

Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique en température de l'effet barrière et de la mobilité moléculaire lors du cloquage de tôles prélaquées

Pierre Bonin

► To cite this version:

Pierre Bonin. Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique en température de l'effet barrière et de la mobilité moléculaire lors du cloquage de tôles prélaquées. Matériaux. Institut National Polytechnique de Toulouse - INPT, 2022. Français. NNT : 2022INPT0031 . tel-04192275

HAL Id: tel-04192275 https://theses.hal.science/tel-04192275

Submitted on 31 Aug 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.



Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (Toulouse INP)

Discipline ou spécialité :

Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :

M. PIERRE BONIN le vendredi 15 avril 2022

Titre :

Analyse par spectroscopie d'impédance électrochimique en température de l'effet barrière et de la mobilité moléculaire lors du cloquage de tôles prélaquées

Ecole doctorale :

Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche : Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT)

Directeur(s) de Thèse : MME NADINE PEBERE

M. NICOLAS CAUSSE

Rapporteurs :

MME ANNICK HUBIN, VRIJE UNIVERSITEIT BRUXELLES M. VINCENT VIVIER, UNIVERSITE SORBONNE

Membre(s) du jury :

MME KARINE GROENEN SERRANO, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président
M. AURÉLIEN ROGGERO, INSA LYON, Invité(e)
M. DIDIER VERCHERE, SOCIETE ARCELOR, Membre
M. DOMINIQUE THIERRY, Institut de la Corrosion, Invité(e)
MME NADINE PEBERE, TOULOUSE INP, Membre
M. NICOLAS CAUSSE, TOULOUSE INP, Membre

Remerciements :

Ces années de thèse ont été riches en évènements, tant mondiaux avec la Covid-19 que d'un point de vue plus personnel. Mon aventure au CIRIMAT s'achève ici, elle m'a cependant permis de croiser la route de nombreuses personnes qui ont pu jouer des rôles importants dans la réussite de ces travaux.

Je souhaiterais commencer par remercier ma directrice de thèse Nadine Pébère et mon co-directeur de thèse Nicolas Caussé, pour m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche en m'acceptant au sein de l'équipe SURF au départ, devenue par la suite Phypol. Grâce à vous j'ai appris à mieux me connaître et à me surpasser pour atteindre les objectifs fixés. Je vous remercie pour votre suivi et votre disponibilité tout au long de cette thèse.

Je voudrais ensuite remercier Vincent Vivier et Annick Hubin d'avoir accepté le rôle de rapporteur de ces travaux, ainsi que Karine Groenen-Serrano et Didier Verchère d'avoir participés au jury de cette thèse. Je vous remercie pour votre implication dans l'analyse de ces travaux et pour la richesse des discussions qui ont eu lieu lors de la soutenance.

Je remercie particulièrement mon encadrement au sein de l'Institut de la corrosion, Dominique Thierry et Nathalie Le Bozec, pour m'avoir fait confiance dans la réalisation de mes recherches. Votre implication et votre expertise dans le domaine des tôles prélaquées m'ont été d'une aide précieuse dans l'évaluation des données expérimentales obtenues.

Je souhaite ensuite remercier Aurélien Roggero, mon co-bureau au début de cette thèse, et qui m'a initié au traitement de données à l'aide d'Origin et à l'utilisation du formalisme de la permittivité. Merci aussi pour toutes ces heures que nous avons passées au laboratoire à essayer de comprendre les origines du bruit présent sur les impédances.

J'étends ensuite mes remerciements à l'ensemble des membres du laboratoire, aussi bien permanents que doctorants, avec lesquels j'ai passé de très bons moments, et qui ont toujours été là pour me conseiller ou tout simplement discuter. Parmi eux je tiens particulièrement à remercier la team Discord qui m'a beaucoup aidé à tenir pendant le confinement. J'espère que l'on pourra se refaire des sessions à l'occasion. Je remercie aussi particulièrement les doctorants avec qui j'ai partagé le céleri du RU semaine après semaine (et je m'excuse auprès de ceux ayant subits les « RU ? » intempestifs sur la conversation commune).

Je tiens aussi à remercier mes amis, de différents horizons qui m'ont soutenu et supporté pendant toutes ces années et qui encore aujourd'hui contribuent à faire de moi ce que je suis.

Pour finir, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenu et encouragé au fil de ces années, et qui a grandement contribué à la réussite de ces travaux.

Table des matières

Introduct	ion	1
I. Bibli	iographie	7
I.1.	Modes de dégradation principaux des tôles prélaquées	8
I.1.1.	Vieillissement du polymère	9
I.1.2.	Cloquage par contraintes mécaniques	11
I.1.3. Cloquage par migration osmotique (contamination de surface).		11
I.1.4.	Cloquage par corrosion du substrat métallique	13
I.2.	Caractérisation de la protection contre la corrosion	15
I.2.1.	Suivi de la prise en eau	16
1.2.2.	Analyse de la mobilité moléculaire	19
I.3.	Détection du cloquage	21
I.3.1.	Suivi et modélisation du cloquage par SIE	21
1.3.2.	Accélération du vieillissement	23
I.4.	Conclusions	27
II. Mat	tériaux et méthodes	29
II.1. Matériaux		30

II.2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)31
II.2.1.	Cellules électrochimiques31
II.2.2.	Choix des paramètres expérimentaux33
II.2.3.	Conditions expérimentales34
II.2.4.	Détermination de la prise en eau36
II.2.5.	Analyse par circuits électriques équivalents
II.3.	Techniques de caractérisation des revêtements37
II.3.1.	Analyse calorimétrique différentielle (ACD)
II.3.2.	Gravimétrie
II.3.3.	Microscopie optique38
II.3.4.	Microscopie électronique à balayage (MEB)
III. Car	actérisation des propriétés barrière des systèmes PES 1 et PES 2 41
III.1.	Analyse des diagrammes de SIE au cours du temps d'immersion42
III.1.1.	Module basse fréquence44
III.1.2.	Constante de temps et temps de relaxation45
III.1.3.	Prise en eau sur les systèmes « as-received »51
III.1.4.	Conclusions partielles58
III.2.	Influence de la prise en eau sur la mobilité moléculaire des revêtements 59
III.2.1.	Méthodologie de détermination de la fraction volumique d'eau60
III.2.2.	Fraction volumique d'eau et plastification des systèmes étudiés 66
III.2.3.	Conclusions partielles69
III.3.	Accélération du vieillissement du système70
III.3.1.	Influence de variations de température sur les propriétés barrière70
III.3.2.	Conclusions partielles78
111.4.	Conclusions
IV. Acc	élération des mécanismes de vieillissement par la température81

IV.1.	Spectroscopie d'impédance en température pour le système PES 1 82		
IV.1.1.	Diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion		
IV.1.2.	Détermination des temps de cloquage par SIE85		
IV.1.3.	Propriétés barrière		
IV.1.4.	Conclusions partielles94		
IV.2.	Etude comparative des systèmes PES 1 et PES 2 en immersion à 60 °C 94		
IV.2.1.	Diagrammes d'impédance du système PES 2 à 60 °C		
IV.2.2.	Temps de relaxation et fraction volumique d'eau		
IV.2.3.	Conclusions partielles99		
IV.3.	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100		
IV.3.1.	Analyses des cloques sur le système PES 1 101		
IV.3.2.	Circuits électriques équivalents proposés104		
IV.3.3.	Analyse des paramètres associés aux revêtements108		
IV.3.4.	Analyse des paramètres associés à la corrosion		
IV.3.5.	Comparaison de la surface affectée déterminée par SIE et par observation		
visu	elle		
IV.3.6.	Conclusions partielles117		
IV.4.	Conclusions 118		
Conclusio	ns générales		
Annexes .			
A1 – Correction de chute ohmique			
A2 – Constante de temps associée à la manifestation diélectrique de la transition			
vitreuse et à la corrosion131			
A3 – Influence de la constante de temps sur la détermination de la prise en eau 133			
Références			

Introduction

Les tôles prélaquées (Figure 1) sont largement utilisées dans des applications industrielles parmi lesquelles les plus connues sont le bâtiment (bardage, couverture, façade), l'industrie agroalimentaire et l'automobile. La technique du prélaquage consiste à déposer, par un procédé en continu, un revêtement organique sous forme de peinture sur une bande d'acier galvanisé. La surface métallique est soumise, au préalable, à une série d'étapes de préparation (dégraissage, conversion chimique) pour optimiser l'adhérence de la peinture. Les opérations suivantes consistent à déposer par enduction une couche de primaire suivie d'une ou plusieurs couches de finition [1]. La tôle prélaquée obtenue est enfin bobinée avant d'être envoyée à l'utilisateur final. Ce processus de fabrication a l'avantage de fournir aux utilisateurs finaux un matériau déjà revêtu, ne nécessitant qu'une étape de découpe et de formage supplémentaire avant de pouvoir être utilisé. Le revêtement utilisé doit posséder non seulement une bonne déformabilité afin de faciliter les opérations de formage [2,3] mais aussi offrir une protection durable contre la corrosion du substrat métallique. Pour cela, il doit présenter un niveau élevé d'adhésion au substrat métallique, limiter l'arrivée des espèces agressives jusqu'au substrat (propriétés barrière) et contenir des inhibiteurs de corrosion qui pourront protéger le substrat métallique via différents mécanismes (formation de couche passives, contrôle du pH local, inhibition sacrificielle, etc...) lors d'une défaillance du revêtement.



Figure 1 : Schéma de la composition d'une tôle prélaquée [4].

Le revêtement organique des tôles prélaquées est composé de deux couches, le primaire et la finition. Les revêtements organiques utilisés pour fabriquer les tôles prélaquées sont répartis selon plusieurs grandes familles. La plus couramment utilisée est celle des polyesters (PES) avec 74 % des parts de marché en 2020 (European Coil Coating Association). Ces revêtements sont généralement appliqués à des épaisseurs qui varient entre 25 µm et 60 µm en fonction des conditions d'utilisation du matériau [5–7].

La résistance aux dégradations environnementales des tôles prélaquées doit répondre aux exigences de durabilité du secteur d'application. Des tests de vieillissements accélérés ont été mis en place par les acteurs industriels pour classer les systèmes en fonction de leur durabilité et garantir leurs performances. L'Institut de la Corrosion, laboratoire de recherche et d'expertise en corrosion, est spécialisé dans la réalisation de ces essais. Il coordonne également des programmes de recherche industriels pour évaluer la tenue à la corrosion des systèmes prélaqués selon leur application et pour déterminer, comprendre et prédire leur résistance à la corrosion. Au-delà du vieillissement par rayonnement ultraviolet ou de la délamination en bords de plaques, le cloquage reste le mode de dégradation le plus courant et le plus complexe à analyser. Il met en jeu les propriétés barrière du revêtement, son comportement mécanique, son adhésion au substrat, mais aussi la corrosion de ce dernier.

Dans ce contexte, il semble donc important d'identifier les différents mécanismes de vieillissement et de suivre les paramètres associés jusqu'à l'initiation puis au développement du cloquage. A cet égard, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique pertinente puisqu'elle permet de sonder certaines propriétés du revêtement

polymère (propriétés barrière, propriétés diélectriques, mobilité moléculaire) ainsi que l'interface entre le revêtement et le substrat (corrosion, adhésion). Elle présente l'avantage de permettre le suivi de ces propriétés *in situ* (en immersion) et de manière non destructive.

Cette étude propose une analyse comparative par SIE de deux systèmes de tôles prélaquées basés sur des revêtements à base de polyester (PES). Les systèmes sélectionnés ont été évalués par différents tests utilisés dans l'industrie : l'exposition naturelle en atmosphère marine, le test du brouillard salin (exposition des échantillons à un brouillard salin neutre à 5% de NaCl), le test Bac-Ford (immersion des échantillons dans de l'eau déminéralisée à 40 °C) et le test de stockage (empilement de tôles dans une atmosphère humide avec des variations de température). Les résultats sont regroupés dans le Tableau 1 qui présente le niveau de dégradation observé sur les échantillons de 1 à 6 (1 correspond à un échantillon qui ne présente pas de cloques et 6 correspond à un échantillon fortement dégradé). Elle est basée sur la norme ISO 4628-2 [8] et regroupe les deux paramètres utilisés pour évaluer le cloquage (surface et nombre de cloques) en une seule notation.

Système	Exposition naturelle (Atmosphère marine) (1 an (≈ 8500 h))	Brouillard salin neutre (1000 h)	Bac-Ford (2000 h)	Test de stockage (1000 h)
PES 1	1	3	2	5
PES 2	3	3	4	3

Tableau 1 : Résultats des tests de cloquage accélérés sur les systèmes PES 1 et PES 2

L'exposition des échantillons à une atmosphère marine rend compte d'un cloquage plus important pour le système PES 2 que pour le système PES 1. Les systèmes étudiés n'ont pas pu être différenciés à l'aide du test du brouillard salin. Le test Bac-Ford indique une meilleure résistance au cloquage pour le système PES 1 alors que le test de stockage indique une meilleure résistance au cloquage pour le système PES 2. Il est important de noter que ces classements contradictoires sont obtenus pour des sollicitations différentes et après des durées différentes. Ils ne rendent compte ni du temps nécessaire à l'initiation du cloquage, ni des mécanismes de cloquage mis en jeu.

Il apparaît donc que les tests de vieillissement accélérés peuvent conduire à des classements des systèmes prélaqués différents. Il en résulte que le lien entre les résultats de ces tests et les effets de l'exposition des tôles prélaquées en conditions de service n'est pas évident. De ce fait, la prédiction du vieillissement est fortement compromise par le manque de compréhension des mécanismes de vieillissement des différents constituants des systèmes prélaqués.

C'est dans ce contexte que les deux systèmes PES 1 et PES 2 sont étudiés par SIE dans différentes conditions expérimentales, afin d'identifier des marqueurs de vieillissement du système (polymère, interface) et de cloquage sur les données d'impédance. Le comportement de ces marqueurs est analysé lors de l'apparition du cloquage et de son développement pour caractériser, d'une part, phénoménologiquement la dégradation de l'effet barrière au cours de l'immersion et, d'autre part, la corrosion à l'interface avec le substrat métallique. Une originalité de cette étude est de proposer une analyse SIE en température pour accélérer le vieillissement, déclencher le cloquage dans des délais raisonnables, et identifier les lois de comportement en température des différentes propriétés suivies.

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique en lien avec les différents points abordés. Dans un premier temps, des généralités sur les modes de dégradation principaux des tôles prélaquées sont présentées. Puis, différentes méthodes de caractérisation des propriétés d'un système revêtement/substrat sont abordées. Enfin, différentes méthodes d'accélération du vieillissement des tôles prélaquées sont décrites.

Le chapitre II présente les matériaux utilisés ainsi que les conditions expérimentales des essais effectués.

Dans le chapitre III, les systèmes PES 1 et PES 2 sont caractérisés par SIE, dans un premier temps lors d'immersions longues (> 6 mois) dans une solution de NaCl 0,5 M à température ambiante. Puis, les marqueurs de vieillissement sont analysés dans diverses conditions initiales afin d'identifier les phénomènes physiques qu'ils représentent. La prise en eau du revêtement PES 1, déterminée à partir des données d'impédance, est mise en regard de mesures gravimétriques. Une étude de la mobilité moléculaire par analyse calorimétrique différentielle est effectuée afin d'établir un lien avec les données d'impédance. Enfin, des

essais en température sont mis en œuvre sur le système PES 1 pour évaluer l'accélération du vieillissement engendrée par une augmentation de la température lors d'une immersion.

Dans le chapitre IV, les tôles prélaquées sont étudiées lors d'immersions en température allant de la température ambiante à 60 °C. Une première partie est consacrée au suivi des marqueurs de vieillissement précédemment identifiés en fonction de la température. Cela permet de déterminer l'influence de la température sur les propriétés étudiées. Dans une deuxième partie, les résultats du vieillissement accéléré à 60 °C sont analysés. La forme et la composition des cloques du système PES 1 sont observées, puis les différences de cloquage entre les deux systèmes étudiés sont analysées. Pour ce faire les données d'impédance des deux systèmes PES sont analysées à l'aide de circuits électriques équivalents, pour permettre une estimation de la surface affectée par le cloquage par impédance, puis visuellement.

Les résultats importants de ces travaux sont rappelés à la fin de ce mémoire.

I. Bibliographie

Sommaire

I.1.	Modes de dégradation principaux des tôles prélaquées8
I.1.1.	Vieillissement du polymère9
I.1.2.	Cloquage par contraintes mécaniques11
I.1.3.	Cloquage par migration osmotique (contamination de surface)11
I.1.4.	Cloquage par corrosion du substrat métallique13
1.2.	Caractérisation de la protection contre la corrosion15
I.2.1.	Suivi de la prise en eau16
1.2.2.	Analyse de la mobilité moléculaire19
1.3.	Détection du cloquage21
I.3.1.	Suivi et modélisation du cloquage par SIE21
1.3.2.	Accélération du vieillissement23
1.4.	Conclusions

Tout d'abord les modes de dégradation principaux des tôles prélaquées seront évoqués, notamment avec la formation de cloques. Dans un second temps différentes méthodes de caractérisation de la protection offerte par les revêtements organiques seront détaillées, et plus particulièrement l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique. Enfin, une dernière partie sera consacrée à l'accélération du vieillissement des tôles prélaquées par augmentation de la température d'immersion.

I.1. Modes de dégradation principaux des tôles prélaquées

Une des dégradations les plus communes des tôles prélaquées est la délamination du revêtement en bords de tôles [7]. Cette dégradation est inhérente au mode de fabrication du matériau. En effet, elles sont revêtues sur une ligne de fabrication avant d'être découpées puis mises en forme, ce qui implique des zones ou le substrat métallique est exposé. Ces zones, si elles ne sont pas protégées, peuvent devenir des points faibles du matériau et être le siège de délamination et/ou corrosion qui se propage ensuite à l'ensemble de la pièce. Cette délamination induite par la corrosion peut être anodique, avec notamment la dissolution du zinc qui rompt la liaison entre le substrat métallique et le revêtement [9]. Elle peut aussi être liée à des phénomènes cathodiques, à travers l'hydrolyse des liaisons substrat/revêtement due à une alcalinisation du milieu causée par la création d'ions OH⁻ lors de la réduction de l'oxygène [10]. Les conditions d'utilisation des tôles prélaquées, notamment en extérieur, peuvent aussi dégrader le revêtement, notamment avec le vieillissement chimique induit par le rayonnement UV, qui peut, entre autres, faire perdre les caractéristiques esthétiques du revêtement (brillance, couleur) [11]. Enfin, un mode de dégradation particulièrement rencontré sur les tôles prélaquées est le cloquage [7]. Il consiste en l'apparition de cloques en surface du système au cours du temps. Ce type de dégradation est lié à la souplesse des revêtements utilisés pour les tôles prélaquées, qui permet la déformation du revêtement et la formation de cloques. L'apparition de cloques s'accompagne généralement de corrosion du substrat métallique. Plusieurs possibilités sur l'origine des cloques sont évoquées, la corrosion pouvant être initiatrice ou simplement une conséquence de la formation d'une cloque et/ou une contribution à son élargissement [7].

I.1.1. Vieillissement du polymère

Les revêtements polymères sont sujets à dégradation au cours du temps. Ces dégradations peuvent être accélérées par certains facteurs environnementaux comme la température, l'humidité et l'ensoleillement.

I.1.1.1. Prise en eau

Lors de l'utilisation de tôles prélaquées en extérieur, l'exposition à l'humidité ambiante ou à la pluie est considérée comme un paramètre important réduisant leur durée de vie. La prise en eau du revêtement polymère de la tôle prélaquée est considérée comme un facteur de dégradation majeur. Elle est en effet décrite comme la cause de l'apparition de cloques et / ou de corrosion au sein des systèmes revêtement organique / substrat métallique [7,12,13]. L'étude de ce phénomène est donc importante pour la compréhension des mécanismes de dégradation des tôles prélaquées.

La prise en eau d'un revêtement a, de plus, une influence directe sur sa température de transition vitreuse, ce qui peut changer l'état du revêtement, pouvant le faire passer d'un état vitreux à un état caoutchoutique via un mécanisme de plastification [14-19]. Cela est d'autant plus vrai pour les tôles prélaquées qui, du fait des contraintes subies lors du formage, doivent avoir une température de transition vitreuse proche de la température ambiante. A l'état vitreux, la mobilité des chaînes du polymère est très faible et limite la diffusion d'espèces en son sein, notamment la prise en eau. Le passage à l'état caoutchoutique marque l'apparition de mouvements coopératifs des chaînes sur quelques monomères, ce qui augmente la mobilité moléculaire, et donc la capacité de prise en eau par rapport à l'état vitreux [17,18]. Ce changement de la mobilité moléculaire a aussi un effet sur les propriétés mécaniques du revêtement, dont la souplesse va augmenter avec l'augmentation de la mobilité moléculaire. La transition vitreuse peut être évaluée via des sollicitations en fréquence permettant d'obtenir la manifestation diélectrique de la transition vitreuse (spectroscopie diélectrique dynamique [20] et analyse mécanique dynamique [21]) ou en température, permettant d'obtenir la température de transition vitreuse (analyse calorimétrique différentielle à balayage (ACD) [22]). La variation de la transition vitreuse provoquée par le phénomène de plastification est un phénomène réversible, la désorption de l'eau permet de retrouver l'état d'origine du polymère (en dehors des phénomènes de lixiviation d'éléments de formulation). Cependant, la transition vitreuse est aussi influencée

par le vieillissement chimique, qui lui est de nature irréversible, avec par exemple l'hydrolyse des chaînes du polymère, ou la rupture de liaisons chimiques par photocatalyse, qui diminuent la température de transition vitreuse [6].

L'utilisation des différentes méthodes d'évaluation de la température de transition vitreuse ou de sa manifestation diélectrique pose parfois problème en milieu immergé (séchage de l'échantillon humide lors de la mesure en ACD par exemple), c'est pourquoi l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour le suivi de ce paramètre présente un fort intérêt [16,23–26].

I.1.1.2. Hydrolyse des polymères

L'hydrolyse des polymères est un phénomène résultant de la rupture des chaînes polymères sous l'action d'une molécule d'eau. Cette dégradation est le plus souvent étudiée par spectroscopie infrarouge ou spectroscopie Raman [27–29], mais elle peut aussi être observée par des méthodes indirectes, telles que la perte de masse [30] et le changement des propriétés optiques du revêtement (brillance et couleur) [28]. Les techniques de spectroscopie ont l'avantage d'analyser les liaisons chimiques au sein du polymère et par conséquent d'identifier quelles sont celles qui évoluent (se rompent ou se forment) au cours du vieillissement du matériau étudié, contrairement aux méthodes indirectes qui n'observent que les effets sur les propriétés du matériau.

La dégradation d'un revêtement via l'hydrolyse est un phénomène accéléré par la température et influencé par le pH. La gamme de température pour laquelle ce phénomène survient et la vitesse de dégradation du matériau dépendent des polymères utilisés et du milieu en contact avec le revêtement [30,31]. La dégradation peut ainsi être accélérée par un pH faible [32,33], cependant un pH alcalin est considéré comme étant le plus néfaste dans la plupart de cas [10,30–32]. Les dégradations causées par le phénomène d'hydrolyse sont un phénomène local et inhomogène créant des défauts au sein du revêtement [34].

Dans le cas des tôles prélaquées, les revêtements utilisés dans l'industrie sont relativement stables vis-à-vis de l'hydrolyse [35]. Elle peut cependant être accentuée par les rayons UVs qui dégradent le revêtement et accélèrent l'hydrolyse par photolyse [6,28,33,36].

I.1.2. Cloquage par contraintes mécaniques

La prise en eau au sein d'un revêtement polymère est présentée comme une condition nécessaire à l'apparition de cloques [37,38]. Les mécanismes à l'origine de la formation de ces cloques sont cependant complexes et mettent en jeu différentes propriétés du matériau [37– 40]. Une des explications avancées est la présence de contraintes internes au sein du polymère. En effet, l'absorption d'eau au sein d'un revêtement génère un phénomène de gonflement qui augmente le volume total du revêtement [37,38]. Ce phénomène a lieu dans les trois directions de l'espace dans le cas d'un film libre, mais pour un film supporté le volume ne peut augmenter que dans la direction normale au substrat ce qui engendre des contraintes mécaniques au sein du revêtement [12,37,40,41]. Une partie de ces contraintes serait alors relâchée par la formation de cloques dans des zones de faible adhérence. La présence d'eau à l'interface métal/revêtement permettrait la rupture des liaisons métal/polymère [40]. Ces observations sont supportées par le fait que certaines cloques ne contiennent pas de produits de corrosion [40].

Le cyclage entre état sec et état humide, et à différentes températures d'utilisation peut être considéré comme étant un facteur accélérant l'apparition du cloquage car il génère une accumulation de contraintes au fil des cycles [12].

I.1.3. Cloquage par migration osmotique (contamination de surface)

La prise en eau peut conduire à l'accumulation de liquide au sein du revêtement et/ou à l'interface revêtement/substrat. La contamination de cette interface par des espèces hydrophiles est par conséquent déterminante. Certaines espèces chimiques sont en effet délétères pour la tenue dans le temps d'un revêtement, notamment les espèces ioniques. La présence de ces espèces dans des contaminations de surface crée un gradient de concentration en eau au sein du revêtement, qui entraîne une accumulation de liquide puis le décollement du revêtement et la formation d'une cloque [38,42].

Ce type de mécanisme de formation de cloques par migration osmotique est le plus communément admis dans la littérature [7,38,43,44]. Cependant, en l'absence de contamination, l'arrivée des espèces hydrophiles à l'interface substrat/revêtement n'est pas décrite. Ce mécanisme décrit donc l'expansion des cloques plus que l'initiation de celle-ci comme schématisé sur la Figure 2. La croissance de la cloque est alimentée par l'accumulation

d'eau à l'interface métal/polymère dans des zones de faible adhérence contaminées par une espèce hydrophile (Figure 2 a). Lorsque la pression osmotique au sein de la cloque est suffisante cette dernière s'étend par déformation et/ou élargissement de son rayon (Figure 2 b et c). Cette première étape d'expansion est uniquement contrôlée par la pression osmotique au sein de la cloque, la corrosion du substrat métallique n'est pas nécessaire à ce développement. Cette dernière peut intervenir par la suite dans le développement de la cloque, ce qui peut en accélérer le développement jusqu'à rupture de la cloque ou délamination complète du revêtement (Figure 2 d et f) [41].



Figure 2 : Scénarios d'expansion d'une cloque à partir de migration osmotique [41]. ((a) initiation de la cloque sur un site de faible adhésion / une contamination de surface, (b) croissance de la cloque par déformation et/ou (c) croissance par augmentation du rayon de la cloque, (d) rupture et corrosion après déformation, (e) stabilisation de la cloque, (f) délamination du revêtement).

La présence d'espèces hydrophiles peut aussi avoir des conséquences au sein même du revêtement, notamment avec le piégeage de solvant hydrophile dans la matrice du polymère lors de réticulations mal maîtrisées. Ces poches de solvants peuvent servir de points de nucléation à des cloques qui se forment et s'agrandissent dans l'épaisseur du revêtement [38,41]. L'adhérence du revêtement au substrat peut être améliorée par des étapes de préparation de surface adaptée et le dépôt d'une couche de conversion, permettant de contrôler la composition de la surface et donc de limiter les phénomènes de migration osmotique causés par d'éventuelles contaminations [45]. L'adhérence du revêtement au substrat est un paramètre déterminant dans la résistance au cloquage d'un système, notamment l'adhésion en conditions humides [39,46]. Certains auteurs considèrent que l'adhérence d'un revêtement à son substrat conditionne son efficacité [39]. Pour d'autres, l'adhérence n'a qu'un effet seuil : un minimum d'adhérence est requis pour obtenir une bonne protection [45,47].

I.1.4. Cloquage par corrosion du substrat métallique

La corrosion d'un substrat métallique est considérée comme possible uniquement lorsque de l'eau est présente à la surface du substrat en quantité suffisante et accompagnée d'espèces facilitant la réaction de corrosion (O₂, H⁺, Cl⁻). La plupart des revêtements ont une prise en eau rapide, sans pour autant déclencher immédiatement de la corrosion [12,48]. Afin que la corrosion puisse se déclencher, il est nécessaire qu'une quantité d'eau minimale s'accumule en un point. Différentes hypothèses sur cette quantité d'eau nécessaire au départ de la corrosion en présence de chlorures ont été proposées et regroupées dans l'article de Croll [12]. Les résultats vont d'une épaisseur d'eau minimale de 0,5-1 nm (quantité d'eau nécessaire à un comportement « *bulk* »), au nombre de molécules d'eau nécessaires pour solvater une paire d'ions NaCl (moins de 1 nm ³) [12]. La corrosion est le plus souvent rendue possible par la présence d'ions à l'interface métal/revêtement. La cinétique de perméation de ces derniers est donc un facteur important dans la compréhension du phénomène de corrosion [46,49]. La vitesse de perméation des ions au sein d'un revêtement est très faible et peut par conséquent être un facteur limitant de la corrosion [12,38,50].

Dans le cas des tôles prélaquées possédant une couche de zinc (galvanisation), la corrosion du zinc conduit à la formation de différents oxydes selon les conditions environnementales. Les produits de corrosion les plus couramment observés en présence de chlorures sont l'oxyde de zinc (ZnO), l'hydrozincite ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), et la simonkolleite ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) (Figure 3). La présence d'hydroxyde de zinc ($Zn(OH)_2$) et de chlorure de zinc ($ZnCl_2$) est parfois observée [51–56].



Figure 3 : Micrographie MEB de simonkolleite après 6h de synthèse [57].

Plusieurs scénarios de formation et de développement des cloques sont possibles :

Un cas de figure implique une séparation des réactions anodique et cathodique de la corrosion du substrat par un revêtement adhérent. Dans ce cas la corrosion du substrat à lieu à l'anode, et la réduction a lieu à la cathode. Ces deux réactions sont liées électroniquement par le transfert d'électrons ayant lieu au sein du substrat métallique, et le transport ionique est assuré par la diffusion des ions au sein du revêtement [47]. Ce cas de figure peut être rencontré lorsqu'un défaut est présent dans le revêtement et joue le rôle de l'anode, par exemple dans le cas de blessures. Des cloques peuvent alors se former à la cathode, avec pour particularité de ne pas contenir de produits de corrosion [58]. La conductivité ionique du revêtement est alors un facteur limitant la réaction de corrosion. Celle-ci détermine la facilité avec laquelle la corrosion peut s'établir, plus elle est élevée, plus la réaction de corrosion sera facilitée [47,49].

Un deuxième cas de figure consiste à avoir l'anode et la cathode située au sein du même défaut, ce qui permet à la cloque de se développer plus rapidement [47]. Ce cas de figure peut par exemple être rencontré à la suite de la création de cloques par migration osmotique ou par contraintes mécaniques lorsque le milieu change suffisamment pour sortir du domaine de passivité du substrat. Ce scénario explique par conséquent plus un mécanisme d'expansion qu'un mécanisme de formation de cloques.

Mayne [48,59] considère qu'un revêtement est composé de deux zones ayant un comportement distinct vis-à-vis de la conductivité ionique. Les zones D (conduction directe) suivent l'évolution de la résistance de l'électrolyte dans lequel elles sont immergées, ce qui

signifie qu'un transport ionique à lieu en leur sein. Les zones I (conduction inverse), ont un comportement inverse à l'évolution de la résistance de l'électrolyte dans lequel elles sont immergées, ce qui implique que seule la prise en eau au sein du revêtement fait varier sa résistance. Les revêtements semblent être composés majoritairement de zones I [60]. Les zones D sont considérées comme étant des zones de faible réticulation au départ, qui s'étendent ensuite sous l'influence des conditions environnementales pour au final atteindre l'interface substrat/revêtement et permettre le déclenchement de la corrosion avec l'apparition d'une cloque [47].

I.2. Caractérisation de la protection contre la corrosion

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode très utilisée pour évaluer les performances des revêtements car elle permet d'obtenir des résultats quantitatifs *in situ*. Les mesures d'impédance permettent de suivre l'évolution temporelle des propriétés barrière des revêtements étudiés [12,61–63], leur prise en eau [64–67] et la délamination du revêtement [67–71]. La surface délaminée ne peut cependant être déterminée que si le revêtement étudié est suffisamment poreux ou présente des défauts permettant d'observer la réaction de corrosion [70].

L'intérêt de l'utilisation de la SIE réside dans son caractère non destructif. Ceci rend cette technique intéressante dans l'étude comparative de différents systèmes [35,72,73]. De plus, les conditions expérimentales peuvent varier et permettent d'accélérer le vieillissement des revêtements en maintenant le suivi [63,74]. Contrairement à d'autres méthodes utilisées pour évaluer le cloquage ou la dégradation d'un échantillon, la SIE est une méthode permettant un suivi continu et quantitatif, alors que la plupart des méthodes existantes reposent sur l'analyse visuelle d'échantillons [8,75].

L'évolution des propriétés barrière d'un revêtement à travers l'utilisation du module à basse fréquence peut constituer une première approximation de la qualité d'un revêtement. Il est en effet considéré que plus le module à basse fréquence est élevé plus le revêtement est performant [63]. Cette valeur seule ne semble cependant pas suffisante pour classer la performance de revêtements ayant des modules à basse fréquence proches [63,72].

I.2.1. Suivi de la prise en eau

I.2.1.1. Analyse de la permittivité : lois de mélange

Un des paramètres suivis par impédance est la prise en eau [66,76,77]. La mesure d'impédance électrochimique permet de remonter à la capacité ($C^*(f)$), et par conséquent à la permittivité ($\varepsilon^*(f)$) du revêtement via les Equations 1 et 2, où f correspond à la fréquence du signal, $Z^*(f)$ est l'impédance du système, l est l'épaisseur du revêtement, A est l'aire de la surface analysée et ε_0 la permittivité diélectrique du vide.

$$C^{*}(f) = \frac{1}{j 2 \pi f Z^{*}(f)}$$

$$\varepsilon^{*}(f) = \frac{C^{*}(f) * l}{\varepsilon_{0} * A}$$
Équation 2

La permittivité et la capacité obtenues sont des nombres complexes qui se décomposent en une partie réelle et une partie imaginaire (Équation 3). Les parties réelle et imaginaire de ces valeurs peuvent être obtenues directement à l'aide de l'impédance (Équation 4 et Équation 5), pour la permittivité, où $\varepsilon'(f)$ et $\varepsilon''(f)$ représentent la partie réelle et imaginaire de la permittivité, respectivement, Z'(f) et Z''(f) les parties réelle et imaginaire de l'impédance, $|Z_{(f)}^*|$ le module de l'impédance.

 $\varepsilon^{*}(f) = \varepsilon'_{(f)} + i \varepsilon''_{(f)}$ $\varepsilon'(f) = \frac{-Z''_{(f)}}{2\pi f C_{v} |Z^{*}_{(f)}|^{2}}$ Équation 4

Avec $C_v = \frac{\varepsilon_0 A}{l}$

$$\varepsilon''(f) = \frac{Z'_{(f)}}{2\pi f C_{\nu} |Z^*_{(f)}|^2}$$
 Équation 5

La permittivité d'un revêtement est proportionnelle à la permittivité de ses différents constituants. La permittivité de l'eau étant d'environ 80 à 20 °C [66,76,78] et celle d'un polymère étant généralement située entre 3 et 8 [79], la variation de la permittivité du système global au cours de l'immersion permet de remonter à la quantité d'eau qu'il contient. Le lien entre les propriétés et la fraction volumique d'eau contenue dans le polymère se fait via des lois de mélange [77].

L'utilisation de ces lois doit répondre à certaines hypothèses [66] :

- La variation de permittivité du système est uniquement due à la prise en eau
- Le gonflement du revêtement est négligeable
- L'eau est répartie de manière uniforme et homogène dans le revêtement
- L'eau n'interagit pas avec le polymère

L'équation de Brasher et Kingsbury est souvent utilisée pour remonter à la fraction volumique d'eau ($\varphi(t)$) au sein d'un revêtement. Cette relation est donnée par l'Équation 6, ou $\varepsilon'(t)$ est la partie réelle de la permittivité du revêtement à un temps donné, $\varepsilon'_{t=0}$ est la permittivité du revêtement à l'état sec, et ε_{eau} correspond à la permittivité de l'eau dans les conditions expérimentales [66].

$$\varphi(t) = \frac{\log \left(\varepsilon'(t)/\varepsilon_{t=0}\right)}{\log \left(\varepsilon_{eau}\right)}$$
 Équation 6

Cette équation est connue pour surestimer la prise en eau des revêtements [65,66,76] comme illustré sur la Figure 4. Une autre équation utilisée pour calculer la prise en eau est une loi de mélange linéaire (Équation 7). Les résultats obtenus avec cette équation donnent des valeurs de prise en eau plus en adéquation avec la gravimétrie que celles obtenues avec l'équation de Brasher et Kingsbury sur certains revêtements (Figure 4) [65,76,80].

$$\varphi(t) = \frac{\varepsilon'_f(t) - \varepsilon_{t=0}}{\varepsilon_{eau} - \varepsilon_{t=0}}$$
 Équation 7

I.2.1.2. Gravimétrie

La gravimétrie consiste à peser un échantillon de revêtement supporté ou non avant exposition à un liquide, puis après un temps d'immersion donné dans ce liquide. Il est aussi possible d'effectuer cette mesure via une exposition à une phase vapeur [81]. La différence de masse entre les deux pesées permet d'obtenir la prise en eau du revêtement [82–84]. Cette technique est sensible au phénomène de relargage. Le relargage décrit le passage en solution d'espèces contenues dans la matrice du polymère (solvants ou charges par exemple) [85], diminuant ainsi la prise de masse causée par l'absorption d'eau. Ce phénomène peut être pris en compte en analysant précisément la solution d'immersion et en ajoutant la masse des espèces solubilisées [80], ou en prenant comme masse d'échantillon sec, non pas la masse de l'échantillon avant immersion, mais sa masse après séchage (température, dessiccateur, liquide ionique) [64,86,87]. Pour des films supportés, la mesure est plus délicate avec des difficultés expérimentales accrues par la prise en compte précise de la masse du substrat lors du calcul de prise en eau [64,65].



Figure 4 : Prise en eau calculée à l'aide de l'équation de Brasher et Kingsbury (BK), une loi de mélange (TS), et une loi de mélange simplifiée (SE) pour une tôle prélaquée polyester immergée dans une solution de NaCl à 3 mass.%. La gravimétrie est représentée pour référence [64].

Une autre méthode consiste en l'utilisation de la microbalance à cristal de quartz qui permet de déterminer précisément et en continue la masse d'un échantillon de revêtement immergé ou en contact avec de l'eau ou de l'humidité. Cette méthode demande une préparation très poussée des échantillons et n'est possible que sur des revêtements relativement fins [13,88].

La gravimétrie est la méthode de référence en ce qui concerne la mesure de la prise en eau des revêtements polymères. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit les limites de cette méthode et la différence possible de la réponse entre film libre et film supporté [89,90].

I.2.1.3. Analyse de la prise en eau par spectroscopie infrarouge

Une autre méthode de mesure de la prise en eau au sein d'un polymère consiste à utiliser la spectroscopie infrarouge. Cette technique permet d'observer localement l'activité vibrationnelle des molécules d'eau et des liaisons hydrogène et donc de remonter à la localisation et à la quantité d'eau au sein d'un revêtement [91–93]. La spectroscopie infrarouge est également utilisée pour suivre la réticulation [94] des polymères et leur vieillissement chimique [86,95].

Une configuration particulière de spectroscopie infrarouge en transmission (ATR-FTIR) permet de suivre l'arrivée du front d'eau à l'interface entre le substrat et le polymère, la configuration de Kretschmann [96–98]. Cette méthode de détermination de la prise en eau présente cependant des limites, l'accès à cette donnée en profondeur dans le matériau ne peut être effectué sans destruction de l'échantillon étudié. De plus, la zone étudiée est très localisée, et ne permet pas d'obtenir facilement la prise en eau de l'ensemble du matériau.

I.2.2. Analyse de la mobilité moléculaire

La prise en eau modifie la mobilité moléculaire du polymère qui conditionne ses propriétés mécaniques et diélectriques. La mobilité moléculaire d'un revêtement peut être étudiée par différentes méthodes, et notamment à travers la spectroscopie diélectrique dynamique (SDD). Cette méthode consiste en l'application d'une stimulation électrique sinusoïdale au revêtement testé [20]. Elle permet, entre autres, de suivre la manifestation diélectrique de la transition vitreuse d'un revêtement, appelée mode α . Les caractéristiques techniques de la SDD sont très proches de celles de la SIE, avec pour principale différence le milieu d'étude. En effet, la première méthode étudie un polymère à l'état sec, alors que la seconde est utilisée en milieu immergé. L'évaluation de la mobilité moléculaire par SIE a été investiguée sous différents aspects, notamment au travers de l'étude de la température de transition vitreuse des revêtements et de son influence sur les données de SIE [26,99]. Des études récentes [23,100] ont permis de lier les résultats obtenus par les deux techniques à travers le formalisme de la permittivité (Figure 5).

L'utilisation du formalisme de la permittivité permet de mettre en exergue les phénomènes liés aux relaxations dipolaires des revêtements. Ces relaxations diélectriques résultent de la réorientation des dipôles portés par les chaînes polymères causée par les variations du champ électrique. Les dipôles possèdent une mobilité réduite, ce qui va limiter la vitesse à laquelle ils s'orientent selon le champ électrique imposé. La vitesse d'orientation engendre une réponse différente en fonction de la température et de la fréquence du champ électrique, permettant ainsi de sonder la mobilité moléculaire des dipôles étudiés. Différentes relaxations dipolaires peuvent être observées, en fonction de la taille des dipôles et de leur environnement moléculaire [18]. Dans les milieux hétérogènes, les interfaces peuvent également jouer un rôle en accumulant des charges lors de la polarisation [18,20,101].



Figure 5 : Mise en évidence du mode α à partir des données de SIE pour un vernis époxy immergé deux semaines dans une solution de NaCl 0,5 M. L'insert représente les spectres de SDD obtenus sur le vernis époxy à l'état sec [23].

Une relaxation dipolaire est théoriquement représentée par le modèle de Debye [102], dont la réponse en permittivité ε_{Debye}^* est donnée par l'Équation 8, où ε_{∞} et ε_s correspondent aux limites basse et haute fréquence de la permittivité relative et τ correspond au temps caractéristique associé au phénomène de relaxation.

$$\varepsilon_{Debye}^{*}(f) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{1 + j2\pi f\tau}$$
 Équation 8

Ce modèle représente la relaxation dipolaire de dipôles ayant un même temps de relaxation dans un environnement donné. Les polymères étant des milieux complexes et inhomogènes, les dipôles ne possèdent pas tous le même environnement, c'est pourquoi ce modèle ne permet en général pas de modéliser convenablement la réponse d'un système [103]. Afin d'y parvenir, il est nécessaire d'utiliser une distribution de temps de relaxations. Deux de ces distributions sont les équations de Cole-Cole [103] et d'Havriliak-Negami [104] (Équation 9 et Équation 10, respectivement).

$$\varepsilon_{Cole-Cole}^{*}(f) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j2\pi f\tau)^{\alpha}}$$
 Équation 9
$$\varepsilon_{Havriliak-Negami}^{*}(f) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (j2\pi f\tau)^{\alpha})^{\beta}}$$
 Équation 10

L'équation de Cole-Cole permet de modéliser la distribution des relaxations dipolaires grâce à l'exposant α . Cette fonction permet donc de modéliser une distribution symétrique autour d'un temps caractéristique moyen de la relaxation dipolaire étudiée.

L'équation d'Havriliak-Negami, ajoute l'asymétrie de la distribution à l'aide de l'exposant β .

L'utilisation de ces équations permet d'obtenir les temps caractéristiques associés aux relaxations dipolaires des polymères en prenant en compte leur inhomogénéité et les variations induites par des changements d'environnement.

I.3. Détection du cloquage

I.3.1. Suivi et modélisation du cloquage par SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique est souvent utilisée comme méthode de détection des défauts des revêtements étudiés, et donc du cloquage [11,35,72,105–107]. La SIE ne permettant de détecter que les réactions électrochimiques ayant lieu à la surface du substrat métallique, la détection des cloques se résume par conséquent à la détection de corrosion en surface du matériau étudié. Pour que la spectroscopie d'impédance puisse détecter ces défauts il est nécessaire que le revêtement soit suffisamment conducteur ou qu'il présente des défauts permettant à la conduction ionique de s'établir [108]. Par conséquent, il est possible que de la corrosion ait lieu sous le revêtement sans que la technique ne le détecte [99].

Une analyse courante effectuée sur les données de SIE est l'analyse des données expérimentales par ajustement de circuits électriques équivalents. Cette analyse consiste à utiliser un ensemble de composants électriques permettant de simuler les données expérimentales obtenues par SIE. Plus les circuits sont complexes et mieux les données expérimentales seront ajustées, cependant, les éléments du circuit n'ont pas toujours de sens physique. Afin de pallier aux limites dues à l'ajustement de données expérimentales par des composants électriques idéaux, le *constant phase element* (CPE) (Équation 11) a été introduit [89,109–113]. Il a pour objectif de prendre en compte la distribution des constantes de temps au travers de l'exposant α_{CPE} .

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{CPE} (i \times 2\pi f)^{\alpha_{CPE}}}$$
 Équation 11

Le CPE permet de modéliser une distribution de résistivités au sein d'un revêtement, qui peut alors être considéré comme une succession de circuits RC en série [114]. Lorsque la valeur des paramètres Q_{CPE} et α_{CPE} devient dépendante de la fréquence de mesure, le CPE devient un Pseudo-CPE [114,115]. Ce type d'élément est difficilement modélisable à l'aide de circuits électriques équivalents, et peut être ajusté par d'autres modèles, comme le modèle de Young [65,116–118].

Lors de l'étude d'un revêtement présentant un défaut de corrosion, l'un des circuits électriques équivalent les plus utilisés est le circuit de Baunier et al. [67,119]. Ce circuit prend en compte 3 phénomènes que sont la résistance de l'électrolyte, les propriétés du revêtement et la corrosion du système. Il présente l'avantage d'être relativement simple. L'ajustement des données expérimentales effectué à l'aide de ce circuit est amélioré en remplaçant les capacités idéales par des CPE, ce qui est représenté sur la Figure 6. Le sens physique associé aux différents paramètres de ce circuit électrique équivalent peut différer selon les auteurs, particulièrement au sujet de la résistance notée R_{po} sur la Figure 6. Cette résistance possède deux significations physiques distinctes. Elle peut être considérée comme la résistance du revêtement, ou comme une résistance de pores [71,120–122]. Dans le premier cas, la résistance considérée est alors un paramètre représentant l'ensemble du revêtement, ou des zones faibles de ce dernier, alors que dans le second, ce paramètre représente la résistance de l'électrolyte au sein des porosités du revêtement. Il existe d'autres circuits électriques équivalents plus complexes permettant de modéliser un métal protégé par un revêtement [67,123,124].

L'objectif principal des circuits électriques équivalents est de modéliser les données d'impédance obtenues expérimentalement afin de pouvoir déterminer les phénomènes physiques mis en jeu lors des réactions observées. Cette méthode d'analyse des données expérimentales peut aussi permettre, dans quelques cas, de déterminer une surface active du matériau, c'est-à-dire la surface des défauts. Cette surface peut être obtenue par l'utilisation de la capacité de double couche du matériau, qui est proportionnelle à la surface électrochimique active [67,113,125]. Un ratio entre la capacité de double couche du système et la capacité de double couche du substrat nu permet alors de donner un ordre de grandeur

de la surface affectée par le défaut [67,113]. Cette formule prend en compte la capacité de double couche d'un échantillon c'est pourquoi il peut être nécessaire de recalculer cette dernière (C_{eff}) à partir de Q_{dl} et α_{dl} , correspondant au CPE remplaçant la capacité de double couche électrochimique. La formule de Brug (Équation 12) peut être utilisée à cet effet, et prend en compte la résistance d'électrolyte R_e et la résistance de transfert de charge R_{ct} en plus des paramètres du CPE [126].



Figure 6 : Circuit électrique équivalent classique utilisé pour représenter un revêtement présentant un défaut. *R*_{sol} représente la résistance de l'électrolyte, CPE_{coat} le CPE du revêtement, *R*_{coat} la résistance du revêtement/ résistance de pores, CPE_{dl} le CPE de double couche du substrat et *R*_{ct} la résistance de transfert de charge.

$$C_{eff} = Q_{dl}^{\frac{1}{\alpha_{dl}}} \times \left(\frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ct}}\right)^{\frac{\alpha_{dl} - 1}{\alpha_{dl}}}$$
 Équation 12

La surface active obtenue correspond à la surface sur laquelle des réactions électrochimiques ont lieu [67].

I.3.2. Accélération du vieillissement

Pour réduire les temps nécessaires à l'évaluation des performances des tôles prélaquées industrielles, des méthodes de vieillissement accéléré sont développées en parallèle des méthodes d'exposition naturelle [63,72,73,127]. Ces méthodes se basent sur la variation de plusieurs paramètres environnementaux, comme la température, les cycles immersion / séchage et l'exposition aux UV, pour obtenir rapidement des résultats proches de ceux obtenus en exposition naturelle.

I.3.2.1. Tests industriels de détection du cloquage

Afin d'évaluer la résistance d'un matériau au cloquage différentes propriétés peuvent être évaluées. Ces propriétés vont de l'adhérence du revêtement au substrat à la résistance à la corrosion du matériau dans différentes conditions expérimentales.

Le test le plus représentatif de la dégradation d'un revêtement consiste à l'exposer à un environnement naturel pendant plusieurs années pour ensuite quantifier le niveau de dégradation subi selon différentes normes. Des lieux d'expositions de tôles prélaquées sont qualifiés dans différentes régions de la planète (par exemple les différents sites d'expositions atmosphériques proposés par l'Institut de la Corrosion sont à Brest pour une atmosphère marine tempérée, à Singapour pour une atmosphère marine tropicale et à Dubaï pour une exposition aux UV et à l'abrasion [128]) et sont classés selon leur corrosivité et le type d'atmosphère que l'on peut y rencontrer : pollution industrielle (soufrée) / marine, exposition dans les terres ou aux embruns, température faible ou élevée. Ce test, malgré une bonne représentativité de ce qui peut se dérouler dans un environnement donné, est coûteux et nécessite des temps d'expositions longs qui sont incompatibles avec les problématiques de développement de nouvelles formulations de revêtements. C'est pourquoi différents types de tests ont été développés afin de prédire la durée de vie des tôles prélaquées notamment vis-à-vis du cloquage [36,72].

Le test communément utilisé dans la caractérisation des performances d'un revêtement est le brouillard salin [129]. Il consiste à exposer des échantillons de tôles prélaquées dans un environnement à forte humidité et chargé en sel (5 mass.% NaCl) pendant 6 semaines à 35 °C. Une rayure normée allant jusqu'au substrat métallique est pratiquée dans le revêtement avant exposition. Ce test permet de juger si le matériau possède de bonnes propriétés pour limiter la propagation d'un défaut. Malgré le fait que ce soit l'un des tests les plus courants dans l'industrie, il est régulièrement critiqué pour sa non-représentativité du comportement des matériaux en conditions réelles d'utilisation [61,63,72].

Un autre test, le Bac-Ford [130] consiste à immerger un échantillon dans de l'eau déminéralisée à 40 °C. Ce test permet de qualifier les propriétés d'un revêtement intact, avec notamment sa résistance à la prise en eau et sa capacité à résister au cloquage en milieu immergé. Le mécanisme de migration osmotique décrit en I.1.3 étant un mécanisme de

formation de cloque établi, ce test permet d'évaluer la résistance du matériau à ce phénomène.

Certains tests se concentrent sur des conditions de services connues pour favoriser l'apparition de cloquage suite à des observations en service, tel que le stockage des matériaux en extérieur avant utilisation. Un test, appelé « *storage test* », développé par l'Institut de la Corrosion permet l'évaluation du comportement des tôles prélaquées lorsqu'elles sont empilées et exposées à une atmosphère humide.

Afin d'être le plus représentatif possible des conditions d'usage des matériaux, certains tests multiplient les conditions d'exposition différentes et effectuent des cycles [61,63,74,131,132]. Ces tests ont pour but de modéliser au mieux des conditions d'utilisation naturelles, afin d'anticiper le comportement général du matériau et de ne pas se contenter de l'étude d'une seule propriété. Les tests accélérés montrent tous des divergences avec l'exposition naturelle, cependant certains tests complexes mettant en œuvre des changements de température, une exposition au rayonnement UV et un brouillard salin semblent parvenir à représenter l'évolution du système en conditions de service [72].

Les résultats des différents tests de vieillissement sont le plus souvent évalués par une observation visuelle, permettant de classer les différents revêtements entre eux afin de déterminer lequel a les meilleures propriétés. Ces observations visuelles font l'objet de normes (ASTM D 610/ ASTM D 714) [75,133] permettant de rendre les résultats obtenus semiquantitatifs, et donc de les comparer entre eux [105,124].

I.3.2.2. Accélération par augmentation de la température

Afin d'accélérer la dégradation d'un matériau, il est nécessaire de changer les conditions de vieillissement de ce dernier. Pour l'évaluation des tôles prélaquées, l'un des paramètres environnementaux les plus aisés à modifier est la température à laquelle le système est soumis lors du test. Il est cependant important de vérifier que le mécanisme mis en jeu lors du vieillissement n'est pas changé lors de l'accélération [63,132,134].

A cet effet, plusieurs tests de vieillissements industriels se déroulent à une température plus élevée que la température ambiante, ou présentent au moins une partie de l'essai à une température plus importante [72,130].

La spectroscopie d'impédance électrochimique peut aussi être combinée à des essais en température. Cela permet d'accéder rapidement à de plus amples informations sur certaines propriétés des revêtements étudiés [11,26,61,63,131,135,136]. Plusieurs approches sont utilisées dans le but d'accélérer le vieillissement des revêtements étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

La première approche est une étude à l'aide de cycles de température en immersion [61,63,74]. Les mesures électrochimiques sont cependant effectuées sur des isothermes de température. Ces études ont montrées que les cycles de température en immersion accélèrent le vieillissement du revêtement de manière plus rapide que des bains en isothermes, et soulignent l'importance de la prise en eau ainsi que de sa réversibilité dans la dégradation des matériaux [63,74,131]. Des cycles de température ont aussi été utilisés afin d'obtenir la température de transition vitreuse d'un revêtement immergé [26,99]. Les résultats sont montrés sur la Figure 7 [26]. La variation du module basse fréquence en fonction de la température a permis d'obtenir la température de la manifestation de la transition vitreuse du revêtement étudié. Une des principales utilisation du cyclage en température est le classement de différents matériaux grâce à l'accélération du vieillissement générée par les cycles de température [11,61,63,74]. L'utilisation de cycles de température peut être combinée à d'autres sollicitations du matériau, par exemple afin de déterminer l'effet d'une contrainte mécanique sur la résistance au cloquage d'un système [137].

Une autre approche est l'utilisation d'isothermes de température. Cette approche permet d'accélérer le vieillissement des revêtements étudiés, toutefois elle semble moins efficace que le cyclage en température [74,131]. En effet, l'accélération du vieillissement à température fixe semble moins importante que celle obtenue lorsque la température varie. Une hypothèse expliquant ce phénomène serait que les cycles d'absorption et de désorption de l'eau au sein du revêtement provoquerait un sollicitation mécanique supplémentaire, accélérant la dégradation du revêtement [63,74,131]. L'utilisation d'isothermes de température, permet cependant d'observer la prise en eau d'un revêtement en fonction de la température et d'en déterminer les cinétiques [135,138]. L'évolution des cinétiques obtenus peut ainsi être liée à la mobilité moléculaire du matériau [135].



Figure 7 : Variation du module à basse fréquence en fonction de la température d'essai d'un revêtement époxy déposé sur un substrat en acier après 6 mois d'immersion à température ambiante dans une solution 3% de NaCl [26].

I.4. Conclusions

La formation de cloques à la surface d'une tôle prélaquée dépend de nombreuses propriétés inhérentes au revêtement, au substrat et à l'interface métal/revêtement. Les matériaux utilisés actuellement offrent des capacités de protection élevées mais qui sont sujettes à des dégradations au cours du temps, plus particulièrement en présence d'eau.

Le degré de protection contre le cloquage apporté par un revêtement polymère dépend de son comportement en réponse aux sollicitations du milieu auquel il est exposé. Dans le cas d'une tôle prélaquée les espèces agressives les plus couramment rencontrées sont de l'eau et des espèces ioniques comme le sel. Le contact d'un polymère avec de l'eau entraîne différentes conséquences sur ses propriétés, à travers le mécanisme de plastification. Ce mécanisme entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire du revêtement qui peut, dans le cas des tôles prélaquée faire passer le revêtement d'un état vitreux à un état caoutchoutique. Cela a pour effet d'augmenter la quantité d'eau qu'il est possible d'emmagasiner au sein du revêtement et d'augmenter sa conductivité électrique. L'ensemble de ces effets participe à une réduction des propriétés barrière du revêtement au fil du temps. Ces effets peuvent de plus être exacerbés par le vieillissement chimique du polymère, à
travers son hydrolyse ou l'influence de paramètres extérieurs, comme une exposition au rayonnement UV.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode d'analyse non destructive très utilisée afin de suivre la prise en eau et le vieillissement de revêtement organiques. Cette méthode permet de suivre plusieurs marqueurs de vieillissement des tôles prélaquées simultanément, avec, par exemple, la prise en eau et les propriétés barrière du revêtement. Cette technique permet aussi de détecter la corrosion ayant lieu à l'interface entre le substrat métallique et le revêtement à condition que la conductivité de ce dernier le permette, ou qu'un défaut soit présent sur le système. La SIE peut, dans ces conditions, permettre d'évaluer la surface corrodée du substrat métallique à l'aide d'une analyse des diagrammes par circuits électriques équivalents.

Les revêtements ayant des capacités de protection performantes, nécessitent d'accélérer le vieillissement des tôles prélaquées pour permettre le développement de nouvelles technologies. L'accélération du vieillissement des tôles prélaquées à l'aide d'une augmentation de température semble une méthode permettant de diminuer les temps d'essais tout en conservant un mécanisme de dégradation proche de celui observé en conditions de service. La combinaison du vieillissement accéléré et de la spectroscopie d'impédance électrochimique peut permettre de mieux comprendre les propriétés en jeu lors du cloquage des tôles prélaquées, en donnant accès à l'évolution *in situ* de la prise en eau et des propriétés barrière du revêtement, ainsi qu'au déclenchement de la corrosion.

Le suivi des propriétés barrière, de la prise en eau et de la mobilité moléculaire par SIE en température semble une approche pertinente pour étudier les mécanismes de formation de cloques sur des tôles prélaquées.

II. Matériaux et méthodes

Sommaire

II.1.	Matériaux	30
II.2.	Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	31
II.2.1.	Cellules électrochimiques	31
II.2.2.	Choix des paramètres expérimentaux	33
II.2.3.	Conditions expérimentales	34
II.2.4.	Détermination de la prise en eau	36
II.2.5.	Analyse par circuits électriques équivalents	37
II.3.	Techniques de caractérisation des revêtements	37
II.3.1.	Analyse calorimétrique différentielle (ACD)	37
II.3.2.	Gravimétrie	38
II.3.3.	Microscopie optique	38
II.3.4.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	39

Ce chapitre est consacré à la description des différents matériaux et méthodes d'analyses utilisés lors de ce travail.

II.1. Matériaux

Les tôles prélaquées ont été fournies par l'Institut de la corrosion et ses partenaires industriels. Les tôles utilisées ont été stockées à l'Institut à température et hygrométrie ambiantes (20 °C et < 50 % d'humidité relative) pendant 18 mois avant expérimentation. Deux systèmes ont été caractérisés et leurs caractéristiques sont compilées dans le Tableau 2.

	PES 1	PES 2
Epaisseur acier (mm)	0,5	0,7
Epaisseur de zinc (g/m²)	275	100
Traitement de surface	Ti - Zr	Ti - Zr
Primaire anticorrosion (épaisseur)	5 µm	5 µm
Finition (épaisseur)	20 µm	20 µm
T _g « as-received » (°C)	21 ± 1	25 ± 1

Tableau 2 : Caractéristiques des systèmes étudiés

Les primaires et finitions sont des formulations à base de polyesters aromatiques réticulés par des mélamines. Les primaires contiennent des pigments anticorrosion, probablement un mélange de silices échangeuses d'ions et de phosphates de zinc. La température de transition vitreuse des deux systèmes a été déterminée par analyse calorimétrique différentielle à balayage (ACD) et montre une différence de 4 °C entre les deux matériaux (Voir Ch. III.2). La coloration de la finition des deux systèmes est différente, le système PES 1 est blanc, tandis que le système PES 2 est rouge sombre.

II.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Les échantillons de tôles prélaquées ont été prélevés dans des tôles de 2 m x 0,5 m. Deux tailles d'échantillons ont été découpées en fonction de la surface de la cellule électrochimique utilisée : 10 cm x 6 cm ou 15 cm x 10 cm. Un soin particulier a été pris pour sélectionner des échantillons ne présentant pas de défauts visibles sur leur surface.

Différents montages de SIE ont été utilisés. Les mesures ont été effectuées à l'aide de potentiostats Gamry Ref 600 ou Ref 600+. L'électrolyte choisi est une solution de NaCl 0,5 M. Les mesures ont été réalisées en plaçant les cellules électrochimiques dans une cage de Faraday. L'ensemble des diagrammes d'impédance montrés dans ce travail sont représentatifs des systèmes étudiés, et issus de séries d'au moins trois essais de reproductibilité.

II.2.1. Cellules électrochimiques

Les schémas des deux montages expérimentaux utilisés sont montrés sur la Figure 8.

La Figure 8 (a) montre une cellule électrochimique classique à trois électrodes. Ce montage est constitué d'une électrode de travail (tôle prélaquée), d'une électrode au calomel saturée (ECS, E = 0,248 V *vs* ENH à 20 °C) et d'une contre-électrode en graphite. Une cellule en verre est montée sur un joint torique en caoutchouc et fixée avec une pince sur l'électrode de travail afin de délimiter une surface d'exposition à la solution agressive de 14,6 cm² et d'assurer l'étanchéité de la cellule. Les mesures d'impédance ont été effectuées dans la gamme de fréquence entre 2.10⁵ Hz et 10⁻² Hz avec 8 points par décade. Cette cellule a été utilisée uniquement pour les essais à température ambiante sur les temps longs (résultats présentés dans la première partie du Ch. III).

La Figure 8 (b) est un montage à deux électrodes, typiquement utilisé pour caractériser des revêtements isolants, dans lequel la contre-électrode sert aussi d'électrode de référence. Il permet de s'affranchir des problèmes d'interférences liés à l'électrode de référence lors de mesures à très hautes fréquences, et par conséquent d'augmenter la plage de fréquences disponibles. Il est ainsi possible de mesurer des impédances dans une gamme allant de 10⁶ Hz à 10⁻² Hz. Ce montage expérimental a été utilisé pour effectuer des mesures à température ambiante (résultats présentés dans le Ch. III pour différents états initiaux) et à températures contrôlées en étant placé dans une étuve (résultats présentés dans le Ch. IV).



Figure 8 : Schéma du montage expérimental SIE à 3 électrodes (a) et à 2 électrodes (b).

Le montage expérimental montré sur la Figure 8 (a) a été adapté afin de contrôler la température au sein de la cellule et de réaliser des mesures de SIE avec des rampes de température. Pour ce faire, la cellule électrochimique en verre a été remplacée par une cellule à double paroi permettant la circulation d'eau thermostatée [23,135]. Une électrode Red-Rod (0,204 V vs. ENH à 20 °C) a été utilisée car elle possède une plus grande gamme de fonctionnement en température. La surface de la cellule est augmentée à 34,2 cm² à cause des contraintes imposées par la double paroi. Elle est délimitée par un joint plat en caoutchouc. La température, régulée à l'aide d'une bain thermostaté Julabo Corio CD-200F, est contrôlée dans la cellule à l'aide d'une sonde Pt100. La gamme de température balayée lors de ces expériences est comprise entre 20 °C et 70 °C, température de la solution de NaCl 0,5 M dans la cellule. Les diagrammes de SIE ont été obtenus après avoir imposé la température de consigne pendant 15 min afin d'homogénéiser la température au sein de la cellule. Le potentiel de circuit ouvert (OCP) a été suivi pendant 5 min avant d'effectuer la mesure à l'OCP. Les résultats seront présentés à la fin du Ch. III.

II.2.2. Choix des paramètres expérimentaux

II.2.2.1. Choix du potentiel de mesure

Usuellement, les mesures de SIE sur substrat métallique sont effectuées au potentiel de corrosion (OCP) du matériau pour éviter toute polarisation. Dans le cas d'un matériau revêtu d'un isolant, tel que les tôles prélaquées, et à température ambiante, la mesure d'OCP n'est pas stable au cours du temps et présente un caractère aléatoire. De plus, lors de mesures d'impédance consécutives, la valeur de l'OCP mesurée dérive progressivement. Afin d'évaluer l'influence du potentiel de mesure de l'impédance, différentes valeurs de potentiel ont été appliquées (-1 V à +1 V versus la contre-électrode en graphite). Les diagrammes d'impédance obtenus se superposent pour tous les potentiels testés, et ce à différents temps d'immersion du système. Un potentiel arbitraire de 0 V versus la contre-électrode en graphite a donc été choisi comme potentiel de mesure à température ambiante. Lors des cycles de température, la faible fréquence de répétition des mesures de SIE et l'augmentation de la conductivité induite par l'augmentation de la température ont limitées le phénomène de dérive du potentiel d'abandon, les mesures ont par conséquent pu être effectuées à 0 V vs OCP. De même lors des mesures en étuve, la conductivité du revêtement augmente suffisamment avec la température pour que le phénomène de dérive du potentiel d'abandon devienne négligeable et que les mesures soient effectuées à 0 V vs OCP.

II.2.2.2. Choix de l'amplitude de mesure

L'amplitude de la perturbation sinusoïdale est habituellement de quelques dizaines de millivolts. Une série d'expériences à température ambiante a été conduite sur le système PES 1 après 7 jours d'immersion afin d'observer l'influence d'un changement d'amplitude sur la mesure. Plusieurs amplitudes ont été testées dans une gamme de 5 mV_{rms} à 1 V_{rms}, sans différence notable entre les diagrammes d'impédance obtenus. Une amplitude de 200 mV_{rms} a donc été choisie pour effectuer les mesures à température ambiante ainsi que pour les mesures en cellule thermostatée afin d'optimiser le ratio signal/bruit. Lors des essais en étuve, une amplitude plus faible de 20 mV_{rms} a été utilisée pour réduire la polarisation de l'échantillon lors de l'apparition du phénomène de cloquage.

II.2.3. Conditions expérimentales

II.2.3.1. Température ambiante

Deux types d'essais ont été réalisés à température ambiante. Un essai long permettant de suivre les propriétés du système sur de longues périodes (6,5 mois maximum) et un essai plus court concentré sur l'effet de l'état initial du système et ses propriétés.

Pour les essais à température ambiante sur les temps longs une tôle prélaquée « *as-received* » a été utilisée, c'est-à-dire sans séchage avant expérimentation. Pour rappel, ces tôles ont été stockées pendant au minimum 18 mois à température ambiante et à une hygrométrie inférieure à 50 % d'humidité relative. La cellule électrochimique utilisée pour ces expériences est celle présentée sur la Figure 8 (a). Les mesures d'impédance sont précédées de mesures d'OCP d'une durée de 15 min. Les impédances ont été effectuées toutes les heures pendant 24 h puis quotidiennement pendant une semaine pour finalement s'espacer petit à petit jusqu'à une mesure toutes les trois semaines pour une durée d'étude de 6,5 mois maximum. La gamme de fréquence utilisée est de 2.10⁵ Hz à 10⁻² Hz en raison de la présence de l'électrode de référence.

Les tôles prélaquées du système PES 1 ont été caractérisées pour trois états initiaux : un état « *as-received »*; un état sec (*dry 1st imm.*), qui correspond à une tôle « *as-received »* séchée en étuve à 60 °C pendant 16 h, et enfin, un état correspondant à un échantillon sec ayant subi une immersion de 19 jours, puis un séchage en étuve à 60 °C pendant 16 h avant d'être de nouveau immergé (*dry 2nd imm.*). Après séchage, les échantillons ont été isolés de l'humidité ambiante par un film plastique (parafilm) et laissés à température ambiante pendant au moins 15 min. Les diagrammes d'impédance, précédés d'un OCP de 15 min, ont été obtenus toutes les 2 h pendant 72 h puis une fois par jour pendant 16 jours pour une durée d'immersion totale de 19 jours (456 h). La gamme de fréquence utilisée pour ces mesures varie de 10⁶ Hz à 10⁻² Hz. Une série de mesures d'impédance additionnelle a été réalisée pendant les premières 72 h. Ces impédances sont précédées de suivi d'OCP de 30 s et effectuées toutes les 90 s. La gamme de fréquence utilisée a été restreinte de 10⁶ Hz à 1 Hz. Le délai entre l'immersion et la première mesure d'impédance est chronométré afin de connaître précisément le temps initial de la mise en contact de la solution de NaCl avec la tôle prélaquée.

II.2.3.2. Cycles de paliers de température

Des cycles de paliers de température ont été réalisés afin d'observer la réponse du système PES 1 à une variation de température répétée. Les tôles prélaquées utilisées pour ce type d'essais sont dans des conditions « *as-received* ». La cellule thermostatée a été utilisée. Tout d'abord les échantillons ont été mis en contact avec la solution de NaCl 0,5 M et laissés pendant 96 h à température ambiante afin de stabiliser la prise en eau. Les mesures ont été effectuées après incrémentation de la température de 5 °C à partir de 20 °C jusqu'à 70 °C. La Figure 9 représente l'évolution de la température au cours de l'expérience, avec en rouge la consigne appliquée, et en noir la température théorique mesurée lors des mesures d'impédance électrochimique.



Figure 9 : Schéma du cycle de palier en température.

Après avoir imposé la température de consigne pendant 15 min, une mesure du potentiel de circuit ouvert de 5 min est effectuée, suivie d'une mesure d'impédance. Une fois le premier cycle terminé (7 h environ), la cellule a été laissée à température ambiante pendant au moins 24 h avant le lancement d'un nouveau cycle. Ce type d'essai a compté jusqu'à 4 cycles successifs.

II.2.3.3. Impédances isothermes

Des mesures de SIE ont été effectuées en température, en conditions isothermes afin d'accélérer le vieillissement du matériau pour obtenir du cloquage dans des délais courts et de manière la plus reproductible possible. Les tôles prélaquées utilisées lors de ces essais sont ont été séchées pendant 16 h à 60 °C (état sec). Elles ont été mises à température d'essai pendant au moins 1 h en étant protégées de l'humidité ambiante par un film plastique (parafilm). Les éléments utilisés dans le montage (câbles du potentiostat, cellule, contre-électrode et solution de NaCl 0,5 M) ont aussi été mis à température d'essais avant la mise en eau de la cellule. La cellule électrochimique utilisée pour ces expériences est celle décrite en Figure 8 (b). Les températures de l'étuve et de la solution sont vérifiées à l'aide d'une sonde Pt100. L'intérieur inox de l'étuve sert de cage de Faraday.

Le délai entre l'immersion des échantillons et le début des mesures électrochimiques a été chronométré. La première mesure a été réalisée entre 5 s et 25 s après immersion. Les mesures d'impédance ont été effectuées toutes les heures pendant toute la durée de l'immersion. La gamme de fréquence utilisée est de 10⁶ Hz à 10⁻² Hz. Une série additionnelle de mesures a été effectuée pendant la première heure d'immersion (avant la première impédance complète) sous la forme d'une impédance à iso-fréquence. Pour ce protocole la fréquence de mesure de 10⁶ Hz a été choisie, avec une mesure toutes les 6 s. Le choix de cette fréquence, en lien avec le calcul de la prise en eau, sera discuté dans le Ch. III.

II.2.4. Détermination de la prise en eau

La prise en eau des systèmes étudiés a été calculée à partir des impédances à hautes fréquences, à l'aide de l'Équation 7, présentée dans le Ch. I. La permittivité de l'eau est une fonction décroissante de la température. Malmberg et Maryott ont réalisé des mesures de la permittivité réelle de l'eau en fonction de la température et ont ajusté les données expérimentales à l'aide de l'Équation 13 [78] :

$$\varepsilon'_{water}(T) = 87,740 - 0,40 T + 9,398 10^{-4} T^2 - 1,41 10^{-6} T^3$$
 Équation 13

Les valeurs de permittivité ont été calculées pour les différentes températures d'essai à l'aide de l'Équation 13 et sont reportées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Valeurs de	permittiviés	pour différentes	températures	calculées	à l'aide de	l'Éauation 13

Température	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
$\varepsilon'_{water}(T)$	80	77	73	70	67

II.2.5. Analyse par circuits électriques équivalents

Les diagrammes d'impédance obtenus à 60 °C pour les systèmes PES 1 et PES 2 ont été ajustés par des circuits électriques équivalents. Pour chaque circuit électrique équivalent (Ch. IV) la fonction de transfert correspondante a été déterminée. Cette fonction de transfert a été implémentée en tant que modèle dans le logiciel de traitement de données ORIGIN. Pour obtenir les paramètres des circuits électriques équivalents correspondant aux données expérimentales, le modèle a été ajusté sur l'ensemble de la gamme de fréquence disponible expérimentalement. L'ajustement a été effectué par ORIGIN à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Maquardt jusqu'à convergence de l'algorithme. Les paramètres initiaux utilisés pour faciliter la convergence de l'algorithme étaient généralement issus des ajustements effectués pour les temps d'immersion précédents.

II.3. Techniques de caractérisation des revêtements

II.3.1. Analyse calorimétrique différentielle (ACD)

Les analyses de calorimétrie différentielle ont été utilisées dans le but d'obtenir différentes propriétés du polymère, telle que sa température de transition vitreuse. Ces mesures peuvent aussi permettre de détecter la présence d'eau et de solvants au sein du revêtement.

Les essais de calorimétrie sur les systèmes PES1 et PES 2 ont été effectués sur le revêtement des tôles prélaquées. Pour ce faire, un outil contondant a été utilisé pour le gratter, en prenant soin de prélever à la fois la finition et le primaire tout en incorporant le moins de métal possible. Les copeaux obtenus ont ensuite été encapsulés dans des creusets en aluminium adaptés à l'appareil.

Les mesures d'analyse calorimétrique différentielle ont été effectuées à l'aide d'un appareil de DSC Discovery 250 de la marque TA instruments équipé d'une pompe à azote liquide permettant d'assurer le refroidissement de l'appareil. Les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte (hélium). La masse du revêtement encapsulé est comprise entre 7 mg et 20 mg selon l'échantillon. La vitesse du balayage thermique a été choisie à 20 °C.min⁻¹ en chauffe et en refroidissement. Les rampes de températures ont été effectuées entre -50 °C et 130 °C. Entre chaque rampe la température de consigne finale est maintenue 1 min afin de la

stabiliser avant de continuer l'expérience. Les températures de transition vitreuse obtenues ont été déterminées à l'aide de la méthode du point médian.

Dans la suite de ce manuscrit la température de transition vitreuse décrite concerne la température de transition vitreuse de la finition. La température de transition vitreuse des primaires des deux systèmes est identique et a été mesurée à 65 ± 1 °C.

II.3.2. Gravimétrie

Les mesures de gravimétrie ont été effectuées sur les tôles prélaquées industrielles. Les tôles ont été découpées en carré de 4,5 cm de côté permettant d'utiliser une cellule électrochimique pour délimiter une surface d'immersion. Les cellules utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour la SIE (cellule en verre fixée avec une pince sur la tôle prélaquée, isolée par un joint torique (Figure 8 (b) sans la contre électrode)). La surface en contact avec la solution de NaCl 0,5 M est de 14,6 cm².

Les variations de masse ont été mesurées à l'aide d'une balance Sartorius ayant une précision de 10⁻⁵ g. Chaque échantillon est pesé 3 fois pour limiter l'erreur due à la balance, et les résultats donnés sont issus d'une moyenne de 5 échantillons. L'erreur obtenue est issue d'une loi normale. Le pourcentage de prise en eau massique est donné par l'Équation 14.

$$\%m(t) = \frac{m_{(t)} - m_{(t=0)}}{m_0} \times 100$$
 Équation 14

 $m_{(t)}$ correspond à la masse de l'échantillon après immersion, $m_{(t=0)}$ correspond à la masse de l'échantillon avant immersion. m_0 correspond à la masse estimée du revêtement pour une surface de 14,6 cm² une épaisseur de 25 µm et une masse volumique du polymère ρ_{pol} de 1,23 g.cm⁻³ soit environ 0,045 g. Les résultats obtenus en fraction massique sont ensuite convertis en fraction volumique à l'aide de la masse volumique du revêtement *via* l'Équation 15. La masse volumique de l'électrolyte ρ_{eau} est prise égale à 1 g.cm⁻³.

$$\% vol(t) = \% m(t) \times \frac{\rho_{pol}}{\rho_{eau}}$$
 Équation 15

II.3.3. Microscopie optique

Des observations des systèmes PES 1 et PES 2 avant, et après vieillissement accéléré en immersion à 60 °C pendant 620 h pour le système PES 1 et 1500 h pour le système PES 2 ont été effectuées à l'aide d'un microscope optique de la marque Nikon MA200. Ces clichés ont été complétés par l'utilisation d'un microscope 3D de marque Hirox HRX-01 afin d'observer l'état de surface du revêtement avant et après cloquage. L'intérieur de cloques a aussi été observé après leur ouverture à l'aide d'une lame de cutter.

II.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation de quelques cloques du système PES 1 a été réalisée après 620 h d'immersion à 60 °C. Les cloques ont été ouvertes à l'aide d'une lame de cutter pour observer leur intérieur. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB Quanta450 de marque FEI. Un détecteur EDS Bruker Quantax a permis d'identifier et de quantifier les éléments observés

III. Caractérisation des propriétés barrière des systèmes PES 1 et PES 2

Sommaire

III.1.	Analyse des diagrammes de SIE au cours du temps d'immersion	42
III.1.1.	Module basse fréquence	44
III.1.2.	Constante de temps et temps de relaxation	45
III.1.3.	Prise en eau sur les systèmes « as-received »	51
III.1.4.	Conclusions partielles	58
III.2.	Influence de la prise en eau sur la mobilité moléculaire des revêtements s	59
III.2.1.	Méthodologie de détermination de la fraction volumique d'eau	60
III.2.2.	Fraction volumique d'eau et plastification des systèmes étudiés	66
III.2.3.	Conclusions partielles	69
III.3.	Accélération du vieillissement du système	70
III.3.1.	Influence de variations de température sur les propriétés barrière	70
III.3.2.	Conclusions partielles	78
111.4.	Conclusions	78

L'objectif de ce chapitre est d'analyser finement la réponse en spectroscopie d'impédance électrochimique globale de tôles prélaquées afin de caractériser les étapes qui précèdent le cloquage du système en immersion. La SIE est un outil largement utilisée pour évaluer la qualité des revêtements peinture (de façon comparative plus qu'absolue) et détecter le déclenchement de la corrosion. Les évolutions de la réponse des systèmes doivent être caractérisées à travers l'identification et le suivi de marqueurs du vieillissement.

Il s'agit également de caractériser les propriétés barrière des systèmes PES 1 et PES 2 à température ambiante. Ces deux systèmes présentent, à priori et selon les données industrielles à notre disposition, une chimie et une formulation proches. Divers tests de cloquage industriels mettent cependant en évidence des différences de performances plus ou moins marquées. Il est donc intéressant de comparer leurs propriétés barrière, souvent évoquées comme prépondérantes dans l'initiation du cloquage.

La SIE est utilisée dans une première partie afin d'observer le comportement de ces systèmes lors d'immersions longues (> 6 mois). Elle a ensuite été utilisée en parallèle de mesures de calorimétrie afin d'étudier la plastification des systèmes polymères étudiés. Une dernière partie est consacrée à la mise en œuvre d'essais en température (cycles de paliers de températures) afin d'évaluer l'accélération du vieillissement par l'augmentation de la température lors de l'immersion.

III.1. Analyse des diagrammes de SIE au cours du temps d'immersion

Des mesures d'impédance ont été réalisées sur les systèmes PES 1 et PES 2 au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M (jusqu'à 6 mois). Rappelons que pour ces essais, les revêtements sont caractérisés dans leur état initial (*« as-received »*) et à température ambiante, c'est-à-dire avec des variations de quelques degrés en fonction de la période des essais (21 ± 4 °C). A titre d'exemple, la Figure 10 présente les diagrammes obtenus pour les deux systèmes après 1 jour, 1 mois et 6 mois d'immersion.

Tout d'abord, il est important de souligner qu'aucune trace de corrosion n'a été observée à la surface des revêtements durant les six mois d'immersion. On observe sur la Figure 10 que les systèmes PES 1 et PES 2 présentent des caractéristiques relativement similaires en impédance et l'évolution des diagrammes au cours du temps d'immersion est très faible. Ces modifications observées sont attribuables à la pénétration de l'eau et des ions [65]. Les diagrammes d'impédance des deux systèmes se caractérisent par un comportement capacitif. Celui-ci est mis en évidence par l'évolution quasi linéaire du module en fonction de la fréquence et par la faible variation de l'angle de phase de -89 degrés à -75 degrés entre 10⁵ Hz et 10⁻² Hz.



Figure 10 : Diagrammes d'impédance électrochimique des systèmes PES 1 et PES 2 obtenus après 1 jour, 1 mois et 6 mois d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, à température ambiante.

A partir de l'ensemble des données expérimentales obtenues pour les deux systèmes au cours du temps d'immersion, trois paramètres ont été extraits : le module à basse fréquence, classiquement utilisé pour évaluer les propriétés barrière des revêtements [12,61– 63], la permittivité à haute fréquence qui permet de calculer la prise en eau des revêtements [65–67,76] et l'évolution du temps caractéristique associé à la constante de temps observable sur la phase de l'impédance [24,80,100,139]. III.1.1. Module basse fréquence

La Figure 11 compare les valeurs des modules à basse fréquence mesurées à 10^{-2} Hz pour les systèmes PES 1 et PES 2.

Afin de comparer les valeurs du module à basse fréquence, celles-ci doivent être extraites à une fréquence correspondant à un comportement ou un processus identique, généralement le comportement résistif. Comme cela peut être observé sur la Figure 10, aucun plateau n'est relevé pour les systèmes étudiés. Néanmoins, la différence très faible de l'angle de phase entre les deux systèmes permet de comparer les valeurs des modules à 10^{-2} Hz (Figure 11). Dans la littérature, il est mentionné qu'un revêtement a de bonnes propriétés barrière si la valeur du module à basse fréquence est supérieure à $10^9 \Omega.cm^2$ [63,140].



Figure 11 : Valeurs du module de l'impédance à 10⁻² Hz pour les systèmes PES 1 et PES 2 en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, à température ambiante.

Les valeurs du module à basse fréquence sont relativement similaires, de l'ordre de $2.10^{10} \Omega.cm^2$ et de $4.10^{10} \Omega.cm^2$ pour les systèmes PES 1 et PES 2, respectivement. Ces valeurs élevées suggèrent d'excellentes propriétés barrière des deux revêtements pour une épaisseur totale de 25 µm [63]. L'évolution du module à basse fréquence est par ailleurs analogue pour les deux systèmes, avec une diminution rapide (un tiers de décade) dans les 200 premières heures d'immersion puis une diminution lente et progressive durant les six mois d'immersion. Ce comportement, lié à la prise en eau au sein du revêtement, sera discuté plus loin. La valeur

de module est légèrement plus élevée pour le système PES 2. Il peut donc être considéré comme ayant des propriétés barrière légèrement supérieures au système PES 1.

III.1.2. Constante de temps et temps de relaxation

Le deuxième paramètre extrait des données de SIE est le temps de relaxation associé à la constante de temps. La Figure 12 compare les diagrammes d'impédance des systèmes PES 1 et PES 2, montrés sur la Figure 10, pour lesquels l'angle de phase de l'impédance a été recadré entre -70 et -90 degrés.

A haute fréquence, l'angle de phase diminue à partir de 60 kHz. Une correction de la chute ohmique a été effectuée sur quelques essais (Annexe A1) et a permis d'attribuer les variations de la phase à haute fréquence à la résistance de l'électrolyte [65]. La chute ohmique est considérée comme constante au cours du temps, elle n'est donc pas prise en compte.

Pour les deux systèmes étudiés, un minimum local qui correspond à une constante de temps peut être observé aux différents temps d'immersion. Quel que soit le temps d'immersion, l'absence visuelle de traces de corrosion ou de cloquage sur ces échantillons a permis d'écarter l'hypothèse d'un lien entre la présence de cette constante de temps et la corrosion du substrat. De plus, un échantillon corrodé suite à la présence d'un défaut sur le revêtement présente deux constantes de temps : l'une qui correspond à celle visible sur la Figure 12 et l'autre qui est attribuée à la corrosion. Un exemple est montré en Annexe A2.

Les systèmes PES 1 et PES 2 se caractérisent donc par une constante de temps qui se décale vers les hautes fréquences au cours de l'immersion (de 1.10⁻¹ Hz à 2.10² Hz pour le système PES 1, et d'une fréquence inférieure à 1.10⁻² Hz à 1 Hz pour le système PES 2). La constante de temps du système PES 2 est en dehors de la gamme de fréquence de mesure à 1 jour d'immersion (Figure 12). A temps d'immersion équivalent, la constante de temps du système PES 2 (environ deux décades pour les temps d'immersion de 1 et 6 mois). Comme cela a déjà été observé pour d'autres systèmes [16,23,80], la présence de cette constante de temps peut être attribuée à une mobilité des dipôles portés par la chaîne polymère et à son évolution au cours du temps d'immersion, liée à la pénétration de l'eau et des espèces contenues dans l'électrolyte.



Figure 12 : Diagrammes d'impédance électrochimique des systèmes PES 1 et PES 2 obtenus après 1 jour, 1 mois et 6 mois d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante.

Dans des travaux précédents [16,23,80], la mobilité sondée en immersion par SIE a été associée à la mobilité délocalisée due à la transition vitreuse de la matrice polymère des systèmes peintures étudiés. Il est important de noter ici que la présence de cette constante de temps à haute fréquence est susceptible d'influencer le calcul de la prise en eau, en particulier pour le système PES 1 et les temps d'immersion longs. Ce point sera discuté plus loin.

Afin de mettre en exergue les phénomènes dipolaires, les données expérimentales ont été transformées en permittivité [23,80,100], notée $\varepsilon^*(f)$ (Équations 3 à 5, Ch. I). La Figure 13 montre l'évolution des permittivités réelle et imaginaire en fonction de la fréquence pour les deux systèmes à différents temps d'immersion (données de la Figure 10).



Figure 13 : Permittivités réelle (ε') et imaginaire (ε'') en fonction de la fréquence, obtenues après 1 jour, 1 mois et 6 mois d'immersion pour les systèmes PES 1 et PES 2 dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante. Les barres verticales correspondent à la position de la constante de temps.

Sur la Figure 13, la représentation de la permittivité permet de séparer les composantes conservatives et dissipatives (respectivement, ε' et ε'') qui dépendent de la

température (constante ici) et de la fréquence. La permittivité réelle, ε' , présente un saut de permittivité dont le point d'inflexion correspond à la fréquence équivalente de la constante de temps identifiée sur la Figure 12. La partie imaginaire, ε'' , présente un pic dont le maximum local correspond également à la constante de temps (symbolisée par les barres verticales sur la Figure 13) [20]. Ces variations de ε' et ε'' sont caractéristiques d'une relaxation diélectrique dipolaire qui peut être ajustée par une équation de Cole-Cole (Équation 9 [103]). A basse fréquence, un autre phénomène est observable, le front de conductivité. La dépendance en fréquence de ce phénomène suit une loi de puissance donnée par l'Équation 17 [141]. Les données expérimentales de la Figure 13 présentent donc une convolution du front de conductivité et d'une relaxation diélectrique. Afin d'extraire le temps de relaxation (τ) de cette dernière, les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de l'Équation 16, qui est la somme des contributions de la relaxation dipolaire (Équation 9) et de la conductivité (Équation 17).

$$\varepsilon^{*}(f) = \varepsilon^{*}_{Cole-Cole}(f) + \varepsilon^{*}_{\sigma}(f)$$

$$\varepsilon^{*}_{\sigma}(f) = -j \left(\frac{\sigma_{dc}}{2\pi f}\right)^{n}$$
Équation 17

 ε_{∞} et ε_s sont les limites haute et basse fréquences de la permittivité relative du système, f représente la fréquence, τ le temps de relaxation associé à la constante de temps et α est un paramètre de distribution en fréquence. σ_{dc} est la valeur de la conductivité en courant continu et n un exposant lié au caractère dispersif de la conductivité à basse fréquence.

La conductivité du revêtement obtenue à l'aide de l'ajustement par l'Équation 17 (σ_{dc}) n'a pas été exploitée dans ces travaux. En effet, l'absence de plateau de conductivité à basse fréquence ainsi que la présence d'autres modes de relaxation à basse fréquence (voir Ch. IV) rendent sa détermination plus difficile. σ_{dc} est donc considéré comme un paramètre ajustable lié à la conductivité.

Le saut de permittivité présent sur la partie réelle de la permittivité (ε') étant peu marqué sur les données expérimentales, la constante de temps a été ajustée sur la permittivité imaginaire (ε''). Deux exemples d'ajustement pour le système PES 1 sont montrés sur la Figure 14 pour deux temps d'immersion. Ces exemples montrent que les données expérimentales sont ajustées de manière satisfaisante par l'Équation 16 jusqu'à 10⁴ Hz. Pour

des fréquences supérieures à 10⁴ Hz, la permittivité imaginaire augmente avec la fréquence. Ce phénomène serait attribuable à la chute ohmique qui se manifeste sur la composante dissipative de la permittivité (Annexe A1).



Figure 14 : Exemples d'ajustement de la partie imaginaire de la permittivité obtenus à l'aide des équations 9, 16 et 17 pour le système PES 1 après 1 et 6 mois d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante.

Pour le système PES 1 (pour lequel la constante de temps est observée dès le début de l'immersion), les temps de relaxation obtenus à l'aide de l'ajustement par l'Équation 16 sont reportés sur la Figure 15. Ils sont comparés à ceux obtenus par un relevé graphique de la fréquence du minimum local de l'angle de phase $f_{min \ local}$ (Figure 15). Le temps de relaxation ($\tau_{phase \ angle}$) a été calculé à l'aide de l'Équation 18.

$$\tau_{phase\ angle} = \frac{1}{2\pi f_{min\ local}}$$
 Équation 18

Quelle que soit la méthode de détermination, une décroissance similaire du temps de relaxation est observée avec l'augmentation du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. La valeur obtenue graphiquement sur le diagramme de Bode est du même ordre de grandeur que celle obtenue par l'ajustement de ε'' . Les différences constatées s'expliqueraient par l'absence de la prise en compte de la convolution entre la conductivité et la constante de temps dans le cas de la méthode graphique. Par la suite, la constante de temps sera systématiquement calculée à l'aide d'un ajustement.



Figure 15 : Comparaison de l'évolution du temps de relaxation obtenu à l'aide de l'Équation 16 et de l'Équation 18 pour le système PES 1 lors de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante.

La détermination graphique du temps de relaxation demeure une méthode intéressante puisqu'elle permet d'obtenir la tendance de variation de ce paramètre rapidement et de manière fiable. Elle ne permet toutefois pas de prendre en compte la distribution en fréquence de la relaxation et son éventuelle convolution avec d'autres phénomènes.

La Figure 16 compare l'évolution des temps de relaxation et des valeurs du paramètre α de l'équation de Cole-Cole (Équation 9) pour les systèmes PES 1 et PES 2. Comme déjà indiqué, le temps de relaxation du système PES 1 peut être déterminé dès 24 h d'immersion contrairement à celui du système PES 2 qui ne peut être extrait qu'à partir d'un mois d'immersion (720 h). Sur la Figure 16 (a), les temps de relaxation du système PES 2 sont plus élevés de deux décades par rapport à ceux du système PES 1, à temps d'immersion équivalent. Pour le système PES 1, l'essentiel de la diminution des temps de relaxation se produit durant le premier mois d'immersion (720 h), la variation du temps de relaxation des systèmes PES 1 et PES 2 est relativement similaire, avec une chute d'une décade environ sur les 5 derniers mois d'immersion (entre 720 h).



Figure 16 : (a) Temps de relaxation et (b) paramètre α de l'équation de Cole-Cole obtenus à l'aide de l'Équation 16 pour les systèmes PES 1 et PES 2 au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante.

La Figure 16 (b) montre que l'exposant α est stable au cours du temps d'immersion pour les deux systèmes. L'immersion prolongée ne semble donc pas affecter la distribution du mode (souvent associée aux hétérogénéités de réticulation dans le cas de la mobilité au passage de la transition vitreuse). Une valeur de α plus faible est cependant observée pour le système PES 2, qui traduit une distribution plus importante des temps de relaxation. Ceci est confirmé par la suite par une largeur du saut de T_g plus importante pour le système PES 2 (thermogrammes représentés sur la Figure 22).

La prise en eau des deux systèmes a ensuite été évaluée et comparée.

III.1.3. Prise en eau sur les systèmes « as-received »

Le revêtement du système PES 1 comporte deux couches (primaire et finition) qui contiennent différentes charges inorganiques. Les deux couches (primaire et finition) ainsi que leurs charges ont été considérées comme un milieu homogène équivalent ce qui permet d'obtenir une prise en eau globale du système sans en connaître exactement les caractéristiques. La prise en eau calculée ou mesurée par gravimétrie par la suite n'est donc pas une valeur absolue de la quantité d'eau incorporée dans le polymère. Elle permet toutefois d'obtenir les cinétiques de prise en eau du système complet et de les corréler avec la réponse des systèmes en impédance globale.

Pour rappel la prise en eau du revêtement peut être obtenue à l'aide de différentes équations décrites dans le Ch.I. Dans ce travail, elle a été calculée à l'aide d'une loi de mélange linéaire (Équation 7).

Afin d'obtenir cette prise en eau, différents paramètres sont nécessaires. La permittivité de l'eau ($\varepsilon'_{(eau)}$) est donnée dans la littérature, et est de 80 à 20 °C [78]. La permittivité du système à un temps t ($\varepsilon'_{(t)}$) est obtenue, pour les essais à température ambiante, par extraction de la permittivité réelle à 56 kHz (Figure 13). La permittivité à l'état initial (t = 0) du système ($\varepsilon'_{(t=0)}$) n'est pas connue mais peut être extraite à t = 0 à partir des données disponibles. La Figure 17 présente l'évolution de la permittivité haute fréquence (56 kHz) en fonction de la racine carrée du temps d'immersion. Cette représentation est utilisée afin de linéariser les temps d'immersion courts ; le régime de prise en eau est supposé être Fickien.

Il est important de mentionner ici que, par manque de données aux temps courts, les mesures d'impédance présentées et analysées sur les temps longs (Figure 10) ne permettent pas d'obtenir une valeur précise de la permittivité à t = 0. Des mesures d'impédance ont donc été effectuées pour de nouveaux échantillons sur des temps d'immersion courts (domaine de fréquences limité). Les données sont représentées sur la Figure 17. Pour comparaison, les valeurs de permittivité déterminées à partir des mesures sur des temps longs sont également reportées sur la Figure 17 (3 points seulement).



Figure 17 : Variation de $\varepsilon'_{56 \ kHz}$ en fonction de la racine carrée du temps d'immersion pour les systèmes PES 1 et PES 2.

Le système PES 2 présente une variation de permittivité importante dans les premières minutes d'immersion, alors que cette variation est moins marquée pour le système PES 1. Une extrapolation linéaire des premiers points a été effectuée afin de déterminer la valeur de $\varepsilon'_{(t=0)}$ le plus précisément possible. La permittivité initiale du système PES 1 est de 5,0 ± 0,1 et celle du système PES 2 est de 4,7 ± 0,1. L'incertitude sur ces valeurs prend en compte la variabilité de permittivité pour différentes mesures sur plusieurs échantillons, qui dépend des conditions expérimentales (notamment de la température) et de l'épaisseur des revêtements (25 ± 1 µm). Les variations de permittivité montrent la difficulté de mesurer des prises en eau de façon précise et soulignent l'importance de mesures à des temps très courts. Ces valeurs de permittivité ($\varepsilon'_{(t=0)}$, $\varepsilon'_{(t)}$ et $\varepsilon'_{(eau)}$) ont par la suite été utilisées pour calculer la prise en eau des deux systèmes dans l'état « as-received » durant les six mois d'immersion.

La présence de la constante de temps associée à la transition vitreuse à des fréquences de plus en plus proches de 56 kHz a conduit à examiner l'influence de ce phénomène sur la permittivité. La méthode utilisée pour effectuer cette évaluation est présentée dans l'Annexe A3. Trois valeurs de tolérance ont été testées, elles correspondent au pourcentage de variation causée par la proximité de cette constante de temps. Lorsque cette tolérance est de 1 %, la prise en eau n'est pas influencée par le temps de relaxation, quel que soit le temps d'immersion. Cependant, si la tolérance diminue à 0,5 % et 0,1 %, la prise en eau est surestimée à partir de 3800 h d'immersion et 1000 h d'immersion, respectivement. La prise en eau en fonction de la racine carrée du temps d'immersion du système PES 1 est donnée sur la Figure 18, et les lignes verticales en pointillé représentent les temps d'immersion à partir desquels la prise en eau peut être considérée comme surestimée en fonction de la tolérance utilisée.



Figure 18 : Prise en eau du système PES 1 en fonction de la racine carrée du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M à température ambiante.

Les barres d'erreur des données d'impédance représentent l'incertitude due à l'extrapolation de $\varepsilon'_{(t=0)}$. La prise en eau du système PES 1 reste faible (inférieure à 1 vol.%) tout au long des six mois d'immersion. Il est aussi important de souligner l'absence de plateau de saturation au cours des six mois d'immersion. Plusieurs hypothèses présentées ci-après, pourraient expliquer cette absence de plateau de saturation de la prise en eau.

La première hypothèse correspond à une erreur d'analyse des données expérimentales. Le pourcentage de variation de ε_{∞} dû à la présence de la constante de temps à la fréquence de 56 kHz, se traduit par une surestimation de la prise en eau (Δ vol.%), ce qui pourrait expliquer le phénomène observé. Néanmoins, cette variation de prise en eau est estimée à 0,04 vol.% entre 1000 h et 3600 h. Dans cet intervalle de temps, les données expérimentales montrent que l'augmentation de la prise en eau est de 0,15 vol.%. La variation de prise en eau due au saut de permittivité engendre donc bien une surestimation de la prise en eau sur cet intervalle, cependant elle ne permet pas d'expliquer complètement l'absence de plateau de saturation (elle n'est responsable que de 25 % de l'augmentation).

Une deuxième hypothèse concerne le vieillissement chimique du polymère. En effet, sous l'effet combiné de la température et de l'eau (hydrolyse) lors d'un vieillissement, des liaisons peuvent être rompues [11,142]. Ceci a pour effet de faire varier la permittivité et de diminuer la température de transition vitreuse de manière irréversible. Dans le cas du système PES 1 aucune variation de Tg n'est observée après séchage du revêtement. De plus, une analyse comparative ATR-FTIR du matériau avant immersion et après six mois d'immersion n'a pas permis de détecter de variations au niveau des liaisons chimiques du polymère et/ou de ses éléments de formulation.

Une troisième hypothèse est liée aux conditions expérimentales, et notamment à la température à laquelle les mesures ont été réalisées. Les deux systèmes étudiés ont été immergés durant 6 mois pendant lesquels la température ambiante au laboratoire a pu évoluer entre 17 °C et 25 °C (21 ± 4 °C). Les mesures de permittivité étant très sensibles aux évolutions de température (particulièrement pour ces systèmes dont la transition vitreuse est proche de la température de mesure), il est possible que les résultats soient influencés par ces variations.

Finalement, ce type de comportement, observé sur la Figure 18, est décrit dans la littérature, où il est qualifié de pseudo-Fickien. Il est expliqué par une prise en eau gouvernée par un régime d'absorption de Fick dans un premier temps, puis dans un second temps lorsque la prise en eau continue d'augmenter plus lentement, elle est décrite comme contrôlée par la mobilité moléculaire du revêtement étudié [143]. Cette hypothèse sera approfondie dans le Ch. IV.

Afin de confirmer l'ordre de grandeur de la prise en eau calculée à partir de données d'impédance, des mesures de gravimétrie ont été réalisées pour le système PES 1. La comparaison des prises en eau obtenues via les deux méthodes est montrée sur la Figure 19.



Figure 19 : Prise en eau du système PES 1 en fonction de la racine carrée du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M à température ambiante. Les mesures gravimétriques ont été effectuées après 24 h, 336 h et 1440 h d'immersion pour des films supportés.

La gravimétrie donne une prise en eau cohérente avec celle obtenue par la loi de mélange en considérant l'erreur commise sur ces mesures. L'augmentation de prise en eau à partir de 100 h d'immersion ne peut cependant pas être confirmée par gravimétrie, l'erreur associée à ces résultats est trop importante pour observer des variations aussi faibles.

Pour le système PES 2 le calcul de la prise en eau à partir des données d'impédance a pu être effectué sur la totalité du temps d'immersion sans tenir compte de l'influence de la constante de temps, car cette dernière est décalée à plus basse fréquence (deux décades, environ). Les prises en eau des deux systèmes sont comparées sur la Figure 20.

La prise en eau des deux systèmes est très faible et relativement similaire. Après six mois d'immersion, les valeurs de prise en eau obtenues pour les systèmes PES 1 et PES 2 sont de 1,1 vol.% et 0,8 vol.%, respectivement. Aucun palier de saturation n'est observé, et les deux systèmes présentent un comportement de type pseudo-Fick. Ce comportement aux temps longs est plus marqué pour le système PES 1 probablement à cause de l'influence de la constante de temps sur la détermination de la prise en eau.



Figure 20 : Prises en eau en fonction de la racine carrée du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante pour les systèmes PES 1 et PES 2.

La constante de temps et le temps de relaxation associé, évoqués précédemment (Figure 16) étant liés à la mobilité des dipôles du polymère au passage de la transition vitreuse, il est intéressant de corréler l'évolution du temps de relaxation à la prise en eau des revêtements. Ces données sont reportées sur la Figure 21. Les temps de relaxation diminuent avec l'augmentation de la prise en eau au sein des revêtements des systèmes PES 1 et PES 2. Ce comportement est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle la constante de temps est liée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. L'augmentation de la prise en eau entraîne une plastification du revêtement et par conséquent une diminution de sa température de transition vitreuse. Les prises en eau considérées ici sont calculées à partir d'un $\varepsilon'_{(t=0)}$ obtenu sur un revêtement à l'état initial (*as-received*) c'est-à-dire qu'il contient déjà de l'eau issue du stockage ou du processus de fabrication de l'échantillon (plus de 18 mois à atmosphère et température ambiantes (environ 20 °C et 50 % d'humidité relative) et refroidissement rapide du revêtement par aspersion sur ligne de production).



Figure 21 : Variations du temps de relaxation des systèmes PES 1 et PES 2 en fonction de la prise en eau.

III.1.4. Conclusions partielles

L'analyse des données d'impédance à température ambiante a montré que les systèmes PES 1 et PES 2 présentent un comportement capacitif analogue. Ils possèdent des modules basses fréquences (10⁻² Hz) d'un ordre de grandeur similaire, bien que ce dernier soit légèrement supérieur pour le système PES 2. Des temps de relaxation ont été extraits à partir de la constante de temps observée sur les diagrammes des deux systèmes. Ce temps de relaxation est mesurable après une quinzaine de jours d'immersion pour le système PES 2 alors qu'il est déterminé dès 24 h d'immersion pour le système PES 1. Les valeurs de ce paramètre diminuent avec l'augmentation du temps d'immersion, d'abord rapidement aux temps courts puis plus lentement. Le temps de relaxation est plus élevé de deux décades environ pour le système PES 2 par rapport au système PES 1. Les prises en eau des systèmes ont été déterminées à l'aide de leur permittivité réelle extraite à 56 kHz, en prenant soin d'effectuer les mesures d'impédance à des temps très courts. La présence du temps de relaxation à proximité de la fréquence d'extraction de la prise en eau peut conduire à une surestimation de la valeur de ce paramètre qui a été discutée pour le système PES 1. L'ordre de grandeur de la prise en eau du système PES 1, obtenu à l'aide de la loi de mélange, a été validé à l'aide de mesures de gravimétrie. Les deux techniques de calcul de la prise en eau n'ont pas permis d'identifier la présence d'une éventuelle lixiviation d'un élément de formulation des revêtements [80]. Enfin, la prise en eau ne présente pas de plateau de saturation à température ambiante, ce qui fait l'objet de plusieurs hypothèses, la plus vraisemblable étant qu'elle suit un comportement de type pseudo-Fick associé à une pénétration de l'eau gouvernée par la mobilité moléculaire.

Dans cette première partie, les systèmes PES 1 et PES 2 ont été analysés dans des conditions « as-received », sans « maîtriser » leur conditionnement avant essais, ce qui rend délicat toute comparaison. Un protocole expérimental a été établi afin de permettre la comparaison des deux systèmes pour des états initiaux identiques, c'est-à-dire après séchage.

III.2. Influence de la prise en eau sur la mobilité moléculaire des revêtements

La différence d'états initiaux entre les deux systèmes PES 1 et PES 2 est caractérisée à l'aide de mesures calorimétriques. Les thermogrammes des deux systèmes sont reportés sur la Figure 22. Sur ces thermogrammes seule la température de transition vitreuse de la finition sera analysée par la suite, car cette dernière correspond au paramètre observable par spectroscopie d'impédance électrochimique à travers l'évolution de la constante de temps.



Figure 22 : Thermogrammes obtenus pour les systèmes PES 1 et PES 2 dans l'état « as-received », pour la première et la deuxième chauffe successive.

Les premières rampes des 2 systèmes présentent une transition vitreuse qui correspond au saut de capacité calorifique observé aux alentours de 20 °C. La valeur de cette température de transition vitreuse dans l'état « *as-received* » peut être obtenue au point

d'inflexion de la courbe, elle est de 21 ± 1 °C et 25 ± 1 °C pour les systèmes PES 1 et PES 2, respectivement. Le thermogramme de la première rampe du système PES 2 comporte un pic lié au vieillissement physique du matériau situé à 30 °C. Ce type de phénomène est usuellement observé sur des matériaux amorphes stockés durant de longues périodes à des températures inférieures, mais proches de leur température de transition vitreuse, ce qui semble être le cas pour le système PES 2 (18 mois à environ 20 °C). Pour le système PES 1, en revanche, la température de stockage est trop proche ou légèrement au-dessus de sa température de transition vitreuse, ce qui inhibe le développement de vieillissement physique. Ce type de phénomène est réversible et disparaît une fois la T_g franchie (passage à l'état caoutchoutique), conformément à ce qui est observé pour le système PES 2 sur la deuxième montée en température.

Le pic caractéristique de l'évaporation de l'eau situé entre 40 °C et 80 °C permet de confirmer que les deux systèmes PES contiennent de l'eau avant immersion. Les deuxièmes chauffes des systèmes ne présentent pas de pic d'évaporation de l'eau. Les troisièmes chauffes ne sont pas représentées car parfaitement confondues aux deuxièmes, ce qui signifie que les systèmes sont stabilisés une fois séchés. Les T_g des systèmes à l'état sec (rampes 2) sont respectivement de 25 ± 1 °C et 28 ± 1 °C pour les systèmes PES 1 et PES 2. La présence d'eau dans le revêtement avant séchage diminue la température de transition vitreuse de 4 ± 1 °C pour les deux systèmes (effet plastifiant de l'eau).

Les mesures de calorimétrie permettent de confirmer la présence d'eau au sein des revêtements avant leur immersion. Cette quantité d'eau doit être déterminée afin, d'une part, de comparer les systèmes à partir d'un état sec pour calculer la fraction volumique d'eau et, d'autre part, d'analyser la réversibilité du processus de prise en eau.

III.2.1. Méthodologie de détermination de la fraction volumique d'eau

La constante de temps du système PES 2 n'étant ajustable qu'après 1 mois d'immersion, seul le système PES 1 a été considéré, afin de limiter la durée de l'étude.

Afin de déterminer la fraction volumique d'eau et la réversibilité de la prise en eau, trois états initiaux du système PES 1 ont été comparés : l'état *as-received*, l'état sec (*Dry 1st imm.*), et l'état sec après 19 jours d'immersion (*Dry 2ndimm.*). Le séchage a été effectué en

étuve à 60 °C pendant 16 h. Les premières rampes de calorimétrie de ces trois états initiaux sont comparées sur la Figure 23.

Cette figure montre que les deux thermogrammes effectués à l'état sec sont superposés, ce qui signifie, d'une part, que le protocole de séchage est efficace et permet bien d'évaporer l'eau des systèmes, et d'autre part, que l'immersion pendant 19 jours ne modifie pas la température de transition vitreuse (pas de vieillissement chimique du polymère ou de modification irréversible de la formulation). Les conditions initiales des systèmes « *Dry* » et « *Dry after 19 days of imm.* » sont donc identiques. La T_g du système « *as-received* » est de 21 ± 1 °C et celle des systèmes secs est de 25 ± 1 °C, mesurées sur les premières rampes.



Figure 23 : Thermogrammes (première rampe) obtenus pour les différents états initiaux du système PES 1.

Des mesures de SIE ont été réalisées pour les différents états initiaux du système PES 1 lors de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Les données ont été traitées comme précédemment. Les permittivités réelle (ε') et imaginaire (ε'') pour les 3 états initiaux sont montrées sur la Figure 24 après 2 jours et 14 jours d'immersion, à titre d'exemple.

Les trois états initiaux étudiés présentent des caractéristiques semblables sur les courbes de permittivités présentées sur la Figure 24. Les différents éléments décrits précédemment pour permettre l'ajustement des données expérimentales sont en effet retrouvés ici, avec le front de conductivité et le temps de relaxation. A temps d'immersion équivalent, un décalage du temps de relaxation est observé vers des fréquences plus élevées en fonction du nombre de séchages effectués.



Figure 24 : Permittivités réelle (ε') et imaginaire (ε'') en fonction de la fréquence obtenues pour les trois états initiaux du système PES 1 après 2 jours et 14 jours d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante.

Les temps de relaxation ont été extraites comme précédemment à l'aide de l'ajustement des données expérimentales en utilisant l'équation de Cole-Cole convoluée à celle de la conductivité (Équation 16). L'évolution du temps de relaxation en fonction du temps d'immersion est montrée sur la Figure 25.

Pour l'échantillon *as-received*, le temps de relaxation est légèrement plus élevé que celui de l'échantillon sec bien que les deux courbes suivent globalement la même tendance. En effet, on assiste tout d'abord à une diminution importante du temps de relaxation pendant les premières heures d'immersion (une décade pour l'échantillon *as-received* et deux décades pour l'échantillon sec (*Dry 1st imm*.)), puis une diminution plus faible d'une décade pendant

les 400 heures suivantes. Du point de vue de la réversibilité, lorsque l'on considère l'échantillon sec (*Dry* ^{1st} *imm*.) et l'échantillon séché après 19 jours d'immersion (*Dry* 2nd *imm*.), le temps de relaxation semble suivre une évolution similaire : décroissance rapide dans un premier temps puis plus lente. Cependant, il existe un écart d'au minimum une décade entre ces deux échantillons, ce qui montre que l'évolution du temps de relaxation n'est pas complètement réversible lors de phases d'immersion et séchage répétées.



Figure 25 : Evolution du temps de relaxation en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante pour les trois états initiaux du revêtement PES 1 : as-received, sec et séché après 19 jours d'immersion.

La prise en eau du système PES 1 pour les différents états initiaux a tout d'abord été obtenue via la loi de mélange et à partir de la permittivité réelle déterminée à t = 0 ($\varepsilon'_{t=0}$) par extrapolation linéaire comme vu précédemment. Les valeurs de $\varepsilon'_{(t=0)}$ sont de 5,0 ± 0,1 pour les trois états initiaux. Le fait d'obtenir une valeur identique pour les états *Dry* 1st *imm.* et *Dry* 2nd *imm.* est attendu, en effet l'échantillon utilisé est dans un état initial similaire (séché), une valeur de $\varepsilon'_{(t=0)}$ identique permet donc de conclure que l'eau qui pénètre dans le revêtement lors d'une immersion est totalement désorbée de celui-ci lors du séchage, sans modification majeure de sa structure chimique. Dans l'état *as-received* en revanche, une valeur de permittivité plus importante serait attendue, l'échantillon contenant une certaine quantité d'eau avant immersion. Le fait que cela ne soit pas le cas peut être dû à la variabilité de permittivité observée entre différents échantillons, dont les épaisseurs peuvent varier
légèrement. Une autre hypothèse permettant d'expliquer cette variabilité est la variation de température ambiante. En effet, les deux échantillons étudiés ne l'ont pas été au même moment, et une variation de température peut avoir un impact significatif sur la permittivité de ce système obtenue par impédance. Cette différence est cependant effacée lors du calcul de la prise en eau à l'aide de la loi de mélange. La variation de prise en eau au cours du temps d'immersion est montrée sur la Figure 26.



Figure 26 : Prise en eau en fonction de la racine carrée du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M à température ambiante pour les trois états initiaux du revêtement PES 1 : as-received, sec et séché après 19 jours d'immersion.

Comme attendu l'échantillon *as-received* a une prise en eau plus faible après 24 h comparée à l'échantillon sec (0,35 vol.% par rapport à 0,70 vol.%). Cette différence de 0,35 vol.% de prise en eau s'explique par la quantité d'eau déjà présente au sein du revêtement avant le début de l'immersion, comme discuté précédemment. Il est important de constater ici que la prise en eau, bien que réversible, dans le sens où l'échantillon séché après 19 jours d'immersion possède la même valeur de permittivité initiale que lors de la première immersion, n'est pas équivalente lors de la 2^{ème} immersion. En effet, la prise en eau augmente plus rapidement pour l'échantillon ré-immergé et atteint une valeur plus importante après 24 h d'immersion (0,85 vol.% contre 0,70 vol.%). Cette différence suggère que, bien que la permittivité initiale soit identique, l'eau rentre plus rapidement dans le

revêtement lors de la deuxième immersion que lors de la première. L'eau absorbée lors de la première immersion semble donc interagir avec les sites du polymère ayant une affinité avec l'eau afin de les rendre plus facilement accessibles lors des immersions suivantes, sans pour autant modifier la chimie du polymère [12,37]. En effet, des spectres infrarouges des revêtements dans les 3 états initiaux ont été obtenus (résultats non présentés) et ne montrent pas de différences significatives. La prise en eau au sein du système PES 1 est réversible, dans le sens ou l'état sec obtenu après le protocole de séchage permet de revenir aux mêmes valeurs de permittivité qu'avant immersion, cependant, la vitesse de réincorporation de l'eau au sein du revêtement est plus rapide. Les changements induits par la première immersion seraient donc irréversibles lors du séchage, et faciliteraient la prise en eau lors des immersions suivantes. A partir des données de la Figure 25 et de la Figure 26, il est maintenant intéressant de suivre l'évolution de la constante de temps en fonction de la prise en eau et de la fraction volumique d'eau. Ces courbes sont montrées sur la Figure 27.



Figure 27 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la prise en eau (a) et de la fraction volumique d'eau (b) lors d'une immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante pour des échantillons PES 1 as-received, sec et séché après 19 jours d'immersion.

L'évolution du temps de relaxation en fonction de la prise en eau des différents systèmes suit la même allure que celle évoquée pour la Figure 21 (système PES 1 état initial as-received et temps d'immersions longs), c'est-à-dire une diminution de la constante de temps lorsque la quantité d'eau présente au sein du revêtement augmente. Les systèmes dans un état initial sec et séché après 19 jours d'immersion suivent la même courbe sur la représentation en prise en eau (Figure 27 (a)). La courbe présentée pour le système *as-received* est décalée vers les prises en eau plus faibles, du fait de l'absence de prise en compte

de l'eau présente à l'état initial. Afin de convertir la prise en eau en une fraction volumique d'eau, cet échantillon « *as-received* » a été séché puis ré-immergé afin d'obtenir sa permittivité à l'état sec. Sa permittivité à l'état sec est de 4,8, ce qui se traduit par une différence de 0,37 vol.% entre la prise en eau et la fraction volumique d'eau au sein de l'échantillon. Sur la Figure 27 (b), la courbe de l'échantillon « *as-received* » a été décalée de 0,37 vol.% par rapport à la courbe de la Figure 27 (a). Les courbes obtenues pour les trois échantillons à différents états initiaux se superposent ce qui permet de conclure que pour une même fraction volumique d'eau, le temps de relaxation est équivalent.

Ces résultats confirment que le temps de relaxation est fonction de la prise en eau du système quel que soit l'état initial considéré. Ce phénomène est réversible lors du séchage. L'hypothèse postulant que la constante de temps observée est liée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse paraît renforcée avec ces observations : l'eau plastifie le polymère. Toutefois, la cinétique de cette plastification semble accélérée lors d'immersions successives.

III.2.2. Fraction volumique d'eau et plastification des systèmes étudiés

Afin de comparer l'évolution du temps de relaxation des systèmes PES 1 et PES 2 avec leur fraction volumique d'eau sur les temps longs, la fraction volumique d'eau au sein de ces systèmes a été calculée. Pour ce faire des essais ont été conduits sur des échantillons secs, qui ont permis d'estimer les permittivités sèches des deux systèmes PES. Les valeurs de permittivité réelle obtenues sont de 4,8 \pm 0,1 pour le système PES 1 et de 4,6 \pm 0,1 pour le système PES 2. La fraction volumique d'eau au sein des systèmes PES 1 et PES 2 au cours du temps d'immersion est montrée sur la Figure 28.

Par comparaison avec les prises en eau (Figure 20), la Figure 28 révèle que le système PES 2 a pris moins d'eau pendant la période de stockage que le système PES 1. La fraction volumique d'eau est environ deux fois plus faible pour le système PES 2 que pour le système PES 1 à t = 0. Puis, au cours du temps d'immersion, la fraction volumique d'eau présente au sein du système PES 2 reste plus faible que pour le système PES 1 (écart compris entre 0,4 % et 0,5 %). Cette différence entre les systèmes est relativement constante au cours du temps d'immersion, ce qui signifie que les cinétiques d'absorption d'eau sont similaires comme discuté sur les résultats de la Figure 27. Malgré la différence de fraction volumique d'eau à l'état initial, la fraction volumique d'eau contenue au sein du système PES 1 ne dépasse pas 1,5 % au cours des six mois d'immersion.



Figure 28 : Fraction volumique d'eau en fonction de la racine carrée du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à température ambiante pour les systèmes PES 1 et PES 2.

Afin de corréler la fraction volumique d'eau et le temps de relaxation pour les deux systèmes et pour les temps longs, ces paramètres sont représentés sur la Figure 29. La courbe du temps de relaxation en fonction de la fraction volumique d'eau obtenue sur des temps plus courts pour le système PES 1 (Figure 27 (b)) est rappelée sur cette Figure 29. Il est intéressant de noter que les trois courbes se superposent. Cette représentation ne rend pas compte du temps d'immersion. Pour rappel, le temps de relaxation du système PES 2 n'est ajustable qu'après un mois d'immersion contrairement au système PES 1 pour lequel il est ajustable dès 24 h d'immersion.

La courbe du système PES 2 se superpose avec celle du PES 1 entre 0,6 vol.% et 0,8 vol.% de fraction volumique. Cela montre que le phénomène liant la prise en eau au temps de relaxation est similaire pour les deux systèmes. La superposition de ces courbes signifie que les deux systèmes PES étudiés subissent un mécanisme de plastification similaire à température ambiante. La diminution du temps de relaxation est dans un premier temps importante et quasiment linéaire. A partir de 1,1 vol.% le temps de relaxation diminue moins vite que la prise en eau n'augmente, jusqu'à une quasi-stabilisation du temps de relaxation

après 1,2 vol.% de fraction volumique d'eau. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer que l'augmentation de la prise en eau engendre une diminution moins importante du temps de relaxation à partir de 1 vol.%.



Figure 29 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la fraction volumique d'eau des systèmes PES 1 (« as-received » temps courts et temps longs) et du système PES 2 (« as-received » temps long) immergé dans une solution de NaCl 0,5 M à température ambiante.

Les deux premières hypothèses concernent la détermination de la prise en eau et ont déjà été exposées dans la partie III.1.3. La première serait liée à la fluctuation de température ambiante au sein du laboratoire, paramètre qui peut avoir un impact non négligeable sur la prise en eau. La seconde hypothèse concerne l'influence de la constante de temps sur la détermination de la prise en eau (surestimation de sa valeur). Il est donc possible que la stabilisation de la fraction volumique d'eau soit partiellement causée par ces deux sources d'erreur.

Une troisième hypothèse concerne la formation de clusters d'eau à partir d'un pourcentage d'eau dans le volume du revêtement. Les molécules d'eau interagissent entre elles et ne participent plus à la plastification du polymère [12]. Dans ce cas, la mobilité moléculaire du polymère ne serait plus affectée, ce qui justifierait le ralentissement de la diminution du temps de relaxation.

III.2.3. Conclusions partielles

L'étude des trois états initiaux du système PES 1 a permis de constater que l'évolution des différents paramètres observés en SIE est similaire, quel que soit l'état initial. Le temps de relaxation associé à la transition vitreuse diminue au cours du temps d'immersion, très rapidement aux temps courts puis plus lentement au cours du temps d'immersion.

Les fractions volumiques d'eau obtenues lors de l'immersion montrent un comportement de type pseudo-Fick, avec dans un premier temps une augmentation rapide de la prise en eau du système, puis une deuxième région présentant une augmentation lente et continue de la prise en eau au cours du temps d'immersion. Les différents états initiaux montrent que la prise en eau du système est réversible lors du séchage. Cependant, l'exposition à une immersion antérieure accélère la prise en eau du système lors d'une ré-immersion. Le temps de relaxation a été lié à la fraction volumique d'eau des échantillons : son évolution au cours de l'immersion s'explique par un phénomène de plastification. La plastification observée est similaire pour les trois états initiaux étudiés mais les cinétiques sont accélérées lors d'immersions successives.

Afin de comparer les systèmes PES 1 et PES 2, il est donc nécessaire de raisonner sur leur fraction volumique d'eau et non sur leur prise en eau comme dans la partie 1. Le système PES 1 possède une fraction volumique d'eau supérieure au système PES 2 à l'état initial asreceived, puis en immersion. Ceci pourrait s'expliquer par la différence de température de transition vitreuse des deux systèmes : le système PES 1 est stocké ou immergé à une température « ambiante » plus proche de sa Tg (voire supérieure ou égale à sa Tg) ce qui peut engendrer une prise en eau plus importante. La différence de Tg est cependant faible (3 °C environ) et ne semble pas suffire à expliquer de tels écarts. La comparaison des deux systèmes est cependant délicate sans plus d'informations sur leur chimie et leur formulation.

La mise en évidence du lien entre le temps de relaxation et la fraction volumique d'eau des deux systèmes permet de montrer que le mécanisme de plastification est similaire. Cette relation de plastification obtenue par SIE montre que les interactions entre le polymère et l'eau qui pénètre sont similaires. Il est cependant impossible de dire si la différence de fraction volumique d'eau trouve son origine dans la nature chimique du système polymère (le PES 1 présenterait alors plus de sites d'interactions accessibles sur la chaîne polymère) ou dans la

formulation (la formulation du PES 2 limiterait la quantité d'eau qui pénètre et ainsi moins de segments de chaîne polymère seraient plastifiés par ces interactions).

Ces systèmes présentent une transition vitreuse très proche de la température de stockage et d'immersion. Ils peuvent donc être dans des états différents lors de l'immersion ce qui perturbe la comparaison et peut exacerber certaines différences. Par la suite, il semble important de contrôler la température et de comparer les deux systèmes dans le même état (ici à l'état caoutchoutique). Enfin, les deux systèmes PES n'ayant pas montré de cloques lors de temps d'immersion longs (> 6 mois), une accélération du vieillissement a été provoquée par augmentation de la température lors de l'immersion.

III.3. Accélération du vieillissement du système

III.3.1. Influence de variations de température sur les propriétés barrière

Afin de déterminer l'influence d'une augmentation de température sur le système, notamment sur les mécanismes mis en jeu lors de son vieillissement, des cycles de température ont été effectués sur le système PES 1. Les principaux objectifs sont ici de vérifier que la température possède un effet accélérateur du vieillissement du polymère à travers l'augmentation de la température par paliers et ainsi déterminer une température de vieillissement pertinente pour la suite de l'étude (Ch. IV). L'échantillon a ensuite été soumis à une répétition de ces mesures en température (cycles) dans l'optique de tendre vers une stabilisation de sa fraction volumique d'eau. L'objectif était double : 1) tester la réversibilité à 20 °C lors de ces cycles, 2) déterminer quelles sont les influences respectives de la prise en eau et de la température sur l'évolution des temps de relaxation.

Des mesures de SIE ont été effectuées lors de paliers en température entre 25 °C et 70 °C (pas de 5 °C, protocole décrit au Ch. II.2.3.2). Ces mesures ont été répétées 4 fois. Quelques diagrammes d'impédance qui correspondent au premier cycle de température sont montrés sur la Figure 30. A 30 °C, le diagramme du système PES 1 est proche de celui observé à température ambiante (Figure 10). Le module présente un comportement capacitif sur toute la gamme de fréquence étudiée (loi de puissance décroissante) et la phase est proche de -90 degrés. Lorsque la température augmente de 40 °C à 70 °C une baisse d'une décade et demi du module à basse fréquence est observée. De plus, on note la présence d'un plateau à basse fréquence à 70 °C. L'observation de ce plateau marque la transition entre un comportement

capacitif du système et un comportement résistif (module de l'impédance constant et indépendant de la fréquence). Ceci traduit l'augmentation de la conductivité du matériau avec l'augmentation de la température.



Figure 30 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus lors du premier cycle de paliers de température pour le système PES 1 immergé dans une solution de NaCl 0,5 M.

Lors de ce premier cycle, la constante de temps observée à température ambiante est retrouvée. Aux températures supérieures, une deuxième constante de temps est observable à plus hautes fréquences. Les deux constantes de temps se déplacent vers les hautes fréquences avec l'augmentation de la température. En l'absence de corrosion, ces deux constantes de temps sont associées au comportement dipolaire du revêtement et les données expérimentales ont été transformées en permittivité (Cf. Figure 13 pour la température ambiante) et représentées sur la Figure 31.



Figure 31 : Permittivités réelle (ε') et imaginaire (ε'') en fonction de la fréquence, obtenues lors du premier cycle de paliers de températures. La flèche en trait continu représente l'évolution en température d'une constante de temps à basses fréquences et la flèche en trait pointillé représente l'évolution en température de la constante de temps suivie à température ambiante.

La représentation en permittivité permet de mieux visualiser les deux constantes de temps et leur activation thermique, symbolisées à l'aide des flèches en traits pleins et pointillés. La constante de temps associée à la transition vitreuse observée à température ambiante est présente sur ces diagrammes dès 30 °C et son évolution avec la température est représentée par la flèche en trait pointillé (décalage de trois décades en fréquence environ entre 30 °C et 70 °C). La deuxième constante de temps qui apparaît sur les diagrammes à partir

de 40 °C (dont l'évolution est symbolisée par la flèche en trait continu) se décale elle aussi vers les hautes fréquences avec la température.

Les données expérimentales ont été ajustées à l'aide de l'Équation 16, afin d'extraire les temps de relaxation. Les temps de relaxation obtenus à l'aide de ces ajustements pour le premier cycle sont représentés sur la Figure 32 en fonction de l'inverse de la température (diagramme d'Arrhénius).



Figure 32 : Evolution des temps de relaxation en fonction de la température lors du premier cycle de paliers de température pour le système PES 1.

Les temps de relaxation des deux constantes de temps diminuent avec l'augmentation de la température. Cette diminution est linéaire pour la relaxation basse fréquence dans la gamme de température considérée. Pour le temps de relaxation associé à la transition vitreuse, une diminution de ce dernier en fonction de la température est également constatée, cependant, elle n'est pas monotone. En effet, une rupture de pente est constatée aux alentours de 50 °C, qui marque une diminution plus rapide du temps de relaxation avec l'augmentation de la température. Usuellement, la dépendance en température des temps de relaxation associés à la transition vitreuse n'est pas linéaire et suit une loi de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT)[16,144]. Cependant, les essais associés sont généralement effectués dans des conditions pour lesquelles le polymère étudié contient une fraction volumique d'eau constante pendant la mesure [16]. Pour le système PES 1, il sera montré au chapitre IV que la

prise en eau est très rapide et fortement accélérée aux temps courts par l'augmentation de température. Ainsi, la loi de comportement en température du temps de relaxation est difficilement interprétable dans ces conditions.

L'évolution de la permittivité pour les quatre cycles successifs de température est donnée sur la Figure 33 à 20 °C (a) et à 50 °C (b). Les fréquences caractéristiques de la constante de temps associée à la température de transition vitreuse sont visualisées à l'aide de traits verticaux.



Figure 33 : Permittivités réelle (ϵ') et imaginaire (ϵ'') en fonction de la fréquence, obtenues lors des 4 cycles différents à 20 °C et 50 °C. Les traits verticaux représentent la position en fréquence de la constante de temps lors des différents cycles.

Lorsque le nombre de cycles augmente, le temps de relaxation associé à la transition vitreuse se déplace vers les hautes fréquences. La deuxième constante de temps semble quant à elle stable en fonction du nombre de cycles effectués. Le temps de relaxation associé à cette constante de temps (basse fréquence) est reporté sur la Figure 34 dans un diagramme d'Arrhenius pour les différents cycles.



Figure 34 : Evolution du temps de relaxation (basse fréquence) en fonction de la température lors des 4 cycles successifs de paliers de température.

Les temps de relaxation présentent un comportement Arrhénien (évolution en loi de puissance en fonction de l'inverse de la température). Elle diminue de plus de deux décades lors d'une augmentation de température de 30 °C (de 40 °C à 70 °C, plage de température sur laquelle elle est ajustable). Les différents cycles successifs montrent des valeurs de temps de relaxation similaires pour les températures étudiées. Le temps de relaxation semble donc évoluer de manière indépendante au nombre de cycle effectués. Etant donné que ce phénomène se situe au-delà de la transition vitreuse (à plus haute température, ou à plus basse fréquence) et qu'il est indépendant de la prise en eau du système au cours des cycles de mesure successifs, il a été attribué à une relaxation de type Maxwell-Wagner-Sillars (MWS) [20]. Il correspond à l'accumulation de charges aux interfaces du revêtement, qui peuvent être de différentes natures, telles que les interfaces primaire/finition, primaire/substrat et/ou polymère/charges. L'énergie d'activation du phénomène a été calculée à l'aide de l'Équation 19, où $\tau(T)$ est le temps de relaxation, τ_0 le facteur pré-exponentiel, E_a est l'énergie d'activation, k_b est la constante de Boltzmann et T la température.

$$\tau(T) = \tau_0 e^{\frac{-E_a}{k_b T}}$$
 Équation 19

L'énergie d'activation obtenue pour cette constante de temps est de 147 kJ.mol⁻¹, ce qui est de l'ordre de grandeur trouvée dans la littérature pour le phénomène MWS dans un composite polyester / fibres longues [101].

L'évolution du temps de relaxation lié à la transition vitreuse du revêtement est également représentée sur un diagramme d'Arrhénius (Figure 35).



Figure 35 : Diagramme d'Arrhénius représentant l'évolution du temps de relaxation associé à la transition vitreuse (haute fréquence) en fonction de la température lors des 4 cycles.

Les variations observées pour ce temps de relaxation sont différentes en fonction des cycles de température. Comme décrit précédemment le premier cycle présente une rupture de pente à 50 °C, qui n'est plus visible sur les cycles suivants. A la fin d'un cycle, lors du refroidissement de 70 °C à 20 °C, une ré-augmentation du temps de relaxation est constatée. Elle est associée à une désorption d'une partie de l'eau absorbée lors de la montée précédente. Cette désorption n'est pas complète puisque la valeur du temps de relaxation diminue systématiquement au cours des cycles successifs (de plus d'une décade entre le premier et le deuxième cycle, alors que la diminution entre les cycles suivants est plus faible). La diminution de l'écart entre les cycles pourrait correspondre à un ralentissement de la prise en eau au cours des cycles successifs. La variation du temps de relaxation en fonction des différents cycles de paliers de température, et l'absence de stabilisation montrent que les

données sont obtenues sur un système non stabilisé. De plus, les expériences en isotherme qui seront présentées dans le Ch. IV, montrent que la réponse en SIE du système, et notamment la prise en eau, évolue très rapidement au début de l'immersion à haute température, ce qui rend impossible l'étude d'une loi de comportement en température pour ce mode.

Pour permettre la comparaison avec les données précédentes, seule la prise en eau du revêtement et le temps de relaxation à 20°C sont exploités. Ces données (temps de relaxation / prise en eau) sont positionnées sur la Figure 36 afin de les comparer à celles des échantillons immergés à température ambiante. La permittivité à t = 0 de l'échantillon ayant subi les différents cycles de température n'étant pas connue, la fraction volumique du premier point à 20 °C du premier cycle a été assimilée à celle d'un échantillon *as-received* connu après 96 h d'immersion à température ambiante (durée d'immersion à température ambiante avant le premier cycle en température). Cela a permis de remonter à la permittivité sèche de cet échantillon ($\varepsilon'_{(t=0)} = 4,6$) et de calculer les prises en eau au début de chaque cycle, reportées sur la Figure 36.



Figure 36 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la fraction volumique d'eau contenue au sein des systèmes PES 1 « as-received » temps courts, temps longs et lors des cycles, immergé dans une solution de NaCl 0,5 M à 20 °C.

Les temps de relaxation suivent la même évolution en fonction de la fraction volumique d'eau pour les trois échantillons. Le déplacement sur la courbe permet d'observer

que le point obtenu lors du deuxième cycle est quasiment superposé au point obtenu après 4 mois d'immersion pour l'échantillon caractérisé à température ambiante. Les cycles 3 et 4, donnent des valeurs de fraction volumique d'eau et de temps de relaxation qui n'ont pas été atteintes lors des 6 mois d'immersion à température ambiante. Cela permet de constater d'une part, que l'élévation de température ne change pas les mécanismes de plastification, et d'autre part, de confirmer l'accélération du vieillissement du revêtement avec l'augmentation de la température. Cette figure permet aussi de montrer que la formation de cluster d'eau au sein du revêtement à partir d'un certain pourcentage d'eau volumique ne justifie pas, à elle seule, la stabilisation du temps de relaxation observée pour les temps d'immersion longs à température ambiante. En effet, même si un ralentissement de la diminution du temps de relaxation est constaté lors des cycles successifs, l'eau contenue dans le revêtement conserve un fort pouvoir plastifiant.

III.3.2. Conclusions partielles

Les données de SIE extraites à 20°C lors des cycles de température pour le système PES 1 ont permis de constater que le temps de relaxation diminue plus rapidement lorsque la température d'immersion augmente lors des cycles successifs, jusqu'à atteindre des valeurs inférieures à celles obtenues lors des immersions à température ambiante. Les passages à température élevée augmentent la quantité d'eau présente au sein du revêtement. Les mécanismes de plastification du revêtement ne sont pas modifiés par les cycles de température. Il est à noter qu'au-delà du mode MWS, des mécanismes de conductivité (comportement résistif) sont activés thermiquement et deviennent observables par SIE. Ces observations sont en accord avec une accélération du vieillissement du revêtement causée par l'augmentation de la température. Le cyclage ne permet toutefois pas d'atteindre la saturation en eau du système ni son cloquage.

III.4. Conclusions

L'étude des systèmes PES 1 et PES 2 à température ambiante a permis de constater que ces deux systèmes industriels présentent un module à basse fréquence élevé (> $10^{10} \Omega.cm^2$), et incorporent une faible quantité d'eau (< 1,4 vol.% pour le système PES 1 et < 0,8 vol.% pour le système PES 2) tout au long de l'immersion (6 mois). Cela traduit de bonnes propriétés barrière des revêtements et une bonne résistance au cloquage dans ces conditions expérimentales. La prise en eau présente un comportement pseudo-Fickien pour les deux systèmes étudiés.

Les mesures de SIE ont permis de mettre en évidence quelques différences de comportement entre les deux systèmes. Le module à basse fréquence du système PES 2 est légèrement supérieur à celui du système PES 1 à température ambiante. Une différence de deux décades sur le temps de relaxation est observée sur les spectres ainsi qu'un comportement différent lors du stockage des échantillons. Le système PES 1 a en effet, absorbé plus d'eau que le système PES 2 durant son stockage. Ces deux éléments peuvent être liés à la différence de température de transition vitreuse de 3 °C observée entre les deux systèmes (déterminée par calorimétrie). Le système PES 1 sec possède une température de transition vitreuse de 25 ± 1 °C, il est par conséquent stocké à une température très proche de sa température de transition vitreuse, ce qui correspond probablement à un état partiellement caoutchoutique du revêtement. Cet état favorise la prise en eau. A l'inverse, le système PES 2 qui possède une température de transition vitreuse de 28 ± 1 °C est stocké à l'état vitreux, moins favorable à la prise en eau du fait d'une mobilité moléculaire plus faible. Le temps de relaxation, observé sur les spectres d'impédance, représente quant à lui, l'évolution de la transition vitreuse au cours du temps d'immersion à travers sa manifestation diélectrique. La diminution de ce temps de relaxation au cours du temps d'immersion a été reliée à la fraction volumique d'eau présente au sein du système, ce qui en fait un marqueur de la plastification. Les mécanismes de plastification semblent identiques pour les deux systèmes mais l'absence d'informations précises sur la chimie et la formulation de ces systèmes limite la comparaison.

L'effet d'une augmentation de température sur le système a été évalué à l'aide de la SIE, à travers une augmentation de la température par paliers sur un système immergé. Cette étape a permis d'observer un deuxième temps de relaxation qui apparait à partir de 40 °C et qui a été associé au phénomène de MWS. De plus, ces essais ont permis de vérifier que la température possède un effet accélérateur sur le vieillissement du revêtement sans en changer le mécanisme.

Les conditions expérimentales testées n'ont cependant pas permis d'obtenir des cloques sur les systèmes étudiés, d'une part à température ambiante et ce malgré des temps d'immersion très longs allant jusqu'à 6 mois, et d'autre part, par la réalisation de plusieurs

cycles de paliers de température. Des essais en isothermes ont donc été conduits par la suite afin de permettre l'observation du cloquage dans des délais raisonnables.

IV. Accélération des mécanismes de vieillissement par la température

Sommaire

IV.1.	Spectroscopie d'impédance en température pour le système PES 182
IV.1.1.	Diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion
IV.1.2.	Détermination des temps de cloquage par SIE85
IV.1.3.	Propriétés barrière87
IV.1.4.	Conclusions partielles94
IV.2.	Etude comparative des systèmes PES 1 et PES 2 en immersion à 60 °C 94
IV.2.1.	Diagrammes d'impédance du système PES 2 à 60 °C94
IV.2.2.	Temps de relaxation et fraction volumique d'eau
IV.2.3.	Conclusions partielles99
IV.3.	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100
IV.3. IV.3.1.	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100 Analyses des cloques sur le système PES 1
IV.3. IV.3.1. IV.3.2.	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100 Analyses des cloques sur le système PES 1
IV.3. IV.3.1. IV.3.2. IV.3.3.	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100 Analyses des cloques sur le système PES 1
IV.3. IV.3.1. IV.3.2. IV.3.3. IV.3.4.	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100 Analyses des cloques sur le système PES 1
IV.3. IV.3.1. IV.3.2. IV.3.3. IV.3.4. IV.3.5.	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100 Analyses des cloques sur le système PES 1
IV.3. IV.3.1. IV.3.2. IV.3.3. IV.3.4. IV.3.5. visue	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100 Analyses des cloques sur le système PES 1
IV.3. IV.3.1. IV.3.2. IV.3.3. IV.3.4. IV.3.5. visue IV.3.6.	Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et PES 2 . 100 Analyses des cloques sur le système PES 1

Le chapitre précédent a permis de comparer la réponse en SIE, à température ambiante, des systèmes PES 1 et PES 2. Cette étude comparative a mis en évidence des différences de propriétés barrière et de mobilité moléculaire. Ces différences restent limitées à température ambiante et doivent être confirmées pour des températures contrôlées et en dehors de la zone de transition vitreuse des systèmes polymères considérés. La mobilité moléculaire et la prise en eau étant activées thermiquement, cela doit également permettre d'accélérer le vieillissement. L'objectif de ce chapitre est de détecter l'initiation de la corrosion et/ou du cloquage, puis de suivre leur évolution au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Dans une première partie, une attention particulière sera portée à l'étude de l'effet barrière lors d'immersion en isothermes à différentes températures pour le système PES 1. Les propriétés des deux systèmes seront ensuite comparées lors d'immersion à 60 °C et dans une dernière partie, l'évolution de la corrosion et/ou du cloquage au cours du temps sera analysée pour les deux systèmes à l'aide de circuits électriques équivalents. Des observations de surface par microscopies optique et électronique à balayage des cloques complèteront l'approche électrochimique.

IV.1. Spectroscopie d'impédance en température pour le systèmePES 1

Des essais de SIE ont été réalisés pour différentes températures afin d'une part, de mieux caractériser les propriétés barrière et d'autre part, de déclencher le cloquage lors d'un vieillissement accéléré. Les diagrammes d'impédance pour le système PES 1 ont été obtenus au cours de l'immersion pour quatre températures : 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C. Pour 40 °C et 60 °C, l'analyse des diagrammes est détaillée dans la suite du chapitre. A noter que seules des températures d'immersion supérieures ou égales à 40 °C permettent de déclencher du cloquage dans un délai d'observation raisonnable (moins de 15 jours).

IV.1.1. Diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion

A titre d'exemple, la Figure 37 montre des diagrammes, parmi les plus représentatifs obtenus à 40 °C en fonction du temps d'immersion (de 25 h à 528 h). La Figure 37 (a) montre des diagrammes qui ne présentent quasiment aucune évolution entre 25 h et 240 h d'immersion. La Figure 37 (b) présente des diagrammes qui évoluent entre 240 h et 528 h d'immersion, avec une chute significative du module et de la phase aux basses fréquences. Le changement de comportement entre les deux types de diagrammes, qui apparaît entre 240 h et 265 h pour cet échantillon, a été attribué au déclenchement de la corrosion. Pour la présentation des résultats, il a été considéré que les mesures électrochimiques permettaient de détecter le cloquage seulement si la corrosion s'initiait. Le cloquage étant la résultante visuelle des processus mis en jeu à l'interface métal/revêtement (perte d'adhésion, accumulation d'eau, corrosion) sans que l'on sache à *priori* si la cloque est fermée ou ouverte. Cette modification des diagrammes sera par la suite utilisée pour détecter l'apparition d'une cloque sur un échantillon.



Figure 37 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour le système PES 1 à 40 °C pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, avant cloquage (a) et après cloquage (b). Les lignes verticales représentent la fréquence du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse.

Avant l'apparition de cloques (Figure 37 (a)), les diagrammes sont comparables à ceux obtenus à température ambiante avec un comportement capacitif sur toute la gamme de fréquence. Contrairement à ce qui a été observé à température ambiante, deux constantes de temps sont visibles sur la phase de l'impédance comme lors des cycles de paliers de températures (Ch. III.3). La constante de temps à haute fréquence est liée à la manifestation

diélectrique de la transition vitreuse, conformément aux conclusions du chapitre III. Celle-ci est visible à plus haute fréquence qu'à température ambiante et se décale vers les hautes fréquences lorsque le temps d'immersion augmente. Avant 265 h d'immersion (Figure 37 (a)), une deuxième constante de temps associée au phénomène MWS est également observable à basse fréquence (autour de 0,1 Hz). Elle ne se décale pas en fréquence avec l'augmentation du temps d'immersion, comme cela a été également observé pour les cycles de paliers en températures (Ch. III.3). Cette constante de temps ne sera pas étudiée dans la suite de ces travaux.

La Figure 37 (b) montre une évolution brutale des diagrammes à basse fréquence après 240 h d'immersion. Entre 240 h et 265 h d'immersion, la valeur de la phase passe de -60 à -20 degrés et le module à 10⁻² Hz chute d'une demi-décade. Lorsque le temps d'immersion augmente, la diminution du module à basse fréquence se poursuit et il faut noter la présence d'un plateau sur un domaine de fréquences de plus en plus étendu. Aux temps d'immersion les plus longs, une troisième constante de temps commence à être observable sur les diagrammes (ré-augmentation de la phase à basses fréquences à partir de 528 h d'immersion sur cet exemple), et est associée à la corrosion du substrat métallique. La diminution du module à basse fréquence de temps liée à la corrosion lorsque le temps d'immersion augmente témoignent d'une activité électrochimique mesurable par SIE en lien avec le phénomène de cloquage (la surface active augmentant ensuite avec le temps d'immersion).

Des diagrammes d'impédance, parmi les plus représentatifs obtenus à 60 °C en fonction du temps d'immersion, sont montrés sur la Figure 38.

Comparativement aux diagrammes obtenus à 40 °C (Figure 37), ceux de la Figure 38 montrent que, dès les temps courts à 60 °C, le système PES 1 se caractérise par un comportement résistif à basse fréquence (module de l'impédance constant). L'augmentation de la température de 40 °C à 60 °C diminue les valeurs du module. Ceci s'explique principalement par la prise en eau qui entraîne une augmentation de la conductivité du revêtement (partie résistive à basse fréquence) et une augmentation de la permittivité du système (partie capacitive à haute fréquence). Une autre différence avec ce qui est observé à 40 °C est que la constante de temps liée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse sort de la gamme de fréquence (> 1 MHz) après 24 h d'immersion, ce qui témoigne d'une

accélération significative de la plastification, qui sera discutée en partie IV.1.3. A 60 °C, la corrosion se déclenche à des temps plus courts (entre 79 h et 91 h, sur cet exemple) comparativement à ce qui a été vu à 40 °C (entre 240 h et 265 h).



Figure 38 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour le système PES 1 à 60 °C pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, avant cloquage (a) et après cloquage (b). Les lignes verticales représentent la fréquence du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse.

IV.1.2. Détermination des temps de cloquage par SIE

Sur les Figures 37 et 38, la chute brutale du module à basse fréquence a été attribuée au déclenchement de la corrosion. Pour les températures de 40 °C et 60 °C, trois échantillons ont été testés et le module à basse fréquence (10⁻² Hz) a été relevé pour chaque diagramme, les résultats sont montrés sur la Figure 39.

Il est tout d'abord intéressant de constater que les valeurs du module à 10⁻² Hz se superposent avant l'apparition du cloquage pour les trois essais réalisés, soulignant la très bonne reproductibilité des mesures. Cela montre également qu'aucun événement ne permet d'identifier un signe précurseur du cloquage. Les valeurs du module à 10⁻² Hz diminuent progressivement au cours du temps d'immersion avant l'apparition du cloquage avec une chute plus rapide pour 60 °C comparativement à 40 °C.



Figure 39 : Modules de l'impédance à 10⁻² Hz obtenus pour trois essais indépendants du système PES 1 à 40 °C (a) et à 60 °C (b) en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Les barres verticales indiquent le temps pour lequel une chute brutale du module a été observée.

Si le temps d'immersion pour lequel une diminution brutale du module est considéré comme le temps de déclenchement du cloquage, les courbes de la Figure 39 révèlent que les échantillons ne cloquent pas au même moment. A 40 °C, l'échantillon n°1 cloque aux alentours de 240 h, le n° 2 à 150 h et le n° 3 à 250 h d'immersion. A 60 °C, les échantillons 1, 2 et 3 cloquent après 44 h, 80 h et 136 h d'immersion, respectivement.

Le graphique de la Figure 40 compare les temps pour lesquels le cloquage est détecté en fonction de la température d'immersion. Ce graphique permet de constater que plus la température augmente, plus le cloquage survient rapidement, malgré une légère variabilité entre les différents échantillons. Plusieurs échantillons du système PES 1 immergés à température ambiante (20 ± 3 °C) et à 30 °C n'ont pas présenté de dégradation visible pendant la durée totale des essais (plus de six mois et plus d'un mois respectivement), que ce soit par observation visuelle ou sur les diagrammes d'impédance.



Figure 40 : Temps pour lequel le cloquage est détecté pour le système PES 1 à l'aide des mesures de SIE lors de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M aux différentes températures.

Avant de s'intéresser à l'évolution du cloquage sur les systèmes PES 1 et PES 2, l'influence de la température sur les propriétés barrière du système PES 1 a été caractérisée.

IV.1.3. Propriétés barrière

Le temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse et la prise en eau ont été étudiés lors d'immersion en température pour le système PES 1 selon la méthodologie développée au chapitre III. L'étude de ces paramètres permet d'évaluer l'influence de la température et du déclenchement de la corrosion sur leur évolution.

IV.1.3.1. Temps de relaxation

Les temps de relaxation associés à la constante de temps liée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse ont été extraits par ajustement de la permittivité imaginaire, à l'aide de l'Équation 16 (Ch III.1.2), Les variations des temps de relaxation au cours du temps d'immersion sont reportées sur la Figure 41 pour les quatre températures étudiées.



Figure 41 : Temps de relaxation en fonction du temps d'immersion aux différentes températures pour le système PES 1. La barre verticale indique le temps pour lequel la corrosion apparaît à 40 °C.

Aux temps courts, on observe une diminution rapide du temps de relaxation. Celle-ci est d'autant plus rapide que la température augmente. Lorsque le temps d'immersion augmente, un ralentissement de la cinétique de décroissance du temps de relaxation est constaté sans qu'elle se stabilise pour autant aux temps d'immersion les plus longs. Le système se plastifie dans un premier temps très rapidement, puis plus lentement au cours du temps sans se stabiliser dans les délais étudiés. Pour les températures élevées (> 50 °C), comme évoqué précédemment, le temps de relaxation n'est plus accessible (une centaine d'heures et 24 h d'immersion pour 50 °C et 60 °C, respectivement).

L'immersion à 40 °C est la seule température pour laquelle le temps de relaxation du système PES 1 est observable lors du déclenchement de la corrosion, indiqué par une barre verticale en pointillée sur la Figure 41. La corrosion n'est pas précédée d'une variation remarquable du temps de relaxation et n'engendre aucune variation significative. Il a été vu sur la Figure 39 que le temps pour lequel le cloquage apparait varie légèrement pour les trois essais effectués à 40 °C mais les temps de relaxation se superposent parfaitement (la courbe à 40 °C sur la Figure 41 est représentative des trois essais). Le temps de relaxation est une grandeur moyenne résultant de la distribution de mobilité des chaînes polymères et il ne permet pas de détecter une éventuelle modification locale du matériau qui conduirait au cloquage.

IV.1.3.2. Activation thermique de la prise en eau

La prise en eau a été calculée à l'aide de l'Équation 7 (Ch. I). Pour les expériences en température, afin d'augmenter la gamme de temps utilisable pour le calcul de la prise en eau, la permittivité mesurée à 10⁶ Hz a été utilisée. Malgré ce choix de fréquence, la gamme de temps sur laquelle la permittivité est représentative de la prise en eau est très limitée, notamment pour les températures les plus élevées (1 h à 60 °C, 9 h à 50 °C et 65 h à 40 °C). Les prises en eau calculées sont considérées comme des fractions volumiques d'eau au sein du revêtement car les échantillons ont été séchés avant immersion. Les valeurs sont reportées sur la Figure 42 pour les différentes températures d'essais.



Figure 42 : Fraction volumique d'eau en fonction de la racine carrée du temps d'immersion pour différentes températures allant de 30 °C à 60 °C pour le système PES 1.

Le comportement général de la prise en eau est similaire à celui décrit à température ambiante (Ch. III.2.1), avec l'observation d'un comportement de type pseudo-Fick, décomposé en une étape Fickienne aux temps courts suivie d'une augmentation plus lente de la fraction volumique d'eau sans plateau de saturation. Aux temps courts (24 h à température ambiante, et jusqu'à moins d'une heure à 60 °C), la prise en eau suit une loi de Fick (phase I), et aux temps longs, elle semble contrôlée par la mobilité moléculaire du revêtement (phase II), comme décrit dans le Ch III.1.3. A 30 °C, la prise en eau est proche de celle obtenue à température ambiante (Figure 28), avec une valeur maximale de 1,2 vol.% après plus de 50 jours d'immersion (1225 h). A partir de 40 °C, la prise en eau s'accélère au cours du temps d'immersion. Les prises en eau maximales sont de 1,3 vol.% ; 1,4 vol.% et 1,6 vol.% après 65 h à 40 °C, 9 h à 50 °C et 1 h à 60 °C, respectivement.

Une prise en eau Fickienne présente un palier de saturation aux temps longs. Or ici, aux temps longs, les données expérimentales montrent une évolution linéaire en fonction de la racine carrée du temps. La phase II est donc considérée par la suite comme une fonction linéaire dans cette représentation. En soustrayant la contribution de la phase II, il est ainsi possible d'isoler la contribution Fickienne de la prise en eau (phase I), reportée sur la Figure 43, et de calculer le coefficient de diffusion de l'eau au sein du revêtement.



Figure 43 : Partie Fickienne de la prise en eau du revêtement PES 1 en fonction de la racine carrée du temps d'immersion pour les différentes températures étudiées.

Cette représentation est bien caractéristique d'une loi de Fick. Les données aux temps courts et les paliers de saturation permettent de calculer le coefficient de diffusion de l'eau à l'aide de l'Équation 20, ou *P* représente la pente à l'origine observée sur la Figure 43, *l* l'épaisseur du revêtement et Φ_{∞} la prise en eau à saturation.

$$D_{eau} = \frac{P \times l}{\Phi_{\infty}} \times \frac{1}{4}\pi$$
Équation 20

La variation du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température est montrée sur la Figure 44. La valeur du coefficient de diffusion obtenue à température ambiante (issue des donnés du Ch. III. 2.1) est également reportée sur la Figure 44.



Figure 44 : Diagramme d'Arrhenius représentant le logarithme du coefficient de diffusion de l'eau en fonction de l'inverse de la température pour le système PES 1.

Les coefficients de diffusion représentés dans ce diagramme d'Arrhenius ne suivent pas une relation linéaire en fonction de l'inverse de la température. A 20 °C et 30 °C, les valeurs du coefficient de diffusion sont très proches (7,7.10⁻¹³ ± 0,2.10⁻¹³ m².s⁻¹), et augmentent entre 40 °C et 60 °C. Cette augmentation est linéaire (symbolisée par la droite en trait pointillé sur la Figure 44) avec une énergie d'activation (Équation 21) de 66 kJ.mol⁻¹.

$$D(T) = D_0 e^{\frac{-E_a}{k_b T}}$$
 Équation 21

Cette valeur est en accord avec celle donnée dans la littérature pour une matrice polyester [145]. La valeur identique des coefficients de diffusion déterminés à température ambiante et à 30 °C pourrait être liée au passage de la transition vitreuse du revêtement. En effet, cette dernière est de 25 ± 1 °C pour le revêtement sec. En dessous de T_g , le polymère est dans un état vitreux, pour lequel la prise en eau est rendue plus difficile du fait d'une mobilité moléculaire plus faible. Au-dessus de T_g , le polymère est dans un état caoutchoutique ce qui rend la mobilité moléculaire plus importante et, par conséquent, facilite la prise en eau du revêtement.

IV.1.3.3. Fraction volumique d'eau et plastification

La variation du temps de relaxation (τ) en fonction de la prise en eau (fraction volumique) est montrée sur la Figure 45 pour les quatre températures. Il a été précisé (Figure 41) que le temps de relaxation n'était plus ajustable dans le domaine de fréquence étudié après un certain temps d'immersion pour les températures élevées (24 h à 60 °C et une centaine d'heures à 50 °C). De même, la fraction volumique d'eau n'a pu être calculée que pour des temps relativement courts : 1 h à 60 °C, 9 h à 50 °C et 65 h à 40 °C. Le temps de relaxation est donc disponible sur une plage de température plus importante que la prise en eau. Cependant, cette dernière est caractérisée par un comportement linéaire en fonction de la racine carrée du temps d'immersion (Phase II du pseudo-Fick), ce qui permet de l'extrapoler par une fonction affine. Le temps de relaxation a donc été tracé en fonction de la prise en eau extrapolée (lignes pointillées sur la Figure 45) afin de permettre une comparaison sur une plus large gamme de valeurs.



Figure 45 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la fraction volumique d'eau totale lors d'une immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour des échantillons PES 1 à 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C. Les courbes pointillées représentent l'évolution du temps de relaxation en fonction de la prise en eau obtenue par extrapolation linéaire de la phase II.

La Figure 45 montre que le temps de relaxation diminue en fonction de la prise en eau au sein du revêtement. L'allure des courbes obtenues aux différentes températures est similaire à celle qui a été observée à température ambiante (Figure 29). Comme cela a été fait à température ambiante, l'évolution du temps de relaxation a été tracée en fonction de la fraction volumique d'eau uniquement liée à la phase II de la prise en eau (Figure 46) pour laquelle la prise en eau est considérée régie par la mobilité des chaînes du polymère [143]. Sur cette représentation, les courbes qui correspondent aux différentes températures sont quasiment superposées. Le temps de relaxation étant fonction de la température (Figure 35), il faut signaler que les différences attendues en fonction de la température ne sont pas retrouvées du fait de l'incertitude sur les deux paramètres analysés. En considérant l'hypothèse que les deux paramètres observés rendent compte de la plastification du système, cette superposition des courbes montre que la prise en eau a un impact similaire sur le polymère à travers la plastification, quelle que soit la température de l'essai. La plastification est alors accélérée par la température.



Figure 46 : Evolution du temps de relaxation en fonction de la phase II de la fraction volumique d'eau lors d'une immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour des échantillons PES 1 à 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C.

Pour conclure, la prise en eau (fraction volumique) se déroule selon deux régimes. Le premier régime est un régime Fickien pour lequel l'eau n'interagit pas ou peu avec le polymère. Ceci permet de calculer le coefficient de diffusion de l'eau au sein du revêtement. Le second régime correspond à la plastification du polymère par la prise en eau ; celle-ci est alors en interaction avec le revêtement.

IV.1.4. Conclusions partielles

Les diagrammes d'impédance ont été obtenus pour le système PES 1 au cours du temps d'immersion pour quatre températures (30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C). La chute brutale du module à basses fréquences a été attribuée à l'initiation de la corrosion/cloquage. Quand la température augmente, le cloquage survient plus rapidement et dans des délais d'observation raisonnables à partir de 40 °C. A 60 °C, dès le début de l'immersion, un comportement résistif à basses fréquences est observé alors qu'il est capacitif pour des températures plus basses.

Le temps de relaxation (τ) associé à la constante de temps à haute fréquence (manifestation diélectrique de la transition vitreuse) diminue très rapidement avec le temps et l'augmentation de température. A 40 °C, il a été montré que la variation de τ (paramètre lié à la mobilité des chaînes macromoléculaires) n'est pas liée avec le cloquage.

Les prises en eau (fractions volumiques) présentent des comportements pseudo-Fickien. A partir des premiers temps d'immersion (régime purement Fickien), le coefficient de diffusion de l'eau a été déterminé. Pour les temps d'immersion plus longs, l'augmentation de la prise en eau a été associée à l'effet plastifiant de l'eau. Cette plastification est accélérée par la température.

IV.2. Etude comparative des systèmes PES 1 et PES 2 en immersion à 60 °C

Une étude comparative entre le vieillissement du système PES 1 et du système PES 2 à 60 °C a ensuite été effectuée afin d'observer le mode de cloquage de ces échantillons.

IV.2.1. Diagrammes d'impédance du système PES 2 à 60 °C

Le système PES 2, étudié à température ambiante (Ch. III), a aussi été étudié à 60 °C. Le but de ces essais était de parvenir à provoquer le cloquage des revêtements. A la température la plus élevée utilisée dans cette étude (60 °C), le temps de cloquage du système PES 2 est de plus de 375 h contre 90 ± 46 h pour le système PES 1. Afin de restreindre les délais de mesure, le système PES 2 a été étudié uniquement à 60 °C. Des diagrammes d'impédance représentatifs de l'évolution du système PES 2 au cours du temps d'immersion sont donnés sur la Figure 47.



Figure 47 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour le système PES 2 à 60 °C pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, avant cloquage (a) et après cloquage (b). Les lignes verticales représentent la fréquence du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse.

Comme pour le système PES 1 (Figure 38), les diagrammes d'impédance présentent un comportement résistif à basse fréquence. La constante de temps associée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse est également présente. Une différence majeure entre les deux systèmes est le temps d'immersion pour lequel la corrosion est détectée. En effet, pour le système PES 1 (Figure 38) la chute du module qui sert d'indicateur d'apparition du cloquage a lieu après 80 h d'immersion à 60 °C, alors que pour le système PES 2, la chute du module a lieu après 375 h d'immersion à 60 °C. Cela sera clairement visualisé sur la Figure 51.

La Figure 47 (b) montre qu'après la première manifestation de la corrosion, les diagrammes du système PES 2 ne sont pas fortement modifiés au cours de l'immersion, contrairement au système PES 1. Des fluctuations à basses fréquences sont constatées : la

constante de temps liée à la corrosion est parfois visible dans la gamme de fréquence étudiée (666 h d'immersion sur la Figure 47 (b)), et parfois située à trop basses fréquences pour être observée (par exemple à 720 h sur la Figure 47 (b)). Ce comportement constitue une différence majeure entre les deux systèmes, qui sera approfondie dans la partie 3 de ce chapitre.

IV.2.2. Temps de relaxation et fraction volumique d'eau

La Figure 47 (b) permet de constater que, pour le système PES 2, les constantes de temps sont toujours présentes dans la gamme de mesure après l'apparition du cloquage. La variation du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à 60 °C est montrée sur la Figure 48 et comparée avec celle obtenue pour le système PES 1.



Figure 48 : Temps de relaxation au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour les systèmes PES 1 et PES 2 à 60 °C. Les lignes verticales indiquent les temps pour lequel la corrosion apparaît.

Les temps de relaxation des deux systèmes PES présentent des variations différentes au cours du temps d'immersion à 60 °C. Le temps de relaxation du système PES 1 diminue rapidement de quatre décades en 24 h d'immersion avant de ne plus être ajustable dans le domaine de fréquences étudiées, alors que le temps de relaxation du système PES 2 diminue de deux décades en 200 h avant de se stabiliser aux alentours de 10⁻⁴ s. Cette observation montre qu'à 60 °C la plastification du système PES 1 est plus importante que celle observée pour le système PES 2. De plus, la stabilisation de la valeur du temps de relaxation pour le système PES 2 n'est pas observée pour le système PES 1, quelle que soit la température étudiée.

La prise en eau a été calculée (Équation 7), et son évolution au cours du temps d'immersion à 60 °C est donnée sur la Figure 49 pour les deux systèmes PES. Contrairement au système PES 1, le temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse n'a pas d'influence sur la permittivité relevée à 10⁶ Hz. Par conséquent, la prise en eau peut être calculée sur toute la durée de l'essai. Néanmoins, la fraction volumique d'eau des systèmes PES est comparée seulement jusqu'à 100 h d'immersion. La prise en eau du système PES 2 présente un comportement pseudo-Fickien, de manière similaire à ce qui est observé pour le système PES 1. La fraction volumique d'eau est relativement comparable pour les deux systèmes et faible, compte tenu de la température d'essais.



Figure 49 : Fraction volumique d'eau en fonction de la racine carrée du temps d'immersion des systèmes PES 1 et PES 2 à 60 °C.

A l'aide des données de la prise en eau du système PES 2 aux temps courts, le coefficient de diffusion de l'eau au sein des revêtements à 60 °C a été calculé. Les coefficients de diffusion sont reportés dans le Tableau 4 pour les deux systèmes. Les valeurs sont très

proches. Ceci permet de conclure que la cinétique de prise en eau des deux systèmes lors de la phase I est régie par des mécanismes identiques.

	D _{60 °C} (10 ¹³ m².s ⁻¹)
PES 1	0,49 ± 0,02
PES 2	0,41 ± 0,02

Tableau 4 : Coefficients de diffusion de l'eau au sein des revêtements PES 1 et PES 2

Il a été expliqué précédemment que la variation du temps de relaxation en fonction de la fraction volumique d'eau due à la phase II de la prise en eau du système PES 1 (Figure 46) caractérise le mécanisme de plastification de ce système. De plus, les valeurs du coefficient de diffusion obtenues pour les systèmes PES 1 et PES 2 sont identiques ce qui permet de conclure que les mécanismes de prise en eau, observés lors de la phase I, sont considérés semblables et avec peu d'influence sur la plastification du système. Comme pour le système PES 1, le temps de relaxation est donc représenté en fonction de la fraction volumique obtenue lors de la phase II de la prise en eau sur la Figure 50. Les données obtenues à température ambiante sont rajoutées dans cette représentation afin de visualiser l'effet de la température sur la plastification des deux systèmes. Comme précédemment, les lignes pointillées représentent le temps de relaxation en fonction de l'extrapolation de la phase II de la prise en eau du système considéré.



Figure 50 : Temps de relaxation en fonction de la fraction volumique d'eau due à la phase II du pseudo-Fick pour les systèmes PES 1 (a) et PES 2 (b) lors d'immersion à 20 °C et 60 °C. Les courbes pointillées représentent une extrapolation linéaire de la phase II de la prise en eau à 60 °C.

Pour le système PES 1, les temps de relaxation en fonction de la prise en eau phase II à température ambiante et à 60 °C sont dans la continuité l'un de l'autre. Ce phénomène implique que l'augmentation de la température a très peu d'influence sur la nature du mécanisme de plastification, seule une accélération de la cinétique par la température est observée. Pour le système PES 2, l'augmentation de température diminue le temps de relaxation de deux décades, il n'y a plus continuité des comportements. Cela confirme que pour le système PES 1, la pénétration de l'eau se fait au sein du polymère dans le même état de mobilité (état caoutchoutique) alors que pour le système PES 2, elle se fait dans un système partiellement vitreux à l'ambiante et caoutchoutique à 60°C, en lien avec la différence (même faible) des *Tg* des deux revêtements.

Aux temps d'immersion longs, les deux systèmes présentent des comportements à 60 °C différents. Pour le système PES 1 le temps de relaxation continue de diminuer lorsque la prise en eau augmente, ce qui signifie que, si la prise en eau reste linéaire en fonction de la racine carrée du temps, l'eau garde le même effet plastifiant au cours du temps d'immersion. Contrairement à cela, le temps de relaxation du système PES 2 se stabilise avec l'augmentation de la prise en eau telle qu'extrapolée. Cette stabilisation peut être interprétée de différentes manières. Si l'on considère que l'extrapolation linéaire de la prise en eau aux temps longs est justifiée, cela signifie alors que l'eau incorporée dans le revêtement après 0,5 vol.% n'a plus de pouvoir plastifiant et n'interagit donc plus avec le polymère : ceci pourrait être le cas lors d'accumulation d'eau (interfaces avec le métal, avec les charges, ...). A l'inverse, il peut être considéré que l'extrapolation utilisée n'est pas valable, en considérant que le temps de relaxation est forcément lié à la plastification. Au lieu d'augmenter linéairement, la prise en eau devrait se stabiliser autour de 0,5 vol.% de prise en eau (phase II). Cette hypothèse paraît plus probable car, en l'absence de dégradation chimique du revêtement, une augmentation continue de la prise en eau n'a pas de sens.

IV.2.3. Conclusions partielles

Le comportement du système PES 2 a été étudié par des mesures de SIE à 60 °C et comparé à celui du système PES 1. Pour le système PES 2, l'apparition de la corrosion a lieu après des temps d'immersion beaucoup plus longs (375 h) que pour le système PES 1 (entre 44 h et 136 h pour trois essais réalisés) et l'évolution des diagrammes est peu marquée sur des durées d'immersion relativement longues (jusqu'à 720 h).
A 60 °C, le temps de relaxation du système PES 1 diminue de manière significativement plus rapide que celui du système PES 2. De plus, le temps de relaxation associé au système PES 2 se stabilise au cours du temps d'immersion ce qui n'est jamais le cas pour le système PES 1. Un lien avec les fractions volumique d'eau est cependant difficilement analysable car la fraction volumique d'eau présente au sein du système PES 1 à ce moment-là n'est pas disponible.

IV.3. Evolution du cloquage au cours du temps des systèmes PES 1 et

PES 2

Le module à basse fréquence $(10^{-2} Hz)$ a été défini comme un paramètre permettant d'observer le déclenchement du cloquage pour les deux tôles prélaquées. Sa diminution brusque a été attribuée à l'initiation de la corrosion. A 60 °C, le temps qui correspond au cloquage du système PES 1 est compris entre 44 h et 136 h d'immersion contre 375 h pour le système PES 2. Pour les trois essais réalisés, un échantillon représentatif de chaque système a été sélectionné. Les variations du module à basse fréquence pour les systèmes PES 1 et PES 2 sont comparés sur la Figure 51. Aux temps courts (< 100 h d'immersion), les deux systèmes présentent des valeurs des modules très proches et élevées (> 10⁸ Ω .cm²). Pour les deux systèmes, les valeurs du module à basse fréquence chutent d'une décade environ lors des 100 premières heures d'immersion. Pour le système PES 1, la valeur se stabilise ensuite sur quelques dizaines d'heures autour de 2.10⁸ Ω .cm² et sur plus de 200 h pour le système PES 2. Le module à basse fréquence des deux systèmes diverge aux alentours de 150 h, ce qui correspond approximativement au temps de cloquage du système PES 1 (136 h pour cet échantillon).

Après 136 h d'immersion, le module à 10^{-2} Hz du système PES 1 diminue brutalement puis progressivement sur plusieurs décades. A noter que l'essai a été arrêté après 620 h d'immersion car la surface de l'échantillon était recouverte de nombreuses cloques (comme cela sera montré plus loin). Le module à 10^{-2} Hz du système PES 2 présente quant à lui, une diminution brutale d'une décade à 375 h d'immersion et assimilée au temps pour lequel le cloquage apparait. Ensuite, une stabilisation du module est observée aux alentours de $2.10^7 \Omega.cm^2$, avec quelques fluctuations sur environ une demi-décade. Après 1200 h d'immersion, le module diminue de manière relativement similaire a ce qui est observé pour le système PES 1. Ce premier résultat indique une réponse différente des deux systèmes visà-vis du cloquage.



Figure 51 : Module de l'impédance à 10⁻² Hz pour les systèmes PES 1 et PES 2 au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à 60 °C.

IV.3.1. Analyses des cloques sur le système PES 1

Avant d'aller plus loin dans l'analyse des diagrammes d'impédance, une observation des cloques a été réalisée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage.

Les Figures 52 et 53 montrent l'état de surface (vue de dessus en microscopie optique) du système PES 1 avant immersion (Figure 52) et après 620 h immersion à 60 °C (Figure 53, observations réalisées à l'issue des expériences de SIE).

Sur la Figure 52, un état de surface irrégulier est mis en évidence avec des reliefs dont la hauteur n'a pu être déterminée mais dont le diamètre peut atteindre 50 à 100 μ m (grossissement en encart). Cet état de surface limitera la détection de cloques par des techniques de caractérisation de la morphologie : seules des cloques d'un diamètre supérieur à 100 μ m semblent pouvoir être détectées par des observations de surface.



Figure 52 : Micrographie optique du revêtement système PES 1 avant immersion.



Figure 53 : Micrographie optique d'une cloque observée sur le système PES 1 à l'issue des essais de SIE (620 h d'immersion à 60 °C dans une solution de NaCl 0,5 M).

La zone observée sur la Figure 53 correspond à une cloque dont la forme est elliptique d'une surface de 200 x 500 μ m². La hauteur de cette cloque est estimée à 65 μ m par reconstruction 3D numérique de l'image. A cette échelle, aucune trace d'ouverture (trou, fissure) n'est observée. Des images à plus fort grossissement (résolution inférieure au micron) sur différentes cloques (non présentées ici) conduisent à la même conclusion.

Ces cloques ont ensuite été ouvertes à l'aide d'une lame cutter puis observées en vue de dessus par microscopie optique. Deux cloques sont montrées sur la Figure 54 (Figure 54 a et b) et par microscopie électronique (Figure 54 c et d).



Figure 54 : Micrographie de cloques ouvertes mécaniquement en vue du dessus par microscopie optique (a) et (b), et par microscopie électronique à balayage en mode électrons rétrodiffusés (c) et (d).

Sur la Figure 54, des produits de corrosion sont visibles à l'intérieur de la cloque. En microscopie optique (Figure 54 a et b), le fond de la cloque apparaît en couleur sombre et les produits de corrosion sont blanchâtres ou translucides. La microscopie électronique confirme la présence de produits de corrosion qui se présentent sous la forme de cristaux. Sur la Figure 54 c, aucune différence de niveau de gris n'est relevée sur toute la surface de la cloque ouverte, ce qui tendrait à démontrer que toute la surface est couverte par des produits de corrosion de nature chimique identique. Ces cristaux (Figure 54 d) sont des plaquettes de forme hexagonale. Une analyse EDS révèle la présence de trois éléments majoritaires, le zinc, l'oxygène et le chlore, avec un rapport atomique zinc : chlore de 3 : 1. Il pourrait s'agir d'hydroxychlorure de zinc, Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O, appelée simonkolleite [57].

Les observations ayant été réalisées à la fin des expériences de SIE, les cloques observées ont eu le temps de croître et d'évoluer chimiquement sous l'effet d'une immersion prolongée. Afin de se rapprocher de l'étape d'initiation, des cloques de plus petites tailles ont été recherchées à la surface de l'échantillon. La Figure 55 montre un exemple d'une cloque de petite taille en mode électrons rétrodiffusés.



Figure 55 : Micrographie MEB d'une cloque de petite taille ouverte mécaniquement (vue du dessus) en mode électrons rétrodiffusés.

Sur la Figure 55, le diamètre de la cloque observée est environ 100 µm. A l'intérieur, les plaquettes de forme hexagonale sont retrouvées, de même composition chimique que celle de la Figure 54. Une analyse chimique du fond de la cloque, en dehors de ces plaquettes, montre la présence de zinc et d'oxygène mais pas de chlore. Des oxydes de zinc sans chlorure sont donc présents en dessous des plaquettes, à la surface de l'acier galvanisé. Il faut noter ici que l'analyse de certaines cloques, de taille inférieure, semble montrer l'absence de plaquettes et de chlore, ce qui laisse à penser que lors de l'initiation, le chlore n'est pas encore présent dans la cloque. La détection de ces cloques étant délicate, l'observation n'a pas été réalisée sur un nombre suffisant de cloques pour en tirer une conclusion péremptoire.

IV.3.2. Circuits électriques équivalents proposés

Les données d'impédance ont été ajustées à l'aide de circuits électriques équivalents afin d'extraire des paramètres qui seront reliés au cloquage et dont les valeurs pourront être comparées pour les deux systèmes. La Figure 38 et la Figure 47 montrent que les allures des diagrammes d'impédance des systèmes PES 1 et PES 2 avant et après cloquage présentent des différences qu'il est nécessaire de considérer pour l'élaboration des circuits électriques équivalents. Trois circuits électriques équivalents, présentés sur la Figure 56, ont été utilisés pour ajuster les différents types de diagrammes.

Avant l'apparition du cloquage, un circuit électrique équivalent relativement simple, constitué de la résistance d'électrolyte en série avec une résistance et un CPE en parallèle (caractéristique du revêtement), devrait être utilisé (Ch. I) [67]. Néanmoins, ce circuit ne permet pas de prendre en compte les constantes de temps présentes sur les spectres d'impédance des deux systèmes (Figure 38 et Figure 47). Celles-ci, en lien avec les propriétés du polymère, sont difficilement modélisables par des éléments d'un circuit électrique équivalent. Dans le contexte de ce chapitre, focalisé sur la détection et le suivi du cloquage au cours du temps, le système PES 2 n'a pas été modélisé avant cloquage. Après cloquage, le système PES 2 a été ajusté à l'aide du circuit électrique équivalent classique (Ch. I) pour représenter un revêtement polymère ayant un défaut où la corrosion a lieu (Figure 56 (b)) [67,110].

Avant cloquage, le système PES 1 ne peut pas non plus être ajusté à l'aide d'un circuit électrique équivalent simple. En effet, les spectres d'impédance (Figure 38 (a)) se caractérisent par une phase différente de 90 degrés et qui diminue entre 10^5 Hz et 10 Hz (comportement pseudo-CPE [16,65]). Le circuit électrique équivalent, présenté sur la Figure 56 (c) a été utilisé. L'ajout d'un *CPE_x* (Q_x et α_x) permet dans ce cas de modéliser la non-idéalité associée à C_{coat} et l'asymétrie du comportement pseudo-CPE. Après apparition du cloquage, le système PES 1 présente toujours un comportement pseudo-CPE à hautes fréquences. Le *CPE_x* a été également intégré au circuit électrique équivalent classique utilisé pour représenter un défaut dans le polymère (Figure 56 (d)).

Les circuits électriques équivalents utilisés (Figure 56) attestent d'une différence de comportement des deux systèmes PES. La présence d'un pseudo CPE dans l'ajustement du système PES 1 indiquerait une distribution de résistivités au sein du revêtement [146], qui serait reliée à un niveau d'hétérogénéités plus important. Ces hétérogénéités peuvent être des différences locales de composition et/ou de réticulation.

Des exemples d'ajustement des diagrammes avant cloquage pour le système PES 1 et après cloquage pour les deux systèmes sont montrés sur la Figure 57. Après 217 h et 434 h d'immersion (Figure 57 (d) et (f)) et après 666 h et 1482 h d'immersion (Figure 57 (c) et (e)) pour les systèmes PES 1 et PES 2, respectivement.

Deux paramètres issus des ajustements ne seront pas discutés par la suite : α_x et R_{sol} . Le paramètre α_x était stable au cours du temps d'immersion et il a été fixé à 0,75 pour tous les ajustements. Les valeurs de R_{sol} pour les deux systèmes variaient entre 180 Ω .cm² et 30 Ω .cm². Cette variation est considérée comme négligeable devant les autres paramètres.



Figure 56 : Circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les données d'impédance des systèmes PES 1 et PES 2. Rsol, Rcoat et Rct représentent les résistances d'électrolyte, du revêtement et de transfert de charge, respectivement. Ccoat représente la capacité du revêtement. CPEcoat et CPEdl sont les CPE associés au revêtement et à la double couche du substrat métallique, dont les paramètres sont Qcoat et acoat, et Qdl et adl. CPEx est un élément permettant la prise en compte du comportement pseudo-CPE observé pour le système PES 1 dont les paramètres sont Qx et ax.

Les paramètres issus des ajustements des diagrammes à l'aide des circuits électriques équivalents seront discutés successivement. Tout d'abord, les paramètres associés au revêtement polymère et à ses propriétés seront présentés puis, les paramètres des ajustements liés au cloquage seront analysés.



Figure 57 : Exemples d'ajustement des données expérimentales à l'aide des circuits électriques équivalents présentés sur la Figure 56. La valeur de l'exposant α_x est fixée à 0,75.

IV.3.3. Analyse des paramètres associés aux revêtements

Les variations de R_{coat} au cours de l'immersion dans la solution de NaCl à 60 °C pour les revêtements PES 1 et PES 2 sont montrées sur la Figure 58. Elles présentent une allure similaire à celle du module basse fréquence (Figure 51). R_{coat} représente la résistance électrique globale moyennée sur toute la surface du revêtement. Cette valeur peut varier localement. Il est important de souligner ici qu'habituellement dans le circuit électrique équivalent classique, une résistance R_{pore} , qui correspond à la résistance de l'électrolyte dans les pores du revêtement, est utilisée à la place de R_{coat} . Dans ce travail, comme cela a été montré avec les analyses en microscopie optique (Figure 53), les cloques ne sont pas ouvertes. La conductivité du revêtement, relativement élevée à 60°C permettrait le passage de charges.

Avant cloquage, les valeurs de R_{coat} pour le système PES 1 sont identiques à celles du module à 10^{-2} Hz. Après cloquage, R_{coat} chute brutalement et diminue progressivement tout au long de l'immersion pour le système PES 1 alors que R_{coat} se stabilise autour de $10^7 \Omega$.cm² sur une période relativement longue (de 250 h à 1000 h d'immersion) pour le système PES 2. Cette différence de comportement indique que le cloquage évolue peu pour le système PES 2 immédiatement après son apparition, alors que pour le système PES 1 la taille et/ou le nombre de cloques croît.

La variation de R_{coat} pour le système PES 2 correspond à ce qui est observé pour la variation du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse (Figure 48). Les valeurs de R_{coat} sont liées à la conductivité du revêtement polymère (plateau résistif). La diminution du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse a pour effet d'augmenter la mobilité moléculaire au sein du revêtement et donc d'augmenter la conductivité de ce dernier. Pour le revêtement PES 1, le temps de relaxation sort de la gamme de mesure avant le cloquage, il n'est pas possible de confirmer ce lien dans ce cas-là. Cette analogie de comportement valide a postériori l'utilisation de R_{coat} au lieu de R_{pore} dans les circuits électriques équivalents. Il faut enfin signaler que R_{coat} est lié à la conductivité du revêtement, mais qu'elle dépend aussi de la surface du défaut. L'évolution du R_{coat} est donc plus difficile à analyser sur le système PES 1 après cloquage car la surface affectée par la corrosion varie fortement et de façon continue.



Figure 58 : Evolution de R_{coat} au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à 60 °C pour les systèmes PES 1 et PES 2. Les droites verticales indiquent le temps pour lequel le cloquage apparaît.

Les valeurs de la capacité (C_{coat}) et de Q_x pour le revêtement PES 1 sont présentées sur la Figure 59. Les valeurs de C_{coat} sont stables au cours du temps d'immersion ($\approx 3.10^{-10}$ F.cm⁻²) et du même ordre de grandeur que celles obtenues lors du calcul de la prise en eau (calculée à partir de la permittivité extraite à 10⁶ Hz), cependant la précision de l'ajustement ne permet pas de retrouver la variation de la prise en eau. L'augmentation de Q_x , sur une décade, reflète la variation de la non-idéalité du système PES 1 au cours de l'immersion. L'ajout de cet élément (*CPE_x*) permet de prendre en compte le comportement de type pseudo-CPE observé sur les diagrammes d'impédance. Pour une analyse plus fine, ce comportement pourrait être ajusté avec le modèle de Young [65]. Néanmoins, le circuit électrique équivalent adapté pour prendre en compte ce phénomène, permet de comparer les deux systèmes. Le paramètre Q_x n'ayant pas une signification physique précise, son analyse n'est pas poussée plus loin dans cette étude.

Pour le système PES 2, les variations des paramètres du CPE_{coat} (Q_{coat} et α_{coat} sont présentées sur la Figure 59. Contrairement au système PES 1, il n'a pas été possible d'ajuster les diagrammes avant cloquage. Après cloquage, les valeurs associées au CPE_{coat} du système PES 2 sont relativement stables, avec une valeur de α_{coat} de 0,91 et une valeur de Q_{coat} de $1.10^{-9} \Omega^{-1}.cm^{-2}.s^{\alpha}$.



Figure 59 : Paramètres C_{coat} (a) et Q_x (b) du système PES 1, et Q_{coat} (c) et α_{coat} (d) du système PES 2 au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à 60 °C. Les barres verticales indiquent le temps pour lequel la corrosion apparaît.

Les deux systèmes PES présentent des valeurs de paramètres associés aux revêtements (C_{coat} pour le système PES 1 ; Q_{coat} et α_{coat} pour le système PES 2) stables au cours du temps d'immersion. Pour le système PES 1, à aucun moment il n'est observé de variation de ces paramètres au cours du temps d'immersion qui serait en lien avec le cloquage. Ce résultat montre que les propriétés des revêtements (en particulier, l'effet barrière) ne sont pas impactées par le cloquage. Pour le système PES 2, les ajustements n'ont pas été possibles mais on peut supposer que la conclusion serait la même.

IV.3.4. Analyse des paramètres associés à la corrosion

La constante de temps liée à la corrosion apparaît à basses fréquences et a été ajustée à l'aide des paramètres R_{ct} , Q_{dl} et α_{dl} . Les valeurs de ces paramètres pour les deux systèmes sont comparées et reportées sur la Figure 60.



Figure 60 : Evolution de R_{ct} , Q_{dl} et α_{dl} après cloquage en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à 60 °C pour les systèmes PES 1 et PES 2.

Pour les deux systèmes et après l'apparition du cloquage, les valeurs de R_{ct} sont du même ordre de grandeur (entre $1.10^7 \ \Omega.cm^2$ et $4.10^7 \ \Omega.cm^2$). Pour le système PES 1, elles diminuent rapidement au cours de l'immersion et, au contraire, pour le système PES 2 elles restent relativement stables pendant environ 1000 h.

Pour le système PES 1, une augmentation constante et significative des valeurs de Q_{dl} est observée tout au long de l'immersion. Le paramètre α_{dl} augmente légèrement de 0,7 à 0,8. Pour le système PES 2, les valeurs de Q_{dl} sont stables pendant 900 h d'immersion (autour de 1.10⁻⁷ Ω^{-1} .cm⁻².s^{α}) alors que la valeur du paramètre α_{dl} fluctue entre 0,4 et 0,6. Après 900 h d'immersion, les valeurs de Q_{dl} augmentent brutalement pour se stabiliser à 7.10⁻⁶ Ω^{-1} .cm⁻².s^{α} et les valeurs de α_{dl} augmentent aussi pour atteindre 0,8. Pour le système PES 2, la dispersion des valeurs des paramètres R_{ct} , Q_{dl} et α_{dl} observée avant 900 h d'immersion après détection du cloquage est attribuable au fait que la constante de temps à basses fréquences n'est pas toujours bien définie (Figure 47), ce qui constitue une limite pour l'analyse des diagrammes de SIE. Des simulations de spectres d'impédance à l'aide de données synthétiques ont montré que les valeurs de R_{ct}, Q_{dl} et C_{dl} ne peuvent être obtenues que si la valeur de R_{coat} est inférieure ou égale à la valeur de R_{ct}. Cette condition est valide pour le système PES 1 car la valeur de R_{ct} diminue de façon continue après observation du cloquage. Pour le système PES 2, les valeurs de R_{ct} sont du même ordre de grandeur que celles de R_{coat} . Ainsi, les valeurs de Q_{dl} et α_{dl} sont obtenues avec une moins bonne précision pour ce système. Ceci constitue une limite pour extraire et analyser les paramètres associés à la corrosion et par voie de conséquence quantifier la surface corrodée.

Les capacités associées aux CPE_{dl} ont été calculées à l'aide de la formule de Brug, (Équation 12 [126]). Les valeurs des capacités effectives (C_{dl}) des deux systèmes sont comparées sur la Figure 61. Pour le système PES 2, les valeurs de C_{dl} sont très faibles (inférieures à 1 nF.cm⁻²) jusqu'à 900 h d'immersion après cloquage. Il faut souligner que la dispersion des valeurs de C_{dl} est amplifiée par le calcul (formule de Brug) à cause des valeurs de α_{dl} . Les valeurs de C_{dl} ont donc été reportées à titre de comparaison mais la zone hachurée traduit que les valeurs de C_{dl} sont trop faibles pour avoir une signification précise. La Figure 61 montre que la capacité effective du système PES 1 peut être calculée quelques heures seulement après la détection du cloquage, alors que pour le système PES 2, il est nécessaire d'attendre plus de 1000 h après cloquage pour extraire une valeur de C_{dl} .

112

La capacité de double couche est liée à la surface affectée par la corrosion et peut être assimilée, en première approximation, à la surface des cloques présentes sur le matériau. Plus la surface affectée par le cloquage est importante, plus la capacité sera grande. Pour le système PES 1, l'augmentation de C_{dl} au cours du temps d'immersion indique que la surface affectée par le cloquage augmente. Pour le système PES 2, le fait que C_{dl} ne puisse pas être déterminée avant 1000 h après cloquage indiquerait que la surface affectée serait très faible et resterait très faible pendant une longue période. L'augmentation brutale de C_{dl} 1000 h après détection du cloquage témoigne alors de l'activation d'un défaut d'une taille plus importante.



Figure 61 : Evolution de la capacité effective (C_{dl}) après cloquage en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M à 60 °C pour les systèmes PES 1 et PES 2. La zone hachurée indique que les valeurs de C_{dl} sont trop faibles pour avoir un sens physique.

IV.3.5. Comparaison de la surface affectée déterminée par SIE et par observation

visuelle

La surface active (S_{active}) qui traduit la surface cloquée peut être calculée à l'aide de l'Équation 22. C_{dl} représente la capacité du système étudié en F.cm⁻² et C_{zinc} , la capacité de double couche liée à la corrosion du zinc dans des conditions d'immersion similaire, en F.cm⁻² et A l'aire de l'échantillon (14,6 cm²).

$$S_{active} = \frac{C_{dl}}{C_{zinc}} \times A$$
 Équation 22

La valeur de C_{zinc}, trouvée dans la littérature, varie entre 50 et 500 μ F.cm⁻² [56,147– 149]. Ces valeurs conduisent aux barres d'erreur reportées sur la Figure 62. Pour le système PES 2, la surface affectée par le cloquage est très faible (< 10⁻³ cm²) jusqu'à 990 h après cloquage n'ont pas été reportées sur la Figure 62.



Figure 62 : Evolution de la surface affectée par le cloquage en fonction du temps d'immersion après cloquage pour les systèmes PES 1 et PES 2.

La Figure 62 montre que la surface affectée par le cloquage pour le système PES 1 est comprise entre 0,01 cm² et 12 cm². Si on suppose que la surface affectée évolue linéairement après cloquage, l'extrapolation à t = 0 (droite en trait pointillé) sur la Figure 62, donne la surface affectée par le cloquage au moment de sa détection et qui serait de 0,02 mm², ce qui correspondrait à une cloque de 80 µm de rayon. La surface active du système PES 2 n'est quantifiable que 1000 h après la détection du cloquage. Celle-ci augmente alors brusquement jusqu'à atteindre une surface de 3 cm² au maximum.

Les surfaces calculées à l'aide des données de SIE ont été comparées avec des observations visuelles effectuées à l'aide d'analyse d'images. Pour cela, l'échantillon utilisé pour effectuer les mesures de SIE a été retiré de l'immersion afin d'effectuer un cliché à l'aide d'un appareil photo sous lumière rasante puis l'échantillon été ré-immergé afin de poursuivre les mesures électrochimiques. Des grossissements effectués sur les clichés pris à 56 h, 104 h et 315 h après détection du cloquage par SIE sont montrés sur la Figure 63. Les images

obtenues ont ensuite été analysées à l'aide du logiciel de traitement d'image ImageJ, afin d'obtenir la surface des cloques.



Figure 63 : Images des cloques 56 h (a), 4 jours (104 h) (b) et 13 jours (315 h) (c) après cloquage sur le système PES 1 en immersion dans une solution de NaCl 0,5 M à 60 °C. Les cloques sont entourées pour mieux les visualiser.

La Figure 63 (a) montre la première cloque observée sur cet échantillon du système PES 1. La surface de la cloque est estimée à 0,06 mm². Rappelons qu'à ce temps d'immersion, les données d'impédance ont permis de détecter le cloquage (chute brutale du module basse fréquence (Figure 51) ou chute de la valeur de R_{coat} (Figure 58)), mais l'ajustement par le circuit électrique équivalent ne permet pas d'obtenir la taille du défaut car la valeur de R_{coat} est du même ordre de grandeur que celle de R_{ct} ($10^7 \Omega.cm^2$) et que la partie basses fréquences des diagrammes ne permet pas d'extraire les paramètres associés à la corrosion. Lorsque le temps d'immersion augmente, la valeur de R_{coat} diminue et permet la quantification par impédance. Lorsque le temps d'immersion augmente, le nombre de cloques augmente (Figure 63 (b)), avec la présence d'une nouvelle cloque dans la zone d'apparition de la première. L'analyse d'image sur l'ensemble de la surface a permis d'observer une surface cloquée de 0,8 mm². Sur la Figure 63 (c) de nombreuses cloques sont observées. La comparaison des surfaces affectées par le cloquage, déterminées par SIE et par l'analyse des photographies, est montrée sur la Figure 64.



Figure 64 : Comparaison des surfaces affectées par le cloquage, obtenues par SIE et analyse d'image, pour le système PES 1 immergé dans une solution de NaCl 0,5 M à 60 °C en fonction du temps d'immersion après cloquage. Les barres d'erreur des données de SIE correspondent à la gamme de capacité de double couche du zinc (50 μF.cm⁻² - 500 μF.cm⁻²).

La Figure 64 montre que la surface affectée par le cloquage obtenue par SIE est systématiquement plus élevée que celle obtenue par l'analyse d'images. La différence de surface affectée obtenue par les deux méthodes est importante, et peut être liée d'une part aux incertitudes sur les valeurs des paramètres Q_{dl} et α_{dl} et sur le calcul (avec la formule de Brug) et, d'autre part, sur le fait que l'analyse d'image ne permettrait de ne détecter que des cloques dont le diamètre serait supérieur à 100 µm, ce qui signifierait que la surface peut être sous-estimée. Par ailleurs, La surface affectée déterminée par SIE correspond à la surface active sur laquelle se produit la corrosion du substrat métallique. Il a été montré dans la littérature que cette surface peut être plus importante que par des observations visuelles [69,113]. Malgré cette différence, l'évolution de la surface affectée par le cloquage est similaire dans les deux cas, ce qui conforte l'hypothèse du lien étroit entre cloquage et corrosion établie lors de la détection du cloquage au début de ce chapitre.

Le système PES 2 a été observé uniquement à la fin de l'essai de SIE soit après 1100 h après cloquage. La surface de l'échantillon ne présente qu'un « *cluster* » de cloques qui est montré sur la Figure 65. L'analyse d'image conduit à une surface des cloques d'environ 3 mm². La SIE donne une surface affectée de l'ordre de 2 cm². L'écart entre la surface affectée obtenue par SIE et celle obtenue par analyse d'image pour le système PES 2 est similaire à celui observé pour le système PES 1.



Figure 65 : Photographie de la cloque (1100 h après détection du cloquage) pour le système PES 2 en immersion dans une solution de NaCl 0,5 M à 60 °C.

IV.3.6. Conclusions partielles

Les observations de surface du système PES 1 après 620 h d'immersion à 60 °C ont permis de montrer que les cloques sont fermées. L'analyse des produits de corrosion a mis en évidence la présence de zinc et d'oxygène. Le chlore n'a été détecté que dans les cloques les plus grosses, c'est-à-dire pour des temps d'immersion longs, ce qui suggère que les chlorures ne sont pas à l'origine de la corrosion mais qu'ils peuvent influencer la nature des produits de corrosion formés dans la cloque et donc l'expansion des cloques.

Deux circuits électriques équivalents différents ont été nécessaires pour rendre compte du comportement des deux systèmes à 60 °C. Le système PES 1 présente un comportement pseudo-CPE alors que le système PES 2 présente un pur CPE. Cette différence pourrait indiquer que le revêtement PES 1 est plus hétérogène que le revêtement PES 2, lié probablement à des différences locales de composition et/ou de réticulation, ce qui conduirait à une prise en eau plus hétérogène. Ainsi, dans ces zones « faibles », réparties dans tout le revêtement PES 1, l'eau pénétrerait en plus grande quantité et faciliterait ainsi localement le développement de la corrosion à l'interface métal/revêtement. Cette hypothèse semble en accord avec les observations faites sur le revêtement PES 1 qui montrent que les cloques

apparaissent pour des temps beaucoup plus courts que pour le revêtement PES 2 et se propagent ensuite progressivement sur toute la surface alors que le système PES 2 présente un cloquage très localisé, après un temps d'immersion relativement long.

Pour les deux systèmes, les surfaces affectées par le cloquage ont été estimées à partir des mesures de SIE. Elles sont systématiquement plus élevées que celles calculées par analyse d'images mais l'évolution au cours du temps est identique.

IV.4. Conclusions

L'utilisation de la SIE en température a permis de suivre l'évolution des propriétés barrière, étudiées à température ambiante (Ch. III), à 30 °C, 40 °C, 50 °C et 60 °C. L'évolution de la prise en eau et du temps de relaxation ont pu être suivies sur des temps d'immersion restreints pour le système PES 1 du fait de l'accélération du vieillissement induite par l'augmentation de la température. Malgré cette gamme de temps d'immersion restreint, les mécanismes de vieillissement observés à température ambiante et à haute température sont similaires. L'augmentation de la température accélère donc le vieillissement du polymère sans changer la nature de ce dernier. Même si cela n'a pas étudié dans le cadre de ce travail, les cinétiques des mécanismes de corrosion sont, elles aussi, accélérées par la température.

L'effet principal de l'accélération du vieillissement des systèmes PES avec l'augmentation de la température est l'apparition de cloques sur les revêtements au cours de l'immersion. Le cloquage des systèmes étudiés est détecté sur les spectres d'impédance par une chute du module à basses fréquences. La variation des temps de relaxation et les prises en eau des systèmes PES ne sont pas influencées par l'apparition de cloques à leur surface.

A 60 °C, l'étude des systèmes PES 1 et PES 2 a permis de constater que le temps de relaxation du système PES 1 diminue fortement et rapidement jusqu'à sortir de la gamme de fréquences étudiées alors que pour le système PES 2, la diminution est moins forte, et le temps de relaxation se stabilise après quelques centaines d'heures d'immersion. Le comportement des deux systèmes vis-à-vis du cloquage à cette température est également différent. En effet, le système PES 1 présente une réponse en SIE associée à la corrosion beaucoup plus rapidement que le système PES 2 (136 h contre 350 h, pour les deux essais présentés). De plus, le système PES 1 cloque de manière généralisée sur toute la surface de l'échantillon. Ce mode

118

de cloquage pourrait être relié à des hétérogénéités du revêtement (zones « faibles »), qui expliquerait le comportement pseudo-CPE observé sur les diagrammes d'impédance. La prise en eau plus importante aux niveaux de ces hétérogénéités serait responsable de l'apparition rapide du cloquage et de l'apparition de nouvelles cloques sur toute la surface au cours du temps. Le mode de cloquage du système PES 2 est plus ponctuel, il se concentre autour d'un défaut et s'étend très peu au cours du temps d'immersion. La faible modification des diagrammes d'impédance pour le revêtement PES 2 au cours de l'immersion et après l'apparition de la corrosion indique que malgré la création d'un défaut les propriétés protectrices du revêtement restent importantes et limitent l'extension de la corrosion et du cloquage.

Il a été remarqué que le système PES 2 présente une réponse caractéristique de la corrosion qui reste en limite basse de la gamme de fréquence et qui est identifiée beaucoup plus tardivement que pour le système PES 1. Ce dernier présente une évolution de son temps de relaxation associé à la transition vitreuse beaucoup plus rapide et vers des fréquences bien plus élevées. Il semble donc raisonnable d'établir un lien entre la diminution du temps de relaxation (plastification) et le déclenchement plus rapide et plus marqué du comportement résistif du système PES 1, en comparaison du système PES 2. Le comportement résistif d'un polymère apparaît classiquement après le déclenchement de la mobilité moléculaire associée à la transition vitreuse [7,15]. Il est cependant difficile, à ce stade, de dire si la corrosion est mesurable plus tôt ou se déclenche plus tôt en immersion. Il faut enfin signaler que cette différence observée en immersion à 60 °C n'est pas retrouvée dans les observations effectuées en exposition naturelle, où le système PES 1 a obtenu une note moins élevée que le système PES 2 à l'issue de l'essai, signifiant une meilleure résistance au cloquage du système PES 1.

Au final, les mesures de SIE ont permis de détecter le cloquage des échantillons étudiés et de suivre l'évolution des propriétés barrière, de la prise en eau et du temps de relaxation lié à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse au cours du temps d'immersion. Cependant, les paramètres utilisés n'ont pas permis d'anticiper la formation de cloques à la surface du revêtement.

Conclusions générales

L'objectif principal de ces travaux de thèse était d'étudier deux systèmes de tôles prélaquées industrielles par SIE pour identifier des marqueurs de vieillissement et observer leur comportement lors du cloquage. Pour ce faire, deux systèmes de tôles prélaquées à base de polyester (PES 1 et PES 2) ont été caractérisés à des températures allant de la température ambiante à 60 °C.

Dans un premier temps, les deux systèmes de tôles prélaquées ont été caractérisées dans une solution de NaCl 0,5 M à température ambiante. Leur réponse en impédance est très similaire mais une analyse fine des données a permis d'identifier des différences de prise en eau et de mobilité moléculaire, les deux étant liées par le phénomène de plastification. La comparaison a été rendu possible par la compréhension et la prise en compte des différences d'état initial entre les deux systèmes (fraction volumique en eau, transition vitreuse). La plastification observée est similaire et réversible lors d'immersions successives mais les cinétiques sont accélérées, ce qui indique, à l'échelle moléculaire, une évolution progressive des interactions eau-polymère. Les mécanismes de plastification à température ambiante des

deux systèmes PES semblent similaires, cependant, l'absence d'informations précises sur la chimie et la formulation de ces systèmes limite la comparaison.

Des cycles de paliers de température ont permis de montrer que l'augmentation de la température d'immersion accélère leur vieillissement sans en modifier le mécanisme. Ces expériences ont aussi permis d'observer un deuxième temps de relaxation qui a été associé au phénomène MWS, caractéristique de la polarisation aux interfaces (polymère/métal ou polymère/charges) dans les systèmes hétérogènes mais qui ne semble pas influencé par l'immersion. Ces essais en température ont mis en évidence une accélération drastique de la plastification (augmentation de la prise en eau et diminution du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse). Ils ont aussi permis de montrer que, sur ces systèmes très capacitifs à température ambiante, des mécanismes de conductivité (comportement résistif) pouvaient être déclenchés dans des gammes de fréquence observables par SIE. Ces mécanismes, qui correspondent à un transport de charges électriques à travers le revêtement polymère (diélectrique), sont en effet activés thermiquement, mais également favorisés par la prise en eau et l'augmentation de la mobilité moléculaire.

L'augmentation de la température en isotherme permet une accélération suffisante du vieillissement des systèmes étudiés pour observer le déclenchement du cloquage dans des délais d'immersion raisonnables. L'apparition de cloques sur les systèmes étudiés est assimilée à l'apparition de corrosion, qui est détectée sur les spectres d'impédance par une chute brutale du module à basse fréquence. Pour les deux systèmes, les surfaces affectées par le cloquage au cours du temps, estimées à partir des mesures de SIE, présentent des évolutions similaires aux surfaces de cloquage détectées optiquement. Ceci montre un lien étroit entre corrosion et développement de la cloque, sans pouvoir dire si la corrosion est la cause ou une résultante du cloquage. A partir des mesures de SIE, la surface affectée par le cloquage au moment de sa détection est de très petite taille (0,02 mm² dans le cas du système PES 1 à 60 °C) et impossible à détecter visuellement.

Les analyses de surface n'ont pas permis de mettre en évidence la présence de pores sur le revêtement, les cloques observées ont, par conséquent, été considérées comme fermées ce qui met en évidence l'importance de la pénétration de l'eau au travers du revêtement, nécessaire à la formation des cloques. La variation des constantes de temps et des prises en eau des systèmes PES étudiés ne semble pas influencée par l'apparition de

122

cloques à leur surface. Ces paramètres rendent compte d'évolutions globales du revêtement alors que l'initiation du cloquage reste le résultat de modifications à priori très locales de ce type de propriétés. Ces modifications locales pourraient trouver leur origine dans l'existence de zones « faibles », sièges du développement de la corrosion à l'interface métal/revêtement, comme en atteste le comportement pseudo CPE du système PES 1 pour lequel le cloquage est « généralisé ». Au contraire, le mode de cloquage du système PES 2 est plus ponctuel et s'étend très peu au cours du temps d'immersion : les propriétés protectrices du revêtement restent importantes et limitent l'extension de la corrosion et du cloquage. L'adhésion humide ne peut expliquer totalement ce phénomène car les deux systèmes ont des préparations de surface et des primaires à priori très similaires. La diminution du temps de relaxation (plastification), à l'origine du déclenchement du comportement résistif du système diélectrique, pourrait en être la cause : elle est largement moins marquée dans le cas du système PES 2 pour lequel le cloquage reste limité.

Les résultats de SIE en immersion à 60 °C montrent une différence notable de comportement des deux systèmes vis-à-vis du cloquage. Les cloques apparaissent plus tôt pour le système PES 1 et se développent rapidement sur toute la surface alors que pour le système PES 2, le développement des cloques est très limité pendant des temps d'immersion relativement longs. Dans les conditions des mesures de SIE, le système PES 2 serait plus performant vis-à-vis du cloquage que le système PES 1.

Les contraintes de confidentialité industrielle ne nous ont pas permis de connaître les formulations précises des deux systèmes PES étudiés. De ce fait, il est impossible de relier les différences observées entre PES 1 et PES 2 avec les éléments constitutifs des revêtements en particulier, les pigments, les charges et les additifs. Néanmoins, les méthodologies mises en place dans le cadre de ces travaux montrent l'intérêt de la SIE en particulier lors des essais en température pour d'une part, accélérer l'apparition du cloquage et d'autre part, suivre de multiples marqueurs du vieillissement du système prélaqué lors d'immersion. Des informations relatives aux propriétés barrière, diélectriques et électrochimiques du système polymère/métal sont accessibles. L'identification d'un marqueur de prédiction de la durée de vie des matériaux étudiés constitue un objectif à remplir sur la base des éléments de compréhension acquis dans cette étude.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées pour ce travail.

Dans ce travail, la pénétration de l'eau et son influence sur le revêtement de protection ont été analysés. Le rôle des ions, en particulier chlorures, n'a pas été abordé. La diffusion des ions chlorures au sein du revêtement modifie la conductivité du revêtement et peut influencer la détection et l'apparition de la corrosion. Des essais à différentes concentrations de NaCl pourraient être menés et des espèces moins agressives vis-à-vis de la corrosion du substrat pourraient être utilisées. Cela permettrait de faire varier la conductivité du système en augmentant le nombre de porteurs de charges (ions), sans modifier, à priori, la mobilité moléculaire du revêtement. Ceci doit être couplé à une analyse des produits de corrosion pour identifier le rôle des espèces ioniques dans les mécanismes de corrosion et les différentes étapes du cloquage (initiation – croissance). Des essais sur films libres pourraient permettre de compléter la compréhension de la perméation des ions et de l'oxygène dans la détection du cloquage par SIE.

Dans la méthodologie proposée, la comparaison de systèmes performants apparaît pertinente pour comprendre les mécanismes mis en jeu au niveau du revêtement et de son interface avec le métal. Ce haut niveau de performances étant atteint pour des systèmes industriels avec des formulations complexes et confidentielles, les conclusions de cette comparaison mériteraient d'être corrélées avec les informations précises sur les constituants de ces systèmes : matrice polymère, charges, promoteurs d'adhérence par exemple. Des essais sur systèmes modèles pourraient permettre de mieux comprendre l'influence des différents constituants des revêtements sur la résistance au cloquage du système. Il faut cependant être vigilant à ne pas trop s'éloigner des mécanismes mis en jeu dans les systèmes performants.

Il est nécessaire de renforcer la compréhension des mécanismes ayant lieu à l'interface entre le substrat métallique et le revêtement polymère. Il serait notamment intéressant de suivre l'évolution de la prise en eau à cette interface. Une technique expérimentale pouvant permettre cela est l'ATR-FTIR en configuration de Kretschmann, couplée à des mesures d'impédance électrochimique [97]. Il serait nécessaire de déterminer si des produits de corrosion peuvent être observées à cette interface sans que la spectroscopie d'impédance ne les détecte sous un film polymère intact. La microscopie apporte des informations pertinentes mais devrait être réalisée sur des immersions interrompues pour constater les différentes étapes de formation de la cloque et non la cloque dans son état final. L'analyse des produits

124

de corrosion par spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) et par microscopie Raman sont des voies explorées dans ce travail mais qui doivent être renforcées. Des essais d'adhérence au cours de l'immersion, même s'ils restent macroscopiques pourraient amener un élément de compréhension supplémentaire mais également une vision plus précise de l'interface dans le cas de ruptures adhésives.

Enfin, le cloquage étant un phénomène local, la spectroscopie d'impédance locale et la sonde de Kelvin pourraient apporter une meilleure compréhension des phénomènes à une échelle plus locale, et suive les évolutions du système qui précédent la formation ou l'observation de cloques.

Annexes

Sommaire

A1 – Correction de chute ohmique1	28
A2 – Constante de temps associée à la manifestation diélectrique de la transition	on
vitreuse et à la corrosion1	31
A3 – Influence de la constante de temps sur la détermination de la prise en eau 1	33

A1 – Correction de chute ohmique

Cette annexe présente l'influence de la correction de la chute ohmique sur les données expérimentales. Cette étude a été effectuée principalement dans le but de déterminer l'influence de la chute ohmique sur la représentation de la permittivité en fonction de la fréquence. Les spectres d'impédance présentés ont été calculés à partir des données d'impédance brutes, présentées sous la forme d'une partie réelle (Z_{Re}) et d'une partie imaginaire (Z_{Im}). Afin de tracer les diagrammes de Bode corrigés de la chute ohmique, le module ($|Z|_{corr}$) et la phase (Φ_{corr}) ont été recalculés à l'aide des Équation 23 et 24, comme décrit par Orazem et al. [150].

$$|Z|_{corr} = \sqrt{(Z_{Re} - R_{sol})^2 + Z_{Im}^2}$$
 Équation 23

$$\Phi_{corr} = \tan^{-1} \left(\frac{Z_{Im}}{Z_{Re} - R_{sol}} \right)$$
 Équation 24

La détermination graphique à haute fréquence de la résistance de la solution (R_{sol}) n'est pas précise à l'aide des données expérimentales. Plusieurs valeurs ont par conséquent été testées afin de s'en approcher au mieux. Les valeurs de résistance de la solution testées ont été de 50 Ω .cm², 90 Ω .cm² et 125 Ω .cm², et sont présentés sur la Figure 66. Sans correction de la chute ohmique, l'angle de phase à haute fréquence (> 10⁵ Hz) diminue de 88 degrés à 82 degrés.

La correction de la chute ohmique avec une valeur de R_{sol} de 50 Ω .cm² montre une diminution de l'angle de phase plus faible que pour la courbe non corrigée, la valeur réelle de R_{sol} est par conséquent plus élevée que 50 Ω .cm². Dans le cas des corrections effectuées avec une valeur de 125 Ω .cm² la valeur de l'angle de phase augmente après 10⁵ Hz, ce qui est le signe d'une surcompensation de la chute ohmique. La valeur de 90 Ω .cm² stabilise l'angle de phase, ce qui signifie que la valeur réelle de la chute ohmique est proche de 90 Ω .cm².



Figure 66 : Diagrammes d'impédance électrochimique du système PES 1 obtenus après 19 jours d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, corrigés de la chute ohmique avec des valeurs de R_{sol} de 50 Ω .cm², 90 Ω .cm² et 125 Ω .cm².

Sur la représentation de la permittivité imaginaire (Figure 67), l'absence de correction de chute ohmique se traduit par une augmentation de la permittivité imaginaire à haute fréquence. La résistance de la solution permet donc d'expliquer la remontée de la permittivité observée à hautes fréquences sur les données expérimentales.



Figure 67 : Permittivités imaginaires du système PES 1 obtenues après 19 jours d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, corrigées de la chute ohmique avec des valeurs de R_{sol} de 50 Ω .cm², 90 Ω .cm² et 125 Ω .cm².

A2 – Constante de temps associée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse et à la corrosion.

Cette annexe présente les données d'impédance d'un échantillon sur lequel un défaut a été observé (système PES 1) après un cycle de température [de 20 °C à 70 °C] dans une solution de NaCl 0,5 M. Les spectres de SIE montrés sur la Figure 68 représentent la réponse du système PES 1 sans corrosion (24 h) et la réponse du système PES 1 après observation d'un défaut de surface (point de corrosion visible sur la surface de l'échantillon, pas de cloquage). Les données d'impédance obtenues après corrosion sont coupées à basses fréquences avant 1 Hz, du fait du bruit engendré par la mesure d'une impédance sur un système non stabilisé.

Le module de l'échantillon corrodé chute aux basses fréquences, et s'accompagne d'une diminution de l'angle de phase qui tend alors vers 0. Ce phénomène est caractéristique d'une constante de temps liée à de la corrosion. L'angle de phase présente un épaulement aux alentours de 50 Hz. Cet épaulement est lié à la convolution de la constante de temps liée à la corrosion et de la constante de temps associée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Cette expérience permet donc de visualiser simultanément deux constantes de temps sur les diagrammes d'impédance après observation de la corrosion.



Figure 68 : Diagrammes d'impédance électrochimique du système PES 1 obtenus après 24 h d'immersion et après un cycle de température ayant conduit à la création d'un défaut de corrosion.

A3 – Influence de la constante de temps sur la détermination de la prise en eau

L'utilisation de loi de mélanges pour déterminer la prise en eau implique que la variation de la permittivité à haute fréquence (appelée ici ε_{∞}) soit uniquement due à cette prise en eau. Or, au cours de l'immersion, la constante de temps associée à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse se déplace vers les hautes fréquences et peut influencer la permittivité.

Cette annexe a pour objectif de présenter la méthode de détermination de la gamme de temps d'immersion pour laquelle la détermination de prise en eau n'est pas influencée par la relaxation diélectrique associée à la transition vitreuse. Cette détermination a été effectuée de manière identique sur les deux systèmes PES, quelle que soit la température d'essai. La méthode est décrite à travers l'exemple d'un échantillon du système PES 1 caractérisé à température ambiante sur une période de plus de 6 mois.

La relaxation observée sur les données de permittivité est modélisée par l'équation de Cole-Cole (Équation 7). Cette équation a une composante réelle, à partir de laquelle la prise en eau est calculée, et une composante imaginaire. L'équation de Cole-Cole se traduit par un saut de permittivité sur la permittivité réelle de l'échantillon (Figure 69). La Figure 69 montre que le saut de permittivité est étalé sur quelques décades en fréquence. Cet étalement est régi par le paramètre α de l'équation de Cole-Cole, compris entre 0 et 1. Plus α est faible plus le saut couvre une large gamme de fréquences. Lors des essais effectués, ce paramètre est relativement stable et est compris entre 0,7 au minimum et 0,8. L'étalement maximal étant obtenu pour α = 0,7, cette valeur est choisie pour calculer la gamme de fréquence influencée par le saut de permittivité.

La Figure 69 montre de même que la gamme de fréquence influencée par le saut de permittivité est très large puisque la valeur à haute fréquence tends vers ε_{∞} sans l'atteindre. Il est par conséquent nécessaire de fixer un critère de tolérance permettant de considérer que la valeur de la permittivité est suffisamment proche d' ε_{∞} pour considérer que le saut de permittivité n'a plus d'influence sur cette valeur. La fin du saut de permittivité à haute fréquence ($\varepsilon_{critère}$) est alors définie mathématiquement par le critère suivant : $\varepsilon_{critère} = \varepsilon_{\infty} + x\% \times \varepsilon_{\infty}$, ou x% est le pourcentage de tolérance sur la variation d' ε_{∞} considérée.

133



Figure 69 : Schéma de la contribution d'une équation de Cole-Cole sur la permittivité réelle. Les parties hachurées correspondent à la gamme de fréquence influencée par la constante de temps.

L'intersection entre $\varepsilon_{critère}$ et la contribution de l'équation de Cole-Cole sur la permittivité réelle permet de définir graphiquement la fréquence minimale permettant de calculer la prise en eau (f_{lim}) sans influence du temps de relaxation. La valeur de l'exposant α étant considérée fixe tout au long de l'immersion, et la hauteur du saut de permittivité étant elle aussi stable, il est possible de déterminer (Équation 25) un coefficient k représentant l'écart entre f_{lim} et la fréquence associée à la relaxation ($\frac{1}{2\pi\tau_{Cole-Cole}}$).

$$f_{lim} = \frac{1}{2\pi\tau_{Cole-Cole}} \times k$$
 Équation 25

La valeur de k est alors uniquement dépendante de la tolérance choisie pour délimiter la fin du saut de permittivité. Les valeurs de k en fonction de trois valeurs de x sont données dans le Tableau 5.

Tolérance : x (%)	1	0,5	0,1
k	600	1000	5000

Tableau 5 : Valeurs de k en fonction de la tolérance pour α = 0,7

Ainsi, une fréquence limite, f_{lim} , est calculée pour chaque temps d'immersion, permettant de déterminer la valeur minimale de la fréquence utilisable dans le calcul de la prise en eau. Les valeurs de f_{lim} en fonction du temps d'immersion sont représentées sur la Figure 70 pour 3 valeurs de tolérance choisies correspondant à des variations de ε' de 1 %, 0,5 % et 0,1 %. Ces valeurs de f_{lim} sont comparées à la fréquence utilisée pour extraire la permittivité utilisée dans le calcul de la prise en eau, ici 56 kHz.



Figure 70 : Variation de f_{lim} pour des tolérances de 1 %, 0,5 % et 0,1 % en fonction du temps d'immersion. La fréquence de 56 kHz représentée en pointillée est la fréquence choisie pour extraire la permittivité utilisée dans le calcul de la prise en eau.

Dans le cadre de cet exemple, la Figure 70 montre que la fréquence choisie pour le calcul de la prise en eau est supérieure à f_{lim} pour la tolérance de 1 %. Elle est par contre inférieure à f_{lim} après de 3800 h et 1000 h pour 0,5 % et 0,1 %, respectivement. Ainsi la prise en eau peut être calculée tout au long du temps d'immersion si l'on considère une tolérance de 1 %, mais seulement durant les 3800 h et 1000 h premières heures pour les valeurs de tolérance de 0,5 % et 0,1 %, respectivement.
Références

- [1] ArcelorMittal, www.e-steel.arcelormittal.com, (2022) consulté le 20.02.
- [2] F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, Effects of mechanical deformation on the protection properties of coil coating products, Corros. Sci. 42 (2000) 1283–1301.
- [3] R. Vayeda, J. Wang, Adhesion of coatings to sheet metal under plastic deformation, Int.J. Adhes. Adhes. 27 (2007) 480–492.
- [4] Nerolac, https://www.nerolac.com/industrial-paints/coil-coatings.html, (2022)Consulté le 26.02.
- [5] A. Barbucci, E. Pedroni, J.L. Perillon, G. Cerisola, Organic coatings for pre-treated galvanized steel technology, Prog. Org. Coatings. 29 (1996) 7–11.
- [6] R. Narayan, D.K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K.V.S.N. Raju, N.N. Mallikarjuna, T.M. Aminabhavi, Degradation profiles of polyester-urethane (hydroxylated polyester/diphenylmethane diisocyanate) and polyester-melamine (hydroxylated polyester/hexamethoxymethyl-melamine) coatings: An accelerated weathering study, J. Appl. Polym. Sci. 97 (2005) 1069–1081.
- P.A. Sørensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: A review,
 J. Coatings Technol. Res. 6 (2009) 135–176.
- [8] NF.EN.ISO.4628-2, Peintures et vernis Evaluation de la dégradation des revêtements -Désignation de la quantité et de la dimension des défauts, et de l'intensité des changements uniformes d'aspect - Partie 2 : Evaluation du degré de cloquage, (2016) 13p.
- [9] A. Nazarov, M.G. Olivier, D. Thierry, SKP and FT-IR microscopy study of the paint corrosion de-adhesion from the surface of galvanized steel, Prog. Org. Coatings. 74 (2012) 356–364.
- [10] D.A. Worsley, A. Belghazi, S.M. Powell, Study of corrosion mechanism occurring at cut edges of organically coated galvanised steels, Ironmak. Steelmak. 26 (1999) 387–392.
- [11] L. Fedrizzi, A. Bergo, M. Fanicchia, Evaluation of accelerated aging procedures of painted galvanised steels by EIS, Electrochim. Acta. 51 (2006) 1864–1872.
- [12] S.G. Croll, Electrolyte transport in polymer barrier coatings: perspectives from other

disciplines, Prog. Org. Coatings. 124 (2018) 41-48.

- [13] F. Bellucci, L. Nicodemo, Water transport in organic coatings, Corrosion. 49 (1993) 235– 247.
- [14] J.T. Zhang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao, Studies of water transport behavior and impedance models of epoxy-coated metals in NaCl solution by EIS, Prog. Org. Coatings. 51 (2004) 145–151.
- [15] C. Le Pen, C. Lacabanne, N. Pébère, Structure of waterborne coatings by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method: Influence of fillers, Prog. Org. Coatings. 39 (2000) 167–175.
- [16] A. Roggero, N. Caussé, E. Dantras, L. Villareal, A. Santos, N. Pébère, Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 1.
 Dielectric spectroscopy response in the dry state, Electrochim. Acta. 303 (2019) 239–245.
- [17] G.M. Foster, S. Ritchie, K.E. Evans, C. Lowe, Controlled relative humidity testing for the characterisation of the brittle-tough and glass transition temperatures of coil coating paint films, Prog. Org. Coatings. 51 (2004) 244–249.
- [18] J.L. Halary, F. Lauprêtre, De la macromolécule au matériau polymère, Belin, 2006.
- [19] T.S. Ellis, F.E. Karasz, Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature, Polymer (Guildf). 25 (1984) 664–669.
- [20] F. Kremer, A. Schönhals, Broadband dielectric spectroscopy, Springer Science & Business Media, 2002.
- [21] L. Chen, H.L. Pan, Mechanical Properties of Coil Coating Evaluated with Dynamic Mechanical Analysis in Daul Cantilever, Key Eng. Mater. 353–358 (2007) 1729–1732.
- [22] M. Korhonen, P. Starck, B. Löfgren, Characterization of coil coatings by thermal analysis,J. Appl. Polym. Sci. 87 (2003) 2016–2022.
- [23] A. Roggero, N. Caussé, E. Dantras, L. Villareal, A. Santos, N. Pébère, Thermal activation of impedance measurements on an epoxy coating for the corrosion protection: 2. electrochemical impedance spectroscopy study, Electrochim. Acta. 305 (2019) 116–

124.

- [24] S. Duval, M. Keddam, M. Sfaira, A. Srhiri, H. Takenouti, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Epoxy-Vinyl Coating in Aqueous Medium Analyzed by Dipolar Relaxation of Polymer, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) B520–B529.
- [25] B. Normand, H. Takenouti, M. Keddam, H. Liao, G. Monteil, C. Coddet, Electrochemical impedance spectroscopy and dielectric properties of polymer: Application to PEEK thermally sprayed coating, Electrochim. Acta. 49 (2004) 2981–2986.
- [26] J. Li, C.S. Jeffcoate, G.P. Bierwagen, D.J. Mills, D.E. Tallman, Thermal Transition Effects and Electrochemical Properties in Organic Coatings: Part 1 - Initial Studies on Corrosion Protective Organic Coatings, Corrosion. 54 (1998) 763–771.
- [27] W.R. Zhang, T.T. Zhu, R. Smith, C. Lowe, A non-destructive study on the degradation of polymer coating I: Step-scan photoacoustic FTIR and confocal Raman microscopy depth profiling, Polym. Test. 31 (2012) 855–863.
- [28] M.A.J. Batista, R.P. Moraes, J.C.S. Barbosa, P.C. Oliveira, A.M. Santos, Effect of the polyester chemical structure on the stability of polyester-melamine coatings when exposed to accelerated weathering, Prog. Org. Coatings. 71 (2011) 265–273.
- [29] W.R. Zhang, S.J. Hinder, R. Smith, C. Lowe, J.F. Watts, An investigation of the effect of pigment on the degradation of a naturally weathered polyester coating, J. Coatings Technol. Res. 8 (2011) 329–342.
- [30] J. Dave, R. Kumar, H.C. Srivastava, Studies on modification of polyester fabrics I: Alkaline hydrolysis, J. Appl. Polym. Sci. 33 (1987) 455–477.
- [31] M. Leidl, C. Schwarzinger, Pyrolysis and THM reactions of melamine and its resins, J.Anal. Appl. Pyrolysis. 74 (2005) 200–203.
- [32] H.P. Abeysinghe, W. Edwards, G. Pritchard, G.J. Swampillai, Degradation of crosslinked resins in water and electrolyte solutions, Polymer (Guildf). 23 (1982) 1785–1790.
- [33] D.R. Bauer, Melamine/formaldehyde crosslinkers: characterization, network formation and crosslink degradation, Prog. Org. Coatings. 14 (1986) 193–218.
- [34] T. Nguyen, J. Martin, E. Byrd, Relating laboratory and outdoor exposure of coatings: IV.

Mode and mechanism for hydrolytic degradation of acrylic-melamine coatings exposed to water vapor in the absence of UV light, J. Coatings Technol. 75 (2003) 37–50.

- [35] A. Nazarov, T. Prosek, D. Thierry, Application of EIS and SKP methods for the study of the zinc/polymer interface, Electrochim. Acta. 53 (2008) 7531–7538.
- [36] T. Nguyen, J. Martin, E. Byrd, N. Embree, Relating laboratory and outdoor exposure of coatings III. Effect of relative humidity on moisture-enhanced photolysis of acrylicmelamine coatings, Polym. Degrad. Stab. 77 (2002) 1–16.
- [37] N.A. Brunt, Blistering of paint layers as an effect of swelling by water, J. Oil Colour Chem.Assoc. 47 (1964) 31–42.
- [38] W. Funke, Blistering of paint films and filiform corrosion, Prog. Org. Coatings. 9 (1981)29–46.
- [39] O. Negele, W. Funke, Internal stress and wet adhesion of organic coatings, Prog. Org. Coatings. 28 (1996) 285–289.
- [40] T. Prosek, A. Nazarov, M.G. Olivier, C. Vandermiers, D. Koberg, D. Thierry, The role of stress and topcoat properties in blistering of coil-coated materials, Prog. Org. Coatings. 68 (2010) 328–333.
- [41] S. Effendy, T. Zhou, H. Eichman, M. Petr, M.Z. Bazant, Blistering failure of elastic coatings with applications to corrosion resistance, Soft Matter. 17 (2021) 9480–9498.
- [42] F. Zou, D. Thierry, Localized electrochemical impedance spectroscopy for studying the degradation of organic coatings, Electrochim. Acta. 42 (1997) 3293–3301.
- [43] E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit, The determination of coating performance with impedance measurements-II. Water uptake of coatings, Corros. Sci. 36 (1994) 957–977.
- [44] E.D. Schachinger, R. Braidt, B. Strauß, A.W. Hassel, EIS study of blister formation on coated galvanised steel in oxidising alkaline solutions, Corros. Sci. 96 (2015) 6–13.
- [45] J. Marsh, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon, The effect of surface/primer treatments on the performance of alkyd coated steel, Corros. Sci. 43 (2001) 829–852.

- [46] F. Deflorian, L. Fedrizzi, Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy, J. Adhes. Sci. Technol. 13 (1999) 629–645.
- [47] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings:What we know and what we would like to know, Prog. Org. Coatings. 102 (2017) 2–7.
- [48] J.E.O. Mayne, Corrosion, in: L.L. Shreir, R.A. Jarman, G.T. Burstein (Eds.), Corrosion, Oxford, Butterworth-Heinemann, 1994.
- [49] S.B. Lyon, L. Philippe, E. Tsuousoglou, Direct measurements of ionic diffusion in protective organic coatings, Trans. Inst. Met. Finish. 84 (2006) 23–27.
- [50] V.B. Miskovic-Stankovic, D.M. Dražić, Z. Kačarević-Popović, The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents, Corros. Sci. 38 (1996) 1513–1523.
- [51] J. Hedberg, N. Le Bozec, I.O. Wallinder, Spatial distribution and formation of corrosion products in relation to zinc release for zinc sheet and coated pre-weathered zinc at an urban and a marine atmospheric condition, Mater. Corros. 64 (2013) 300–308.
- [52] Y.Y. Chen, S.C. Chung, H.C. Shih, Studies on the initial stages of zinc atmospheric corrosion in the presence of chloride, Corros. Sci. 48 (2006) 3547–3564.
- [53] S. Adhami, M.L. Abel, C. Lowe, J.F. Watts, Failure of a Waterborne Primer Applied to Zinc Coated Steel, Surf. Interface Anal. 44 (2012) 1054–1058.
- [54] I. Suzuki, The behavior of corrosion products on zinc in sodium chloride solution, Corros.Sci. 25 (1985) 1029–1034.
- [55] Y. Meng, L. Liu, D. Zhang, C. Dong, Y. Yan, A.A. Volinsky, L.N. Wang, Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution, Bioact. Mater. 4 (2019) 87–96.
- [56] C. Pérez, A. Collazo, M. Izquierdo, P. Merina, X.R. Nóvoa, Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion process on coated galvanized steel in a salt spray fog chamber, Corrosion. 56 (2000) 1220–1232.
- [57] J. Sithole, B.D. Ngom, S. Khamlich, E. Manikanadan, N. Manyala, M.L. Saboungi, D. Knoessen, R. Nemutudi, M. Maaza, Simonkolleite nano-platelets: Synthesis and temperature effect on hydrogen gas sensing properties, Appl. Surf. Sci. 258 (2012)

7839-7843.

- [58] O. Schneider, R.G. Kelly, Localized coating failure of epoxy-coated aluminium alloy 2024-T3 in 0.5 M NaCl solutions: Correlation between coating degradation, blister formation and local chemistry within blisters, Corros. Sci. 49 (2007) 594–619.
- [59] J.E.O. Mayne, The mechanism of the inhibition of the corrosion of iron and steel by means of paint, Anti Corros. Methods Mater. 20 (1974) 286–290.
- [60] S.S. Jamali, D.J. Mills, Studying inhomogeneity of organic coatings using wire beam multielectrode and physicomechanical testing, Corros. Eng. Sci. Technol. 48 (2013) 489– 495.
- [61] L. Valentinelli, J. Vogelsang, H. Ochs, L. Fedrizzi, Evaluation of barrier coatings by cycling testing, Prog. Org. Coatings. 45 (2002) 405–413.
- [62] F. Mansfeld, M.W. Kendig, S. Tsai, Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements., Corrosion. 38 (1982) 478–485.
- [63] G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance - thermal cycling testing, Prog. Org. Coatings. 39 (2000) 67–78.
- [64] A.S. Castela, A.M. Simões, Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements, Prog. Org. Coatings. 46 (2003) 55–61.
- [65] A.S. Nguyen, N. Causse, M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Determination of water uptake in organic coatings deposited on 2024 aluminium alloy: Comparison between impedance measurements and gravimetry, Prog. Org. Coatings. 112 (2017) 93–100.
- [66] D.M.M. Brasher, A.H.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. 1. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, J. Appl. Chem. 4 (1954) 62–72.
- [67] I.C.P. Margarit-Mattos, EIS and organic coatings performance: Revisiting some key points, Electrochim. Acta. 354 (2020) 136725.
- [68] V. Shkirskiy, P. Volovitch, V. Vivier, Development of quantitative Local Electrochemical

Impedance Mapping: an efficient tool for the evaluation of delamination kinetics, Electrochim. Acta. 235 (2017) 442–452.

- [69] J.B. Jorcin, E. Aragon, C. Merlatti, N. Pébère, Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach, Corros. Sci. 48 (2006) 1779– 1790.
- [70] D.H. Van Der Weijde, E.P.M. van Westing, J.H.W. De Wit, Electrochemical techniques fot delamination studies, Corros. Sci. 36 (1994) 643–652.
- [71] M. Kendig, J. Scully, Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals, Corrosion. 46 (1990) 22–29.
- [72] T. Prosek, A. Nazarov, J. Stoulil, D. Thierry, Evaluation of the tendency of coil-coated materials to blistering: Field exposure, accelerated tests and electrochemical measurements, Corros. Sci. 61 (2012) 92–100.
- [73] C.G. Oliveira, M.G.S. Ferreira, Ranking high-quality paint systems using EIS. Part I: Intact coatings, Corros. Sci. 45 (2003) 123–138.
- [74] L. Fedrizzi, A. Bergo, F. Deflorian, L. Valentinelli, Assessment of protective properties of organic coatings by thermal cycling, Prog. Org. Coatings. 48 (2003) 271–280.
- [75] ASTM.D714-02, Standard test method for evaluating degree of blistering of paints, (2017) 5.
- [76] A.S. Castela, A.M. Simoes, An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part II: A complex equation of mixture, Corros. Sci. 45 (2003) 1647– 1660.
- [77] S.A. Lindqvist, Theory of dielectric properties of heterogeneous substances applied to water in a paint film., Corrosion. 41 (1985) 69–75.
- [78] C.G. Malmberg, A.A. Maryott, Dielectric constant of water from 0 to 100 C, J. Res. Natl.Bur. Stand. (1934). 56 (1956) 1–8.
- [79] A.S. Castela, A.M. Simões, Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements, Prog. Org. Coatings. 46 (2003) 130–134.

- [80] A. Roggero, L. Villareal, N. Caussé, A. Santos, N. Pébère, Correlation between the physical structure of a commercially formulated epoxy paint and its electrochemical impedance response, Prog. Org. Coatings. 146 (2020) 105729.
- [81] S. Shreepathi, S.M. Naik, M.R. Vattipalli, Water transportation through organic coatings: Correlation between electrochemical impedance measurements, gravimetry, and water vapor permeability, J. Coatings Technol. Res. 9 (2012) 411–422.
- [82] G. Lendvay-Gyorik, T. Pajkossy, B. Lengyel, Corrosion-protection properties of waterborne paint coatings as studied by electrochemical impedance spectroscopy and gravimetry, Prog. Org. Coatings. 56 (2006) 304–310.
- [83] C. Le Pen, C. Lacabanne, N. Pébère, Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy, Prog. Org. Coatings. 46 (2003) 77–83.
- [84] A. Miszczyk, K. Darowicki, Water uptake in protective organic coatings and its reflection in measured coating impedance, Prog. Org. Coatings. 124 (2018) 296–302.
- [85] T. Prosek, D. Thierry, A model for the release of chromate from organic coatings, Prog. Org. Coatings. 49 (2004) 209–217.
- [86] N. Coniglio, K. Nguyen, R. Kurji, E. Gamboa, Characterizing water sorption in 100% solids epoxy coatings, Prog. Org. Coatings. 76 (2013) 1168–1177.
- [87] G. Bierwagen, K. Allahar, B. Hinderliter, A.M.P. Simões, D. Tallman, S. Croll, Ionic liquid enhanced electrochemical characterization of organic coatings, Prog. Org. Coatings. 63 (2008) 250–259.
- [88] A. Cao-Paz, A. Covelo, J. Fariña, X.R. Nóvoa, C. Pérez, L. Rodríguez-Pardo, Ingress of water into organic coatings: Real-time monitoring of the capacitance and increase in mass, Prog. Org. Coatings. 69 (2010) 150–157.
- [89] J. Kittel, N. Celati, M. Keddam, H. Takenouti, New methods for the study of organic coatings by EIS: New insights into attached and free films, Prog. Org. Coatings. 41 (2001) 93–98.
- [90] A.S.L. Castela, A.M. Simões, M.G.S. Ferreira, E.I.S. evaluation of attached and free polymer films, Prog. Org. Coatings. 38 (2000) 1–7.

- [91] K. Wapner, M. Stratmann, G. Grundmeier, In situ infrared spectroscopic and scanning Kelvin probe measurements of water and ion transport at polymer/metal interfaces, Electrochim. Acta. 51 (2006) 3303–3315.
- [92] T. Nguyen, E. Byrd, D. Bentz, C. Lin, In situ measurement of water at the organic coating/substrate interface, Prog. Org. Coatings. 27 (1996) 181–193.
- [93] L. Philippe, C. Sammon, S.B. Lyon, J. Yarwood, An FTIR/ATR in situ study of sorption and transport in corrosion protective organic coatings 1. Water sorption and the role of inhibitor anions, Prog. Org. Coatings. 49 (2004) 302–314.
- [94] S. Marais, M. Metayer, T.Q. Nguyen, M. Labbe, J.M. Saiter, Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins - influence of resin curing, Eur. Polym. J. 36 (2000) 453–462.
- [95] E. Almeida, M. Balmayore, T. Santos, Some relevant aspects of the use of FTIR associated techniques in the study of surfaces and coatings, Prog. Org. Coatings. 44 (2002) 233–242.
- [96] E. Kretschmann, H. Raether, Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light, Z. Naturforsch. 23 (1968) 2135–2136.
- [97] M. Öhman, D. Persson, An integrated in situ ATR-FTIR and EIS set-up to study buried metal-polymer interfaces exposed to an electrolyte solution, Electrochim. Acta. 52 (2007) 5159–5171.
- [98] P. Taheri, H. Terryn, J.M.C. Mol, Studying interfacial bonding at buried polymer-zinc interfaces, Prog. Org. Coatings. 89 (2015) 323–331.
- [99] S. Duval, Y. Camberlin, M. Glotin, M. Keddam, F. Ropital, H. Takenouti, Characterization of organic coatings in sour media and influence of polymer structure on corrosion performance, Prog. Org. Coatings. 39 (2000) 15–22.
- [100] P. Bonin, A. Roggero, N. Caussé, N. Pébère, D. Thierry, N. Le Bozec, Impedance analysis of the barrier effect of coil-coated materials: Water uptake and glass transition variations, Prog. Org. Coatings. 153 (2021) 1–9.
- [101] A. Triki, M. Guicha, M. Ben Hassen, M. Arous, Z. Fakhfakh, Studies of dielectric

relaxation in natural fibres reinforced unsaturated polyester, J. Mater. Sci. 46 (2011) 3698–3707.

- [102] P.J.W. Debye, Polar molecules, The Chemical Catalog Company, Inc., New York, 1929.
- [103] K.S. Cole, R.H. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics, J. Chem. Phys. 9 (1941) 341–351.
- [104] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, Polymer (Guildf). 8 (1967) 161–210.
- [105] J.R. Scully, Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 979–990.
- [106] S. Shreepathi, A.K. Guin, S.M. Naik, M.R. Vattipalli, Service life prediction of organic coatings: Electrochemical impedance spectroscopy vs actual service life, J. Coatings Technol. Res. 8 (2011) 191–200.
- [107] F. Mahdavi, M. Forsyth, M.Y.J. Tan, Techniques for testing and monitoring the cathodic disbondment of organic coatings: An overview of major obstacles and innovations, Prog. Org. Coatings. 105 (2017) 163–175.
- [108] D.H.V.D. Weijde, E.P.M.V. Westing, J.H.W.D. Wit, EIS Measurements on Artificial blisters in organic coatings, Electrochim. Acta. 41 (1996) 1103–1107.
- [109] P.H. Bottelberghs, G.H.J. Broers, Interfacial impedance behaviour of polished and paint platinum electrodes at Na2WO4-Na2MoO4 solid electrolytes, J. Electroanal. Chem. 67 (1976) 155–167.
- [110] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: Electrochemical mechanism and novel methods of investigation, Electrochim. Acta. 45 (2000) 2515–2533.
- [111] M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Coupled Resistivity and Permittivity Distributions in Films, J. Electrochem. Soc. 158 (2011) C424–C428.
- [112] A. Lasia, The Origin of the Constant Phase Element, J. Phys. Chem. Lett. 13 (2022) 580-

589.

- [113] A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, Prog. Org. Coatings. 26 (1995) 1–28.
- [114] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) C452.
- [115] V.M.-W. Huang, V. Vivier, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, The Apparent Constant-Phase-Element Behavior of an Ideally Polarized Blocking Electrode, J. Electrochem. Soc. 154 (2007) C81–C88.
- [116] P. Córdoba-Torres, A generalized expression for the resistivity distribution in films: from the Young model to constant-phase element (CPE) behavior, Electrochim. Acta. 241 (2017) 535–543.
- [117] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, Constant-Phase-Element Behavior Caused by Resistivity Distributions in Films, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) C452–C457.
- [118] L. Young, Anodic Oxide Films Part 4.-The interpretation of impedance measurments on oxide coated electrodes on niobium, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1250.
- [119] L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Lestrade, H. Takenouti, Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture, Surf. Technol. 4 (1976) 237–254.
- [120] H.P. Hack, J.R. Scully, Defect Area Determination of Organic Coated Steels in Seawater Using the Breakpoint Frequency Method, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 33–40.
- [121] K.N. Hosbein, N.A. Swartz, T.L. Clare, Electrochemical identification and categorization of the protective quality of intact and damaged coatings, Electroanalysis. 26 (2014) 1935–1944.
- [122] C. Corfias, N. Pebere, C. Lacabanne, Characterization of a thin protective coating on galvanized steel by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method, Corros. Sci. 41 (1999) 1539–1555.

- [123] R. Hirayama, S. Haruyama, Electrochemical impedance for degraded coated steel having pores, Corrosion. 47 (1991) 952–958.
- [124] F. Mansfeld, C.H. Tsai, Determination of coating deterioration with EIS. I. Basic relationships, Corrosion. 47 (1991) 958–963.
- [125] A. Amirudin, D. Thierry, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anticorrosive pigments in epoxy-polyamide resin, Br. Corros. J. 30 (1995) 128–134.
- [126] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275–295.
- [127] V. Upadhyay, D. Battocchi, Exploring the combined effect of DC polarization and high temperature exposure on the barrier properties of organic coatings, Prog. Org. Coatings. 110 (2017) 42–46.
- [128] I. de la Corrosion, https://www.institut-corrosion.fr/activites/sites-dexpositionnaturelle/, (n.d.) Consultée le 26.02.2022.
- [129] NF.EN.ISO.9227, Corrosion tests in artificial atmospheres Salt spray tests, (2017) 18p.
- [130] NF.EN.ISO.2812-2, Paint and varnishes Determination of resistance to liquids Part2:Water immersion method, (2018) 4p.
- [131] H. Ochs, J. Vogelsang, Effect of temperature cycles on impedance spectra of barrier coatings under immersion conditions, Electrochim. Acta. 49 (2004) 2973–2980.
- [132] F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi, C. Zanella, Comparison of organic coating accelerated tests and natural weathering considering meteorological data, Prog. Org. Coatings. 59 (2007) 244–250.
- [133] ASTM.D610, Standard practice for evaluating degree of rusting on painted steel surfaces, (2019) 6.
- [134] M.E. Angeles, C.R. Magaa, F.S. Vázquez, F.J. Rodríguez, Thermal ageing of barrier pigment paint films, Anti-Corrosion Methods Mater. 54 (2007) 341–345.

- [135] A. Roggero, N. Caussé, E. Dantras, L. Villareal, A. Santos, N. Pébère, In situ study of the temperature activated kinetics of water sorption in an epoxy varnish, Polymer (Guildf).
 213 (2021) 123206.
- [136] M.E. Angeles, F. Rodríguez, C. Magaña, Effect of heating on the performance of anticorrosive coatings, Pigment Resin Technol. 41 (2012) 42–48.
- [137] A. Bergo, L. Fedrizzi, Thermal aging of painted galvanized steel after mechanical deformation, Prog. Org. Coatings. 52 (2005) 328–338.
- [138] C. Fan, J. Shi, K. Dilger, Water uptake and interfacial delamination of an epoxy-coated galvanized steel: An electrochemical impedance spectroscopic study, Prog. Org. Coatings. 137 (2019) 105333.
- [139] G. Bouvet, D.D. Nguyen, S. Mallarino, S. Touzain, Analysis of the non-ideal capacitive behaviour for high impedance organic coatings, Prog. Org. Coatings. 77 (2014) 2045– 2053.
- [140] NF.EN.ISO.16773, Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes métalliques revêtues et non revêtues, (2016) 81p.
- [141] A.K. Jonscher, review article The ' universal ' dielectric response, Nature. 267 (1977) 673–679.
- [142] G.W. Walter, The application of impedance methods to study the effects of water uptake and chloride ion concentration on the degradation of paint films-II. Free films and attached/free film comparisons, Corros. Sci. 32 (1991) 1085–1103.
- [143] M.M. Wind, H.J.W. Lenderink, A capacitance study of pseudo-fickian diffusion in glassy polymer coatings, Prog. Org. Coatings. 28 (1996) 239–250.
- [144] H. Vogel, The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature, Phys. Z. 22 (1921) 645–646.
- [145] A. Apicella, C. Migliaresi, L. Nicodemo, L. Nicolais, L. Iaccarino, S. Roccotelli, Water sorption and mechanical properties of a glass-reinforced polyester resin, Composites.
 13 (1982) 406–410.
- [146] B.D. Hirschorn, Distributed time-constant impedance responses interpreted in terms of

physically meaningful properties, PhD Diss. (2010) 1–188.

- [147] M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry, M.C. Arevalo, The influence of a thin electrolyte layer on the corrosion process of zinc in chloride-containing solutions, Corros. Sci. 33 (1992) 1243–1252.
- [148] S. He, H. Zhong, EIS study of corrosion behavior of hot-dip galvanized steel in 5% NaCl aqueous solution, Adv. Mater. Res. 335–336 (2011) 779–782.
- [149] A.P. Yadav, Electrochemical Impedance Response of Zn and Galvanized Steel Corroding under Marine Atmospheric Environments, J. Nepal Chem. Soc. 23 (2008) 33–42.
- [150] M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B129–B136.

Résumé : Ces travaux de thèse ont eu pour but d'étudier deux systèmes de tôles prélaquées à base de polyester (PES 1 et PES 2) par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) en immersion dans une solution de NaCl 0,5 M à des températures allant de l'ambiante à 60 °C pour identifier des marqueurs de vieillissement (polymère, interface) sur les données de SIE. A température ambiante, la réponse en impédance des deux systèmes est très similaire mais une analyse fine des données a permis d'identifier des différences de prise en eau et de mobilité moléculaire, les deux étant liées par le phénomène de plastification. La comparaison a été rendu possible grâce à la prise en compte des différences d'état initial entre les deux systèmes (fraction volumique en eau, transition vitreuse). Les essais en température ont mis en évidence une accélération drastique de la plastification (augmentation de la prise en eau et diminution du temps de relaxation associé à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse). Ils ont aussi permis de montrer que, sur ces systèmes très capacitifs à température ambiante, des mécanismes de conductivité (comportement résistif) pouvaient être déclenchés dans des gammes de fréquence observables par SIE. Ces mécanismes, qui correspondent à un transport de charges électriques à travers le revêtement polymère, sont en effet activés thermiquement, mais également favorisés par la prise en eau et l'augmentation de la mobilité moléculaire. L'augmentation de la température en isotherme permet une accélération suffisante du vieillissement des systèmes étudiés pour permettre le déclenchement du cloquage dans des délais raisonnables. L'apparition de cloques sur les systèmes étudiés est assimilée à l'apparition de la corrosion, qui est détectée sur les spectres d'impédance par une chute brutale du module à basse fréquence. Pour les deux systèmes, les surfaces affectées par le cloquage au cours du temps, estimées à partir des mesures de SIE, présentent des évolutions similaires aux surfaces de cloquage détectées optiquement. Ceci montre un lien étroit entre corrosion et développement de la cloque, sans pouvoir dire si la corrosion est la cause ou une résultante du cloquage. Les résultats de SIE à 60 °C montrent une différence notable de comportement des deux systèmes vis-à-vis du cloquage. Les cloques apparaissent plus tôt pour le système PES 1 et se développent rapidement sur toute la surface alors que pour le système PES 2, le développement des cloques est très limité pendant des temps d'immersion relativement longs. Dans les conditions des mesures de SIE, le système PES 2 serait plus performant vis-à-vis du cloquage que le système PES 1.

Une originalité de ces travaux de thèse est de proposer une analyse SIE en température pour accélérer le vieillissement, déclencher le cloquage, et identifier les lois de comportement en température des différentes propriétés suivies.

Abstract : This thesis reports the study of two PES-based coil coatings (PES 1 and PES 2) by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The coil coatings were placed in immersion in an aqueous solution containing 0.5 M NaCl at temperature ranging from 20 °C to 60 °C, and the corresponding EIS data was exploited in order to identify ageing markers (polymer, interface). Although the two systems showed a similar behavior at room temperature, variations in water uptake and in molecular mobility were noticed through analysis of EIS data. Water uptake and molecular mobility were correlated to the plasticization of the coating. The comparative study between the two systems was further solidified with a characterization of the initial state of the materials, in particular water fraction within the coatings and polymer glass transition.

The acceleration of plasticization was demonstrated through an increase of the applied temperature, leading to an increase in the water uptake and a decrease of the relaxation time associated to the dielectric manifestation of the glass transition. This set of experiments further showed that the electrical conductivity (resistive behavior) could be monitored within the frequency range of EIS, and this even for systems capacitive at room temperature. This can be explained by the thermal activation of the electrical charge transport through the coating, further enhanced by water uptake and molecular mobility increases. The ageing of coil coatings was found sufficiently accelerated from 40 °C isothermal experiment, which resulted in blistering events within moderate delays. Detection of blistering was correlated to corrosion phenomena and detected on EIS through a sharp decrease in low frequency modulus. Blistered surfaces calculated from impedance were found to be similar to the one observed with optical techniques for both systems. These similar results demonstrate a direct relationship between corrosion and blistering, yet without an indication as to whether corrosion is a cause or consequence of blistering. Significant differences in behavior were shown on the EIS spectra after immersion at 60 °C. Blisters appeared earlier and developed faster on the whole surface of the sample for PES 1. On the contrary, the blister expansion was limited for extensive period of time for PES 2. Furthermore, system PES 2 showed an improve resistance to blistering compared to PES 1 within the EIS experimental conditions.

One innovative character of this work lies in the use of thermally enhanced EIS to monitor ageing of materials in function of immersion temperature, including the appearance and surface characterization of blistering events.