCD1 et DYCD2 ont été optimisées au niveau B3LYP/6-311G (d, p) et sont présentées dans la figure IV.22. Comme on peut le voir, pour DYCD1 et DYCD2, la forme cétone est significativement plus stable que les formes énoliques avec une énergie relative allant de 18 à 34 kcal/mol. Cela suggère que la forme cétone est le tautomère dominant pour DC1 et DC2, et elle a donc été sélectionnée pour les calculs DFT suivants.

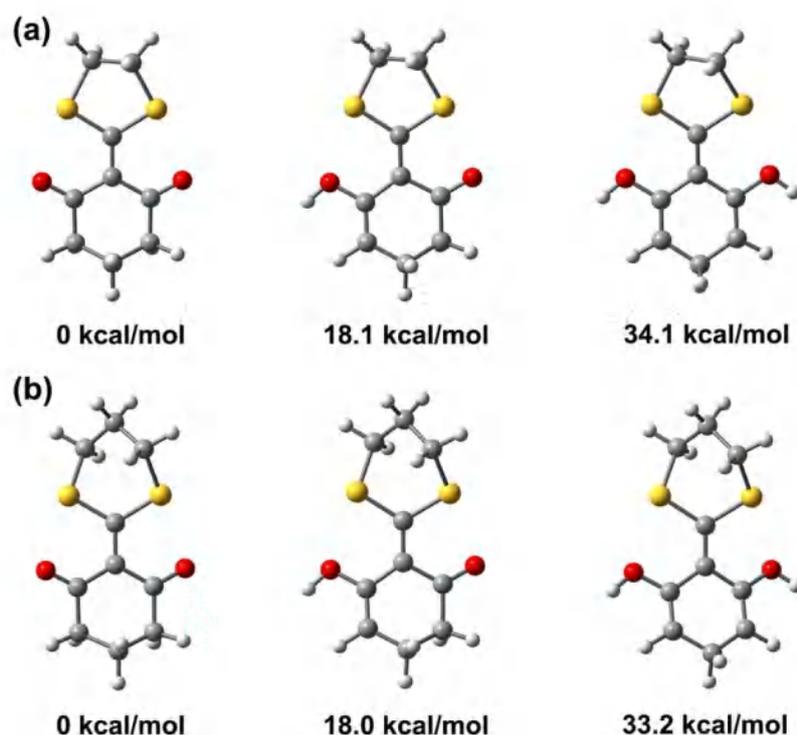


Figure IV.22 Structure moléculaire optimisée de tous les tautomères possibles des composés DYCD1(a) et DYCD2 (b) ainsi que leurs énergies relatives en kcal/mol calculées au niveau B3LYP/6-311G(d,p).

L'énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}) et l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}), sont des paramètres importants qui caractérisent la réactivité des composés organiques [84-87]. Les énergies et distributions FMO (HOMO et LUMO) des composés DYCD1 et DYCD2 ont été calculées et les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.23. On a constaté que l'HOMO et le LUMO des composés étudiés sont principalement situés sur les atomes de soufre et les groupes carbonyles α , β -insaturés. Cela suggère que ces fragments peuvent à la fois accepter ou donner des électrons. L'analyse

des HOMOs indique également que les proportions sur les atomes S sont plus élevées que sur les atomes O, ce qui suggère que les premiers sont plus nucléophiles que les seconds.

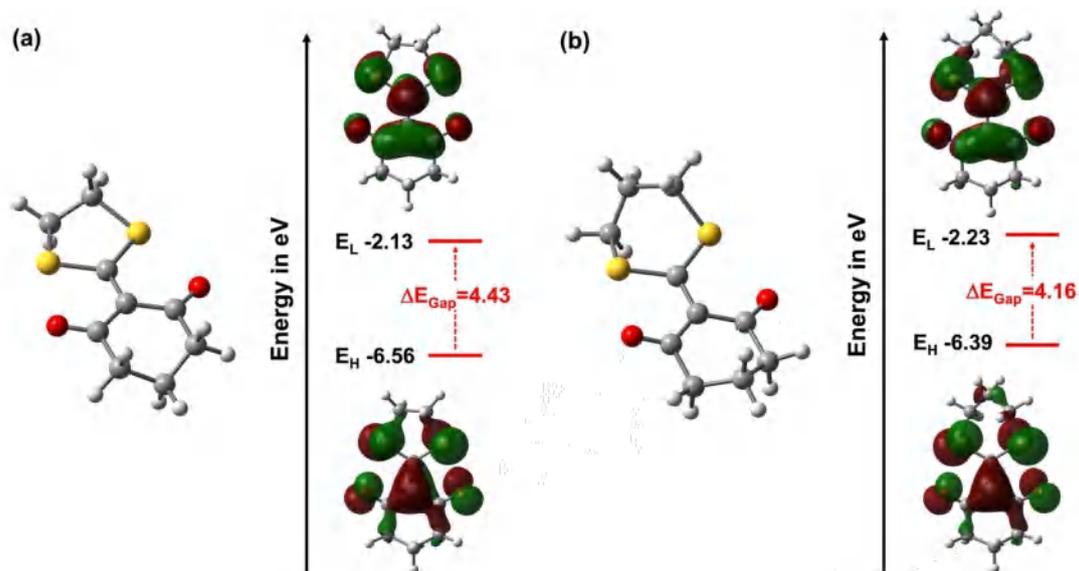


Figure IV.23. Energies et distributions des orbitales moléculaires frontières des tautomères les plus stables des composés DYCD1 (a) et DYCD2 (b) obtenues en phase gazeuse au niveau B3LYP/6-311G(d,p).

Les paramètres de chimie quantique pour DYCD1 et DYCD2 sont calculées et regroupés dans le (tableau IV.17). Il est généralement admis qu'une molécule ayant une valeur E_{HOMO} plus élevée et/ou une valeur E_{LUMO} plus faible devrait avoir une efficacité d'inhibition plus élevée [88]. La différence d'énergie de gap (ΔE_{Gap}) entre E_{LUMO} et E_{HOMO} est un paramètre indiquant la réactivité d'une molécule vis-à-vis de la surface métallique. La valeur la plus faible de ΔE peut être corrélée à une bonne réactivité et à un bon potentiel inhibiteur de la molécule testée [89]. Comme observé dans le tableau IV.17, DYCD2 présente une valeur plus élevée de E_{HOMO} et une valeur plus faible de E_{LUMO} , ainsi qu'une faible valeur d'énergie de gap ΔE , ce qui révèle une plus grande réactivité et une grande efficacité d'inhibition.

Tableau IV.17 Paramètres chimiques quantiques calculés des composés DYCD1 et DYCD2 au niveau CAM-B3LYP/311++G(d,p)

Composé	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE_{Gap} (eV)	χ (eV)	I (eV)	η (eV)	σ (eV) ⁻¹	ΔN	μ (Debye)
DYCD1	-6.56	-2.13	4.43	4.35	6.56	2.22	0.23	0.60	1.40
DYCD2	-6.39	-2.23	4.16	4.31	6.36	2.08	0.23	0.65	1.76

Le moment dipolaire (μ) est la mesure de la polarité de liaison pour la molécule [72]. Une valeur élevée de μ indique une forte adsorption de la molécule d'inhibiteur à la surface du métal, ce qui indique une plus grande efficacité de l'inhibition [90]. Dans notre étude, le moment dipolaire est 1.40 D pour DYCD1 et 1.76 D pour DYCD2. La valeur du moment dipolaire élevé de composé DYCD2 indique une plus forte adsorption de ces molécules sur la surface du métal par rapport à DYCD1.

La fraction d'électrons transférés de l'inhibiteur à la surface de l'acier inoxydable (ΔN) a été également calculée et indiquée dans le tableau IV.17. Les valeurs de (ΔN) représentent le nombre de charges électroniques échangées entre la surface et l'espèce adsorbée ; en d'autres termes, qui seront transférées de l'inhibiteur à la surface du Fe [91]. Si $\Delta N < 3,6$, l'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de don d'électrons à la surface de l'acier [92]. Dans cette étude, les valeurs de ΔN des deux inhibiteurs synthétisés présentent des valeurs inférieures à 3,6 (0, 0.60 et 0,65), indiquent la capacité de ces deux composés à donner des électrons à la surface métallique.

L'inhibiteur avec une plus petite valeur de dureté globale η devrait montrer une plus grande efficacité d'inhibition [88]. Selon les résultats du tableau IV.16, l'inhibiteur DYCD2 a la plus petite valeur de η , ce qui confirme l'efficacité plus élevée de DYCD2. L'ensemble des paramètres de chimie quantique (E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE_{Gap} , ΔN , μ et η) pour ces deux inhibiteurs est en accord avec l'ordre de l'efficacité de l'inhibition $\text{DYCD2} > \text{DYCD1}$.

Tableau IV.18 Les charges de Mulliken des différents atomes de DYCD1 et DYCD2

DYCD1		DYCD2	
Atom	Charge	Atom	Charge
C1	0.238257	C1	0.233860
C2	0.050428	C2	0.056351
C3	0.010522	C3	0.009522
C4	0.054976	C4	0.044447
C5	0.239946	C5	0.230167
C6	-0.134929	C6	-0.103644
C7	-0.306378	C7	-0.309631
O8	-0.336577	O8	-0.335091
O9	-0.339013	O9	-0.329181
S10	0.308266	S10	0.286224
C11	-0.046443	C11	-0.107405
C12	-0.047091	C12	0.144852
S13	0.308037	C13	-0.107232
		S14	0.286762

En général, les charges de Mulliken ont été souvent utilisées pour analyser les sites activés par l'adsorption et l'interaction électronique donneur-accepteur entre les molécules d'inhibiteurs et les atomes de métal [93]. Les charges Mulliken des atomes des deux inhibiteurs ont été calculées et présentées dans le Tableau IV.18. L'examen des données obtenues montre que les variations négatives les plus importantes sont portés par les atomes C6, C7, O8 et O9 dans le cas de DYCD1 et les atomes C6, C7, O8, O9 et C11 de la molécule DYCD2, ce qui montre que ces atomes sont les principaux atomes actifs probables pour réaliser l'adsorption sur la surface de l'acier.

IV.2.4. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie de l'étude permet de déduire les conclusions suivantes :

L'efficacité inhibitrice de **DYCD1** et **DYCD2** augmente avec leur concentration. Ces deux composés sont de bons inhibiteurs de corrosion de l'acier inoxydable en milieu acide chloruré. Leur pouvoir inhibiteur suit l'ordre : **DYCD2** > **DYCD1**. Le produit **DYCD2** a une grande réactivité et mieux adsorber sur la surface métallique, cela est lié au plus grands nombre des atomes actifs présents dans la structure de ce dernier, forment un film plus stable limitant l'accès de la solution corrosif. Le mode d'action de ces inhibiteurs est basé sur l'adsorption sur la surface d'acier inoxydable selon le model d'adsorption de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques calculés confirment la spontanéité du processus d'adsorption et la physisorption de ces dérivés de dithioacétal de cétène.

L'étude par les techniques d'analyse de surface a montré l'existence d'un film d'inhibiteur qui protège la surface métallique. Les calculs théorique et l'ensemble des paramètres de chimie quantique (E_{LUMO} , E_{HOMO} , ΔE_{Gap} , ΔN , μ , η et les charges de Mulliken) ont confirmé que le **DYCD2** présentent la meilleure efficacité inhibitrice et l'étude théorique est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

- [1] M. Rbaa, B. Lakhrissi, Surf. Interfaces. 15 (2019) 43–59.
- [2] Z. Salarvand, M. Amirnasr, M. Talebian, K. Raeissi, S. Meghdadi, Corros. Sci. 114 (2017)133-145.
- [3] M. Yadav, R.R. Sinha, S. Kumar, I. Bahadur, E.E. Ebenso, J. Mol. Liq. 208 (2015) 322-332.
- [4] M. El Faydya, M. Rbaaa, L. Lakhrissia, B. Lakhrissia, I. Waradb, A. Zarroukc, I. B. Obot, Surf. Interfaces. 14 (2019) 222–237.
- [5] D. Daoud, T. Douadi, H. Hamani, S. Chafaa, M. Al-Noaimi, Corros. Sci., 94 (2015) 21-37.
- [6] N.A.F. Al-Rawashdeh, A.S. Alshamsi, S. Hisaindee, J. Graham, N. Al Shamisi, Int. J. Electrochem. Sci. 12 (2017) 8535-8551.
- [7] A. Bousskri, A. Anejjar, M. Messali, R. Salghi, O. Benali, Y. Karzazi, S. Jodeh, M. Zougagh, E.E. Ebenso, B. Hammouti, J. Mol. Liq. 211 (2015) 1000-1008.
- [8] S. Bashir, V. Sharma, H. Lgaz, I.M. Chung, A. Singh, A. Kumar, J. Mol. Liq. 263 (2018) 454-462.
- [9] R. Solmaz, Corros. Sci. 79 (2014) 169-176.
- [10] B. Xu, Y. Liu, X. Yin, W. Yong, Y. Chen, Corros. Sci. 74 (2013) 206-213.
- [11] R. Solmaz, G. Kardas, M. Culha, B. Yazici, M. Erbil, Electrochim. Acta. 53:20 (2008).
- [12] O. Sanni, A.P.I. Popoola, O.S.I. Fayomi, J. Bio. Tribo Corros. 5:4 (2019) 1-8.
- [13] G.M. Schmid, H.J. Huang, Corros. Sci. 20(8-9) (1980) 1041-1057.
- [14] A. Salhi, S. Tighadouini, M. El-Massaoudi, M. Elbelghiti, A. Bouyanzer, S. Radi, S. El Barkany, F. Bentiss, A. Zarrouk, J. Mol. Liq. 248 (2017) 340-349.
- [15] S. Martinez, I. Stern, Appl. Surf. Sci. 199(1-4) (2002) 83-89.
- [16] S.S. Abd El Rehim, M. A.M. Ibrahim, K.F. Khalid, Mater. Chem. Phys. 70:3 (2001) 268- 273.
- [17] L. Zhou, Y.L. Lv, Y.X. Hu, J.H. Zhao, X. Xia, X. Li, J. Mol. Liq. 249 (2018) 179-187.
- [18] M. El Azzouzi, A. Aouniti, S. Tighadouin, H. Elmsellem, S. Radi, B. Hammouti, A.El Assyry, F. Bentiss, A. Zarrouk, J. Mol. Liq. 221 (2016) 633-641.

- [19] Y. Sasikumar, A.S. Adekunle, L.O. Olasunkanmi, I. Bahadur, R.Baskar, M.M. Kabanda, I.B. Obot, E.E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* 211 (2015) 105-118.
- [20] M. Mahdavian, M. Attar, *Corros. Sci.* 51:2 (2009) 409-414.
- [21] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, O.A. Hazzazi, M.N. Abbas, *Corros. Sci.* 51:3 (2009) 658-667.
- [22] M.A. Amin, M. M. Ibrahim, *Corros. Sci.* 53:3 (2011) 873-885.
- [23] M. A. Amin , S. S. Abd El Rehim , H. T.M. Abdel-Fatah, *Corros. Sci.* 51:4 (2009) 882-894.
- [24] E. McCafferty, *Corros. Sci.* 47:12 (2005), 3202-3215.
- [25] G. Quartarone, T. Bellomi, A. Zingales, *Corros. Sci.* 45:4 (2003) 715-733.
- [26] N.T. Thomas, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* 119:11 (1972) 1450-1456.
- [27] B. Ait Addi, B. El Ibrahim, A. Ait Addi, A. Shaban, E. Ait Addi, M. Hamdani, *Electroanalysis.* 33:3 (2021) 804 –819.
- [28] D. Landolt, *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux*, 1st Edition. Alden Press, Oxford, 1993.
- [29] L.L. Liano, S. Mo, H.Q. Luo, N.B. Li, *J. Colloid Interface Sci.* 499 (2017) 110-119.
- [30] P. Mourya, P. Singh, A.K. Tewari, R.B. Rastogi, M.M. Singh, *Corros. Sci.* 95 (2015) 71-87.
- [31] X. Li, S. Deng, H. Fu, *Corros. Sci.* 53:1 (2011) 302-309.
- [32] I. benhammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, *J. Dispers. Sci. Technol.* 41 :7 (2020)1001-1021.
- [33] X. Li, S. Deng, T. Lin, X. Xie, X. Xu, *J. Mol. Liq.* 274 (2019) 77-89.
- [34] H. Heydari, M. Talebian, Z. Salarvand, K. Raeissi, *J. Mol. Liq.* 254 (2018) 177-187.
- [35] A. Singh, K.R. Ansari, A. Kumar, W. Liu, C. Songsong, *J. Alloys Compd.*, 712 (2017) 121-133.
- [36] A.K. Singh, P. Singh, *J. Ind. Eng. Chem.* 21 (2015) 552-560.
- [37] P. Leena, Z. Hukuman N. H., A. R. Biju and M. Jisha, *J. Electrochem. Sci. Technol.* 10:2 (2019) 231-243.
- [38] E. Gutiérrez, J.A. Rodríguez, J. Cruz-Borbolla, J.G. Alvarado-Rodríguez, P. Thangarasu, *Corros. Sci.* 108 (2016) 23-25.
- [39] H. Hamani, T. Douadi, M. Al-Noaimi, S. Issaadi, D. Daoud, S. Chafaa, *Corros. Sci.* 88 (2014) 234-245.
- [40] A.K. Singh, S. Mohapatra, B. Pani, *J. Ind. Eng. Chem.* 33 (2016) 288.

- [41] P. Geethamani, P.K. Kasthuri, J. Taiwan. Inst. Chem. Eng. 63 (2016) 490.
- [42] H. Gerengi, H.I. Ugras, M.M. Solomon, S.A. Umoren, M. Kurtay, N. Atar, J. Adhes. Sci. Technol. 30:21 (2016) 2383-2403.
- [43] L. Bellot-Gurlet, D. Neff, S. Réguer, J. Monnier, M. Saheb, P. Dillmann, J. Nano Res. 8 (2009) 147-156.
- [44] A.G. Nasibulin, S. Rackauskas, H. Jiang, Y. Tian, P.R. Mudimela, S.D. Shandakov, and al, Nano Res. 2 (2009) 373-379.
- [45] P. Colomban, S. Cherifi, G. Despert, J. Raman Spectrosc. 39:7 (2008) 881-886.
- [46] M. D. Hanwell, D.E. Curtis, D.C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, G.R. Hutchison, J. Cheminform. 4 (2012) 17.
- [47] F. Neese, Software update: the ORCA program system, version 4.0, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.8:1 (2018) e1327.
- [48] F. Neese, The ORCA program system, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 2:1 (2012) 73-78.
- [49] T. Yanai, D.P. Tew, N.C. Handy, Chem. Phys. Lett. 393:1-3 (2004) 51-57.
- [50] F. Weigend, R. Ahlrichs, Phys. Chem. Chem. Phys.7 (2005) 3297-3305.
- [51] T.Y. Nikolaienko, L. A. Bulavin, D. M. Hovorun, Theor. Chem. 1050 (2014) 15-22.
- [52] R.G. Pearson, Inorg. Chem. 27:4 (1988) 734-740.
- [53] D. Costa, P. Marcus, Adsorption of organic inhibitor molecules on metal and oxidized surfaces studied by atomistic theoretical methods, in: C. D. Taylor, P. Marcus, Molecular modeling of corrosion processes scientific development and engineering applications. Wiley, New Jersey, 2015, 125-156.
- [54] M. Finsgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milosev, Electrochim. Acta. 53:28 (2008) 8287-8297.
- [55] Z. El Adnani, M. Mcharfi, M. Sfaira, M. Benzakour, A. Benjelloun, M.E. Touhami, Corros. Sci. 68 (2013) 223-230.
- [56] E.E. Ebenso, D.A. Isabirye, N.O. Eddy, Int. J. Mol Sci. 11:6 (2010) 2473-2498.
- [57] R.G. Parr, R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 105:26 (1983) 7512-7516.
- [58] H.Wang, X. Wang, H.Wang, L.Wang, A. Liu, J. Mol Model. 13 (2007) 147-153.
- [59] K. Ramya, R. Mohan, A. Joseph, J. Taiwan. Inst. Chem. Eng., 45:6 (2014) 3021-3032.
- [60] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, Corros Sci. 99 (2015) 1-30.
- [61] N. Anusuya, J. Saranya, P. Sounthari, A. Zarrouk, S. Chitra, J. Mol. Liq. 225

- (2017) 406-417.
- [62] K. Hu, J. Zhuang, C. Zheng, Z. Ma, et al, J. Mol. Liq. 222 (2016) 109-117.
- [63] C. Lai, B. Xie, L. Zou, X. Zheng, X. Ma, S. Zhu, Results phys. 7 (2017) 3434-3443
- [64] P. Singh, M.A. Quraishi, Measurement 86 (2016) 114-124.
- [65] M. ElBelghiti, Y. Karzazi, A. Dafali, B. Hammouti et al, J. Mol. Liq. 218 (2016) 281-293.
- [66] J. Saranya, M. Sowmiya, P. Sounthari, K. Parameswari, S. Chitra, K. Senthilkumar, J. Mol. Liq. 216 (2016) 42-52.
- [67] V. Hemapriya, M. Prabakaran, K. Parameswari, S. Chitra, S.H. Kim, I.M. Chung, J. Ind. Eng. Chem. 40 (2016) 106-117.
- [68] S.M. Shaban, A.A. Abd-Elaal, S.M. Tawfik, J. Mol. Liq. 216 (2016) 392-400.
- [69] J. Saranya, P. Sounthari, K. Parameswari, S. Chitra, Measurement. 77 (2016) 175-186
- [70] N. Soltani, H. Salavati, N. Rasouli, M. Paziresh, A. Moghadasi, Chem. Eng. Commun. 203:6 (2016) 840-854.
- [71] L. Feng, S. Zhang, Y. Qiang et al, Mater. Chem. Phys, 215 (2018) 229-241.
- [72] E. Ech-chihbi, A. Nahlé, R. Salim *et al.* J. Bio Tribo Corros. 5:24 (2019).
- [73] G. Khan, W.J. Basiru, S.N. Kazi, P. Ahmed, et al, J. Colloid Interface Sci. 502 (2017): 134-145
- [74] N.C. Okey, N.L. Obasi, P.M. Ejikeme, D.T. Ndinteh et al, J. Mol. Liq. 315 (2020): 113773.
- [75] M. Faustin, Thèse Doctorat, Université des Antilles et de la Guyane, Cayenne (2013).
- [76] M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.E.F. El-Sherbini, R.S. Bayoumi, Electrochim. Acta 52:11 (2007) 3588-3600.
- [77] A.K. Singh, M.A. Quraishi, Corros. Sci. 53:4 (2011) 1288-1297.
- [78] F. El Hajjaji, R. Salim, M. Messali, B. Hammouti, D. Chauhan, S.M. Almutairi, M.A. Quraishi, J. Bio Tribo Corros 5:1 (2019) 1-13.
- [79] M. J. Frisch, G. W. Trucks, et al (2009) Gaussian 09, Revision E.01. Wallingford, CT
- [80] A. D. Becke, Physical review A. 38:6 (1988)3098.
- [81] P. C. Hariharan, J. A. Pople, Theor. Chim. Acta 28:3 (1973) 213-222.
- [82] J. Tirado-Rives, W. L. Jorgensen, J. Chem. Theory Comput. 4:2 (2008) 297-306.
- [83] I. Y. Zhang, J. Wu, X. Xu, Extending the reliability and applicability of B3LYP.

- Chem. Commun. 46:18 (2010) 3057-3070.
- [84] H. Boulebd. J. Mol. Struct. 1201(2020)127210.
- [85] H. Boulebd H, Free Radic. Res. 53:11-12 (2019) 1125-1134.
- [86] I. Amine Khodja, H. Boulebd, Mol. Divers.. 2020.
- [87] H. Boulebd , Y. D. Lahneche, I. A. Khodja, M. Benslimane, A. Belfaitah, J. Mol. Struct. 1196 (2019) 58-65.
- [88] H.H. Zhang, Y. Chen, J. Mol. Liq 1177 (2019) 90-100.
- [89] M. Oubaaqa, M. Ouakki, M. Rbaa, A.S. Abousalem, et al. J. Mol. Liq 334 (2021) 116520.
- [90] A. Keleşoğlu, G. Sığircık, R. Yıldız, I. Dehri, J. Adhes. Sci. Technol. 35:13 (2021) 1426-1446
- [91] M. Ouakki, M. Galai, M. Rbaa et al, Ionics 26 (2020) 5251–5272
- [92] S.K. Ahmed, W.B. Ali, A.A. Khadom, J Bio Tribo Corros 5:15 (2019).
- [93] W. Guo, M. Talha, Y. Lin, X. Kong, Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 615 (2021) 126234.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans cette thèse avaient pour objectif, en premier lieu, la synthèse et la caractérisation d'une série de dérivés de dithioacétal de cétène, ces molécules sont synthétisées par une méthode simple et rapide qui permet d'obtenir des produits avec un bon rendement ; en second lieu, l'étude des propriétés inhibitrices de ces dérivés synthétisés en utilisant les méthodes électrochimiques: les courbes de polarisation et l'impédance électrochimique et par la gravimétrie et les méthodes d'analyse de surface (Microscopie électronique à balayage MEB/EDX et la spectrométrie Raman). Cette étude a été complétée par une partie théorique à l'aide de la méthode de la fonctionnelle de la densité DFT.

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans les points suivants :

- Les dérivés de dithioacétal de cétène étudiés sont de très bons inhibiteurs de la corrosion de l'acier inoxydable en milieu acide chlorhydrique 1 M. Le pouvoir inhibiteur de ces composés dépend de leur concentration et leur structure moléculaire.
- L'action inhibitrice de ces composés est liée à leur adsorption sur la surface métallique conduisant à la formation d'une couche protectrice qui peut bloquer les sites actifs de corrosion. La microscopie électronique à balayage (SEM-EDX) confirme ces résultats. L'analyse de l'isotherme d'adsorption de Langmuir a prouvé que le processus d'adsorption implique la physisorption.
- Le composé DYCD présente une meilleure efficacité inhibitrice que le composé MDYO, la présence du groupe -OCH₃ dans MDYO génère un effet donneur d'électrons. Cet effet donneur n'est pas observé dans le cas de DYCD, ce qui favorise plus l'adsorption de MDYO que celle de DYCD.
- Le composé DYCD2 est plus efficace que le composé DYCD1 dans HCl 1M, ceci peut être attribué à la grande réactivité et à la plus forte adsorption des molécules de DYCD2 sur la surface de l'acier inoxydable 316 L.
- Le tracé des courbes de polarisations anodique et cathodique a montré que ces composés agissent comme des inhibiteurs de type mixtes dans les solutions de HCl 1M.
- Les diagrammes de Nyquist sont caractérisés par une boucle capacitive observée à hautes fréquences liée à un processus de transfert de charge sur une surface hétérogène

et une autre petite boucle inductive à basses fréquences liée à la relaxation des espèces adsorbées.

- L'étude par le Raman a montré que l'hématite et la magnétite sont les principaux produits de corrosion de l'acier inoxydable 316 L dans HCL 1 M. L'ensemble des paramètres de chimie quantique calculés présentent un bon accord avec les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques et gravimétriques.

Perspectives

Pour de futurs travaux, on envisage :

La synthèse, la caractérisation et la confirmation de structures de nouveaux composés organiques de la famille de dithioacétal de cétène et l'application de ces produits obtenus comme inhibiteurs de corrosion dans d'autres milieux agressifs notamment dans l'acide sulfurique et l'acide nitrique. De plus, leurs emploi est également envisagé pour d'autres métaux en particulier le cuivre et l'aluminium. Une application d'essais de corrosion en présence de ces dérivés à l'échelle industrielle. D'autres techniques d'analyse de surface (FTIR, DRX...) sont également visées, pour mieux étudier les espèces présentes sur la surface du métal avant et après l'ajout d'inhibiteurs.

Résumé

Dans ce travail quelques dérivés de dithioacétal de cétène à savoir (MDYO, DYCD, DYCD1 et DYCD2), ont été synthétisés et testés à différentes concentrations en tant qu'inhibiteurs possibles de la corrosion de l'acier inoxydable 316 L dans HCl 1M. Nous avons mené cette étude aux moyens des différentes méthodes : La perte de poids (gravimétrie), les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, les techniques d'analyse de surface (la microscopie électronique à balayage MEB/EDX et la spectroscopie Raman). La théorie de la densité fonctionnelle (DFT) a également été utilisée pour calculer les paramètres quantiques. Les résultats obtenus prouvent que la corrosion de l'acier inoxydable dans un milieu HCl 1M est réduite en présence de ces inhibiteurs. Le mécanisme d'adsorption de ces molécules sur la surface métallique suit l'isotherme de Langmuir, les données thermodynamique de l'adsorption et les énergies d'activation ont été déterminées et discutées. L'existence d'un film protecteur d'inhibiteur sur la surface de l'acier inoxydable à été confirmée par les observations de SEM/EDX et de la spectroscopie Raman. Les dérivés des calculs théoriques ont confirmé les résultats expérimentaux.

Mots-clés: Inhibition de la corrosion, Dithioacétal de cétène, Acier inoxydable.

Abstract

In this work some Ketene dithioacetal derivatives namely (MDYO, DYCD, DYCD1 and DYCD2), were synthesized and tested at various concentrations as possible corrosion inhibitors for 316 L stainless steel in 1M HCL. We conducted this study using the following methods: weight loss, electrochemical impedance spectroscopy, potentiodynamic polarization, surface analysis techniques (SEM/EDX scanning electron microscopy and Raman spectroscopy) and Functional Density Theory (DFT) were also used to calculate quantum parameters. The results obtained prove that the corrosion of stainless steel in the 1M HCl medium is reduced in the presence of these inhibitors. The adsorption mechanism of these molecules on the metal surface follows the Langmuir isotherm, the thermodynamic data of the adsorption of compounds and the activation energies were determined and then discussed. The existence of an inhibitor protective film on the stainless steel surface was confirmed by SEM/EDX and Raman observations. The results of the theoretical calculations supported the experimental results.

Keywords: Corrosion Inhibition, Ketene Dithioacetal, Stainless Steel.

ملخص

قمنا في هذا العمل بتحضير بعض المركبات العضوية المشتقة من تنائي الكبريت أسيتال الكيتين وهي: MDYO ، DYCD1،DYCD وDYCD2 وقمنا بدراسة تأثيرها كمركبات مثبطة لتآكل الفولاذ من نوع 316 L في محلول من حمض الهيدروكلوريك تركيزه 1.0 مولاري. وقد اجرينا هذه الدراسة باستعمال عدة طرق: قياسات نقصان الوزن ، الطرق الكهروكيميائية ، تقنيات تحليل ومسح السطوح وأخيرا أجرينا بعض الحسابات المتعلقة بالكيمياء النظرية باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). ولقد اثبتت النتائج اللتي تم التحصل عليها ان سرعة تآكل الفولاذ قد تباطأت بشكل كبير في وجود هذه المشتقات. وقد وجد أيضا أن آلية إدمصاص هذه المركبات على السطح المعدني تتبع قانون لانجمير، وقد تم تحديد معطيات الديناميكا الحرارية للإدمصاص وطاقات التنشيط مع مناقشتها كما تم ملاحظة وجود طبقة حماية على سطح الفولاذ ناتجة عن إدمصاص هذه المركبات وقد تم تأكيد هذه الطبقة بواسطة المساح المجهرى الالكتروني ومطيافية رامان. وتبين أيضا ان الحسابات النظرية توافق النتائج التجريبية.

الكلمات الأساسية : تثبيط التآكل، تنائي الكبريت أسيتال الكيتين، الفولاذ.