



HAL
open science

Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation

Jean Kittel

► **To cite this version:**

Jean Kittel. Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2001. Français. NNT : 2001PA066320 . tel-04145776

HAL Id: tel-04145776

<https://theses.hal.science/tel-04145776>

Submitted on 29 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS VI)

Spécialité : **Electrochimie**

présentée par

Jean KITTEL

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS VI

Sujet de la Thèse :

**Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur
anticorrosion de revêtements organiques
et sur sa dégradation**

Soutenue le 22 novembre 2001 devant le jury constitué de :

M. FIAUD	Président
Mme PEBERE	Rapporteur
M. MAZILLE	Rapporteur
Mme BARREAU	Examineur
M. PAUTASSO	Examineur
M. KEDDAM	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a fait l'objet d'un financement DGA / CNRS et a été réalisé en collaboration entre le département Matériaux, Surfaces, Protection du Centre Technique d'Arcueil, et le Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie (UPR n°15 du CNRS), associé à l'université Pierre et Marie Curie (Paris 6).

Beaucoup de personnes ont rendu cette thèse possible, et ont contribué à ce résultat, je les en remercie :

Monsieur M. KEDDAM, pour avoir encadré et accompagné mon travail avec une disponibilité exceptionnelle, malgré ses responsabilités de direction du laboratoire,
Monsieur N. CELATI, pour le suivi quotidien de mon travail à la DGA,
Messieurs B. MORTAIGNE, E. LAFONTAINE, E. BEAUPREZ et H. TAKENOUTI, pour les nombreux et avisés conseils et les discussions instructives que j'ai eues avec eux,
Monsieur C. FIAUD, professeur à l'université Paris 6, pour avoir accepté de présider ce jury,
Madame N. PEBERE, chargée de recherche à l'UMR n°5085 du CNRS, et Monsieur H. MAZILLE, professeur à l'INSA de Lyon, grâce à qui les fautes de frappe ont disparu de ce rapport,
Madame C. BARREAU, ingénieur à SOLLAC, ainsi que Monsieur J.P. PAUTASSO, ingénieur à la DGA, pour m'avoir fait le plaisir de compléter ce jury,
ainsi que Messieurs J.P. TOQUE, génial auteur de l'annexe 4 du présent ouvrage, et B. NORMAND, consultant de luxe pour ma soutenance.

D'autres ont contribué à rendre ces trois années moins difficiles, et même agréables :
à la DGA, les métallurgistes d'abord : Alain, Benoît, Bibi, Marco, Olivier, Patrick, Philippe, suivis de près et rattrapés par les chimistes, Alain, Bénédicte, Joël, Mathilde, Mélanie, Nathalie, Philippe et Valérie, et enfin les sans-étiquette, Anny, Camille, Jean-Jacques, Nicole et Simone,
au LPLE : Béatrice, Bernard, Bouchra, Carine, Daniel, Hubert, Isabelle, Jean-Pierre, Nicolas, Olivier, René, Sébastien, Stephan, Suzanne, Véronique, Zung,
et tous les autres : Loïc, pour ses bricks au thon, Laurent, pour m'avoir laissé soutenir avant lui, Annette, pour ses questions, Laurent et Zabeth, pour nous avoir distrait, Manu et Laurence, pour *nous avoir distrait II*, Julien, pour essayer de me débaucher, Jérôme, pour sa maison et ses chansons.

Une mention spéciale enfin à :

Monsieur H. MAZILLE, pour son assiduité à mes côtés tout au long de mon parcours,
à Laurent DUVAL et Sébastien DIGUET, pardon pour ce lapsus lors de ma soutenance,
et à la CFDT, pour avoir laissé du temps à Noël pour suivre mon travail,

Merci enfin à mes parents, et à toute ma famille,
pour avoir su créer les conditions qui ont mené à ce résultat,
et à Mélanie,
pour m'avoir supporté au quotidien et continuer à le faire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1.1 INTRODUCTION.....	3
1.2 GENERALITES SUR LES PEINTURES.....	3
1.2.1 Nature du substrat.....	3
1.2.2 Nature du revêtement.....	4
1.2.2.1 Interaction avec l'eau et les ions.....	4
1.2.2.2 Température de transition vitreuse.....	5
1.2.2.3 Inhibition et protection cathodique.....	6
1.2.3 Nature de l'interface métal - revêtement : adhésion.....	6
1.2.4 Modes de dégradation.....	8
1.3 METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE DES REVETEMENTS.....	8
1.3.1 Les méthodes électrochimiques.....	9
1.3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	9
1.3.1.2 Le bruit électrochimique.....	9
1.3.1.3 Capteurs électrochimiques – techniques de mesure locale.....	10
1.3.2 Méthodes non électrochimiques.....	14
1.3.2.1 Propriétés mécaniques du système substrat - revêtement.....	14
1.3.2.2 Propriétés du revêtement organique liées à la température.....	15
1.3.2.3 Propriétés chimiques du revêtement organique.....	16
1.3.2.4 La spectroscopie diélectrique.....	16
1.3.2.5 Méthodes acoustiques.....	17
1.4 STRATEGIE EXPERIMENTALE.....	17
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES.....	23
2.1 MATERIAUX.....	23
2.1.1 Revêtements époxy vinyliques.....	23
2.1.2 Substrats.....	24
2.2 MODES DE VIEILLISSEMENT.....	25
2.3 TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	25
2.3.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	25
2.3.1.1 Montages expérimentaux.....	25
2.3.1.2 Principe de la mesure d'impédance électrochimique.....	27
2.3.1.3 Caractérisation des propriétés d'un système métal – revêtement par SIE.....	29
2.3.2 L'analyse enthalpique différentielle.....	34
2.3.3 La spectrométrie d'absorption infrarouge.....	34
2.4 CONCLUSION.....	35

CHAPITRE 3 : EFFET DE L'EAU SUR LES REVETEMENTS	36
3.1 INTRODUCTION	36
3.2 METHODES DE DETERMINATION DE LA PRISE EN EAU	36
3.2.1 <i>Mesure de la capacité des films</i>	36
3.2.1.1 Méthode de Brasher et Kingsbury	36
3.2.1.2 Discussion sur la relation capacité – prise d'eau	37
3.2.2 <i>Suivi gravimétrique</i>	38
3.3 MODELES DE DIFFUSION	38
3.3.1 <i>Diffusion normale : le modèle de Fick</i>	38
3.3.2 <i>Diffusion anormale : autres modèles</i>	39
3.4 CINETIQUE DE SORPTION D'EAU DANS LES VERNIS ET PEINTURES EPOXYVINYLIQUES.....	40
3.4.1 <i>Effet de la température</i>	40
3.4.1.1 Détermination des courbes de prise en eau – validation de la procédure expérimentale.....	40
3.4.1.2 Analyse par la loi de Fick	46
3.4.1.3 Ecarts au comportement fickien	48
3.5 TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE.....	49
3.6 DIFFUSION DE L'EAU ET CORROSION DU SUBSTRAT	51
3.7 CONCLUSION	52
CHAPITRE 4 : VIEILLISSEMENT DES REVETEMENTS.....	54
4.1 INTRODUCTION	54
4.2 REVUE DE LITTERATURE.....	54
4.2.1 <i>Méthodes de diagnostic</i>	54
4.2.1.1 Résistance basse fréquence et mesure de potentiel.....	54
4.2.1.2 Le modèle de la fréquence de coupure	56
4.2.2 <i>Méthodes prédictives</i>	61
4.2.2.1 Indice de vieillissement	61
4.2.2.2 Le test de cycles thermiques	64
4.2.2.3 Exemple d'application industrielle.....	65
4.3 ETUDE EXPERIMENTALE PAR SIE.....	66
4.3.1 <i>Evaluation de l'état de dégradation</i>	66
4.3.1.1 Justification des conditions expérimentales.....	66
4.3.1.2 Choix des critères d'évaluation	66
4.3.1.3 Peinture époxy-vinylique.....	68
4.3.1.4 Vernis epoxy-vinylique.....	70
4.3.1.5 Discussion	71
4.3.2 <i>Vieillissement accéléré</i>	72
4.3.2.1 Accélération du vieillissement.....	73
4.3.2.2 Classement de la tenue à long terme.....	74
4.3.2.3 Discussion.....	75
4.4 ETUDE EXPERIMENTALE PAR LES TECHNIQUES NON ELECTROCHIMIQUES.....	76
4.5 CONCLUSIONS	79

CHAPITRE 5 : NATURE ET PERTE DE LA FONCTION PROTECTRICE CONTRE LE MILIEU AGRESSIF.....	82
5.1 INTRODUCTION	82
5.2 VERNIS EPOXY VINYLIQUE V122.....	82
5.3 PEINTURE EPOXY VINYLIQUE M122.....	86
5.3.1 Influence des propriétés du substrat.....	86
5.3.2 Comportement particulier d'un film libre de peinture M122	89
5.4 DISCUSSION SUR L'INFLUENCE DES INTERACTIONS FILM - SUBSTRAT	91
5.4.1 Distinction des stades de vieillissement et des modes de dégradation.....	92
5.4.1.1 Vernis époxy vinylique	92
5.4.1.2 Peinture époxy vinylique	93
5.4.2 Proposition d'un nouveau modèle	94
5.4.3 Confrontation avec les données de la littérature.....	96
5.5 CONCLUSION	97
 CHAPITRE 6 : EFFET DE LA ZONE D'ADHESION	100
6.1 INTRODUCTION	100
6.2 SEPARATION DES IMPEDANCES INTERNE ET EXTERNE	100
6.2.1 Principe théorique.....	100
6.2.2 Insertion d'une sonde de potentiel dans les revêtements	101
6.2.3 Montages expérimentaux.....	103
6.2.4 Etude préliminaire : validation des conditions expérimentales	104
6.2.4.1 Capacité parasite dans le circuit de mesure	105
6.2.4.2 Effets de surface de grille et de fenêtre.....	107
6.2.4.3 Optimisation des conditions expérimentales	109
6.3 RESULTATS.....	110
6.3.1 Traitement des mesures d'impédance.....	110
6.3.2 Evolution des paramètres SIE avec le temps.....	111
6.3.3 Représentativité des échantillons	113
6.4 DISCUSSION	115
6.4.1 Influence de la zone d'adhésion.....	115
6.4.2 Perspectives.....	117
6.5 CONCLUSION	118
 CONCLUSION	120
 ANNEXE 1 : COMPOSITION DE LA PEINTURE M122	122
 ANNEXE 2 : SPECTRES INFRAROUGE DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DE LA PEINTURE M122.....	123
 ANNEXE 3 : COURBE D'ETALONNAGE DE LA CONCENTRATION EN NaCl EN FONCTION DE LA CONDUCTIVITE DE LA SOLUTION.....	128
 ANNEXE 4 : SCHEMA ELECTRIQUE DU DISPOSITIF SUIVEUR DE POTENTIEL.....	129

INTRODUCTION

Parmi les moyens utilisés pour la protection de structures métalliques en environnement marin, les revêtements de peinture occupent une place importante. Pour le matériel militaire naval, les peintures représentent le revêtement le plus utilisé. Les coûts associés à ce moyen de protection sont élevés : en particulier, les périodes d'entretien et de réparation sont longues, et de surcroît nécessitent une immobilisation totale du matériel.

Actuellement, les délais entre IPER (Indisponibilité Pour Entretien et Réparation) sont fixés essentiellement de manière empirique, grâce à un retour d'expérience sur des systèmes de peinture utilisés depuis de longues années. Les moyens de contrôle utilisés pour l'inspection en pré-IPER des revêtements de protection ne permettent pas d'évaluer avec fiabilité leur état de vieillissement. Le problème se pose avec d'autant plus d'acuité que dans les prochaines années, il faut s'attendre à une remise en cause de la plupart des systèmes de protection due pour l'essentiel à l'évolution des réglementations en matière d'Hygiène – Sécurité et d'Environnement. Il conviendra alors de prendre une décision sans disposer du recul indispensable que fournit le retour d'expérience.

Dans ce contexte, la détermination d'indices de vieillissement réalistes de revêtements de peinture en environnement corrosif de type marin est recherchée, dans un premier temps pour des essais de laboratoire, et à terme en service. Pour cela, il est nécessaire d'approfondir les connaissances sur les mécanismes de protection par revêtement et sur les processus physico-chimiques de vieillissement des films de peinture et de corrosion du substrat.

Le présent travail porte sur une peinture primaire anticorrosion à liant époxy vinylique, formulée par le laboratoire Peinture et Revêtements Spéciaux du Centre Technique des Systèmes Navals (CTSN). Ce revêtement expérimental présente l'avantage de ne pas comporter de pigments toxiques et sera donc sans doute apte à répondre aux normes futures. Afin de distinguer les effets du liant polymère et des charges, une évolution de ce revêtement, obtenue en éliminant les éléments inorganiques de la formulation initiale, est également étudiée. Nous avons choisi comme substrat des plaques d'acier identiques aux tôles utilisées pour les coques des navires.

Dans ce mémoire, nous procédons tout d'abord à un large examen bibliographique de la protection contre la corrosion par les revêtements. Les mécanismes de protection et de dégradation, ainsi que les différentes techniques expérimentales d'étude sont présentés.

Nous décrivons ensuite les matériaux choisis pour notre travail, et présentons plus en détail la spectroscopie d'impédance électrochimique, retenue comme moyen d'investigation principal.

Le comportement des revêtements en immersion est ensuite analysé selon deux phases distinctes. Le troisième chapitre présente les effets de l'eau qui interviennent dans les premiers jours consécutifs à l'immersion. Nous décrivons les méthodes de détermination de la prise en eau et les modèles de diffusion

dans les polymères, et les appliquerons à nos résultats expérimentaux. L'effet de la température sur les interactions entre l'eau et le revêtement sera discuté. Le quatrième chapitre vise à étudier le vieillissement des systèmes revêtus soumis à une immersion prolongée. Nous comparerons le pouvoir protecteur des revêtements, et nous présenterons les résultats des caractérisations électrochimiques.

Les résultats obtenus nous conduirons, dans les deux derniers chapitres, à analyser les mécanismes de protection mis en œuvre. Nous mettrons d'abord en évidence l'importance des interactions entre le substrat et le film sur le comportement du système, en vérifiant l'influence du traitement de surface du substrat. Enfin, nous proposerons une nouvelle procédure expérimentale permettant de démontrer directement que la qualité de l'interface est le paramètre prépondérant dans la protection par un revêtement.

Chapitre 1 : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Introduction

L'étude de la protection contre la corrosion par des revêtements organiques nécessite une approche pluridisciplinaire. Des notions de métallurgie, de chimie et chimie des polymères, et d'électrochimie devront être abordées pour traiter les différents aspects du sujet. Le présent chapitre vise à offrir un large tableau de la littérature parue sur ce domaine.

La protection contre la corrosion par des revêtement organiques est abordée dans la première partie. Les paramètres majeurs d'efficacité protectrice et les modes de dégradation des systèmes revêtus sont présentés.

Nous recensons ensuite les diverses méthodes expérimentales utilisées pour l'étude de la protection contre la corrosion par des revêtements protecteurs.

Enfin, à la lumière de cette synthèse et en fonction du savoir-faire des divers laboratoires collaborant à cette étude, nous présenterons la stratégie que nous avons choisie pour aborder ce travail.

1.2 Généralités sur les peintures

Les revêtements organiques tiennent une place importante parmi les moyens utilisés dans la lutte contre la corrosion. Les modes d'action sont multiples [1, 2], effet barrière, effet inhibiteur, protection cathodique, et leur efficacité dépend de nombreux facteurs [1, 3], liés à la nature du substrat, du revêtement et de l'interface métal - revêtement. L'importance et l'influence de ces trois facteurs est détaillée dans les parties suivantes.

1.2.1 Nature du substrat

L'influence de la nature du substrat peut se manifester de différentes manières [4]. La nature électrochimique du métal peut avoir une influence directe sur la vitesse de dégradation du système revêtu. De nombreuses études [5-8] ont montré des variations de comportement entre des systèmes composés de la même peinture appliquée sur des substrats différents. La nature du substrat joue également un rôle sur les propriétés d'adhésion du revêtement, cet aspect est développé au § 1.2.3. Enfin, la préparation de surface peut avoir une grande influence sur le comportement du système [9-12].

1.2.2 Nature du revêtement

Les revêtements organiques sont des systèmes complexes, et chaque composant joue un rôle spécifique dans l'action protectrice contre la corrosion. On trouve en général une matrice polymère (liant) qui contient une certaine quantité d'additifs et de pigments, et chacun de ces constituants à une action propre. Une des propriétés importantes des matériaux polymères, la température de transition vitreuse, dépend directement de la matrice polymère, et peut être influencée par les pigments. La protection contre la corrosion peut être améliorée par la présence de pigments et charges, qui peuvent avoir une action bloquante, inhibitrice ou de protection cathodique.

1.2.2.1 Interaction avec l'eau et les ions

Pour que la corrosion du substrat se produise, il est nécessaire que l'électrolyte puisse pénétrer le revêtement jusqu'à la surface du métal. Dans les environnements classiques, les principaux réactifs sont l'eau et l'oxygène. Selon Bosh et Funke [13], l'eau peut se fixer dans le film de quatre façons différentes :

- par formation de ponts hydrogène entre les molécules d'eau et les groupements polaires du polymère ; l'effet de cette interaction est une plastification du polymère, entraînant une plus grande mobilité des chaînes et une augmentation de la solubilité et du coefficient de diffusion de l'eau,
- par interaction avec les liaisons polaires entre le revêtement et la surface du substrat : l'eau peut entrer en compétition avec le revêtement pour occuper les sites actifs présents à l'interface, et entraîner une diminution de l'adhésion,
- par interactions avec les pigments et l'interface matrice polymère pigment,
- par pénétration dans les pores et espaces vides présents dans le revêtement.

Lorsque l'eau est présente en quantité suffisante dans le milieu extérieur, par exemple en milieu immergé, il peut donc se former des zones d'agrégation dans le polymère à partir de ces différents sites actifs. La Figure 1.1 résume les différents types d'interactions entre l'eau et le système métal - revêtement.

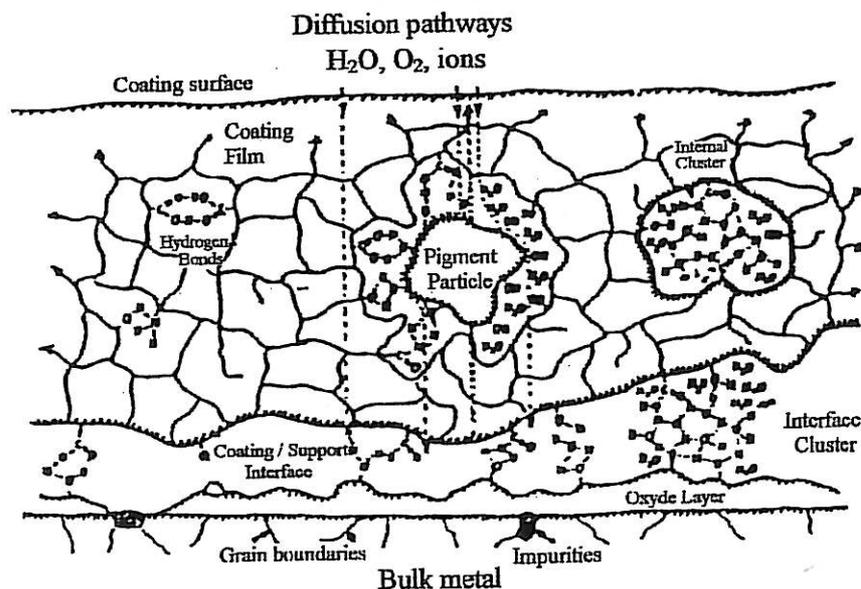


Figure 1.1 : Différents modes d'accumulation d'eau dans les revêtements organiques. [14]

L'importance relative de ces différents modes d'interactions dépend de nombreux facteurs, liés à la nature hydrophile ou hydrophobe de la matrice polymère et des pigments, aux interactions et forces d'adhésion entre les pigments et la matrice polymère et entre le substrat et le revêtement, ainsi qu'à la structure du revêtement et la présence de porosités et d'espaces vides. La formulation de la peinture, les choix du liant et des pigments, jouent donc un grand rôle sur les propriétés d'interaction avec l'eau, mais la température a également une influence, notamment sur les changements structuraux qui se produisent au voisinage de la température de transition vitreuse. Cette propriété particulière des matériaux polymères est détaillée dans la partie suivante.

1.2.2.2 Température de transition vitreuse

Les propriétés physiques et chimiques de la matrice polymère influent sur la résistance du film aux agents extérieurs (résistance chimique, résistance mécanique, résistance aux UV), ainsi que sur l'effet barrière (perméabilité, coefficient de diffusion, solubilité). Il est donc nécessaire d'aborder la notion de température de transition vitreuse (T_g), à laquelle les polymères subissent des modifications importantes de leurs propriétés. Ces modifications peuvent avoir une influence sur la tenue mécanique, sur le comportement des fluides et des gaz, ainsi que sur l'adhérence sur le substrat [15, 16]. Dans certains cas, la température de transition vitreuse peut se situer dans la gamme des températures ambiantes, et conduire à des variations importantes des propriétés protectrices du revêtement en service.

La température de transition vitreuse caractérise un changement d'état du polymère : en dessous de T_g , le polymère est à l'état vitreux et les chaînes macromoléculaires présentent entre elles une mobilité minimale ; autour de T_g , dans le domaine de transition vitreuse (qui s'étale en général sur un intervalle d'une dizaine de degrés), la mobilité des chaînes s'accroît, le matériau se dilate, et un certain volume libre se forme ; au delà de T_g , les macromolécules sont mobiles les unes par rapport aux autres, on parle d'état caoutchouteux. Plusieurs facteurs peuvent influencer sur la valeur de la température de transition vitreuse. La nature du polymère choisi est importante, mais un certain nombre d'éléments extérieurs peuvent entraîner des variations [15] :

- la présence de solvant dans la peinture maintient la T_g à des valeurs relativement basses, la phase de séchage de la peinture est donc primordiale,
- l'ajout de pigments et d'additifs entraîne en général une augmentation de la T_g , la proximité de surface des particules pigmentaires ayant un effet gênant sur la mobilité des macromolécules [17] ; la réticulation du polymère a un effet similaire, par création de liaisons chimiques entre les macromolécules,
- enfin, la présence de molécules d'eau dans le film peut avoir un effet plastifiant pénalisant, entraînant une diminution de la T_g .

La température de transition vitreuse peut donc être influencée par un certain nombre de facteurs liés à la nature du polymère et des pigments, les conditions d'application et de séchage du film, mais aussi par des éléments extérieurs auxquels sera soumis le revêtement en service. La valeur de la température de transition vitreuse d'un film de peinture est donc un paramètre important et la mesure de cette grandeur peut se révéler un outil utile lors d'études de vieillissement. Les différentes techniques permettant cette mesure sont données plus loin (1.3.2.2).

1.2.2.3 Inhibition et protection cathodique

Les peintures utilisées comme moyen de protection contre la corrosion comportent des pigments et des charges. Certains additifs peuvent être utilisés afin de conférer des propriétés esthétiques ou de camouflage. Un effet bénéfique sur la protection contre la corrosion est également souvent recherché. On peut distinguer trois types d'actions distinctes selon la nature des pigments [18] : un effet bloquant, un effet passivant, un couplage galvanique.

L'effet bloquant consiste simplement à améliorer l'effet barrière, naturellement offert par le revêtement organique. De tels pigments peuvent s'adsorber à la surface du substrat et améliorer la résistance au transport ionique entre l'électrolyte et le métal ainsi qu'entre les zones anodiques et cathodiques.

L'effet passivant consiste à un renforcement du film d'oxyde protecteur à la surface du métal. Par exemple, des pigments du type chromates provoquent en milieu aqueux une passivation anodique du métal, formant un film passif comparable à celui des aciers inoxydables.

Une protection galvanique est obtenue lorsque le revêtement contient des pigments métalliques moins nobles que le substrat. Dans ce cas, le couplage provoque une corrosion de ces particules et la surface du métal est uniquement le siège de la réaction cathodique. Un tel effet est obtenu avec des particules de zinc dans les peintures sur acier.

1.2.3 Nature de l'interface métal - revêtement : adhésion

La nature de l'interface métal - revêtement détermine la qualité de l'adhésion du film sur le support. Munger [19] distingue trois types de forces d'adhésion : mécaniques, chimiques, polaires. L'adhésion mécanique [20] est due à un phénomène d'ancrage du film dans les aspérités de la surface, et une bonne mouillabilité du métal par la peinture est nécessaire. L'adhésion chimique nécessite une transformation de la surface par réaction avec la peinture ; ce phénomène se produit par exemple lors de traitements par couche de conversion (chromatation, phosphatation...). Enfin, les liaisons polaires correspondent à des liaisons de type hydrogène ou de Van der Waals [21] à partir de groupes polaires présents de part et d'autre de l'interface.

La possibilité de réactions chimiques, ou du moins d'affinités, entre les constituants du revêtement et la surface du substrat entraîne bien souvent la formation d'une interphase, dans laquelle la composition et la structure du film peut varier : pour des revêtements de type résine époxydique sur substrat titane et aluminium, Benabdi [22] a mis en évidence une interphase de 600 μm et 100 μm respectivement. Un phénomène identique a été mis en évidence pour des composites verre - résine vinyl-ester, pour lesquels une interphase de 100 μm à 300 μm a été mise en évidence [23] entre le liant et le substrat en verre. De plus, un phénomène identique peut se produire entre le liant et les pigments et charges [17], qui sont en général séparés par des distances nettement inférieures à 1 μm . La formation d'une interphase peut donc contribuer à expliquer les difficultés d'extrapoler les essais sur film libre aux mêmes essais sur film attaché ainsi que les différences entre des essais sur des substrats différents. De même, l'influence des pigments sur ce phénomène doit être prise en compte lors d'études comparatives entre le liant seul et une peinture complète.

Les propriétés de l'interface sont également capitales pour le maintien de la protection contre la corrosion. Celle-ci ne peut se produire qu'après formation d'une double couche électronique à la surface du métal ce qui nécessite deux conditions :

- la pénétration de l'électrolyte à travers le revêtement jusqu'au substrat ; Mayne [24] a montré que la perméabilité à l'eau est beaucoup plus grande que nécessaire pour l'amorçage de la corrosion, ce phénomène ne doit donc pas pouvoir contrôler la cinétique des réaction de corrosion du métal,
- la formation d'une fine pellicule d'eau à la surface du métal ; pour se produire, ce phénomène nécessite une rupture, au moins locale, de l'adhésion.

La faculté de l'eau de modifier les propriétés d'adhésion est désignée par l'expression "adhésion humide". Leidheiser et Funke [25] ont étudié ces mécanismes et ont proposé deux hypothèses :

- un processus chimique, dû aux interactions entre l'eau et les liaisons covalentes, hydrogène ou polaires entre le revêtement et la surface du métal,
- un processus mécanique, dû essentiellement à une accumulation d'eau à l'interface, générant une pression osmotique importante.

Ces deux mécanismes sont illustrés par la Figure 1.2. La perte d'adhérence par effet mécanique nécessite la présence de défauts préexistants à l'interface. Par exemple, lorsque la surface du métal est contaminée par des sels solubles, leur dissolution entraîne une pression osmotique importante. D'autres défauts, comme des joints de grain, des précipités, une rugosité hétérogène, peuvent provoquer une mauvaise adhésion locale et une accumulation d'eau. Dans ce cas, la pression osmotique résulte de la dissolution d'ions du fait de la réaction de corrosion. L'amorçage de la corrosion nécessite donc que des défauts soient présents ou créés à l'interface, elle se manifeste le plus souvent par le cloquage du revêtement.

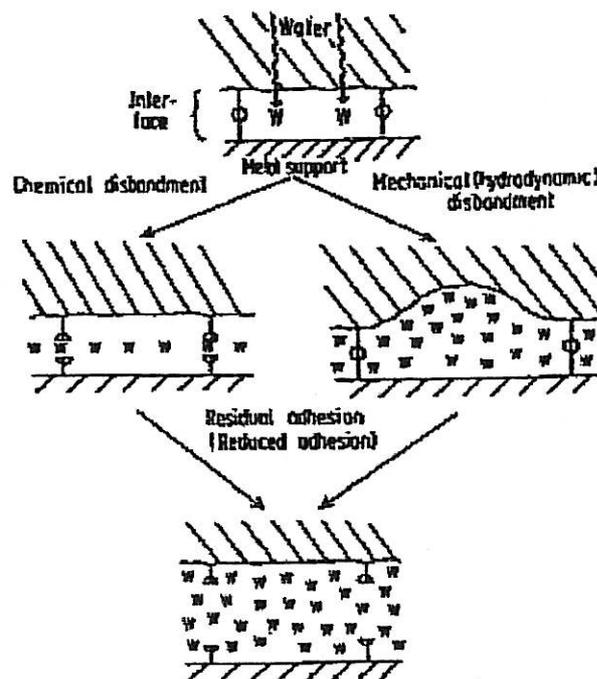


Figure 1.2 : Deux hypothèses possibles pour expliquer les mécanismes de perte d'adhésion due à l'eau (d'après Leidheiser et Funke, cités par Geenen [18]).

1.2.4 Modes de dégradation

La corrosion du substrat et la détérioration du revêtement organique peuvent se manifester de plusieurs façons. Il est d'usage de distinguer six modes de dégradation [1, 3] : le cloquage, la délamination cathodique, la rouille précoce (early rusting), la rouille flash (flash rusting), l'érosion anodique (anodic undermining), la corrosion filiforme.

Le cloquage peut être le résultat de différents phénomènes, comme le gonflement suite à la prise d'eau, la présence de vides et d'inclusions gazeuses, des mauvaises propriétés d'adhésion, des défauts dans le revêtement...

La délamination cathodique s'observe essentiellement pour des systèmes placés dans des conditions de protection cathodique. La formation d'ions OH^- et l'augmentation du pH résultant de la réaction de réduction de l'oxygène ou de l'eau à la surface du substrat favorise une perte d'adhérence. Ce type de dégradation peut se produire même en l'absence d'application d'un potentiel de protection lorsque les zones anodiques et cathodiques sont séparées. Par exemple lorsque le revêtement présente un défaut d'adhésion localisé, la corrosion du métal peut s'amorcer et un dépôt de produit de corrosion se forme. Ce dépôt se conduit ensuite comme une membrane semi-perméable, laissant passer l'eau mais pas l'oxygène : de fait, la réaction anodique se produit de préférence sous le précipité, et la réaction cathodique est localisée autour de celui-ci. Les conditions ainsi créées – augmentation de pH et formation d'ions OH^- – sont propices à la propagation du défaut d'adhésion.

La rouille précoce est une conséquence de conditions de polymérisation très particulières des revêtements latex et se traduit par l'apparition de taches de rouille à la surface du film après séchage.

La rouille flash se traduit par l'apparition de taches de rouille dès l'application d'un primaire à base d'eau et est causée par une mauvaise préparation de surface, qui permet la formation de piles de corrosion aussitôt que la surface est mouillée par la peinture.

L'érosion anodique consiste en une perte d'adhésion causée par la dissolution anodique du métal. Comme pour la délamination cathodique, oxydation et réduction sont séparées. Ce type de dégradation s'observe principalement sur substrat aluminium, la délamination cathodique étant prépondérante sur acier.

La corrosion filiforme est un cas particulier de l'érosion anodique où la corrosion se propage sous forme de filament. Elle n'est pas spécifique à un type de substrat particulier, mais se rencontre en général en environnement humide et chloré.

Une description plus précise de ces différentes formes de dégradation et des discussions sur leurs conditions d'apparition peuvent être trouvées dans la littérature [1, 3].

1.3 Méthodes expérimentales d'étude des revêtements

Cette partie a pour but de proposer un éventail le plus large possible des techniques expérimentales pouvant être appliquées à l'étude des revêtements organiques. Sont présentées l'essentiel des techniques relevées dans la littérature, sans préjuger de leur utilisation effective au cours de ce travail de thèse. Une présentation plus complète des moyens effectivement mis en œuvre sera proposée dans les chapitres expérimentaux de ce rapport.

Du fait de la multiplicité des domaines scientifiques concernés –chimie, matériaux métalliques, polymères, corrosion...- les techniques dédiées sont nombreuses et variées. Deux familles principales ont été distinguées pour la présentation qui va suivre : les techniques électrochimiques qui sont l'apanage des corrosionnistes, et d'autres techniques regroupées ici sous l'expression "non électrochimiques" qui sont plus familières aux polyméristes.

1.3.1 Les méthodes électrochimiques

1.3.1.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique

L'impédance électrochimique est définie comme le rapport entre une perturbation en potentiel imposée à un système et la réponse en courant induite par cette perturbation, et peut être mesurée sur une large gamme de fréquence. La nature diélectrique des revêtements organiques et la nature électrochimique des réactions de corrosion font de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) un instrument particulièrement bien adapté pour l'étude des systèmes métal – peinture en milieu aqueux. L'intérêt de cette technique est la possibilité de séparer les différentes réactions qui se produisent dans le système étudié : seuls les processus rapides sont observés à haute fréquence, et au fur et à mesure que celle-ci diminue, la contribution des processus plus lents apparaît.

Les objectifs de l'analyse d'un diagramme d'impédance sont multiples. Tout d'abord il faut discerner les contributions individuelles dont l'impédance est la somme : combien de phénomènes se sont produits et vers quelles fréquences caractéristiques. Ensuite, il convient d'associer à chacune de ces contributions le phénomène physique réel qui en est la cause. Enfin, il faut déterminer pour chaque phénomène ainsi mis en évidence une grandeur représentative. Ces objectifs sont rendus possibles par la modélisation du diagramme d'impédance par un circuit électrique équivalent.

Cette technique constitue le principal moyen expérimental utilisé dans ce travail de thèse, et une description plus complète en sera donnée dans les chapitres suivants.

1.3.1.2 Le bruit électrochimique

Le bruit électrochimique est défini comme les fluctuations spontanées qui apparaissent lorsqu'on mesure le potentiel et le courant [26] entre deux échantillons identiques plongés dans le même électrolyte. Les méthodes de mesure appropriées ne nécessitent aucune perturbation extérieure appliquée au système. Il s'agit donc d'une technique non destructive au sens le plus strict. L'application du bruit électrochimique pour l'étude de métal revêtu a été introduite par Eden et coll. [27]. Le système étudié est constitué de deux électrodes revêtues immergées dans un électrolyte. A intervalles réguliers, le potentiel et le courant de couplage entre les électrodes sont mesurés pendant quelques dizaines de minutes.

Les fluctuations de potentiel et de courant peuvent alors être analysées par des méthodes statistiques simples, comme la moyenne et l'écart type. Eden et coll. ont défini la 'résistance de bruit' (R_n) comme le rapport entre les écarts type du bruit du potentiel (σ_v) et du courant (σ_i). En première approximation, cette résistance peut être assimilée à la résistance de polarisation associée à la réaction de corrosion du métal dans l'électrolyte [26]. Néanmoins, dans le cas de métal revêtu, la résistance de bruit rend compte à la fois des effets dus au revêtement, au transfert de charge et aux processus de diffusion. Toutefois, il apparaît qu'un bon revêtement donne un écart type de potentiel (σ_v) important,

alors qu'un revêtement dégradé donne un écart type de courant (σ_i) élevé [28]. La valeur de résistance de bruit peut donc être considérée comme représentative de l'état du revêtement étudié.

Une autre approche consiste à analyser le bruit électrochimique dans le domaine fréquentiel plutôt que temporel. Dans ce cas, on calcule la densité spectrale de puissance (dsp) par transformation de Fourier du potentiel et du courant mesurés en fonction du temps. La résistance de bruit spectrale R_{sn} est définie comme le rapport à chaque fréquence entre les transformées de Fourier du potentiel et du courant mesurés en fonction du temps [29].

La relative facilité de mesure du bruit électrochimique, en comparaison avec l'impédance, a entraîné un intérêt croissant pour cette technique. Eden et coll. en ont établi les bases pour l'étude des revêtements [26]. De nombreux travaux ont confronté les deux techniques expérimentales [28, 30-39] et des résultats satisfaisants ont été obtenus en terme de comparaison des performances de différents revêtements. Une extension du bruit électrochimique pour la réalisation de capteurs in situ a également été proposée [40]. Néanmoins, le bruit électrochimique se montre moins performant pour une étude fondamentale des mécanismes : en particulier, les relations entre les différents paramètres calculés à partir du bruit électrochimique (R_n , R_{sn} ...) et les processus de dégradation du revêtement n'ont pas été établies clairement [41, 42].

Une étude critique de la pertinence de ces techniques pour l'étude de la corrosion et l'instrumentation de mesure a été proposée par Gabrielli et coll. [43, 44].

1.3.1.3 Capteurs électrochimiques – techniques de mesure locale

1.3.1.3.1 Capteurs électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique est un outil idéal pour l'étude du comportement de métal peint et les études qui rapportent l'utilisation de cette technique sont très nombreuses. Toutefois, les mesures sont effectuées en conditions d'immersion totale et sont donc difficilement applicables à l'étude du comportement en milieu atmosphérique. Afin de pouvoir étudier dans de telles conditions le comportement de métaux revêtus, des dispositifs d'échantillons instrumentés ont été mis au point, permettant d'effectuer des mesures d'impédance in situ en milieu émergé.

Un capteur électrochimique atmosphérique (ATMEIS), constitué d'une grille en or déposée à la surface de la peinture et qui peut être utilisée simultanément comme électrode de référence et contre-électrode, a été mis au point par Simpson et coll. [45, 46]. Les premiers essais, en condition immergée, ont montré une très bonne reproductibilité entre le montage deux électrodes (la grille d'or servant d'électrode de référence et de contre-électrode) et un montage classique à trois électrodes (électrode de référence et contre électrode indépendantes et immergées dans la solution). De plus les résultats d'essais réalisés avec le capteur (ATMEIS) directement après que l'échantillon soit retiré de la solution se sont montrés équivalents aux deux précédents. Après ces essais de qualification du montage, des mesures d'impédance ont été réalisées sur des échantillons exposés en enceinte climatique [46-48] et les résultats obtenus se sont révélés tout à fait compatibles avec des essais classiques en immersion. Toutefois, certains problèmes ont été relevés :

- lorsque l'humidité relative est trop faible, l'obtention des spectres est rendu délicate,
- pour des revêtement dégradés ou de faible impédance, l'impédance de l'interface revêtement - grille d'or n'est plus négligeable et il convient de corriger les résultats en conséquence,

- la conductivité du film humide condensé à la surface du revêtement semble avoir une influence sur les résultats, pour le suivi de la dégradation lors d'un cycle de vieillissement, il est donc nécessaire d'effectuer les mesures dans des conditions de conductivité constante et au même moment de chaque cycle.

En prenant les précautions nécessaires pour éviter ces problèmes, un tel capteur peut s'avérer un complément intéressant pour l'élaboration de cycles de vieillissement et le suivi de la dégradation des revêtements dans des conditions d'exposition atmosphérique. Récemment, van der Weijde et coll. [49] ont étudié les phénomènes de prise d'eau et de séchage lors d'une exposition atmosphérique avec un dispositif très similaire à celui présenté ci-dessus.

Un autre type de capteur a été utilisé par van Westing et coll. pour étudier certaines propriétés d'un revêtement polymère (polymérisation, teneur en solvant, effet de la température) [50] et les phénomènes de prise d'eau et de perte d'adhésion [51]. Ils ont utilisé un capteur diélectrique en or déposé sur une plaque de verre et ont appliqué le revêtement sur ce capteur. Ce capteur peut être schématisé comme deux peignes imbriqués, et se comporte donc comme un condensateur dont la distance entre plaques est égale à la distance entre les dents du peigne. Ainsi, les propriétés diélectriques du revêtement appliqué sur le capteur ont pu être évaluées dans différentes conditions (humidité relative, température...).

1.3.1.3.2 Techniques locales

Les techniques électrochimiques utilisées pour l'étude de la corrosion combinent en général des mesures de potentiel et de courant. Elles nécessitent un environnement conducteur entre le substrat métallique étudié et l'électrode de référence (prise de potentiel) ainsi que la contre-électrode (passage du courant). Les mesures effectuées sont donc représentatives de l'ensemble des phénomènes (moyenne sur toute la surface) qui se produisent à la surface du métal. Il existe cependant un certain nombre de cas où la corrosion est localisée : corrosion par piqûres, corrosion sous contraintes, et pour les métaux protégés par revêtement organique au niveau des pores et défauts du film. Des montages ont donc été mis au point afin d'effectuer localement des mesures de potentiel ou de courant, et un balayage de la surface exposée permet de distinguer les différents domaines.

Quatre techniques locales sont utilisées pour l'étude des métaux peints : la sonde de Kelvin, l'électrode SVET (Scanning Vibrating ElecTrode), l'électrode SRET (Scanning Reference ElecTrode) et la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (LEIS).

La sonde de Kelvin permet de mesurer une différence de potentiel voltaïque entre une pointe très fine et la surface du métal située au voisinage immédiat de la pointe. Les travaux de Stratmann et coll. [52] ont montré qu'il existe une relation entre le potentiel de corrosion de la surface du métal et la différence de potentiel mesurée par cette méthode. Les mesures se font en environnement atmosphérique (humide) et ne nécessitent pas de contact entre l'électrode de Kelvin et la surface. Pour les systèmes métal - polymère, il a été montré [53] que lorsque l'interface est intacte, le potentiel de corrosion est fortement anodique, alors que des potentiels plus faibles sont observés lorsque le métal se corrode. Le balayage de la surface à l'aide de la sonde de Kelvin permet donc de distinguer les domaines où le revêtement est parfaitement adhérent de ceux où il est décollé et où la corrosion peut se produire. La technique a été particulièrement utilisée pour suivre l'évolution de cloques [54, 55], le phénomène de délamination à partir d'une rayure artificielle du revêtement [54, 56] et la corrosion filiforme [57, 58].

De plus, en effectuant plusieurs balayages successifs, il est possible de déterminer la cinétique de croissance de ces défauts [54, 56]. La résolution locale peut atteindre $20\ \mu\text{m}$ [59], il est donc possible de détecter l'apparition de défauts bien avant que ceux-ci soient visibles à l'oeil nu.

Les techniques SVET et SRET permettent de déterminer la distribution du courant qui circule dans l'électrolyte au voisinage de la surface étudiée. Ce courant est relié au potentiel de corrosion local de l'échantillon [58]. Le principe de mesure est identique pour les deux techniques : lorsqu'un courant uniforme circule à la surface de l'échantillon, par exemple entre des zones anodique et cathodique locales, un champ de potentiel est créé dans l'électrolyte environnant, et la valeur du potentiel est proportionnelle à la distance entre le point de mesure et la surface [60]. Ce gradient de potentiel est mesuré à l'aide d'une électrode vibrante pour le SVET et à l'aide d'une électrode "double" pour le SRET. L'utilisation de ces techniques permet, comme la sonde de Kelvin, de détecter des défauts de l'interface métal - revêtement bien avant que ceux-ci soient visibles à l'oeil nu [61, 62].

Ces trois modes de caractérisation locale sont schématisés sur la Figure 1.3.

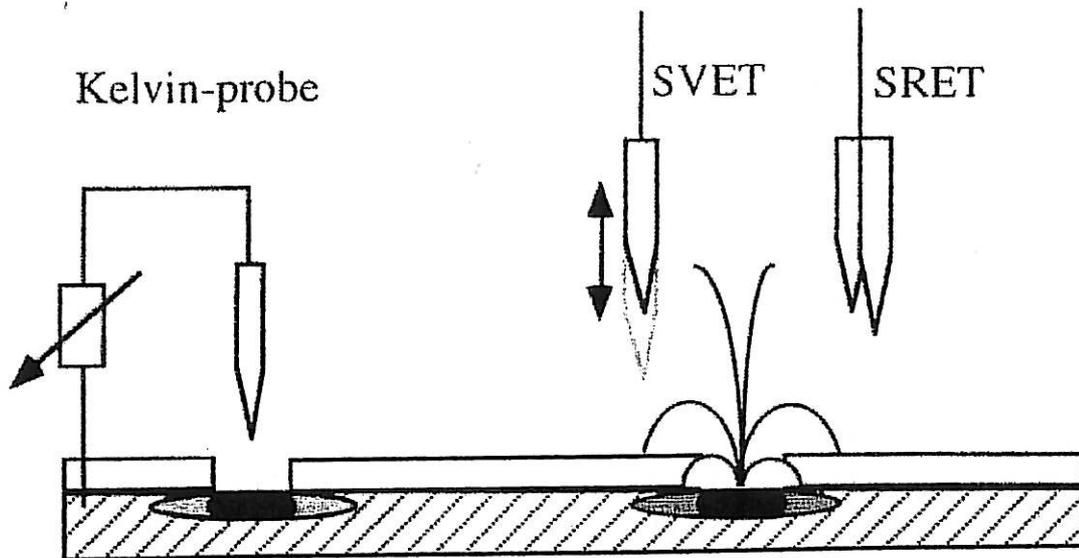


Figure 1.3 : Représentation schématique du fonctionnement de la sonde de Kelvin, du SVET et du SRET [58].

Ces méthodes se sont avérées d'un grand intérêt pour l'étude des revêtements organiques, puisqu'elles permettent entre autre de détecter très rapidement l'apparition de défauts dans le système. L'exploitation principale des résultats consiste à cartographier une portion de surface d'un échantillon (Figure 1.4), ce type de représentation permettant de visualiser l'état du système par la mise en évidence des différences de propriétés locales. Sur cette figure, les défauts d'adhérence obtenus par une contamination de la surface préalable à l'application de la peinture sont nettement visibles.

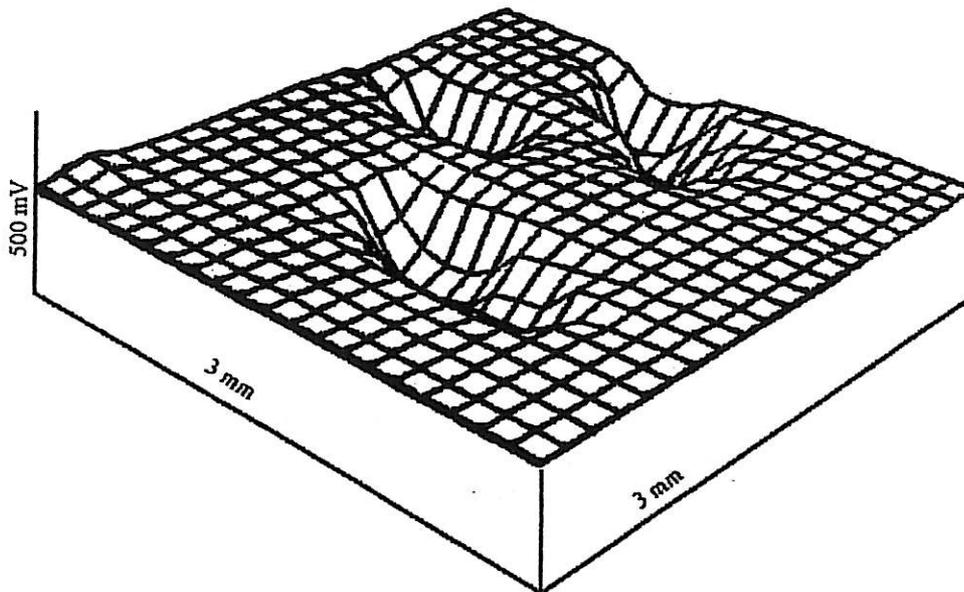


Figure 1.4 : Carte du potentiel de corrosion sur un revêtement sur acier contaminé par NaCl avant l'application. La mesure est effectuée à l'aide de la sonde de Kelvin, après 1 heure d'exposition à 100 % d'humidité relative dans la chambre de mesure [54].

Cependant, les grandeurs mesurées à l'aide de ces techniques (potentiel, courant continu) ne permettent pas une description phénoménologique locale. Des tentatives ont donc été effectuées pour modifier ces techniques afin de générer des spectres d'impédance locaux. La spectroscopie d'impédance électrochimique locale (LEIS) a été présentée pour la première fois par Lillard et coll. [60]. Avec un montage classique à trois électrodes, une tension sinusoïdale est imposée entre la surface à étudier et une électrode de référence, le passage du courant se faisant par l'intermédiaire d'une contre-électrode située à distance. Les mesures locales sont effectuées à l'aide d'une sonde à deux électrodes, selon le même principe que pour la technique SRET. L'impédance locale est donnée par le rapport entre le potentiel sinusoïdal imposé et le courant local mesuré. Les résultats peuvent permettre de cartographier une surface en fonction de l'impédance locale à une fréquence donnée [60], mais aussi de déterminer l'impédance locale, par exemple au niveau d'un défaut identifié. Ainsi, Zou et Thierry [63] ont montré qu'au dessus d'une cloque non percée, l'impédance locale est toujours gouvernée par la capacité du film, mais que la prise d'eau se fait plus rapidement que lorsque le revêtement reste parfaitement adhérent. Une autre méthode permettant de déterminer l'impédance locale a été proposée très récemment par Bayet et coll. [64]. Les mesures sont effectuées avec un montage de type SVET, permettant de mesurer simultanément le potentiel local (perturbation) et la densité de courant locale (réponse). Les avantages de cette technique sur celle utilisant la bi-électrode sont d'une part une amélioration de la résolution, grâce à l'emploi d'une pointe plus fine, et surtout, elle permet de prendre en compte le potentiel local.

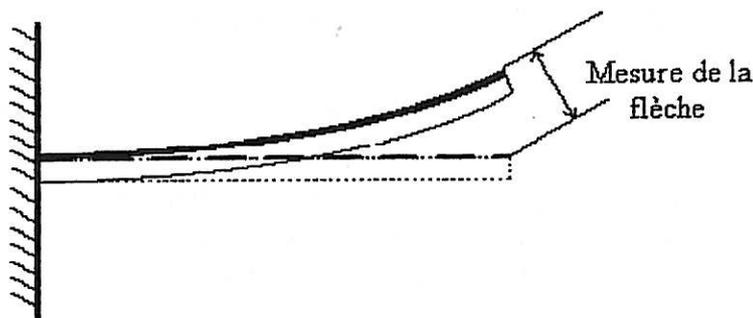
1.3.2 Méthodes non électrochimiques

L'état de polymérisation du liant, la température, et la présence éventuelle de contraintes internes dans le film de peinture, peuvent avoir des effets importants sur l'efficacité de la protection contre la corrosion. Les différentes techniques permettant de caractériser ces paramètres sont présentées ici.

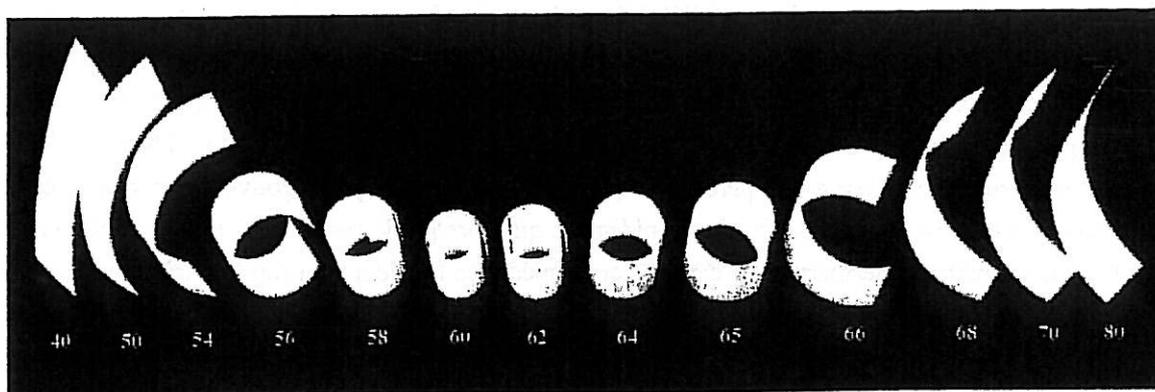
1.3.2.1 Propriétés mécaniques du système substrat - revêtement

1.3.2.1.1 Contraintes internes

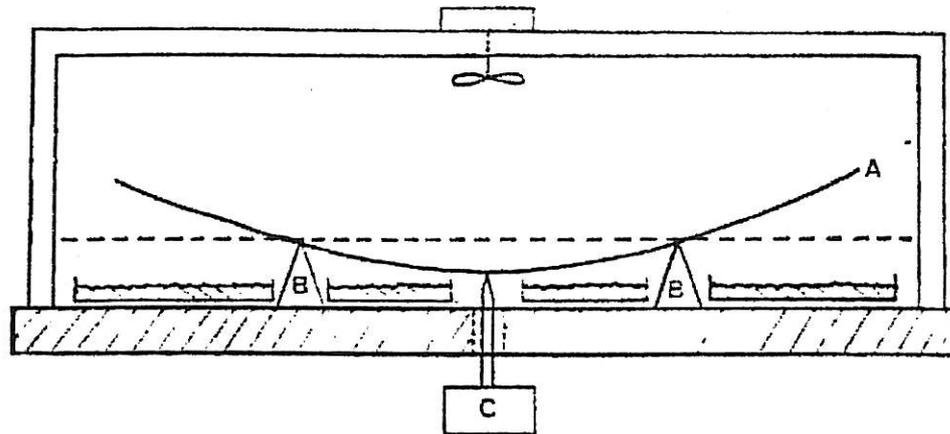
Un grand nombre de phénomènes peuvent entraîner l'apparition de contraintes internes dans un revêtement : la phase de séchage, l'humidité, la température... Dans certains cas, ces contraintes peuvent être suffisantes pour supplanter les forces de cohésion et d'adhésion, provoquant le craquellement du film ou sa délamination [65]. Les principales techniques utilisées pour la détermination de ces contraintes dans un revêtement consistent à suivre la déformation d'un film de peinture appliqué sur un substrat flexible (Figure 1.5), selon le principe du bilame en mesure de température.



a) Méthode "bimetallic", d'après [66]



b) Méthode "Kronos", d'après [67]



c) Description schématique de l'appareil "Stressmeter", d'après [65]. A-substrat flexible revêtu ; B-supports ; C-système de mesure de la déflexion

Figure 1.5 : Principes de mesure des contraintes internes d'un revêtement organique.

On trouve dans la littérature un grand nombre d'équations permettant de calculer les contraintes internes à partir de la déformation [68-74] et une comparaison critique de ces différentes méthodes a été proposée par Benabdi [22]. Celui-ci a également élaboré une formule de calcul tenant compte de la formation d'une interphase dans le revêtement. On peut enfin signaler un travail récent [75] utilisant l'ajout dans la peinture d'un composé fluorescent sensible aux contraintes. Cette méthode permet le suivi des contraintes pour un système plus représentatif des conditions réelles d'utilisation, puisqu'il n'est pas nécessaire d'utiliser un substrat flexible.

1.3.2.1.2 Adhérence sur le substrat – essais normalisés

Le test de quadrillage (NF T 30-038) consiste à tracer sur le revêtement à l'aide d'un outil coupant et d'un gabarit un quadrillage constitué de carrés de 1 mm de côté. L'évaluation tient compte de l'aspect des coupures et de la proportion des carrés qui se détachent du support.

Le test de résistance à l'arrachement par traction (NF T 30-062) consiste à coller un plot sur le revêtement et mesurer la force nécessaire à l'arrachement. Le type de rupture est également évalué.

Ces deux tests normalisés constituent les principaux essais d'adhérence relevés dans la littérature. Pour plus de détails, on pourra consulter le guide des peintures [76] publié par le CETIM recensant les normes AFNOR relatives aux peintures, pigments et vernis et leurs équivalentes ISO, DIN et ASTM.

1.3.2.2 Propriétés du revêtement organique liées à la température

1.3.2.2.1 Analyse enthalpique différentielle

L'analyse enthalpique différentielle (AED, ou en anglais Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer la différence d'énergie nécessaire pour maintenir à la même température l'échantillon étudié et un échantillon de référence, en fonction de la température. Cette différence d'énergie est équivalente à l'énergie absorbée ou dégagée au cours des transitions. Il est donc possible de déterminer entre autre la température de fusion et surtout la température de transition vitreuse [15]. L'AED

modulée permet en outre de distinguer les contributions réversibles (par exemple la transition vitreuse) et irréversibles (par exemple la réticulation).

1.3.2.2.2 Spectrométrie mécanique

Cette technique consiste à appliquer une perturbation mécanique sinusoïdale et à mesurer la réponse résultante. Le principe est donc assez semblable à l'impédance électrochimique (1.3.1.1) ou à la spectroscopie diélectrique (1.3.2.4). Le module mécanique E^* est défini comme le rapport complexe entre la contrainte et la déformation :

$$E^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0 \sin(\omega t + \delta)}{\varepsilon_0 \sin(\omega t)} = E' + jE'' \quad (\text{Eq. 1.1})$$

Sa partie réelle E' appelée module de conservation traduit le caractère élastique du polymère et reflète l'énergie stockée. Sa partie imaginaire E'' appelée module de perte traduit le caractère visqueux du polymère et reflète l'énergie dissipée. Le suivi de l'évolution du module E^* avec la température permet de mettre en évidence les transitions liées aux mobilités moléculaires.

1.3.2.3 Propriétés chimiques du revêtement organique

La spectrométrie d'absorption infrarouge peut être utilisée pour la caractérisation chimique et structurale des matériaux polymères. Elle permet d'identifier les liaisons chimiques mises en jeu, les groupements, ainsi que les fonctions présentes dans le polymère. Il est ainsi possible de suivre l'évolution de la structure du liant après le séchage, en particulier de déterminer l'état de polymérisation, et d'observer d'éventuelles modifications au cours du vieillissement (réactions ou interactions avec l'environnement ou les produits des réactions anodiques et cathodiques). Dans le cadre de revêtements protecteurs contre la corrosion, la complexité des systèmes organiques mis en œuvre peut constituer un obstacle important. En particulier, la présence d'éléments inorganiques, tels les pigments et charges, peut présenter un pouvoir masquant très pénalisant. Cependant, des résultats intéressants ont pu être obtenus pour des revêtements fluorés [77], ou des films époxydes fins sur métal [78].

1.3.2.4 La spectroscopie diélectrique

L'étude des propriétés diélectriques des matériaux organiques fait l'objet de nombreux travaux depuis plus de soixante ans [79]. Dans son principe, la spectroscopie diélectrique est similaire à l'impédancemétrie : elle consiste à imposer un potentiel variable à l'échantillon et à mesurer la réponse en courant. La réponse du matériau est traitée en terme d'impédance (ou d'admittance) dépendante de la fréquence de sollicitation. Les phénomènes mis en jeu sont la conduction ionique et les orientations dipolaires moléculaires. Cette technique est largement répandue pour l'étude des matériaux organiques, aussi bien dans le monde de la recherche que de l'industrie. Elle permet par exemple de suivre une réaction de réticulation [80] ou d'étudier l'influence de la température et de l'absorption d'eau [81].

Les principales théories développées concernent la réponse diélectrique des polymères. Le modèle le plus simple rendant compte des relaxations dipolaires a été proposé par Debye [82]. La permittivité du matériau s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

où $\varepsilon(\infty)$ est la constante diélectrique non relaxée (soit la limite haute fréquence de la permittivité), $\varepsilon(0)$ est la constante diélectrique relaxée à laquelle contribuent en plus les dipôles permanents (soit la limite basse fréquence de la permittivité), et τ est le temps de relaxation. Toutefois, pour tenir compte de la distribution des constantes de temps, souvent observée expérimentalement, des modèles plus complexes ont été proposés par les Cole [83], Davidson et Cole [84], ou Williams et Watts [85]. Les travaux de Havriliak et Negami [86] intègrent ces différentes distributions de constante de temps et suggèrent d'exprimer la permittivité sous la forme :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(1 + (j\omega\tau)^a)^b} \quad (\text{Eq. 1.3})$$

où a et b sont des paramètres de dispersion de la relaxation. Enfin, pour tenir compte de la conductivité ionique, on peut ajouter un terme à cette dernière expression qui devient :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(1 + (j\omega\tau)^a)^b} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 (j\omega)^\gamma} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

où σ est la conductivité, ε_0 la permittivité du vide, et γ traduit la dépendance de la conductivité ionique avec la fréquence.

Il est particulièrement étonnant de constater que les théories développées autour de la spectroscopie diélectrique se sont jusqu'ici peu étendues à l'étude des revêtements. On notera les travaux pionniers de S. Duval [87] dans ce sens, qui a montré la possibilité de modéliser l'impédance électrochimique de revêtements époxydes à l'aide de ces relations.

1.3.2.5 Méthodes acoustiques

L'émission acoustique est une technique en essor pour l'étude des phénomènes de corrosion localisée. Par exemple, dans le cas de la corrosion par piqûres, la formation d'hydrogène gazeux peut être détectée à l'aide de capteurs acoustiques appropriés. De plus lorsqu'on dispose de plusieurs capteurs sur une même structure, le défaut peut être localisé précisément par comparaison des temps mis par le bruit émis pour atteindre les capteurs. La possibilité d'appliquer cette technique pour détecter le détachement d'un revêtement par sollicitation mécanique du substrat a été montré par Strivens et coll. [88]. Des travaux ultérieurs [89, 90] ont permis de s'affranchir de la déformation du substrat, pour détecter la rupture physique ou chimique des liens métal – revêtement préalable à la formation de cloques.

1.4 Stratégie expérimentale

La formulation du revêtement, la nature du substrat, ainsi que le milieu d'étude ont été fixés par le commanditaire de ce travail et ne seront donc pas discutés ici. Les principaux éléments de cette discussion portent essentiellement sur le choix des techniques expérimentales.

Il apparaît nettement que la spectroscopie d'impédance électrochimique est la technique de prédilection pour la plupart des études relevées dans la littérature. Elle paraît donc incontournable, au moins pour trouver des données comparatives nombreuses, et constituera la technique d'investigation principale de notre travail. Toutefois, de notre point de vue, certaines limites sont apparues dans les dernières années. En particulier, l'élaboration de revêtements de plus en plus protecteurs remet en cause certains modèles. Nous veillerons donc à confronter les interprétations classiques à des théories plus abouties issues par exemple de la recherche sur les propriétés diélectriques des polymères.

D'autre part, il nous semble que la spectroscopie d'impédance électrochimique, comme outil de recherche fondamentale sur les revêtements protecteurs, ait atteint un palier. Afin d'approfondir la compréhension des relations entre les constatations expérimentales et la réalité physique des systèmes, il paraît indispensable de confronter l'impédance à d'autres techniques. Les interactions avec le milieu agressif et le vieillissement chimique du revêtement ne doivent pas être éludés et nécessitent l'emploi de techniques expérimentales dédiées aux polymères. Dans cette optique, nous utiliserons comme moyens d'étude complémentaires l'analyse enthalpique différentielle et la spectrométrie d'absorption infrarouge, qui permettent d'appréhender les propriétés physiques et chimiques du polymère.

Les choix que nous venons d'asseoir ne visent pas à définir un cadre universel pour ce type d'étude. Ils comportent forcément une part de subjectivité, liée aux compétences des intervenants de ce travail et aux moyens d'essai disponibles. Les autres techniques citées dans cette synthèse, mais que nous n'avons pas retenues, présentent un intérêt tout aussi légitime. D'ailleurs, nous verrons dans la suite de ce rapport que les deux techniques non électrochimiques choisies n'ont pas répondu à toutes nos attentes. Toutefois, nous pensons que l'amélioration de la compréhension du comportement des systèmes revêtus passe par une approche pluridisciplinaire à l'aide de techniques expérimentales complémentaires.

Références du chapitre 1

- 1 H. Leidheiser Jr, *Corrosion*, **38**, 374 (1982)
- 2 M. Piens, *Double liaison - chimie des peintures*, n° 313, 25 (1981)
- 3 J.H.W. de Wit, *Corrosion mechanisms in theory and in practice*, édité par P. Marcus et J. Oudar, Marcel Dekker Inc., 581 (1995)
- 4 M.H. Khireddine, *Matériaux et Techniques*, n°7-8, 19 (1996)
- 5 W.W. Kittelberger, A.C. Elm, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 695 (1946)
- 6 N.D. Tomashov, Yu N. Mikhailovskii, V.V. Leonov, *Corrosion*, **20**, 125t (1964)
- 7 R.N. Miller, *Materials protection*, **7**, 35 (1968)
- 8 G.W. Walter, preprints 21st Australian Corrosion Association Conference, Brisbane Australia, (1981)
- 9 D.M. Santagata, P.R. Sere, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, *Progress in Organic Coatings*, **33**, 44 (1998)

- 10 M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai, *Corros. Sci.*, **23**, 317 (1983)
- 11 E. Spengler, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, *Electrochim. Acta*, **38**, 1999 (1993)
- 12 F. Bellucci, L. Nicodemo, T. Monetta, M.J. Kloppers, R.M. Latanision, *Corros. Sci.*, **33**, 1203 (1992).
- 13 W. Bosh, W. Funke, Livre FATIPEC, édité par EREC, 131 (1990)
- 14 W. Funke, *Proc. vol. Electrochem. Soc.*, Symposium on Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings, édité par J.D. Scantlebury et M. Kendig, Cambridge UK (1989)
- 15 E.V. Schmid., Durabilité des peintures extérieures – Incidence des facteurs climatiques et écologiques sur la tenue des peintures, Galvano Organo - Librairie de Traitements de surface (1998)
- 16 C. Corfias, N. Pébère, C. Lacabanne, *Corros. Sci.*, **42**, 1337 (2000)
- 17 C. Le Pen, N. Pébère, C. Lacabanne, 7th International Symposium on Electrochemical Methods in Corrosion Research, EMCR 2000, paper n° 008
- 18 F.M. Geenen, *Thèse de l'université de Delft*, Pays-Bas (1991)
- 19 C.G. Munger, Corrosion Prevention by Organic Coatings, édité par NACE, Houston USA (1984)
- 20 J. Schultz, *Double Liaison Chimie des Peintures*, n° 301, 471 (1980)
- 21 H.J. de Bruin, S.P.S. Badwal, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **14**, 20 (1978)
- 22 M. Benabdi, *Thèse de l'université Claude Bernard - Lyon 1*, France (1998)
- 23 X. Dirand, B. Hilaire, E. Lafontaine, B. Mortaigne, M. Nardin, *Composites*, **25**, 645 (1994)
- 24 J.E.O. Mayne, Corrosion, vol. 2, 2nd Edition, édité par L.L. Shreir, Newnes – Butterworths, Londres (1976)
- 25 H. Leidheiser Jr, W. Funke, *JOCCA*, **70**, 121 (1987)
- 26 D.A. Eden, K. Hladky, D.G. John, J.L. Dawson, *CORROSION 86, NACE, Houston, TX*, paper 274 (1986)
- 27 D.A. Eden, M. Hoffman, B.S. Skerry, Polymeric Materials for corrosion control, ACS symposium series 322, édité par R.A. Dickie et F.L. Floyd, 36 (1986)
- 28 B.S. Skerry, D.A. Eden, *Progress in Organic Coatings*, **19**, 379 (1991)
- 29 F. Mansfeld, H. Xiao, *Proc. 12th Int. Corrosion Cong.*, NACE, Houston, TX, 128 (1993)
- 30 F. Mansfeld, L.T. Han, C.C. Lee, C. Chen, G. Zhang, H. Xiao, *Corros. Sci.*, **39**, 255 (1997)
- 31 F. Mansfeld, L.T. Han, C.C. Lee, G. Zhang, *Electrochim. Acta*, **43**, 2933 (1998)
- 32 F. Mansfeld, C.C. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2068 (1997)
- 33 H. Xiao, F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2332 (1994)

-
- 34 F. Mansfeld, H. Xiao, L.T. Han, C.C. Lee, *Progress in Organic Coatings*, **30**, 89 (1997)
 - 35 H. Xiao, L.T. Han, C.C. Lee, F. Mansfeld, *Corrosion*, **53**, 412 (1997)
 - 36 B.S. Skerry, D.A. Eden, *Progress in Organic Coatings*, **15**, 269 (1987)
 - 37 B.S. Skerry, A. Alavi, K.I. Lindgren, *J. Coat. Technol.*, **60**, 97 (1988)
 - 38 C.T. Chen, B.S. Skerry, *Corrosion*, **47**, 598-611 (1991)
 - 39 G.P. Bierwagen, C.S. Jeffcoate, J. Li, S. Balbyshev, D.E. Tallman, D.J. Mills, *Progress in Organic Coatings*, **29**, 21 (1996)
 - 40 G. Bierwagen, D. Mills, *Proc. 12th Int. Corr. Cong.*, NACE, Houston, TX, 4208 (1993)
 - 41 F. Mansfeld, H. Xiao, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1402 (1994)
 - 42 F. Huet, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2861 (1995)
 - 43 C. Gabrielli, M. Keddam, *Corrosion*, **48**, 794 (1992)
 - 44 C. Gabrielli, *Matériaux et techniques*, n°1-2, 47 (1994)
 - 45 T.C. Simpson, P.J. Moran, W.C. Moshier, G.D. Davis, B.A. Shaw, C.O. Arah, K.L. Zankel, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2761 (1989)
 - 46 T.C. Simpson, P.J. Moran, H. Hampel, G.D. Davis, B.A. Shaw, C.O. Arah, T.L. Fritz, K. Zankel, *Corrosion*, **46**, 331 (1990)
 - 47 C. Barreau, D. Thierry, C. Lecuyer, D. Massinon, *Matériaux et techniques*, n°1-2, 65 (1994)
 - 48 A. Amirudin, D. Thierry, *Br. Corr. J.*, **30**, 128 (1995)
 - 49 D.H. van der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, *Materials Science Forum*, **289-292**, 237 (1998)
 - 50 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **34**, 1511 (1993)
 - 51 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **36**, 979 (1994)
 - 52 M. Stratmann, H. Streckel, *Corros. Sci.*, **30**, 681 (1990)
 - 53 H. Leidheiser, *Progress in Organic Coatings*, **7**, 79 (1979)
 - 54 M. Stratmann, H. Streckel, *Werk. Korros.*, **43**, 316 (1992)
 - 55 M. Stratmann, H. Streckel, *Corros. Sci.*, **32**, 467 (1991)
 - 56 M. Stratmann, W. Fürbeth, *Proceedings of the ECSC Workshop*, Electrochemical methods for steel surface characterization, report EUR 18363 EN, 105-123, Maizières-les-Metz, 29-30 Oct. 1997.
 - 57 W. Schmidt, M. Stratmann, *Corros. Sci.*, **40**, 1441 (1998)

-
- 58 J.H.W. de Wit, D.H. van der Weijde, A.J. de Jong, F. Blekkenhorst, S.D. Meijers, *Materials Science Forum*, **289-292**, 69 (1998)
 - 59 S. Yee, M. Stratmann, R.A. Oriani, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 55 (1991)
 - 60 R.S. Lillard, P.J. Moran, H.S. Isaacs, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1007 (1992)
 - 61 H.S. Isaacs, A.J. Aldykiewicz Jr, D. Thierry, T.C. Simpson, *Corrosion*, **52**, 163 (1995)
 - 62 F. Zou, C. Barreau, R. Hellouin, D. Quantin, D. Thierry, *Materials Science Forum*, **289-292**, 83 (1998)
 - 63 F. Zou, D. Thierry, *Electrochim. Acta*, **42**, 3293 (1997)
 - 64 E. Bayet, F. Huet, M. Keddou, K. Ogle, H. Takenouti, *Materials Science Forum*, **289-292**, 57 (1998)
 - 65 D.Y. Perera, D. Vanden Eynde, *J. Coat. Technol.*, **59**, 55 (1987)
 - 66 A. Miszczyk, K. Darowicki, *Corros. Sci.*, **40**, 663 (1998)
 - 67 H. Dörr et F. Holzinger, Kronos Titandioxyd in Dispersionfarben, Kronos Titan Edition, 85 (1989)
 - 68 G.G. Stoney, *Proc. R. Soc. London Ser. A***82**, 172 (1909)
 - 69 S. Timoshenko, *J. Opt. Soc. Am.*, **11**, 233 (1925)
 - 70 Y Inoue, Y. Kobatake, *Appl. Sci. Res.*, **A7**, 314 (1958)
 - 71 Z. Feng, H. Liu, *J. Appl. Phys.*, **54**, 83 (1982)
 - 72 Y. Inoue, Y. Kobatake, *Kolloid-Zeit*, **159**, 18 (1958)
 - 73 K. Röhl, *J. Appl. Phys.*, **47**, 3224 (1976)
 - 74 E.M. Corcoran, *J. Paint Technol.*, **41**, 635 (1969)
 - 75 T. Shiga, T. Narita, K. Tachi, A. Okada, H. Takahashi, T. Kurauchi, *Polym. Engin. Sci.*, **37**, 24 (1997)
 - 76 Y. Balluffier, Guide des peintures, édité par le Centre Technique des Industries Mécaniques (1984)
 - 77 L. Diguët, *Thèse de l'Université Paris VI*, France (1996)
 - 78 J. Nigro, H. Ishida, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 2191 (1989)
 - 79 R.H. Kienle, H.H. Race, *Trans. Electrochem. Soc.*, **65**, 87 (1934)
 - 80 D. Kranbuehl, D. Hood, J. Rogozinski, A. Meyer, M. Neag, *Progress in Organic Coatings*, **35**, 101 (1999)
 - 81 J.W. Standish, H. Leidheiser Jr., *J. Coat. Technol.*, **53**, 53 (1981)
 - 82 P. Debye, *Polar Molecules*, New York, Chemical Catalog Co. (1929)

-
- 83 K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941)
 - 84 D.W. Davidson, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1417 (1950)
 - 85 G. Williams, D.C. Watts, *Trans. Farad. Soc.*, **66**, 80 (1970)
 - 86 S.J. Havriliak, S. Negami, *J. Polym. Sci., Part C*, **14**, 99 (1966)
 - 87 S. Duval, *Thèse de l'Université Paris VI*, France (2000)
 - 88 T. Strivens, S. Rawlings, *JOCCA*, **63**, 412 (1980)
 - 89 L.M. Callow, J.D. Scantlebury, *Polymeric Materials for corrosion control*, ACS symposium series 322, édité par R.A. Dickie et F.L. Floyd, 115 (1986)
 - 90 T. Tsuru, A. Sagara, S. Haruyama, *Corrosion*, **43**, 703 (1987)

Chapitre 2 : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

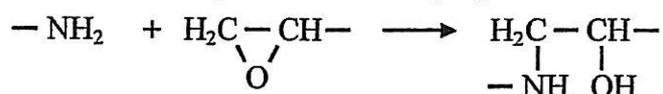
2.1 Matériaux

2.1.1 Revêtements époxy vinyliques

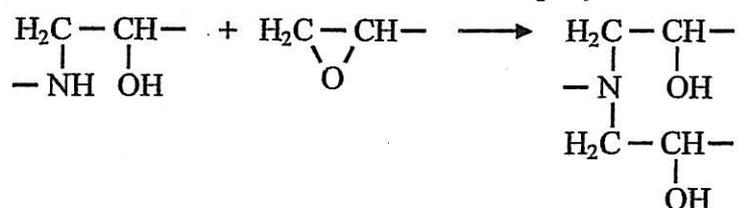
Nous utilisons dans cette étude la peinture expérimentale M122 dont la formulation (Annexe 1) a été élaborée par le laboratoire Peintures et Revêtements Spéciaux du Centre Technique des Systèmes Navals (CTSN). Il s'agit d'une peinture primaire anticorrosion de la gamme époxy vinylique, qui comporte comme principaux pigments du dioxyde de titane et du phosphate de zinc, qui représentent 57 % de la masse totale du film sec. Une évolution de ce revêtement, obtenue en éliminant les éléments inorganiques de la formulation initiale, est également étudiée. Le résultat obtenu est un film polymère époxy vinylique transparent qui sera désigné comme vernis V122.

L'application sur les substrats est réalisée par pulvérisation au pistolet à air comprimé, en deux couches distinctes séparées par une période de séchage de 24 heures. Cette technique d'application nécessite la dilution du mélange dans un solvant approprié. Un séchage mixte par évaporation du solvant et réaction chimique de réticulation est obtenu (Figure 2.1).

a) Réaction de l'amine primaire avec l'époxyde



b) Réaction de l'amine secondaire avec l'époxyde



c) Ethérification

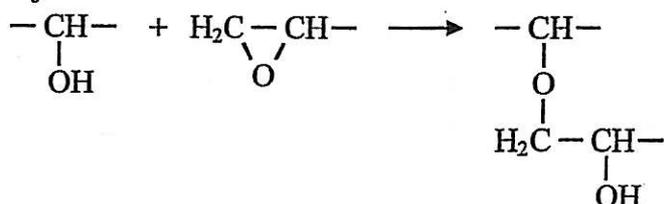


Figure 2.1 : Réactions de polymérisation des résines époxydes.

L'amine primaire du durcisseur réagit d'abord avec un groupe époxyde pour former une amine secondaire et un alcool (Figure 2.1.a). Un réseau tridimensionnel se forme ensuite par réaction entre l'amine secondaire et un nouveau groupe époxyde (Figure 2.1.b). Enfin, une étherification de la fonction alcool peut également se produire (Figure 2.1.c).

Les prescriptions d'application de cette peinture préconisent un séchage à température ambiante en atmosphère sèche. Toutefois, une caractérisation par analyse enthalpique différentielle (Figure 2.2, passage 1) sur des films de vernis après un séchage de un mois dans ces conditions ont révélé la présence de solvant résiduel et une température de transition vitreuse faible (52°C) pour ce type de polymère. De plus, l'application d'une seconde rampe de température sur le même échantillon (Figure 2.2, passage 2) révèle une augmentation de la Tg à 120°C, et indique qu'un phénomène de réticulation s'est produit durant la première montée en température. Au contraire, un séchage d'une semaine à 80°C permet d'éliminer totalement le solvant et d'atteindre une valeur de Tg autour de 120°C qui n'évolue pas lors d'une second passage. Ces conditions ont donc été adoptées pour assurer une meilleure reproductibilité des échantillons testés.

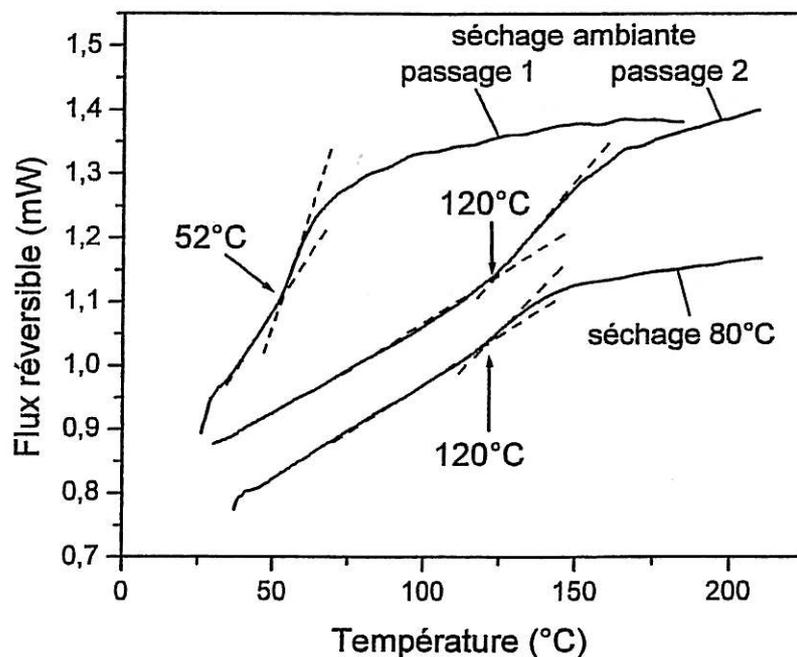


Figure 2.2 : Courbes d'analyse thermique du vernis V122 en fonction des conditions de séchage.

Après cette période de séchage, l'épaisseur des films est mesurée à l'aide d'un appareil à courant de Foucault puis ils sont conservés à température ambiante en dessiccateur pendant au moins une semaine.

2.1.2 Substrats

Les revêtements ont été appliqués sur un support métallique en acier doux au carbone de type E28 (NF A 35-501) dont la composition est donnée au Tableau 2.1. Des plaques de 70 x 70 mm² ont été découpées dans une tôle de 1 mm d'épaisseur.

Elément d'alliage	C	Mn	P	S	Si	Al	N (ppm)
Composition (% mass. min. / max.)	0,13 / 0,18	0,6 / 0,9	/ 0,025	/ 0,016	/ 0,03	0,02 / 0,08	/ 80

Tableau 2.1 : Norme de composition chimique de l'acier E28.

Une préparation de surface par sablage est effectuée pour obtenir un état SA 2,5 (ISO 8501-1) représentatif des conditions réelles sur chantier naval. La rugosité moyenne atteinte (R_a) est comprise entre 3,6 et 6,6 μm . Un autre traitement de surface par polissages successifs jusqu'au papier abrasif grade 4000 a été effectué pour obtenir un état poli miroir. Les échantillons ainsi obtenus seront désignés dans ce rapport comme films attachés ou supportés.

Enfin, des films de polyéthylène (PE) ont également été utilisés comme substrat. Après séchage du revêtement, le support PE est facilement détaché, ce qui permet d'obtenir le revêtement sous forme de film libre.

Avant application des revêtements, les divers supports utilisés sont dégraissés à l'acétone.

2.2 Modes de vieillissement

La plupart des essais des revêtements sont réalisés en immersion dans une solution à 3 % en masse de NaCl tamponnée à pH 8 (solution A3 selon la norme NFA 91411) et sous bullage d'air reconstitué. La température est variable. Certains essais spécifiques ont été réalisés dans une solution d'eau analytique de résistivité supérieure à 16 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$.

2.3 Techniques expérimentales

Nous présentons dans cette partie les différentes techniques expérimentales utilisées. La spectroscopie d'impédance électrochimique constituant le principal moyen d'essai de notre étude, la mise en œuvre de telles mesures et les méthodes d'exploitation des diagrammes d'impédance de systèmes revêtus sont décrits en détail. Les autres méthodes – l'analyse enthalpique différentielle et la spectrométrie d'absorption infrarouge – utilisées essentiellement pour la caractérisation de l'état initial des revêtements, sont présentées plus sommairement.

2.3.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique

2.3.1.1 Montages expérimentaux

Les mesures d'impédance électrochimique des revêtements attachés sont effectuées à l'aide de cellules en PVC (Figure 2.3) contenant environ 1 litre de solution aérée. La température peut être réglée entre 20°C et 90°C par une circulation de fluide dans un tube en acier inoxydable. Les échantillons revêtus sont maintenus en position verticale, et le contact avec la solution d'essai est réalisé à travers une fenêtre percée dans la paroi de la cellule. La surface de cette fenêtre (S_f) est de 14 cm^2 . Les mesures d'impédance électrochimique sont réalisées entre le substrat métallique – qui sert d'électrode de

travail – et une grille de platine maintenue en immersion – et qui est utilisée comme électrode auxiliaire et électrode de référence. Ce montage à deux électrodes est permis par l'impédance négligeable de la grille de platine devant celle du système revêtu.

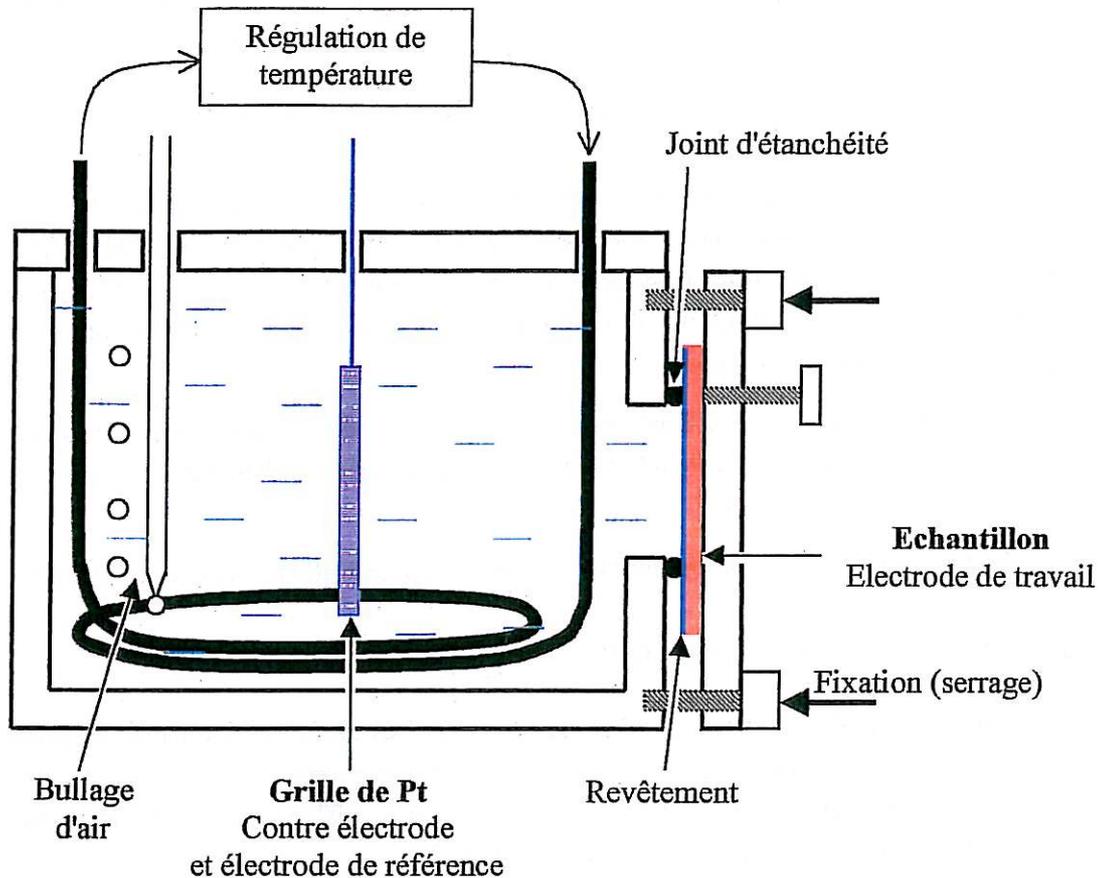


Figure 2.3 : Schéma de la cellule expérimentale utilisée pour les mesures d'impédance de films supportés.

Les mesures d'impédance de films libres sont effectuées à l'aide d'un ensemble constitué de deux demi – cellules remplies de la solution d'essai et séparées par le film de revêtement (Figure 2.4). La surface de fenêtre est de 9 cm^2 , et une circulation de fluide autour de la cellule peut être mise en place pour une régulation en température de 20°C à 90°C . Les mesures d'impédance de la membrane sont mesurées dans une configuration à 4 électrodes, entre les électrodes de référence et auxiliaires plongées dans chacun des compartiments.

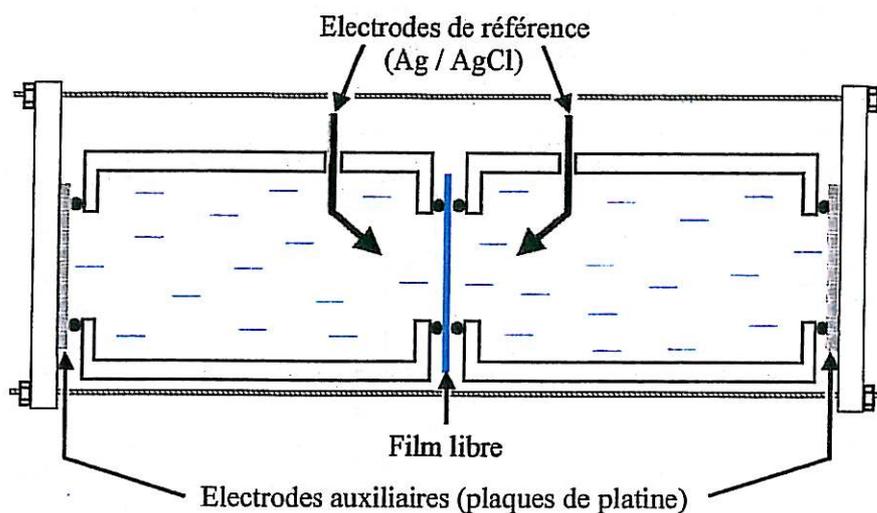


Figure 2.4 : Cellule expérimentale utilisée pour les mesures d'impédance de membranes.

Les mesures d'impédance de films attachés et libres sont réalisées à l'aide d'une interface électrochimique ECI 1287 et d'un analyseur de réponse en fréquence FRA 1255 de marque Solartron et sous contrôle du logiciel FRACOM [1]. La gamme de fréquence explorée est comprise entre 100 kHz et 10 mHz, avec une amplitude de 20 mV efficaces. Le potentiel de mesure est le potentiel d'abandon lorsqu'il est mesurable, sinon, il est fixé au potentiel de corrosion de l'acier dans la solution d'essai, soit -680 mV par rapport à une électrode de référence Ag/AgCl ou -850 mV par rapport à une pseudo-référence constituée d'une grille de platine.

D'autres configurations expérimentales moins classiques ont également été mises en œuvre et seront décrites dans les chapitres expérimentaux concernés.

2.3.1.2 Principe de la mesure d'impédance électrochimique

L'impédance Z d'un système est définie comme le rapport entre un potentiel et un courant électriques, à une fréquence de sollicitation donnée.

Les propriétés mathématiques de Z , transformée de Fourier de la réponse à une impulsion de Dirac $\delta(t)$, font qu'elle s'exprime sous forme d'une fonction de la variable indissociable ($j\omega$). Le spectre d'impédance est obtenu en traçant les variations de Z en fonction de la pulsation de la perturbation sinusoïdale. Les deux modes de représentation les plus courants consistent à tracer la partie réelle de Z en fonction de la partie imaginaire (représentation de Nyquist), ou bien à tracer le logarithme du module de Z et le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence (représentation de Bode).

Par rapport aux techniques électrochimiques stationnaires, comme la mesure des courbes courant - tension, la mesure des spectres d'impédance permet de séparer les différentes étapes dont les temps de réponse sont distincts. Seuls les processus rapides seront visibles à haute fréquence, et au fur et à mesure que celle-ci diminue, la contribution des étapes de plus en plus lentes apparaîtra. L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance sera d'associer à chacune de ces étapes des grandeurs physiques représentatives. Cet objectif peut être, dans une première étape, abordé par la modélisation du spectre par un circuit électrique équivalent, composé d'un certain nombre d'éléments simples dont les plus

courants sont la résistance, la capacité et l'inductance. Le Tableau 2.2 présente quelques-uns de ces éléments ainsi que leurs diagrammes d'impédances.

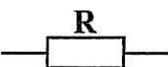
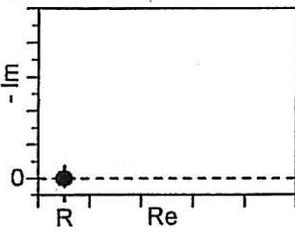
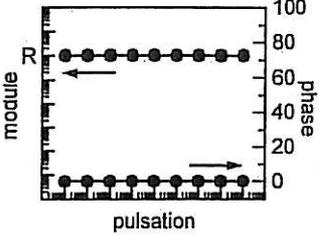
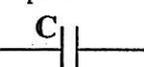
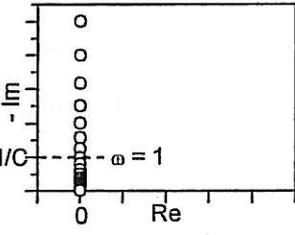
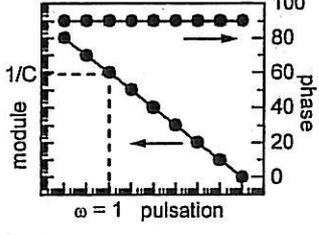
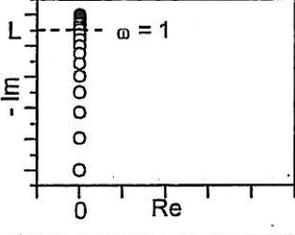
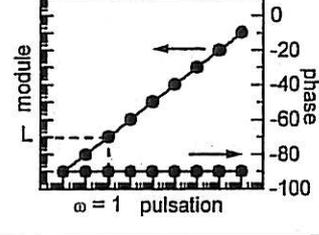
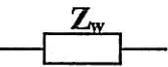
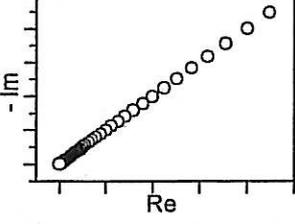
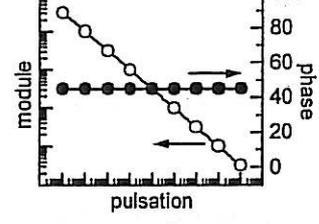
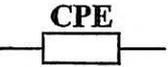
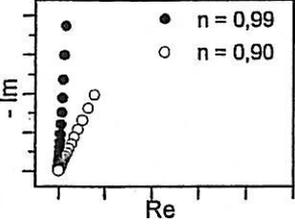
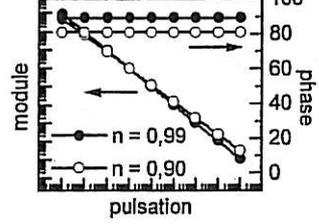
élément	impédance	représentation de Nyquist	représentation de Bode
résistance 	R		
capacité 	$-j/C.\omega$		
inductance 	$j.L.\omega$		
élément de Warburg 	$\sigma.(j\omega)^{-1/2}$		
CPE (Constant Phase Element) 	$\frac{(j.\omega)^{-n}}{Y_0}$		

Tableau 2.2 : Impédances individuelles des éléments électriques simples.

Cependant, cette démarche comporte des limites fortes. En général, on recherche plutôt à établir une expression mathématique de $Z(j\omega)$ en écrivant le courant alternatif à l'aide des équations de bilan de charge électrique et de matière (réaction, transport). Une fois une telle expression connue, des équivalences pour les lois de l'électrotechnique peuvent être trouvées avec des circuits électriques. Toutefois, les lois du transport induisent des puissances non entières de $j\omega$ qui ne peuvent être représentées par des éléments classiques R, L, C. L'impédance de Warburg, associée à un contrôle

diffusionnel obéissant à la loi de Fick, en est l'exemple le plus classique. Le CPE est un élément permettant de rendre compte formellement de comportements capacitifs atypiques caractérisés par des puissances fractionnaires, entre 0,5 et 1, de $j\omega$. De tels comportements se rencontrent très souvent dans des techniques de relaxation diélectrique, mécanique... Diverses théories ont été avancées, parmi lesquelles des modèles basés sur le caractère fractal de certaines propriétés [2, 3].

La spectroscopie d'impédance électrochimique, initialement utilisée pour l'étude de réactions électrochimiques sur électrodes inertes (Hg, Pt), a été appliquée à la corrosion de métaux en solution. En effet, la corrosion en milieu aqueux est le plus souvent de nature électrochimique, et les techniques, en courant continu ou alternatif, sont donc bien adaptées pour l'étude de ce phénomène. Le cas des revêtements organiques sur métal est un peu plus complexe : la corrosion du substrat est toujours de nature électrochimique, mais peut être masquée par la résistivité du revêtement. De fait, les techniques en courant continu sont souvent inadaptées. La méthode d'impédance est nettement plus sensible dans ce cas, et donne accès à la fois à des informations sur le film de peinture et sur les réactions de corrosion du substrat. Cette technique est donc particulièrement bien adaptée à l'étude des revêtements protecteurs contre la corrosion et est largement utilisée à cet effet depuis plus de 20 ans.

2.3.1.3 Caractérisation des propriétés d'un système métal – revêtement par SIE

La plupart des études actuelles sur les revêtements anticorrosion utilisent la technique d'impédance. Les spectres d'impédance obtenus sont modélisés par des circuits électriques équivalents, et chaque élément du circuit peut être relié à un phénomène physique caractéristique du système. Cette méthode présente l'avantage d'être non destructive, et l'analyse des spectres permet dans certains cas de distinguer la contribution du film et les phénomènes de corrosion qui se produisent à la surface du substrat. L'impédance des systèmes de peinture est souvent complexe, et il existe un grand nombre de modes de représentation. De même, les méthodes de déconvolution, permettant de passer d'un spectre expérimental à un circuit électrique équivalent sont nombreuses. Une description très complète des différents modes de représentation et méthodes d'exploitation de ces diagrammes a été présentée par Walter [4]. Mansfeld [5-7] a également présenté différentes méthodes d'analyse des spectres d'impédance en se basant sur des études réelles. Les cas traités dans la suite du chapitre sont restreints aux modes de représentation les plus courants, les diagrammes de Nyquist et de Bode et dans certains cas, une exploitation graphique des spectres est présentée.

2.3.1.3.1 Revêtement idéal

Idéalement, une peinture se comporte comme une barrière physique, empêchant tout contact entre l'électrolyte et la solution. Le comportement du système est alors purement capacitif, caractérisé par la constante diélectrique du polymère. Le système métal - peinture - électrolyte peut être représenté par un circuit équivalent comportant en série la résistance de l'électrolyte et la capacité du film de peinture (Figure 2.5). L'impédance d'un tel circuit est représenté dans le plan de Nyquist (Figure 2.6.a) par une droite verticale, d'abscisse R_e . Si on utilise la représentation de Bode (Figure 2.6.b), on obtient pour le module une droite de pente -1 à basse fréquence et une droite horizontale d'ordonnée R_e à haute fréquence. Le changement de pente s'opère à la fréquence $\omega = 1/R_e \cdot C_f$. A basse fréquence, la phase est constante et égale à -90° et à haute fréquence, elle est égale à 0° . La transition s'opère autour de la fréquence caractéristique $\omega = 1/R_e \cdot C_f$, pour laquelle la phase est égale à -45° . A partir des

diagrammes, il est donc possible de calculer les valeurs des différents composants du circuit équivalent. Ce type de comportement peut être obtenu expérimentalement pour des revêtements de très bonne qualité et sans défauts.



Figure 2.5 : Circuit électrique équivalent d'un système métal – revêtement parfait – électrolyte.

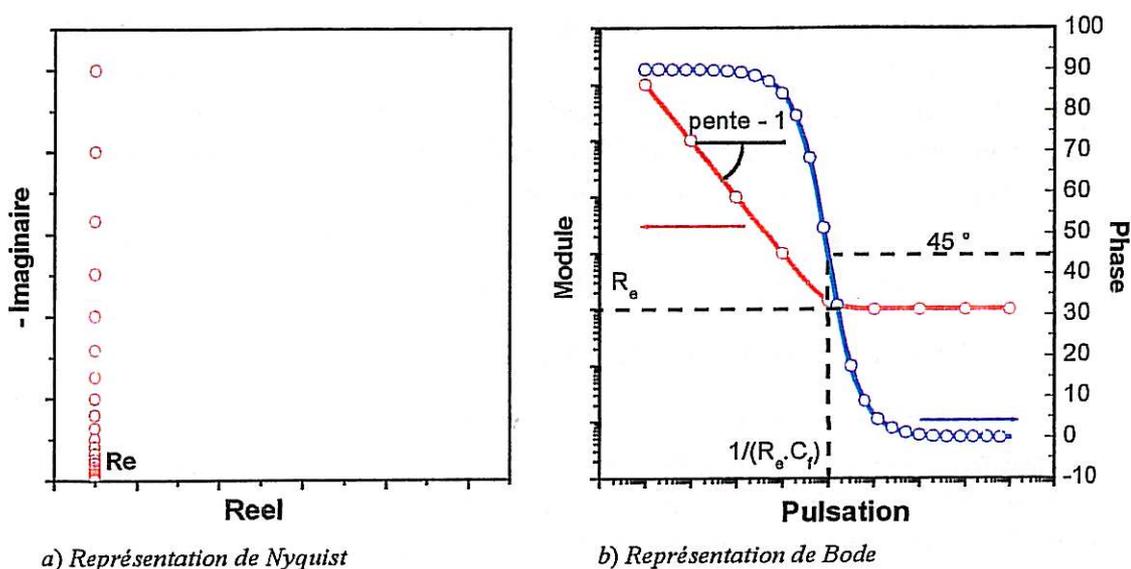


Figure 2.6 : Spectres d'impédance d'un circuit R-C série.

2.3.1.3.2 Revêtement réel

Dans la plupart des cas, les diagrammes d'impédance expérimentaux sont nettement plus complexes. L'interprétation de ces diagrammes nécessite l'utilisation de circuits électriques équivalents, qui doivent respecter deux conditions primordiales [8] :

- tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système,
- le spectre du circuit électrique équivalent doit présenter la plus faible différence possible avec le spectre expérimental et cette erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

Enfin, le circuit équivalent doit être le plus simple possible, c'est à dire que si les conditions précédentes restent satisfaites lorsqu'un élément quelconque du circuit est retiré, il est nécessaire de simplifier le circuit. Il est en effet important de savoir que d'un point de vue mathématique, il est possible d'obtenir des spectres identiques à partir de circuits très différents [9].

- La première utilisation identifiée d'un circuit équivalent pour modéliser le spectre d'impédance d'un système métal - peinture - électrolyte remonte à 1965 [10].

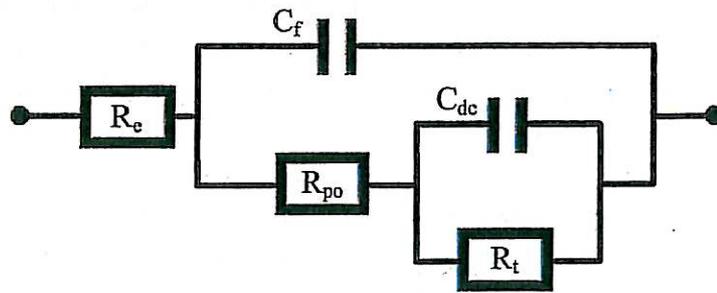


Figure 2.7 : Circuit électrique équivalent d'un système métal - peinture - électrolyte [10, 11].

La signification des différents éléments du circuit proposé (Figure 2.7) est la suivante :

- R_e : résistance de l'électrolyte,
- C_f : capacité du film,
- R_{po} : résistance du film au transport ionique, également appelée "résistance des pores",
- C_{dc} : capacité de double couche reliée aux zones de corrosion,
- R_t : résistance de transfert de charge reliée aux zones de corrosion.

La Figure 2.8 représente les spectres générés par un tel circuit respectivement dans les plans de Nyquist et de Bode.

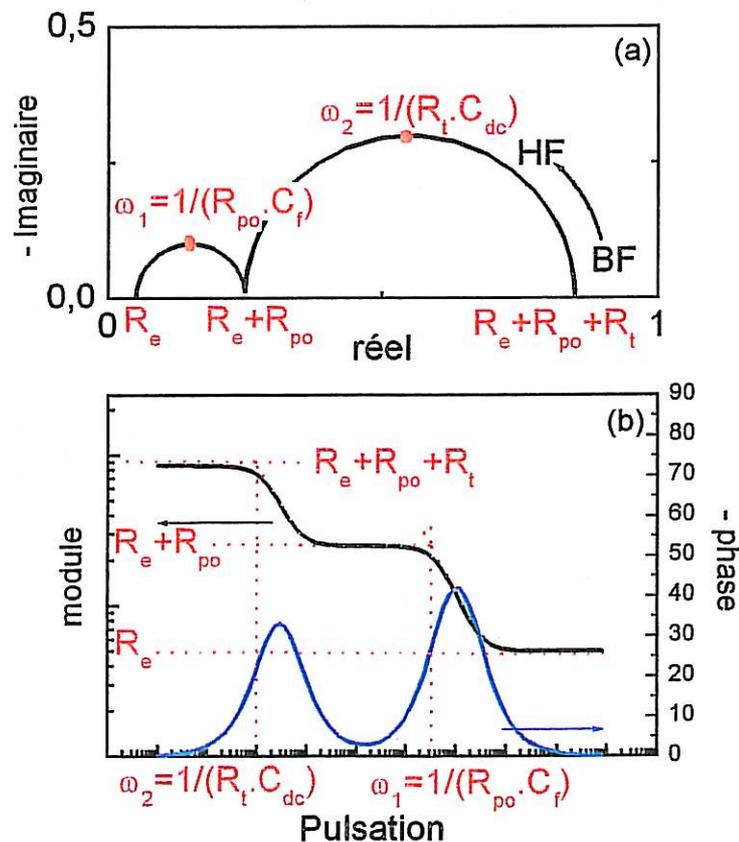


Figure 2.8 : Spectres d'impédance de Nyquist (a) et de Bode (b) pour le circuit de la Figure 2.7 présentant une bonne séparation des constantes de temps.

Ce circuit étant à la base d'un grand nombre d'études de systèmes métal - peinture - électrolyte, il peut être intéressant d'en approfondir la description et d'en fixer les limites. Si on se place dans un cas idéal, du moins du point de vue de la lisibilité d'un tel spectre, les constantes de temps caractéristiques ($\tau_1 = R_{po} \cdot C_f$ et $\tau_2 = R_t \cdot C_{dc}$) sont très distinctes. Il est alors possible de calculer la valeur de chacun des composants du circuit équivalent à partir du diagramme d'impédance (Figure 2.8) : la limite haute fréquence de l'impédance est égale au terme R_e , la limite basse fréquence est égale à la somme de toutes les résistances ($R_e + R_{po} + R_t$), et à fréquence intermédiaire, on observe un plateau du module à une valeur de $R_e + R_{po}$ (dans le plan de Nyquist, la partie imaginaire de l'impédance tend vers une valeur nulle lorsque la partie réelle vaut $R_e + R_{po}$). Les valeurs des capacités peuvent être calculées à partir des fréquences de coupure $\omega_1 = 1/R_{po} \cdot C_f$ et $\omega_2 = 1/R_t \cdot C_{dc}$: ces deux fréquences caractéristiques correspondent aux sommets des demi-cercles dans le plan de Nyquist, et dans le plan de Bode à l'intersection des parties horizontales et des parties de pente -1 (module) ou lorsque la phase atteint la moitié de sa valeur maximale. Il est donc théoriquement possible, à partir du spectre, de calculer de manière très simple les valeurs des composants du circuit.

Toutefois, dans la pratique, les conditions ne sont pas toujours réunies pour que les constantes de temps apparaissent clairement sur les spectres, rendant la détermination des valeurs des composants du circuit nettement plus ardue. Typiquement, on pourra obtenir dans le plan de Nyquist deux demi-cercles étroitement imbriqués (Figure 2.9.a) et dans le plan de Bode (Figure 2.9.b) des portions non linéaires pour le module ou une phase qui n'atteint pas 45°.

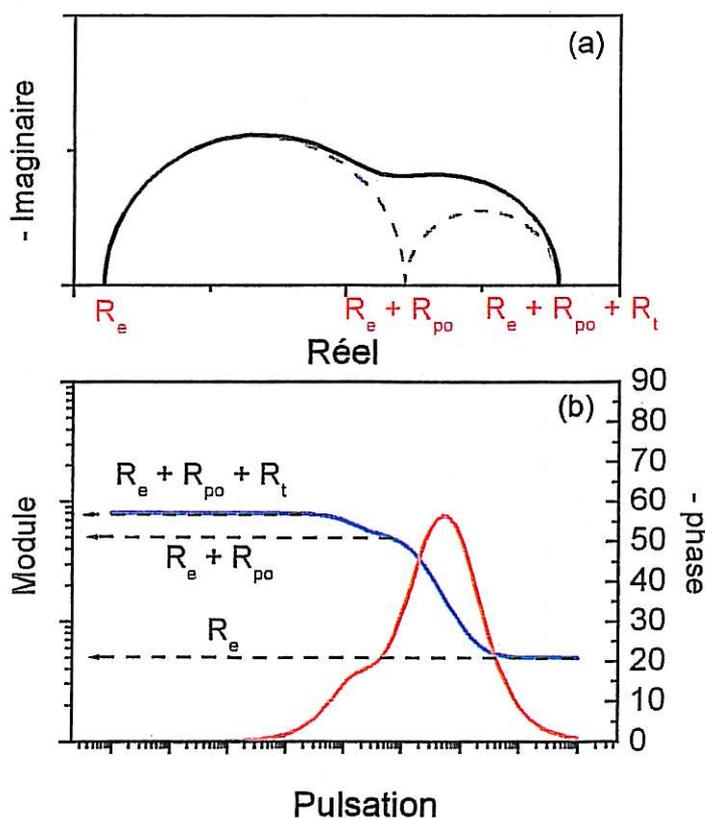


Figure 2.9 : Spectres d'impédance typique du circuit électrique de la Figure 2.7 présentant une mauvaise séparation des constantes de temps.

Dans un tel cas, les valeurs des composants déterminées graphiquement présenteront une erreur. Il sera dès lors nécessaire d'utiliser des outils appropriés pour interpréter de tels diagrammes expérimentaux [12]. Walter [13] a déterminé les deux conditions suivantes pour que le spectre apparaisse comme deux demi-cercles distincts dans le plan de Nyquist :

$$0,2 \leq R_t / R_{po} \leq 5 \quad \text{et} \quad R_t \cdot C_{dc} / R_{po} \cdot C_f \geq 20.$$

Ce circuit équivalent (Figure 2.7) est encore utilisé sous sa forme initiale ou avec quelques modifications pour la plupart des études actuelles. Parmi les modifications les plus courantes, on peut signaler :

- l'ajout d'une impédance de Warburg en série avec R_t :

L'impédance d'un élément de Warburg est donnée dans le Tableau 2.2. L'insertion d'un tel composant dans le circuit électrique équivalent est nécessaire lorsqu'un processus de diffusion a lieu à travers les pores du film. Le coefficient σ est relié aux concentrations et coefficients de diffusion des espèces réductrices et oxydantes. Typiquement, l'impédance d'un tel système est caractérisée par une portion linéaire à basse fréquence de pente $\frac{1}{2}$ dans la représentation de Nyquist (Figure 2.10).

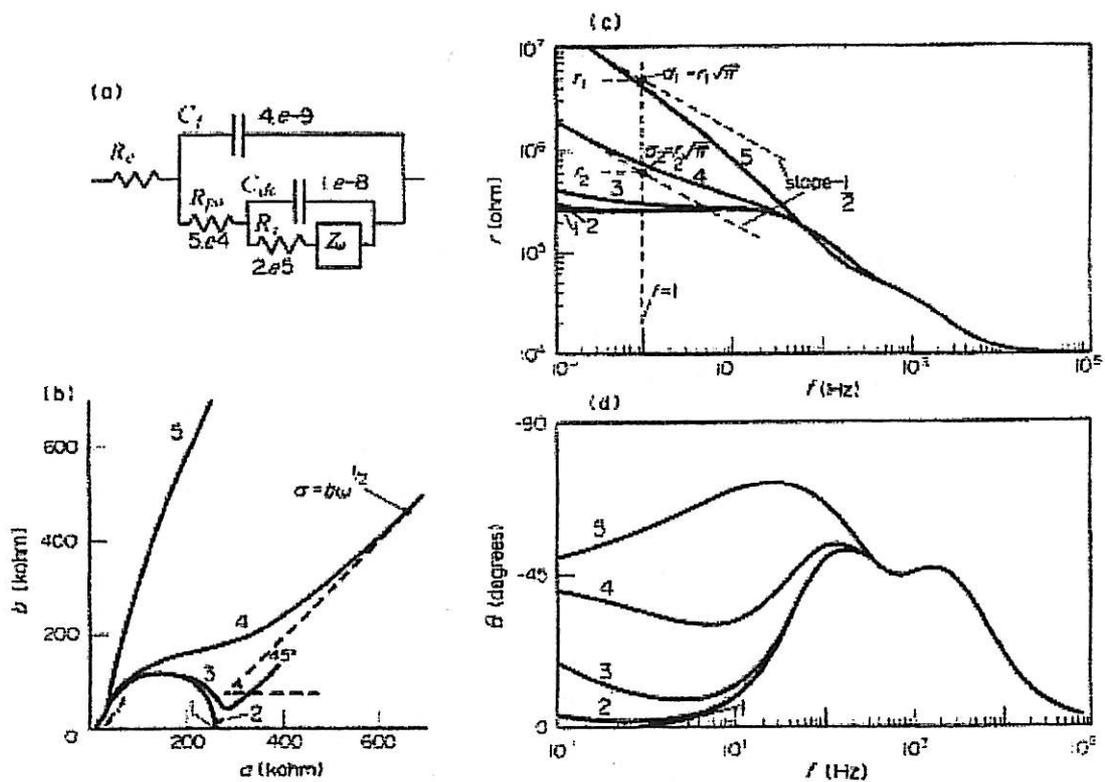


Figure 2.10 : Circuit équivalent d'un système métal – peinture en présence de diffusion (a) et ses représentations de Nyquist (b) et de Bode (c, d) ; effet de la variation du coefficient de diffusion σ : $\sigma = 0$ (courbe 1) ; $\sigma = 10^4$ (courbe 2) ; $\sigma = 10^5$ (courbe 3) ; $\sigma = 10^6$ (courbe 4) ; $\sigma = 10^7$ (courbe 5) [4].

- le remplacement d'une ou plusieurs capacité par un élément de phase constante (CPE) :

L'impédance d'un CPE est donnée dans le Tableau 2.2. On peut noter que lorsque la puissance n de l'élément est égale à 1, le CPE est équivalent à une capacité idéale, avec $Y_0 = C$. Lorsque $n = 0$, il est équivalent à une résistance ($Y_0 = 1/R$), et lorsque $n = -1$, il est équivalent à une inductance ($Y_0 = 1/L$). En général, pour l'étude des systèmes de peinture, cet élément est introduit dans le circuit équivalent à la place des capacités pour rendre compte de légers écarts à un comportement purement capacitif, et n est alors typiquement compris entre 0,9 et 1.

L'étude du comportement d'un système métal - peinture - électrolyte consiste souvent à suivre l'évolution de ses propriétés dans le temps. A ce titre, la spectroscopie d'impédance électrochimique constitue un outil très performant : l'évolution de la valeur de tel ou tel composant du circuit ou le changement de circuit équivalent sont des indicateurs de modifications du système. La difficulté majeure se situe souvent dans l'interprétation de ces variations et la première condition à l'utilisation de circuits équivalents dans l'interprétation des spectres d'impédance électrochimique, énoncée par Bonora et coll. [8] prend ici tout son sens : "tous les éléments du circuit équivalent doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système".

Enfin, pour faciliter la comparaison entre les impédances de revêtements d'épaisseurs différentes, les résultats présentés dans ce rapport sont normalisées pour une épaisseur de 120 μm . Le calcul est effectué en admettant une relation linéaire $Z_{120\mu\text{m}} = 120 \cdot Z_e / e$ entre la valeur mesurée (Z_e) pour une épaisseur e et la valeur équivalente ($Z_{120\mu\text{m}}$) pour une épaisseur de 120 μm . Cette épaisseur de 120 μm correspond à la spécification pour une couche de peinture M122 pour la protection des structures marines.

2.3.2 L'analyse enthalpique différentielle

Les courbes d'analyse thermique sont obtenues à l'aide d'un appareil DSC 2920 TA Instruments. La différence de chaleur est mesurée entre une capsule de référence vide et une capsule contenant environ 10 mg du matériau à analyser. Nous avons utilisé une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ avec une modulation de $1,5^\circ\text{C}$ par période de 60 secondes. Cette technique de modulation permet de distinguer les phénomènes réversibles – comme la transition vitreuse – et irréversibles – comme l'évaporation de solvant ou la polymérisation. La température de transition vitreuse est déterminée à partir de la courbe de flux réversible, à l'intersection des tangentes au début de la transition.

2.3.3 La spectrométrie d'absorption infrarouge

Nous utilisons un spectromètre à transformée de Fourier Perkin Elmer modèle 1725X. Les mesures sont effectuées entre 400 et 4000 cm^{-1} , avec une résolution de 4 cm^{-1} . Les échantillons à analyser sont réduits en poudre à l'aide d'une meule diamantée. Cette poudre est ensuite mélangée à du KBr sec en proportions respectives de 1 mg pour 250 mg, puis comprimé sous forme de pastilles.

2.4 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les matériaux étudiés, ainsi que les conditions expérimentales et les techniques d'analyse utilisées au cours de ce travail. Les principaux éléments sont récapitulés. Deux types de revêtements à liant époxy vinylique sont utilisés : la peinture M122 et le vernis V122. Les films sont obtenus par pulvérisation au pistolet à air comprimé en deux couches distinctes. Les échantillons sont ensuite séchés pendant une semaine en étuve à 80°C puis conservés au moins une semaine en dessiccateur à température ambiante. Les conditions de vieillissement consistent en une immersion continue en solution A3 à température variable. Enfin, sauf lorsque explicitement signalé dans le texte, les résultats d'impédance présentés dans ce rapport sont normalisés pour une épaisseur de revêtement de 120 μm .

Références du chapitre 2

- 1 P. Bernard, H. Takenouti, *Actes du 5^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques*, édité par C. Gabrielli, 28 (1991)
- 2 M. Keddam, H. Takenouti, *Electrochim. Acta*, **33**, 445 (1988)
- 3 L. Nyikos, T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, **35**, 1567 (1990)
- 4 G.W. Walter, *Corros. Sci.*, **26**, 681 (1986)
- 5 F. Mansfeld, *Corrosion*, **36**, 301 (1981)
- 6 F. Mansfeld, *Corrosion*, **44**, 856 (1988)
- 7 F. Mansfeld, *Electrochim. Acta*, **35**, 1533 (1990)
- 8 P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, *Electrochim. Acta*, **41**, 1073 (1996)
- 9 J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New-York, (1986)
- 10 Y.N. Mikhailovskii, V.V. Leonov, N.D. Tomashov, *Korr. Met. Spanov (British Lending Lib. Translation)*, 202 (1965)
- 11 L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Lestrade, H. Takenouti, *Surf. Technol.*, **4**, 237 (1976)
- 12 B.A. Boukamp, *Solid state ionics*, **20**, 31 (1986)
- 13 G.W. Walter, *J. Electroanal. Chem.*, **118**, 259 (1981)

Chapitre 3 : EFFET DE L'EAU SUR LES REVÊTEMENTS

3.1 Introduction

La corrosion d'un métal protégé par un revêtement ne peut se produire qu'après l'établissement d'une double couche électrochimique à sa surface. A cet effet, la présence d'eau est nécessaire. Il est donc utile de caractériser la diffusion de l'électrolyte à travers le revêtement organique protecteur.

De plus, l'absorption d'eau par un polymère peut conduire à un phénomène de plastification et diminuer la température de transition vitreuse (T_g). Cette propriété essentielle est donc étudiée et l'effet de la prise en eau sur sa valeur est évalué.

3.2 Méthodes de détermination de la prise en eau

3.2.1 Mesure de la capacité des films

3.2.1.1 Méthode de Brasher et Kingsbury [1, 2]

Cette méthode s'appuie sur la différence entre les valeurs des constantes diélectriques de l'eau (80 à température ambiante) et des polymères (typiquement entre 2 et 10). Lorsque l'eau pénètre dans le revêtement organique, la constante diélectrique globale augmente. Cette propriété est utilisée depuis les travaux de Brasher et Kingsbury [1, 2] qui ont donné lieu à une méthode de détermination de la quantité d'eau absorbée par le revêtement. En supposant que l'eau présente dans le polymère est distribuée de façon aléatoire et uniforme et remplace l'air également contenu, la constante diélectrique totale est obtenue par une loi de mélange logarithmique [3] :

$$\varepsilon_t = \varepsilon_p^{\phi_p} \cdot \varepsilon_w^{\phi_w} \cdot \varepsilon_a^{\phi_a}, \quad (\text{Eq. 3.1})$$

où ε_t , ε_p , ε_w et ε_a , sont respectivement les constantes diélectriques totale, du polymère seul, de l'eau et de l'air, et ϕ_p , ϕ_w et ϕ_a les fractions volumiques correspondantes. La capacité d'un revêtement (C_f) peut généralement être calculée par la formule du condensateur plan à partir de la surface (S), l'épaisseur (l), la constante diélectrique totale et la permittivité du vide ($\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$) :

$$C_f = \varepsilon_t \cdot \varepsilon_0 \cdot S/l. \quad (\text{Eq. 3.2})$$

En combinant ces deux expressions (Eq. 3.1 et 3.2) et comme $\varepsilon_a = 1$ (constante diélectrique de l'air), on obtient finalement la formule de Brasher et Kingsbury [1] :

$$X_v = \frac{100 \cdot \log(C_f / C_{f,0})}{\log(\epsilon_w)} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

où :

- X_v = pourcentage volumique d'eau dans la peinture,
- C_f = capacité du revêtement au temps t ,
- $C_{f,0}$ = capacité initiale du revêtement sec,
- ϵ_w = constante diélectrique de l'eau ($\epsilon_w = 80$ à 20°C),

et qui est valable sous réserve des hypothèses suivantes :

- les variations de capacité sont dues uniquement à la perméation d'eau dans le revêtement,
- le gonflement du film est négligeable ou, si nécessaire, peut être considéré égal au volume d'eau absorbée afin d'effectuer des corrections successives à la fin du calcul initial,
- la distribution de l'eau dans le film est aléatoire et uniforme,
- le revêtement ne contient plus de solvant polaire.

Ce grand nombre d'hypothèses rend parfois la méthode inadéquate, mais pour de nombreux systèmes de peintures, elle est en bon accord avec les mesures gravimétriques et peut les remplacer avantageusement. Lindqvist [4] a étudié la prise d'eau de 12 systèmes de peinture différents, et a comparé les mesures gravimétriques avec les valeurs calculées par cette méthode ainsi que par différentes formules dérivées de la théorie diélectrique des substances hétérogènes. Pour toutes les peintures testées, il a obtenu les meilleurs résultats avec la formule de Brasher et Kingsbury. Cette formule est encore utilisée actuellement sous sa forme initiale ou moyennant quelques modifications, et il est maintenant admis que les variations de capacité du revêtement dans les premiers temps qui suivent l'immersion sont reliées à la prise d'eau.

3.2.1.2 Discussion sur la relation capacité – prise d'eau

Le modèle de Brasher et Kingsbury a suscité de nombreux travaux visant à approfondir la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la pénétration d'un électrolyte dans les revêtements [5-8]. Gimenez et coll. [9] ont suivi la variation de la capacité du film en fonction du temps, et ont obtenu une décroissance immédiatement après l'immersion, suivie assez rapidement par une augmentation de la capacité avec le temps. Cette variation, a priori en contradiction avec les propositions de Brasher et Kingsbury qui sous-tend une augmentation de la capacité du film au fur et à mesure de la prise d'eau, a été interprétée comme la résultante de deux phénomènes antagonistes dans la capacité d'un condensateur plan : la prise d'eau (augmentation de la constante diélectrique) et le gonflement du film (augmentation de l'épaisseur). Un phénomène identique a été observé par Van Westing et coll. [10] qui ont attribué la diminution initiale de la capacité à un phénomène de post-cuisson. Ces mêmes auteurs [11, 12] ont également proposé l'utilisation d'un élément de phase constante (CPE) à la place d'une capacité parfaite. Toutefois, on notera qu'il convient d'être prudent lorsqu'on interprète les variations des paramètres d'une CPE : le terme Y_0 n'est pas homogène avec une capacité puisque son unité est $\Omega^{-1} \cdot s^n$. Si le facteur n dépend du temps, l'utilisation de Y_0 dans la formule de Brasher et Kingsbury conduit à un problème de dimension de X_v . Alors, il est nécessaire de recalculer la capacité à une fréquence constante, ce font la majorité des auteurs.

Enfin, des travaux récents [13] ont montré que la pénétration de l'eau pouvait entraîner une diminution de la constante de temps de relaxation de la capacité par plastification du polymère. Cet effet est induit par une diminution de la température de transition vitreuse et une augmentation de la constante diélectrique apparente mesurée à une fréquence unique. Alors, l'application de la relation de Brasher et Kingsbury conduit à une surestimation de la prise d'eau.

Suite à ces différentes critiques sur la relation simple entre la capacité et la prise en eau présentée par Brasher et Kingsbury, des précautions ont été prises pour ce travail. L'effet de post-cuisson est évité en travaillant sur des échantillons convenablement séchés. L'effet du gonflement peut être facilement estimé en intégrant au calcul de la prise en eau une correction par itération [1]. Enfin, nous montrerons qu'à la fréquence de 20 kHz choisie pour cette étude, l'effet de la plastification est peu important et peut être négligé.

3.2.2 Suivi gravimétrique

La méthode la plus directe pour suivre l'absorption d'eau par un milieu consiste à suivre l'évolution de la masse au cours du processus de diffusion. Toutefois, des problèmes se posent dans le cas d'un substrat revêtu. La procédure de pesée nécessite l'émersion et le séchage superficiel de l'échantillon, ce qui entraîne une erreur importante. A cette difficulté s'ajoutent des variations relatives de masse faibles. Afin de limiter ces sources d'erreurs, il est envisageable de travailler sur des films libres ou épais, ce qui n'est pas souhaitable pour une bonne représentativité des échantillons. Pour ces différentes raisons, ce type de mesure n'a pas été utilisé pour l'étude des cinétiques de sorption.

3.3 Modèles de diffusion

3.3.1 Diffusion normale : le modèle de Fick

Les lois de Fick [14] décrivent la diffusion d'un élément inerte dans un milieu. On admet généralement que la diffusion de l'eau dans un revêtement organique peut être décrite par la seconde de ces lois qui s'écrit dans le cas unidimensionnel :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

La masse d'eau dans l'échantillon est obtenue par intégration sur l'épaisseur de la solution de l'équation précédente. On exprime le degré d'avancement de la sorption par le rapport entre la masse M_t absorbée à l'instant t sur la masse M_∞ absorbée à l'équilibre :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{n=\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4l^2}\right] \quad (\text{Eq. 3.5})$$

Pour les temps courts, cette expression se simplifie en :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot 4l^2}} \cdot \sqrt{t} \quad (\text{Eq. 3.6})$$

On peut alors déterminer le coefficient de diffusion à partir de la pente initiale et des valeurs de l'épaisseur et de la concentration à saturation. Plus simplement, pour éviter le calcul de régression linéaire, on peut utiliser des solutions particulières de cette équation. Par exemple, on pourra déterminer le coefficient de diffusion à demi-sorption $D_{0.5}$ à partir du temps ($t_{0.5}$) mis pour atteindre la moitié de la concentration à saturation :

$$D_{0.5} = 0.0492 \cdot \frac{4l^2}{t_{0.5}} \quad (\text{Eq. 3.7})$$

D'autres méthodes décrites ailleurs en détail [15-17] ont été proposées pour le calcul du coefficient de diffusion à partir des courbes de sorption. Elles ont en commun la nécessité de connaître la concentration à saturation et l'épaisseur du revêtement. Ces deux paramètres sont les principales sources d'erreur pour ce calcul. On notera enfin qu'un film libre se comporte du point de vue de la diffusion comme un film supporté d'épaisseur deux fois plus faible : les mêmes équations sont valables, mais en remplaçant $4l^2$ par l^2 .

3.3.2 Diffusion anormale : autres modèles

La seconde loi de Fick prévoit deux étapes distinctes : d'abord une augmentation de la masse absorbée selon une fonction linéaire avec la racine carrée du temps, puis une étape de saturation où la masse reste constante. Les déviations observées expérimentalement peuvent porter sur ces deux étapes. Typiquement, l'évolution de masse pourra suivre initialement une loi de type :

$$M_t = K \cdot t^n \quad (\text{Eq. 3.8})$$

où l'exposant n est supérieur à $1/2$, puis une augmentation plus lente avant d'atteindre le plateau de saturation. La taille de l'élément diffusant et ses interactions physico-chimiques et mécaniques avec le milieu absorbant, la mobilité relative des segments polymères et des molécules qui pénètrent sont autant de facteurs pouvant être à la source de tels comportements qui peuvent formellement être qualifiés de non-linéaires (variables au cours de la diffusion). Ces différentes divergences avec les hypothèses de départ de Fick sont à la base des deux modèles de diffusion qui sont décrit ci-dessous.

Le modèle de Langmuir [18] distingue les contributions de l'eau libre et liées lors de la diffusion. Deux nouveaux paramètres sont ajoutés à la loi de diffusion fickienne : β qui représente la probabilité pour une molécule d'eau de la phase liée de se libérer, et γ qui indique la probabilité d'une molécule libre de se lier. L'avancement de la sorption s'exprime alors par :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{\beta}{\beta + \gamma} \cdot e^{-\gamma t} \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4l^2}}{(2n+1)^2} \right) + \frac{\beta}{\beta + \gamma} \cdot (e^{-\beta t} - e^{-\gamma t}) + 1 - e^{-\beta t} \quad (\text{Eq. 3.9})$$

Lorsque la probabilité pour l'eau de se lier est nulle, le modèle se ramène à celui de Fick.

Berens et Hopfenberg [19] ont considéré la diffusion comme la somme de deux contributions phénoménologiquement indépendantes : une partie gouvernée par les lois de Fick et une partie liée aux relaxations du polymère. Le gain de masse total s'exprime par :

$$M_t = M_{F,\infty} \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4l^2}}{(2n+1)^2} \right) + \sum_i M_{Ri,\infty} \cdot [1 - \exp(-k_i t)] \quad (\text{Eq. 3.10})$$

où $M_{Ri,\infty}$ et k_i sont respectivement la masse à l'équilibre et la constante de relaxation du premier ordre du $i^{\text{ème}}$ processus de relaxation et $M_{F,\infty}$ est la masse à l'équilibre de la diffusion fickienne. L'avancement de la sorption totale est obtenu par la somme pondérée des avancements fickien et de relaxation :

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \phi_F \cdot \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4l^2}}{(2n+1)^2} \right) + \sum_i \phi_{Ri} \cdot [1 - \exp(-k_i t)] \quad (\text{Eq. 3.11})$$

où ϕ_F et ϕ_{Ri} sont les fractions fickienne et de la $i^{\text{ème}}$ relaxation de la diffusion totale.

3.4 Cinétique de sorption d'eau dans les vernis et peintures époxyvinyliques

La prise en eau des revêtements est évaluée à l'aide de la formule de Brasher et Kingsbury (Eq. 3.3). La capacité du film est calculée en faisant l'hypothèse que le système peut être modélisé par une boucle capacitive (capacité du film en parallèle avec sa résistance) en série avec la résistance de l'électrolyte (Re) :

$$C = \frac{Z''}{\omega \cdot [Z''^2 + (Z' - Re)^2]} \quad (\text{Eq. 3.12})$$

Cette approximation est en général valable à haute fréquence. Nous avons choisi pour ce calcul la fréquence de 20 kHz, souvent employée dans la littérature. La capacité initiale du revêtement sec $C_{f,0}$ est déterminée par extrapolation à temps nul.

3.4.1 Effet de la température

3.4.1.1 Détermination des courbes de prise en eau – validation de la procédure expérimentale

Nous présentons les résultats obtenus sur des revêtements de type M122 et V122 appliqués sur tôle d'acier sablée et dégraissée. Les échantillons initialement secs sont exposés à une solution A3 à température constante régulée. Les Figure 3.1 et Figure 3.2 présentent l'évolution avec le temps de la prise en eau pour les deux types de revêtements à différentes températures.

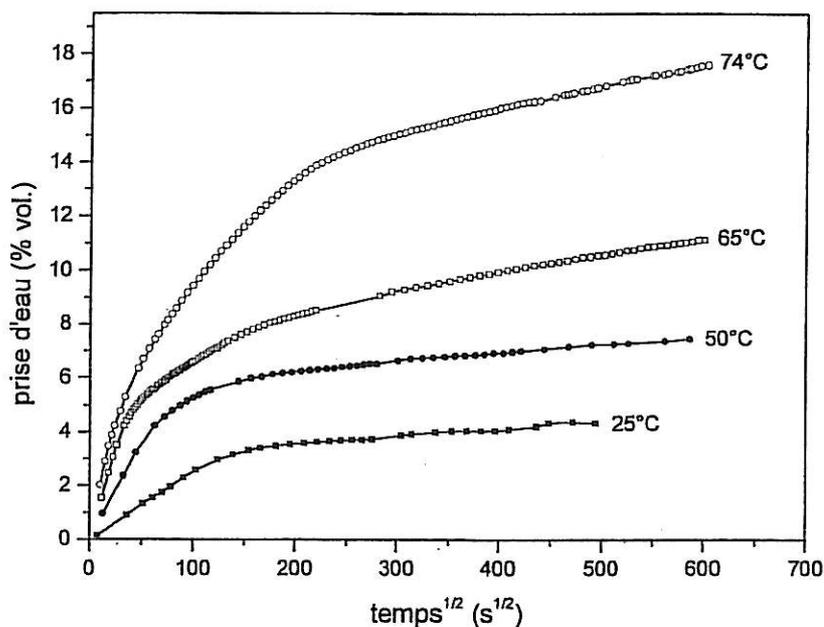


Figure 3.1 : Evolution de la prise en eau calculée par la formule de Brasher et Kingsbury pour la peinture M122 à différentes températures (épaisseurs identiques = 80 µm).

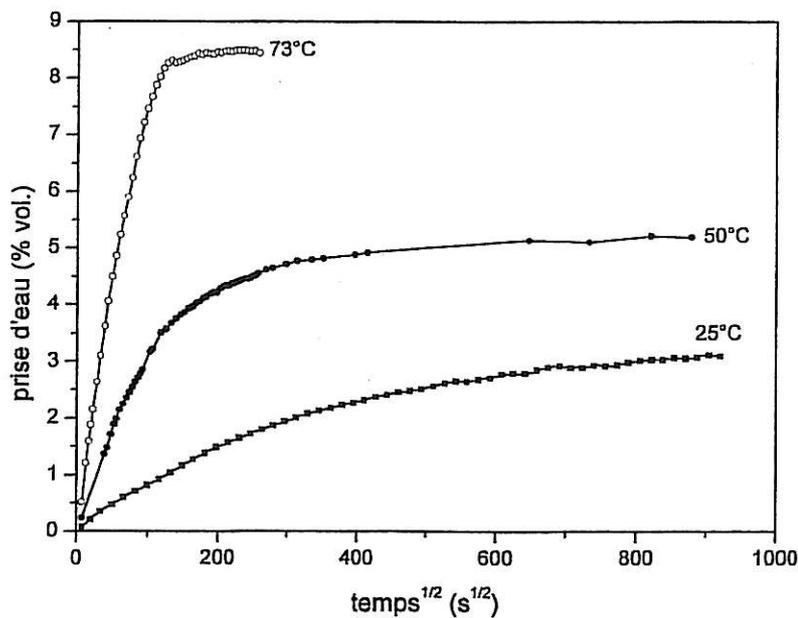


Figure 3.2 : Evolution de la prise en eau calculée par la formule de Brasher et Kingsbury pour le vernis V122 à différentes températures (épaisseurs identiques = 180 µm).

Afin de valider ces résultats expérimentaux, les courbes de prise en eau sont analysées en tenant compte des différentes remarques (3.2.1.2) relevées dans la littérature. Nous étudierons en particulier :

- l'effet de la température sur la constante diélectrique de l'eau,
- l'effet du gonflement,
- l'effet de la plastification.

3.4.1.1.1 Effet de la température sur la permittivité de l'eau

La formule de Brasher et Kingsbury a été établie en faisant l'hypothèse que le pénétrant possédait les propriétés diélectriques de l'eau libre. Ainsi, une valeur de 80 est adoptée dans la très grande majorité des études. Toutefois, ϵ_w dépend de la température. On peut trouver dans les tables internationales une relation entre la constante diélectrique et la température (en °C) établie pour l'eau pure à pression atmosphérique :

$$\epsilon_w = 80 - 0.4(T - 20) \quad (\text{Equ. 3.13})$$

A 75°C, la constante diélectrique de l'eau pure est donc égale à 58. L'utilisation de la formule de Brasher et Kingsbury en prenant $\epsilon_w = 80$ conduit alors à une sous-estimation de la prise d'eau de l'ordre de 8 %.

3.4.1.1.2 Effet du gonflement

Lors de l'établissement de leur modèle [1], Brasher et Kingsbury ont considéré l'éventualité d'un gonflement du revêtement organique lors de la prise en eau. En faisant l'hypothèse d'un gonflement maximum correspondant au volume d'eau absorbé, ils ont proposé une correction par itération :

$$x^i = x^0 + \frac{\log(1 + x^{i-1})}{\log(80)} \quad (\text{Equ. 3.14})$$

où x^i est la valeur corrigée de prise en eau après i itérations. Avec cette hypothèse, la prise d'eau calculée avec la formule non corrigée est sous-estimée d'environ 25 %.

3.4.1.1.3 Effet plastifiant

Le modèle utilisé pour le calcul de la prise d'eau par la formule de Brasher et Kingsbury fait appel à l'hypothèse implicite que la constante diélectrique du polymère ϵ_p est constante au cours du temps et indépendante de la fréquence.

Toutefois, cette hypothèse simpliste est souvent fautive, et une meilleure description de la permittivité est obtenue en utilisant le modèle de Debye [20] dont nous rappelons l'expression (Eq. 1.2) :

$$\epsilon_p^*(\omega) = \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + j\omega\tau} \quad (\text{Eq. 1.2})$$

La permittivité complexe ϵ_p^* présente alors une distribution entre les valeurs à fréquence nulle $\epsilon(0)$ et à fréquence infinie $\epsilon(\infty)$, caractérisée par une constante de temps de relaxation τ . La partie imaginaire ϵ'' est définie comme le facteur de perte, et la partie réelle ϵ' est la constante diélectrique. L'effet de la prise d'eau conduit toujours à une augmentation de la permittivité totale, mais la plastification peut également induire une diminution de la constante de temps de relaxation τ . Le calcul de la prise d'eau à une fréquence unique à l'aide de la formule de Brasher et Kingsbury [1] peut alors être biaisé. Afin d'illustrer cette erreur, la permittivité complexe d'un tel polymère a été calculée à partir de la loi des mélanges de Megson et Rushton [3] (Eq. 3.1) dans les trois cas suivants :

- cas 1 : état initial (prise d'eau nulle) correspondant à la permittivité du polymère sec,

- cas 2 : prise d'eau ϕ , sans variation de la constante de temps de relaxation,
- cas 3 : prise d'eau ϕ , et diminution de la constante de temps de relaxation (effet de plastification).

Les courbes théoriques illustrant ces trois situations ont été tracées dans le plan complexe de Cole-Cole [21] (Figure 3.3) en faisant figurer dans chaque cas la constante diélectrique déterminée à une fréquence unique ω .

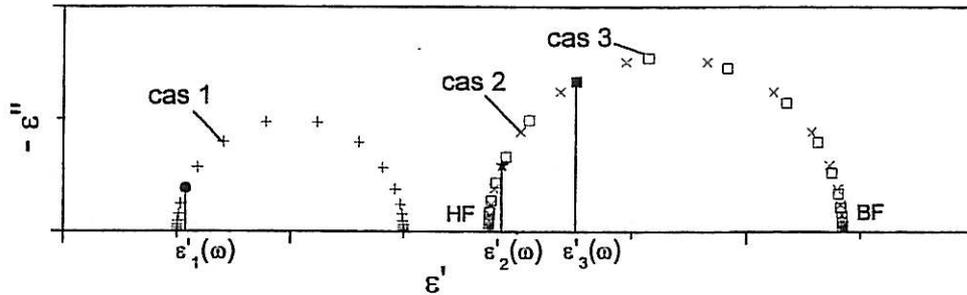


Figure 3.3 : Effet de la prise en eau calculé par la formule de Megson et Rushton [3] sur la permittivité complexe d'un polymère simulée par le modèle de Debye. Prise en eau nulle (cas 1), prise en eau finie ϕ sans changement de la constante de temps de relaxation τ (cas 2), et prise en eau finie ϕ avec diminution de la constante de temps de relaxation τ (cas 3).

Si on calcule la prise d'eau en introduisant ces valeurs de constantes diélectriques à une fréquence unique dans la formule de Brasher et Kingsbury, on obtient les résultats suivants :

- cas 2 : $\phi_2 = \log(\varepsilon'_2 / \varepsilon'_1) / \log(\varepsilon_w) = \phi$,
- cas 3 : $\phi_3 = \log(\varepsilon'_3 / \varepsilon'_1) / \log(\varepsilon_w) > \phi$.

Qualitativement, l'augmentation de la prise en eau entraîne un décalage de la permittivité complexe totale selon l'axe des abscisses, tandis que la diminution de la constante de temps de relaxation provoque un décalage en fréquence dans le sens horaire. Pratiquement, ce dernier effet induit une augmentation de la constante diélectrique apparente mesurée à une fréquence unique. L'utilisation de la formule de Brasher et Kingsbury conduit alors à une surestimation de la prise d'eau, comme illustré par le 3^{ème} cas de notre exemple. Pour minimiser cette erreur, il convient donc d'effectuer ce calcul à fréquence élevée, où l'influence de la plastification est moindre. Notons enfin que cet effet est uniquement dû à la diminution de la constante de temps de relaxation de la permittivité du polymère.

Pour vérifier cet effet sur nos résultats expérimentaux, nous avons simulé les résultats expérimentaux obtenus à haute température par un ajustement de paramètres à partir de l'équation 1.4 dont nous rappelons l'expression :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)}{(1 + (j\omega\tau)^a)^b} + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 (j\omega)^\gamma} \quad (\text{Eq. 1.4})$$

Ce modèle, issu des théories diélectriques des polymères, propose de représenter la permittivité complexe d'un revêtement comme la somme d'un terme diélectrique (ou capacitif) de type Debye distribué et d'un terme conductif (ou résistif). La signification des différents termes de cette équation a

Ce modèle, issu des théories diélectriques des polymères, propose de représenter la permittivité complexe d'un revêtement comme la somme d'un terme diélectrique (ou capacitif) de type Debye distribué et d'un terme conductif (ou résistif). La signification des différents termes de cette équation a été donnée au § 1.2.2.4. On rappellera que les puissances a et b sont des paramètres de dispersion de la relaxation diélectrique et que γ traduit la dépendance de la conductivité ionique avec la fréquence.

La permittivité complexe expérimentale est calculée à partir de l'impédance mesurée en combinant les relations de la capacité complexe et du condensateur plan (Eq. 3.2) comme :

$$\epsilon(\omega) = \frac{1}{Z \cdot j\omega} \cdot \frac{l}{\epsilon_0 \cdot S} \quad (\text{Eq. 3.16})$$

La Figure 3.4 présente le résultat d'un ajustement de ce type effectué sur l'impédance d'un film de peinture M122 après 5 heures en immersion à 74°C.

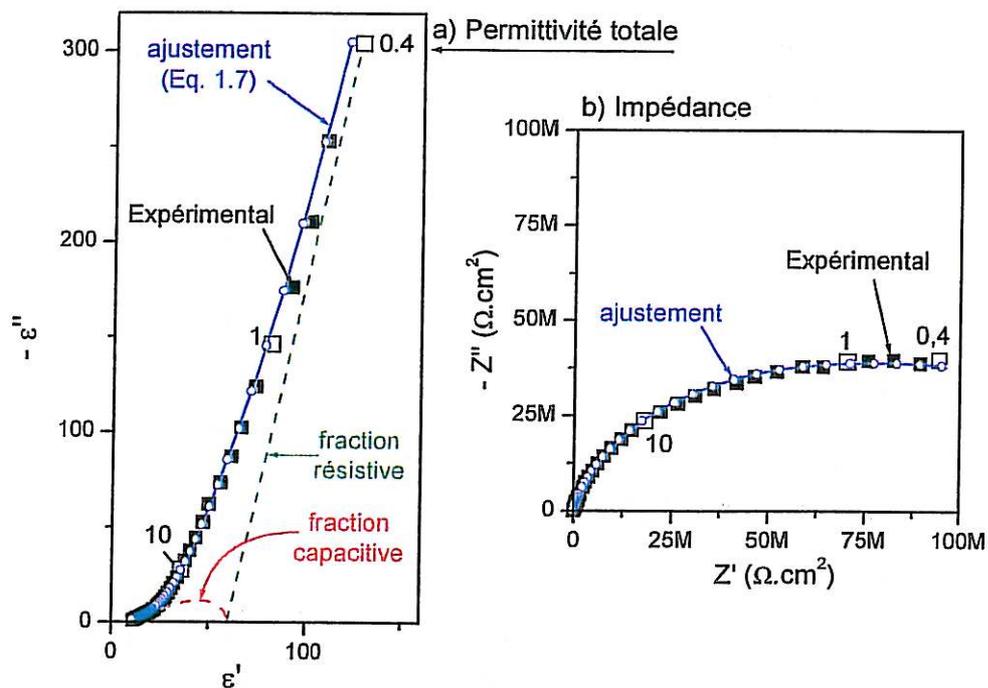


Figure 3.4 : Exemple d'ajustement à l'aide de l'équation 1.4 de la permittivité complexe (a) et de l'impédance (b) d'un revêtement de peinture après 5 heures en immersion en solution A3 à 74°C.

L'aplatissement du demi-cercle par rapport au modèle de Debye (Figure 3.3) est dû à une distribution de la constante de temps de relaxation de la permittivité diélectrique. Toutefois, l'introduction de ces paramètres de dispersion dans le modèle ne modifient pas les facteurs de surestimation de la prise en eau que nous venons de préciser à partir du modèle de Debye. L'augmentation de ϵ'' vers les basses fréquences traduit la résistance finie du revêtement.

A partir des paramètres d'ajustement de la permittivité complexe (Figure 3.4.a), il est possible d'extraire les fractions capacitive et résistive de la permittivité totale du revêtement. Les Figure 3.5 et Figure 3.6 présentent l'évolution avec le temps des fractions capacitives ainsi obtenues pour des échantillons de peinture M122 en immersion à 74°C et de vernis V122 en immersion à 73°C.

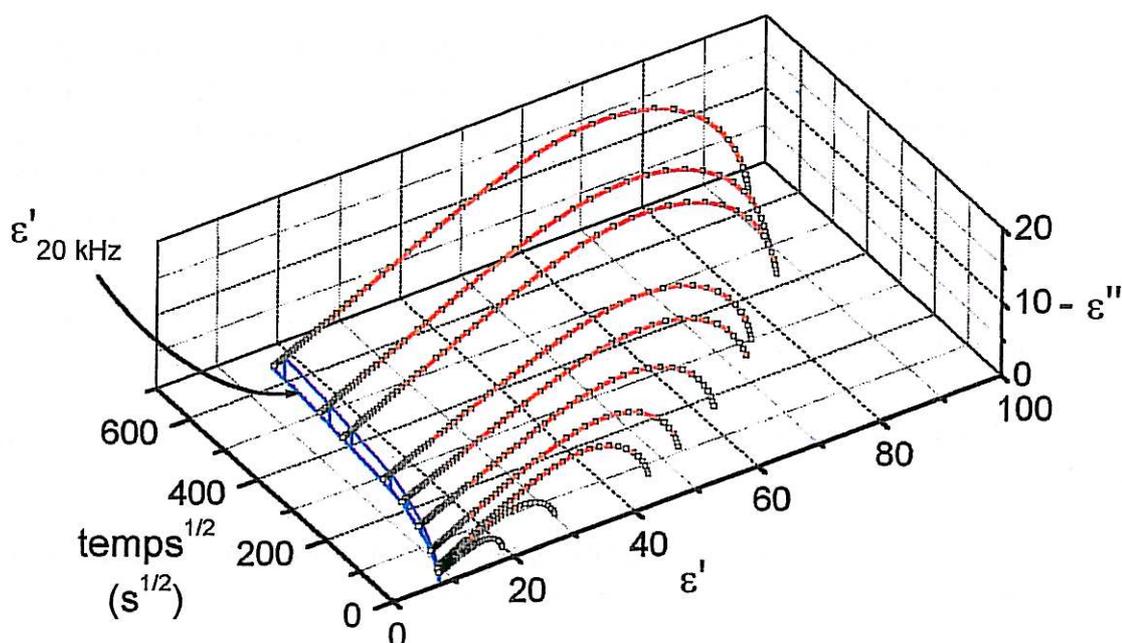


Figure 3.5 : Evolution en fonction de la durée d'immersion de la fraction capacitive de la permittivité totale d'un revêtement de peinture MI22 immergé en solution A3 à 74°C.

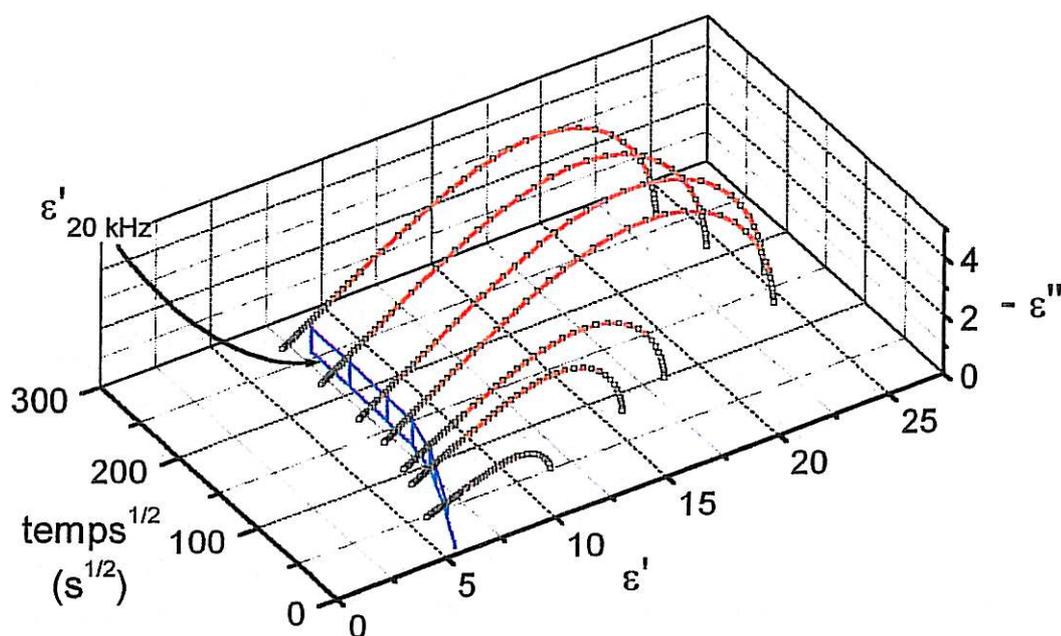


Figure 3.6 : Evolution en fonction de la durée d'immersion de la fraction capacitive de la permittivité totale d'un revêtement de vernis V122 immergé en solution A3 à 73°C.

Ces simulations des résultats expérimentaux indiquent clairement que la capacité à 20 kHz choisie pour le calcul de la prise en eau se situe dans une gamme de fréquence suffisamment élevée pour être peu influencée par la relaxation diélectrique. Il serait toutefois plus rigoureux de procéder systématiquement à un tel ajustement pour calculer la prise en eau à partir de la constante diélectrique non relaxée $\epsilon(\infty)$. Cependant, la valeur faible de la tangente à la courbe de ϵ'' en fonction de ϵ' induit

une difficulté de détermination de $\varepsilon(\infty)$, obtenue à l'intersection de cette tangente avec l'axe des réels de la permittivité complexe. En particulier, nous avons observé une dispersion importante pour les temps d'immersion courts. De plus, en calculant la prise d'eau à saturation par cette méthode, on peut calculer que la valeur à 20 kHz est surestimée de moins de 15 % aux plus hautes températures pour les revêtements de notre étude. Cette erreur reste raisonnable et est diminuée pour les températures plus faibles, car la constante de temps de relaxation est plus grande et le paramétrage en fréquence se déplace vers la gauche.

Finalement, ces trois sources d'erreur se compensent ou entraînent une légère sous-évaluation de la prise en eau. Toutefois, elles ne remettent en question ni les ordres de grandeur des valeurs calculées, ni les comparaisons effectuées en faisant varier la température ou l'état de surface du substrat.

3.4.1.2 Analyse par la loi de Fick

L'effet de la température sur la prise en eau semble double : son augmentation provoque d'une part une accélération du phénomène, d'autre part une élévation de la prise d'eau à l'équilibre. Afin d'obtenir des résultats comparables avec la littérature, ces courbes ont été analysées en faisant l'approximation d'un comportement Fickien. La prise d'eau à l'équilibre X_∞ est déterminée directement sur les courbes de sorption (Figure 3.1). Toutefois, on note pour la peinture aux températures élevées que le plateau d'équilibre est remplacé par une phase d'augmentation lente. Dans ce cas, la sorption à l'équilibre est estimée à l'intersection des droites de régression des deux parties linéaires. Ces courbes seront commentées plus en détail à l'aide d'autres modèles de diffusion (§ 3.4.1.3). Le coefficient de diffusion est obtenu par la méthode de la pente initiale appliquée entre 0 et 60 % d'avancement de la sorption. On notera que d'après la formule de Brasher et Kingsbury, X_t/X_∞ est équivalent à M_t/M_∞ . Ces valeurs sont données dans le Tableau 3.1.

Température (°C)	D x 10 ¹² (m ² .s ⁻¹)	Sorption à l'équilibre X _∞ (% vol.)
peinture M122		
25	0,20	3,2
50	0,65	5,8
65	1,65	7,3
75	1,70	12,8
Vernis V122		
25	0,18	2,5
50	0,84	4,8
73	3,36	8,5

Tableau 3.1 : Modélisation par la loi de Fick de la prise en eau de revêtements M122 et V122 à différentes températures

Les valeurs de prise d'eau à l'équilibre à température ambiante relevées dans la littérature sont comprises entre 2 et 7 % pour des résines époxydes [7, 11, 13, 22] et entre 2 et 10 % pour des peintures du même type [23, 24] et sont en accord avec les résultats de notre étude. Par contre, l'augmentation avec la température, de 3,2 % à l'ambiante à 12,8 % à 75°C pour la peinture et de 2,5 % à l'ambiante à 8,5 % à 73°C pour le vernis, est inattendue : de nombreux travaux [13, 25] ont montré, dans le cas de résines pures, que la température influait peu sur cette valeur. Toutefois, aucun travail équivalent n'a pu être relevé dans le cas de peintures. Cet effet pourrait donc être causé par des pigments ou charges.

Les coefficients de diffusion qui ont été calculés sont en accord avec la littérature [7, 11, 13]. Une énergie d'activation a été calculée en faisant l'approximation d'un comportement arrhénien en traçant l'évolution de $\ln(D)$ en fonction de $1/T$ (Figure 3.7) :

$$D(T) = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3.17})$$

Des énergies d'activation de l'ordre de 40 à 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ont été déterminées. Des valeurs de 10 à 60 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont citées dans la littérature [7, 13] pour des résines époxydes.

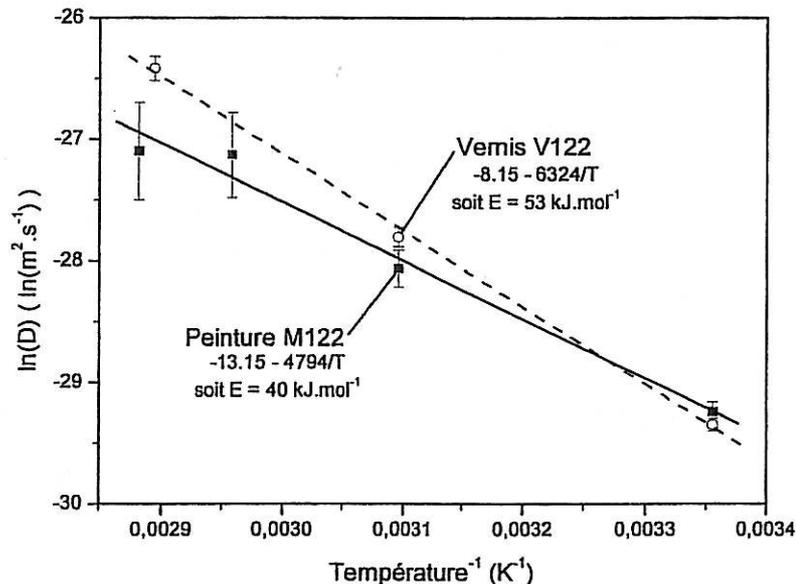


Figure 3.7 : Représentation dans le plan d'Arrhénius des coefficients de diffusion des revêtements de peinture M122 et de vernis V122.

L'utilisation de la loi de Fick présente l'avantage de trouver de nombreux points de repère numériques dans la littérature auxquels comparer ses résultats expérimentaux. Toutefois, les hypothèses formulées afin d'établir ce modèle de diffusion sont restrictives. En particulier, l'élément diffusant est supposé totalement inerte vis-à-vis du milieu absorbant. Si cette loi de diffusion s'applique convenablement aux revêtements de vernis V122, des divergences apparaissent pour les revêtements de peinture. L'utilisation d'un modèle de diffusion plus élaboré devient nécessaire pour une bonne description de la prise en eau.

3.4.1.3 Ecarts au comportement fickien

Pour les revêtements de peinture M122 appliqués sur substrat sablé, le principal écart à la loi de Fick porte sur le plateau d'équilibre, qui est remplacé par une phase d'augmentation plus lente de la prise d'eau. Le phénomène est d'autant plus marqué que la température est élevée (Figure 3.1). Ces courbes de prise en eau font apparaître deux phases distinctes :

- la phase 1 correspond à l'augmentation initiale proportionnelle à \sqrt{t} caractéristique d'un processus fickien,
- la phase 2 correspond à l'augmentation plus lente qui suit et ne peut plus être décrite par la simple loi de Fick.

L'utilisation de la théorie de Berens et Hopfenberg permet de décrire ce comportement : la première phase correspond à la diffusion fickienne et la seconde est due au(x) processus de relaxation et suit une loi du type $M_{R,\infty} \cdot [1 - \exp(-kt)]$. Cependant, l'ajustement numérique des paramètres du modèle aux courbes expérimentales est délicat. En effet, pour une modélisation correcte, il faudrait connaître la sorption à l'équilibre $M_{R,\infty}$ due aux processus de relaxation et cet équilibre n'est pas atteint même pour des durées d'immersion importantes (Figure 3.8). De plus, les résultats pour les temps longs peuvent ne plus être uniquement représentatifs de la prise en eau, mais tenir également compte de la dégradation du système, et entre autre du phénomène de délamination.

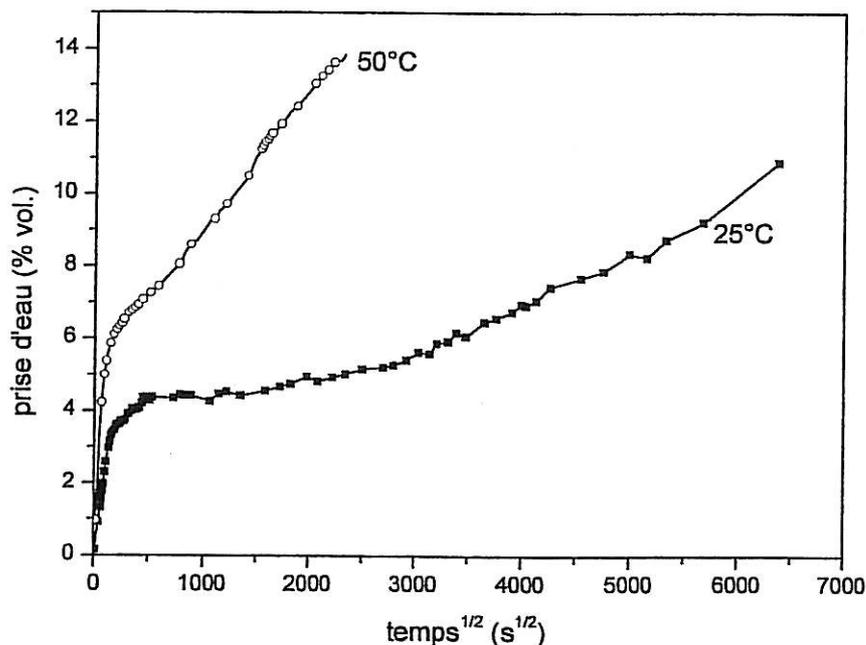


Figure 3.8 : Evolution sur des temps importants de la prise en eau calculée par la formule de Brasher et Kingsbury pour la peinture M122 à différentes températures.

Une analyse qualitative est toutefois possible : on note que la pente de la phase 2 augmente avec la température (Figure 3.1). En considérant un seul processus non fickien (Eq. 3.9) cet effet correspond à une augmentation de la constante de relaxation k et/ou une augmentation de la sorption de relaxation à l'équilibre $M_{R,\infty}$ (Figure 3.9).

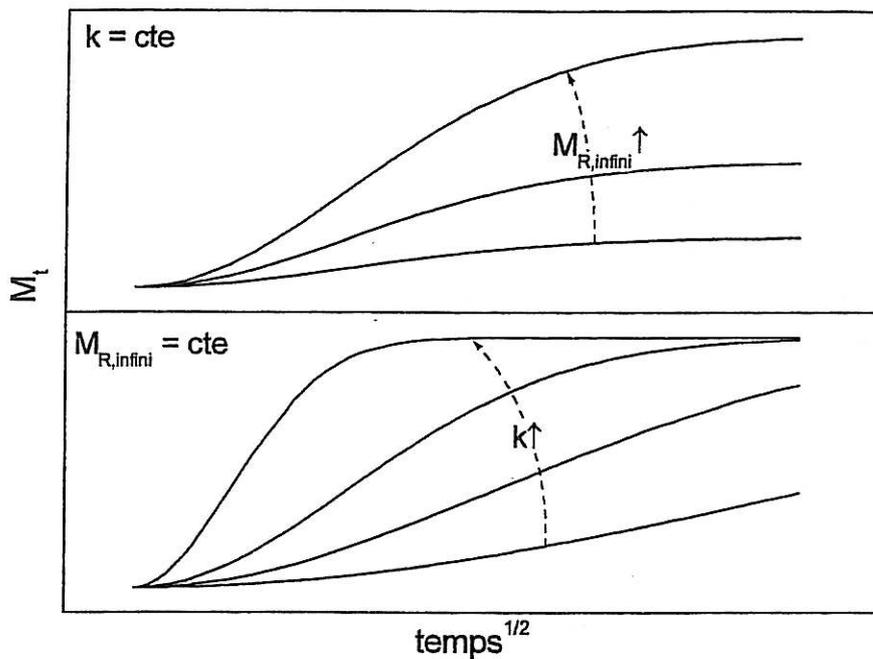


Figure 3.9 : Influence des paramètres $M_{R,\infty}$ et k sur l'allure des courbes de diffusion associées aux processus de relaxation.

On pourra conclure qu'une élévation de la température favorise la diffusion par relaxation. Un effet identique a été relevé par Duval [13].

3.5 Température de transition vitreuse

Une température de transition vitreuse de 120°C a été déterminée par analyse enthalpique différentielle pour les revêtements secs de vernis et de peinture. L'effet de l'eau sur la T_g a été évalué par SIE selon la méthode proposée par Li et coll. [26]. L'évolution du module de l'impédance à basse fréquence est tracée en fonction de la température, et la T_g est déterminée au changement de pente de cette courbe (Figure 3.10).

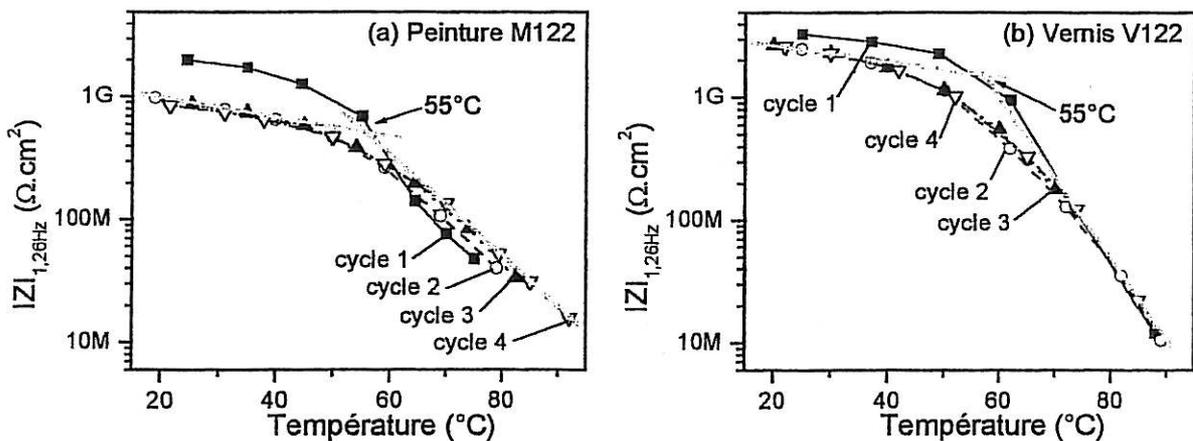


Figure 3.10 : cycle de température en solution, peinture et vernis.

Une transition à 55°C est observée pour les deux types de revêtements. Les résultats obtenus lors de la première montée en température (cycle 1) se démarquent de ceux des cycles suivants. Cette différence est due à une sorption incomplète lors du premier cycle, qui est effectué dès l'immersion de l'échantillon, et à une impédance à basse fréquence et aux températures faibles qui reste fortement influencée par la capacité. Lors des cycles suivants, la prise en eau a atteint un équilibre, la capacité du film est plus élevée et stable et se traduit par un module de l'impédance à basse fréquence plus faible.

Toutefois, l'association de cette transition à 55°C avec la T_g est discutable. En effet, le déplacement de transition vitreuse (ΔT_g) par effet plastifiant dépend de la quantité de solvant absorbé [27-29] et nous avons vu (Figure 3.1 et Figure 3.2) que la sorption à saturation de la peinture et du vernis étudiés était dépendante de la température. Pour ces deux types de revêtements, l'augmentation de température induit un accroissement de la prise en eau et une diminution de la T_g . Cet effet peut être illustré en utilisant la formule de Fox [30] qui permet d'évaluer la T_g "humide" d'un polymère en fonction de sa température de transition vitreuse à l'état sec ($T_{g_{polymère}}$), de la fraction de solvant absorbé ($\phi_{solvant}$) et de la température de transition vitreuse du solvant ($T_{g_{solvant}}$) :

$$\frac{1}{T_{g_{humide}}} = \frac{1 - \phi_{solvant}}{T_{g_{polymère}}} + \frac{\phi_{solvant}}{T_{g_{solvant}}} \quad (\text{Eq. 3.18})$$

Il est alors possible de calculer la T_g "humide" de la peinture et du vernis en fonction de la température (Figure 3.11), en introduisant dans la formule les valeurs suivantes :

- $T_{g_{polymère}} = 393 \text{ K}$, déterminé expérimentalement par analyse enthalpique différentielle,
- $T_{g_{eau}} = 134 \text{ K}$ [31],
- ϕ_{eau} déterminé expérimentalement en fonction de la température (Tableau 3.1).

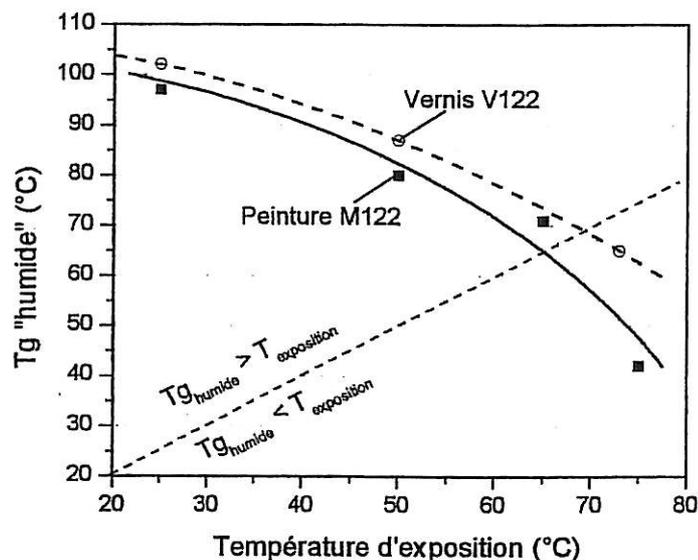


Figure 3.11 : Evolution de la température de transition vitreuse "humide" calculée par la formule de Fox [30] en fonction de la température d'exposition pour la peinture M122 et le vernis V122.

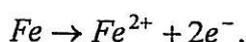
En conditions d'exposition à 20°C, la peinture M122 présentera donc une T_g "humide" de 95°C, et atteindra l'état caoutchouteux à 65°C. Le vernis restera vitreux jusqu'à 70°C. Ces valeurs sont toutefois liées à l'exactitude de la formule de Fox. Néanmoins, ces résultats montrent que la

détermination de la T_g "humide" par des mesures d'impédance peut être biaisée lorsque la sorption à l'équilibre varie avec la température.

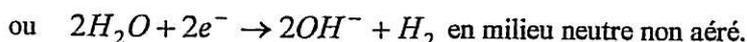
3.6 Diffusion de l'eau et corrosion du substrat

S'il est important de caractériser les propriétés de diffusion de l'électrolyte à travers un revêtement protecteur, cet aspect n'est pas toujours primordial pour la protection du substrat contre la corrosion. En effet, Mayne [32] et Dickie [33] ont montré que les vitesses de transmission de l'eau à travers un revêtement sont en général de dix à cent fois supérieures à la vitesse de consommation d'eau par une surface métallique se corrodant librement. Dans ces conditions, la cinétique de corrosion n'est pas limitée par la diffusion de l'eau et les propriétés barrières sont insuffisantes pour expliquer l'action protectrice des revêtements. Néanmoins, ces travaux, souvent cités dans la littérature, ont été réalisés il y a plus de 15 ans sur des revêtements moins performants que ceux en service actuellement. Il peut donc être utile de reprendre de tels calculs à partir des résultats de notre étude.

Tout d'abord, nous estimons la quantité d'eau nécessaire à la corrosion de l'acier, en considérant la réaction d'oxydation du fer :



et les réactions de réduction :



Dans le pire des cas (milieu non aéré), il faut donc apporter deux moles d'eau pour oxyder une mole de fer. En faisant l'hypothèse d'un courant de corrosion de $10 \mu A \cdot cm^{-2}$ et en appliquant la loi de Faraday, on trouve une quantité d'eau de 10^{-10} moles par cm^2 de fer et par seconde.

Il faut ensuite estimer la quantité d'eau susceptible de traverser le revêtement. Dans la mesure où nous disposons uniquement des courbes de sorption, nous posons, pour ce calcul, les hypothèses simplificatrices suivantes :

- la quantité d'eau qui traverse le film pour atteindre le substrat correspond à la quantité d'eau qui serait désorbée par le film préalablement saturé et plongé dans un milieu sec,
- le film étant en fait toujours saturé, cette quantité d'eau peut être approximée à partir du début de la courbe de désorption,
- la cinétique de désorption est l'exacte inverse de la cinétique de sorption.

Il devient alors possible d'utiliser les données expérimentales de diffusion présentées plus haut (Tableau 3.1). Cette quantité d'eau est calculée à partir du coefficient de diffusion et de la sorption à l'équilibre comme l'intégrale entre zéro et une seconde de la relation de Fick simplifiée pour les temps courts (Eq. 3.6) :

$$\int_0^{1s} \frac{M_t}{M_\infty} \cdot dt = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot 4l^2}} \cdot \int_0^{1s} \sqrt{t} \cdot dt = \frac{8}{3} \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot 4l^2}}.$$

Pour un film de vernis à 25°C ($D = 0,18 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $X_{\infty} 2,5 \%$ vol.) et de 100 μm d'épaisseur, la quantité d'eau susceptible d'atteindre le substrat est donc de $4,4 \cdot 10^{-8}$ moles par cm^2 et par seconde, soit deux ordres de grandeur de plus que nécessaire pour la corrosion du fer. Ce résultat confirme que la protection offerte par un revêtement ne peut se réduire à son simple caractère imperméable.

3.7 Conclusion

Les résultats obtenus sur la peinture M122 et le vernis V122 sont en bon accord avec la littérature. La prise en eau de ces revêtements est rapide, il ne faut que quelques jours pour atteindre une pseudo-saturation. Lors d'une utilisation en conditions réelles, le revêtement sera presque toujours saturé en eau.

Les parties fickiennes de la diffusion dans la peinture et dans le vernis semblent similaires et les coefficients de diffusion sont proches. La prise en eau initiale se déroule donc à travers le liant et est peu influencée par la présence de pigments et charges. En revanche, ces particules inorganiques solides induisent des variations des processus de relaxation et contribuent à une diffusion non fickienne dans la peinture pour les temps d'immersion plus importants.

La présence d'eau dans les revêtements conduit à un phénomène de plastification qui se traduit par une diminution importante de la température de transition vitreuse. L'amplitude de cette baisse dépend de la quantité d'eau absorbée. Par conséquent, elle dépend de la température d'exposition de la peinture et du vernis étudiés.

Références du chapitre 3

- 1 D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, *J. Appl. Chem.*, **4**, 62 (1954)
- 2 D.M. Brasher, T.J. Nurse, *J. Appl. Chem.*, **9**, 96 (1959)
- 3 L. Hartshorn, N.J.L. Megson, E. Rushton, *J. Soc. Chem. Ind.*, **56**, 266T (1937)
- 4 S.A. Lindqvist, *Corrosion*, **41**, 69 (1985)
- 5 G.W. Walter, *Corros. Sci.*, **32**, 1041 (1991)
- 6 G.W. Walter, *Corros. Sci.*, **32**, 1059 (1991)
- 7 V.B. Miskovic-Stankovic, D.M. Drazic, Z. Kacarevic-Popovic, *Corros. Sci.*, **38**, 1513 (1996)
- 8 V.B. Miskovic-Stankovic, D.M. Drazic, J. Teodorovic, *Corros. Sci.*, **37**, 241 (1995)
- 9 P. Gimenez, D. Petit, M. Badia, *Materials science forum*, **8**, 315 (1986)
- 10 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **34**, 1511 (1993)
- 11 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **36**, 957 (1994)
- 12 D.H. van der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, *Materials Science Forum*, **289-292**, 237 (1998)

- 13 S. Duval, *Thèse de l'Université Paris VI*, France (2000)
- 14 A.E. Fick, *Pogg. Ann.*, **94**, 59 (1855)
- 15 L. de Rosa, T. Monetta, F. Bellucci, *Materials Science Forum*, **289-292**, 315 (1998)
- 16 F. Bellucci, L. Nicomedeo, *Corrosion*, **49**, 235 (1993)
- 17 F. Geenen, *Thèse de l'université de Delft*, Pays Bas (1991)
- 18 H.G. Carter, K.G. Kibler, *J. Compos. Mat.*, **12**, 118 (1978)
- 19 A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, *Polymer*, **19**, 489 (1978)
- 20 P. Debye, *Polar Molecules*, New York, Chemical Catalog Co. (1929)
- 21 K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Chem. Phys.*, **9**, 341 (1941)
- 22 C. Perez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merino, X.R. Novoa, *Progress in Organic Coatings*, **37**, 169 (1999)
- 23 J.C. Casanova, *Thèse de l'Université de Bourgogne*, France (1994)
- 24 S. Duval, M. Keddou, M. Sfaira, A. Shrirri, H. Takenouti, soumis à *J. Electrochem. Soc.* (2001)
- 25 L. Gautier, *Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Arts et Métiers*, France (1997)
- 26 J. Li, C.S. Jeffcoate, G.P. Bierwagen, D.J. Mills, D.E. Tallman, *Corros. Sci.*, **54**, 763 (1998)
- 27 E.L. McKague, J.D. Reynolds, J.E. Halkias, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1643 (1978).
- 28 T.S. Ellis, F.E. Karasz, *Am. Chem. Soc. Org. Coatings, Appl. Polym. Sci. Proc.*, **48**, 721 (1983)
- 29 J. Mijovic, K.F. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2527 (1985)
- 30 Z. Wicks, *J. Coat. Technol.*, n° 743, 22 (1986)
- 31 C.A. Angell, J.M. Sarre, E.J. Sarre, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2529 (1978)
- 32 J.E.O. Mayne, *Corrosion*, vol. 2, 2nd Edition, édité par L.L. Shreir, Newnes – Butterworths, Londres (1976)
- 33 R.A. Dickie, *ACS Symp. Ser. 285*, 773 (1985)

Chapitre 4 : VIEILLISSEMENT DES REVÊTEMENTS

4.1 Introduction

Nous présentons dans cette partie les différentes approches basées sur la spectroscopie d'impédance électrochimique relevées dans la littérature et qui visent à évaluer l'état de dégradation et à prévoir la tenue à long terme de revêtements anti-corrosion.

Les différents critères ainsi relevés sont discutés et ceux qui nous paraissent les plus pertinents sont appliqués aux résultats expérimentaux obtenus lors de notre étude.

Enfin, nous présentons les résultats obtenus à l'aide de techniques non électrochimiques et discuterons de leur intérêt dans le cadre de l'étude des revêtements protecteurs.

4.2 Revue de littérature

4.2.1 Méthodes de diagnostic

4.2.1.1 Résistance basse fréquence et mesure de potentiel

On peut noter que dès 1948, Bacon et coll. [1] ont utilisé des mesures de résistance électrique afin de comparer plus de 300 systèmes métal - peinture dans des solutions de chlorure de sodium à différentes concentrations. Outre un classement du comportement des différents systèmes, cette étude a permis de définir un critère de protection : lorsque la résistance en courant continu du revêtement est supérieure à $100 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, la résistance à la corrosion est bonne, alors qu'en deçà de $1 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, elle n'est pas satisfaisante.

Plus tard, l'amélioration des moyens techniques et la possibilité d'effectuer des mesures en courant alternatif à différentes fréquences, ainsi que l'élaboration de circuits équivalents ont permis une étude plus précise du comportement à long terme des revêtements.

Mansfeld et coll. ont étudié le comportement de revêtements polybutadiène sur acier et aluminium dans une solution 0,5 M NaCl [2, 3] pendant 50 jours. Ils ont trouvé une bonne corrélation (Figure 4.1) entre l'aire corrodée (CORR) et l'aire délaminiée (DEL), déterminées visuellement selon la norme ASTM D610, et la valeur de la résistance R_{po} du circuit équivalent (Figure 2.7). De plus, ils ont également montré que les variations de R_{po} obtenues dans les premiers temps de l'immersion permettaient de prévoir le comportement des systèmes à 3 semaines [3].

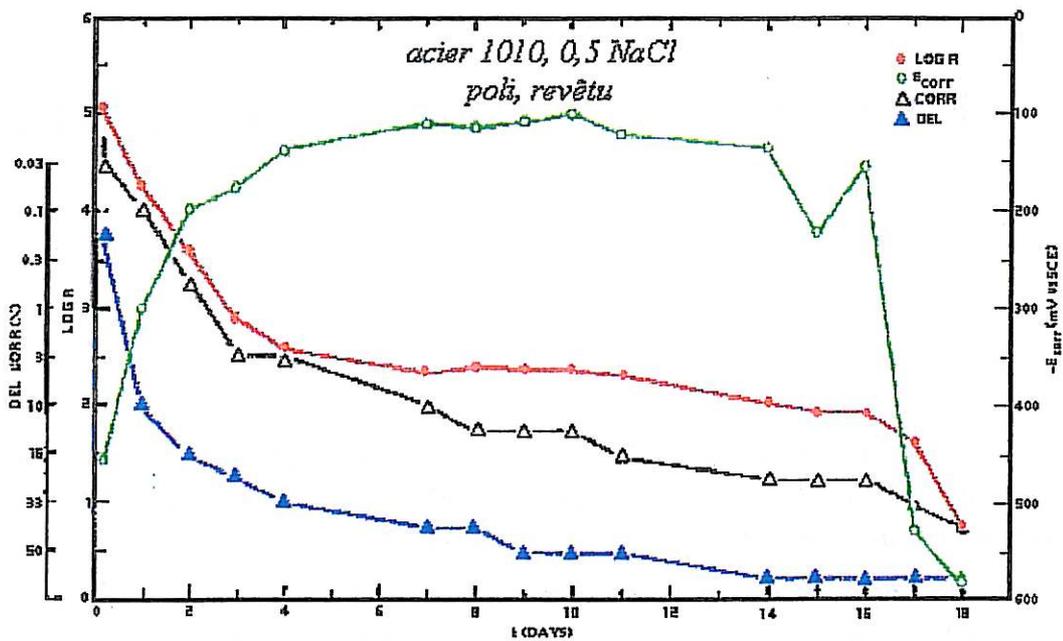


Figure 4.1 : variations en fonction du temps de $\log(R)$, de l'aire corrodée (CORR), de l'aire délaminee (DEL) et du potentiel de corrosion libre E_{corr} pour un acier revêtu de polybutadiène dans une solution de NaCl 0,5 M [3].

Murray et Hack ont effectué une étude similaire sur 5 systèmes différents pendant plus de deux ans d'immersion [4]. Ils ont obtenu de bonnes corrélations entre la limite basse fréquence de l'impédance (R_{max}) et l'apparition (observation visuelle) de signes de dégradation des revêtements : la valeur de R_{max} a tendance à décroître de façon importante lorsque des signes de dégradation apparaissent (Figure 4.2). Par contre, les mêmes mesures effectuées après une heure et après trente jours d'immersion ne semblent pas permettre de prévoir de façon certaine le comportement à long terme pour les systèmes étudiés.

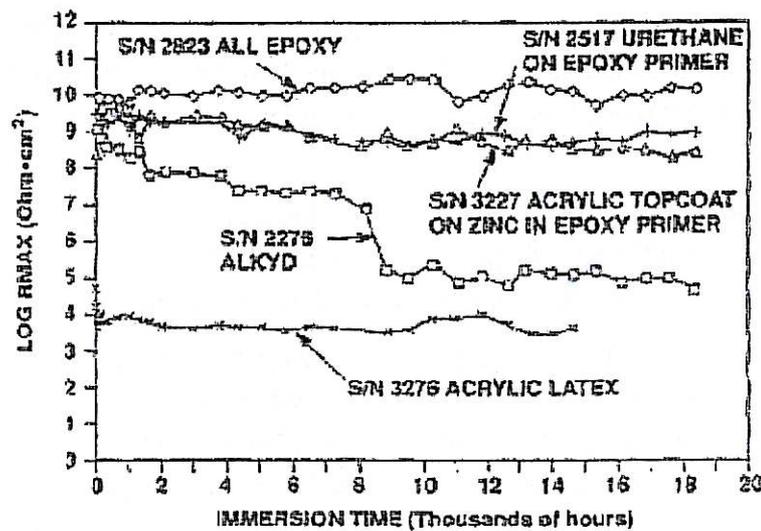


Figure 4.2 : Variations de la valeur maximum de l'impédance basse fréquence pour différents types de revêtements en eau de mer artificielle [4].

4.2.1.2 Le modèle de la fréquence de coupure

La méthode de la fréquence de coupure, proposée par Haruyama et coll. [5], a pour but la détermination de l'aire délaminiée. Le circuit équivalent utilisé est le même que celui de la figure 2.7, qui comporte un élément de Warburg en série avec la résistance de transfert de charge. A partir de ce circuit, il est possible de distinguer les éléments qui se rapportent au revêtement (C_f) de ceux qui sont liés aux processus électrochimiques à la surface du métal. En considérant de plus que les phénomènes électrochimiques sont confinés aux zones délaminées, ces auteurs ont écrit :

$$C_f = C_f^0 \cdot S_0,$$

$$C_{dc} = C_{dc}^0 \cdot S,$$

$$R_t = R_t^0 / S,$$

$$R_{po} = R_{po}^0 / S,$$

où S_0 et S sont respectivement la surface totale de l'échantillon et la surface délaminiée, C_f^0 , C_{dc}^0 , R_p^0 et R_{po}^0 représentent des valeurs spécifiques, ramenées à une unité de surface, et les autres termes ont leur signification habituelle. Si le spectre d'impédance est correctement exploitable - si les conditions $R_e \ll R_{po}$ ou R_p ou si $C_{dc} \gg C_f$ sont vérifiées - on doit voir apparaître clairement une fréquence de coupure à haute fréquence, de valeur :

$$f_h = \frac{1}{2\pi \cdot C_f \cdot R_{po}} = \frac{1}{2\pi \cdot C_f^0 \cdot R_{po}^0} \times \frac{S}{S_0}. \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Si de plus les valeurs spécifiques de la capacité du film et de la résistance des pores sont égales à :

$$C_f^0 = \epsilon \cdot \epsilon_0 / d,$$

$$R_{po}^0 = \rho \cdot d,$$

où ϵ , ρ et d sont respectivement la constante diélectrique, la résistivité et l'épaisseur du film et ϵ_0 la constante diélectrique du vide, on obtient une relation de proportionnalité entre la fréquence de coupure et l'aire délaminiée :

$$f_h = \frac{1}{2\pi \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot \rho} \times \frac{S}{S_0}. \quad (\text{Eq. 4.2})$$

On trouve dans la littérature un grand nombre de travaux ayant utilisé cette approche pour caractériser l'état de dégradation d'un revêtement. Néanmoins, elle a également suscité de nombreux commentaires et modifications, d'abord par rapport aux hypothèses de calcul, en particulier

l'invariabilité dans le temps de ρ et ϵ , ensuite du point de vue de la signification physique des variations de la fréquence de coupure.

4.2.1.2.1 Evolutions et modèles dérivés

Une première modification de cette méthode, proposée par Hirayama et coll. [6], visait à l'étendre à la détermination des défauts de la peinture, tels que des pores ou des fissures. A cet effet, les auteurs ont modifié le circuit équivalent initial (Figure 2.7) en y ajoutant une branche caractéristique des défauts du revêtement (Figure 4.3). La signification physique des composants ajoutés est la suivante :

- C_{dcp} = capacité de double couche totale à la surface du métal et à l'aplomb des pores,
- R_{tp} = résistance de transfert de charge totale à la surface du métal et à l'aplomb des pores,
- R_{pp} = résistance au transport ionique totale à travers les pores.

Ainsi, la totalité des pores est représentée par un pore unique, de section égale à la somme de toutes les sections. Il est donc possible d'exprimer les valeurs des nouveaux composants introduits en fonction de cette section de pore S_p :

$$R_{pp} = R_{pp}^0 / S_p,$$

$$R_{tp} = R_{tp}^0 / S_p,$$

$$C_{dcp} = C_{dcp}^0 \cdot S_p.$$

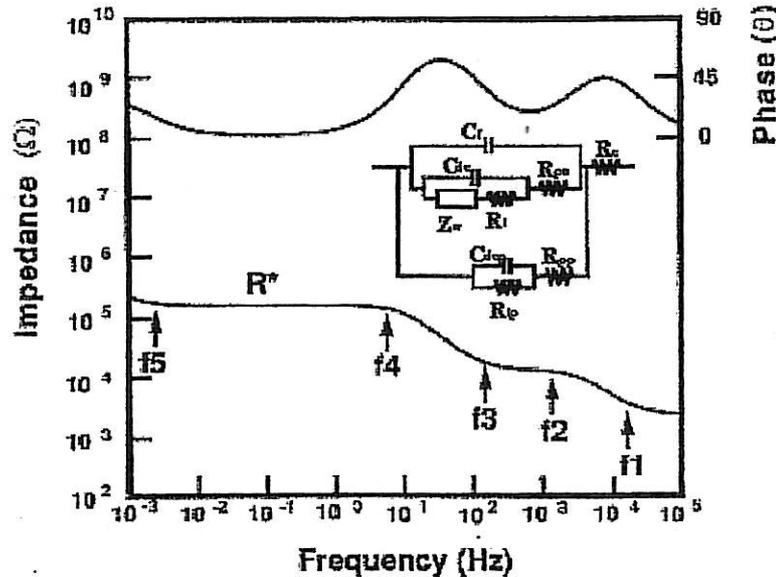


Figure 4.3 : Circuit équivalent et diagramme d'impédance pour un revêtement sur acier présentant des pores [6].

($C_f = 3,98 \text{ nF}$; $C_{dc} = 1,6 \text{ } \mu\text{F}$; $R_t = 650 \text{ k}\Omega$; $C_{dcp} = 88,4 \text{ nF}$; $R_{pp} = 12,1 \text{ k}\Omega$; $R_{tp} = 191 \text{ k}\Omega$)

Dans le cas particulier où les constantes de temps sont bien distinctes ($C_f \cdot R_e \ll C_f \cdot R_{pp} \ll C_{dcp} \cdot R_{pp}$ et $C_{dcp} \cdot R^* \ll C_{dc} \cdot R^*$), il est possible d'exprimer des relations simples entre

les fréquences de coupure et les valeurs des composants du système. Celui-ci comporte 5 fréquences de coupures :

$$f_1 = \frac{1}{2\pi \cdot C_f \cdot R_e},$$

$$f_2 = \frac{1}{2\pi \cdot C_f \cdot R_{pp}} = \frac{1}{2\pi \cdot C_f^0 \cdot R_{pp}^0} \times \frac{S_p}{S_0},$$

$$f_3 = \frac{1}{2\pi \cdot C_{dcp} \cdot R_{pp}} = \frac{1}{2\pi \cdot C_{dcp}^0 \cdot R_{pp}^0},$$

$$f_4 = \frac{1}{2\pi \cdot C_{dcp} \cdot R^*},$$

$$f_5 = \frac{1}{2\pi \cdot C_{dc} \cdot R^*},$$

où R^* représente la résistance apparente du revêtement en tenant compte des pores :

$$R^* = \frac{1}{\frac{1}{R_{po}^0/S} + \frac{1}{R_{pp}^0/S_p}}.$$

A partir de ces relations, il est possible d'estimer à la fois l'aire totale délaminée et la surface des pores. Toutefois, dans les cas généraux, il est nécessaire de procéder à des calculs numériques pour déterminer les relations exactes entre les fréquences de coupures et les différents paramètres. Peut-être en raison de la grande complexité des calculs, cette méthode a été à ce jour peu utilisée dans l'interprétation de spectres d'impédance expérimentaux.

Mansfeld et Tsai se sont penchés sur les hypothèses du modèle initial (Eq. 4.2) et ont relevé les problèmes suivants [7] :

- les valeurs de ε et ρ ne restent pas constantes et tendent respectivement à croître et décroître au fur et à mesure de la prise d'eau et du développement de défauts [2, 3, 8],
- l'aire délaminée est considérée égale à l'aire de corrosion active, alors que sur des revêtements transparents, il a été noté que la première est en général supérieure à la seconde [2, 3].

Afin de prendre en compte les variations de ρ et ε , ces auteurs ont suggéré d'utiliser le point de phase minimale, Φ_{\min} , et la fréquence associée, f_{\min} . Ces points sont déterminés facilement sur un diagramme de Bode. Avec certaines simplifications, ils ont montré que les relations suivantes étaient respectées [7, 9] :

$$f_{min} = \left(\frac{1}{4 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot C_{dc}^0 \cdot \rho^2} \times \frac{D}{d} \right)^{1/2} = a_2'' \cdot \left(\frac{D}{d} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. 4.3})$$

$$\tan(\Phi_{min}) = \left(\frac{4 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0}{C_{dc}^0} \times \frac{1}{D \cdot d} \right)^{1/2} = a_3'' \cdot (D \cdot d)^{-1/2} \quad (\text{Eq. 4.4})$$

où D représente le rapport aire délaminée sur aire totale et d l'épaisseur du revêtement. En reprenant l'expression de la fréquence de coupure (Eq. 4.2) donnée par Haruyama et coll. [5], on peut voir qu'une augmentation de la fréquence de coupure peut être due à une augmentation de S ou une diminution de ρ (une diminution de ϵ aurait le même effet mais cette grandeur est amenée à augmenter avec la prise d'eau). Pour discriminer l'effet des variations de S et de ρ , Tsai et Mansfeld ont donc suggéré l'utilisation du rapport f_h/f_{min} , indépendant de ρ [10] :

$$f_h/f_{min} = (C_{dc}/C_f)^{1/2} = (C_{dc}^0/C_f^0)^{1/2} \cdot D^{1/2} \quad (\text{Eq. 4.5})$$

De même, $\tan(\Phi_{min})$ ne dépend pas de ρ . L'utilisation combinée de ces trois grandeurs (f_h , f_h/f_{min} et $\tan(\Phi_{min})$) permet donc de distinguer les contributions de l'augmentation de la délamination ou de la diminution de ρ aux modifications du comportement du système.

Hack et Scully [11] et Murray et Hack [4] ont proposé une interprétation différente de "l'aire délaminée" : selon eux, l'aire utilisée dans le modèle doit être considérée comme une "aire électrochimiquement active", localisée au niveau des défauts dans le revêtement. Ils ont complété l'interprétation du modèle de Haruyama et coll. [5] et ont suggéré l'utilisation de la fréquence de coupure basse fréquence (f_b) pour la détermination de très faibles porosités (Figure 4.4).

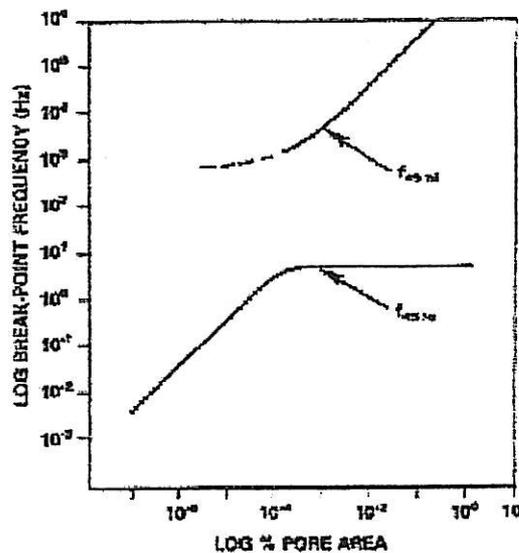


Figure 4.4 : Valeurs calculées des fréquences de coupure basse ($f_{45 lo}$) et haute ($f_{45 hi}$) fréquence en fonction de l'aire des pores [4].

4.2.1.2.2 Commentaires et critiques du modèle

Les hypothèses et les interprétations de ce modèle ont suscité de nombreuses remarques et commentaires. Le principal point qui n'est pas encore éclairci concerne la signification physique de l'aire S considérée dans le modèle. Une autre interprétation possible de cette surface consiste à la considérer comme l'aire des porosités et défauts du revêtement. Kendig et coll. [3, 12] ont comparé les variations de R_{po} pour un film libre (délamination totale) et pour un film appliqué sur différents substrats. Il est apparu que R_{po} décroît (S croît) avec le temps pour tous les systèmes revêtus, alors que ce même terme reste constant pour le film libre (Figure 4.5).

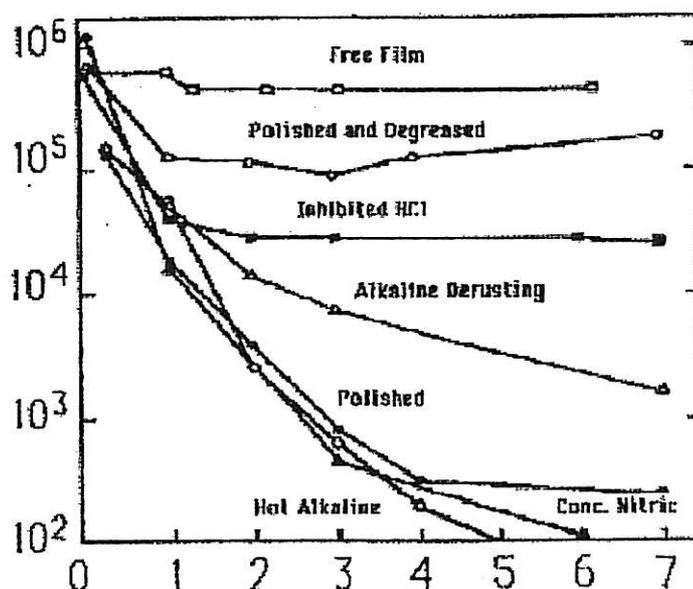


Figure 4.5 : Variations de R_{po} en fonction du temps pour un revêtement polybutadiène sur acier ayant subi différents prétraitements et pour un film libre dans une solution 0,5 M NaCl [3].

D'après ces auteurs, la délamination ne joue pas un rôle direct sur l'impédance, mais seulement dans la mesure où elle entraîne la corrosion et une dégradation mécanique ou chimique du film. La fréquence de coupure qualifierait donc l'intégrité des propriétés de transport à travers le film.

D'autres auteurs ont également considéré que cette aire était caractéristique des défauts du revêtement [13, 14]. Une étude récente [15] sur le comportement de vernis époxy-amine en milieu H_2S a mis en évidence une perte d'adhérence totale du revêtement avec une corrosion importante du substrat alors que les spectres d'impédance restaient purement capacitifs sur toute la durée de l'essai. Lors de cette étude, le revêtement ne s'est pas dégradé, et son impédance est restée prépondérante sur l'impédance globale du système, rendant indétectable le processus de corrosion. Ces résultats confirment l'importance de l'apparition de défauts dans le revêtement sur l'impédance globale du système.

Van der Weijde et coll. [16] ont observé expérimentalement que l'impédance d'un revêtement de résine alkyde reste essentiellement capacitif, même lorsqu'une cloque est créée artificiellement sous le revêtement (Figure 4.6).

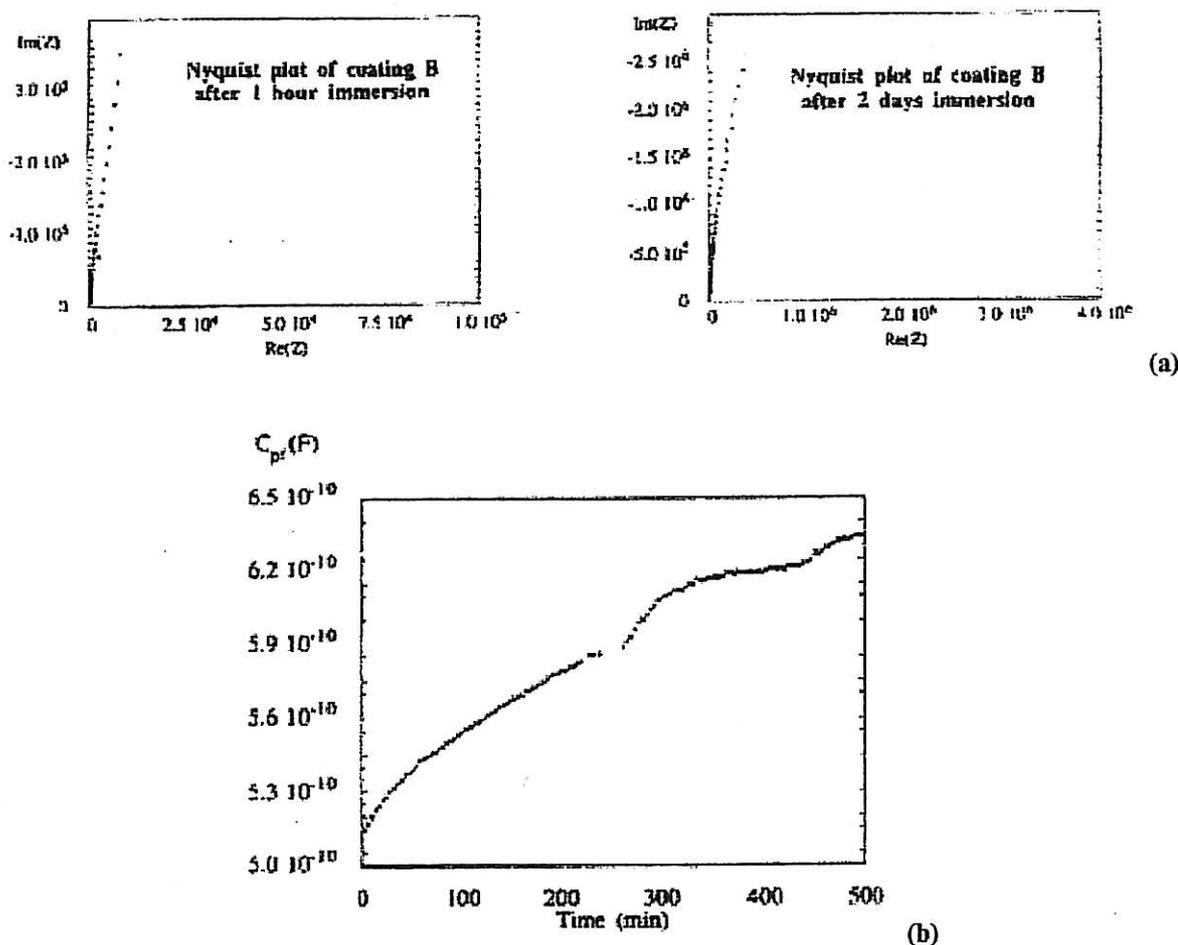


Figure 4.6 : (a) Diagrammes de Nyquist dans une solution 3 % NaCl d'un revêtement alkyde sur acier présentant un défaut (cloque) artificiel [16] et (b) variation de la capacité du film en fonction du temps d'immersion pour le même système.

D'après ces auteurs, les variations de l'impédance dues à la délamination restent très faibles tant que le film n'est pas détérioré : seule une légère discontinuité dans l'évolution de la capacité du film en fonction du temps est détectable. Sur la Figure 4.6.b, la variation de capacité est instable, traduisant l'effet de la délamination qui se produit en même temps que la prise d'eau.

Toutes ces études ont clairement montré l'intérêt des différents paramètres dérivés de la méthode de la fréquence de coupure. Cependant, la signification physique précise des différentes grandeurs mesurées n'est pas clarifiée, et de nombreuses interprétations sont avancées.

4.2.2 Méthodes prédictives

4.2.2.1 Indice de vieillissement

Van Westing et coll. ont utilisé un élément de phase constante (CPE) dans le circuit équivalent pour étudier le comportement de revêtements alkyde et époxy sur acier en milieu marin [17-21]. A partir des courbes de Y_0 et n en fonction du temps (Figure 4.7), ils ont distingué 3 stades :

- l'étape de pré-saturation, pendant laquelle l'eau et les ions pénètrent dans le revêtement et provoquent un gonflement, caractérisée par une augmentation rapide de Y_0 et une diminution de n ,
- l'étape de saturation, pendant laquelle les propriétés diélectriques du revêtement restent stables,
- l'étape de rupture, pendant laquelle le revêtement pourra gonfler excessivement, absorber un surplus d'eau et d'ions, caractérisée par une nouvelle augmentation de Y_0 et diminution de n . A ce stade, l'impédance du système est toujours très élevée, mais le revêtement est irréversiblement dégradé.

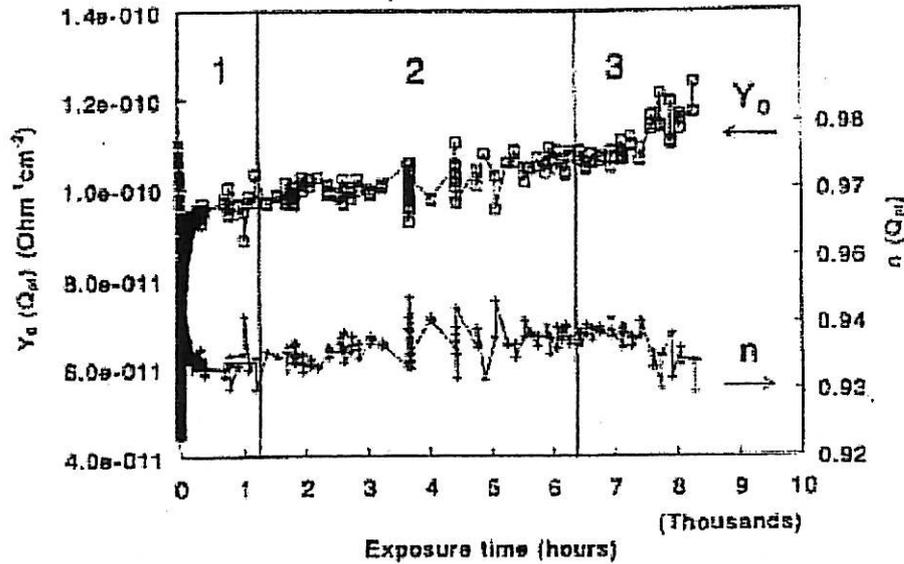


Figure 4.7 : exemple type des variations de Y_0 et n caractéristiques des étapes de pré-saturation, de saturation et de rupture d'un revêtement [21].

Le même type de courbes a été tracé pour des échantillons ayant subi un certain nombre de cycles immersion - émergence. Typiquement, de telles courbes présentent des variations rapides de Y_0 et n directement après l'immersion, suivi d'une variation plus lente et linéaire en fonction du temps (Figure 4.8). L'extrapolation de ces parties linéaires au temps $t = 0$ permet de définir les valeurs de Y_0 et n caractéristiques de l'état de vieillissement de l'échantillon juste avant l'immersion.

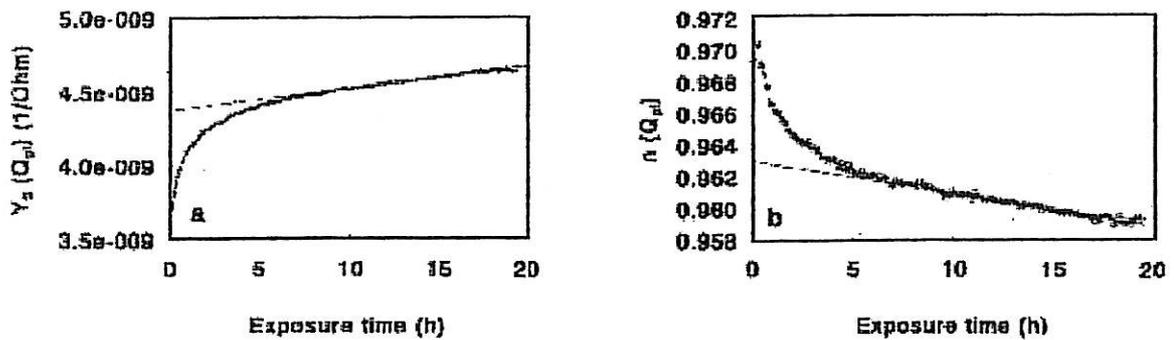


Figure 4.8 : variations en fonction du temps de Y_0 et n pour un revêtement polyester lors de la 10^{ème} immersion en eau de pluie artificielle [22].

En reportant ces valeurs sur la courbe d'évolution de Y_0 et n en fonction du temps en immersion continue (Figure 4.9), on peut juger de la correspondance entre le nombre de cycles et le temps de vieillissement naturel.

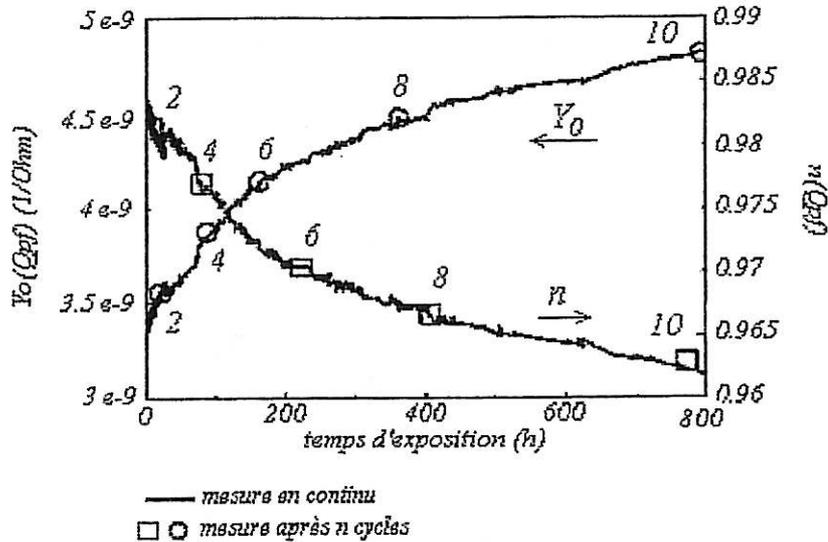


Figure 4.9 : valeurs de Y_0 et $n(t=0)$ déterminées lors de cycles d'immersion reportées sur les courbes de Y_0 et n en immersion continue pour un système polyester [22].

Un développement récent de ces travaux [23] a permis la définition d'un indice de vieillissement W , calculé à partir de la formule suivante :

$$W = \frac{\left(\frac{E_R(t=0) - E_R^0}{E_R^s - E_R^0} \right) + \left(\frac{n^0 - n(t=0)}{n^0 - n^s} \right)}{2}, \quad (\text{Eq. 4.6})$$

où :

- E_R est la valeur diélectrique relative, calculée à partir de Y_0 de manière analogue au calcul de la constante diélectrique relative d'une capacité,
- E_R^0 : valeur initiale de E_R déterminée au début de l'immersion,
- E_R^s : valeur stationnaire de E_R lors de l'étape de saturation,
- $E_R(t=0)$: valeur de E_R déterminée par extrapolation à $t=0$,
- n^0 : valeur initiale de n déterminée au début de l'immersion,
- n^s : valeur stationnaire de n lors de l'étape de saturation,
- $n(t=0)$: valeur de n déterminée par extrapolation à $t=0$.

A partir de cet indice, il est possible de déterminer à un instant donné à quel endroit de la courbe " Y_0 - temps" (Figure 4.9) on se situe, et donc de déterminer l'état de vieillissement du système et son temps de vie résiduel. L'ensemble de ces travaux a permis de mettre en avant l'intérêt de l'étude des propriétés diélectriques des revêtements organiques et l'utilisation de l'indice W permet une

quantification de l'état d'avancement du vieillissement du revêtement. De plus, la dégradation du revêtement peut être évaluée même lorsque l'impédance reste très capacitive et essentiellement due au film de peinture, alors même que les processus de corrosion ne sont pas encore apparus sur les diagrammes.

4.2.2.2 Le test de cycles thermiques

L'augmentation de température permet de réduire les propriétés barrières d'un revêtement anticorrosion, par une augmentation des vitesses de diffusion des espèces agressives et une accélération du vieillissement physique et chimique [24]. Partant de ce constat, Bierwagen et coll. [25] ont défini un protocole expérimental de cycles thermiques en immersion de la température ambiante à 85°C. Si la protection contre la corrosion est bonne, l'impédance du système est réversible lors d'un retour à l'ambiante (Figure 4.10.a). Au contraire, si une dégradation irréversible se produit aux températures élevées, une diminution des propriétés mesurées après un retour à l'ambiante doit être observée (Figure 4.10.b).

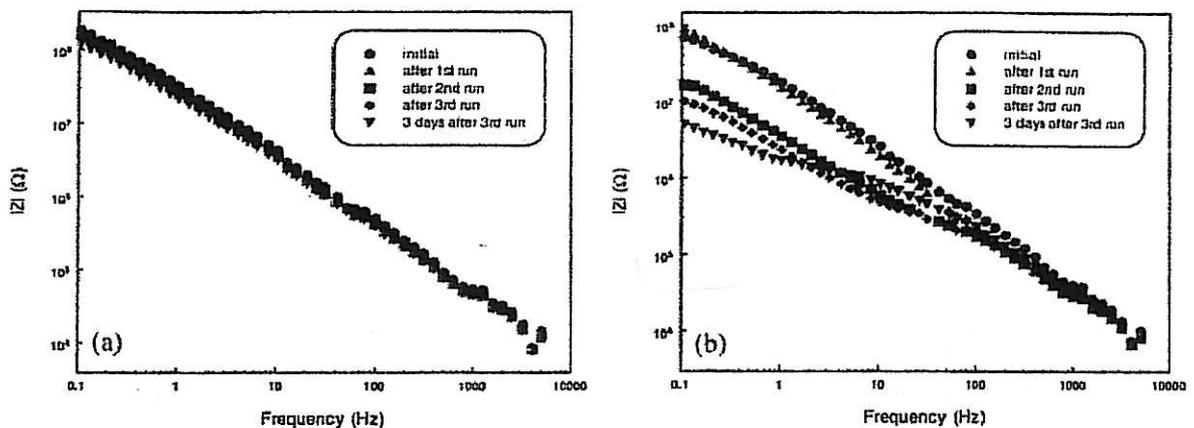


Figure 4.10 : Module de l'impédance d'un revêtement en immersion à température ambiante. Comportement réversible (a) et irréversible (b) après cycles thermiques [25].

En faisant l'hypothèse que cette dégradation est identique à celle qui serait provoquée par une immersion prolongée à température ambiante, ces auteurs ont défini un indice permettant de classer et de différencier la résistance à la corrosion d'échantillons revêtus. Après chaque cycle de température, l'impédance du système est mesurée à température ambiante et un indice de cycle thermique (ICT) est calculé à partir du module de l'impédance à basse fréquence :

$$ICT = \frac{|Z|_{0,1Hz}^i - |Z|_{0,1Hz}^0}{|Z|_{0,1Hz}^0} \quad (\text{Eq. 4.7})$$

où $|Z|_{0,1Hz}^0$ et $|Z|_{0,1Hz}^i$ sont les modules de l'impédance à 100 mHz mesurés respectivement immédiatement après l'immersion et après i cycles.

L'évolution de cette variable en fonction du nombre de cycles est utilisée pour évaluer l'effet du vieillissement hygrothermique sur la résistance à la corrosion. Pour les échantillons référencés "eb alk to" et "eb alk" (Figure 4.11), ICT reste constant et proche de zéro après plusieurs cycles, la protection

est efficace et le restera en exposition prolongée à température ambiante. Au contraire, si ICT varie avec le nombre de cycles ("eb control" et "eb alk t"), des processus irréversibles ont lieu et le maintien d'une protection à long terme ne sera pas assuré. De plus, l'amplitude de variation de ICT peut alors être utilisée pour comparer différents systèmes.

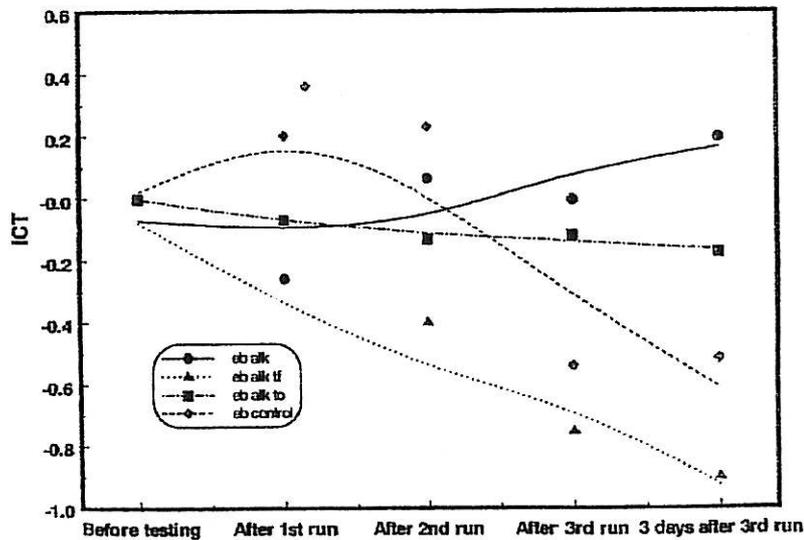


Figure 4.11 : Evolution de l'indice de cycles thermiques (ICT) d'un revêtement aéronautique appliqué sur aluminium avec différents traitements de surfaces [25].

4.2.2.3 Exemple d'application industrielle

Pour certains systèmes de peinture, une bonne corrélation peut être trouvée entre l'impédance basse fréquence (R_{max}) et la tenue à long terme : ainsi, dans l'industrie de l'emballage alimentaire [26], cette grandeur est mesurée pendant les dix premiers jours suivant l'immersion et les lots sont jugés bons ou mauvais suivant les valeurs de R_{max} (Figure 4.12). Cette technique est appliquée avec succès depuis plus de dix ans.

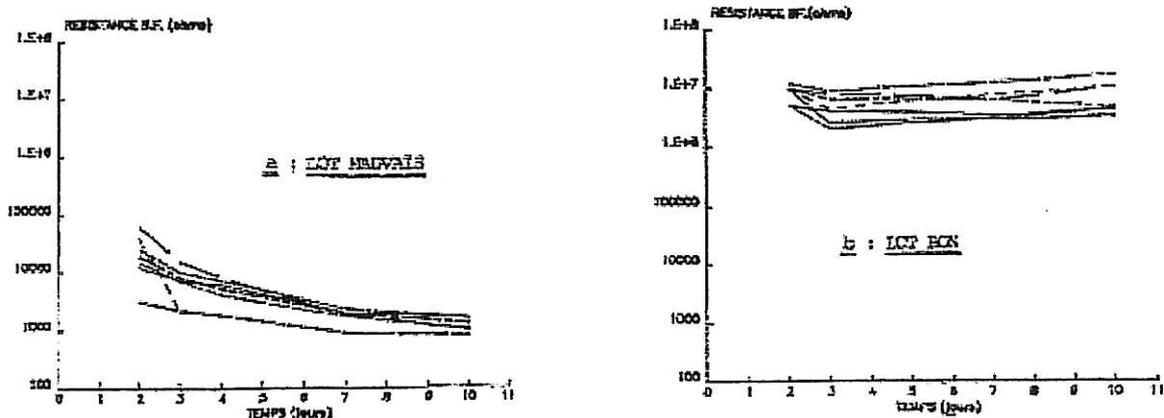


Figure 4.12 : Variation de la résistance basse fréquence en fonction du temps pour des boîtes alimentaires en aluminium verni ; méthode de discrimination entre lot mauvais (a) et lot bon (b) [26].

4.3 Etude expérimentale par SIE

Les différentes méthodes qui viennent d'être décrites proposent d'utiliser la spectroscopie d'impédance électrochimique afin d'évaluer l'état de dégradation d'un système revêtu ou de prévoir l'efficacité de la protection en exposition prolongée. Nous appliquons dans cette partie certaines de ces approches aux résultats expérimentaux obtenus au cours de notre étude.

4.3.1 Evaluation de l'état de dégradation

Des échantillons de métal sablé et dégraissé, protégés par la peinture M122 ou le vernis V122, ont été soumis à une immersion prolongée en solution A3, et l'impédance des systèmes a été mesurée à intervalles de temps réguliers. Parmi un premier lot comprenant 6 échantillons de peinture et 2 échantillons de vernis testés en immersion continue à température ambiante, un seul échantillon protégé par la peinture M122 a montré des signes de dégradation. Ces conditions ont été jugées trop peu agressives et seuls les résultats obtenus en immersion à 50°C sont donc présentés après une discussion de l'opportunité de cette augmentation de température.

4.3.1.1 Justification des conditions expérimentales

Nous avons montré au chapitre 3 que la prise en eau des revêtements de peinture et de vernis conduit à une diminution sensible de la température de transition vitreuse. Pour la température d'exposition de 50°C que nous avons choisie, la T_g a été estimée à 80°C (Figure 3.11) pour ces revêtements, qui restent donc dans un état vitreux. De plus, bien qu'un seul échantillon de peinture se soit dégradé à température ambiante, celui-ci a présenté des signes de dégradation identiques à ceux reproduits à 50°C. Ces résultats constituent des indices que l'augmentation de température ne conduit pas à un changement des processus de dégradation. De plus, ces revêtements de peinture sont destinés à la protection de structures marines immergées et émergées, et peuvent de fait facilement atteindre des températures de l'ordre de 70°C sous forte exposition au soleil. Bien qu'il ne soit pas totalement représentatif des conditions réelles d'utilisation, le choix d'un vieillissement en immersion à 50°C est donc conforté.

4.3.1.2 Choix des critères d'évaluation

Les principales méthodes d'évaluation – à partir des mesures d'impédances – de l'état de dégradation relevées dans la littérature sont récapitulées Tableau 4.1. La Figure 4.13 décrit les moyens d'obtention de ces différents paramètres à partir d'un spectre d'impédance typique d'un système métal – revêtement en immersion.

Paramètre	Désignation et description	Réf.
R_{po}	Résistance de pores, déterminée dans le plan de Nyquist comme le diamètre de la boucle à haute fréquence.	[1-3]
$ Z _{BF}$	Module de l'impédance mesuré à basse fréquence.	[4]
f_h	Fréquence de coupure, déterminée dans le plan de Nyquist au sommet de la boucle à haute fréquence.	[5]
f_{min}	Fréquence de phase minimale, évolution du modèle de la fréquence de coupure [5]	[7, 9]
f_b	Fréquence de coupure basse fréquence, évolution du modèle de la fréquence de coupure [5]	[4]
C_{HF}	Capacité calculée à partir de l'impédance à haute fréquence	[16]

Tableau 4.1 : Principales méthodes d'évaluation de l'état de dégradation d'un système métal – revêtement par spectroscopie d'impédance électrochimique.

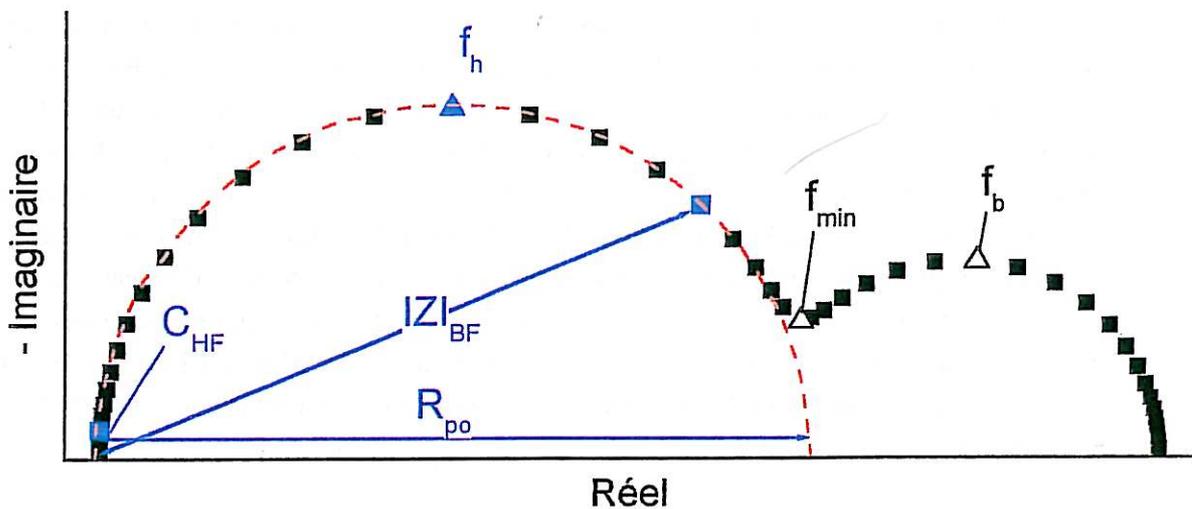


Figure 4.13 : Représentation schématique de l'obtention à partir du diagramme d'impédance des différents paramètres d'évaluation de l'état de dégradation d'un système métal – revêtement.

Lorsqu'on compare ce diagramme d'impédance modèle à ceux obtenus expérimentalement pour la peinture M122 et le vernis V122 (Figure 4.14), il apparaît clairement que les méthodes de la fréquence de phase minimale et de la fréquence de coupure basse fréquence ne sont pas applicables pour un suivi depuis le début de l'immersion.

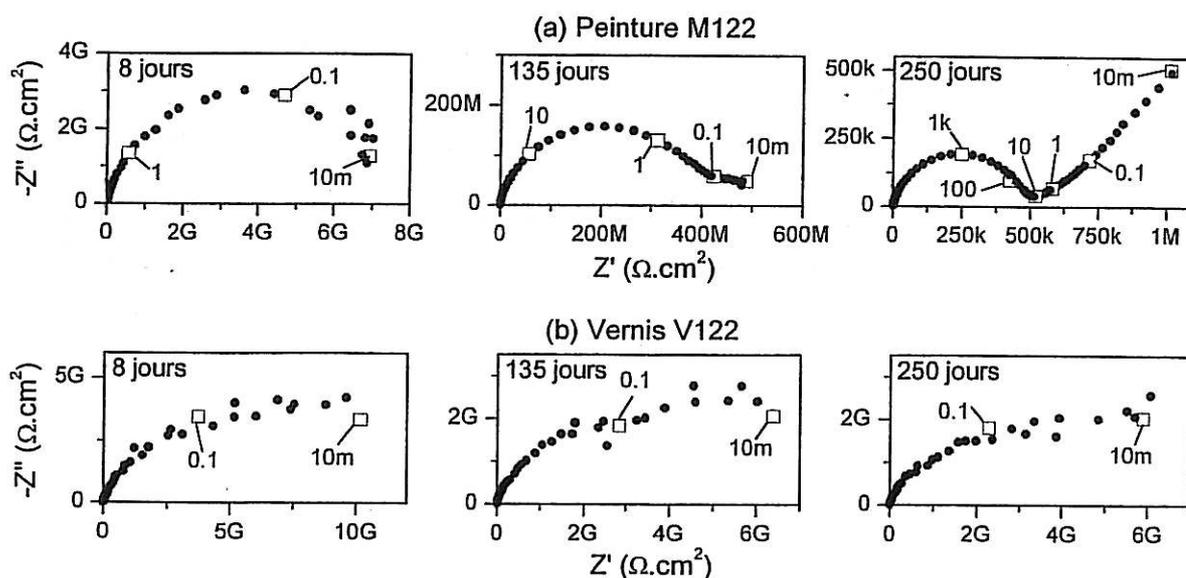


Figure 4.14 : Spectres d'impédance typiques d'acier protégé par la peinture M122 (a) ou le vernis V122 (b) après différentes durées d'immersion en solution A3 à 50°C.

Seuls quatre critères ont donc été retenus :

- la capacité à haute fréquence, calculée à partir de l'impédance à 20 kHz,
- le module de l'impédance à basse fréquence (1,26 Hz),
- la résistance R_{po} , évaluée dans le plan de Nyquist comme le diamètre du demi-cercle à haute fréquence,
- la fréquence de coupure déterminée dans le pan de Nyquist au sommet du demi-cercle à haute fréquence.

Les évolutions avec la durée d'immersion de ces différents paramètres sont comparées pour la peinture M122 et pour le vernis V122. Leur pertinence pour l'évaluation de l'état de dégradation est discutée en fonction de la dégradation effective observée visuellement au cours ou à la fin des périodes d'immersion.

4.3.1.3 Peinture époxy-vinylrique

La Figure 4.15 présente l'évolution avec le temps des paramètres calculés à partir des diagrammes d'impédance expérimentaux d'un échantillon de métal protégé par la peinture M122. Ces quatre paramètres présentent des variations importantes au cours de la période d'immersion. A la fin de l'essai, la résistance, le module à 1,26 Hz et la fréquence de coupure ont varié de plus de quatre ordres de grandeur. La capacité subit également une hausse importante et passe de 50 pF.cm⁻² au début de l'immersion à plus de 150 pF.cm⁻² après 9 mois d'exposition.

D'un point de vue qualitatif, les sens de variation relevés sont en accord avec une dégradation du système. La chute de résistance traduit une diminution des propriétés barrières du film aux ions agressifs. L'augmentation de capacité peut être interprétée comme l'accumulation d'eau ou de produit de corrosion à la surface de l'acier. Enfin, l'augmentation de la fréquence de coupure est représentative d'un accroissement de la dégradation : aire délaminée, aire de corrosion active ou surface des défauts et pores selon l'interprétation du modèle. Parmi ces quatre grandeurs, la capacité semble la moins sensible au

vieillissement du système : son augmentation est monotone et s'accélère après 200 jours, mais permet uniquement de distinguer deux stades. Les trois autres paramètres présentent une évolution plus complexe, avec des plateaux, des creux et des pics. L'allure de ces courbes indique vraisemblablement une succession de phénomènes de dégradation localisés plutôt qu'une diminution homogène de l'efficacité de la protection. Cependant, une certaine redondance apparaît : chaque événement est identiquement identifiable avec l'une ou l'autre de ces trois courbes sans différence nette de sensibilité. Seule l'évolution de la résistance sera donc comparée aux observations visuelles de l'échantillon.

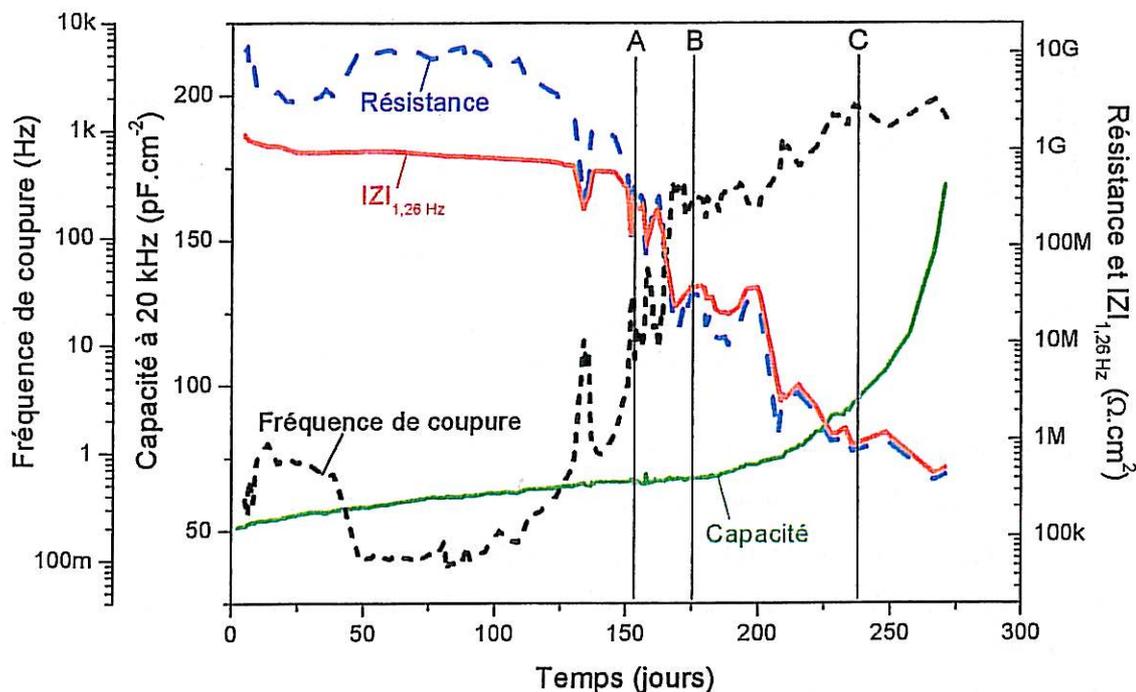


Figure 4.15 : Evolution de la capacité à 20 kHz, du module de l'impédance à 1,26 Hz, de la résistance et de la fréquence de coupure d'un échantillon de métal protégé par la peinture M122 en immersion en solution A3 à 50°C.

Les temps A, B et C identifiés sur cette courbe d'évolution (Figure 4.15) correspondent à l'observation visuelle d'une dégradation du système : celle-ci se traduit par l'accumulation localisée de produits de corrosion à la surface du revêtement, suivie peu après par un phénomène de cloquage. Ces observations visuelles sont précédées par une chute de la résistance : l'impédance du système est donc sensible à la dégradation de l'acier protégé par la peinture M122. En examinant plus en détail l'évolution de la résistance lors de cette première chute (temps A), le mécanisme suivant peut être proposé. A partir de 100 jours, la résistance commence à diminuer jusqu'à atteindre un minimum à 130 jours. Cette chute traduit l'apparition d'un défaut à travers le revêtement permettant une mise en contact entre la solution et le substrat et la corrosion de ce dernier. Ensuite, la ré-augmentation de la résistance peut être expliquée [27] par l'accumulation de produits de corrosion et l'obturation du défaut. Enfin, les réactions de corrosion induisent également une augmentation de la concentration de la solution en contact avec le substrat. La pression osmotique importante aboutit alors au cloquage du film. Le phénomène se reproduit ensuite pour les deux autres défauts (temps B et C), avec toutefois une moins bonne résolution des mesures de résistance due à la concomitance des différents processus de dégradation.

Enfin, l'examen du substrat d'acier (Figure 4.16) après émergence de l'échantillon confirme le caractère local de la dégradation. Les trois zones défectueuses visibles à la surface du revêtement correspondent à une corrosion localisée de la tôle. Aucune autre région de corrosion n'est observée. De plus, une adhérence importante est conservée : le décolllement du film nécessite d'immerger l'échantillon dans un solvant (dichlorométhane).

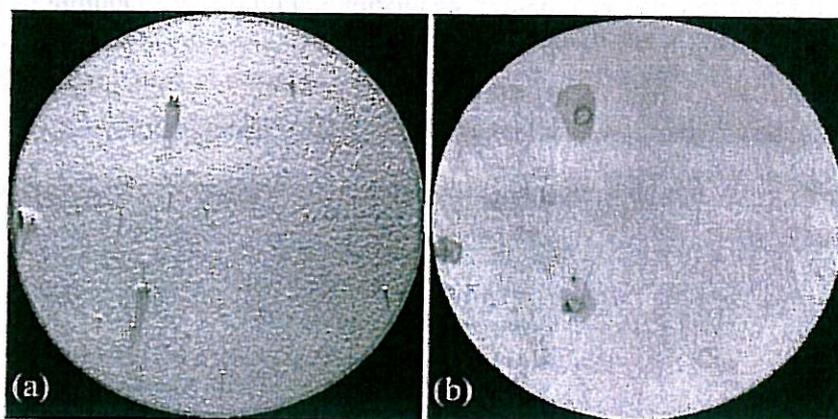


Figure 4.16 : Photographies d'un revêtement de peinture M122 (a) et du substrat métallique correspondant (b) après 9 mois d'immersion en solution A3 à 50°C.

4.3.1.4 Vernis époxy-vinyle

La Figure 4.17 présente l'évolution avec le temps des paramètres calculés à partir des diagrammes d'impédance expérimentaux d'un échantillon de métal protégé par le vernis V122.

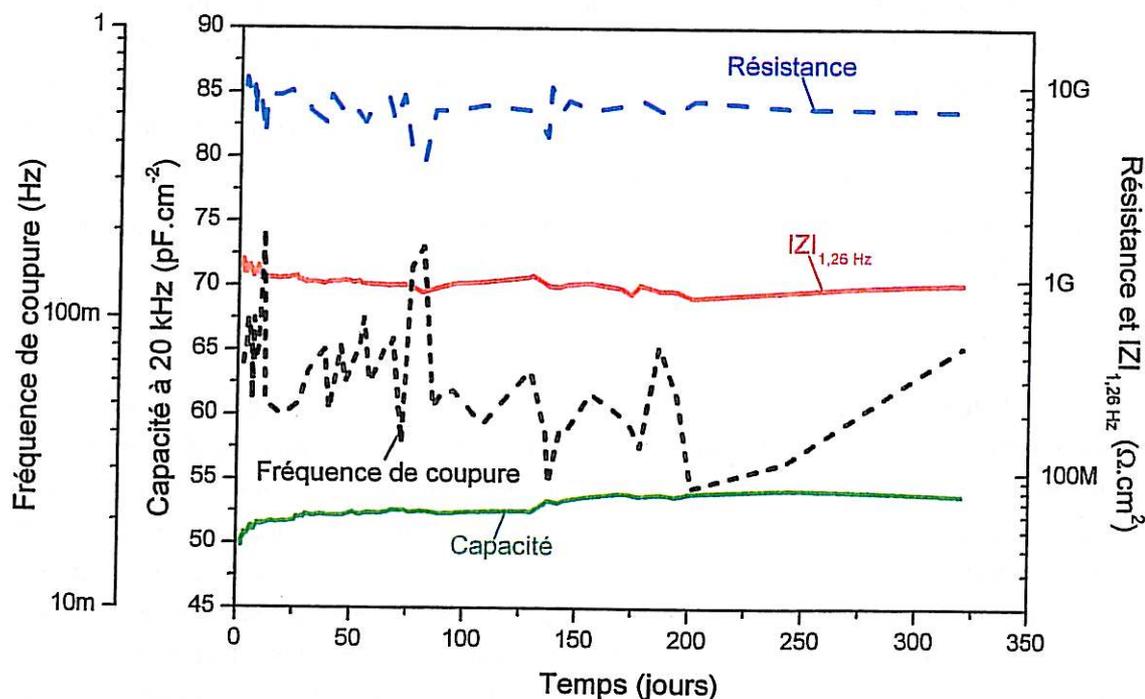


Figure 4.17 : Evolution de la capacité à 20 kHz, du module de l'impédance à 1.26 Hz, de la résistance et de la fréquence de coupure d'un échantillon de métal protégé par le vernis V122 en immersion en solution A3 à 50°C.

Les paramètres déterminés à partir des spectres d'impédance varient peu avec la durée d'immersion. La résistance et le module à basse fréquence conservent des valeurs élevées du même ordre que celles observées pour un revêtement de peinture aux temps courts (Figure 4.15). La fréquence de coupure oscille autour de 100 mHz, valeur également proche de celle observée initialement pour la peinture.

En se conformant aux critères d'évaluation appliqués à la peinture M122, le maintien d'une résistance élevée devrait être interprété comme le maintien d'une protection efficace tout au long de la période d'exposition. Toutefois, un examen visuel à travers le vernis transparent (Figure 4.18) révèle une corrosion du substrat après seulement quelques jours d'immersion.

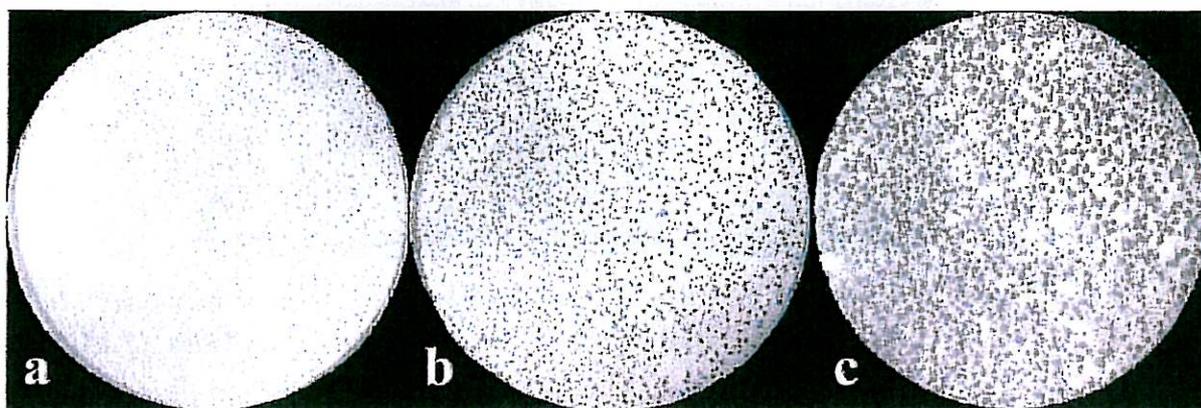


Figure 4.18 : Photographies d'un échantillon d'acier protégé par le vernis V122 en immersion en solution A3 à 50°C depuis 4 jours (a), 12 jours (b) et 240 jours (c).

Cette dégradation progresse ensuite régulièrement pour couvrir plus de 60 % de la surface exposée après 300 jours. Néanmoins, contrairement à ce qui est observé pour la peinture (Figure 4.16), la dégradation d'acier revêtu par le vernis reste sous-jacente au revêtement qui n'est pas perforé. De plus, l'adhérence chute rapidement et il est possible d'arracher le film à l'aide d'un ruban adhésif après seulement quelques semaines en immersion.

On ne peut que conclure dans ce cas à l'inaptitude des mesures d'impédance électrochimique à détecter la dégradation de l'acier protégé par un revêtement de vernis V122.

4.3.1.5 Discussion

L'impédance de l'acier protégé par la peinture M122 est influencée par la dégradation du revêtement. Parmi les paramètres retenus, la résistance et la fréquence de coupure présentent la meilleure sensibilité. Au fur et à mesure de la dégradation du système, la résistance diminue et la fréquence de coupure augmente, avec des amplitudes de plusieurs ordres de grandeur. La définition d'une valeur seuil pour discriminer entre les états de protection efficace ou dégradé est donc possible. Il est intéressant de noter que le suivi du module de l'impédance à basse fréquence permet également de détecter l'apparition du premier défaut. L'exploitation du spectre complet n'est donc pas forcément nécessaire et l'analyse à une fréquence unique peut se révéler suffisante. Toutefois, cette fréquence doit être choisie assez basse pour que l'impédance ne reflète plus uniquement la capacité du film, mais soit également influencée par la résistance reliée en parallèle avec la capacité du film. Enfin, la capacité mesurée à haute fréquence est nettement moins efficace pour la détection des premiers

défauts du système. Une état de dégradation avancé est nécessaire pour observer une augmentation de capacité.

Le revêtement de vernis V122 offre une protection plus faible que la peinture M122. Le liant époxy vinylique étant identique dans les deux cas, l'ajout des pigments et charges se révèle bénéfique. Toutefois, les mesures d'impédance électrochimique de l'acier protégé par le vernis sont insensibles à la dégradation. Les paramètres d'évaluation retenus présentent des valeurs proches de celle relevées pour le système acier – peinture non dégradé, et l'utilisation des critères de dégradation proposés pour la peinture mènerait alors pour le vernis à la conclusion erronée d'une protection efficace.

Ces résultats expérimentaux apportent également des éléments d'interprétation du modèle de la fréquence de coupure. L'hypothèse initialement émise [5] d'une relation de proportionnalité entre cette fréquence et l'aire délaminée peut être immédiatement écartée. Cette aire augmente régulièrement et rapidement pour un revêtement de vernis (Figure 4.18), alors que la fréquence de coupure reste faible et stable (Figure 4.17). De même, pour un revêtement de peinture, de courtes périodes de diminution de la fréquence de coupure sont observées après 130, 150 et 160 jours (Figure 4.15) et il est peu probable que ces chutes soient associées à une diminution de l'aire délaminée. Lorsqu'on compare les signes de dégradation des deux types de revêtement, une différence fondamentale apparaît. L'accumulation de produits de corrosion à la surface de la peinture indique une perforation du film (Figure 4.16), alors que le revêtement de vernis conserve son intégrité et que la corrosion reste sous-jacente (Figure 4.18). L'effet barrière aux espèces chargées offert par le vernis étant important, l'impédance du système reste élevée et présente une fréquence de coupure faible. Au contraire, des défauts apparaissent à travers le film de peinture et peuvent se remplir d'électrolyte. Le transport des ions vers le substrat est facilité, entraînant une diminution de l'impédance du système et l'augmentation de la fréquence de coupure. Ensuite, le défaut est obstrué par l'accumulation de produit de corrosion, et la fréquence de coupure diminue. L'hypothèse d'une relation entre la fréquence de coupure et les propriétés barrière à travers le film [3, 12-15] est donc confirmée. Dès lors, l'utilité de ce critère n'est plus justifié, un lien plus naturel existant entre le transport des ions à travers le film et la résistance.

L'utilisation de la résistance ou du module de l'impédance à basse fréquence pour évaluer la dégradation du revêtement de peinture M122 est donc justifié. Cependant, si un tel critère est suffisant pour conclure à la dégradation du système, il n'est pas nécessaire. Les résultats obtenus pour le revêtement de vernis V122 sont significatifs : la localisation de la dégradation sous le film sans détérioration de ce dernier n'induit aucune évolution de l'impédance. Il est probable dans ce cas que seuls l'eau et l'oxygène diffusent à travers le film, et permettent la corrosion du substrat. Cette technique est alors inapte à évaluer le maintien ou la perte de la protection.

4.3.2 Vieillessement accéléré

Les résultats des essais en immersion continue à 50°C qui viennent d'être présentés font apparaître deux inconvénients majeurs. D'une part, le temps nécessaire à l'apparition des premiers signes de dégradation est élevé - plus de 100 jours dans le cas du revêtement de peinture-, d'autre part, les mesures d'impédance électrochimique n'ont pas permis de détecter la corrosion de l'acier protégé par le vernis. Le test de cycles thermiques proposé par Bierwagen et coll. [25] est donc particulièrement attractif : il propose non seulement d'accélérer les processus de dégradation, mais également de classer différents revêtements selon leur efficacité protectrice.

Ce test se déroule selon les étapes suivantes. Les échantillons sont immergés en solution A3 à température ambiante. La température est ensuite augmentée par paliers et l'impédance est mesurée à 25, 35, 55, 75 et 85°C. Ces cycles sont répétés à raison de un par jour pendant quatre jours, suivis par une période de repos à température ambiante de trois jours à l'issue de laquelle un dernier cycle est effectué. La dégradation irréversible est évaluée par l'évolution du module de l'impédance à basse fréquence à 25°C en fonction du nombre de cycles.

Ce protocole expérimental a donc été appliqué et nous allons vérifier s'il permet effectivement d'accélérer le vieillissement et d'établir la supériorité du revêtement de peinture.

4.3.2.1 Accélération du vieillissement

Les méthodes de vieillissement accéléré sont des outils souvent indispensables pour des essais de laboratoire. Toutefois, il est essentiel de vérifier que les processus de dégradation ainsi obtenus sont identiques à ceux qui apparaissent dans des conditions réelles d'exposition. Cette propriété a été vérifiée en comparant des échantillons d'acier protégés par un revêtement de vernis soumis à une immersion prolongée en solution A3 à 50°C ou au test de cycles thermiques dans une solution identique (Figure 4.19).

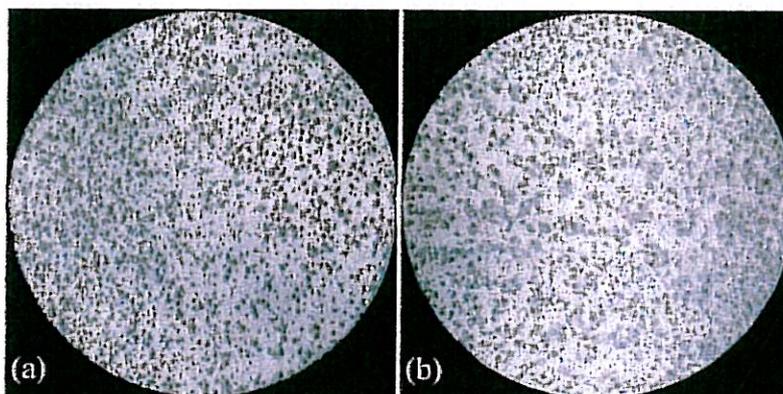


Figure 4.19 : Comparaison entre l'aspect visuel de la dégradation d'échantillons soumis à une immersion continue de 135 jours à 50°C (a) et à cinq cycles thermiques en immersion de 25°C à 85°C (b).

Après 130 jours en immersion, la corrosion du substrat couvre 25 % de la surface totale (Figure 4.19.a). Une dégradation équivalente est obtenue après seulement 5 cycles de température (Figure 4.19.b). De plus, les aspects visuels similaires n'indiquent pas de différence entre les processus de dégradation des deux conditions de vieillissement considérées.

On pourra conclure que ce test de cycles thermiques permet de reproduire fidèlement et d'accélérer la dégradation obtenue lors d'une exposition continue à température fixe. Toutefois, le facteur d'accélération semble propre à un type de revêtement donné : pour le vernis, le temps est divisé par 25, alors que pour la peinture, aucune dégradation n'a été observée même après 10 cycles de température.

4.3.2.2 Classement de la tenue à long terme

La Figure 4.20 présente l'évolution du module de l'impédance de revêtements de peinture M122 et de vernis V122 à différentes températures lors du premier cycle. L'augmentation de température conduit à une diminution de l'impédance du système, supposée liée à une diminution du pouvoir protecteur. Ce phénomène est lié à la température de transition vitreuse du polymère et a déjà été discuté au chapitre 3. L'effet identique observé pour les deux types de revêtement peut s'expliquer par l'utilisation du même liant époxy vinylique.

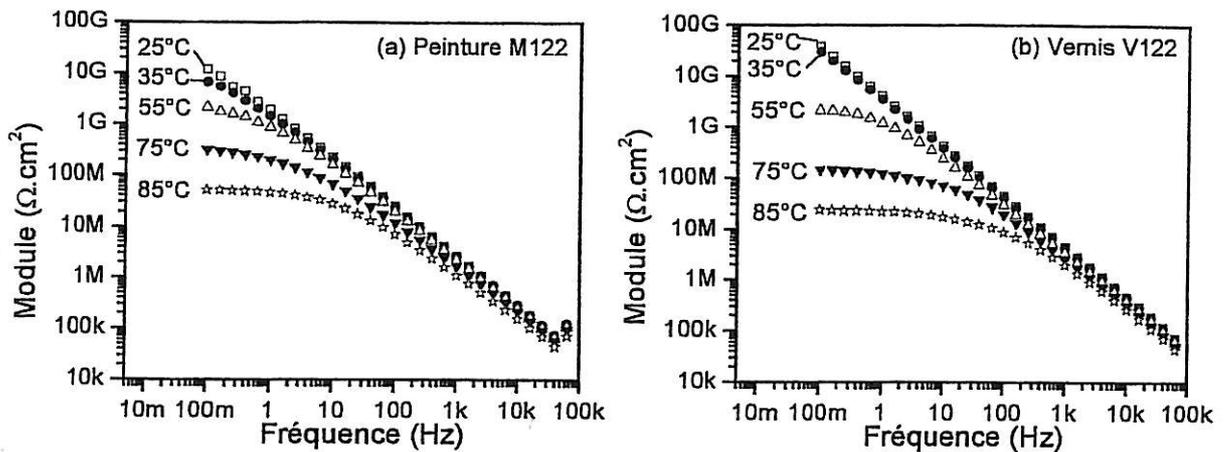


Figure 4.20 : Evolution en fonction de la température du module de l'impédance de la peinture M122 (a) et du vernis V122 (b) lors du premier cycle.

L'effet des cycles thermiques sur le comportement des systèmes est évalué à partir du module de l'impédance à 100 mHz selon la méthode proposée par Bierwagen et coll. [25]. L'indice de cycles thermiques (ICT) est calculé (Eq. 4.7) à température ambiante au début de chaque cycle.

La Figure 4.21 présente l'évolution avec le nombre de cycles du module de l'impédance de revêtements de peinture M122 et de vernis V122 à température ambiante. Après le premier cycle, l'impédance chute légèrement, puis reste stable au cours des cycles suivants.

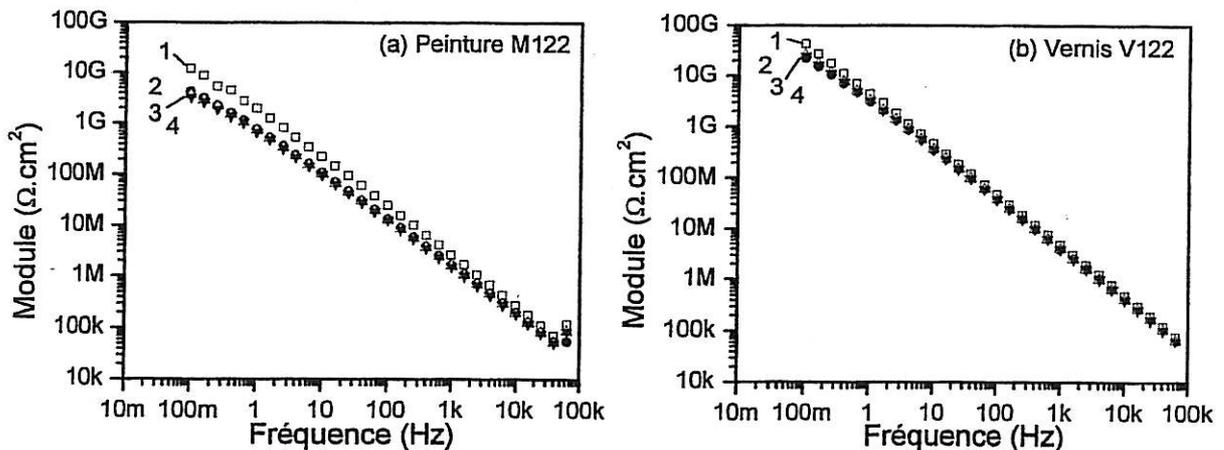


Figure 4.21 : Evolution en fonction du nombre de cycles de température du module de l'impédance de la peinture M122 (a) et du vernis V122 (b) à 25°C.

La valeur de l'ICT a été calculée après chaque cycle pour quatre échantillons identiques et pour chaque type de revêtement. La Figure 4.22 présente l'évolution avec le nombre de cycles de la valeur moyenne des ICT, les écarts types étant pris comme barres d'erreur.

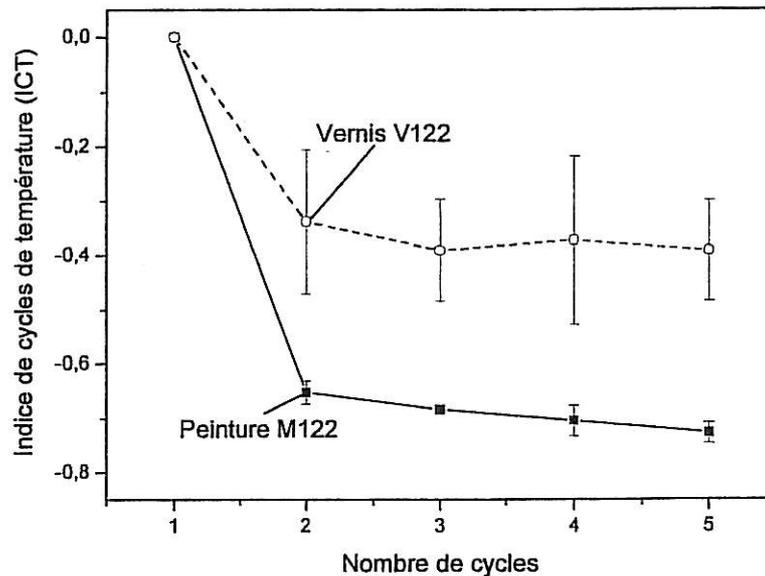


Figure 4.22 : Evolution de l'indice de cycles thermiques (ICT) des revêtements de peinture M122 et de vernis V122 appliqués sur acier sablé et dégraissé.

La tendance d'une chute importante après le premier cycle suivie d'une stabilisation est confirmée et reproductible. L'évolution est plus marquée pour la peinture M122, qui voit son module à 100 mHz diminuer de plus de 70 %, alors que celui du vernis perd 40 %. Selon [25], ces résultats devraient être attribués à une faible tenue à long terme des revêtements et à la supériorité du vernis sur la peinture. Ces deux conclusions sont en opposition avec les résultats d'immersion continue développés dans la partie précédente.

4.3.2.3 Discussion

Le pouvoir accélérateur de ce test de cycles thermiques est clairement établi pour les échantillons protégés par le vernis V122. Par contre, les conclusions d'une faible tenue à long terme des revêtements de peinture sont en contradiction avec les résultats d'immersion prolongée. Sur ce point, le protocole expérimental proposé [25] est critiquable. Ce problème est dû en particulier à la représentativité de l'impédance initiale à 25°C, utilisée pour le calcul de l'ICT. En effet, celle-ci est mesurée immédiatement après l'immersion, et nous avons montré au chapitre 3 que la saturation en eau n'était atteinte qu'après plus d'une journée pour ce type de revêtements. Les diagrammes d'impédance mesurés à 25°C (Figure 4.21) étant essentiellement capacitifs, le module à 100 mHz est sensible à l'avancement de la sorption. La chute importante relevée après le premier cycle intègre donc un effet de prise d'eau, qui peut être évalué à 25 % en faisant l'hypothèse d'un comportement purement capacitif, d'une sorption nulle lors du premier cycle et d'un équilibre à 6 % en volume d'eau lors du second cycle. Il serait donc sans doute plus approprié d'attendre que la sorption soit complète avant de commencer les cycles de température. De tels essais n'ont pu être réalisés, mais cet effet de prise d'eau peut être ignoré en calculant l'ICT à partir du second cycle, pour lequel la sorption peut être considérée comme

complète. Les résultats ainsi obtenus (Figure 4.23) sont en meilleur accord avec une bonne tenue à long terme du revêtement de peinture, dont le module à 100 mHz ne chute plus que de 20 % après 5 cycles.

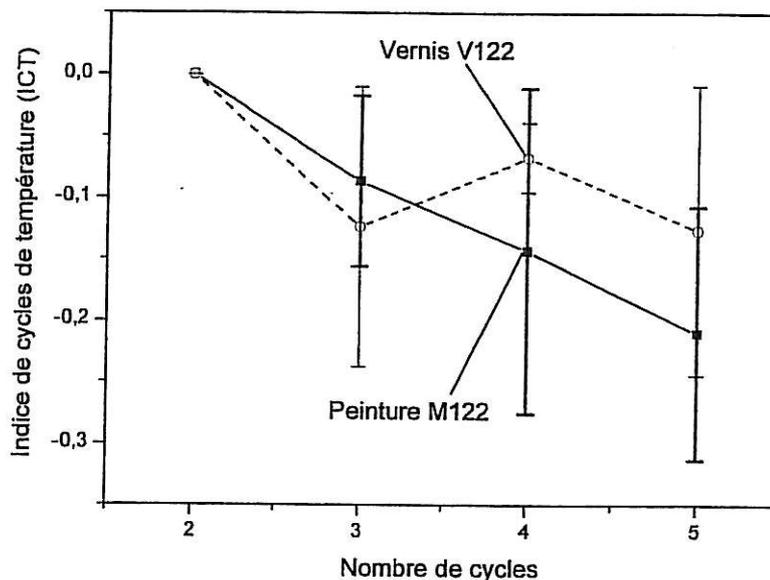


Figure 4.23 : Evolution de l'indice de cycles thermiques (ICT) calculé à partir du second cycle des revêtements de peinture M122 et de vernis V122 appliqués sur acier sablé et dégraissé.

Néanmoins, la supériorité de la protection offerte par la peinture sur le vernis n'est toujours pas établie. Ce résultat est toutefois compréhensible. Les essais d'immersion prolongée ont révélé l'inaptitude de la spectroscopie d'impédance électrochimique à détecter la dégradation sous un revêtement de vernis V122. Si on considère que les cycles de température reproduisent fidèlement les processus de dégradation, il est logique que l'impédance reste insensible.

4.4 Etude expérimentale par les techniques non électrochimiques

Afin de compléter l'étude de vieillissement, nous avons également caractérisé les revêtements par les deux principales techniques non électrochimiques d'études des polymères : l'analyse enthalpique différentielle et la spectrométrie d'absorption infrarouge. Les échantillons revêtus ont été soumis à un vieillissement en solution A3 à 50°C, et des prélèvements des revêtements de peinture et de vernis ont été effectués à intervalles réguliers pour procéder aux analyses.

La Figure 4.24 présente les courbes d'analyse thermique du vernis V122 dans l'état initial et après vieillissement. La courbe de référence (non vieilli) représente les conditions initiales et est réalisée sur un prélèvement d'un échantillon après application du revêtement et séchage d'une semaine à 80°C. La seconde courbe (vieilli) est réalisée sur un échantillon qui a été soumis à un vieillissement en solution A3 à 50°C pendant 6 mois. A ce stade, la corrosion de l'acier est avancée et la fonction protectrice du revêtement peut être considérée comme perdue. Toutefois, les courbes d'analyse thermique (Figure 4.24) ne présentent pas d'évolution. En particulier, le vieillissement du système n'entraîne pas de variation de la température de transition vitreuse, qui reste stable à 120°C. D'autre part, nous avons signalé (Chapitre 3) que l'absorption d'eau dans le polymère induit une diminution de T_g par plastification. Cet effet n'est pas observé, mais peut résulter d'une évaporation de l'eau au cours de l'opération de

prélèvement et de la montée en température lors de l'analyse. Cette technique expérimentale apporte donc peu d'informations, tout au plus peut on conclure à une relative stabilité physico-chimique de ce vernis époxy vinylique lors d'un vieillissement en solution A3.

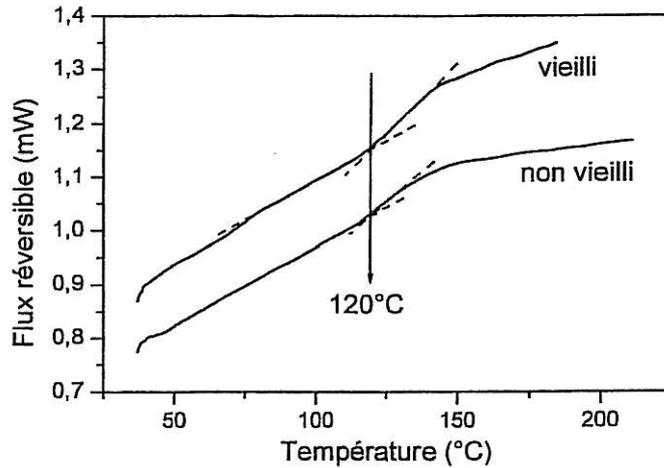


Figure 4.24 : Courbes d'analyse thermique du vernis V122 avant et après 6 mois de vieillissement en solution A3 à 50°C.

Des analyses par spectrométrie d'absorption infrarouge ont également été menées et sont présentées pour le vernis V122 (Figure 4.25) et la peinture M122 (Figure 4.27), en fonction de la durée de vieillissement en immersion.

Les résultats obtenus pour le vernis V122 (Figure 4.25) révèlent une évolution du spectre dans la zone comprise entre 1100 et 900 cm^{-1} .

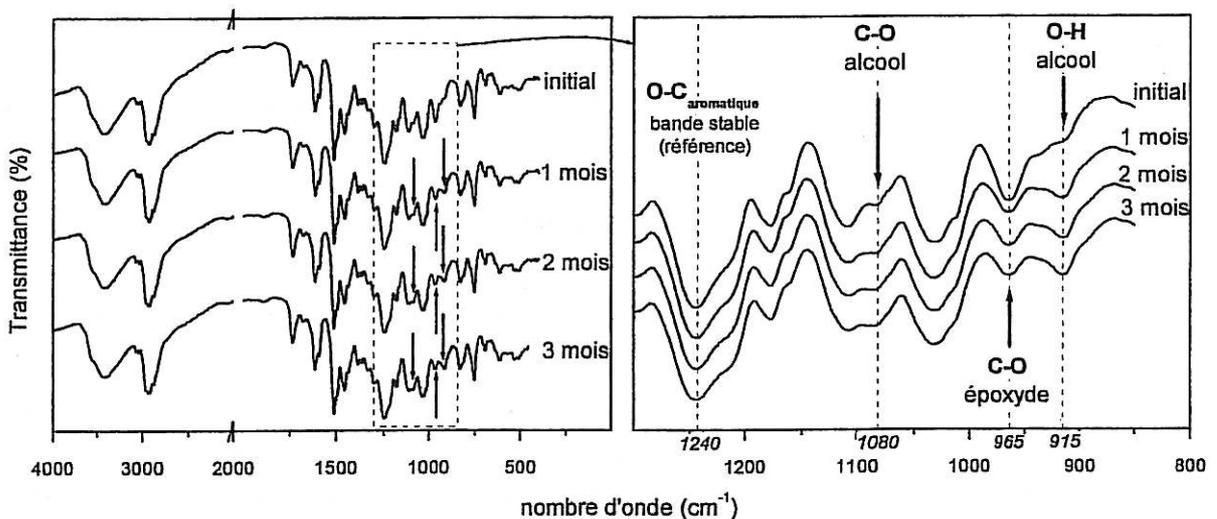


Figure 4.25 : Evolution avec la durée d'immersion en solution A3 à 50°C du spectre infrarouge du vernis V122.

Une analyse plus fine de cette région fait apparaître une diminution de la bande à 965 cm^{-1} , et une croissance des bandes à 1080 cm^{-1} et à 915 cm^{-1} . Ces bandes ont été identifiées et correspondent respectivement aux liaisons (C - O) d'un groupe époxyde, (C - O) d'un alcool, et (O - H) d'un alcool.

L'évolution de ces bandes peut être induite par l'ouverture d'un pont époxyde par hydrolyse accompagnée de la formation de deux fonctions alcool (Figure 4.26).

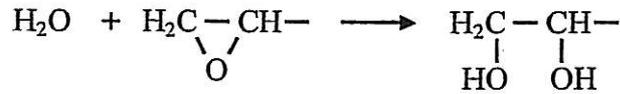


Figure 4.26 : Réaction d'hydrolyse d'un pont époxyde.

Nous avons montré dans un précédent chapitre les réactions de polymérisation attendues pour ce type de vernis (Figure 2.1). En particulier, les fonctions amine du durcisseur doivent réagir avec les groupes époxydes pour former un réseau tridimensionnel. L'observation de cette fonction sur les revêtements secs indique donc que tous ces groupes n'ont pas réagi, soit en raison d'un écart à la stœchiométrie dans la formulation du vernis, soit parce que la polymérisation n'est pas complète. Toutefois, ces fonctions époxydes résiduelles ne participent pas au réseau polymère, et la réaction d'hydrolyse identifiée n'est donc pas préjudiciable. Ces résultats confirment par ailleurs l'excellente résistance chimique du vernis V122 au vieillissement hydrolytique.

Les résultats obtenus pour la peinture M122 (Figure 4.27) n'ont pas permis de mettre en évidence des phénomènes de vieillissement. En effet, l'ajout des pigments et autres éléments inorganiques induit un écrantage important du spectre infrarouge, dont la résolution est alors diminuée. L'analyse par cette technique des éléments individuels constitutifs de la peinture (Annexe 2) a toutefois permis d'identifier le phosphate de zinc comme le plus préjudiciable, puisqu'il présente des bandes d'absorption forte dans la zone $800 \text{ cm}^{-1} - 1200 \text{ cm}^{-1}$.

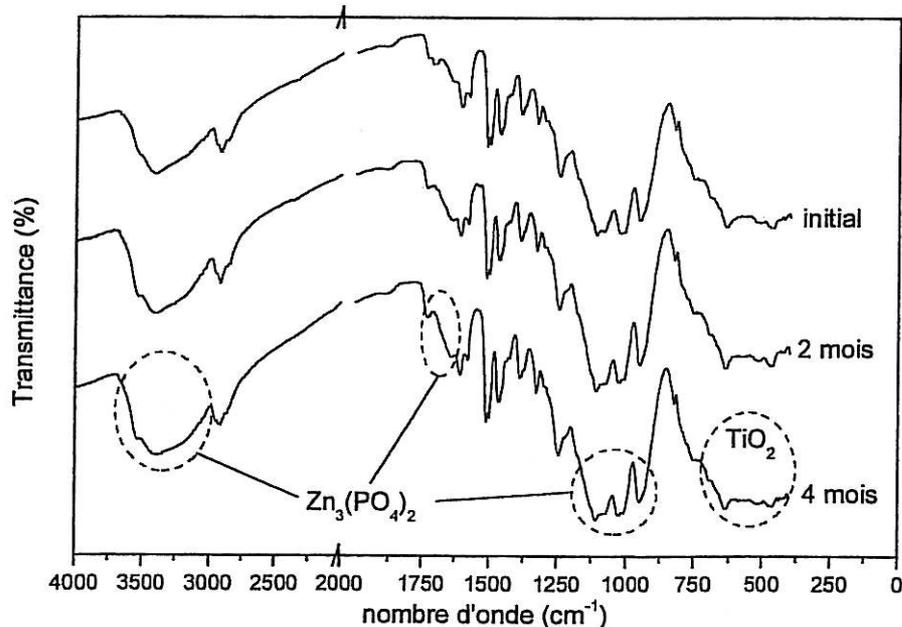


Figure 4.27 : Evolution avec la durée d'immersion en solution A3 à 50°C du spectre infrarouge de la peinture M122.

L'utilisation de ces deux techniques nous permet de conclure à la quasi absence de vieillissement chimique des deux revêtements époxy vinyliques en immersion en milieu aqueux. On notera toutefois

que l'analyse enthalpique différentielle ne permet pas de caractériser les revêtements saturés en eau, et l'évaluation de la T_g "humide" n'est pas possible. Un tel objectif pourrait être atteint en utilisant par exemple la méthode des courants thermostimulés [28, 29]. D'autre part, ces deux techniques fournissent uniquement des renseignements d'ordre volumique. Des moyens de caractérisation de surface, tels par exemple les spectroscopies électroniques (ESCA) ou ioniques (SIMS) pourraient offrir d'autres perspectives intéressantes.

4.5 Conclusions

Les mesures d'impédance électrochimique d'acier protégé par la peinture M122 sont sensibles au vieillissement du système. La résistance, déterminée dans le plan de Nyquist comme le diamètre de la boucle à haute fréquence, est considérée comme le critère le plus propice : la dégradation des propriétés protectrices se traduit par une chute sensible de la valeur de ce paramètre. Il semble donc possible de définir une résistance seuil en deçà de laquelle la protection n'est plus efficace. Toutefois, l'obstruction des défauts du film par les produits de corrosion entraîne une ré-augmentation de résistance, rendant délicate une quantification de la dégradation.

Au contraire, les mesures d'impédance électrochimique ne se montrent pas performantes pour la détection de la dégradation d'acier protégé par le vernis V122. Alors que la corrosion du substrat se produit après seulement quelques jours en immersion à 50°C, l'impédance reste invariable avec des valeurs de résistance supérieures à celles relevées pour les échantillons de peinture.

Il semble que le maintien ou la perte d'intégrité des propriétés barrières aux espèces chargées à travers le film soient les critères principaux pour la sensibilité de l'impédance à la dégradation. Le vieillissement de la peinture s'accompagne d'une apparition de défauts macroscopiques perforants le film, alors que le vernis se détache du substrat sans subir d'autre altération. Les mécanismes d'adhésion et les propriétés de la zone d'interface entre le substrat et le revêtement participent donc sans doute pour une part importante à la protection contre la corrosion.

L'augmentation de température est un facteur accélérateur du vieillissement. De plus, des processus de dégradation identiques à ceux obtenus lors d'une immersion prolongée à température fixe sont obtenus après un nombre réduit de cycles thermiques. Pour le vernis, l'effet d'une exposition de 130 jours à 50°C est reproduit après seulement 5 cycles d'une journée au cours desquelles la température est portée de 25°C à 85°C. Toutefois, ce facteur accélérateur est propre à un type de revêtement donné : la dégradation d'acier protégé par un revêtement de peinture se produit après une centaine de jours en immersion à 50°C, alors qu'aucun effet n'a été observé après 10 cycles thermiques. L'utilisation de tels tests de vieillissement accéléré est donc discutable pour comparer la tenue à long terme de différents revêtements.

Enfin, les moyens d'analyse non électrochimique indiquent une excellente résistance à l'hydrolyse du liant époxy vinylique employé. Toutefois, la complexité des deux systèmes étudiés permet uniquement une interprétation qualitative. L'analyse infrarouge semble être extrêmement sensible au vieillissement, mais une étude plus poussée à l'aide de cette technique nécessiterait un travail sur des systèmes modèles simplifiés.

Références du chapitre 4

- 1 R.C. Bacon, J.J. Smith, F.M. Rugg, *Ind. Eng. Chem*, **40**, 161 (1948)
- 2 F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, *Corrosion*, **38**, 478 (1982)
- 3 M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai, *Corros. Sci.*, **23**, 317 (1983)
- 4 J.N. Murray, H.P. Hack, *Corrosion*, **48**, 671 (1992)
- 5 S. Haruyama, M. Asari et T. Tsuru, *J. Electrochem. Soc.*, **87**, 197 (1987)
- 6 R. Hirayama, S. Haruyama, *Corrosion*, **47**, 952 (1991)
- 7 F. Mansfeld et C.H. Tsai, *Corrosion*, **47**, 958 (1991)
- 8 K. Juttner, W.J. Lorenz, M.W. Kendig, F. Mansfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 332 (1988)
- 9 F. Mansfeld, C.H. Tsai, Final rept. 1 jul 90 - 31 dec 91 ; NP. 65 ; DP. oct 92.
- 10 C.H. Tsai et F. Mansfeld, *Corrosion*, **49**, 726 (1993)
- 11 H.P. Hack et J.R. Scully, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 33 (1991)
- 12 M.W. Kendig, S. Jeanjaquet, J. Lumsden, *ASTM STP 1188*, 407 (1993)
- 13 F. Deflorian, L. Fedrizzi et P. Bonora, *Corrosion*, **50**, 113 (1994)
- 14 H. Cachet, N. Celati, G. Folcher, M. Keddani, H. Takenouti, *Materials Science Forum*, **289-292**, 347 (1998)
- 15 S. Duval, Y. Camberlin, F. Ropital, M. Keddani, H. Takenouti, M. Glotin, *Actes du 11^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques*, édité par C. Gabrielli, 85-96 (1998)
- 16 D.H. van der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **36**, 643 (1994)
- 17 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **36**, 957 (1994)
- 18 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **34**, 1511 (1993)
- 19 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **36**, 979 (1994)
- 20 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **36**, 1323 (1994)
- 21 M.P.W. Vreijling, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, *Advances in corrosion protection by organic coatings 2* (1994)
- 22 E.P.M. van Westing, M.P.W. Vreijling, D.H. van der Weijde, G.M. Ferrari and J.H.W. de Wit, *Proc. 23rd FATIPEC Congr.*, Brussels (1996)
- 23 E.P.M. van Westing, D.H. van der Weijde, S. Bonincontri, M.P.W. Vreijling, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Materials Science Forum*, **289-292**, 293, (1998)
- 24 J. Li, C.S. Jeffcoate, G.P. Bierwagen, D.J. Mills, D.E. Tallman, *Corrosion*, **54**, 763 (1998)
- 25 G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, *Progress in Organic Coatings*, **39**, 67 (2000)

-
- 26 P. Gimenez, A. Frichet, A. le Talludec, *Matériaux et techniques*, n°1-2, 59 (1994)
 - 27 N. Pébère, T. Picaud, M. Duprat, F. Dabosi, *Corros. Sci.*, **29**, 1073 (1989)
 - 28 C. Corfias, N. Pébère, C. Lacabanne, *Corros. Sci.*, **41**, 1539 (1999)
 - 29 C. Corfias, N. Pébère, C. Lacabanne, *Corros. Sci.*, **42**, 1337 (2000)

Chapitre 5 : NATURE ET PERTE DE LA FONCTION PROTECTRICE CONTRE LE MILIEU AGRESSIF

5.1 Introduction

Nous avons montré au chapitre précédent que la peinture M122 et le vernis V122 n'offraient pas une protection équivalente contre le milieu extérieur. De plus, si les résultats d'impédance électrochimique permettent de détecter l'apparition de la corrosion du substrat sous un revêtement de peinture, cette technique expérimentale s'est révélée inefficace dans le cas du vernis.

Afin de comprendre les mécanismes de protection mis en jeu, nous avons comparé les comportements de films libres et appliqués sur substrat poli ou sablé à la fois pour le vernis et la peinture.

L'exploitation des mesures d'impédance électrochimique fera appel aux méthodes décrites dans les chapitres 3 et 4. La prise en eau des films est évaluée à l'aide de la formule de Brasher et Kingsbury [1] (Eq. 3.3) et est analysée en terme de diffusion fickienne et de relaxation en utilisant le formalisme de Berens et Hopfenberg [2] (Eq. 3.11). Afin de faciliter la comparaison des résultats obtenus pour des films libres et attachés, l'échelle de temps des courbes de prise en eau est divisée par l'épaisseur du revêtement (ou par la demi-épaisseur pour le film libre), comme suggéré par la loi de diffusion de Fick (Eq. 3.5). Enfin, l'effet barrière aux ions agressifs est évaluée à l'aide du module de l'impédance à basse fréquence (1,26 Hz).

5.2 Vernis époxy vinylique V122

Le vernis V122 a été étudié sous forme de film libre, et appliqué sur substrat d'acier sablé ou poli. Les Figure 5.1 et Figure 5.2 présentent l'évolution avec la durée d'immersion de la prise en eau et de l'impédance à basse fréquence pour des essais à 50°C.

L'évolution de la prise en eau est conforme à la loi de Fick pour les trois types d'échantillons. L'effet des relaxations est faible ou inexistant. Toutefois, on note une légère variation de la durée de demi-sorption qui aboutit au classement suivant des coefficients de diffusion : $D_{\text{tôle sablée}} > D_{\text{tôle polie}} \geq D_{\text{film libre}}$. La rugosité de surface pourrait aboutir à une accélération de la prise en eau.

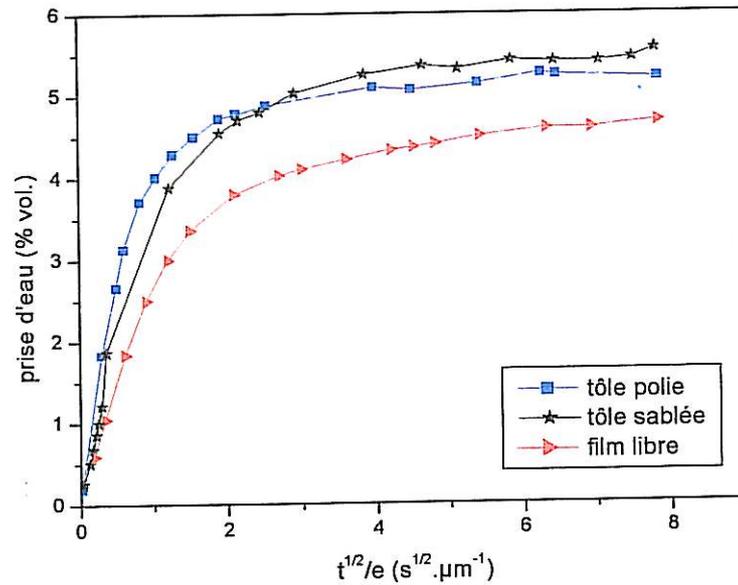


Figure 5.1 : Evolution de la prise en eau à 50°C calculée par la formule de Brasher et Kingsbury [1] pour le vernis V122 appliqué sur tôle polie ou sablée ou pris comme film libre.

L'évolution du module de l'impédance à basse fréquence du vernis V122 semble également peu dépendant du substrat (Figure 5.2). Le maintien à un déphasage élevé à basse fréquence montre que l'impédance reste dominée par la capacité du film. La résistance conserve des valeurs de l'ordre de plusieurs GΩ.cm². De telles valeurs d'impédance sont généralement considérées comme représentatives de bonnes propriétés barrières, et donc d'une protection efficace contre la corrosion du substrat [3-5].

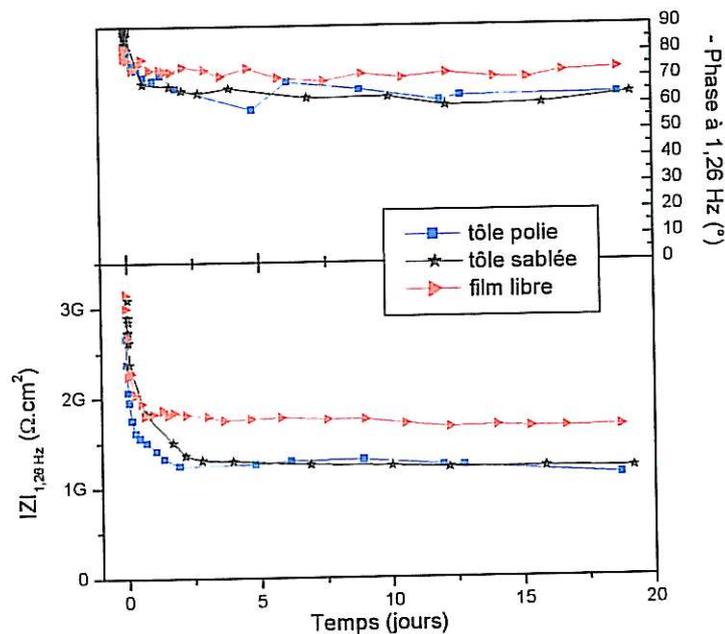


Figure 5.2 : Evolution du module et de la phase à basse fréquence à 50°C pour le vernis V122 appliqué sur tôle polie ou sablée ou pris comme film libre.

Toutefois, un examen visuel par transparence à travers le vernis révèle l'apparition rapide de la corrosion du substrat (Figure 5.3 et Figure 5.4) sous forme de petites taches sombres. De plus, l'adhérence diminue et devient nulle au bout de quelques semaines.

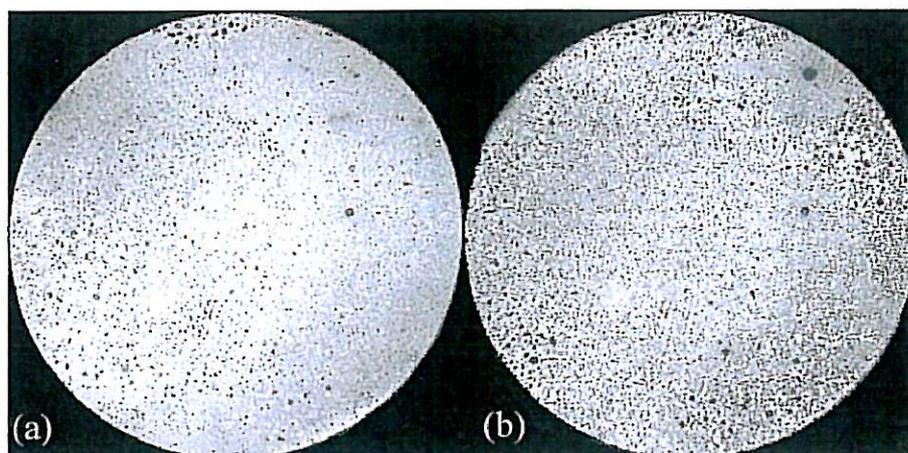


Figure 5.3 : Photographie in situ d'un échantillon de vernis V122 appliqué sur tôle d'acier polie après 4 jours (a) et 15 jours (b) d'immersion en solution A3 à 50°C.

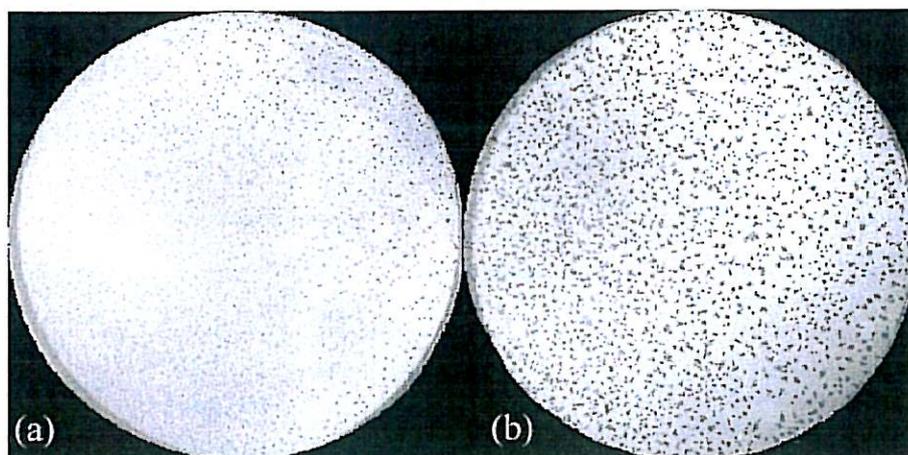


Figure 5.4 : Photographie in situ d'un échantillon de vernis V122 appliqué sur tôle d'acier sablée après 4 jours (a) et 15 jours (b) d'immersion en solution A3 à 50°C.

Deux stades peuvent être distingués sur ces photographies. Pour les temps d'immersion courts (Figure 5.3.a et Figure 5.4.a), on observe l'apparition de nombreux points de corrosion répartis à la surface du substrat. Ensuite, les zones corrodées progressent latéralement en même temps que de nouveaux points apparaissent. Lorsqu'on compare l'aspect des échantillons en fonction de l'état de surface, on note une légère amélioration de la protection pour un substrat sablé. Le déclenchement de la corrosion est plus rapide sur un substrat poli, et l'augmentation de la surface totale corrodée se produit essentiellement par apparition de nouveaux défauts. Au contraire, on note un démarrage plus lent sur un substrat sablé, et une progression par propagation latérale des zones corrodées.

Le déclenchement localisé du phénomène doit être induit par un défaut du système. Si la corrosion apparaissait en fond de pore ou d'un autre défaut macroscopique du revêtement, elle devrait se traduire par une chute de l'impédance liée à l'augmentation de la conductivité ionique. Or, comme

nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, ce phénomène n'a pas été observé expérimentalement. Il est donc plus vraisemblable que la corrosion apparaisse au niveau d'un défaut de l'interface film – substrat, sans altérer les propriétés barrière globales du revêtement.

Enfin, afin de vérifier l'importance des phénomènes de transport ionique à travers les films de vernis, des essais de vieillissement ont été effectués dans une solution d'eau ultra pure.

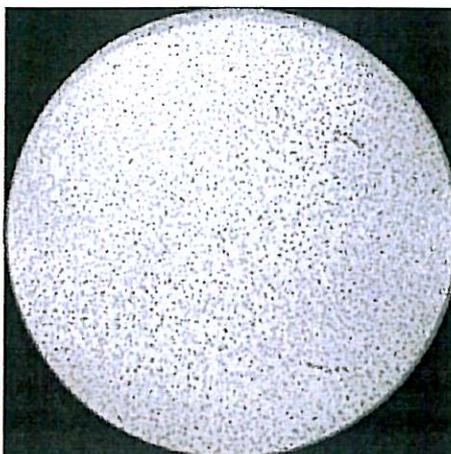


Figure 5.5 : Photographie in situ d'un échantillon de vernis V122 appliqué sur tôle d'acier sablé après 5 jours d'immersion en solution d'eau ultra pure à 50°C.

Au bout de quelques jours, la corrosion du substrat apparaît (Figure 5.5) et présente un aspect identique à celui observé en solution A3 (Figure 5.4). La présence d'ions agressifs en contact avec un substrat d'acier n'est donc pas nécessaire à la corrosion.

Ces résultats confirment que l'interprétation classique qui associe une chute de l'impédance à l'apparition de la corrosion n'est pas valable pour le vernis époxy vinylique de cette étude. D'ailleurs, on commence à trouver dans la littérature récente [6, 7] de tels exemples de comportement. Le maintien à des valeurs de résistance élevée est expliqué par une faible dégradation du revêtement au cours du vieillissement. En particulier, celui-ci n'entraîne pas de créations de défauts macroscopiques favorables à une conduction ionique élevée. Dès lors, la contribution à l'impédance totale des réactions éventuelles de corrosion est masquée par le revêtement. Il est alors délicat d'évaluer le maintien de la protection contre la corrosion par une simple mesure d'impédance. Dans ce cas, il est probable qu'un des principaux facteurs contrôlant la corrosion du substrat soit la seule diffusion des espèces moléculaires, eau et oxygène, à travers le revêtement. L'effet barrière aux ions offert par le revêtement impose une impédance élevée, mais n'est pas suffisant pour protéger efficacement le métal. Des propriétés de l'interface substrat – revêtement, non représentatives des propriétés de volume du film, jouent également un rôle non négligeable.

5.3 Peinture époxy vinylique M122

5.3.1 Influence des propriétés du substrat

La peinture M122 a été étudiée sous forme de film libre, et appliquée sur substrat d'acier sablé ou poli. Les Figure 5.6 et Figure 5.7 présentent l'évolution avec la durée d'immersion de la prise en eau et de l'impédance à basse fréquence pour des essais à 50°C.

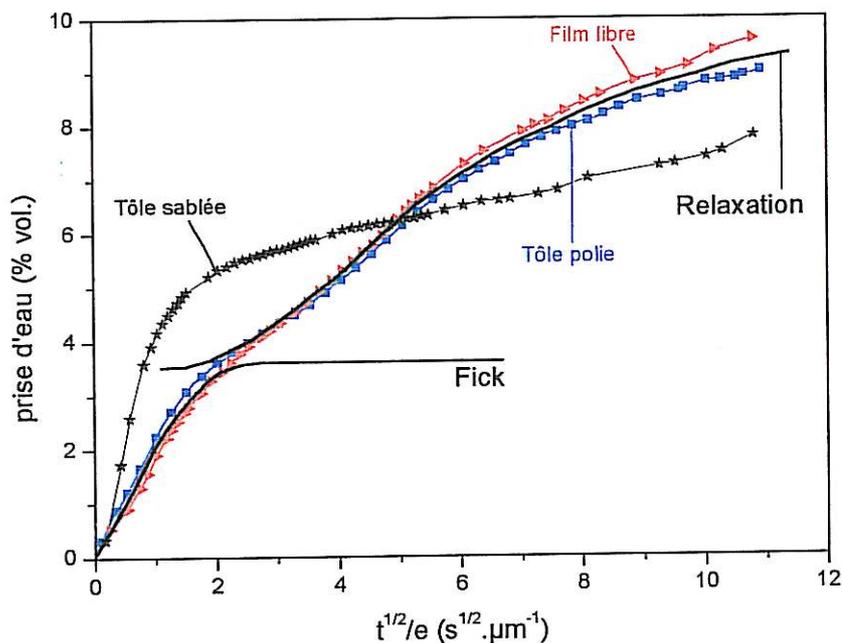


Figure 5.6 : Evolution de la prise en eau à 50°C calculée par la formule de Brasher et Kingsbury [1] pour la peinture M122 appliquée sur tôle polie ou sablée ou prise comme film libre.

La prise en eau du revêtement est affectée par l'état de surface ou l'absence de substrat. On note une variation de la durée de demi-sorption des courbes de prise en eau, qui conduit à un classement des coefficients de diffusion identique à celui établi pour le vernis : $D_{\text{tôle sablée}} > D_{\text{tôle polie}} \geq D_{\text{film libre}}$.

Les processus de relaxation sont également affectés par l'état de surface (ou l'absence) du substrat. Dans le cas d'un revêtement appliqué sur substrat sablé, l'effet des relaxations s'observe immédiatement après la saturation fickienne et est caractérisé par une augmentation lente de la prise en eau. Dans le cas d'un revêtement appliqué sur un substrat poli ou pris comme film libre, l'effet des relaxations est retardé, mais provoque ensuite une augmentation plus rapide de la prise en eau. A des températures plus faibles, on observe le même classement des processus fickiens, mais l'effet de la relaxation apparaît moins clairement.

On notera enfin l'allure proche des courbes de prise en eau obtenues pour un revêtement appliqué sur un substrat poli et pour un film libre. Pour ces deux types d'échantillons, le comportement vis-à-vis de l'eau est proche. L'état de surface poli semble donc avoir peu d'influence sur la structure du film, les interactions entre l'acier poli et le revêtement doivent donc être faibles. Au contraire, l'utilisation d'un substrat sablé provoque des différences de cinétique de prise en eau. Si on considère

que l'état de surface du substrat ne modifie pas la réactivité chimique potentielle entre l'acier et le revêtement, alors les interactions doivent être de nature essentiellement mécaniques ou topologiques.

On pourra conclure d'une part que le mécanisme d'adhésion de la peinture M122 sur l'acier est de nature essentiellement mécanique et lié à la rugosité du substrat. D'autre part que les interactions avec un substrat sablé modifient le processus de diffusion de l'eau par rapport à un revêtement appliqué sur un substrat poli ou pris comme film libre.

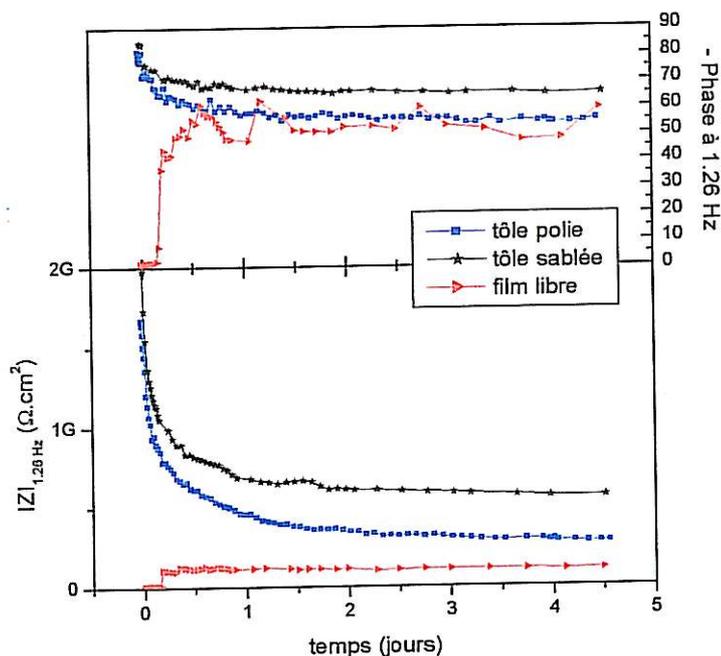


Figure 5.7 : Evolution du module et de la phase à basse fréquence à 50°C pour la peinture M122 appliquée sur tôle polie ou sablée ou prise comme film libre.

L'évolution de l'impédance mesurée à basse fréquence (Figure 5.7) révèle également une influence du substrat sur le comportement du système. Pour les temps d'immersion courts, on note une différence nette entre un film appliqué sur un substrat ou libre. Dans le premier cas, l'impédance à basse fréquence est élevée et reste dominée par la capacité du revêtement. Dans le second cas, l'impédance à basse fréquence du revêtement est faible et le déphasage nul indique un comportement purement résistif à cette fréquence. Cette valeur de résistance augmente ensuite de plusieurs ordres de grandeur et se stabilise. Ce comportement particulier d'un film libre de peinture M122 sera étudié plus en détail dans le paragraphe suivant. Pour les temps d'immersion longs, après saturation en eau du revêtement, l'impédance à basse fréquence se stabilise. On peut clairement établir le classement suivant : $Z_{BF}(sablé) > Z_{BF}(poli) > Z_{BF}(libre)$. Ceci indique une plus grande résistance au transport ionique à travers un revêtement appliqué sur substrat sablé. C'est donc dans ces conditions que la protection contre la corrosion est supposée la meilleure, si on considère que la mise en contact entre les ions agressifs et le substrat et le facteur contrôlant.

Cette conclusion tirée des résultats d'impédance électrochimique est confirmée par un examen visuel de la surface métallique après essai. Toutefois, contrairement aux résultats obtenus pour le vernis V122, la peinture M122 conserve une bonne adhérence sur le substrat même après une immersion

prolongée. Dans ce cas, il s'est avéré nécessaire de plonger les échantillons dans une solution de dichlorométhane pour détacher les films des substrats polis ou sablés.

La Figure 5.8 présente les photographies avant et après détachement du film d'un échantillon sur substrat poli ayant subi un vieillissement de 30 jours en solution A3 à 50°C. Le substrat a subi une corrosion importante, qui est accompagnée par endroit d'un cloquage du film. L'étendue de la dégradation de l'acier est nettement plus importante que ne le laisserait supposer la seule observation visuelle du revêtement. Toutefois, cette dégradation est accompagnée d'une chute de l'impédance du système.

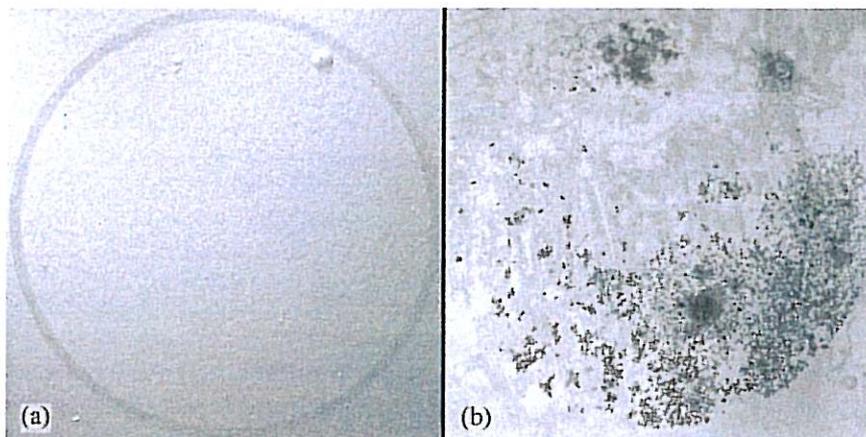


Figure 5.8 : Photographies avant (a) et après (b) détachement du film d'un échantillon de peinture M122 appliquée sur tôle d'acier polie après un vieillissement de 30 jours en solution A3 à 50°C.

La Figure 5.9 présente les mêmes photographies pour un échantillon sur tôle sablée après un vieillissement de 120 jours en solution A3 à 50°C. La surface métallique ne présente aucun signe de corrosion. Le maintien d'une protection efficace est en accord avec les mesures d'une impédance élevée tout au long de la période d'immersion. Pour une durée d'immersion plus importante, les résultats présentés au chapitre 4 (Figure 4.15 et Figure 4.16) ont montré une corrélation entre la chute de l'impédance et l'observation visuelle de signes de dégradation.

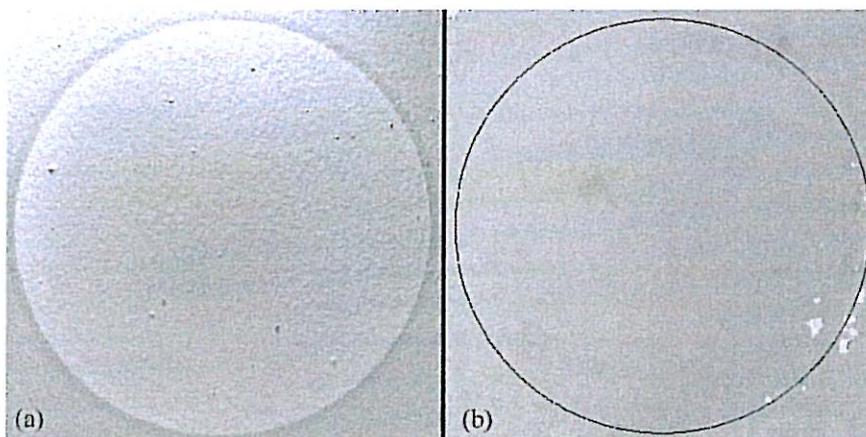


Figure 5.9 : Photographies avant (a) et après (b) détachement du film d'un échantillon de peinture M122 appliquée sur tôle d'acier sablée après un vieillissement de 120 jours en solution A3 à 50°C.

La supériorité de la protection d'un revêtement appliqué sur substrat d'acier sablé est clairement établie. La corrosion d'une tôle polie protégée par la peinture se produit après moins d'un mois d'immersion à 50°C, alors qu'une tôle sablée reste protégée efficacement après plus de quatre mois dans les mêmes conditions.

5.3.2 Comportement particulier d'un film libre de peinture M122

Afin d'approfondir la compréhension du comportement d'un film libre, un essai de diffusion ionique a été réalisé (Figure 5.10). Un film libre de peinture a été intercalé comme membrane entre un compartiment rempli de solution A3 et un compartiment rempli d'eau ultrapure. La diffusion des ions de la solution A3 à travers le film induit une variation de la conductivité électrique de la solution initialement pure. Cette conductivité est mesurée à l'aide d'un appareil WTW LF39T et la concentration en NaCl est estimée à partir d'une courbe d'étalonnage (Annexe 3) préalablement réalisée dans des solutions à différentes concentrations. Afin de s'assurer que l'augmentation de conductivité mesurée n'est pas provoquée par le passage en solution d'un produit de dégradation de la peinture, une expérience similaire a été menée en remplissant les deux compartiments d'eau ultrapure. Dans ces conditions, aucune évolution de conductivité n'a été observée pour des durées d'immersion équivalente.

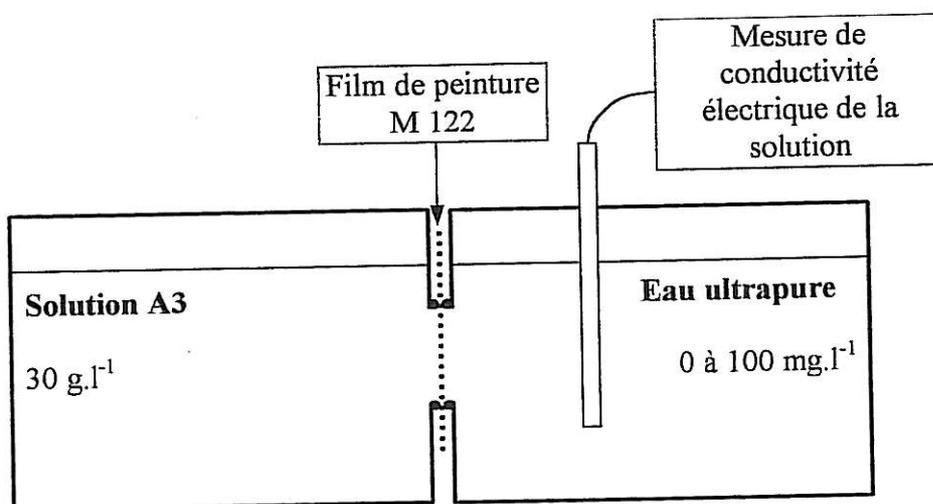


Figure 5.10 : Schéma expérimental de mesure de la diffusion des ions à travers une membrane.

Les résultats de cette expérience sont comparés aux mesures d'impédance effectuées sur un film libre identique pris comme membrane entre deux compartiments remplis de solution A3. L'évolution avec le temps de la concentration (C^o) dans l'eau initialement pure a été comparée à celle de la prise en eau (X_v) d'un film libre déterminée par SIE (Figure 5.11).

La comparaison de ces deux courbes fait clairement apparaître trois étapes. Entre zéro et huit heures, la solution est absorbée par le film. Durant ce processus, la diffusion des ions à travers la membrane est très faible et la concentration reste faible. Lorsque la prise en eau devient proche de la saturation, la diffusion des ions peut s'activer à travers l'électrolyte qui remplit alors totalement les défauts du revêtements et la concentration augmente brutalement. Après deux jours d'immersion, on note une stabilisation de la concentration autour de 100 mg.l⁻¹. La solution A3 utilisée présente une concentration de 30 g.l⁻¹, soit deux à trois ordres de grandeur de différence. Le gradient de concentration ne change donc pas significativement au cours de l'expérience et on peut immédiatement écarter

l'hypothèse d'un équilibre des deux cotés de la membrane pour expliquer cette stabilisation. Il doit donc se produire dans la peinture un phénomène qui limite la diffusion des ions.

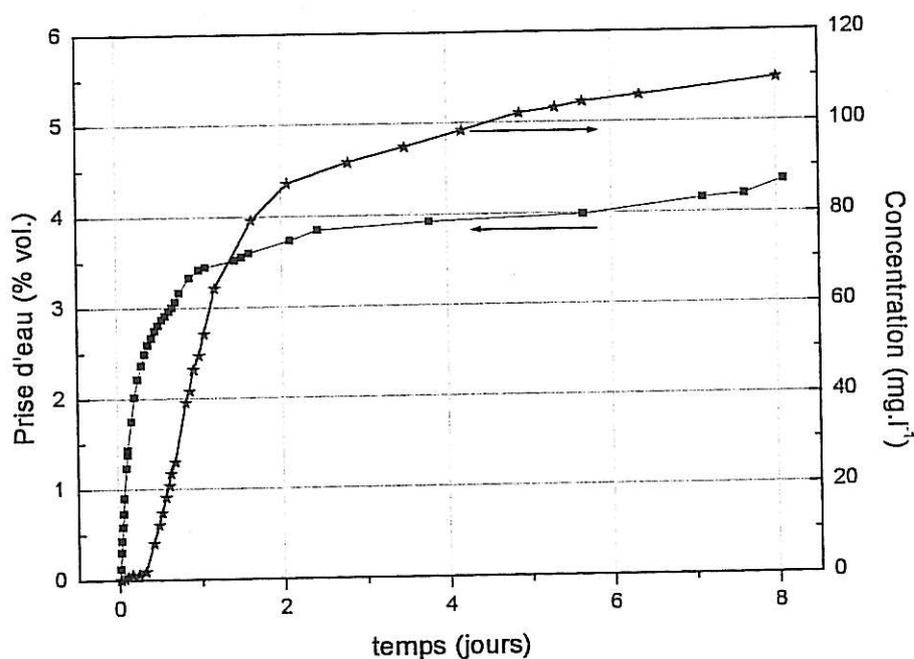


Figure 5.11 : Comparaison entre l'évolution de la concentration en NaCl d'une solution initialement pure par diffusion à 25°C à travers une membrane et de la prise en eau d'un film libre mesurée par SIE à 25°C.

La résistance au transfert ionique a également été évaluée pour ces deux expériences indépendantes. Dans le cas de l'essai de diffusion ionique, le flux à travers la membrane est calculé en dérivant la courbe de concentration par rapport au temps. A gradient constant, l'inverse de ce flux est proportionnel à la résistance au transfert ionique offerte par le film. Dans le cas des mesures d'impédance, cette résistance est assimilée au module à basse fréquence. La similitude des allures de courbes obtenues par ces deux expériences indépendantes est remarquable (Figure 5.12). Cela confirme que le flux des espèces chargées est régi par la résistance du film. Si on considère que la diffusion des ions se produit préférentiellement dans la phase aqueuse qui remplit les défauts du revêtement, l'augmentation de résistance observée doit résulter d'une diminution de ce volume aqueux libre. Plusieurs mécanismes peuvent être avancés pour expliquer ce phénomène. Le gonflement de la matrice polymère consécutif à la prise en eau peut se produire au détriment des chemins de conduction et limiter leur volume. Toutefois, cette hypothèse est en contradiction avec les résultats obtenus sur le vernis pour lequel la résistance reste stable et élevée. Il est plus probable que cet effet soit imputable aux pigments et charges contenus dans la peinture. Des réactions d'adsorption ou de complexation pourraient alors provoquer une diminution du volume d'eau libre et un gonflement, entraînant une limitation du transport des ions à travers le film.

On notera enfin que des essais identiques réalisés avec une membrane de vernis V122 ont révélé l'absence de passage d'ions. Ce résultat confirme que la corrosion d'acier protégé par le vernis est essentiellement due au passage de l'eau et de l'oxygène.

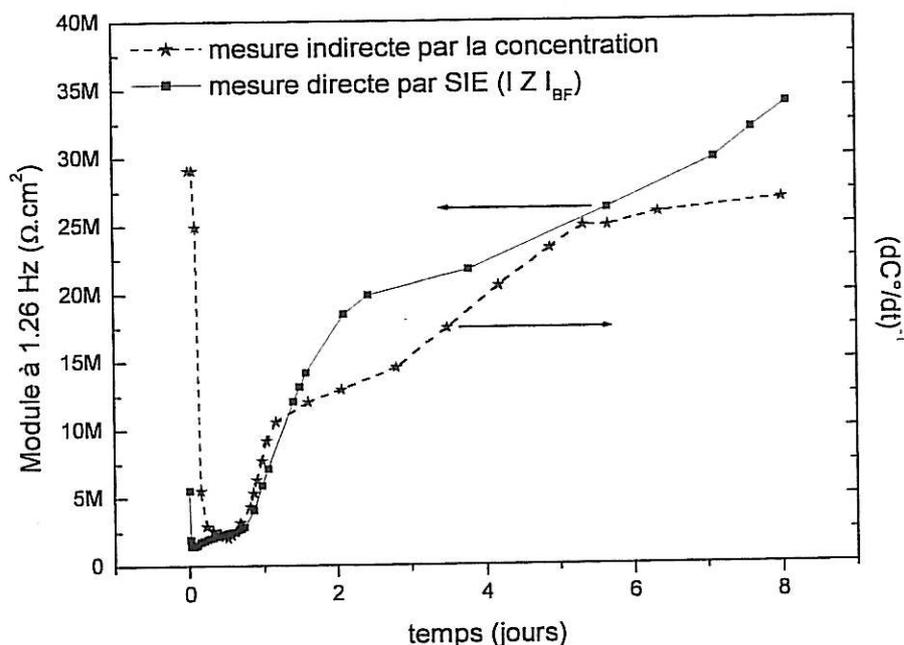


Figure 5.12 : Evolution de la résistance au transfert ionique d'un film de peinture M122. Comparaison entre une mesure directe par SIE ou indirecte par un essai de diffusion à travers une membrane.

5.4 Discussion sur l'influence des interactions film - substrat

Les résultats obtenus pour le vernis et la peinture se démarquent nettement. Ils indiquent des différences de comportement vis-à-vis de l'électrolyte et de la protection contre la corrosion entre les deux types de revêtements et l'état de surface du substrat.

Les évolutions de l'impédance d'un film de vernis libre, appliqué sur une tôle sablée ou polie sont similaires. Les interactions entre le substrat et le film sont faibles et influent peu sur le comportement du système. Les propriétés volumiques du revêtement sont donc prépondérantes et l'effet barrière aux ions est à l'origine du maintien de l'impédance à un niveau élevé. Au contraire, l'impédance d'un film de peinture est sensible à l'état de surface ou l'absence de substrat. L'accroissement de résistance observé pour les films appliqués démontre l'amélioration apportée par les interactions entre le substrat et le revêtement. La différence observée entre substrat poli et sablé confirme cette influence.

De même, la protection contre la corrosion offerte par le vernis est limitée et peu sensible à l'état de surface du substrat. Elle est essentiellement déterminée par les espèces non chargées telles que l'eau et l'oxygène dissous par exemple. Au contraire, la peinture protège bien plus efficacement une tôle sablée que polie.

Ces éléments montrent que les propriétés volumiques d'un revêtement ne suffisent pas à expliquer la protection contre la corrosion. Ils nous semblent constituer des indices sérieux de l'influence des interactions support - revêtement sur les propriétés protectrices du système. Après une comparaison entre les comportements de la peinture et du vernis, nous présenterons un modèle général permettant d'expliquer ces différences, puis nous discuterons de précédents travaux sur ce sujet relevés dans la littérature.

5.4.1 Distinction des stades de vieillissement et des modes de dégradation

Afin d'expliquer les comportements différents du vernis V122 et de la peinture M122, nous pouvons proposer une description tenant compte à la fois des propriétés volumiques du film, indépendantes de la nature du substrat, et des propriétés de l'interface revêtement - métal, spécifiques à la nature et l'état de surface de ce dernier. A l'aide de cette représentation unifiée du système substrat - revêtement, il est alors possible d'expliquer les différences observées expérimentalement pour les deux types de revêtements et pour les états de surface poli et sablé.

5.4.1.1 Vernis époxy vinylique

Le comportement du vernis V122 (Figure 5.13) est caractérisé par une phase initiale de prise en eau peu influencée par l'état de surface ou l'absence de substrat. La zone interfaciale n'induit pas de modification des propriétés du revêtement de vernis vis-à-vis de l'eau. Le processus de déclenchement de la corrosion est identique sur tôle polie ou sablée. Ce phénomène est localisé et se traduit par l'apparition de points de corrosion à la surface du substrat. Il nécessite un contact entre le métal et la phase aqueuse. Ces zones de défauts de l'interface peuvent être soit préexistantes soit résulter d'une dégradation par l'électrolyte.

Par contre, le processus de propagation de la corrosion est sensible à l'état de surface. Sur la tôle polie, l'augmentation de la surface totale corrodée résulte essentiellement d'une augmentation du nombre de points de corrosion, dont la taille varie peu. Sur la tôle sablée, la croissance de la taille des zones corrodées prédomine. Cette variation de comportement peut être induite par une différence de rapport entre les propriétés latérales (parallèles à la surface) et longitudinales (normales à la surface) de la zone interfaciale selon l'état de surface du substrat. Dans le cas de la tôle polie, un rapport défavorable aux propriétés longitudinales permet la création de nouveaux chemins d'accès du milieu agressif vers le substrat. Au contraire, dans le cas de la tôle sablée, un rapport plus défavorable aux propriétés latérales favorise la propagation des zones corrodées existantes au détriment de la création de nouveaux défauts.

On notera enfin que la corrosion du substrat aussi bien poli que sablé ne provoque pas de défauts perforants du revêtement polymère. Celui-ci n'est pas altéré macroscopiquement au cours du vieillissement mais se détache simplement du substrat. Ceci explique le maintien à une résistance élevée mesurée par impédance, qui correspond aux propriétés barrière aux ions du volume du film. Toutefois, le passage des ions n'est pas primordial dans le processus de corrosion, qui semble identique dans le cas d'une solution saline ou d'eau ultra pure.

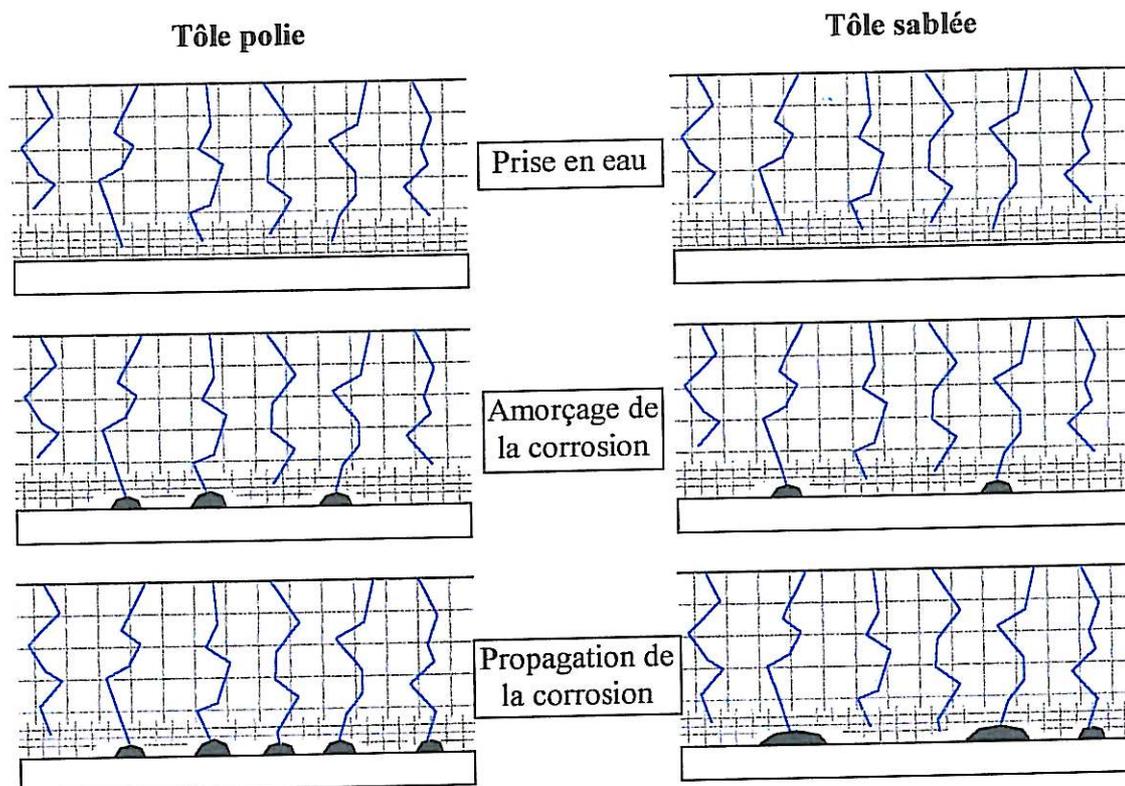


Figure 5.13 : Représentation schématique des stades de dégradation d'une tôle d'acier polie ou sablée protégée par le vernis V122.

5.4.1.2 Peinture époxy vinylique

Le comportement de la peinture M122 (Figure 5.14) peut également être décrit à partir de cette représentation du système.

La phase de prise en eau est sensible à l'état de surface du substrat. La zone interfaciale influence les propriétés globales du revêtement de peinture vis-à-vis de l'eau.

Le démarrage et la propagation de la corrosion sont plus délicats à observer que pour le vernis, car le caractère opaque de la peinture ne permet pas le suivi in situ de l'aspect visuel du substrat. On note néanmoins certaines similitudes avec les échantillons vernis. La corrosion d'une tôle polie protégée par un revêtement de peinture (Figure 5.8.b) présente majoritairement des petites taches de corrosion de taille similaires à celles observées sous le vernis (Figure 5.3.b). Dans les deux cas, on observe également quelques zones où la corrosion s'étend sur une plus grande surface. On peut donc penser que la protection d'acier poli par la peinture M122 favorise le déclenchement de la corrosion au détriment de sa propagation. Toutefois, cette comparaison entre peinture et vernis fait apparaître deux différences importantes. Sous la peinture, certaines zones du métal restent vierges de corrosion, alors que celle-ci est répartie aléatoirement sur toute la surface exposée sous le vernis. Ce phénomène peut être une conséquence du mode d'application au pistolet employé pour la réalisation des échantillons : la plus grande viscosité de la peinture liquide peut provoquer une inhomogénéité de l'épaisseur du film sec. Alors, la corrosion commence d'abord dans les zones où le revêtement est plus fin. D'autre part, on observe que les rares zones de corrosion étendue s'accompagnent d'un cloquage de la peinture, alors que le vernis en est exempt. L'accumulation de produit de corrosion n'induit pas des effets similaires pour

ces deux types de revêtements. Dans le cas de la peinture, elle s'accompagne d'une déformation importante du film et de la formation d'une cloque, et dans le cas du vernis, elle provoque une perte d'adhérence plus étendue sans altérer l'intégrité du film.

La dégradation de la peinture (Figure 4.16) et du vernis (Figure 5.4) appliqués sur tôle sablée présentent également des similitudes. L'apparition de la corrosion est lente et sa propagation se produit essentiellement par croissance de la taille des zones corrodées.

Enfin, si le cloquage d'un revêtement de peinture est observé aussi bien pour un substrat poli que sablé, l'évolution de ces cloques est différente selon le traitement de surface. Sur une tôle polie (Figure 5.8.a), on assiste à une croissance de leur taille, alors que sur une tôle sablée (Figure 4.16.a), elles se percent et permettent l'accumulation de produit de corrosion à la surface du revêtement. Les contraintes induites par l'accumulation de produit de corrosion provoquent le décollement et la délamination du film dans le cas d'un substrat poli, et un percement dans le cas d'un substrat sablé.

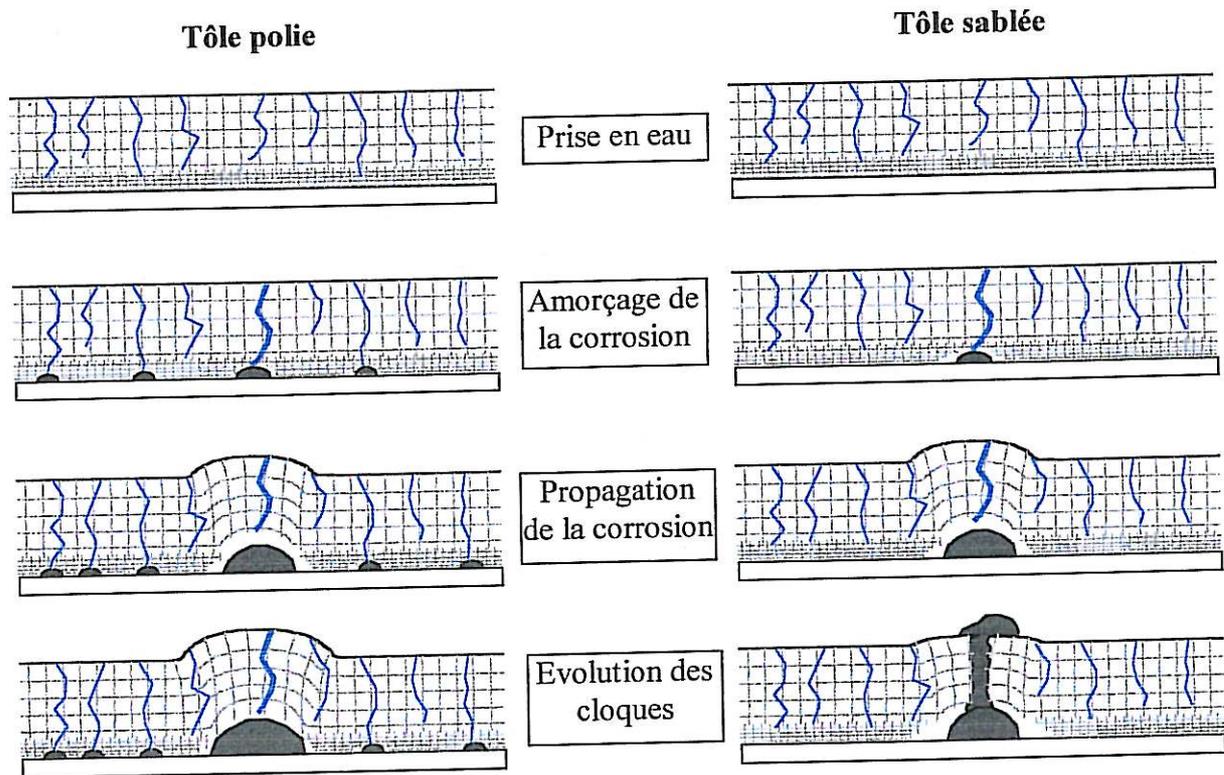


Figure 5.14 : Représentation schématique des stades de dégradation d'une tôle d'acier polie ou sablée protégée par la peinture M122.

5.4.2 Proposition d'un nouveau modèle

Au vu de ces constatations expérimentales et des schémas de dégradation proposés, l'insuffisance du circuit électrique équivalent classique (Figure 5.15) pour un système métal - revêtement apparaît clairement.

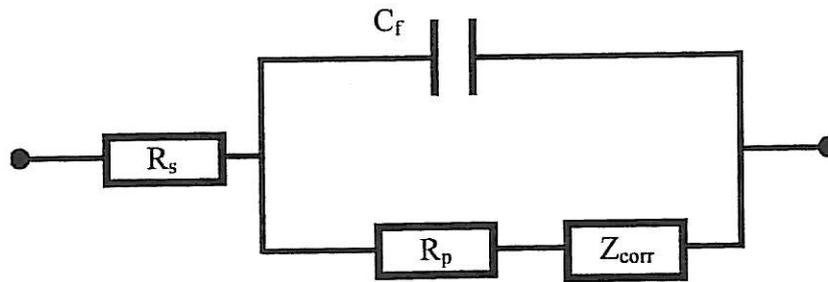


Figure 5.15 : Circuit électrique équivalent d'un système métal - revêtement - solution ; modèle classique.

Cette représentation propose en effet de modéliser le revêtement par un simple arrangement entre la capacité du film (C_f) et la résistance des défauts et pores (R_p), et ne permet pas de tenir compte des propriétés spécifiques du revêtement dans la zone interfaciale. Afin de refléter cette inhomogénéité dans l'épaisseur du film, nous proposons un nouveau circuit électrique équivalent (Figure 5.16).

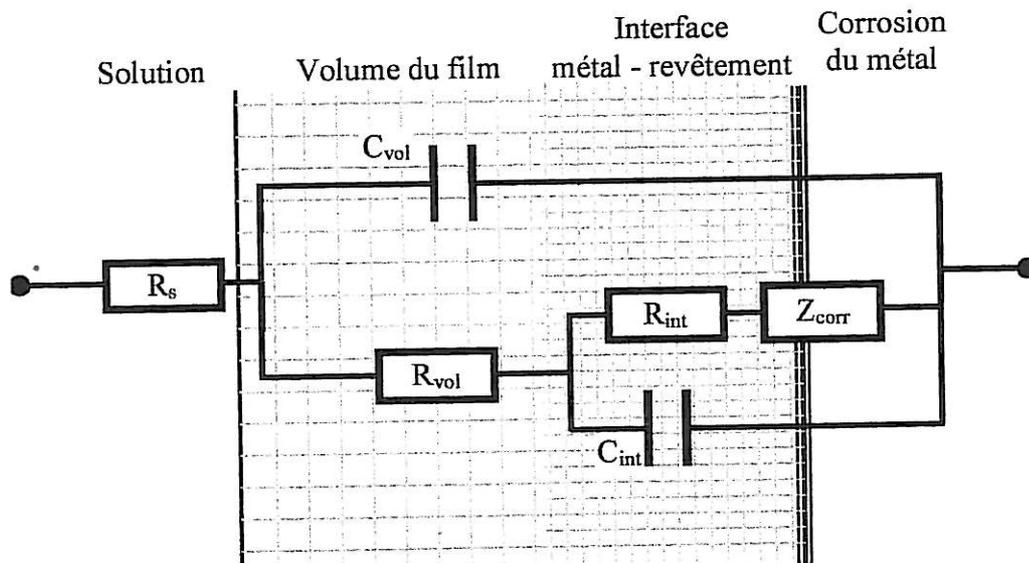


Figure 5.16 : Représentation électrique d'un système métal - revêtement - solution ; nouveau modèle faisant intervenir la zone interfaciale [8].

Ce circuit est alors représentatif des propriétés volumiques (R_{vol} et C_{vol}) du film, des propriétés spécifiques de l'interface (R_{int} et C_{int}) et des réactions de corrosion du substrat (Z_{corr}).

Contrairement au circuit équivalent classique (Figure 5.15), il permet de différencier le comportement du métal vernis ou peint. Les propriétés volumiques du vernis sont prépondérantes (R_{vol} est élevée) et masquent les autres contributions à l'impédance totale. Toutefois, de mauvaises propriétés interfaciales ne permettent pas une protection contre la corrosion efficace. Au contraire, les propriétés volumiques de la peinture sont limitées (R_{vol} est faible), mais la protection contre la corrosion est assurée par une meilleure interface (R_{int} élevé).

On remarquera cependant que ce modèle n'est pas strictement transposable aux systèmes métal - revêtement réels. En effet, l'existence d'une frontière nette entre zones volumique et interfaciale est simpliste. Il serait sans doute plus approprié d'utiliser un modèle mathématique intégrant un gradient de

propriétés sur toute l'épaisseur du revêtement. Néanmoins, ce modèle phénoménologique permet de mettre en évidence les deux propriétés fondamentales pour la protection d'un métal contre la corrosion :

- les propriétés barrière, qui déterminent la cinétique de transport des espèces agressives à travers le revêtement,
- les propriétés interfaciales, qui déterminent la mise en contact effective entre la solution et le métal et influent sur la propagation de la corrosion.

5.4.3 Confrontation avec les données de la littérature

La prise de conscience de l'importance des interactions entre le revêtement et le substrat est ancienne. Dès 1946, Kittelberger et Elm [9] font l'hypothèse de la formation à l'interface d'une couche monomoléculaire du revêtement modifiée par les propriétés du substrat. Dans les années 60, Tomashov et coll. [10] observent des différences de protection d'un revêtement donné appliqué sur des substrats de différentes natures, et associent la dégradation aux propriétés électrochimiques du métal. A la même époque, Miller [11] insiste sur l'importance des forces d'adhésion entre le métal et le revêtement, qu'il oppose aux forces de cohésion du film. Il note l'importance de la préparation de surface du substrat sur la protection contre la corrosion. De nombreux auteurs [12-17] ont étudié ce paramètre et notent une dépendance de la protection avec la préparation de surface. Même si la comparaison de ces différents travaux ne fait pas apparaître un type de préparation de surface systématiquement plus favorable, la dépendance entre les propriétés d'anti-corrosion et l'état de surface du substrat observée au cours de notre travail est confortée.

Afin d'expliquer ces phénomènes, Funke [18-20] introduit la notion d'adhésion humide. Il note une diminution systématique des forces d'adhésion sur le substrat lorsque le revêtement est saturé en humidité et postule qu'il s'agit d'un des facteurs déterminants dans les performances anticorrosion d'un revêtement organique. Cette hypothèse est étayée ensuite par Spengler et coll. [21] ou Gowers et Scantlebury [22] qui notent une correspondance entre adhérence et propagation de la corrosion sur des substrats ayant subi différentes préparations de surface. Toutefois, d'autres études plus récentes [23, 24] concluent à une absence de corrélation entre des mesures d'adhésion et les propriétés anticorrosion. En particulier, Marsh et coll. [24] observent que les propriétés d'anti-corrosion et d'anti-délamination d'un revêtement de type alkyde ne sont pas liées à l'adhésion mécanique sur le support. Ils avancent dans ce cas précis que la protection résulte d'une modification de la nature chimique du polymère à l'interface avec le substrat. L'hypothèse ainsi formulée est identique à celle retenue pour expliquer les résultats expérimentaux de notre étude. Cette notion de variation des propriétés interfaciales a été approfondie à l'aide de techniques d'analyse de surface [25, 26] ou par des méthodes plus spécifiques à l'étude des polymères [27, 28], établissant l'influence des interactions film - support sur la nature physico-chimique du revêtement à l'interface. Le même type d'interactions a été mis en évidence dans le cas de matériaux composites à matrice polymère [29], ou entre la matrice organique et les pigments dans le cas de peintures [30, 31].

La comparaison entre les comportements de films libres ou appliqués sur un support a également fait l'objet de nombreux travaux [32, 33]. Kendig et coll. [12] ont étudié des revêtements de type polybutadiène sous forme de films libres et appliqués sur acier avec différentes préparations de surface. Ils observent que les films libres maintiennent une résistance élevée, alors que celle des revêtements supportés diminue avec la durée d'immersion. Ils expliquent cette chute par une dégradation

du revêtement due aux contraintes mécaniques induites par l'accumulation de produit de corrosion. Une constatation identique a été effectuée par Diguët [34] pour des revêtements fluorés. Un comportement proche est obtenu pour le vernis V122 de cette étude. Au contraire, d'autres études [8, 35] ont montré une nette infériorité de la résistance d'un film libre comparée à celle d'un film identique appliqué sur un support. Ce type de comportement est sensiblement identique à celui de la peinture M122.

La synthèse des résultats expérimentaux de notre étude et des différents travaux relevés dans la littérature permet finalement de relever les points suivants :

- la préparation de surface du substrat avant l'application d'un revêtement influe sur les propriétés d'anti-corrosion offertes par ce dernier,
- la meilleure préparation de surface dépend de la nature du support et du type de revêtement utilisé,
- les interactions entre le substrat et le revêtement peuvent être de nature mécanique, et participer à une amélioration de l'adhérence, mais également physico-chimique, et entraîner des modifications de la zone interfaciale par rapport au volume du film.

5.5 Conclusion

Les propriétés d'anti-corrosion d'un système métal – revêtement ont été caractérisées en fonction de plusieurs paramètres. La nature purement polymérique (vernis V122) du revêtement ou l'ajout de pigments inorganiques (peinture M122) ont été étudiés de même que la préparation de surface (ou l'absence) du substrat.

Les mesures d'impédance électrochimique réalisées sur le vernis sont caractéristiques d'une résistance au transport ionique à travers le film élevée. Les mesures réalisées sur la peinture révèlent une résistance plus faible que celle offerte par le vernis. Cependant, quelle que soit la préparation de surface du substrat, la corrosion du métal vernis est toujours plus importante que celle du métal peint. Malgré une résistance au transport ionique supérieure, le vernis protège donc moins efficacement que la peinture. Les propriétés barrière aux ions d'un revêtement sont insuffisantes pour expliquer sa faculté d'anti-corrosion.

On remarque également que l'impédance du vernis est peu sensible au support, alors que celle de la peinture révèle au contraire une nette dépendance de la préparation de surface. De plus, les propriétés barrière d'un film libre de peinture sont nettement diminuées par rapport à celles d'un film appliqué sur un support. Les interactions avec le substrat sont donc plus importantes pour la peinture que pour le vernis et sont corrélées à la protection accrue offerte par la peinture.

Enfin, l'inadéquation apparente entre la corrosion de métal protégé par le vernis et le maintien à une impédance à basse fréquence élevée peut être levée en faisant apparaître la zone interfaciale dans la modélisation du système.

Références du chapitre 5

- 1 D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, *J. Appl. Chem.*, **4**, 62 (1954)
- 2 A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, *Polymer*, **19**, 489 (1978)
- 3 M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, F. Deflorian, *Progress in Organic Coatings*, **37**, 68 (1999)
- 4 C.C. Lee, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **41**, 439 (1999)
- 5 G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, *Progress in Organic Coatings*, **39**, 67 (2000)
- 6 S. Duval, *Thèse de doctorat de l'université Paris VI*, France (2000)
- 7 M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, F. Deflorian, *Progress in Organic Coatings*, **37**, 68 (1999)
- 8 J. Kittel, N. Celati, M. Keddami and H. Takenouti, *Actes du 12^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques*, édité par C. Gabrielli, 41 (1999)
- 9 W. W. Kittelberger and A. C. Elm, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 695 (1946)
- 10 N. D. Tomashov, Yu. N. Mikhailovskii and V. V. Leonov, *Corrosion*, **20**, 125 (1964)
- 11 R. N. Miller, *Materials protection*, **7**, 35 (1968)
- 12 M. Kendig, F. Mansfeld and S. Tsai, *Corros. Sci.*, **23**, 317 (1983)
- 13 C.A. Gosselin, *Polymeric Materials for corrosion control*, ACS symposium series 322, édité par R.A. Dickie et F.L. Floyd, 181 (1986)
- 14 D.M. Santagata, P.R. Sere, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, *Progress in organic coatings*, **33**, 44 (1998)
- 15 M. Keddami, H. Takenouti, G. Juhel and V. Thineque, *Actes du 11^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques*, édité par C. Gabrielli, 141 (1998)
- 16 V.B. Miskovic-Stankovic, J.B. Zotovic, M.D. Maksimovic, *Materials Science Forum*, **289-292**, 327 (1998)
- 17 L.F. Vesga, E. Vera, J.H. Panqueva, *Progress in Organic Coatings*, **39**, 61 (2000)
- 18 W. Funke, *JOCCA*, **62**, 63 (1979)
- 19 H. Leidheiser, W. Funke, *JOCCA*, **70**, 121 (1987)
- 20 O. Negele, W. Funke, *Progress in Organic Coatings*, **28**, 285 (1996)
- 21 E. Spengler, I. C. P. Margarit and O. R. Mattos, *Electrochim. Acta*, **38**, 1999 (1993)
- 22 K.R. Gowers, J.D. Scantlebury, *JOCCA*, **3**, 64 (1987)
- 23 N. Tang, W.J. Van Ooij, G. Gorecki, *Progress in Organic Coatings*, **30**, 255 (1997)
- 24 J. Marsh, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, *Corros. Sci.*, **43**, 829 (2001)

-
- 25 W.J. van Ooij, A. Sabata, A.D. Appelhans, *Surf. Interface Anal.*, **17**, 403 (1991)
 - 26 R.A. Dickie, Polymeric Materials for corrosion control, ACS symposium series 322, édité par R.A. Dickie et F.L. Floyd, 136 (1986)
 - 27 M. Benabdi, *Thèse de doctorat de l'université Claude Bernard - Lyon 1*, France (1998)
 - 28 A. Roche, M. Benabdi, Revêtements et traitements de surface, Ecole thématique du CNRS (Octobre 1998), Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 167 (1999)
 - 29 X. Dirand, B. Hilaire, E. Lafontaine, B. Mortaigne, M. Nardin, *Composites*, **25**, 645 (1994)
 - 30 C. Corfias, N. Pébère, C. Lacabanne, *Corros. Sci.*, **42**, 1337 (2000)
 - 31 H. Al-Turaif, P. Lepoutre, *Progress in Organic Coatings*, **38**, 43 (2000)
 - 32 G. W. Walter, *Corros. Sci.*, **32**, 1085 (1991)
 - 33 M. Chen, Q.S. Yu, C.M. Reddy, H.K. Yasuda, *Corrosion*, **56**, 709 (2000)
 - 34 L. Diguët, *Thèse de doctorat de l'université Paris VI*, France (1996)
 - 35 A.S.L. Castela, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, *Progress in Organic Coatings*, **38**, 1 (2000)

Chapitre 6 : EFFET DE LA ZONE D'ADHESION

6.1 Introduction

Les résultats expérimentaux présentés aux chapitres précédents ont mis en évidence l'importance de la préparation de surface du substrat sur la protection contre la corrosion offerte par un revêtement. De plus, des contradictions ont été relevées entre les mesures d'impédance – plus élevées pour le vernis que pour la peinture – et le pouvoir protecteur – nettement meilleur pour la peinture.

Ces écarts ont été expliqués par l'importance des interactions entre le revêtement et le substrat sur la protection. Ce chapitre présente une méthode expérimentale originale permettant de séparer les impédances de la partie interne – en contact avec le substrat – et de la partie externe – en contact avec la solution – d'un revêtement. L'objectif visé est de vérifier expérimentalement l'hétérogénéité des propriétés du revêtement dans son épaisseur, et de caractériser l'influence de la zone interfaciale sur la protection.

6.2 Séparation des impédances interne et externe

6.2.1 Principe théorique

Afin de vérifier l'hypothèse d'une inhomogénéité dans l'épaisseur des propriétés protectrices d'un revêtement, nous souhaitons mesurer les impédances des parties externe – en contact avec la solution – et interne – en contact avec le substrat – d'un revêtement. Dans ce but, nous proposons d'insérer un élément conducteur à l'intérieur du revêtement et de l'utiliser comme sonde de potentiel. Les impédances de la couche interne (Z_{in}) et externe (Z_{ext}) sont alors obtenues comme les rapports entre les potentiels interne (ΔE_{in}) et externe (ΔE_{ext}) - mesurés respectivement entre la sonde et le substrat ou entre la sonde et une électrode de référence en solution – et le courant (ΔI) – mesuré entre le substrat et une contre électrode en solution. La Figure 6.1 présente le schéma expérimental théorique pour réaliser de telles mesures. Leur mise en œuvre nécessite donc la réalisation d'échantillons comprenant une sonde de potentiel et la mise au point d'un montage expérimental approprié. Ces deux aspects sont développés dans les paragraphes suivants.

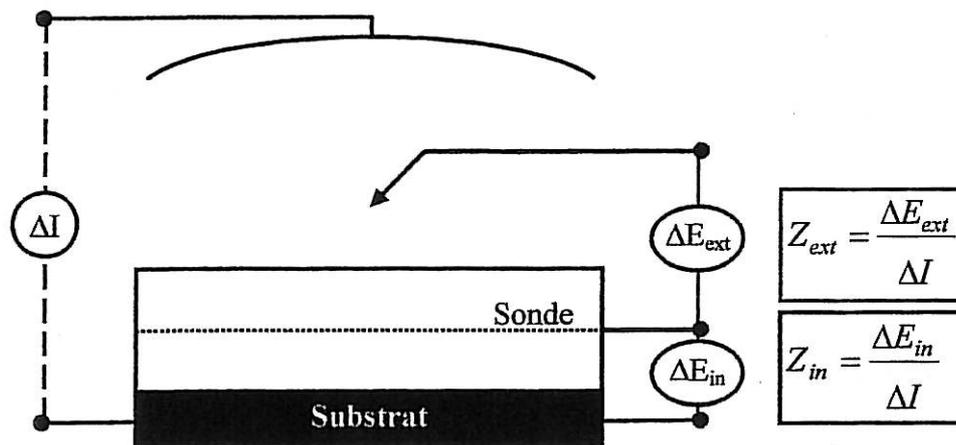


Figure 6.1 : Schéma théorique de mesure des impédances interne et externe d'un revêtement.

6.2.2 Insertion d'une sonde de potentiel dans les revêtements

Ces essais de séparation des impédances interne et externe visent à vérifier si les propriétés d'un revêtement sont inhomogènes dans son épaisseur. Afin d'obtenir des résultats représentatifs d'échantillons "normaux", l'insertion de la sonde de potentiel doit donc satisfaire certaines conditions :

- modifier le moins possible le système,
- ne pas perturber le vieillissement,
- être stable dans le temps.

Pour répondre à ces objectifs, les contraintes suivantes ont été fixées pour l'élaboration des échantillons et la définition de la sonde :

- application du revêtement au pistolet en deux couches distinctes,
- épaisseur de sonde faible par rapport au revêtement,
- faible écrantage du transport à travers le film,
- sonde en matériau conducteur peu sensible à la dégradation (corrosion) dans la solution d'essai.

Un premier type d'échantillon [1, 2] (Figure 6.2) a été élaboré en s'inspirant d'un capteur électrochimique élaboré pour des essais en milieu atmosphérique (ATMEIS) [3-5] ainsi que des travaux de van der Weijde et coll. [6] et van Westing et coll. [7, 8], qui utilisent des capteurs diélectriques (cf. § 1.2.1.3.1). La sonde de potentiel en or est constituée de deux peignes imbriqués obtenus par dépôt physique en phase vapeur sur la première couche de revêtement, à travers un masque. L'épaisseur du dépôt, de 1 à 3 μm , est faible devant celle du revêtement (30 μm par couche au minimum). Avant l'application de la seconde couche, des fils électriques sont fixés aux pattes à l'aide d'une colle conductrice. L'électrode d'or insérée peut ainsi être utilisée pour des mesures d'impédances selon le principe présenté à la Figure 6.1, mais il devrait également être possible de procéder à des mesures des propriétés diélectriques du revêtement entre les dents des peignes.

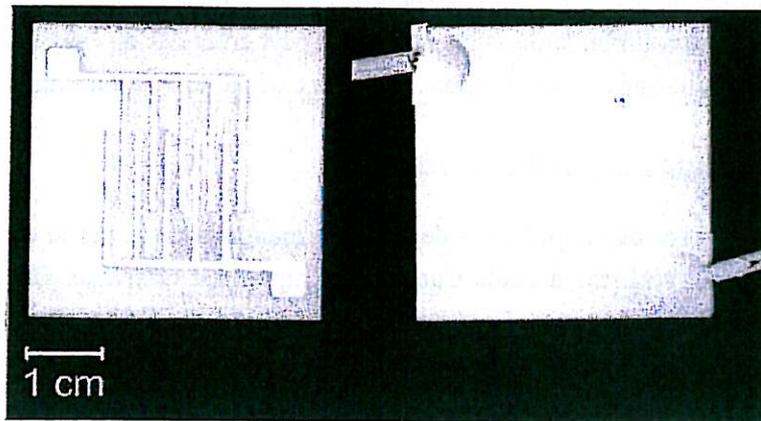


Figure 6.2 : Echantillon de type 1 : dépôt PVD à la surface de la première couche de peinture de deux peignes d'or imbriqués.

Toutefois, la méthode d'élaboration utilisée ici présente un inconvénient majeur. Le dépôt PVD nécessite une mise sous vide de l'échantillon, provoquant un séchage complet (évaporation des solvants) et accéléré de la première couche du revêtement, alors que dans les conditions réelles, la seconde couche est appliquée après un séchage partiel de 24 à 48 heures. La représentativité de tels échantillons est donc limitée.

Afin d'éviter la mise sous vide au cours de la mise en œuvre, un second type d'échantillon a été élaboré. La sonde de potentiel consiste en une grille de nickel obtenue par électroformage (LABELCOMAT, B-1960 Sterrebeek, Belgique) (Figure 6.3) qui est déposée sur le revêtement après application de la première couche. Le délai et les conditions de séchage avant l'application de la seconde couche sont ainsi identiques à ceux observés pour des échantillons "normaux". L'épaisseur de cette sonde reste faible (3 à 5 μm) et elle présente un jour supérieur à 60 %. Elle couvre toute la surface exposée de l'échantillon.

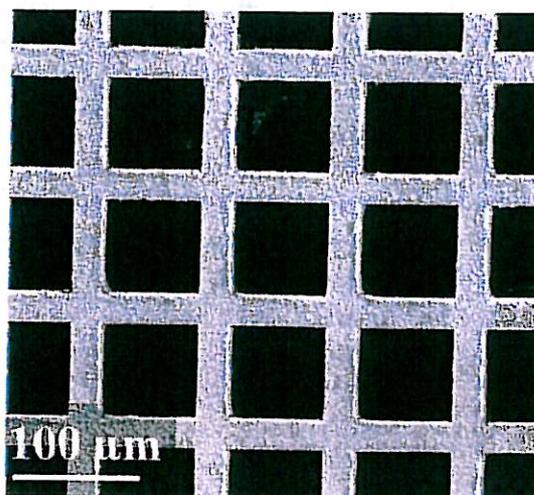


Figure 6.3 : Micrographie d'une grille de nickel utilisée comme sonde de potentiel.

Toutefois, l'élaboration des échantillons reste délicate. Les principales difficultés consistent à maintenir une surface de grille plane. Or, sa faible épaisseur rend sa manipulation délicate et elle est facilement déchirée ou pliée. De plus, lorsque le dépôt est effectué trop tôt après l'application de la

première couche, la grille s'immerge partiellement dans celle-ci et n'est plus séparée du substrat par une épaisseur constante. Enfin, la découpe de la grille peut créer des plis sur les bords et favoriser des effets de pointe. Il est donc nécessaire d'apporter un soin particulier à la réalisation de tels échantillons.

6.2.3 Montages expérimentaux

Les mesures des impédances de la partie interne et de la partie externe du revêtement (Figure 6.1) peuvent être réalisées à l'aide d'un banc d'impédance classique. Deux montages expérimentaux distincts peuvent être proposés. Le courant est toujours mesuré entre le substrat métallique (WE) et la contre - électrode (CE) en grille de platine. L'impédance de la partie interne du revêtement est obtenue en mesurant le potentiel entre la sonde insérée, prise comme électrode de référence, et le substrat métallique (Figure 6.4.a). L'impédance de la partie externe du revêtement est obtenue en mesurant le potentiel entre une électrode de référence en solution et la sonde insérée (Figure 6.4.b). Dans cette configuration (montage à quatre électrodes), seul un potentiostat à deux entrées RE1 et RE2 est utilisable. L'interface électrochimique ECI 1287 de Solartron présente cette caractéristique technique.

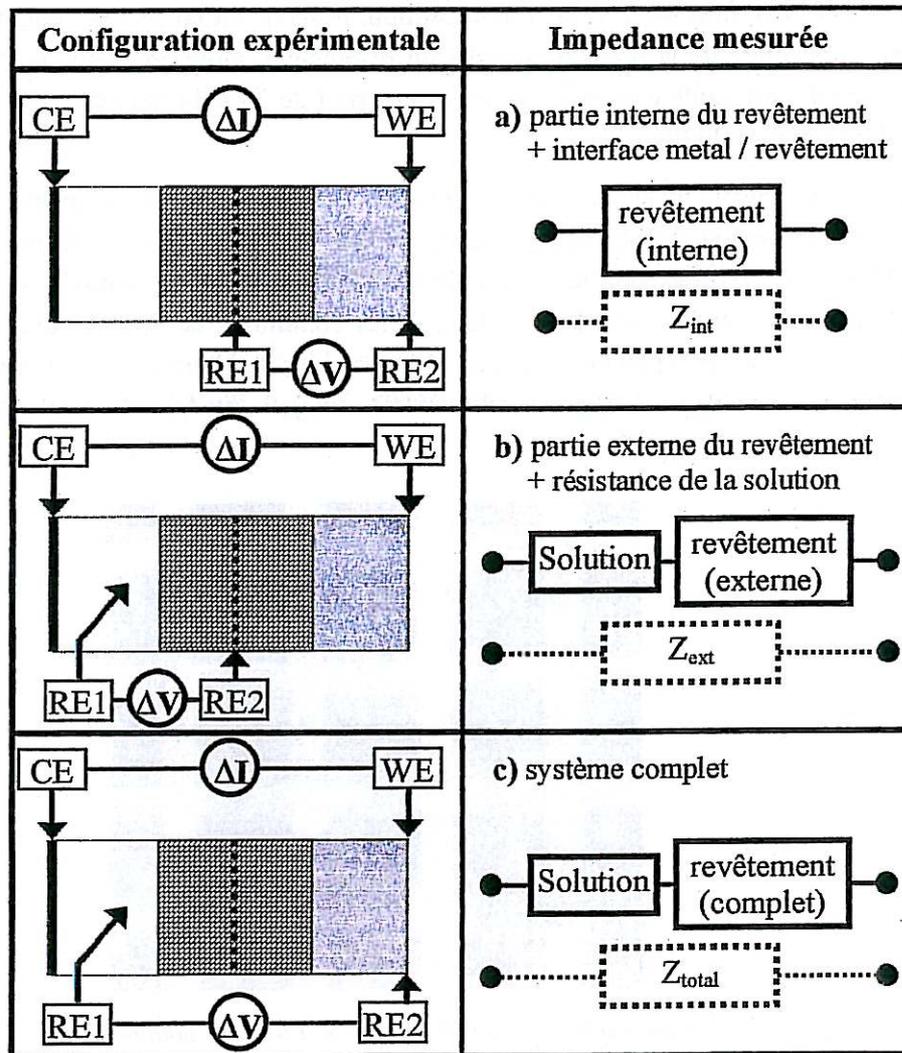


Figure 6.4 : Configurations expérimentales et impédances mesurées correspondantes pour les mesures sur les échantillons comprenant une grille insérée dans le revêtement.

Si ce mode opératoire présente l'avantage d'être accessible à du matériel de laboratoire classique, il ne permet pas une mesure simultanée des deux impédances. De plus, le suivi de l'évolution des impédances en fonction du temps nécessite de nombreuses interventions de connexion pour passer d'une configuration à l'autre.

Ces inconvénients ont pu être écartés en utilisant un analyseur de fonction de transfert multicanaux (FRA 1254 de Solartron) et en mesurant simultanément ΔE_{in} et ΔE_{ext} à l'aide d'un dispositif suiveur de potentiel (Annexe 4) réalisé pour l'occasion au laboratoire. Ce nouveau montage (Figure 6.5) permet d'obtenir simultanément les deux impédances, et un contrôle informatique pour des mesures successives est possible.

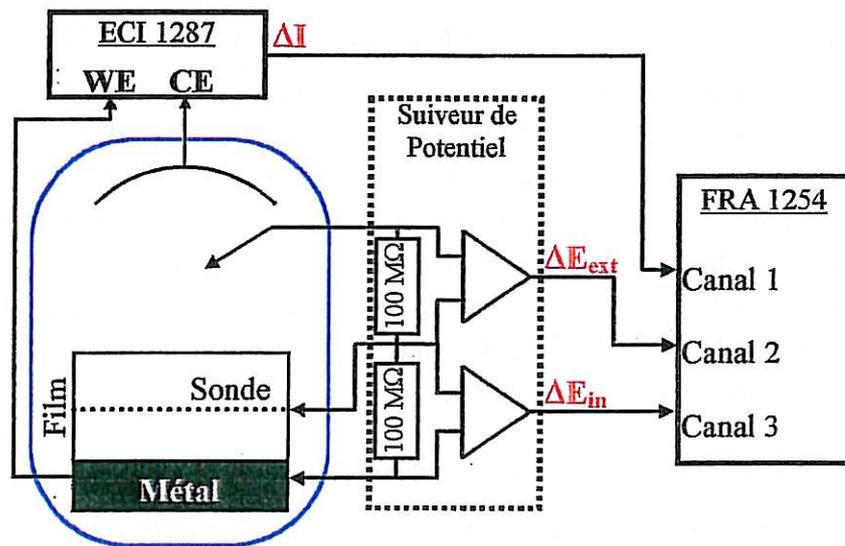


Figure 6.5 : Dispositif expérimental pour la mesure simultanée des impédances interne et externe d'un revêtement insérant une sonde de potentiel.

6.2.4 Etude préliminaire : validation des conditions expérimentales

Dans les conditions décrites (Figure 6.4 et Figure 6.5), la grille insérée n'est utilisée que comme sonde de potentiel : elle ne doit donc pas générer de contribution de la capacité parasite résultant de son interface avec le revêtement. Un tel effet interfacial n'est à envisager que dans un stade d'imprégnation du revêtement où un contact de type électrochimique se serait établi.

Toutefois, d'autres perturbations résultant du circuit de mesure et des facteurs géométriques des échantillons ont été identifiés. Afin de caractériser précisément ces écarts, les échantillons de métal peint ont été remplacés par des systèmes modèles. Le premier système est un circuit électrique (circuit passif) composé de deux assemblages connectés en série d'une résistance et d'une capacité en parallèle (Figure 6.6). Les valeurs des composants de ce circuit passif sont variables et connus avec précision.

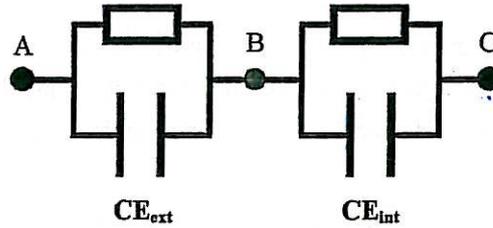


Figure 6.6 : Circuit électrique utilisé pour modéliser le système métal – peinture – grille insérée.

Les mesures ont été effectuées comme présenté à la Figure 6.4.b en prenant le point A comme contre-électrode, le point B comme grille insérée et le point C comme électrode de travail (substrat). Les parties externe et interne du revêtement sont donc représentées respectivement comme les composantes CE_{ext} et CE_{int} . Les valeurs des résistances et capacités du circuit sont variables.

Le second système est un assemblage sandwich composé d'un substrat métallique, d'une feuille de polypropylène (PP), d'une grille de nickel identique à celle utilisée comme sonde de potentiel dans les échantillons revêtus, et d'une seconde feuille de PP semblable à la première. Les mesures ont été effectuées comme présenté à la Figure 6.4. Les parties internes et externes du revêtement sont donc représentées respectivement par la première (en contact avec le métal) et la seconde (en contact avec la solution) feuille de PP. Les valeurs de surface de la grille S_g et de la fenêtre S_f (interface revêtement – solution) sont variables. Une feuille d'aluminium a également été utilisée comme grille pour évaluer un éventuel effet de masquage par la sonde de potentiel.

6.2.4.1 Capacité parasite dans le circuit de mesure

Les résultats (Figure 6.7) obtenus sur circuit passif lorsqu'on mesure l'impédance à l'aide de la configuration expérimentale décrite Figure 6.4.b (boucle CE_{ext}) mettent en évidence des écarts systématiques de surévaluation de la résistance et de sous-évaluation de capacité. De plus, ils s'avèrent dépendants des valeurs des éléments de la boucle CE_{int} .

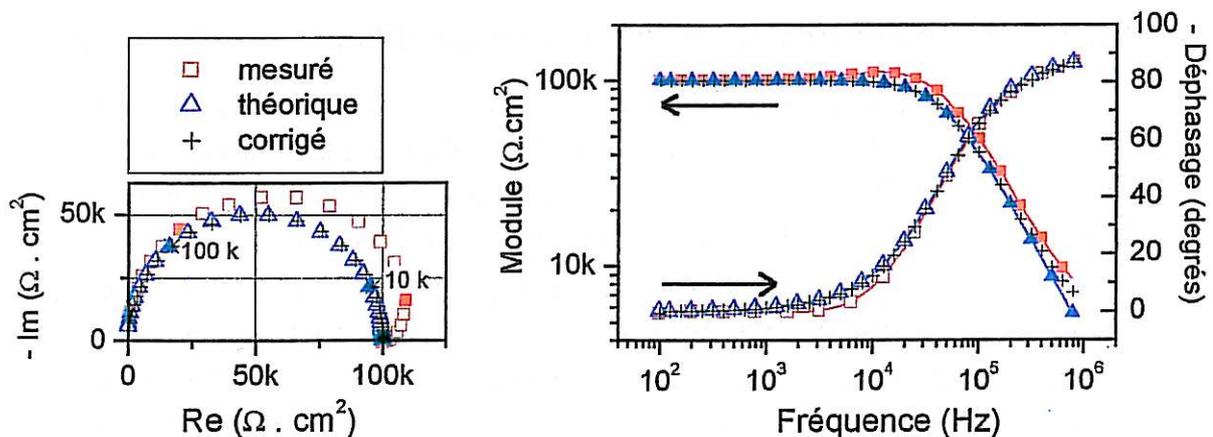


Figure 6.7 : Résultat des mesures d'impédance réalisées sur un circuit passif

(CE_{ext} : capacité = 36 pF, résistance = 100 kΩ ; CE_{int} : C = 220 pF, R = 100 kΩ).

Valeur mesurée dans la configuration de la figure 6.4.b, valeur réelle, et valeur après correction de l'effet de la capacité parasite de l'impédance de la boucle CE_{ext} .

On peut faire apparaître dans le circuit de mesure (Figure 6.8) l'amplificateur opérationnel du potentiostat qui mesure la différence de potentiel $\Delta V = RE1 - RE2$ et les capacités parasites C_1 et C_2 entre les bornes de cet amplificateur opérationnel et la masse. En sachant que le courant I_{mes} est mesuré par l'interface électrochimique dans le circuit de l'électrode de travail WE, il est évident que C_2 constitue une dérivation telle que le courant traversant CE_{ext} s'exprime par : $I_{ext} = I_{mes} + I_{C2}$. Ce courant crée aux bornes de CE_{ext} une tension V_{ext} qui, supposée correctement mesurée par l'amplificateur opérationnel et l'analyseur de fonction de transfert, aboutit à une impédance mesurée :

$$Z_{ext}^{mes} = \frac{V_{ext}}{I_{mes}} \tag{Eq. 6.1}$$

alors que la valeur vraie de l'impédance est donnée par :

$$Z_{ext}^{vraie} = \frac{V_{ext}}{I_{ext}} = \frac{V_{ext}}{I_{mes} + I_{C2}} \tag{Eq. 6.2}$$

Si de plus on écrit que $I_{mes} = \frac{V_{int}}{Z_{int}^{vraie}}$ et $I_{C2} = \frac{V_{int}}{Z_2}$ avec $Z_2 = \frac{-j}{\omega \cdot C_2}$ = impédance parasite,

on obtient enfin :

$$\frac{Z_{ext}^{mes}}{Z_{ext}^{vraie}} = 1 + \frac{Z_{int}^{vraie}}{Z_2} \tag{Eq. 6.3}$$

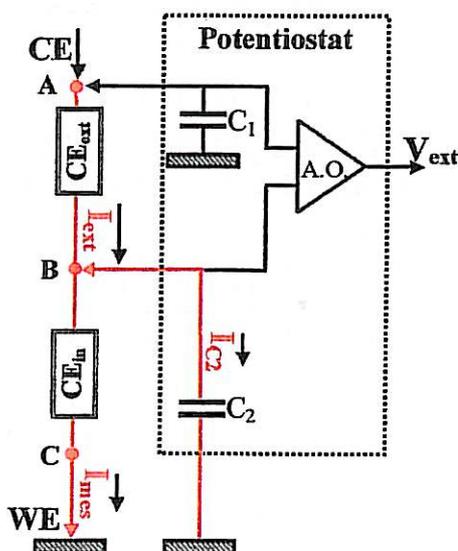


Figure 6.8 : Circuit de mesure de l'impédance dans la configuration de la Figure 6.4.b, effet des capacités parasites.

Une valeur de capacité parasite $C_2 = 40$ pF a ainsi pu être déterminée à l'aide des mesures effectuées sur le circuit électrique dont les valeurs des composants sont connues précisément (Z_{ext}^{vraie} et

Z_{int}^{vraie} connues, Z_{ext}^{mes} mesurée, et Z_2 calculée). L'application de cette correction permet de retrouver l'impédance vraie du circuit (Figure 6.7) à partir de Z_{ext}^{mes} , Z_{int}^{vraie} , et C_2 .

Aucune erreur de mesure n'a été observée dans la configuration expérimentale de mesure de l'impédance de la partie interne (Figure 6.4.a).

Enfin, l'utilisation du suiveur de potentiel pour les mesures de tension à la place du potentiostat (Figure 6.5) ne permet pas d'éliminer cette perturbation. Toutefois, le circuit que nous avons utilisé présente une capacité parasite plus faible qui a été déterminée à 13 pF. De plus, la mesure simultanée des deux impédances, autorisée par ce montage expérimental, permet un calcul plus fidèle de Z_{ext}^{vraie} , puisque Z_{int}^{vraie} intervient dans la formule de correction (Eq. 6.3).

6.2.4.2 Effets de surface de grille et de fenêtre

Pour des mesures classiques d'impédance d'un revêtement (sans grille insérée) appliqué sur un substrat conducteur, l'épaisseur l du revêtement est infiniment plus faible que les dimensions de contact revêtement – solution (fenêtre). Le champ électrique forme un cylindre ayant pour base la fenêtre délimitant l'interface revêtement – solution. Les surfaces équipotentielles sont parallèles à la surface du substrat (et du film) et les lignes de courant sont normales et confinées à l'intérieur du cylindre (Figure 6.9.a). C'est donc cette surface qui doit être utilisée pour normaliser les valeurs d'impédance mesurée.

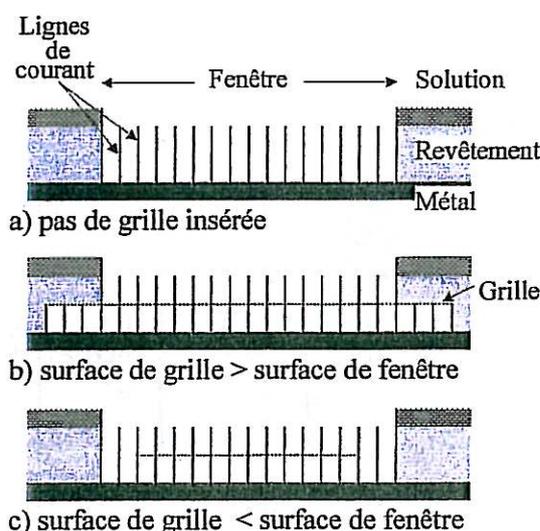


Figure 6.9 : Représentation schématique des lignes de courant dans le revêtement avec ou sans grille conductrice insérée.

Mais lorsqu'on insère une grille conductrice dans le revêtement, celle-ci entraîne des perturbations du champ qui peuvent dépendre alors à la fois de la surface de la fenêtre et de la surface de la grille. La distribution du champ électrique a été calculée par intégration numérique de l'équation de Laplace à l'aide d'un code par éléments finis (FEM). Entre la solution et la grille, le champ est toujours délimité par le cylindre issu de la fenêtre, mais lorsque le courant atteint la grille conductrice, celui-ci est étalé sur toute sa surface et le champ entre la grille et le métal est alors délimité par un cylindre issu

de la grille (Figure 6.9.b). Si la surface de la grille est égale ou inférieure à la surface de la fenêtre, on doit s'attendre à des perturbations moindres (Figure 6.9.c).

Le cas le plus pénalisant est prédit lorsque la surface de la grille est supérieure à la surface de la fenêtre.

Afin de vérifier les résultats de ce modèle 2D traduisant l'influence de la grille, des essais ont été menés sur le système sandwich [métal – PP – grille – PP – solution] en faisant varier les surfaces de la grille et de la fenêtre. L'impédance des films de PP utilisés a été préalablement évaluée séparément à l'aide d'un montage classique à trois électrodes, et présente un comportement purement capacitif de 22 pF.cm^{-2} . La Figure 6.10 présente l'évolution avec la surface de fenêtre des capacités des films de PP interne et externe pour différentes surfaces de grille insérée. Pour la partie externe, le modèle prévoit une relation linéaire entre l'impédance et la surface de la fenêtre. Pour la partie interne, on s'attend à une relation linéaire entre l'impédance et la surface de la fenêtre si $S_g < S_f$ ou la surface de la grille si $S_g > S_f$. Les résultats bruts mesurés (Figure 6.10.a) sont donc corrigés de l'effet parasite (Eq. 6.3) puis normalisés par la surface adéquate (Figure 6.10.b).

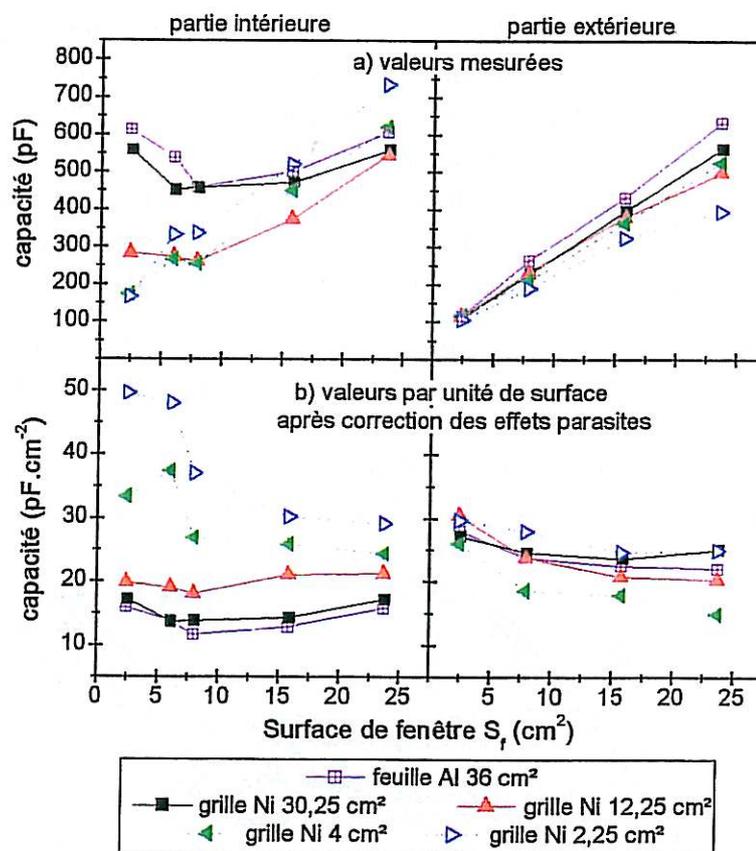


Figure 6.10 : Evolution avec la surface de fenêtre de la capacité des parties internes et externes du système sandwich. Résultats bruts mesurés (a) et résultats normalisés par la surface adéquates après correction des capacités parasites (b).

Le traitement proposé permet bien de s'approcher de la valeur de 22 pF.cm^{-2} . Toutefois, l'évaluation de la partie intérieure semble plus délicate. Les différences observées pour les différentes tailles de grille pourraient résulter d'un facteur de forme : les grilles utilisées sont carrées alors que la

fenêtre est circulaire. Les cas limites où la surface de la grille ou de la fenêtre est faible semblent les plus pénalisants. Enfin, on peut noter que les résultats obtenus avec une grille de nickel (plus de 60 % de jour) de $30,25 \text{ cm}^2$ et ceux obtenus avec une feuille d'aluminium (0 % de jour) de 36 cm^2 sont proches. Il semble donc que c'est l'étendue couverte par la grille qui joue un rôle prépondérant. L'absence du jour ne modifie pas la distribution du potentiel au niveau de la sonde.

6.2.4.3 Optimisation des conditions expérimentales

Les différents facteurs conduisant à l'artefact de mesure sont clairement caractérisés et le traitement des résultats expérimentaux obtenus avec un tel montage est alors défini.

La capacité parasite qui forme un pont diviseur lors de la mesure de l'impédance de la partie extérieure du revêtement est inhérente au circuit de mesure. Elle ne peut donc être supprimée mais la correction proposée permet de retrouver l'impédance vraie avec une bonne fiabilité. De plus, il est relativement aisé de déterminer la valeur de cette capacité avec quelques essais sur des circuits électriques simples de caractéristiques connues.

Les effets observés des surfaces de grille et de fenêtre peuvent mener à une réflexion en amont, lors de la réalisation des échantillons. Les résultats obtenus avec différentes surfaces de grille et de fenêtre permettent d'optimiser les conditions expérimentales. Une surface de fenêtre d'au moins 10 cm^2 semble souhaitable (Figure 6.10). Les contraintes sur la surface de grille sont plus importantes : il faut éviter les valeurs trop faibles (cf. grilles de $2,25$ et 4 cm^2 , Figure 6.10) et trop élevées (supérieure à la surface de la fenêtre). S'ajoutent des difficultés lors de la réalisation des échantillons. La découpe de la grille de nickel est délicate et peut provoquer des défauts de planéité sur les bords. Les épaisseurs de revêtement entre la grille et le substrat ou la solution sont alors mal définies.

En tenant compte de tous ces paramètres, il est possible de proposer un échantillon optimal. Il est constitué d'une rondelle métallique ajustée précisément à la surface de la fenêtre, enrobée dans une résine isolante (Figure 6.11). Dans ce cas, il est possible d'utiliser une surface de grille supérieure à la surface de fenêtre, les limites du champ électrique entre la grille et le substrat étant contrôlées par ce dernier. De plus les bords de la grille sont éliminés de la zone utile de mesure.

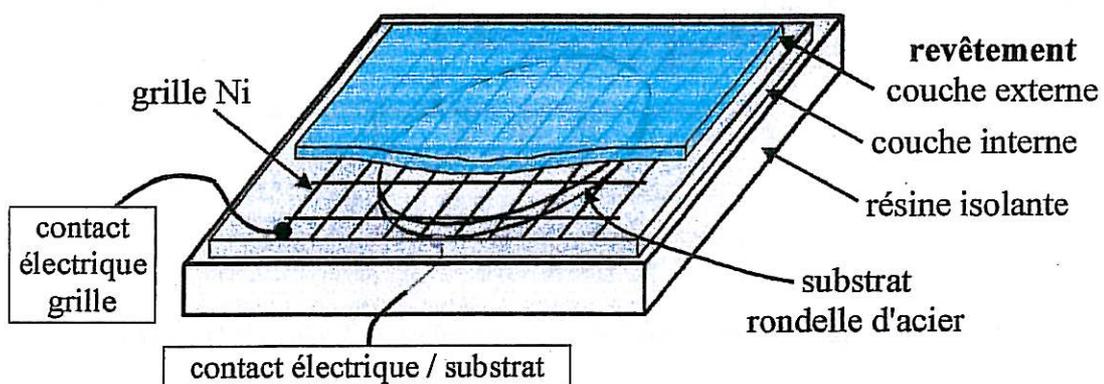


Figure 6.11 : Schéma d'un échantillon comprenant une grille insérée dans le revêtement optimisé pour les mesures des impédances interne et externe.

6.3 Résultats

Les résultats présentés ont été obtenus à l'aide du second montage expérimental (Figure 6.5) et sur des échantillons optimisés (Figure 6.11). Les mesures sont effectuées sous contrôle galvanostatique à une amplitude de $10 \mu\text{A}$ et à courant global nul. Toutefois, afin d'éviter de soumettre les revêtements à des tensions trop importantes, la fonction de compression d'amplitude de l'analyseur de fonction de transfert a été utilisée : une amplitude maximale de 50 mV s'est révélée satisfaisante pour maintenir les conditions de linéarité des signaux.

6.3.1 Traitement des mesures d'impédance

Nous avons montré (§ 6.2.4) que les mesures d'impédance réalisées sur les échantillons insérant une sonde conductrice pouvaient être biaisées. Nous supposons que l'utilisation d'échantillons optimisés permet de s'affranchir des problèmes de surface. Toutefois, il reste nécessaire de tenir compte des contributions du circuit de mesure afin de calculer les impédances "vraies" des parties interne et externe du revêtement. Le traitement des résultats doit s'effectuer selon les étapes et dans l'ordre suivants :

- correction de Z_{ext} de l'effet de la capacité parasite (Eq. 6.3),
- soustraction des résistances de $100 \text{ M}\Omega$ en parallèle avec Z_{in} et Z_{ext} ,
- normalisation par unité de surface.

La Figure 6.12 présente les impédances interne et externe mesurées sur un échantillon de peinture M122 et les impédances "vraies" correspondantes obtenues après la procédure de correction proposée.

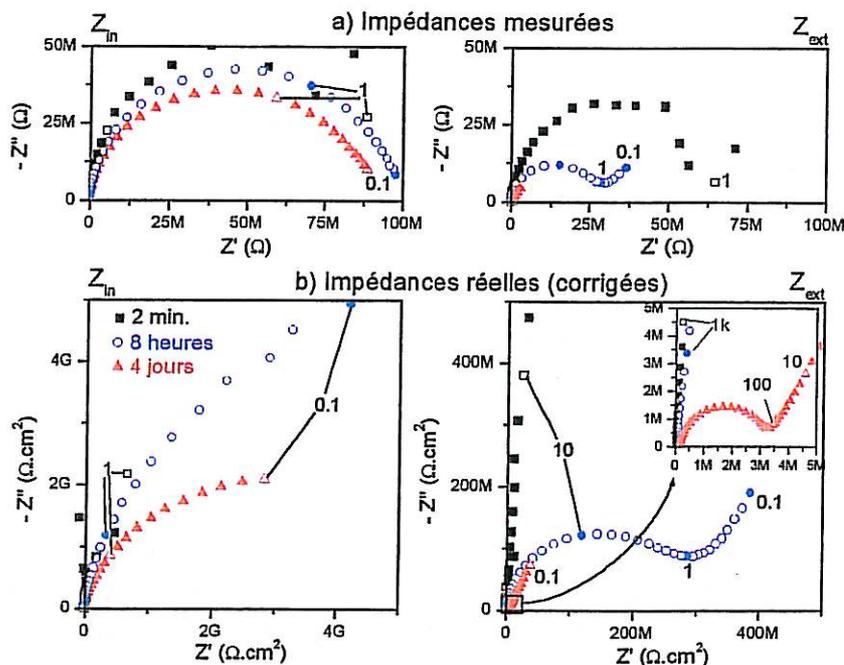


Figure 6.12 : Impédances mesurées (a) et impédances réelles (b) des parties interne et externe d'un revêtement de peinture M122 à différents temps d'immersion en solution A3 à température ambiante.

L'observation de ces résultats expérimentaux fait apparaître une limite du montage expérimental. Les résistances parallèles de 100 M Ω utilisées pour protéger les circuits du boîtier suiveur de potentiel (Figure 6.5) limitent la précision des mesures des grandes impédances. La nécessité d'utiliser des échantillons présentant une surface exposée importante – déjà mise en évidence lors des essais préliminaires (§ 6.2.4.2) – est renforcée par cette caractéristique du circuit de mesure. L'évolution avec le temps des propriétés interne et externe est commentée dans les paragraphes suivants, mais on notera la chute rapide de l'impédance de la partie externe du film de peinture.

6.3.2 Evolution des paramètres SIE avec le temps

Suite aux résultats des chapitres précédents, l'évolution avec la durée d'immersion des impédances mesurées est évaluée en terme de prise en eau, calculée à l'aide de la formule de Brasher et Kingsbury [9] (Eq. 3.11) et de module à basse fréquence, calculé à 1,26 Hz.

Les essais sur les revêtements de peinture M122 n'ont été réalisés qu'à température ambiante, alors que les revêtements de vernis ont été testés à 50°C. Les évolutions de prise en eau des couches interne et externe sont comparées aux résultats obtenus dans des conditions identiques sur des échantillons sans grille insérée et sur des films libres, pour des revêtements de peinture et de vernis (Figure 6.13).

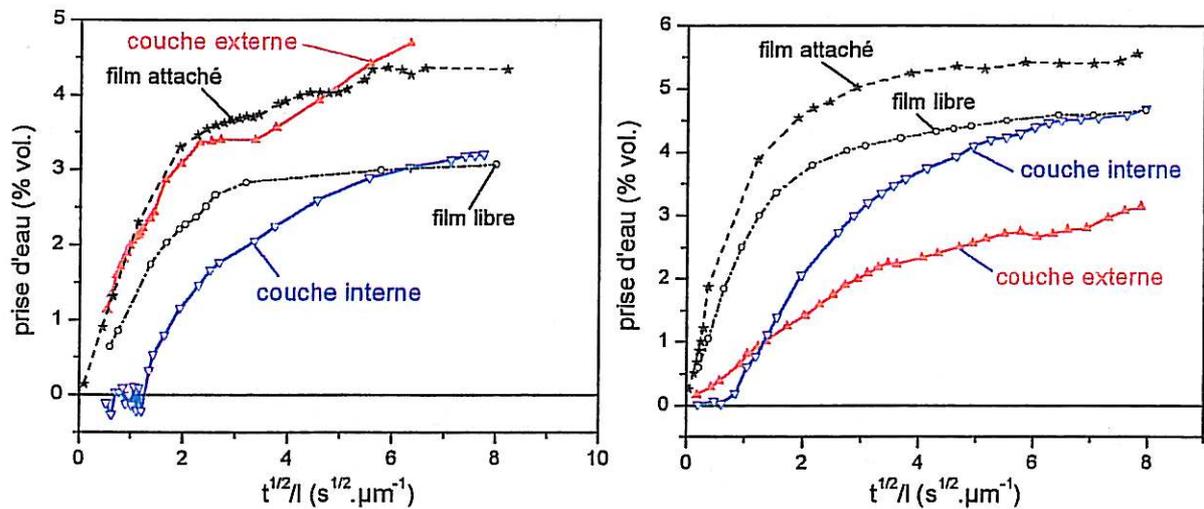


Figure 6.13 : Evolution de la prise en eau pour la peinture M122 à température ambiante(a) et le vernis V122 à 50°C (b). Comparaisons entre les parties interne et externe et entre des films libres ou appliqués sur un support sablé.

Ces résultats expérimentaux ne permettent pas de mettre en évidence des similitudes systématiques entre les évolutions de prise d'eau des parties internes et externes et celles de films attachés ou libres. Les écarts peuvent résulter d'une mauvaise planéité de la grille insérée, et de difficultés consécutives pour l'évaluation de la capacité et la détermination de l'échelle de temps normalisée par l'épaisseur.

Les valeurs de sorption à saturation et les coefficients de diffusion restent cependant du même ordre pour tous les types d'échantillons. De plus, la prise d'eau de la couche interne se produit après un

délagi qui correspond à l'atteinte d'une prise en eau conséquente de la couche externe. Cette sensibilité à la prise en eau de la mesure de l'impédance de la partie interne apporte un élément de validation du montage expérimental.

Les évolutions des modules des impédances à basse fréquence pour les différents types d'échantillons sont également comparées pour la peinture M122 (Figure 6.14) et le vernis V122 (Figure 6.15). Des différences nettes apparaissent entre les parties interne et externe des revêtement.

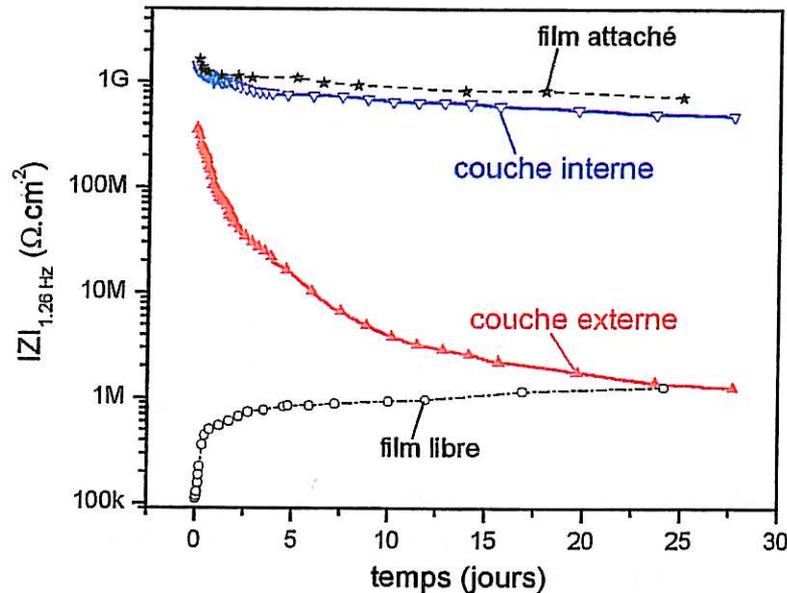


Figure 6.14 : Evolution du module de l'impédance à basse fréquence pour la peinture M122 à température ambiante. Comparaisons entre les parties interne et externe et entre des films libres ou appliqués sur un support sablé.

Pour le revêtement de peinture, le module de l'impédance à basse fréquence de la couche interne se maintient à un niveau élevé, de l'ordre de $1 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Cette valeur est proche de celle mesurée pour un film attaché de peinture d'épaisseur équivalente, mais sans grille insérée. Au contraire, le module à basse fréquence de la couche externe chute de plusieurs ordres de grandeur pendant les 3 premières semaines de l'immersion. Cette chute n'est donc pas directement corrélée à la prise en eau, puisque la saturation est atteinte après moins de quelques jours. Toutefois, ce phénomène peut être induit par une augmentation de la conductivité ionique à travers la partie externe du revêtement. Cette origine pourrait alors expliquer l'évolution plus lente du module de l'impédance à basse fréquence, puisque le coefficient de diffusion des ions dans un polymère est généralement plus faible que celui de l'eau [10]. La comparaison entre les parties externe et interne met alors en évidence une nette supériorité de l'effet barrière offert par cette dernière. Dans ce cas, la protection du substrat contre les ions agressifs est essentiellement assurée par la partie interne du revêtement. Aucun cas de corrosion du substrat n'a été observé après les essais réalisés sur de tels échantillons peints.

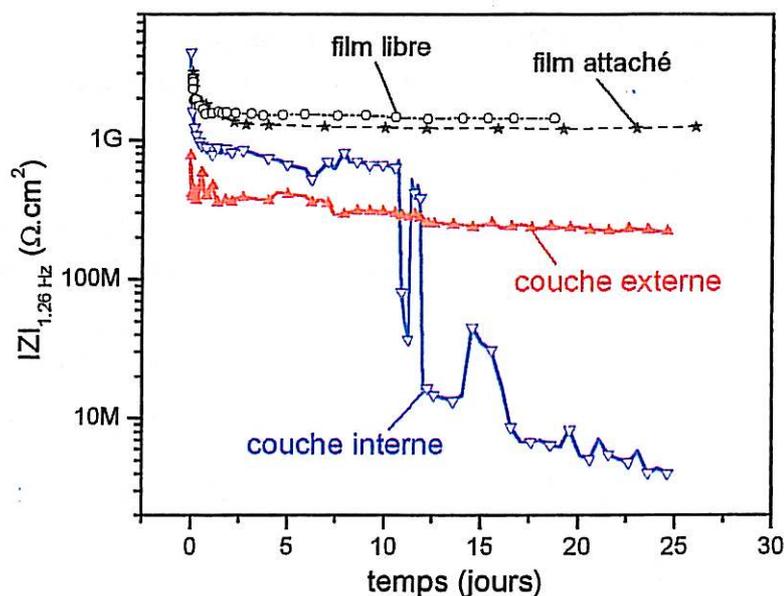


Figure 6.15 : Evolution du module de l'impédance à basse fréquence pour le vernis V122 à 50°C.
Comparaisons entre les parties interne et externe
et entre des films libres ou appliqués sur un support sablé.

Au contraire, pour le revêtement de vernis, les parties interne et externe conservent une impédance élevée dans les premiers jours de l'immersion. Après quelques jours en immersion, la corrosion du substrat apparaît, de manière identique aux échantillons sans grille insérée (Figure 4.18). Ce phénomène de dégradation visible est suivi par une chute du module de l'impédance à basse fréquence de la partie interne du revêtement de vernis. Les ré-augmentations observées après 11 et 15 jours pourraient être induites par l'obturation de défauts locaux par des produits de corrosion. Toutefois, en l'espace de quelques jours, l'impédance interne a subi une diminution de plus de deux décades, alors que la partie externe n'est pas affectée.

6.3.3 Représentativité des échantillons

Avant de discuter – à partir de ces résultats – de l'influence de la zone interne sur la protection offerte par les revêtements, il convient de vérifier la représentativité des échantillons insérant la sonde de potentiel. En particulier, il est nécessaire de s'assurer que la présence de la grille de nickel n'influe pas sur les processus de vieillissement et de dégradation ni sur les mesures d'impédance.

L'absence de divergences entre les prises en eau des parties interne, externe et celles de revêtements sans sonde insérée (Figure 6.13) est un premier indice de la neutralité de la grille de nickel dans le comportement des revêtements. De plus, la dégradation du substrat protégé par le vernis insérant ou non la grille se produit à la même vitesse et selon des processus apparemment identiques. Dans le cas des revêtements de peinture, la dégradation ne semble pas accélérée par la présence de la sonde de potentiel. De plus, des observations au microscope électronique à balayage ont confirmé l'absence d'oxydation de grilles après les essais d'immersion.

L'influence de la sonde de potentiel sur l'allure et l'évolution des diagrammes d'impédance doit également être vérifiée. La Figure 6.16 présente les diagrammes d'impédance après 2 minutes et 4 jours d'immersion obtenus sur des échantillons protégés par la peinture M122 avec ou sans grille insérée.

L'impédance totale de l'échantillon comprenant la sonde de potentiel est calculée comme la somme des impédances interne et externe, puis en ramenant le total à une épaisseur identique à celle de l'échantillon sans grille (120 μm).

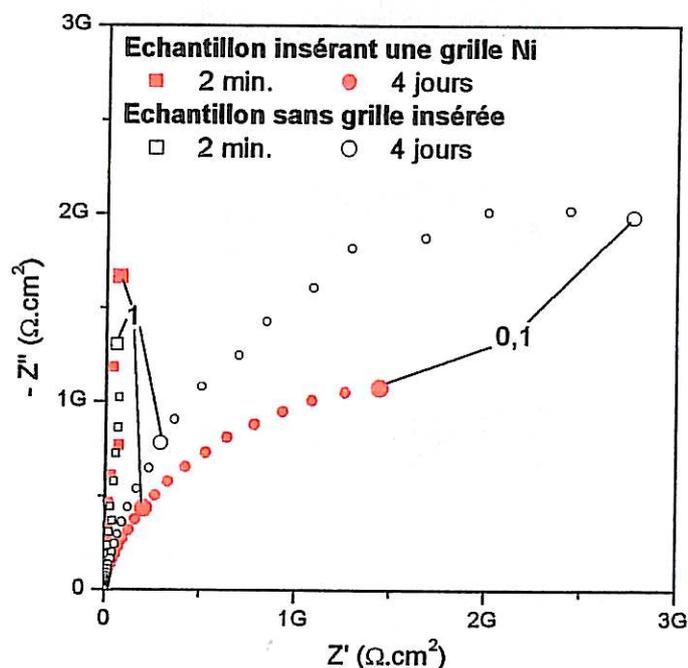


Figure 6.16 : Comparaison entre les mesures d'impédance de revêtements de peinture M122 comprenant ou non une grille de nickel insérée.

La présence de la grille ne modifie pas l'évolution de l'impédance du système. Immédiatement après l'immersion, le comportement est essentiellement capacitif, puis une résistance finie apparaît et se traduit par une boucle vers les basses fréquences dans le plan de Nyquist.

Toutefois, on note une valeur de résistance systématiquement plus faible pour des échantillons comportant la grille insérée que pour des échantillons identiques sans grille. Ce résultat pourrait être dû à la procédure d'application au pistolet du revêtement. En effet, cette technique nécessite d'employer un mélange liquide comportant une quantité importante de solvant, qui s'évapore au cours du séchage. Il est alors courant d'observer la formation de défauts à travers le revêtement (Figure 6.17.a). Dans ce cas, l'application en plusieurs couches distinctes permet de combler les défauts sous-jacents (Figure 6.17.b) et de tels revêtements présentent généralement une protection nettement supérieure à des revêtements d'épaisseur identique, mais appliqués en une seule fois [11]. Dans les conditions d'élaboration de notre étude, l'insertion de la grille conductrice entre deux couches appliquées séparément permet une mise en contact électrique des défauts de chaque couche (Figure 6.17.c) et entraîne une diminution apparente des propriétés barrières du revêtement mesurées par spectroscopie d'impédance électrochimique. Il aurait donc été plus rigoureux de réaliser les échantillons comprenant la sonde de potentiel en procédant à deux applications distinctes pour la couche interne et pour la couche externe. Toutefois, si la grille offre une mise en contact électrique des défauts ioniques, elle ne doit pas favoriser une augmentation de la conductivité ionique à travers le revêtement. La protection offerte par le revêtement n'est a priori pas modifiée.

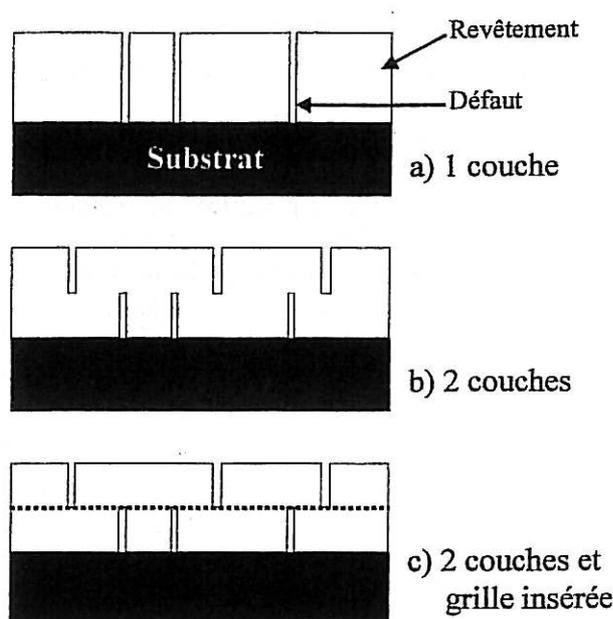


Figure 6.17 : Représentation schématique des défauts induits lors de l'application d'un revêtement par pulvérisation au pistolet à air comprimé.
Effets de l'application en une seule couche (a), en deux couches distinctes (b), et effet de l'insertion d'une grille conductrice (c).

Finalement, même si la somme des impédance interne et externe n'est pas strictement comparable à l'impédance d'un revêtement identique sans grille, cet aspect n'est pas de nature à remettre en cause les différences de comportement observées entre les couches interne et externe.

6.4 Discussion

6.4.1 Influence de la zone d'adhésion

Nous avons proposé au chapitre précédent une représentation des revêtements (Figure 5.16) tenant compte à la fois des propriétés volumiques du film (R_{vol} et C_{vol}), mais également des propriétés d'une zone interfaciale (R_{int} et C_{int}). Les différences entre les mesures d'impédance et l'efficacité protectrice des revêtements de peinture et de vernis ont été interprétées à l'aide de ce modèle et les hypothèses émises sont rappelées dans le Tableau 6.1.

Revêtement	propriétés volumiques	propriétés interfaciales	protection
Peinture M122	R_{vol} faible	R_{int} élevée	élevée
Vernis V122	R_{vol} élevée	R_{int} faible	faible

Tableau 6.1 : Relations entre les propriétés volumiques et interfaciales et la protection contre la corrosion offerte par des revêtements de peinture M122 et de vernis V122..

Les résultats expérimentaux obtenus pour les parties interne et externe des revêtements confirment ces prévisions.

Le comportement d'un revêtement de peinture (Figure 6.14) est caractérisé par une chute rapide de la résistance de la partie externe, alors que celle de la partie interne se maintient à un niveau nettement plus élevé. Il existe donc une évolution nette de la résistance au transport ionique dans l'épaisseur du film : celle-ci est relativement aisée à travers le volume du film (partie extérieure), mais des propriétés spécifiques de la zone interfaciale (partie intérieure) empêchent la mise en contact des ions agressifs avec le substrat. La protection contre la corrosion résulte donc essentiellement de la qualité de cette interface. Cette propriété explique les différences constatées entre les revêtements de peinture appliqués sur acier sablé ou poli miroir (Chapitre 5). De plus, l'impédance du volume du film est rapidement négligeable devant celle de la zone interfaciale. Cette mesure est donc représentative de la partie du film impliquée dans la protection, et une dégradation est immédiatement détectée.

En revanche, le comportement d'un revêtement de vernis (Figure 6.15) est caractérisé par une résistance externe élevée qui se maintient tout au long de la période d'immersion. Ce résultat traduit l'effet barrière offert par le volume du film. La diffusion d'ions agressifs de la solution vers le substrat est donc improbable. Toutefois, les essais de vieillissement réalisés dans une solution d'eau ultra pure (§ 5.2) ont montré que la présence d'ions agressifs en contact avec l'acier n'était pas nécessaire à sa corrosion, qui est donc régie par la seule diffusion de l'eau et de l'oxygène. La résistance interne présente également un niveau élevé dans les premiers jours consécutifs à l'immersion, mais voit sa valeur chuter lorsque la corrosion de l'acier commence. La diminution de la résistance interne traduit donc l'augmentation de conductivité consécutive au passage en solution d'ions issus de la corrosion du substrat par l'eau et l'oxygène. L'écart entre les délais de 4 jours avant l'observation visuelle de la corrosion du substrat et de 10 jours avant la chute de résistance interne confirme cette hypothèse. La dégradation du substrat est donc bien corrélée à une chute des propriétés de la zone interfaciale du revêtement. De même, l'impédance de la partie interne est rapidement négligeable devant celle de la partie externe. L'impédance totale est donc dominée par l'effet barrière important offert par le volume du film, et les phénomènes de dégradation à l'interface ne sont pas détectés.

Les deux types de revêtements choisis pour notre étude constituent donc des cas limites. La peinture offre une résistance au transport ionique limitée, mais la qualité de l'interface formée au contact avec le substrat permet une protection accrue contre la corrosion. Au contraire, le vernis est imperméable au passage des ions de la solution vers le substrat. Toutefois, les molécules d'eau et d'oxygène, de taille plus faible, ne sont pas barrées et l'interface de moindre qualité ne permet pas une protection efficace.

Ces résultats mettent en avant la nécessité de restreindre le champ des phénomènes auxquels les mesures d'impédance électrochimique sont sensibles. Jusqu'à présent, il était très généralement admis que le caractère diélectrique des revêtements organiques et la nature électrochimique de la corrosion conféraient à la SIE la possibilité de détecter la dégradation du système. Toutefois, nous venons de montrer que les processus de dégradation d'un revêtement et la technique de mesure par SIE ne couvraient pas des domaines strictement transposables :

- le paramètre principal contrôlant l'efficacité d'un revêtement protecteur est étroitement lié à la zone interfaciale,
- les mesures d'impédance électrochimique sont sensibles aux propriétés de transport ionique à travers le film.

Ces écarts permettent d'expliquer les contradictions apparentes relevées dans notre étude lors des mesures sur le métal protégé par le vernis. Le volume libre dans ce polymère est insuffisant pour permettre la diffusion des ions. L'impédance du système est donc caractérisée par une résistance de film extrêmement élevée. Toutefois, la diffusion de l'eau et de l'oxygène est possible, et ces éléments peuvent atteindre le substrat et provoquer sa corrosion, sans que ce phénomène ne contribue sensiblement à l'impédance totale. Une situation analogue a été observée par Duval et coll. [12], qui ont étudié le pouvoir protecteur de vernis époxy-amine exposé à une solution saline saturée en sulfure d'hydrogène. La corrosion du substrat et le maintien d'une impédance élevée ont été attribués à une diffusion moléculaire des espèces H_2O et H_2S et à l'absence de passage d'ions vers le substrat. D'autres cas similaires relevés dans la littérature [13, 14] pourraient être expliqués par ce processus.

Ces résultats sont d'une grande importance pour l'évaluation de l'efficacité des revêtements protecteurs. En effet, rien ne permet a priori de distinguer les origines d'une impédance élevée entre une protection efficace et un fort effet barrière aux ions. De plus, les systèmes de protection sont souvent constitués de plusieurs couches, dont l'une au moins – la couche de finition – a un rôle barrière. Si cette partie du revêtement conserve son intégrité malgré une exposition en milieu agressif et n'est pas dégradée mécaniquement par la corrosion du substrat, sa résistance élevée pourra alors masquer les autres contributions à l'impédance du système. Les réserves émises au chapitre précédent sur l'utilisation du module de l'impédance à basse fréquence comme critère de l'efficacité protectrice d'un revêtement sont renforcées. De plus, des revêtements présentant des résistances supérieures à quelques dizaines de $G\Omega.cm^2$ sont fréquents [14, 15], alors que des valeurs supérieures à $1 G\Omega.cm^2$ sont encore souvent considérées comme représentatives d'une bonne protection [14, 16, 17]. Une telle interprétation des mesures d'impédance aurait conduit à la conclusion erronée d'une excellente protection offerte par le vernis de notre étude. Afin de contourner cette difficulté, la comparaison entre les impédances d'un film libre et d'un film supporté peut être utile : la mesure d'une résistance élevée sur un film libre peut traduire un fort effet barrière aux ions, et on pourra alors s'attendre à un masquage possible de la dégradation du substrat. Dans une telle situation, il est recommandé de comparer les mesures d'impédance électrochimiques à d'autres techniques ou d'utiliser la nouvelle procédure expérimentale élaborée au cours de ce travail. Au contraire, la chute de l'impédance indique toujours la dégradation du revêtement et la possibilité pour le processus de corrosion de s'amorcer.

6.4.2 Perspectives

Si ce dispositif expérimental ne paraît pas transposable pour la détection in situ de la dégradation de revêtements, il peut toutefois constituer un outil de laboratoire intéressant. Certains axes de travail ont été identifiés et sont présentés ci-après.

Les systèmes de protection par peinture sont souvent par nature hétérogènes en épaisseur, puisque constitués de plusieurs couches distinctes. Or, les mesures d'impédance classiques ne permettent d'accéder qu'à une valeur moyenne. Il serait donc possible, en insérant des sondes de potentiel entre les différentes couches du système, de séparer les contributions individuelles. Ainsi, la compréhension des rôles spécifiques des différentes couches qui constituent un système de peinture (primaire, intermédiaire, finition...) pourraient être approfondis.

Nous avons montré également que l'hétérogénéité dans l'épaisseur pouvait affecter une couche donnée. Les résultats expérimentaux de notre étude et d'autres travaux relevés dans la littérature [18-23]

indiquent que les interactions avec le substrat participent à la fonction protectrice. Toutefois, la nature de l'interface est encore mal connue, et le choix des traitements de surface est souvent empirique. L'utilisation de ce dispositif pourrait sans doute apporter des éléments de compréhension de l'influence de l'état de surface du substrat.

Enfin, en appliquant une procédure équivalente à celle proposée par Simpson et coll. [3, 4] ou Barreau et Thierry [5], la grille insérée pourrait être utilisée comme électrode de référence et contre électrode pour effectuer des mesures d'impédance en milieu non immergé.

6.5 Conclusion

Une méthode permettant de mesurer séparément les impédances de la partie interne – en contact avec le substrat – et de la partie externe – en contact avec la solution – d'un revêtement a été élaborée. Les principaux paramètres expérimentaux pouvant conduire à des écarts de mesure ont été identifiés et caractérisés.

Cette nouvelle procédure expérimentale a permis de confirmer l'importance de la zone interfaciale sur la protection offerte par un revêtement. Le phénomène a été clairement mis en évidence dans le cas de la peinture M122, qui conserve une protection efficace malgré des propriétés barrière aux ions limitées. Au contraire, le vernis V122 s'est révélé imperméable aux ions agressifs, mais la diffusion possible d'eau et d'oxygène combinée à une interface de moindre qualité ont permis la corrosion du substrat.

Ces résultats sont d'une grande importance pour les études futures sur les revêtements protecteurs. Les tendances actuelles dans la protection des structures métalliques contre la corrosion sont à une utilisation de systèmes de peinture de plus en plus épais et composés de plusieurs couches de compositions distinctes. Les propriétés barrière des revêtements, qui étaient jusqu'à présent suffisamment faibles pour permettre la détection des phénomènes de corrosion du substrat, tendent à augmenter considérablement pour les systèmes récents. Le paramètre critique pour la protection devient alors lié à la faculté de maintenir de bonnes propriétés interfaciales, et les mesures d'impédance classiques à l'aide des appareils commerciaux actuels peuvent être inefficaces pour détecter ce type de dégradation.

Des développements futurs de cette nouvelle méthode expérimentale ont été proposés. Elle devrait permettre d'approfondir la compréhension des contributions individuelles des différentes couches constitutives d'un système de protection. De même, des avancées sur la nature et l'importance des interactions entre le revêtement et le substrat à l'interface pourraient être obtenues. Enfin, il serait également intéressant de procéder à des mesures en milieu atmosphérique humide, en utilisant la grille insérée à la fois comme électrode de référence et contre électrode.

Références du chapitre 6

- 1 J. Kittel, N. Celati, M. Keddami, H. Takenouti, *Actes du 13^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques*, édité par C. Gabrielli, 191 (2000)
- 2 J. Kittel, N. Celati, M. Keddami, H. Takenouti, *Progress in Organic Coatings*, **41**, 93 (2001)
- 3 T.C. Simpson, P.J. Moran, W.C. Moshier, G.D. Davis, B.A. Shaw, C.O. Arah, K.L. Zankel, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2761 (1989)
- 4 T.C. Simpson, P.J. Moran, H. Hampel, G.D. Davis, B.A. Shaw, C.O. Arah, T.L. Fritz, K. Zankel, *Corrosion*, **46**, 331 (1990)
- 5 C. Barreau, D. Thierry, *Revue de Métallurgie*, **7**, 457 (1990)
- 6 D.H. van der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, *Materials Science Forum*, **289-292**, 237 (1998)
- 7 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **34**, 1511 (1993)
- 8 E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **36**, 979 (1994)
- 9 D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, *J. Appl. Chem.*, **4**, 62 (1954)
- 10 L. De Rosa, T. Moneta, F. Bellucci, *Materials Science Forum*, **289-292**, 315 (1998)
- 11 J.C. Casanova, *Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne*, France (1994)
- 12 S. Duval, Y. Camberlin, F. Ropital, M. Keddami, H. Takenouti, M. Glotin, *Actes du 11^{ème} Forum sur les Impédances Electrochimiques*, édité par C. Gabrielli, 85 (1998)
- 13 D.H. van der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W. de Wit, *Corros. Sci.*, **36**, 643 (1994)
- 14 M. Del Grosso Destrieri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, F. Deflorian, *Progress in Organic Coatings*, **37**, 69 (1999)
- 15 S. Duval, *Thèse de doctorat de l'université Paris VI*, France (2000)
- 16 C.C. Lee, F. Mansfeld, *Corros. Sci.*, **41**, 439 (1999)
- 17 G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, *Progress in Organic Coatings*, **39**, 67 (2000)
- 18 D. M. Santagata, P. R. Sere, C. I. Elsner and A. R. Di Sarli, *Progress in Organic Coatings*, **33**, 44 (1998)
- 19 M. Kendig, F. Mansfeld and S. Tsai, *Corros. Sci.*, **23**, 317 (1983)
- 20 E. Spengler, I. C. P. Margarit and O. R. Mattos, *Electrochim. Acta*, **38**, 1999 (1993)
- 21 F. Bellucci, L. Nicodemo, T. Monetta, M. J. Kloppers and R. M. Latanision, *Corros. Sci.*, **33**, 1203 (1992)
- 22 L.F. Vesga, E. Vera, J.H. Panqueva, *Progress in Organic Coatings*, **39**, 61 (2000)
- 23 M. Chen, Q.S. Yu, C.M. Reddy, H.K. Yasuda, *Corrosion*, **56**, 709 (2000)

CONCLUSION

Cette recherche a été suscitée par une analyse économique de la gestion des revêtements protecteurs au sein de la marine nationale et une anticipation des difficultés à venir sur les nouveaux systèmes de peinture résultant des nouvelles normes environnementales. Jusqu'à présent, la durée de vie des revêtements était gérée de manière essentiellement empirique, grâce à un retour sur expérience accumulé par de nombreuses années d'utilisation des systèmes de peinture toujours en service actuellement. Cette pratique est donc propice à une optimisation des délais, rendue nécessaire par la recherche de la diminution des coûts d'entretien. De plus, l'utilisation jusqu'alors courante d'éléments toxiques dans la formulation des peintures est sérieusement remise en question par une prise en compte accrue de la préservation de l'environnement. Les systèmes de protections actuels, pour lesquels le retour d'expérience est important, sont donc sujets à des modifications radicales dans les années à venir.

La formulation de nouvelles peintures demande donc d'améliorer les connaissances actuelles sur les mécanismes de protection par les revêtements. D'autre part, la mise en place de procédures expérimentales de contrôle de l'état de dégradation des systèmes constitue un objectif majeur du Service de Soutien de la Flotte de la marine nationale. Dans ce contexte, notre travail a consisté à identifier les paramètres majeurs de l'efficacité protectrice d'un revêtement en milieu marin, et à évaluer des moyens de contrôle de l'intégrité de la protection contre la corrosion.

Suite à une analyse des travaux antérieurs sur l'évaluation des revêtements protecteurs contre la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique a été choisie comme technique expérimentale prépondérante. Les principaux résultats obtenus au cours de notre travail sont rappelés.

Conformément aux résultats relevés dans la littérature, les revêtements étudiés au cours de ce travail présentent une absorption d'eau rapide, et atteignent un état de saturation au bout de quelques jours. Dans des conditions réelles d'utilisation en immersion, le revêtement sera donc humide pendant la quasi-totalité de sa durée de vie.

La température est apparue comme un paramètre prépondérant sur le phénomène de prise en eau. Nous avons montré que la diffusion est activée thermiquement, et également que la quantité d'eau absorbée à saturation est d'autant plus importante que la température est élevée. De plus, la présence d'eau provoque une diminution de la température de transition vitreuse du polymère par plastification. Cette température, qui définit le changement entre les états physiques vitreux ou caoutchouteux du polymère, est donc une propriété fondamentale du système dont il est nécessaire de tenir compte. Les mesures d'impédance électrochimique, réalisées à différentes températures, se sont révélées un outil efficace pour évaluer la température de transition vitreuse de revêtements plastifiés.

Les essais de vieillissement en immersion ont permis de discuter de la pertinence de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'évaluation de l'état de vieillissement des systèmes

revêtus. Nous avons montré l'aptitude de cette technique à détecter la détérioration du revêtement de peinture étudié. A cet effet, le module de l'impédance à basse fréquence est un critère de dégradation satisfaisant. En revanche, les résultats obtenus sur le vernis sont caractérisés par une corrosion rapide du substrat, associée à un maintien de l'impédance du système à des valeurs extrêmement élevées ($> 10 \text{ G}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Ce type de réponse, jusqu'alors considéré comme représentatif d'une protection efficace contre la corrosion, est donc en contradiction avec les principaux résultats de la littérature des vingt cinq dernières années.

Afin d'expliquer ces lacunes du modèle classique de l'impédance d'un système revêtu, nous avons proposé de différencier les propriétés barrière du film et les propriétés spécifiques de son interface avec le substrat. Dans ce but, des revêtements sous forme de films libres ou appliqués sur des tôles d'acier ayant subi différents traitements de surface ont été étudiés. La protection contre la corrosion et l'impédance des systèmes peints s'est montrée sensible à la préparation du support, alors qu'aucune différence n'est observée dans le cas du vernis. De plus, les propriétés barrière des membranes de peinture sont nettement diminuées par rapport à celles d'un film supporté, alors que l'impédance des membranes de vernis reste élevée. Ainsi, ces résultats suggèrent que la protection est liée à l'interface métal – revêtement, alors que l'impédance du système caractérise en premier lieu les propriétés barrière aux ions à travers le film. Une nouvelle procédure expérimentale, permettant de séparer les impédances des parties interne – en contact avec le substrat – et externe – en contact avec la solution – d'un revêtement, a été mise au point et appliquée au cours de ce travail. Cette méthode a permis de démontrer d'une part le caractère hétérogène dans l'épaisseur des propriétés du revêtement, et d'autre part de confirmer la qualité de l'interface comme paramètre majeur de la protection.

Cette étude a permis d'approfondir la compréhension des mécanismes de protection et de démontrer les rôles majeurs de l'interface métal – revêtement et secondaire des propriétés barrière du film aux ions. Le champ d'application de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour détecter la dégradation de tels systèmes doit donc être restreint. En particulier, nous avons montré que cette technique est inadaptée lorsque le revêtement est très résistant et n'est pas dégradé au cours de son vieillissement ou par action mécanique de la corrosion du substrat. Au contraire, lorsque l'effet barrière offert par le film est limité, ou si des défauts sont créés au cours du vieillissement, la spectroscopie d'impédance électrochimique s'avère extrêmement sensible à la dégradation. Afin de prévoir l'apparition de l'une ou l'autre de ces situations, nous avons proposé d'étudier le comportement des films libres. Une valeur de résistance élevée mesurée sur une membrane doit être considérée comme un facteur de risque d'insensibilité de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Enfin, les résultats et les conclusions issues de ce travail permettent de proposer certaines perspectives prometteuses. L'exploitation et l'interprétation de l'impédance électrochimique par les modèles et concepts issus de la recherche propre aux polymères contribuerait à améliorer la compréhension du vieillissement physico-chimique du liant. La nouvelle procédure expérimentale que nous avons proposée et utilisée peut également être développée et appliquée à l'étude en laboratoire de systèmes de protection plus complexes, et constituer les bases pour l'élaboration d'un moyen de contrôle in situ pour les navires et les structures marines.

ANNEXE 1 : COMPOSITION DE LA PEINTURE M122

DGA/DCE CENTRE TECHNIQUE DES SYSTEMES NAVALS

LABORATOIRE PEINTURES ET REVETEMENTS SPECIAUX

FICHE DE COMPOSITION CHIMIQUE PONDERALE DE PRODUIT [FICHE TYPE A]			
DATE D'EDITION DE LA FICHE: 19/03/1999			
FORMULE: M122/4			
CODE INFORMATIQUE N°: 161 DATE DE CREATION:.././.. DATE D'ACTUALISATION:.././..			
DESIGNATION:IMPRESSION EPOXYVINYLIQUE GRIS BLEU MOYEN CLAIR MAT AU PHOSPHATE OXINATE DE ZINC			
FAMILLE AFNOR: I CLASSE: 6b-7a1		REFERENCE FICHE C: P 161	
NOMENCLATURE OTAN: 8010-14-454-4215		COULEUR AFNOR:3625	
REF	CONSTITUANTS SOUS FORME DE LIVRAISON: % Pds	N°OTAN:	FASCICULE:
FORMULE PONDERALE DE L'ELEMENT A			
RESINES, PLASTIFIANTS ET ADJUVANTS:			
78	RES.EPOXY NOVOLAQUE 80X ES/XYL.TYPE 3	16.60	6810-86-075-7791 G 616-27
204	ACETOCHL.DE POLYVINYLE HYDROLYSE VAGH	6.60	6810-14-279-3524 G 616-008
190	TRIARYLPHOSPHATE	1.80	6810-14-329-2736 G 618-021
114	POLYACRYLATE FLUORE EFKA 777	1.00	
PIGMENTS ET MATIERES DE CHARGE:			
183	DIOXYDE de TITANE type RUTILE (**)	11.60	8010-14-277-9020 G 612-112
225	PHOSPHATE DE ZINC DI-HYDRATE	22.30	R 225
146	OXINATE DE ZINC	3.00	6810-86-060-4387 R 146
130	NOIR DE CARBONE TYPE ELFTX 120 (**)	0.10	0099-18-660-0272 G 612-154
154	PLASTORIT GRADE "0000"	10.60	6810-14-394-6538 G 612-309
211	VIOLET PHOSPHO-TUNGSTO-MOLYBDIQUE (**)	trace	8010-14-279-3511 G 612-192
142	OXYDE DE FER ROUGE VIOLACE	trace	8010-14-277-9027 G 612-177
SOLVANTS ET DILUANTS:			
120	METHYLISOMAYLCETONE (M.I.A.K.)	19.00	6810-14-392-3876 G 615-021
223	XYLENE	7.00	6810-14-279-3512 G 615-002
18	ALCOOL BUTYLIQUE NORMAL	0.40	6810-14-279-3515 G 615-008
FORMULE PONDERALE DE L'ELEMENT B			
170	ADDUCT DE POLYAMINE CYCLODALIPH PE 115	100.0	6850-14-417-8001 R 170
RAPPORT DE MELANGE A+B (poids):		ELT A= 100 ELT B= 9.5(SOIT A=91.32 B= 8.68)	
RAPPORT DE MELANGE A+B (volume):		ELT A= 100 ELT B= 13.4(soit A=88.21 B=11.79)	

OBSERVATIONS:

TRANSMIS AU LMO LE 10/12/1997

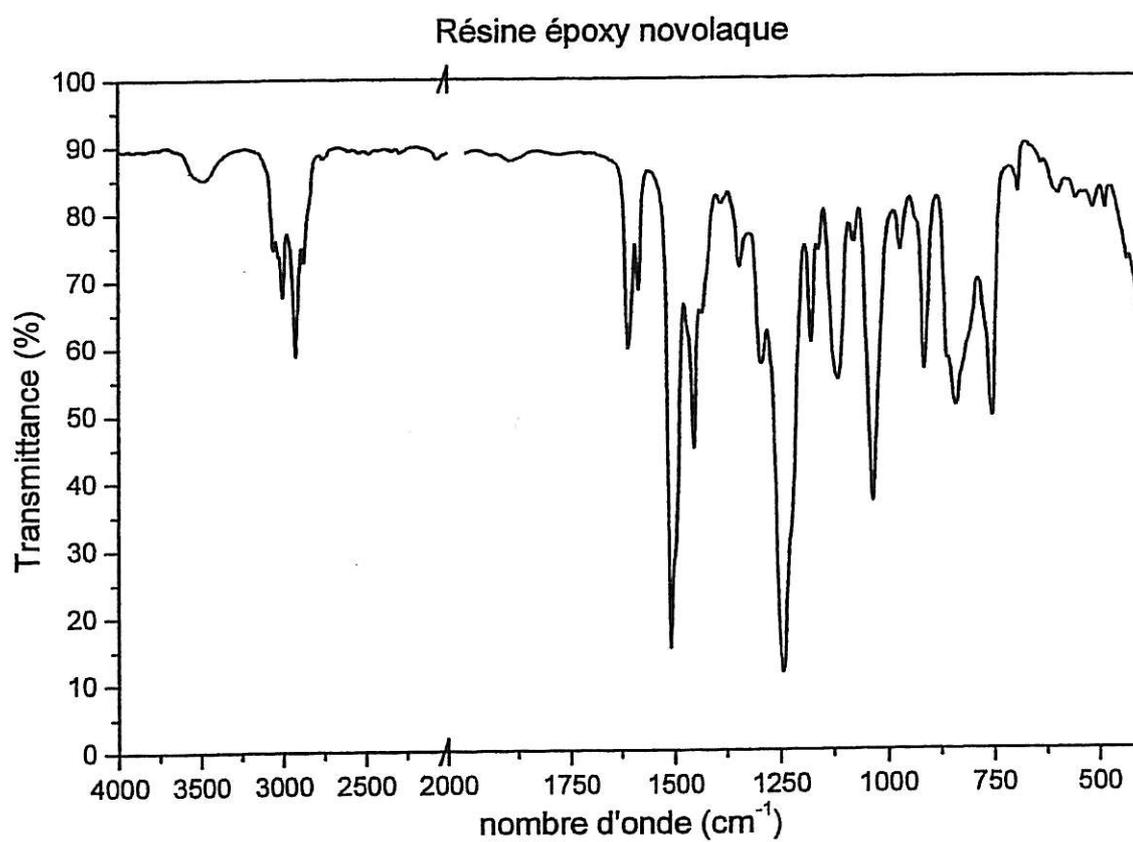
(**) Valeur ajustable pour alignement colorimétrique

M122/4: CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES:

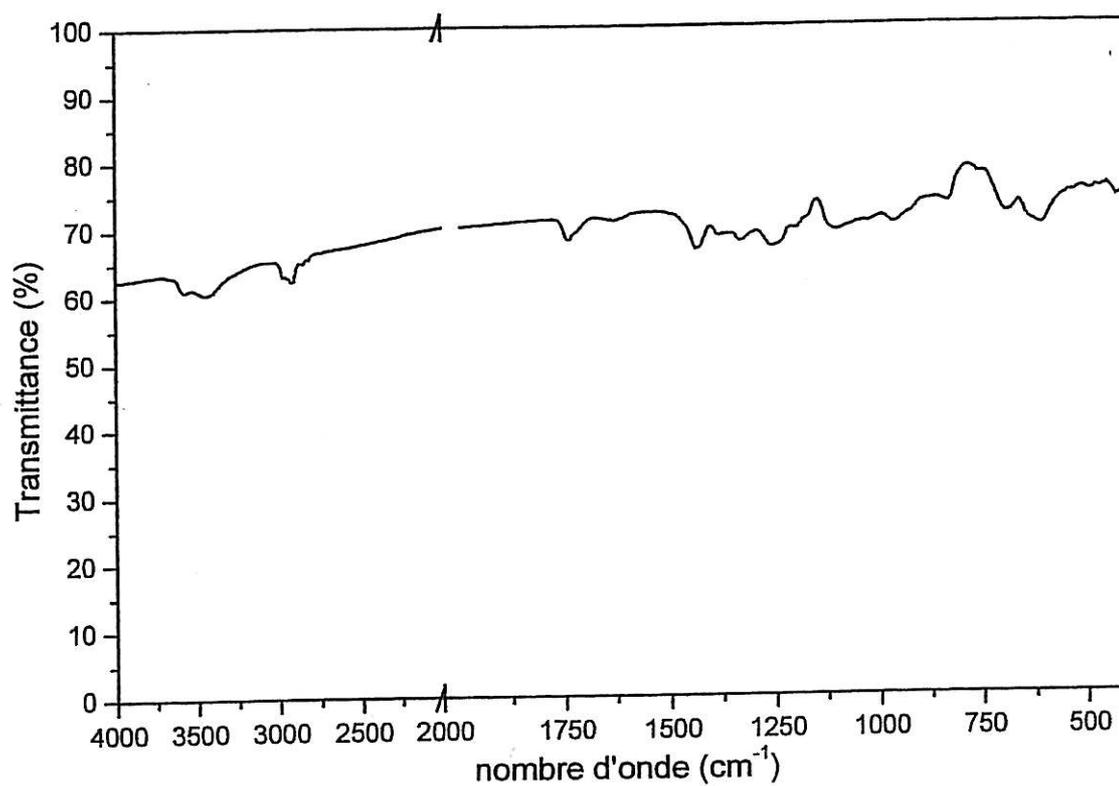
(NB: DONNEES INDICATIVES NE SE SUBSTITUANT PAS AUX DTD EN VIGUEUR)

DENSITE D'APPLICATION NOMINALE (g/m ² /c):	310	EPAISSEUR DE FEUIL SEC CORRESPONDANTE (µm):	120
RENDEMENT SUPERF.SPECIFIQUE THEOR.(m ² /l):	4.47	EPAISSEUR DE FEUIL HUMIDE CORRESPONDANTE (µm):	220
EXTRAIT SEC EN VOLUME (A+B) (%):	54.36	MASSE DE FEUIL SEC DEPOSE PAR COUCHE (g/m ² /c):	225
EXTRAIT SEC EN POIDS (A+B) (%):	72.58	MASSE VOLUMIQUE PEINTURE (A+B) (g/cm ³):	1.39
EXTRAIT SEC EN POIDS (elt A) (%):	69.98	MASSE VOLUMIQUE DE L'ELEMENT A (g/cm ³):	1.44
EXTRAIT SEC EN POIDS (elt B) (%):	100.00	MASSE VOLUMIQUE DE L'ELEMENT B (g/cm ³):	1.02
PIGMENTS EN VOLUME (A+B) (%):	36.01	PIGMENTS EN POIDS DE L'ELEMENT A (%):	47.60
FINESSE DE BROYAGE MINI (ELEMENT A):	7	VISCOSITE KREBS-STORMER (ELEMENT A):	
V.O.C.: VOLATILS ORGANIQUES (g/litre):	300	MASSE VOLUMIQUE DU FEUIL SEC (A+B) (g/cm ³):	1.85
POINT-ECLAIR COUPE FERMEE (°C) (elt A):	30	(elt B):40	(MELANGE A+B:) 30

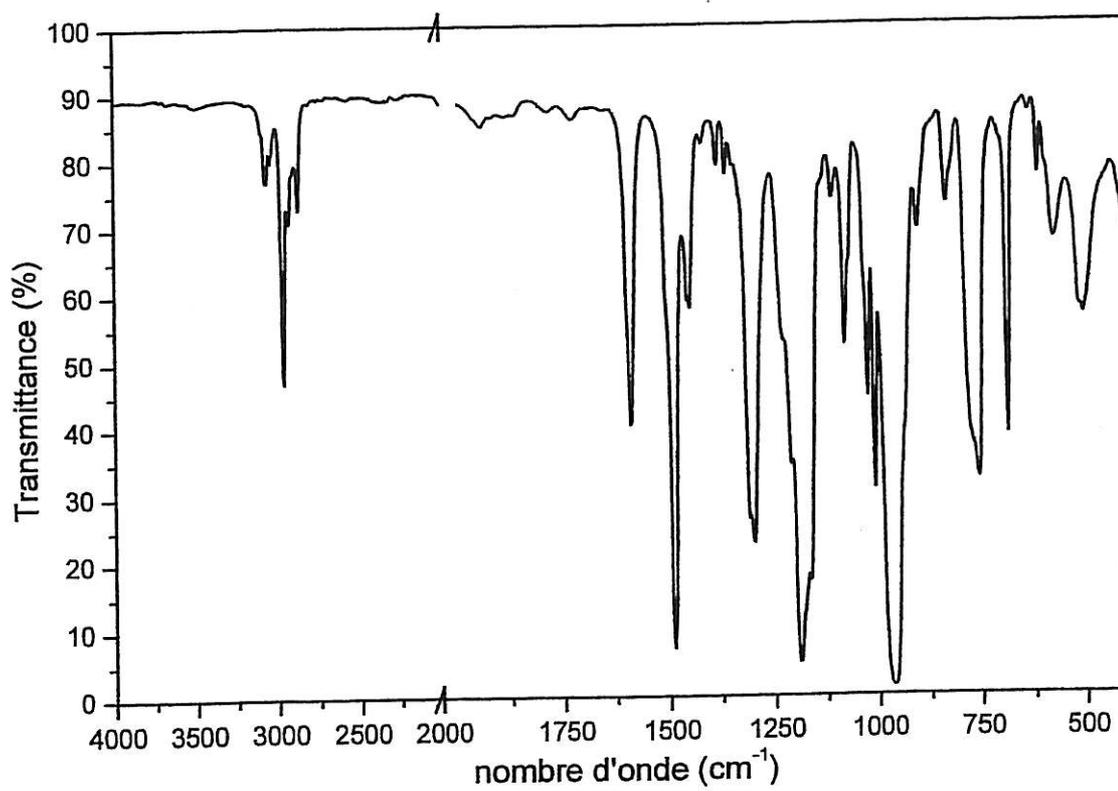
ANNEXE 2 : SPECTRES INFRAROUGE DES ELEMENTS CONSTITUTIFS DE LA PEINTURE M122

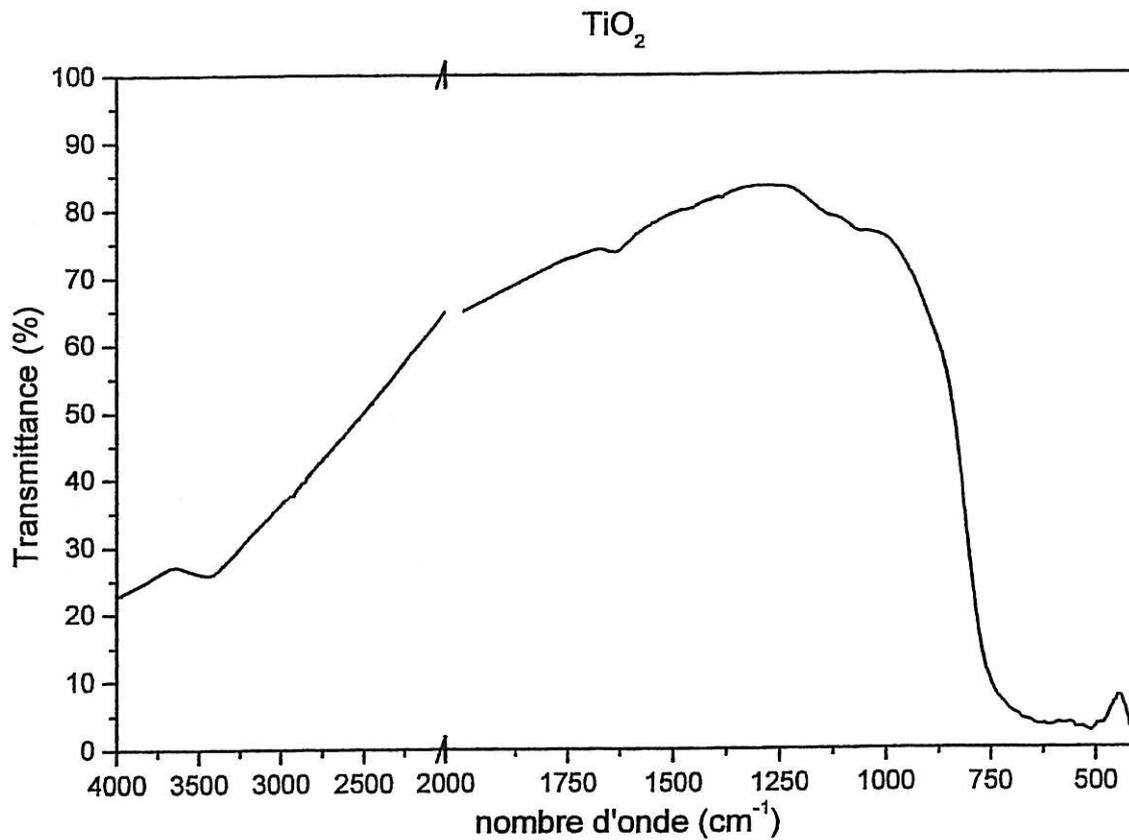
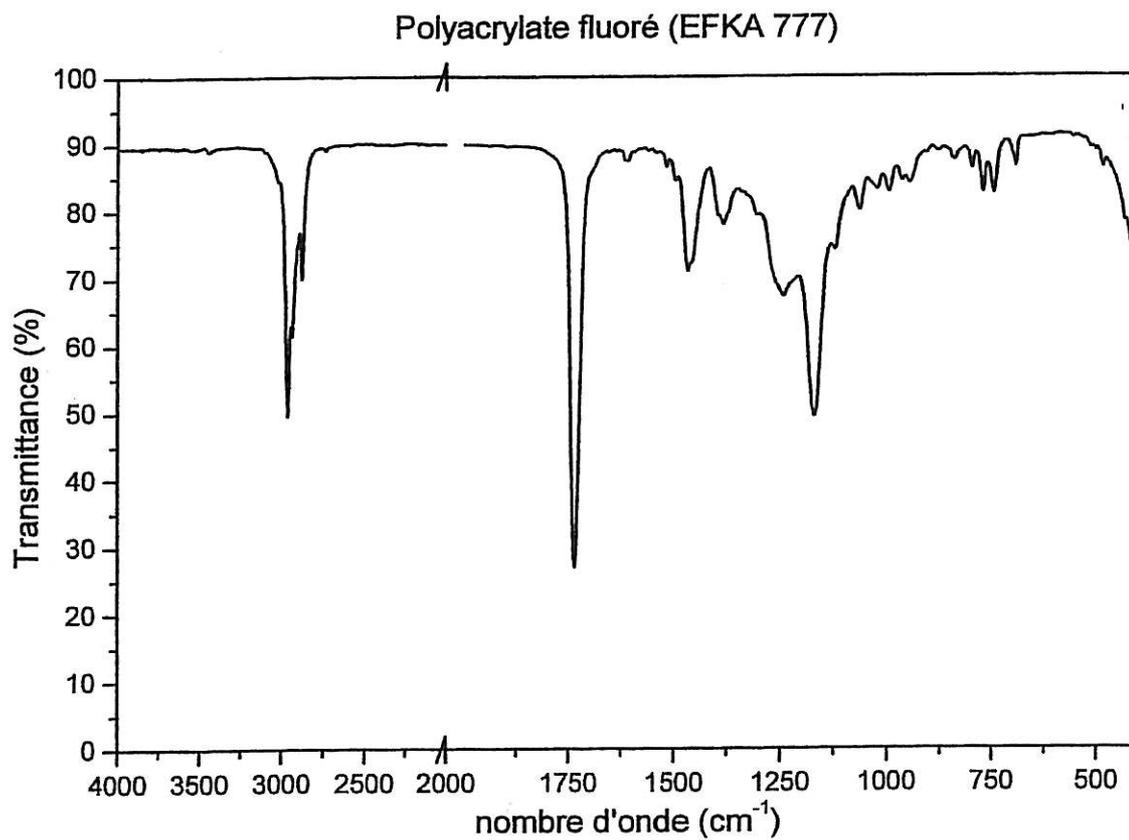


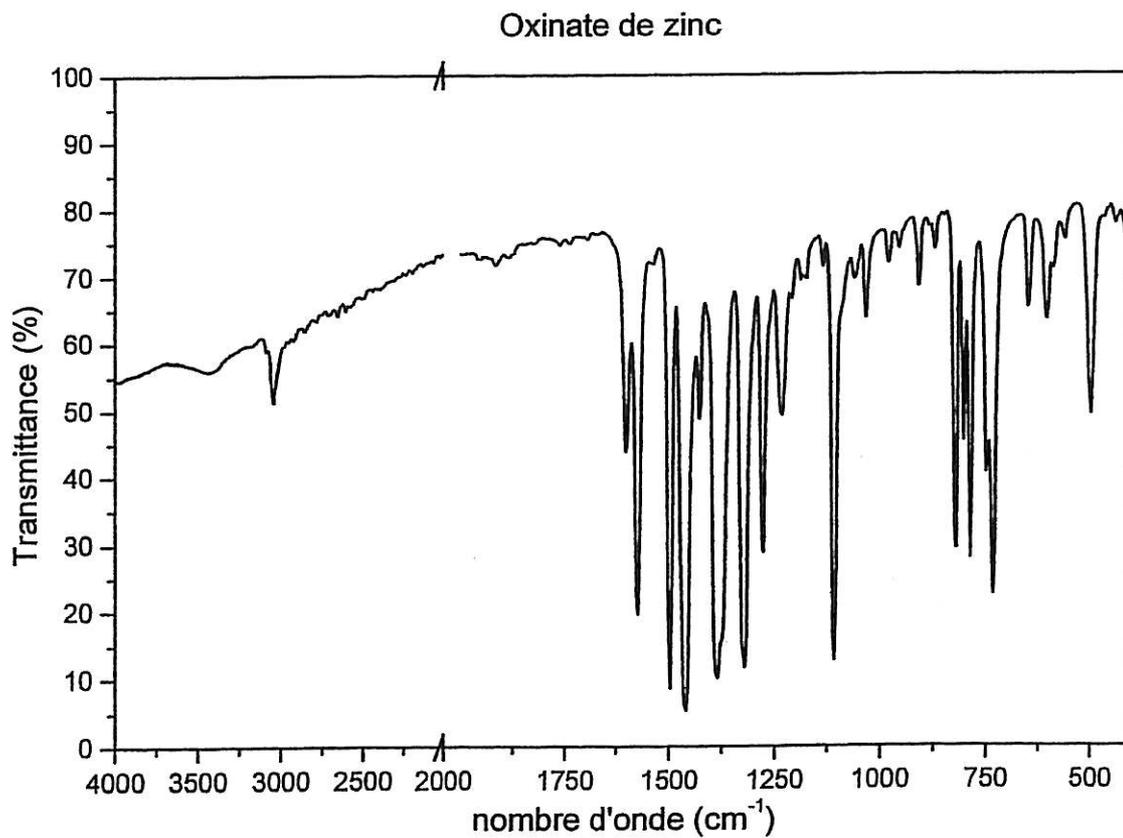
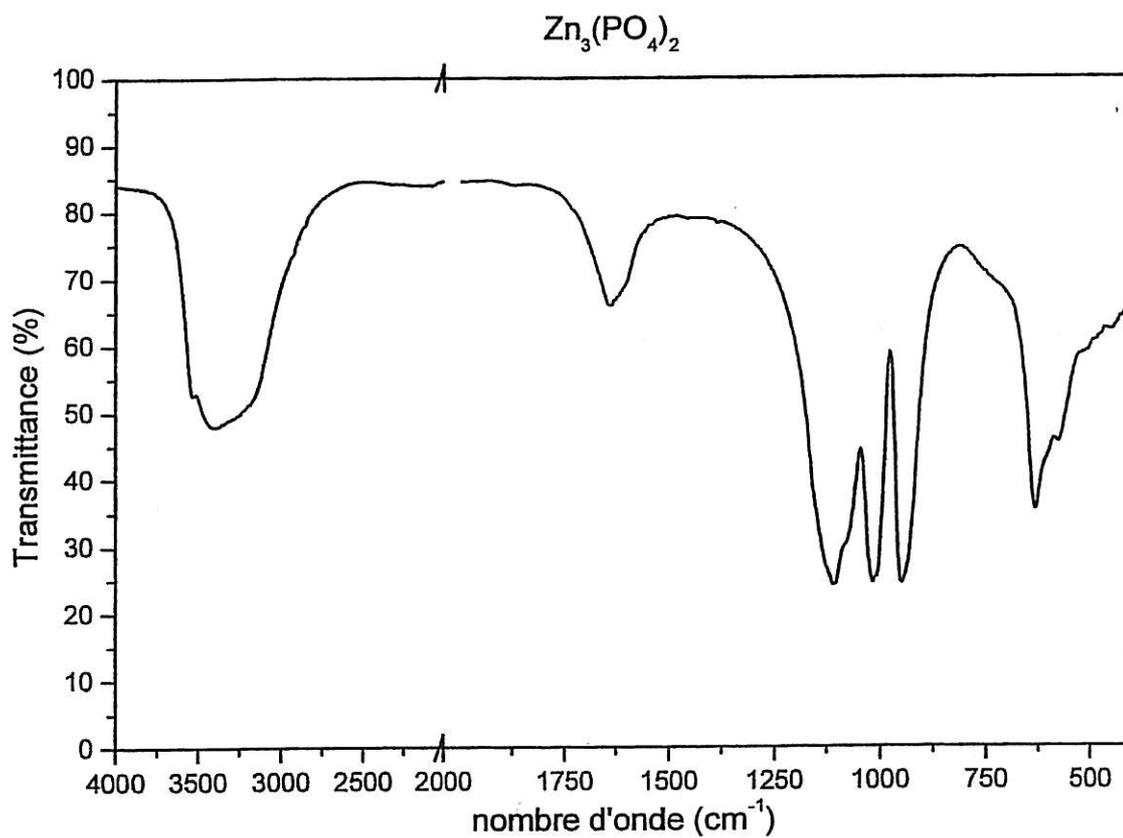
Acétochlorure de polyvinyle (VAGH)

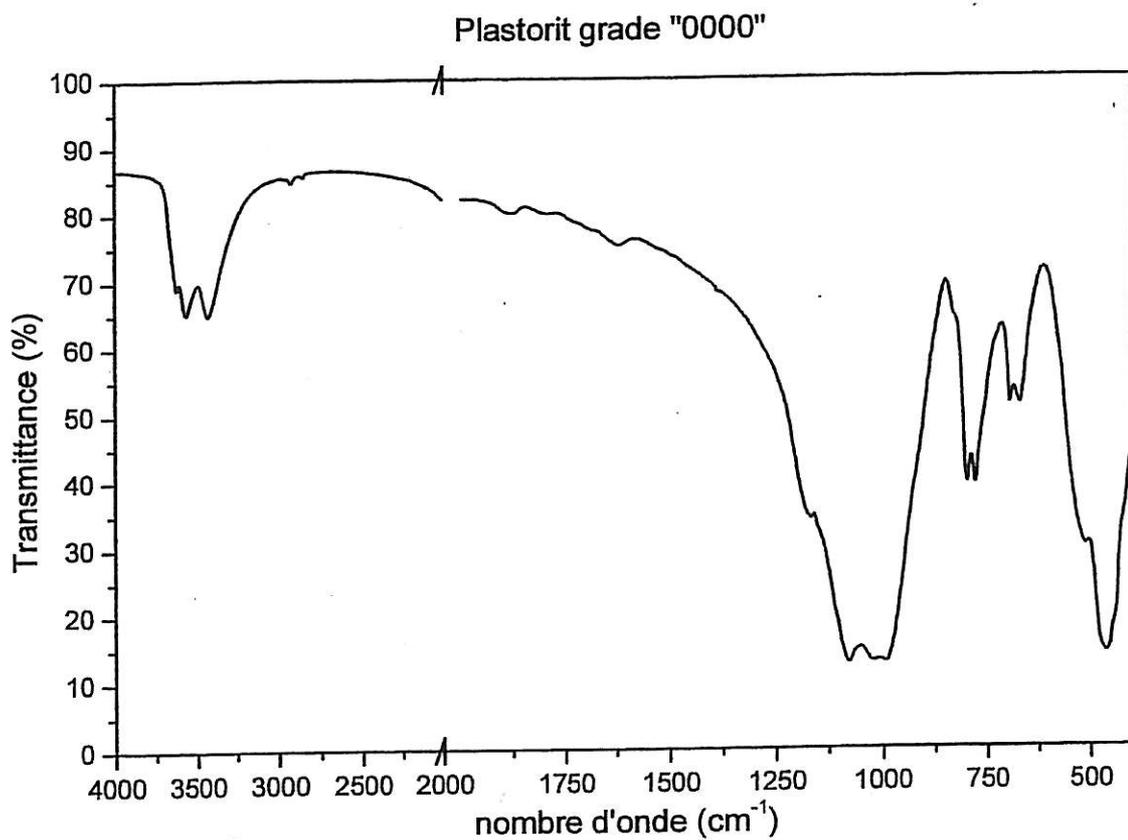


Triarylphosphate

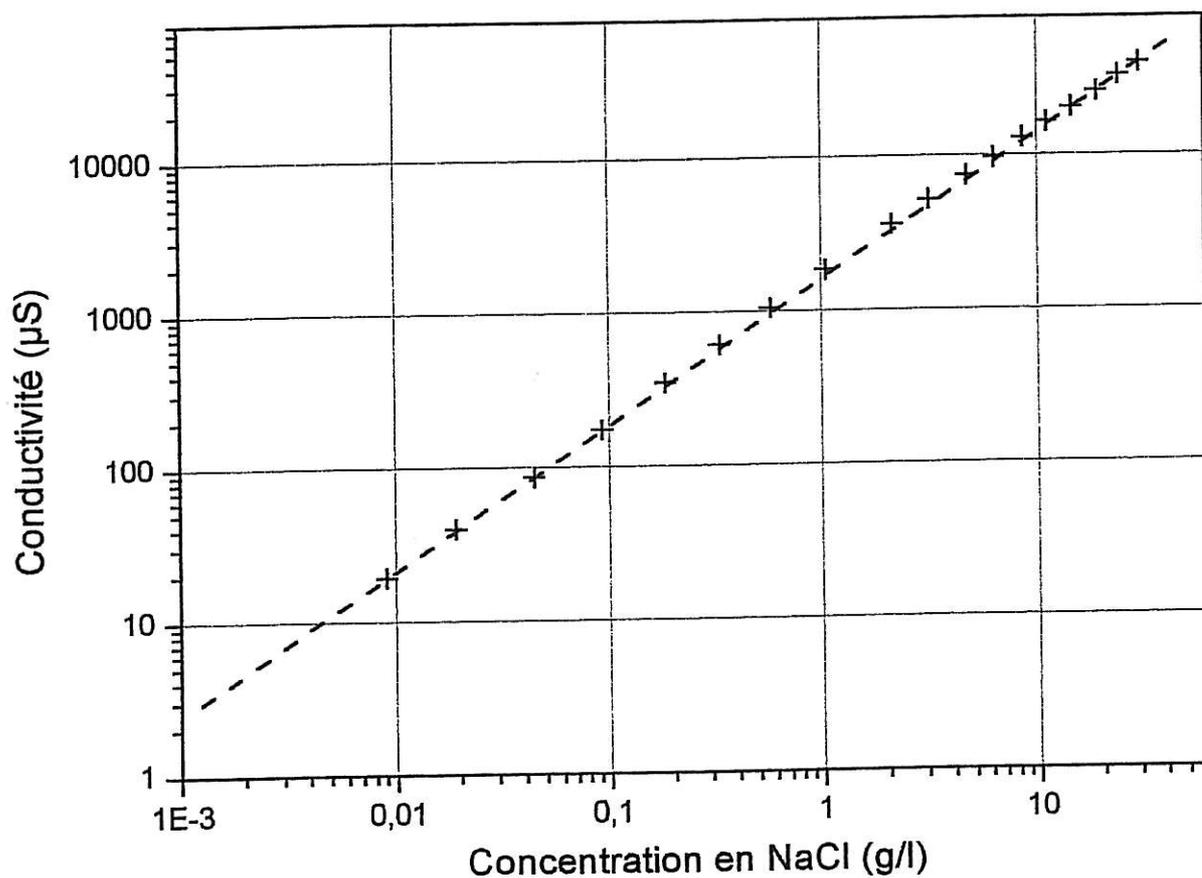




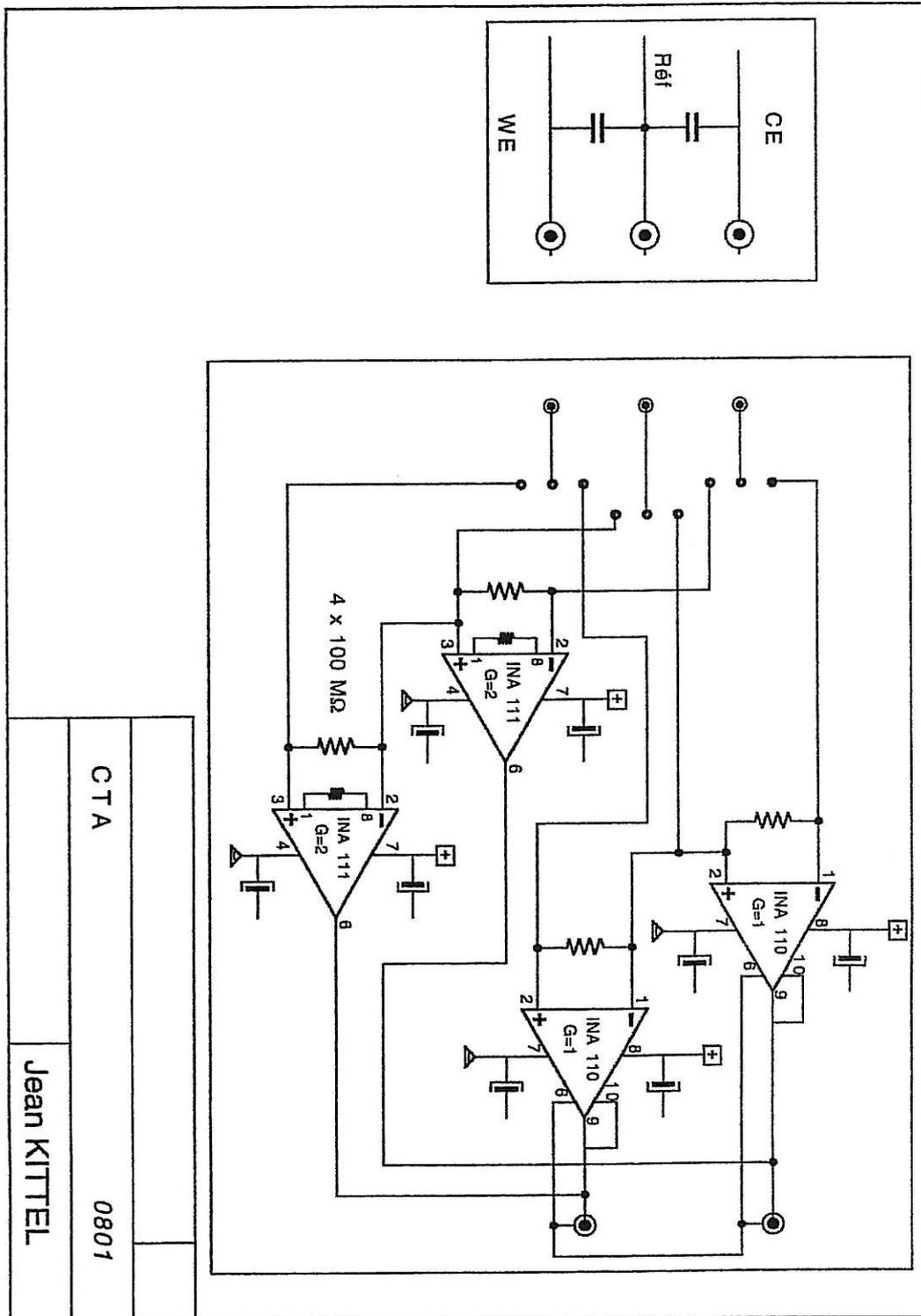




**ANNEXE 3 : COURBE D'ETALONNAGE DE LA
CONCENTRATION EN NaCl EN FONCTION DE LA
CONDUCTIVITE DE LA SOLUTION**



ANNEXE 4 : SCHEMA ELECTRIQUE DU DISPOSITIF SUIVEUR DE POTENTIEL



Résumé

La mise en place de nouvelles normes de protection de l'environnement entraîne des changements de formulation des revêtements de peinture utilisés pour la protection des structures marines. Le retour d'expérience accumulé par de nombreuses années en service des systèmes actuels doit donc être remplacé par d'autres outils de caractérisation. Ce travail vise à améliorer la compréhension de la protection par revêtements et à identifier les modes de dégradation les plus pénalisants.

Le comportement de revêtements de peinture et de vernis époxy-vinylés est comparé. La prise en eau des revêtements est évaluée par SIE par mesures de capacité et est sensible à la température. Une analyse des propriétés diélectriques met en évidence la plastification et la diminution de température de transition vitreuse induites par l'eau absorbée. La faible protection contre la corrosion offerte par le vernis est en contradiction avec la résistance élevée mesurée par SIE. La résistance au transport ionique à travers le film ne peut donc être considérée comme unique critère d'efficacité.

La comparaison entre différentes préparations de surface met en évidence l'importance des interactions film-support sur la protection anticorrosion. Afin de vérifier le caractère non homogène dans l'épaisseur des propriétés du revêtement, une méthode expérimentale originale permettant de séparer les impédances des parties interne et externe du film a été mise au point et utilisée. Les résultats indiquent que la zone interfaciale joue un rôle majeur dans l'action protectrice.

Il devient donc nécessaire de reconsidérer les interprétations jusqu'ici admises de l'impédance des revêtements. Si une résistance de film faible indique toujours une protection dégradée, le maintien à des valeurs élevées est uniquement signe d'une résistance au transport ionique accrue, mais ne permet pas d'écarter un phénomène de corrosion par l'eau pure, sans effet sur la conduction ionique et donc sur les mesures d'impédance.

Summary

The changes in environmental standards lead to modifications in the formulation of paints used for the corrosion protection of marine structures. The experience accumulated by many years use in field for the actual coating systems needs to be replaced by new characterisation tools. This work aims at improving the comprehension of protection by coatings and identifying the most penalising failure modes.

The behaviour of epoxy vinyl paint and varnish was compared. The water uptake of the coatings is evaluated by capacitance measurements and is sensible to temperature. An analysis of the dielectric properties evidences the plasticisation and the decrease of the glass transition temperature induced by the water absorption. The poor corrosion protection offered by the varnish is in contradiction with the high measured by EIS. The resistance to ionic transport through the film can not be considered as unique criteria for an efficient protection.

Comparison between different surface treatments reveals the importance of the film-support interactions on the protection. In order to verify the heterogeneity of the in-depth properties, an original experimental set-up allowing to separate the impedance of the inner and the outer part of the coating is proposed and used. The results indicate that the interfacial region plays a major role in the protection.

It becomes necessary to reconsider the usual interpretation of coatings impedance. If a low resistance always indicate a degraded protection, the maintain to higher values only means a high resistance to ionic transport, but corrosion by pure water through intact film can not be disregarded.