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 :

Mme LAURA VILLAREAL

le vendredi 26 juin 2020

Titre :

Couplage des analyses calorimétrique, gravimétrique et électrochimique pour l'étude de l'effet barrière de peintures anticorrosion.

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, CNRS PARIS

Membre(s) du jury :

M. PIERRE GROS, UNIVERSITE TOULOUSE 3, Président

M. EMMANUEL ARAGON, UNIVERSITE DE TOULON, Membre

Mme NADINE PEBERE, CNRS TOULOUSE, Membre

M. NICOLAS CAUSSE, CNRS TOULOUSE, Membre

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été menés dans le cadre d'un partenariat CIFRE au Centre Interuniversitaire de Recherche et de l'Ingénierie des MATériaux (CIRIMAT) à Toulouse, au sein de l'équipe « SURFaces : réactivité-protection » et chez Peintures Maestria à Pamiers.

Je tiens à remercier tout d'abord ma directrice de thèse Nadine Pébère qui m'a apporté beaucoup de rigueur dans mon travail grâce à la grande qualité de son encadrement et à sa disponibilité. J'ai énormément appris à ses côtés tant sur le plan scientifique que professionnel. J'ai beaucoup apprécié de découvrir le vaste monde de la recherche à travers les différents congrès scientifiques auxquels j'ai pu assister à ses côtés.

J'exprime mes plus profonds remerciements à mon co-directeur de thèse Nicolas Caussé qui s'est énormément investi. Son niveau d'exigence élevé et ses riches compétences scientifiques m'ont poussé à aller chercher le meilleur de moi-même. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour m'avoir fait confiance dans cette aventure et de m'avoir toujours encouragé même en période de doutes.

Je remercie chaleureusement Audrey Santos, ingénieure de recherche chez Peintures Maestria, pour son encadrement au sein de l'entreprise. Ses qualités humaines et son soutien m'ont beaucoup aidé à prendre confiance en mes idées et à atteindre mes objectifs.

Je remercie Pierre Gros, professeur au Laboratoire de Génie Chimique à Toulouse d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse à la dernière minute. J'adresse également mes remerciements à Annick Hubin, professeure au sein du groupe Electrochemical and Surface Engineering à Brussel et Vincent Vivier, directeur de recherche CNRS au Laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques (LISE) de Paris, de m'avoir fait l'honneur de rapporter

ce travail de thèse. Pour leur présence et leur participation au sein de mon jury de soutenance, je remercie également Emmanuel Aragon, maître de conférences au Laboratoire Matériaux Polymères-Interfaces-Environnement Marin à Toulon, Mathieu Gibilaro, maître de conférences au Laboratoire Génie Chimique à Toulouse et Julie Bernard, ingénieure de recherche chez EDF-DIPNN à Aix-en-Provence.

Je remercie également Aurélien Roggero pour son aide précieuse, sa patience et sa forte implication dans ces travaux qui ont largement contribué au bon déroulement de cette thèse.

Je tiens à remercier Françoise DeBon et Dominique Andreu, respectivement ingénieure de recherche et directeur du laboratoire chez Peintures Maestria, qui ont toujours été présents à mes côtés pour me prodiguer leurs conseils et leur savoir-faire dans le métier de formulateur. Je remercie également l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu interagir au sein de l'entreprise Peintures Maestria et plus particulièrement Thomas, Christa, Enora, Alexandre et Émeric qui m'ont souvent apporté leur aide au cours de ces trois années de thèse.

Je tiens à remercier mes acolytes de l'équipe SURF pour les discussions scientifiques et non scientifiques, ainsi que pour les supers moments d'amitié qu'on a pu passer en dehors du labo également. Je remercie en particulier Jordan d'avoir été mon meilleur allié et un véritable ami depuis le départ, Samuel pour son aide et son soutien, Clément pour les discussions entre deux stops sur Toulouse, Émilie pour sa générosité, Pierre le petit frère doctorant pour sa disponibilité et Son pour son humour et pour m'avoir légué son ordinateur et son bureau.

J'adresse aussi mes remerciements à Tom d'avoir toujours été un bon ami et une oreille attentive pour discuter de tout et rien quand je faisais irruption dans son bureau pour le thé. De même, pour les moments sympathiques qu'on a passés ensemble et les discussions parfois un peu trop longues, je remercie mes nombreux collègues de bureau : Nizar qui m'en a fait voir de toutes les couleurs, Yann qui m'a accueilli chaleureusement et avec qui j'ai bien rigolé, Ambra pour les discussions entre filles, Richard pour toute sa bienveillance, Yohan pour sa sympathie, Manon pour sa gentillesse, Farouk et Philippe pour les moments de rire qu'on a eu ensemble.

Je remercie aussi Ionela, Nesrine et Suzanne pour leur soutien surtout dans ces derniers mois assez particuliers en conditions de confinement Covid-19, et avec qui j'ai partagé beaucoup de bons moments depuis.

À tous les membres du CIRIMAT que j'ai pu côtoyer de près ou de loin, je les remercie pour les bons moments passés au sein du laboratoire durant ces trois années de thèse. Je souhaite notamment remercier Daniel, Diane et Olivier pour leur sympathie et leur disponibilité. Pour les agréables moments passés tous ensemble, je tiens à remercier Antoine pour sa sympathie, les nombreux échanges et sa confiance à la découverte des ramens et bubble tea, Loïc pour sa bonne humeur, son attention des petits détails et ses tutos improvisés de Wing-chun dans le bureau, Clément pour son attention et pour m'avoir confié Nissou un temps, Adrien pour son humour pas toujours simple à suivre, Romain pour sa joie de vivre communicative, Maxime pour les longues discussions sur tous les sujets possibles et imaginables, Adeline pour les bons moments de rire, Nathan pour les débats Pokémon, Matthieu pour sa gentillesse, Ghadi pour m'avoir fait découvrir les étranges mimiques libanaises, Bruno pour avoir pris le temps d'écouter toutes mes histoires interminables et Pierre pour les discussions et sa patience pour avoir réussi à m'apprendre à skier avec Maylis alors que c'était pas gagné d'avance.

Pour terminer, je remercie ma famille qui m'a toujours soutenu et encouragé, ce qui m'a permis de garder la tête à la surface même dans les moments difficiles.

Table des matières

Introduction 1
Chapitre I Synthèse bibliographique 5

I.1. Protection contre la corrosion par les revêtements organiques 6
I.1.1. Systèmes de peintures anticorrosion 6
I.1.2. Mécanismes de protection contre la corrosion 7
I.1.2.1. Protection active 8
I.1.2.2. Adhésion au support 8
I.1.2.3. Effet barrière 10
I.1.2.4. Durabilité de la protection par un revêtement polymère 13

I.2. Caractérisation des performances des revêtements organiques 15
I.2.1. Caractérisation de la mobilité moléculaire 15
I.2.2. Caractérisation de la protection à l'aide de la SIE 16
I.2.3.1. Propriétés barrière et prise en eau 17
I.2.2.2. Corrélation entre l'effet barrière et la structure physique du revêtement . 20
I.2.3. Évaluation des performances par des tests normalisés 23

I.3. Peintures en phase aqueuse 24
I.3.1. Formulation des peintures hydrodiluables 24
I.3.2. Formation du film 26
1.3.2.1. Étapes de formation du film 26
1.3.2.2. Caractérisation de la formation du film 28
I.3.3. Influence de la structure du film sur les propriétés barrière 30

I.3.3.1. Prise en eau des revêtements en phase aqueuse 30
I.3.3.2. Rôle de la mobilité moléculaire sur les étapes de coalescence et de réticulation 31
I.4. Conclusions 33
Chapitre II Matériaux, méthodes et conditions expérimentales 35
II.1. Matériaux 36
II.1.1. Substrat 36
II.1.2. Revêtement organique en phase solvant à haut extrait sec (HES) 36
II.1.3. Revêtement organique en phase aqueuse 39
II.2. Méthodes et conditions expérimentales 42
II.2.1. Tests normalisés de vieillissement accéléré 42
II.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) 44
II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle (ACD) 45
II.2.4. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) 45
II.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 46
II.2.6. Mesures gravimétriques 46
II.2.7. Microscopie optique 47
II.2.8. Mesure de la température minimale de formation du film (TMFF) 47
II.2.9. Micro-extraction en phase solide (SPME) 48
Chapitre III Caractérisation du revêtement en phase solvant à haut extrait sec (HES) 49
III.1. Résultats des tests industriels pour l'évaluation des performances du revêtement 50
III.2. Caractérisation des propriétés barrière du revêtement 53
III.2.1. Structure physique initiale : influence du temps de séchage à l'air 53
III.2.2. Analyse des diagrammes d'impédance électrochimique 56
III.2.3. Prise en eau : comparaison entre SIE et gravimétrie 58
III.2.4. Évolution de la structure physique au cours de l'immersion 63
III.2.5. Réponse du revêtement HES après recuit thermique 73
III.3. Conclusions 79
Chapitre IV Caractérisation d'un revêtement en phase aqueuse 81
IV.1. Formation du film 83
IV.1.1. Évaporation de l'eau 83
IV.1.2. Coalescence des particules de résine époxyde 84

IV.2. Formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel 87
IV.2.1. Formulation modèle 87
IV.2.2. Influence des additifs : vernis 92
IV.2.3. Formulation complète : revêtement PAM 95
IV.3. Caractérisation de l'effet barrière du revêtement en phase aqueuse 98
IV.3.1. Formulation modèle à la stœchiométrie 99
IV.3.2. Protection contre la corrosion du revêtement PAM 102
IV.3.3. Performances du revêtement PAM aux essais industriels 107
IV.4. Conclusions 113
Conclusions générales 115
Bibliographie 119

Introduction

La durabilité des structures métalliques nécessite une politique de prévention et de lutte contre la corrosion, de la conception à la maintenance d'un ouvrage. Au-delà des précautions de dispositions constructives, c'est aujourd'hui la mise en peinture qui prévaut pour assurer une haute durabilité des aciers.

Les structures métalliques en acier au carbone (comme les plateformes pétrolières, les structures offshores, les écluses et les bacs de stockage) en milieux immergés, sont soumises à un environnement particulièrement agressif qui dégrade leur intégrité et génère des coûts de maintenance élevés. Afin de minimiser la fréquence des travaux de maintenance, les donneurs d'ordre cherchent à augmenter la durabilité des revêtements organiques utilisés pour la protection. Par ailleurs, les directives européennes en matière de protection de l'environnement et les réglementations pour la protection de l'hygiène, de la santé et de l'environnement imposent de profonds changements qui incitent les fabricants à reconsidérer leurs produits et donc, à innover. Un des principaux axes de travail concerne la suppression des solvants organiques des peintures. Les émissions de composés organiques volatils (COV) lors du séchage du revêtement contribuent à la pollution de l'air. Trois pistes sont explorées pour répondre à ce nouveau challenge : le développement de peintures à haut extrait sec (HES), de peintures sans solvant ou encore de peintures en phase aqueuse.

Peintures Maestria propose un certain nombre de revêtements HES et sans solvant performants pour la protection de structures en acier immergées comme une alternative aux revêtements en phase solvant. L'enjeu reste encore de développer des revêtements en phase aqueuse aussi performants pour répondre aux exigences actuelles visant à éliminer les COV des formulations de peinture. À ce jour, les revêtements en phase aqueuse pour la protection contre

la corrosion en milieux immergés sont peu développés, contrairement au secteur du bâtiment pour lequel le milieu, et donc les exigences de performances, sont moins sévères. Le manque de retour d'expériences sur de nouveaux revêtements en phase aqueuse rend d'autant plus nécessaire l'approfondissement des connaissances sur leurs structures, leurs propriétés intrinsèques et leurs mécanismes de vieillissement en milieu agressif. Ces travaux s'inscrivent dans cette thématique qui vise à élaborer un revêtement plus respectueux de l'environnement et de la santé pour la protection des structures en acier immergées en eau de mer.

Un important travail en entreprise a donc été consacré à l'élaboration d'une peinture en phase aqueuse de type époxy-amine. Pour ce faire, une formule d'orientation a été utilisée sur les recommandations d'un fournisseur de résine. Des modifications de la formulation ont ensuite été apportées grâce au savoir-faire de Peintures Maestria afin notamment, d'améliorer sa mise en œuvre. Un revêtement appelé PAM (Phase Aqueuse Maestria) a donc été mis au point dans le cadre de ces travaux. Celui-ci a montré des résultats encourageants lors d'essais de qualification préliminaires (non présentés dans ce travail). Au-delà du manque d'expertise de Peintures Maestria face à la protection contre la corrosion en milieux immergés par des revêtements bi-composants époxy-amine en phase aqueuse, une mauvaise compréhension des mécanismes de formation de ces films a également été identifiée. Des analyses complémentaires aux tests industriels ont ainsi été proposées pour accompagner la méthodologie traditionnelle de formulation empirique basée sur l'expérience du formulateur et de nombreux essais-erreurs.

Avant cela, un revêtement à base époxy en phase solvant à haut extrait sec (HES) parmi les plus performants pour la protection contre la corrosion de structures en acier en immersion a été caractérisé pour servir de référence afin, dans un deuxième temps, d'identifier des pistes d'amélioration du niveau de performances du revêtement en phase aqueuse en cours de développement.

Ces travaux de thèse sont basés sur le couplage de différentes techniques, à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et des analyses physico-chimiques des polymères (analyse calorimétrique différentielle). Ce couplage de techniques a permis de questionner la notion d'effet barrière pour la protection contre la corrosion et de considérer le rôle du polymère dans ce mécanisme (mobilité moléculaire, propriétés diélectriques).

Ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique en lien avec les différents points abordés au cours de ces travaux. Tout d'abord, des généralités sur les peintures anticorrosion et leurs mécanismes de protection contre la corrosion seront rappelés, en apportant une attention particulière à la notion d'effet barrière. Puis, les méthodes de caractérisation des performances des revêtements anticorrosion seront exposées. Enfin, les mécanismes de la formation du film des revêtements en phase aqueuse seront présentés dans le but d'identifier les points spécifiques qui permettent d'expliquer les performances à ce jour insuffisantes de ces revêtements.

Dans le chapitre II, les matériaux ainsi que les méthodes et conditions expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude seront présentés.

Dans le chapitre III, le revêtement HES de référence sera caractérisé dans un premier temps par des tests industriels normalisés. Dans un second temps, les marqueurs des propriétés barrière seront identifiés et analysés de manière approfondie. Pour ce faire, la structure physique du revêtement HES sera préalablement étudiée avant exposition à un milieu agressif. Puis, des mesures d'impédance électrochimique seront présentées au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. La prise en eau déterminée à partir des données d'impédance sera mise en regard avec des mesures gravimétriques réalisées sur des films libres. Ensuite, un suivi de la structure physique du polymère sera réalisé au cours de l'immersion pour déterminer son rôle sur les propriétés barrière de la peinture. Pour finir, ce revêtement HES sera comparé avec un revêtement HES présentant une structure stabilisée par un recuit à 180 °C pendant 1 h.

Le chapitre IV visera à mieux comprendre la formation d'un réseau polymère d'un revêtement en phase aqueuse dans le but d'améliorer son niveau de protection en milieu immergé par rapport au revêtement HES de référence. Dans une première partie, les étapes de la formation du film et du réseau tridimensionnel du revêtement en phase aqueuse seront caractérisées pour des niveaux de formulation allant d'une formulation modèle à un revêtement entièrement formulé. Différentes techniques de caractérisation (microscopie optique, mesures gravimétriques, spectrométrie infrarouge et analyse calorimétrique différentielle) seront mises en œuvre. Dans une deuxième partie, des mesures d'impédance électrochimiques et des tests de vieillissement accéléré seront présentés afin d'évaluer les performances du revêtement PAM lors de l'exposition à des environnements agressifs pour différents rapports stœchiométriques de fonctions réactives.

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

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Sommaire

I.1. Protection contre la corrosion par les revêtements organiques 6

I.1.1. Systèmes de peintures anticorrosion 6

I.1.2. Mécanismes de protection contre la corrosion 7

I.1.2.1. Protection active 8

I.1.2.2. Adhésion au support 8

I.1.2.3. Effet barrière 10

I.1.2.4. Durabilité de la protection par un revêtement polymère 13

I.2. Caractérisation des performances des revêtements organiques 15

I.2.1. Caractérisation de la mobilité moléculaire 15

I.2.2. Caractérisation de la protection à l'aide de la SIE 16

I.2.3.1. Propriétés barrière et prise en eau 17

I.2.2.2. Corrélation entre l'effet barrière et la structure physique du revêtement . 20

I.2.3. Évaluation des performances par des tests normalisés 23

I.3. Peintures en phase aqueuse 24

I.3.1. Formulation des peintures hydrodiluables 24

I.3.2. Formation du film 26

1.3.2.1. Étapes de formation du film 26

1.3.2.2. Caractérisation de la formation du film 28

I.3.3. Influence de la structure du film sur les propriétés barrière 30

I.3.3.1. Prise en eau des revêtements en phase aqueuse 30

I.3.3.2. Rôle de la mobilité moléculaire sur les étapes de coalescence et de réticulation 31

I.4. Conclusions 33

Tout d'abord, les mécanismes de protection contre la corrosion seront rappelés pour mieux définir la notion d'effet barrière des revêtements organiques. Ensuite, différentes méthodes de caractérisation des performances des peintures anticorrosion seront détaillées en apportant une attention particulière à la spectroscopie d'impédance électrochimique. Enfin, une partie sera consacrée à l'identification des verrous scientifiques liés aux peintures en phase aqueuse.

I.1. Protection contre la corrosion par les revêtements organiques

I.1.1. Systèmes de peintures anticorrosion

La norme NF EN ISO 4618 [1] décrit une peinture comme étant « un produit liquide ou en poudre pigmenté qui, appliqué sur un subjectile, forme un feuil opaque ayant des qualités protectrices, décoratives ou techniques particulières ». Cinq grandes familles de composants constituent la formulation d'une peinture : le liant, les charges, les pigments, les adjuvants et les solvants.

Le liant constitue la matrice polymère qui confère les propriétés physico-chimiques et mécaniques au revêtement. Les résines époxydes sont les plus répandues sur le marché de la protection des structures métalliques pour leur résistance élevée à la corrosion et aux espèces agressives, ainsi que pour leur forte adhérence sur acier [2–5]. Les pigments et les charges apportent les propriétés optiques et décoratives visées et servent également à renforcer les propriétés rhéologiques (viscosité, écoulement, thixotropie) de la peinture. Certains pigments dits « inhibiteurs » ou « anticorrosion » ont pour but de limiter le développement de la corrosion à l'interface métal/revêtement ; c'est le cas des phosphates de zinc [6,7]. Hernandez *et al.* [8] et Naderi *et al.* [9] ont montré que l'incorporation d'un pigment à base de phosphate de zinc-aluminium dans les revêtements époxy en phase aqueuse améliore significativement la protection contre la corrosion de l'acier par un mécanisme de dissolution-précipitation en milieu alcalin, et ralentit le processus de délamination de la peinture. Les adjuvants également appelés additifs (agents de mouillage et de dispersion, agents épaississants, émulsifiants, agents de coalescence, anti-mousses, anti-flash rust, promoteurs d'adhésion) sont incorporés en faible quantité dans la formulation. Ils sont indispensables à la fabrication du produit, à sa conservation ou encore à une meilleure application de la peinture. Pour les formulations en phase aqueuse, les agents anti-flash rust permettent de retarder l'initiation de la corrosion au

moment de l'application et de l'étape d'évaporation de l'eau, en particulier sur acier décapé par projection d'abrasifs. Enfin, les solvants sont des substances volatiles qui permettent entre autres la solubilisation du liant et qui influencent, selon leur vitesse d'évaporation, le temps de séchage du film. Les solvants améliorent l'étalement de la peinture sur le substrat pour l'obtention d'un film tendu et homogène.

Depuis la directive européenne 2004/42/CE [10] concernant la protection de la santé et de l'environnement, le recours aux solvants organiques s'est considérablement réduit dans la formulation des peintures. À ce jour, la meilleure alternative aux peintures traditionnelles en phase solvant est l'utilisation de peintures à haut extrait sec (HES) ou sans solvant. Par définition, une peinture HES présente un extrait sec volumique supérieur à 80 % [3]. La quantité de solvant organique étant réduite dans la formulation de ces peintures, les émissions de composés organiques volatils (COV) sont limitées. Une autre alternative est l'utilisation de solvants respectueux de l'environnement comme l'eau, mais cela rend plus complexe la fabrication des peintures, notamment en termes de solubilisation des liants (ce sujet sera discuté plus loin dans ce chapitre).

Un système anticorrosion est constitué par la superposition de plusieurs couches de peintures (primaire/intermédiaire/finition) ayant chacune des propriétés et fonctions différentes. Le primaire est directement en contact avec le support métallique et doit assurer une adhésion efficace sur ce dernier. La couche de peinture intermédiaire a pour rôle de ralentir le transport d'espèces agressives jusqu'à l'interface avec le métal. Enfin, la couche de finition est directement exposée à l'environnement externe et confère au système sa coloration, sa brillance et une résistance aux ultra-violets. Les performances et la durabilité d'un système anticorrosion vont dépendre à la fois de la formulation, mais également de l'environnement d'exposition [7]. La classe de qualification d'un système de peintures est définie selon son aptitude à résister au milieu dans lequel il est exposé. Par exemple, un système destiné à la protection des parties immergées des structures en eau de mer, appartient à une classe dite Im2 (NF EN ISO 12944-2 [11]).

I.1.2. Mécanismes de protection contre la corrosion

Un revêtement organique, déposé sur un substrat métallique, assure sa protection contre la corrosion grâce à trois mécanismes complémentaires et liés : la protection active (inhibiteurs de corrosion), l'adhésion au support et l'effet barrière [12,13].

I.1.2.1. Protection active

Une des manières de limiter l'initiation de la corrosion sous le revêtement est l'incorporation de pigments inhibiteurs de corrosion. Ces pigments plus ou moins solubles inhibent les réactions anodiques et/ou cathodiques. Le choix de l'inhibiteur de corrosion dépend fortement du système considéré [14]. Il doit répondre à de nombreux critères : (i) son efficacité doit couvrir un large domaine de pH, (ii) le composé formé lors de l'inhibition à l'interface ne doit pas altérer l'adhésion du film au substrat, (iii) sa solubilité, qui dépend des interactions polymères/charges, doit être suffisante pour diffuser jusqu'au substrat. Tous les systèmes de peinture ne contiennent pas nécessairement d'inhibiteurs de corrosion, mais ils sont fortement recommandés pour les revêtements primaires [15].

Aujourd'hui, en raison de l'effet cancérogène des chromates, de nombreuses études sont menées sur des pigments de substitution comme les pigments à base de phosphates de zinc et de phosphates de zinc modifiés avec de l'aluminium ou du molybdène, qui augmentent leur solubilité [8,9,16–19]. L'initiation de la corrosion entraîne des modifications locales du pH par l'accumulation des OH^- à l'interface, et conduit à la formation de cloques et à la délamination du revêtement. Les pigments anticorrosion à base de phosphate se solubilisent avec la modification du pH et forment une couche protectrice à l'interface revêtement/métal. Lors d'une étude sur l'effet inhibiteur d'un pigment de phosphate de zinc-aluminium incorporé dans un revêtement polyépoxy en phase aqueuse et déposé sur acier, Hernandez *et al.* ont montré par des analyses en spectroscopie Raman la présence d'espèces Na, Zn et P accumulées à l'interface sous une cloque [20]. En l'absence de délamination ou de cloques, ces espèces n'ont pas été observées à l'interface, ce qui a permis de mettre en évidence un mécanisme de dissolution-précipitation du pigment anticorrosion, activé localement par une modification du pH.

I.1.2.2. Adhésion au support

L'adhésion au support et la protection contre la corrosion sont deux propriétés étroitement liées dans le ralentissement des phénomènes de délamination et de cloquage du revêtement [12,21,22]. Il est difficile de déterminer si le développement de la corrosion est à l'origine de la perte d'adhésion ou bien si une délamination localisée génère une zone propice aux réactions de corrosion [23,24].

Dans le cas des revêtements organiques polyépoxy, il existe différents types d'interactions qui participent à l'adhésion au métal [7]. Selon la topographie de la surface du substrat métallique, un ancrage mécanique se forme au niveau des cavités dans lesquelles la peinture pénètre (l'augmentation de la rugosité de surface du métal contribue à augmenter cet ancrage mécanique à condition que la mouillabilité de la peinture soit suffisante) [25]. Les liaisons covalentes sont les interactions les plus fortes mais ne sont pas majoritaires entre le polymère et le métal. L'ajout d'un promoteur d'adhésion, généralement à base de silanes [12], a pour effet d'augmenter la liaison polymère/métal et le nombre de liaisons covalentes à l'interface [26,27]. Enfin, les interactions polaires de type liaisons hydrogène sont les plus nombreuses à l'interface entre la matrice polymère et le métal [28].

Dans un environnement agressif, et en immersion particulièrement, le maintien de ces interactions entre la matrice polymère et le métal retarde les mécanismes de dégradation de la protection, comme l'initiation des phénomènes de corrosion, de cloquage et de délamination, associés à la pénétration d'espèces polaires (comme l'eau par exemple) jusqu'à l'interface [13]. De par leur nature polaire, les liaisons hydrogène établies entre la peinture et le substrat métallique sont susceptibles d'être rompues par les molécules d'eau. Ces dernières peuvent, à termes, mener à l'hydrolyse des liaisons covalentes. Ceci induit une perte de l'adhésion dite « humide » [29–32].

Funke est l'un des premiers à avoir établi l'importance de l'adhésion humide des revêtements organiques sur la durabilité de la protection [24,31,33]. Habituellement, des essais de pull-off (ou résistance à l'arrachement par essais de traction) [34] sont réalisés avant et après vieillissement accéléré, afin d'évaluer l'adhérence humide comme un indicateur de la tenue à la corrosion d'une peinture par rapport à l'adhérence « sèche » mesurée avant vieillissement [28,33,35]. Par exemple, Legghe *et al.* ont montré que l'adhérence d'un revêtement polyépoxy (150 µm et déposé sur acier), initialement supérieure à 10 MPa (adhérence sèche), passe à 2 MPa après seulement 20 h en immersion dans de l'eau déionisée à 60 °C [35]. Ils interprètent cette perte d'adhésion par la pénétration de l'eau qui rompt une partie des liaisons formées entre le métal et le polymère. Par ailleurs, certains auteurs ont observé un rétablissement d'une partie de l'adhésion humide après séchage à l'air ambiant [28] ou à température élevée [35]. Ils attribuent cela à la reformation de certaines liaisons hydrogène au métal par les groupements polaires (OH et/ou NH) de la chaîne polymère au niveau des sites libérés par le départ de l'eau [23,35]. Une alternative à l'essai de pull-off a été proposée par Deflorian et Fedrizzi afin

d'évaluer l'adhérence humide *in situ* au cours de l'immersion grâce à l'analyse des données d'impédance [36]. Pour ce faire, ces derniers ont suivi le rapport de la résistance de transfert de charge (R_{ct}) par rapport à la résistance de pores dans le revêtement (R_p). Les auteurs ont montré que lorsque que le ratio R_{ct}/R_p est stable, alors l'adhérence humide est inchangée. Une diminution de ce ratio a été associée à un phénomène de délamination. Le suivi de ce rapport peut être utilisé comme un marqueur de la délamination au cours de l'immersion mais nécessite un ajustement des données d'impédance du revêtement grâce à un circuit électrique équivalent, impliquant de nombreuses hypothèses sur le sens physique des composants utilisés.

I.1.2.3. Effet barrière

Un revêtement organique n'est jamais totalement imperméable aux liquides et aux gaz. Les espèces agressives (H_2O, Cl^-, O_2) qui diffusent dans le revêtement jusqu'au support peuvent générer la formation de sites cathodique et anodique à l'interface. L'effet barrière d'un revêtement organique est généralement défini comme sa capacité à ralentir la diffusion d'espèces agressives du milieu vers l'interface avec le métal.

Comme illustré sur la Figure 1 [37], la corrosion se produit par une réaction électrochimique qui ne peut avoir lieu qu'à la condition que le courant circule entre les sites réactionnels [38]. Pour ce faire, les électrons peuvent passer librement de l'anode vers la cathode à travers le métal. Dans le revêtement, les charges électriques sont transportées par les ions. Bacon *et al.* [39] et Mayne [40] considèrent que la résistance ionique des revêtements organiques constitue le paramètre déterminant dans la durabilité des propriétés barrière contre la corrosion. En présence de défauts et/ou de pores dans le revêtement, les ions provenant du milieu agressif, en plus de ceux initialement présents dans la matrice polymère, réduisent considérablement la résistance ionique du film [41].

Il existe donc une ambiguïté sur les mécanismes de protection par « effet barrière » des revêtements organiques : il est difficile de dissocier l'arrivée d'espèces agressives à l'interface, et les modifications induites par ces espèces sur les propriétés du revêtement (diélectriques principalement, mais également d'adhésion comme évoqué précédemment). Pour Leidheisser [42] et Sangaj et Malshe [43], l'effet barrière du revêtement est essentiellement associé à la perméabilité du polymère à l'oxygène et à l'eau. Par exemple, la nature chimique polaire ou apolaire du polymère influence la diffusion de certaines espèces par rapport à d'autres. Une

matrice polymère majoritairement polaire, sera plus sensible à la diffusion de l'eau, mais limitera plus efficacement la diffusion des gaz, à l'inverse d'une matrice essentiellement apolaire [42–44]. Pour Padget et Moreland [45] et Takenouti *et al.*[46,47], l'effet barrière doit être considéré à travers la structure physique du polymère et la conductivité du revêtement, qui dépendent fortement de la diffusion de l'eau. Celle-ci augmente la mobilité moléculaire du réseau et facilite le transport de charges électriques (c'est-à-dire, le déplacement des ions) dans le polymère.

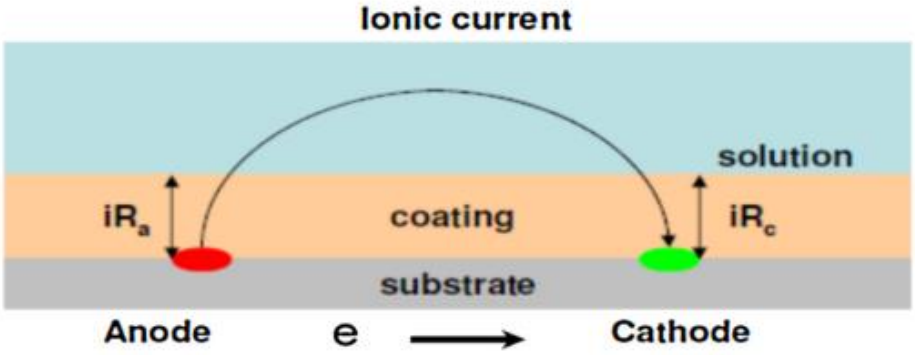


Figure 1 – Représentation schématique d'une cellule de corrosion à l'interface entre le revêtement organique et le substrat métallique [37].

Au-delà des divergences sur les mécanismes mis en jeu, la communauté scientifique s'accorde sur le fait que la présence d'eau dans le film est un facteur critique dans la dégradation de la protection. Pour limiter la quantité d'eau dans le revêtement, des paramètres intrinsèques de la peinture peuvent être contrôlés comme la nature plus ou moins polaire du liant polymère et son degré de réticulation, le choix des charges et des pigments ou encore l'épaisseur du revêtement [43,44,48,49]. Di Sarli et Elsner [50], tout comme Jamali *et al.* [49], ont montré que l'augmentation de l'épaisseur du revêtement contribue à l'augmentation des chemins de diffusion des espèces agressives jusqu'au métal. De plus, les films trop fins sont susceptibles de présenter davantage de défauts et de pores dans leur structure, ce qui facilite la pénétration de l'eau et de l'électrolyte jusqu'à l'interface.

La nature et la morphologie des charges participent également aux propriétés barrière du revêtement. Des charges lamellaires orientées parallèlement à la surface du substrat permettent d'augmenter la longueur (tortuosité) des chemins de diffusion des espèces agressives (Figure 2).

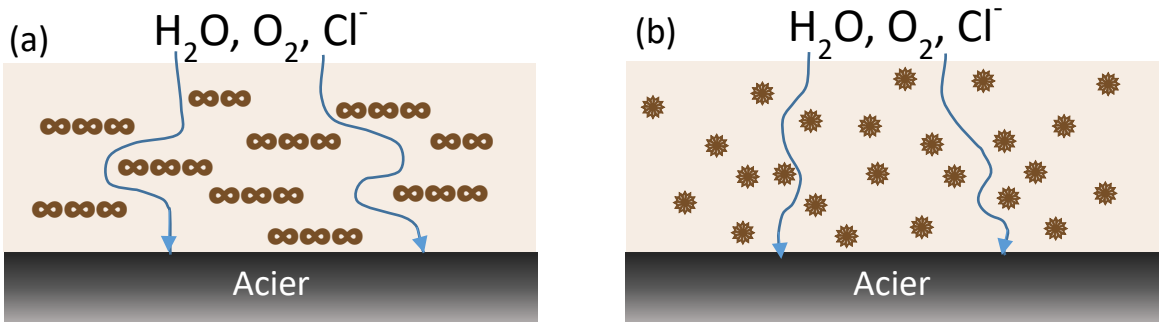


Figure 2 – Influence de la morphologie des charges sur les chemins de diffusion : (a) charges lamellaires et (b) charges sphériques.

Par exemple, les charges lamellaires (ou sous forme de plaquettes) telles que le talc, le mica ou encore les écailles de verre, contribueraient à l'effet barrière à condition d'être orientées parallèlement à la surface du métal, contrairement au TiO_2 ou au $BaSO_4$ qui sont de morphologie sphérique [51]. Toutefois, la dispersion et la quantité de charges et pigments incorporés dans la formulation doivent être maîtrisées. Une formulation de peinture est caractérisée par sa concentration pigmentaire volumique (CPV) qui représente le pourcentage de volume occupé par les pigments et les charges par rapport au volume de l'ensemble du film sec [52].

$$CPV(\%) = \frac{V_{pigments} + V_{charges}}{V_{pigments} + V_{charges} + V_{liants}} \times 100\ \% \qquad (1)$$

Asbeck et Van der Loo ont montré l'existence d'une concentration pigmentaire volumique critique (CPVC) à partir de laquelle les propriétés de la peinture changent radicalement (brillance diminuée, porosité accrue, adhérence réduite, mauvaise résistance à la corrosion) [52]. La CPVC correspond à la valeur limite pour laquelle la quantité de liant suffit juste pour enrober les charges et les pigments. Une méthode de calcul de la CPVC a été proposée par Bierwagen [53] (Équation 2).

$$CPVC = \frac{\phi}{\sum_{i=1}^{p} \chi_i (1 + u_i^a)} \qquad (2)$$

où ϕ représente la compacité moyenne des particules, p le nombre de pigments et χ leur fraction volumique. La quantité de liant absorbée par les particules est définie comme la quantité d'huile de graine de lin nécessaire u_i^a pour enrober 100 g du pigment i (norme ASTM D 281). Dans le cadre de ces travaux de thèse, la CPVC a été calculée à partir de l'équation 3, proposée par Peintures Maestria.

$$CPVC = \frac{100}{1 + \left(\sum_i u_i^a m_i \times \frac{1}{\sum_i \frac{m_i \times es_i}{mvs_i}} \right)} \quad (3)$$

où m_i représente la masse de chaque pigment et charge, es_i leur extrait sec en poids, mvs_i leur masse volumique. Au-dessus de la CPVC, le film est discontinu en raison de la présence de vide entre les particules de pigments ce qui se traduit par une structure poreuse perméable aux espèces agressives. La concentration pigmentaire réduite Λ (Équation 4) rend compte de la perméabilité et de la porosité du revêtement [54].

$$\Lambda = \frac{CPV}{CPVC} \quad (4)$$

Gowri et Balakrishnan ont montré par des mesures d'impédance sur des revêtements à base alkyde et à base époxyde, que la concentration pigmentaire réduite optimale dépend de la nature du polymère [55]. Au-delà de cette valeur, la prise en eau et l'apparition de cloques augmentent [55–58].

I.1.2.4. Durabilité de la protection par un revêtement polymère

La durabilité de la protection dépend du vieillissement du polymère au cours du temps d'exposition à un milieu agressif. La pénétration de l'électrolyte dans le réseau macromoléculaire peut être à l'origine de la modification de certaines propriétés physico-chimiques du polymère.

L'eau qui entre dans le film entraîne un phénomène de plastification en augmentant la mobilité du réseau macromoléculaire, ce qui a pour effet de diminuer la température de transition vitreuse (T_g) [30,32,59–66]. Les molécules d'eau peuvent disrupter certaines liaisons secondaires (Van der Waals ou hydrogène) entre les groupements polaires du réseau macromoléculaire afin d'établir leurs propres interactions physiques sur les sites libérés (Figure 3). Cela a pour effet d'une part de réduire le nombre de liaisons inter et intra macromoléculaires, et d'autre part d'augmenter la mobilité des espèces au sein du réseau. Par conséquent, une augmentation de la perméabilité aux espèces agressives peut être observée [42], de même qu'une diminution de la cohésion mécanique du polymère [24]. Dans certains cas, la présence d'eau peut causer l'hydrolyse des liaisons covalentes [32,67].

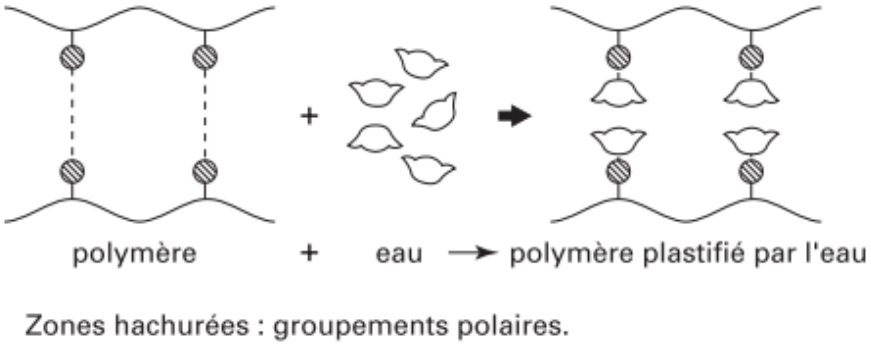


Figure 3 – Schéma représentant le phénomène de plastification par l'eau dans un polymère [32].

Le vieillissement physique est une évolution lente et réversible de la structure du polymère fréquemment observée pour des réseaux polyépoxy et il survient lorsque la T_g du matériau est supérieure à la température de stockage [68–70]. Dans un polymère amorphe, l'agencement non optimal des chaînes macromoléculaires à l'état vitreux génère un excès de volume libre [68,70]. Si le polymère est stocké à l'état vitreux mais proche de T_g (typiquement entre T_g et T_g – 30 °C) [32], des mouvements localisés de la chaîne polymère subsistent et tendent à réduire l'excès de volume libre. Ces changements de conformation localisés impliquent des modifications lentes de la structure physique du polymère vers un état d'équilibre. Comme le montre la Figure 4, le vieillissement physique tend vers un nouvel état d'équilibre [71]. Expérimentalement, le vieillissement physique peut être observé sur un thermogramme en analyse calorimétrique différentielle, caractérisé par un pic endothermique (excès d'enthalpie) superposé à la transition vitreuse [72–74]. Dans de récents travaux, Elkebir a étudié l'impact du vieillissement physique sur la prise en eau des réseaux polyépoxy [75]. La quantité d'eau absorbée dans le réseau est réduite d'environ 20 % en présence de vieillissement physique, qui serait dû à l'organisation des chaînes macromoléculaires qui renforceraient les interactions polaires au sein du polymère. Ces sites polaires initialement disposés à interagir avec les molécules d'eau seraient alors bloqués, limitant la diffusion de l'eau de site polaire en site polaire [60].

De nombreux auteurs ont suivi la mobilité moléculaire comme un marqueur du vieillissement du polymère au cours du temps [46,66,76–79]. Une variation de la mobilité moléculaire conduit à la modification de la perméabilité aux espèces agressives et de la conductivité du polymère, qui sont les deux notions essentiellement impliquées dans l'effet barrière du revêtement.

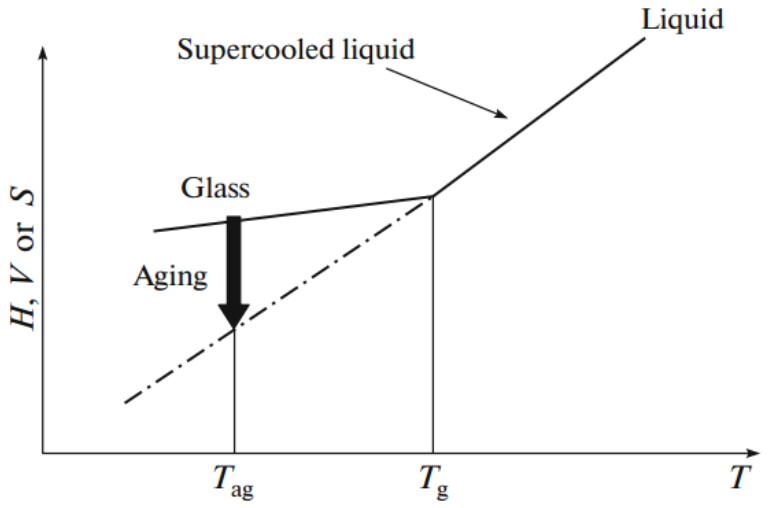


Figure 4 – Illustration de la dépendance en température du volume, de l'enthalpie et de l'entropie d'un polymère [71].

I.2. Caractérisation des performances des revêtements organiques

I.2.1. Caractérisation de la mobilité moléculaire

De nombreuses techniques permettent de caractériser la mobilité moléculaire au sein d'un polymère. Les plus utilisées à ce jour sont l'analyse calorimétrique différentielle (ACD, qui donne accès aux variations de la température de transition vitreuse, T_g), l'analyse mécanique dynamique (AMD), et la spectroscopie diélectrique dynamique (SDD) qui permet d'observer les phénomènes de relaxation qui se produisent dans le polymère [68,80–82].

Les revêtements organiques sont, le plus souvent, des diélectriques, c'est-à-dire des matériaux capables de se polariser sous l'effet d'un champ électrique externe. Dans un polymère, diverses entités (molécules, séquences de chaînes, groupements latéraux) peuvent avoir un moment dipolaire. Une relaxation diélectrique est le retour vers un équilibre thermodynamique de ces dipôles après la suppression du champ électrique. La relaxation la plus importante est la transition α (ou mode α), qui correspond à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Elle met en jeu des mouvements de segments de la chaîne principale. La SDD consiste à mesurer les variations de la permittivité diélectrique complexe d'un matériau et permet d'observer ses modes de relaxation dipolaire, qui se manifestent sous la forme de pics sur les spectres de la permittivité diélectrique imaginaire $\varepsilon''(\omega)$ [83]. La Figure 5 est un exemple de résultat obtenu par des mesures SDD réalisées dans un domaine fréquentiel entre 10^{-1} Hz et

10^6 Hz pour des températures allant de -150 °C à 150 °C sur un film sec de vernis époxy-amine issu du revêtement HES étudié dans ces travaux de thèse.

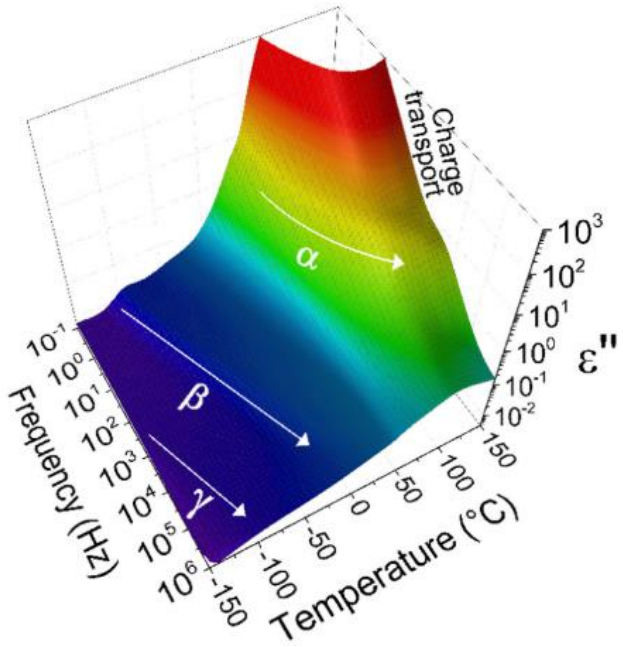


Figure 5 – Exemple d'une cartographie en 3D des relaxations diélectriques obtenue sur un vernis du revêtement HES par des mesures en SDD [77].

La SDD permet également de suivre le transport de charges électriques au sein du matériau. Dans un polymère amorphe, ce transport se fait au niveau de sites localisés dans le matériau qui constituent des « puits de potentiel » dans lesquelles les charges électriques sont « piégées ». Ces charges se déplacent donc au sein du matériau amorphe par des sauts d'énergie localisés : ce phénomène est décrit par Mott et Davis sous le terme de « hopping » [84]. La conductivité électrique est calculée à partir de la permittivité diélectrique par l'équation 5.

$$\sigma'(\omega) = \omega \varepsilon_v \varepsilon''(\omega) \qquad (5)$$

I.2.2. Caractérisation de la protection à l'aide de la SIE

Depuis de nombreuses années, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est largement utilisée comme une méthode de caractérisation des performances des revêtements organiques [13,85–92]. La SIE permet d'évaluer les propriétés barrière d'un revêtement organique et les mécanismes se déroulant à l'interface métal/revêtement au cours du temps d'immersion dans une solution agressive.

I.2.3.1. Propriétés barrière et prise en eau

L'analyse des données d'impédance est réalisée sur une large gamme de fréquences pour caractériser les propriétés de protection contre la corrosion d'un revêtement organique et suivre les mécanismes de dégradation mis en jeu. L'effet barrière d'un revêtement est classiquement suivi à travers les variations du module de l'impédance à basse fréquence au cours du temps d'immersion dans une solution agressive [89,91,93,94]. La valeur de $|Z|_{BF}$ qui est extraite des données d'impédance n'a de sens que si elle est relevée au niveau d'un plateau, c'est-à-dire, lorsque le comportement du système est résistif et indépendant de la fréquence, traduisant un transport de charges dans l'épaisseur du revêtement.

À partir des données d'impédance, la capacité et la permittivité sont deux grandeurs qui rendent compte de l'effet de la pénétration de l'eau et des espèces agressives dans le revêtement au cours du temps d'immersion. La capacité d'un diélectrique $C^*(\omega)$ est exprimée par l'équation 6, en fonction de l'impédance $Z^*(\omega)$ après correction des données par la résistance de l'électrolyte R_e.

$$C^*(\omega) = \frac{1}{j\omega[Z^*(\omega) - R_e]} \tag{6}$$

Toutefois, R_e est souvent négligeable par rapport à la réponse du revêtement. Nguyen *et al.* ont montré que l'erreur sur la permittivité diélectrique (ε_{wet}) du revêtement est de seulement 3,4 % lorsque la valeur de R_e est surestimée au-delà de 100 % [95]. Une représentation de la capacité imaginaire $C''(\omega)$ en fonction de la capacité réelle $C'(\omega)$ dans un diagramme de capacité complexe (Équation 7) permet de déterminer graphiquement la capacité du film à haute fréquence (Figure 6) [95].

$$C^*(\omega) = \underbrace{\frac{-Z''(\omega)}{\omega\,[Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2]}}_{C'(\omega) = C_r(\omega)} + j\,\underbrace{\frac{Z'(\omega)}{\omega\,[Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2]}}_{C''(\omega) = C_j(\omega)} \tag{7}$$

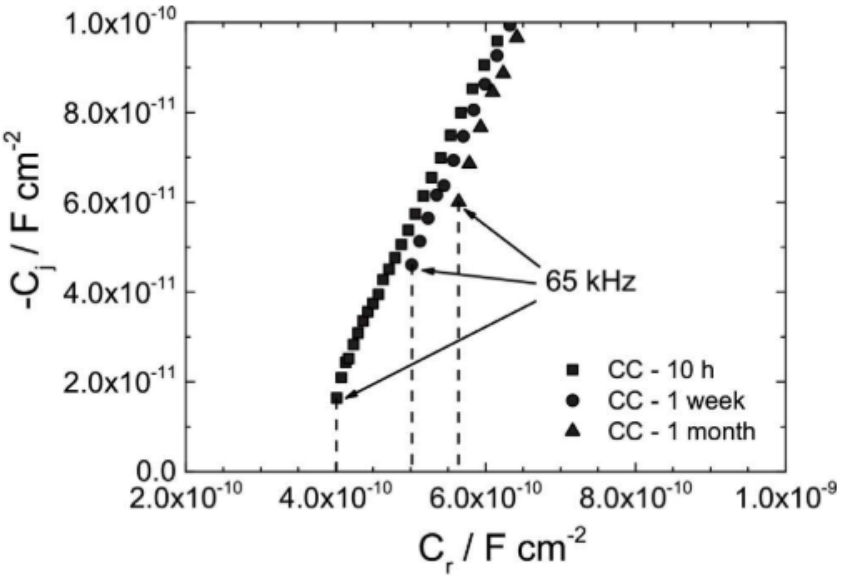


Figure 6 – Diagrammes de capacité complexe d'un primaire polyépoxy en phase aqueuse déposé sur un alliage d'aluminium 2024 pour trois temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M [95].

Quand la fréquence tend vers l'infini, le diagramme de capacité complexe tend vers la valeur de capacité effective du revêtement (C_c) définie dans l'équation 8.

$$C_c = \frac{\varepsilon_c \, \varepsilon_0 S}{\delta} \tag{8}$$

où ε_c et ε_0 représentent respectivement, la permittivité diélectrique du film et du vide ($\varepsilon_0 = 8{,}854.10^{-12}\ F.m^{-1}$), S et δ correspondent à la surface d'analyse et à l'épaisseur du film. La pénétration de l'eau dans le revêtement induit une augmentation de la capacité du film et un changement de ses propriétés diélectriques [85].

Les données d'impédance peuvent aussi être transposées directement en permittivité diélectrique complexe $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$ par les équations 9 et 10.

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{-Z(\omega)''}{\omega C_v (Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2)} \tag{9}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{Z(\omega)'}{\omega C_v (Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2)} \tag{10}$$

$$\text{avec } C_v = \frac{\varepsilon_0 A}{\delta} \tag{11}$$

où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation, ε_0 est la permittivité du vide et C_v est la capacité à vide d'un condensateur plan formé par deux électrodes d'une aire A (aire de la cellule de SIE) et séparées d'une distance δ (l'épaisseur du revêtement). Le suivi de $\varepsilon'(\omega)$ à la fréquence la plus élevée rend compte des modifications de la permittivité diélectrique du film associées à la pénétration de l'eau au cours du temps d'immersion dans la solution agressive. Cela revient à une extrapolation verticale sur un diagramme de Cole-Cole (Figure 6).

Il existe plusieurs relations, dites « lois de mélange », qui permettent de calculer la prise en eau du revêtement à partir de ses valeurs de permittivité diélectrique. Ces relations sont nombreuses et basées sur des hypothèses rarement vérifiées. Par exemple, les hypothèses rappelées par Castela *et al.* [96] pour un revêtement auquel s'appliquerait une loi de mélange linéaire de phases sont les suivantes :

(i) Les composants dans le film sont insolubles entre eux.
(ii) Le film ne gonfle pas ni ne se contracte au cours de la pénétration de l'eau.
(iii) La composition du film est homogène sur toute son épaisseur.
(iv) Le revêtement étant homogène, par conséquent, ses paramètres électriques sont considérés constants quel que soit la zone considérée.
(v) Le comportement électrique du film peut être décrit par un réseau de circuits RC en série dans toute l'épaisseur.

Il est donc nécessaire de vérifier les valeur de prise en eau par des mesures gravimétriques sur des films libres [97] ou sur des films supportés sur métal [65,98]. La prise en eau mesurée par gravimétrie est généralement comparée avec celle déterminée à partir des données de SIE [96,99–103]. Une des relations les plus utilisées dans l'analyse des données d'impédance électrochimique a été proposé par Brasher et Kingsbury en 1954 (Équation 12) [99].

$$\Phi_{eau}^{v}(t) = \frac{\log(C_t/C_0)}{\log(\varepsilon_{eau})} \qquad (12)$$

où C_t et C_0 sont respectivement la capacité mesurée au temps t et la capacité du film « sec » obtenue par extrapolation à t = 0. De nombreux auteurs ayant utilisé la relation de Brasher et Kingsbury ont montré que la prise en eau est largement surestimée par rapport aux mesures gravimétriques [95,104–106]. Vosgien Lacombre *et al.* expliquent que cet écart peut être réduit en prenant en considération le gonflement du polymère [107]. Castela *et al.* [96] et

Nguyen *et al*. [95] ont montré qu'une relation linéaire basée sur une loi de mélange de phases entre l'eau et le revêtement (Équation 13) permet un meilleur accord avec les mesures gravimétriques que la relation de Brasher et Kingsbury (Figure 7).

$$\varepsilon_{SIE}(t) = \varepsilon_c.(1 - \Phi^v_{eau}(t)) + \varepsilon_{eau}.\Phi^v_{eau}(t) \quad (13)$$

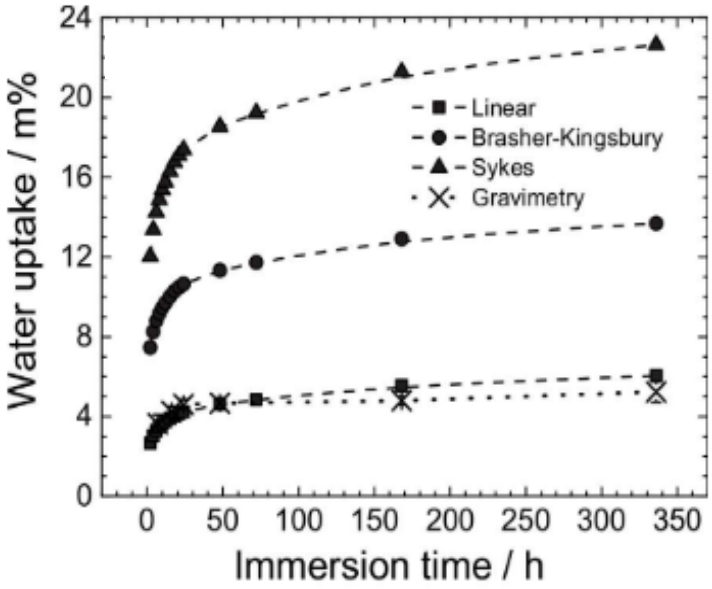


Figure 7 – Comparaison de la prise en eau d'un revêtement polyépoxy en phase aqueuse mesurée par gravimétrie et différents traitements des données d'impédance [95].

I.2.2.2. Corrélation entre l'effet barrière et la structure physique du revêtement

En étudiant les variations de T_g d'un revêtement époxy par analyse calorimétrique différentielle (ACD) en parallèle des mesures en SIE menées à des températures allant de 25 °C à 95 °C, Li *et al.* ont montré qu'à une température d'essai supérieure à T_g (T_g = 80 °C), la réponse électrochimique du revêtement est considérablement modifiée [63]. Ils ont pu observer une diminution significative du module de l'impédance à basse fréquence accompagnée du décalage du plateau vers les fréquences élevées lorsque le polymère n'est plus dans un état vitreux (Figure 8).

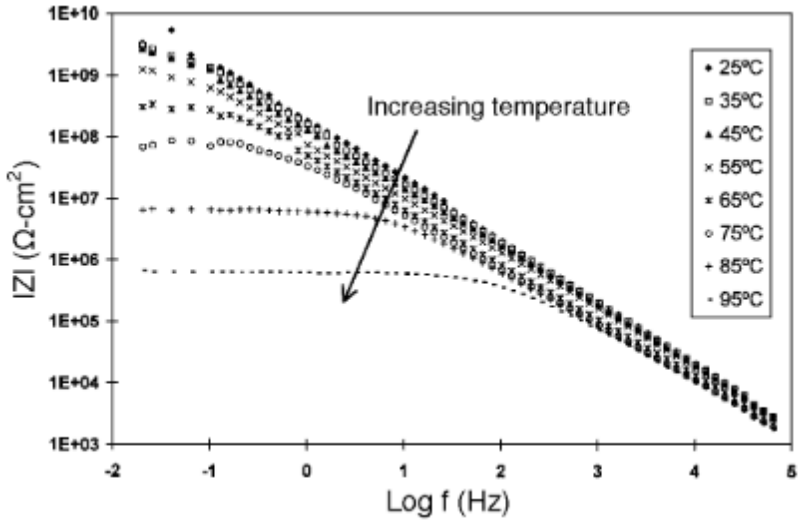


Figure 8 – Variation du module de l'impédance d'un revêtement à base époxy en fonction de la température de la solution d'immersion à 3 % de NaCl. La T_g du revêtement immergé est de 80 °C [63].

Quelques études en SIE se sont intéressées à la transition α pour expliquer l'influence des propriétés physiques du polymère sur l'effet barrière d'un revêtement [46,77,108]. La permittivité électrique et la conductivité électrique du matériau sont deux paramètres physiques représentatifs des propriétés intrinsèques du revêtement. À partir de mesures de SIE réalisées sur un vernis époxy-amine immergé dans une solution de NaCl 0,5 M, des travaux récents (au laboratoire) ont permis de mettre en évidence la signature de la mobilité moléculaire sur la réponse électrochimique sous l'effet de la température [77,108]. En effet, un décalage de la transition α vers les fréquences élevées a été observé sur les spectres de permittivité réelle entre 20 °C et 70 °C (Figure 9) [108]. L'effet plastifiant de l'eau sur le revêtement a ainsi pu être montré par comparaison avec les mesures réalisées sur un revêtement sec en SDD [77,108].

Cette même étude a notamment montré que la pénétration de l'électrolyte dans le revêtement entraîne une augmentation de la conductivité à basse fréquence (σ'_{dc}) convertie des données de SIE [77,108]. Sur la Figure 10, le décalage des plateaux de conductivité vers les hautes fréquences sous l'effet de la température est corrélé aux modifications de la mobilité moléculaire du polymère qui augmente avec les températures élevées. Cette démarche a permis de faire un lien entre l'entrée d'espèces agressives dans le réseau, la mobilité moléculaire (mode α) et la conductivité électrique à travers l'analyse des données d'impédance.

La caractérisation du vieillissement du polymère est essentielle pour interpréter les résultats d'impédance. Les modifications de sa structure physique, induites par la pénétration de l'électrolyte, sont à considérer vis-à-vis de la protection contre la corrosion.

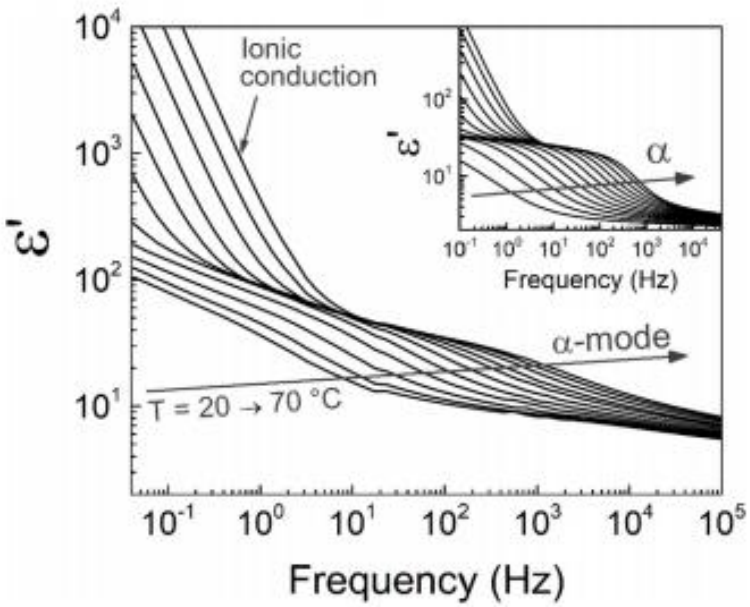


Figure 9 – Mise en évidence de la transition α à partir des données d'impédance obtenues pour un vernis polyépoxy immergé pendant 2 semaines dans une solution de NaCl 0,5 M. Les spectres SDD obtenus sur film sec sont présentés à titre de comparaison en insert dans la figure [108].

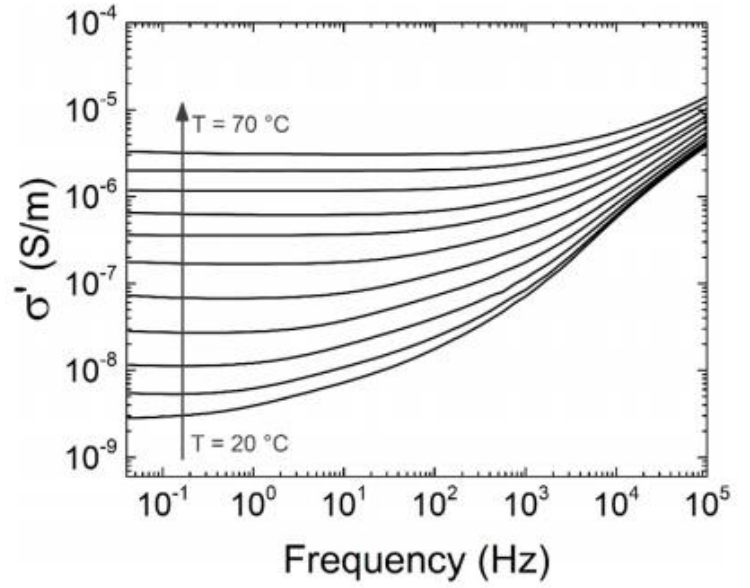


Figure 10 – Partie réelle de la conductivité électrique mesurée à partir des données d'impédance obtenues pour un vernis polyépoxy immergé pendant 2 semaines dans une solution de NaCl 0,5 M [108].

I.2.3. Évaluation des performances par des tests normalisés

Depuis 2007, et plus récemment en 2016, la norme NF EN ISO 16773 [109], intitulée « Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes métalliques revêtues et non revêtues », a été mise en œuvre pour valoriser l'utilisation de la SIE comme un test de qualification dans l'industrie des peintures anticorrosion. Cependant, en raison de la complexité de l'interprétation des données d'impédance, seules les variations du module de l'impédance à basse fréquence sont étudiées. Cette technique est surtout utilisée comme un test contrôle pour évaluer la protection d'un revêtement après un vieillissement accéléré, de la même manière que le pull-off qui permet d'évaluer l'adhérence. En effet, des valeurs seuils du module de l'impédance à basse fréquence sont exigées par les donneurs d'ordres et peuvent varier selon les sollicitations imposées au revêtement (par exemple, $|Z|_{10\ mHz} \geq 10^8\ \Omega.cm^2$ après 24 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M, après un temps donné d'exposition préalable à un vieillissement normalisé [109]). Dans d'autres cas [110], il est demandé que la diminution au début et à la fin des mesures de SIE n'excède pas un certain pourcentage ($\Delta|Z|_{10\ mHz} \leq 10\ \%$).

Actuellement, pour évaluer la résistance à la corrosion, les deux tests normalisés incontournables sont le brouillard salin à pH neutre [111] et l'immersion dans l'eau [112]. Des observations visuelles basées sur l'identification de l'apparition de défauts (cloques, piqûres, produits de corrosion) sont réalisées au cours du vieillissement dans les différentes enceintes pour évaluer la dégradation du système acier/revêtements (NF EN ISO 4628 [113]). Puis l'adhérence humide est mesurée et comparée à l'adhérence sèche pour évaluer la durabilité de la protection [34]. En étudiant un large panel de revêtements anticorrosion pour la protection d'un support en aluminium, Buchheit *et al.* ont montré une bonne corrélation des performances entre les mesures de SIE et les essais d'exposition au brouillard salin mais avec un décalage dans le temps d'apparition des défauts [114].

Pour la protection de structures en acier destinées à l'immersion, les systèmes peintures étudiés doivent résister à au moins 1440 h d'exposition au brouillard salin, 3000 h d'immersion dans l'eau de mer (soit plus de 4 mois) et, à plusieurs cycles de vieillissement artificiel (norme NF T30-049 [115]). L'adhérence après vieillissement aux tests doit être supérieure à 2,5 MPa [116]. L'objectif de ces tests de vieillissement accéléré est de recréer en laboratoire des environnements agressifs pour estimer la durée de vie et le niveau de performance des revêtements en condition d'exposition réelle. Toutefois, il faut rappeler que ces tests industriels

sont parfois remis en question car ils restent qualitatifs et ne sont pas toujours à même de prédire la durabilité des performances d'un système en service [7,41,86,114,117,118].

I.3. Peintures en phase aqueuse

I.3.1. Formulation des peintures hydrodiluables

Il existe deux familles de peintures en phase aqueuse : les peintures hydrodiluables, lorsque le liant est en dispersion dans l'eau, et les peintures hydrosolubles, lorsque le liant est en solution. Dans le cadre de cette étude, seules les peintures hydrodiluables seront abordées.

Selon la nature et la structure des polymères, on distingue : les thermoplastiques constitués de chaînes linéaires ou ramifiées qui sont liées entre elles par des liaisons physiques (Van der Waals, hydrogène, …) et les thermodurcissables, constitués de chaînes réticulées entre elles par des liaisons chimiques de type covalent permettant la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Pour les thermoplastiques, généralement appelés latex, il n'y a pas de réaction chimique de réticulation lors de la formation du film. En revanche, pour les thermodurcissables, seule une étape de polymérisation va permettre la formation du réseau tridimensionnel par l'ajout d'un agent de réticulation (ou durcisseur) [4,119]. C'est notamment le cas des revêtements époxy-amines qui seront étudiés dans le cadre de ces travaux de thèse.

Le caractère insoluble des polymères polyépoxy dans l'eau a conduit à la synthèse de résines époxydes sous forme de particules en dispersion dans l'eau. Selon le poids équivalent d'époxydes (EEW : Equivalent Epoxy Weight) de la résine, c'est-à-dire la quantité en grammes de résine contenant 1 équivalent d'époxydes, on distingue plusieurs types de systèmes dont les deux plus répandus sont le système de type I et le système de type II (Figure 11) [120].

Dans le cas d'un système de type I, la résine a un EEW inférieur à 200 : elle est qualifiée de « liquide » et l'ajout d'un agent de réticulation va jouer le rôle d'agent émulsifiant. L'agent de réticulation et la résine époxyde s'organisent donc au sein de particules en dispersion dans l'eau au moment du mélange. Le principal inconvénient de ce système vient du manque de stabilité de la dispersion qui limite le temps d'application (< 1 h). En contrepartie, la présence de la résine et de l'agent de réticulation dans une même phase permet l'obtention d'un film homogène.

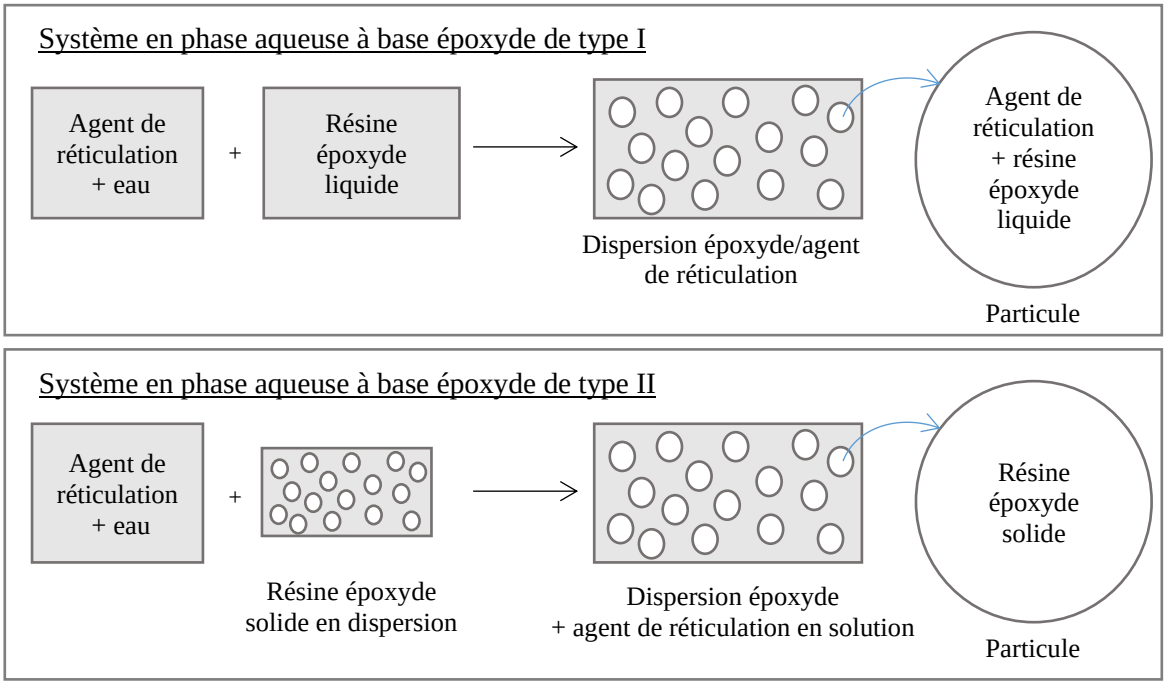


Figure 11 – Représentation schématique de deux types de systèmes en phase aqueuse réalisée à partir de la publication [120].

Dans le cas d'un système de type II, la résine a un EEW supérieur à 500 : elle est dite « solide » et se présente déjà sous la forme de particules en dispersion. L'agent de réticulation n'a pas d'effet dispersant et doit diffuser dans les particules pour permettre la formation du réseau tridimensionnel [120–124]. Des molécules de surfactants non ioniques permettent de stabiliser la dispersion de résine époxyde dans l'eau. Ces surfactants sont des molécules amphiphiles qui présentent une partie apolaire qui interagit avec la résine hydrophobe et une partie polaire qui interagit avec l'eau. Les surfactants non ioniques les plus souvent utilisés sont des copolymères de haut poids moléculaire dérivés des glycols, comme les polyéthylène glycols, les polypropylène glycols ou encore les polyalkylène glycols [125]. La résine époxyde s'organise sous la forme de micelles dans laquelle le cœur hydrophobe constitue la particule de résine époxyde (groupements aromatiques et des chaînes aliphatiques) et la couronne est constituée des chaînes de surfactants hydrophiles. Un exemple de particule stabilisée par des segments hydrophiles de polyéthylène glycol est donné sur la Figure 12 [126]. De manière générale, la taille des particules de résine époxyde solide est de l'ordre de 1 – 3 µm [125].

Cette technologie nécessite bien souvent l'introduction d'un co-solvant pour faciliter l'entrée du durcisseur dans les particules de résine, et ainsi obtenir un film présentant une densité de réticulation homogène. Lorsque la formation du film est correctement maîtrisée, les avantages des systèmes de type II sont nombreux par rapport aux systèmes de type I : le temps

d'application est plus long (~ 4 – 5 h), l'adhérence et la protection contre la corrosion sont améliorées [121]. Les systèmes de type II sont les plus répandus pour assurer la protection des surfaces métalliques.

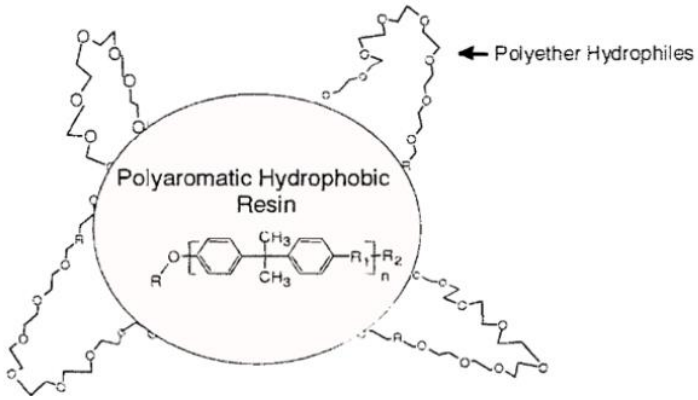


Figure 12 – Arrangement en micelle d'une particule de résine dans l'eau [126].

Dans les revêtements en phase aqueuse, la réticulation est assurée par les amines secondaires [120]. Trois familles d'agent de réticulation sont généralement utilisées [4,120] :

- les amido-amines (produit de condensation entre un acide gras monomérique C_{18} et un polyalkylène amine),
- les polyamides (produit de condensation entre un acide gras dimérisé C_{36} et un polyalkylène amine),
- les adduits d'amines (produit de réaction entre une amine et un époxyde).

Dans le cas des peintures hydrodiluables, la faible solubilité de la résine époxyde dans l'eau a été compensée par la mise en œuvre de technologies complexes qui permettent la dispersion de la résine sous la forme de particules. Par conséquent, le processus de formation du film des revêtements en phase aqueuse est différent mais aussi plus complexe que celui des revêtements en phase solvant qui mettent en jeu essentiellement l'évaporation du solvant. Cette étape est primordiale car elle conditionne les performances de protection.

I.3.2. Formation du film

1.3.2.1. Étapes de formation du film

En phase solvant, un film se forme en deux étapes (Figure 13). Dès l'application de la peinture, la quasi-totalité du solvant s'évapore rapidement (~ 90 % m) alors que les chaînes de

polymères réticulent pour former un réseau matriciel dense [127,128]. Le reste de solvant qui est piégé dans le réseau (~ 10 % m) quitte progressivement le film au cours du temps. Dans le cas des revêtements en phase aqueuse, le processus de formation du film est généralement décrit par quatre étapes (Figure 13) qui ont des cinétiques très différentes.

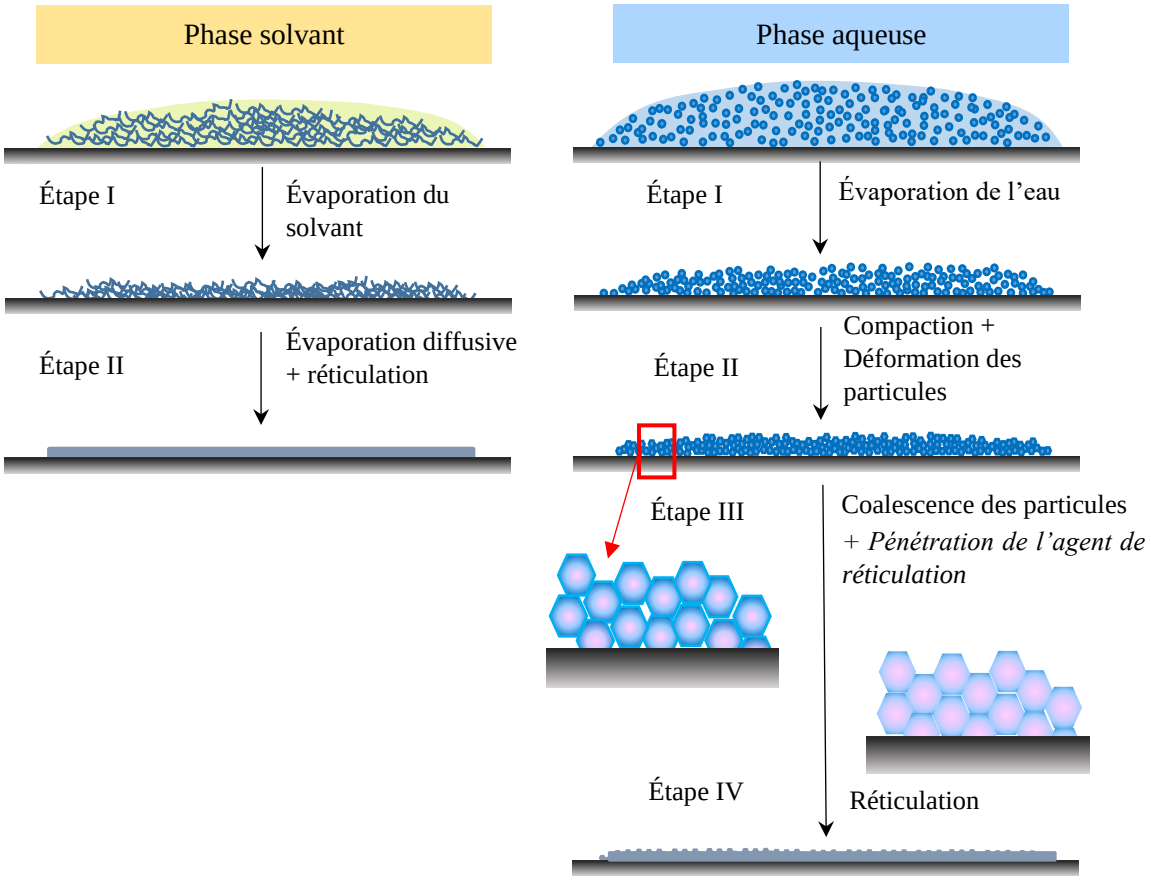


Figure 13 – Comparaison des étapes de formation du film d'un système en phase solvant et d'un système en phase aqueuse. Figure adaptée suivant les publications [128,129].

La première étape de formation du film est une étape d'évaporation de l'eau, qui entraîne une « consolidation » des particules au contact les unes avec les autres [130]. L'humidité relative et la température de séchage sont deux facteurs qui influencent fortement l'évaporation de l'eau. La cinétique de départ de l'eau peut être ralentie par un fort taux d'humidité et de l'eau peut se retrouver piégée au sein de la matrice [131,132].

La deuxième étape de « compaction des particules » se traduit par l'élimination des pores et des espaces vides par un réarrangement local des particules. Le reste d'eau présent aux interstices s'évapore de manière diffusive alors que les molécules de durcisseur hydrosolubles

sont entraînées à l'intérieur des particules par des forces de capillarité et des forces de Van der Waals. Des forces de tension de surface induisent la déformation des particules qui deviennent hexagonales et non plus sphériques [132,133].

La « coalescence » constitue la dernière étape de formation du film au cours de laquelle les interfaces entre les particules disparaissent jusqu'à l'obtention d'une phase continue. Les chaînes de polymères diffusent et réticulent pour établir un réseau tridimensionnel. La coalescence des particules et la réticulation sont des processus plus lents et plus longs que l'évaporation de l'eau.

1.3.2.2. Caractérisation de la formation du film

Dans l'industrie des peintures mono-composantes en phase aqueuse, c'est-à-dire pour les latex (thermoplastiques), une manière de contrôler l'étape de coalescence des particules est la mesure de la « température minimale de formation du film » ou TMFF. Cette valeur est déterminée visuellement selon une méthode normalisée (ASTM D-2354-68 [134]).

Pour s'assurer de la diffusion des chaînes et de la coalescence des particules, il faut que la température de séchage soit supérieure à la T_g [135]. Bien que leur étude ait été menée sur des latex, Keddie *et al*. ont montré que lorsque $T > T_g$ ($\Delta T < 20$ °C), la déformation des particules est un processus lent par rapport au départ de l'eau, ce qui génère la formation de vides entre les particules (ces derniers rétrécissent avec le temps) [136]. Rappelons que la présence d'un durcisseur soluble dans la phase aqueuse des systèmes de type II représente une difficulté supplémentaire à la formation du film car les macromolécules présentent dans la phase aqueuse doivent pouvoir diffuser au cœur des particules sous l'effet des tensions de capillarité associées au départ de l'eau. La diffusion des chaînes conditionne le degré de réticulation du réseau et dépend de la mobilité moléculaire.

À travers des mesures de SIE menées sur une peinture polyépoxy en phase aqueuse déposée sur aluminium 2024 à différents temps de séchage, Le Pen *et al*. ont montré que l'étape de coalescence à l'air ambiant peut prendre plusieurs mois [129]. Comme le montre la Figure 14, la résistance et la capacité à haute fréquence (R_{HF} et C_{HF} respectivement) se stabilisent après 207 jours séchage [129]. Or dans l'industrie des peintures, les revêtements en phase aqueuse sont souvent étudiés après seulement quelques semaines de séchage (entre 3 et 6 semaines) alors que l'étape de coalescence n'est potentiellement pas achevée.

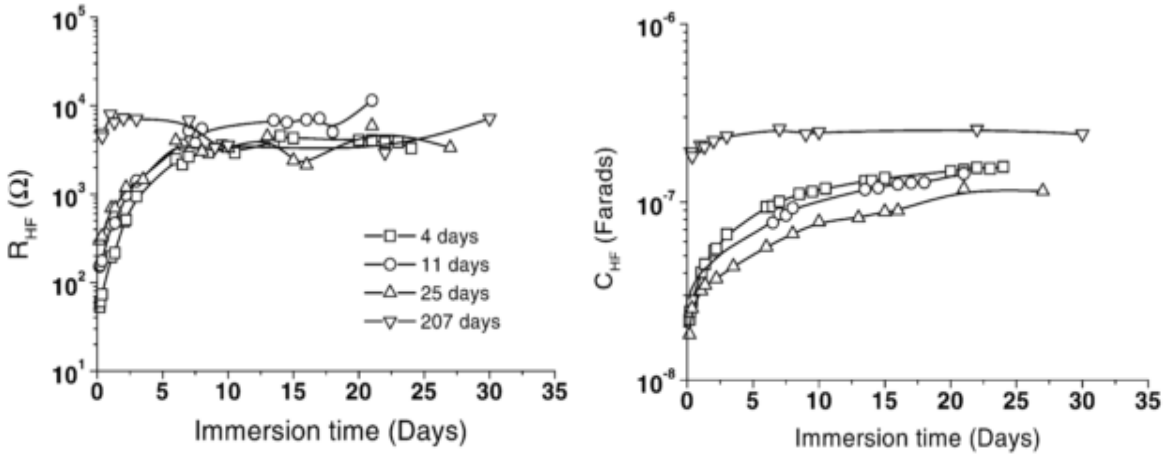


Figure 14 – Valeurs de R_{HF} et C_{HF} (associées au film de peinture) avec le temps de séchage d'un revêtement époxy-amine en phase aqueuse avant immersion dans une solution de NaCl 0,5 M [129].

L'étape de coalescence des particules est difficile à contrôler en présence des macromolécules de durcisseur. Il arrive très souvent que ces macromolécules démarrent les réactions de réticulation au niveau de l'interface des particules, avant même de diffuser dans celles-ci [120,137,138]. Cela a pour conséquence la création d'une structure hétérogène avec des zones réticulées aux interstices et des zones sous-réticulées au cœur de la particule. Une fois que l'eau s'est évaporée, le film obtenu semble continu et uniforme. Toutefois, à l'échelle microscopique, les anciennes frontières des particules persistent (Figure 15) ; Wegmann parle de « mémoire » des particules au sein du film formé [137]. De telles discontinuités de la réticulation constituent des zones sensibles, notamment en termes de résistance à un environnement agressif.

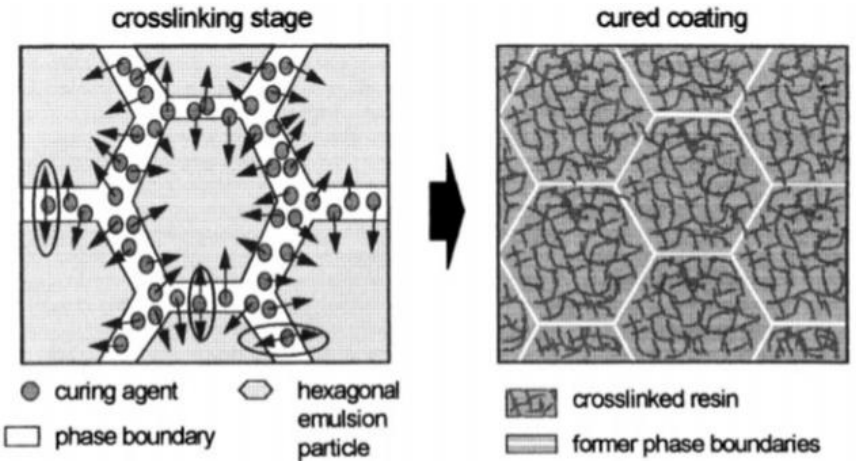


Figure 15 – Représentation de la microstructure d'un film sec lorsque la réticulation s'est faite préférentiellement aux frontières des particules de résine [137].

I.3.3. Influence de la structure du film sur les propriétés barrière

Les phénomènes de coalescence et de réticulation sont étroitement liés. Un défaut de coalescence et une réticulation incomplète génèrent une structure hétérogène du film, et par là-même, des niveaux de protection inférieurs à ceux des peintures en phase solvant [137,139].

I.3.3.1. Prise en eau des revêtements en phase aqueuse

La présence de micropores laissés par les interstices entre les particules favorise l'entrée d'eau dans le film. Une fois à l'intérieur de la matrice polymère, les molécules d'eau interagissent directement avec les groupements hydrophiles du réseau (c'est le cas des amines libres qui n'ont pas réagi, par exemple) [140].

Contrairement aux revêtements en phase solvant, l'introduction des espèces réactives à la stœchiométrie dans un revêtement en phase aqueuse ne conduit pas nécessairement à une réticulation complète du réseau. Il est souvent conseillé de formuler les peintures en phase aqueuse en excès d'époxyde pour limiter la présence de fonctions amines libres hydrophiles dans le réseau [121,137,141]. En travaillant sur des formulations modèles époxy-amine avec différents ratios de fonctions époxyde/amine, Grave *et al.* ont montré que la réticulation d'un film avec un excès d'amine augmente significativement la prise en eau (Figure 16) [141]. En présence de 3 fois plus de fonctions amines par rapport aux fonctions époxydes (rapport E/A = 1/3), la prise en eau est multipliée par un facteur supérieur à 10 par comparaison avec celle d'une formulation à la stœchiométrie (E/A = 1). À l'inverse, l'excès de fonctions époxydes (rapport E/A = 3) limite la prise en eau qui est 2 fois moins importante qu'à la stœchiométrie.

Del Grosso Destreri *et al*. ont travaillé sur des formulations modèles époxy-amine en phase aqueuse en faisant varier d'une part le rapport stœchiométrique, et d'autre part, sur des résines époxydes stabilisées par différents surfactants non ioniques. Ils ont montré que les groupements hydrophiles des chaînes de surfactant favorisent également la prise en eau, en plus des amines libres non consommées [139]. Les surfactants hydrophiles stabilisés par des interactions physiques dans la dispersion de résine époxyde sont souvent relâchés en solution au moment de l'immersion. C'est pourquoi les types de résines époxydes dans la formulation sont à prendre en considération : un surfactant plus hydrophobe sera plus favorable, et c'est d'autant plus vrai, s'il est directement greffé à la résine époxyde par des liaisons covalentes [139]. D'autres études ont montré que l'hydrophilie d'un système peut également être réduite en jouant sur la longueur

des chaînes hydrophobes de la résine époxyde. Des chaînes hydrophobes plus longues dans la particule ont pour effet de « gêner » l'accès de l'eau aux sites hydrophiles [142]. Les chemins de diffusion sont alors allongés et la sensibilité du revêtement à l'eau est diminuée.

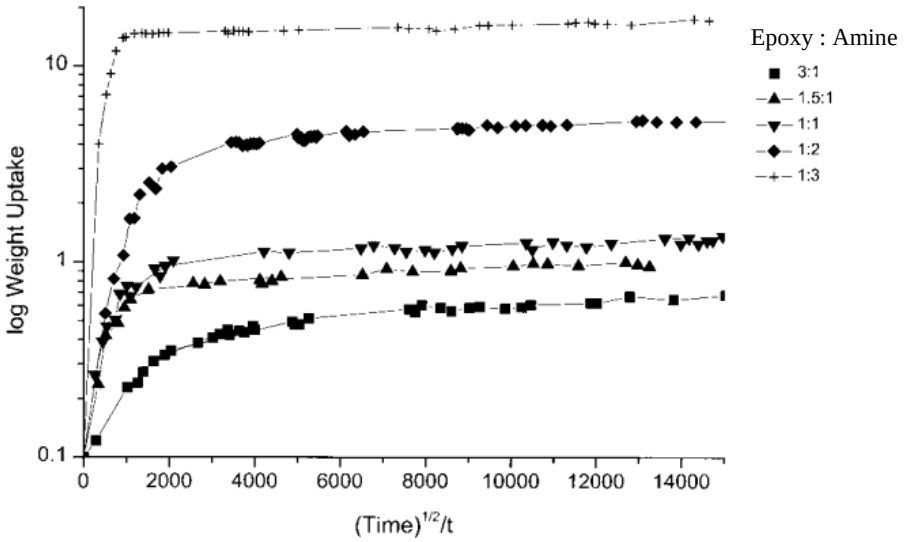


Figure 16 – Prise en eau mesurée par gravimétrie sur des films libres d'une formulation modèle en phase aqueuse (DGEBA-triéthylènetétramine) dans de l'eau déionisée pour différents ratios de fonctions époxy : amine dans le réseau [141].

I.3.3.2. Rôle de la mobilité moléculaire sur les étapes de coalescence et de réticulation

Swart *et al.* [128] et Del Grosso Destreri *et al.* [139,143] ont comparé les performances d'un revêtement époxyde/amine en phase aqueuse à celles d'un revêtement à haut-extrait sec en phase solvant en immersion dans une solution agressive par des mesures de SIE. Ils ont montré que la prise en eau des systèmes en phase aqueuse est plus importante que pour les systèmes en phase solvant en raison de la présence d'hétérogénéités dans le réseau (coalescence incomplète, groupements hydrophiles libres, micropores). Cependant, Swart *et al*. ont montré qu'en forçant la coalescence et la réticulation grâce à un recuit thermique (60 °C pendant 16 h) sur un revêtement en phase aqueuse à base acrylate/méthacrylate, déposé sur un substrat en bronze, celui-ci présente un niveau de protection égal à celui d'un revêtement en phase solvant à haut extrait sec [128]. Pour autant, il n'est pas envisageable pour les systèmes destinés à la protection d'infrastructures à grande échelle de réaliser un recuit thermique pour s'assurer de la formation d'un réseau homogène et stable. Ces études soulignent la nécessité de mettre en place de nouvelles stratégies pour améliorer la formation du film des systèmes en phase aqueuse.

Lors d'une étude par des mesures de SIE sur des revêtements en phase aqueuse de type polyépoxy et polyacrylique, déposés sur acier, Spengler *et al*. ont constaté une augmentation de l'impédance au cours du temps d'immersion [144]. Les auteurs ont attribué cette augmentation à une reprise des étapes de formation du film (coalescence/réticulation) sous l'effet de l'immersion dans une solution aqueuse. Cette même observation a été faite par Le Pen *et al*. en travaillant sur un revêtement époxy en phase aqueuse déposé sur un alliage en aluminium 2024 [129]. Cela témoigne de l'influence de l'eau sur la structure physique du revêtement ; la mobilité moléculaire au sein du réseau est un paramètre clé qui conditionne la formation du film.

Afin d'apporter une mobilité moléculaire suffisante au sein du réseau lors de la formation du film, des agents de coalescence peuvent être utilisés. Ce sont des co-solvants tels que des alcools ou des éthers de glycol qui restent temporairement dans le film après l'évaporation de l'eau [145]. Ces derniers sont souvent nécessaires dans le cas de dispersions de résine à haut poids moléculaire (type II). Les éthers de glycol sont très répandus. Ils ont pour rôle non seulement d'abaisser la valeur de T_g mais aussi d'apporter de la stabilité à la dispersion [146]. Une fois l'eau évaporée et les étapes de déformation et coalescence des particules achevées, ces derniers quittent le film formé, leur départ contribuant à l'amélioration des propriétés mécaniques au cours du temps. Mais, s'ils restent piégés dans le réseau, cela entraîne la dégradation des propriétés mécaniques du film [147].

Des études ont montré l'importance du choix de l'agent de coalescence en fonction de la nature du polymère en dispersion [146,148]. Un paramètre important à prendre en considération est la capacité de ce co-solvant à se répartir plus ou moins préférentiellement dans la couronne hydrophile ou dans le cœur hydrophobe de la particule de résine. Lorsque l'agent de coalescence est majoritairement présent dans le cœur hydrophobe, ceci a pour effet d'augmenter la masse moléculaire de la particule et d'induire une augmentation de la viscosité du film dans les premiers temps de séchage [149]. Lorsque l'agent de coalescence est préférentiellement présent dans la phase aqueuse, il va retarder le démarrage de la diffusion des chaînes de polymères, en s'interposant entre les particules alors que l'eau s'évapore dans les premiers temps de séchage [150]. Quand il ne reste qu'une infime quantité d'eau dans le film, les molécules d'agent de coalescence et d'eau résiduelle vont être forcées de migrer dans les particules, ce qui entraîne la plastification du polymère. Ce phénomène a pour conséquence l'activation de l'étape de diffusion des chaînes, devenues plus mobiles. Cependant, Schroeder *et al*. ont montré que seul un faible pourcentage de l'agent de coalescence incorporé

dans la dispersion va participer à la plastification du polymère [146]. En effet, ces auteurs ont observé que 90 % de l'éther de glycol est piégé dans les interstices résiduels entre les particules alors que seulement 10 % participe à la coalescence du film. Par conséquent, le choix de l'agent de coalescence reste complexe, d'autant que la plupart sont considérés comme COV.

L'obtention d'un film et d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel homogènes constitue le principal verrou scientifique des systèmes en phase aqueuse de type II destinés à la protection de structures en acier dans un milieu particulièrement agressif.

I.4. Conclusions

Les mécanismes d'effet barrière et d'adhésion au support des revêtements organiques sont complémentaires pour éviter le développement de corrosion en milieu agressif. L'effet barrière est une notion qui n'est pas totalement comprise et qui dépend : (i) de la perméabilité du polymère face aux espèces agressives pour limiter leur diffusion et (ii) de la résistance ionique du revêtement pour limiter le transport de charges électriques. La diffusion de l'eau est l'un des paramètres déterminants dans le processus de dégradation des propriétés barrière. La présence d'eau dans le revêtement induit des modifications des propriétés physico-chimiques du polymère. La mobilité moléculaire peut donc être suivie comme un marqueur du vieillissement du polymère au cours du temps. De plus, la SIE est un outil particulièrement adapté à la caractérisation des performances des peintures anticorrosion. Cette technique non destructive donne accès à la prise en eau et à la résistance électrique du revêtement au cours de l'immersion dans une solution électrolytique agressive.

Les revêtements en phase aqueuse sont peu utilisés pour la protection contre la corrosion des infrastructures métalliques en milieu agressif. De manière générale, les performances de telles peintures sont nettement inférieures à celles des peintures en phase solvant. La complexité de la formation du film conduit le plus souvent à une coalescence partielle et/ou à une réticulation incomplète. L'hétérogénéité du réseau, liée notamment à la présence de groupements hydrophiles libres, augmente la sensibilité à l'eau qui entraîne la dégradation prématurée de la protection contre la corrosion. Il existe aujourd'hui peu d'études qui décrivent spécifiquement le lien entre la coalescence, la réticulation et la protection des revêtements en phase aqueuse. L'utilisation de l'eau comme unique solvant dans ces types de revêtements est un enjeu essentiel. Une bonne compréhension des mécanismes impliqués dans la formation du film de ces revêtements plus respectueux de l'environnement est donc primordiale.

Chapitre II

Matériaux, méthodes et conditions expérimentales

Sommaire

II.1. Matériaux 36

II.1.1. Substrat 36

II.1.2. Revêtement organique en phase solvant à haut extrait sec (HES) 36

II.1.3. Revêtement organique en phase aqueuse 39

II.2. Méthodes et conditions expérimentales 42

II.2.1. Tests normalisés de vieillissement accéléré 42

II.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG) 44

II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle (ACD) 45

II.2.4. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR) 45

II.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 46

II.2.6. Mesures gravimétriques 46

II.2.7. Microscopie optique 47

II.2.8. Mesure de la température minimale de formation du film (TMFF) 47

II.2.9. Micro-extraction en phase solide (SPME) 48

Ce chapitre est consacré à la description des matériaux utilisés dans cette thèse ainsi qu'aux méthodes et conditions expérimentales utilisées pour caractériser les revêtements organiques.

II.1. Matériaux

II.1.1. Substrat

Les substrats sont des plaques (10 cm × 20 cm × 0,3 cm) en acier au carbone S235JR dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 1. Cette nuance est une des plus répandues parmi les aciers de construction.

Tableau 1 – Composition chimique (% en masse) de l'acier S235JR (norme NF EN 10025-2 [151]).

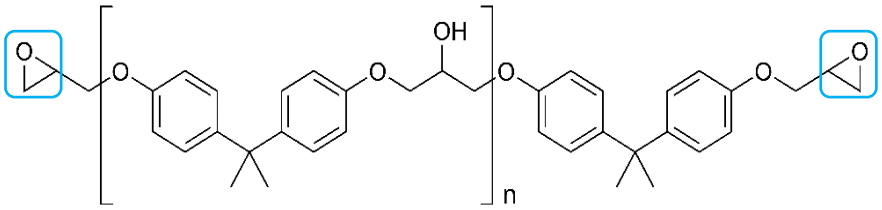
Elément chimique	% m
Fe	97,8
C	0,17
Mn	1,40
P	0,035
S	0,035
N	0,012
Cu	0,55

Avant application de la peinture, la surface des plaques a été décapée par projection d'abrasif. L'aspect de surface obtenu est de type Sa 2½ (degré de soin « très soigné » (norme ISO 8501-1 [152])). Une rugosité moyenne (R_a) a été mesurée à 8 µm ± 1 µm à l'aide d'un rugosimètre de surface portatif TR 110 de la marque Innovatest. Afin d'éviter l'oxydation de la surface de l'acier décapé au contact de l'air ambiant, les plaques ont été conservées dans du solvant naphta lourd anhydre (white spirit). Avant l'application de la peinture, un nettoyage à la méthyl-éthyl-cétone a été réalisé pour éliminer le solvant. Le dégraissage assure la propreté de la surface métallique avant l'étape d'application.

II.1.2. Revêtement organique en phase solvant à haut extrait sec (HES)

Le revêtement en phase solvant est une peinture de type époxy-amine bi-composant à haut extrait sec (HES), commercialisée par Peintures Maestria. La base époxyde pigmentée est

formulée à base d'une résine liquide de diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) (Figure 17) réticulée par un durcisseur polyamine [153].



DGEBA

Figure 17 – Structure d'un prépolymère de résine époxyde DGEBA où « n » correspond au nombre de sous-unités polymérisées.

Le mélange base-durcisseur est en faible excès d'époxyde (A/E = 0,95/1,00) pour s'assurer que toutes les fonctions amines (A) ont réagi avec les fonctions époxydes (E). Des charges, des pigments et différents additifs (dispersants, épaississants, anti-mousse, promoteur d'adhésion, …) sont également présents dans le mélange. La composition du revêtement et ses caractéristiques principales sont données dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Principaux constituants et caractéristiques de la formulation du revêtement HES.

Base	DGEBA liquide
Durcisseur	Mélange de polyamines
Pigments et charges	Dioxyde de titane, sulfate de baryum, silice pyrogénée, talc
Λ = CPV/CPVC	0,55
Masse volumique	1,66 g/cm^3
Extrait sec volumique	~ 85 %

Après dilution avec un mélange de solvants (20 % en masse), la peinture a été appliquée au pistolet pneumatique avec une pression de pulvérisation de 2,5 bars environ. La masse de peinture ($m_{peinture}$) déposée a été calculée à partir de l'équation 14.

$$m_{peinture} = \left(\frac{e_{sèche} + 2 \times R_a}{ESV}\right) \times (1 + \tau_{dilution}) \times \rho \times S \qquad (14)$$

où $e_{sèche}$ représente l'épaisseur sèche du film visée ($e_{sèche} = 0{,}02$ cm), ρ la masse volumique du mélange ($\rho = 1{,}66$ g/cm^3), ESV l'extrait sec volumique qui est le pourcentage volumique de matière non volatile dans la peinture ($ESV = 85$ %), $\tau_{dilution}$ le pourcentage de

dilution de 20 %, S la surface de la plaque ($S = 200$ cm^2) et R_a la rugosité de surface de la plaque ($R_a = 0{,}0008$ cm). Une masse de peinture de 10 g a donc été déposée sur la plaque pour obtenir une épaisseur de 200 µm de peinture sèche. Après 24 h de séchage, l'épaisseur sèche moyenne du film a été mesurée en 11 points (gabarit) à l'aide d'une jauge d'épaisseur PosiTector 6000 de la marque DeFesko, qui repose sur le principe des courants de Foucault. Pour l'ensemble de l'étude, les épaisseurs déposées sont de 200 µm ± 20 µm. Pour les mesures gravimétriques et les analyses calorimétriques différentielles, des films libres de peinture ont été obtenus par tirage, à l'aide d'un applicateur métallique sur un support en polypropylène (épaisseur visée de l'ordre de 200 µm ± 20 µm) sur lequel le revêtement est non adhérent.

Deux micrographies en coupe transverse (cryofracture) du revêtement HES sont présentées sur la Figure 18. On observe un réseau dense dans lequel les charges sont dispersées de manière homogène, sans orientation préférentielle apparente et parfaitement enrobées par la matrice polymère. Le taux de liant est donc suffisant pour enrober l'ensemble des charges et pigments dans la matrice (rapport CPV/CPVC = 0,55, Tableau 2). La concentration pigmentaire volumique (CPV) et la concentration pigmentaire volumique critique (CPVC) ont été calculées à partir des équations 1 et 3, décrites dans le chapitre I.

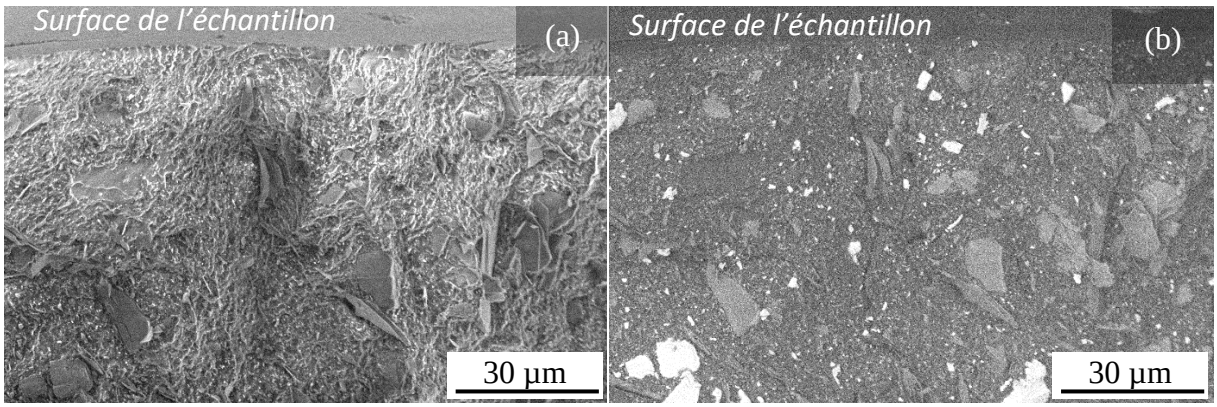


Figure 18 – Coupes transverses du revêtement HES observées au MEB environnemental (FEI-Quanta) après cryofracture dans l'azote liquide : (a) électrons secondaires et (b) rétrodiffusés. Les observations ont été réalisées en mode « low vacuum » et avec un courant de sonde de 5 keV.

Dans ces travaux, le revêtement HES sera également analysé après un recuit thermique réalisé dans un four pendant 1 h à 180 °C. Ce recuit a été réalisé sur des revêtements ayant réticulé au préalable à l'air ambiant.

II.1.3. Revêtement organique en phase aqueuse

Le revêtement en phase aqueuse en cours de développement chez Peintures Maestria est également une peinture de type époxy-amine bi-composant. Le choix des constituants de la peinture a été fait à partir d'une formule d'orientation sur recommandation du fournisseur de résine. Un couple résine époxyde/durcisseur polyamidoamine (type II) a été sélectionné et se compose d'une résine DGEBA « solide » qui présente un poids équivalent d'époxydes supérieur à 500 (chapitre I) et d'une polyamidoamine hydrosoluble. En phase aqueuse, la résine époxyde n'est pas soluble et se présente sous la forme de particules (~ 55 % m) en dispersion dans l'eau (~ 40 % m) avec du 1-méthoxy-2-propanol (~ 5 % m) qui joue le rôle d'émulsifiant. Il possède un faible taux d'évaporation de 0,71 (acétate de butyle = 1) [154], qui le classe parmi les solvants à évaporation lente. Le durcisseur est une polyamidoamine dont les macromolécules sont solubilisées dans 10 – 20 % m d'eau. Ces macromolécules présentent une fonctionnalité importante, illustrée sur la Figure 19, qui permet la réticulation du réseau en présence de la résine époxyde.

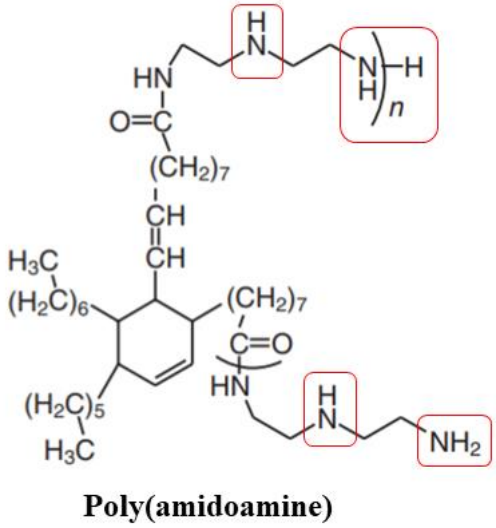


Figure 19 – Exemple de macromolécule de polyamidoamine obtenue par polycondensation entre des acides gras et la diéthylène triamine.

Un agent « anti-flash rust » est systématiquement ajouté (~ 0,5 % m) à la formulation, pour éviter le développement de la corrosion lors de l'application de la peinture. Dans cette étude, l'anti-flash rust a été choisi sans nitrite et se compose d'un mélange d'acide benzoïque et d'éthanolamine.

Plusieurs formulations en phase aqueuse ont été élaborées, en partant d'une référence constituée uniquement de la résine époxyde et de la polyamidoamine, qui sera dénommée par la suite « **formulation modèle** ». Puis, un **vernis** a été préparé en ajoutant l'anti-flash rust, un tampon du milieu (amino-alcool), un promoteur d'adhésion de type époxy-silane, un agent antimousse de type polysiloxane et enfin un agent dispersant de type copolymère à blocs (dont la nature n'est pas communiquée par le fournisseur mais ces derniers sont généralement de nature polyacrylate). Ce copolymère à blocs a été introduit à environ 10 % m dans la formulation et possède des segments riches en groupements carboxyliques qui lui confèrent une forte affinité avec les pigments et les charges, et des segments avec une forte affinité avec l'eau [155]. Un vernis modifié, dénommé « **vernis sans copolymère** », a été formulé sans copolymère à blocs pour mieux comprendre son rôle dans la formation du film et notamment sur la coalescence des particules de résine. Enfin, une formulation complète appelée « **revêtement PAM** » (Phase Aqueuse Maestria) a été formulée en présence des éléments du vernis auxquels ont été ajoutés des pigments, des charges et des agents épaississants. Un pigment anticorrosion de type polyphosphate de zinc-aluminium a été ajouté dans la formulation (~ 5 % m). Le Tableau 3 récapitule la composition des différentes formulations étudiées.

Toutes les formulations ont été caractérisées à la stœchiométrie de fonctions réactives amine/époxyde (A/E = 1). La formulation modèle et le revêtement PAM ont également été caractérisés hors stœchiométrie avec des rapports A/E modifiés avec un excès d'époxyde ou avec un excès d'amine. Les caractéristiques des différentes formulations testées sont présentées dans le Tableau 4. Toutes les modifications de la formule du revêtement PAM ont été faites de manière à conserver le rapport CPV/CPVC = 0,56.

Afin de faciliter l'application de la peinture au pistolet pneumatique sur le substrat métallique (paramètres d'application identiques à HES), une dilution avec de l'eau a été nécessaire, suivie d'une étape de filtration à 200 µm pour limiter tout défaut de mise en œuvre. Les différents revêtements PAM ont été dilués avec 5 % m d'eau alors que les formulations modèles ont été diluées à 35 % m, à cause de l'importante viscosité du mélange. L'épaisseur moyenne des revêtements en phase aqueuse a été mesurée après 4 jours de séchage. Des films libres ont également été réalisés par tirage sur un support en polypropylène pour une épaisseur visée de l'ordre de 200 µm.

Tableau 3 – Description des formulations en phase aqueuse étudiées. Les formulations ont été caractérisées à la stœchiométrie, sauf pour la formulation modèle et le revêtement PAM (en gras), pour lesquels différents ratios amine/époxyde (A/E) ont été testés.

Eléments de formulation		Formulations en phase aqueuse				
		Résine	**Modèle**	Vernis sans copolymère	Vernis	**PAM**
Résine époxyde		✓	✓	✓	✓	✓
Polyamidoamine			✓	✓	✓	✓
Additifs	Anti-flash rust			✓	✓	✓
	Amino-alcool			✓	✓	✓
	Antimousse			✓	✓	✓
	Promoteur d'adhésion			✓	✓	✓
	Dispersant copolymère à blocs				✓	✓
	Epaississants (argile et silice)					✓
Charges (sulfate de baryum, talc)						✓
Pigments (dioxyde de titane)						✓
Pigment anticorrosion (polyphosphate zinc-aluminium)						✓

Tableau 4 – Caractéristiques des formulations modèle et des revêtements PAM.

	Formulations modèle		
	Excès époxyde	Stœchiométrie	Excès amine
Ratio A/E	0,7/1,0	1,0/1,0	1,0/0,7
Masse volumique	1,05 g/cm^3	1,06 g/cm^3	1,06 g/cm^3
Extrait sec volumique	~ 57 %	~ 56 %	~ 56 %
Dilution (eau)	35 % m		

	Revêtements PAM			
	Excès époxyde	Stœchiométrie	Excès amine	Large excès amine
Ratio A/E	0,7/1,0	1,0/1,0	1,0/0,7	1,0/0,5
Λ = CPV/CPVC	0,56			
Masse volumique	1,70 g/cm^3			
Extrait sec volumique	~ 54 %			
Dilution (eau)	5 % m			

II.2. Méthodes et conditions expérimentales

II.2.1. Tests normalisés de vieillissement accéléré

Pour caractériser les revêtements HES et PAM, trois essais de vieillissement accéléré normalisés ont été choisis par rapport à la catégorie de corrosivité (Im2) des milieux pour des peintures destinées à la protection des parties immergées des structures en eau de mer (norme ISO 12944-6 [116]).

- La détermination de la **résistance aux liquides par immersion dans l'eau à 40 °C** a été réalisée selon la norme NF EN ISO 2812-2 [112]. Pendant la durée de l'essai (c'est-à-dire, 2016 h (12 semaines) ou 4032 h (24 semaines) selon le revêtement considéré), les plaques ont été retirées au moins une fois toutes les deux semaines et séchées en surface avec un papier absorbant pour observation. Les plaques ont été inspectées visuellement pour détecter la présence de cloques (norme ISO 4628-2 [113]), ou des signes de détérioration de la surface (norme ISO 4628-3/4/5 [113]). Après observation, les plaques ont été immédiatement replacées dans le réservoir d'eau à l'étuve à 40 °C.

- La détermination de la **résistance à l'humidité dans une atmosphère de condensation d'eau à 40 °C** a été réalisée selon la norme NF EN ISO 6270-2 [156]. Les observations intermédiaires ont été faites selon le même protocole que celui des essais en immersion dans l'eau à 40 °C.

- Des essais d'exposition au **brouillard salin en condition neutre** ont également été effectués selon la norme NF EN ISO 9227 [111]. Avant la mise en test, une rayure de 7 cm de longueur et 0,05 mm de largeur a été réalisée en diagonale à l'aide d'une lame de cutter pour mettre le métal à nu (norme NF EN ISO 17872 [157]). Une solution saline de NaCl à 5 %, dont le pH est compris entre 6,5 et 7,2 à 35 °C, a été pulvérisée sur la surface des plaques inclinées d'un angle compris entre 15° et 25°. La chambre d'essai a été ouverte uniquement pour faire des examens visuels rapides toutes les deux semaines. La propagation de la corrosion sous le revêtement a été mesurée à la fin de l'essai (norme NF ISO 20340 [158]). Après avoir enlevé le revêtement non adhérent autour de la rayure à

l'aide d'une fraise, la largeur de la corrosion sous le revêtement (largeur initiale + largeur délaminée) a été mesurée en 9 points. La propagation de la corrosion P (mm) a été calculée à l'aide de la formule ci-dessous (Équation 15).

$$P = \frac{M - W}{2} \quad (15)$$

où M (mm) est la moyenne des 9 mesures de largeur de propagation de la corrosion et W est la largeur initiale de la blessure (0,05 mm).

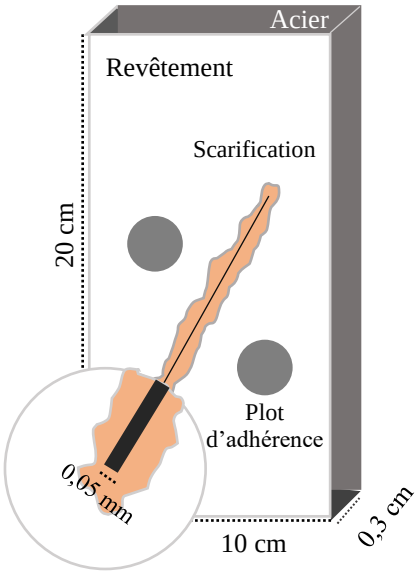


Figure 20 – Schéma d'une plaque en acier après un essai au brouillard salin.

- Pour les trois essais de vieillissement, des **mesures d'adhérence** ont été réalisées après un temps donné de vieillissement (4 semaines (672 h), 12 semaines (2016 h) et/ou 24 semaines (4032 h) selon le revêtement étudié). Deux à trois plaques ont été retirées des différentes enceintes de vieillissement pour effectuer le test de résistance à l'arrachement par traction au *pull-off test*, selon la norme NF EN ISO 4624 [34]. Après 24 h de séchage à température ambiante, la surface de la plaque a été abrasée au papier de grade 120 et nettoyée avec de l'éthanol. Des plots en aluminium de 20 mm de diamètre, également abrasés, ont été collés (entre 3 et 6 plots sur chaque plaque) avec une colle bi-composant époxy-amine. Puis après 24 h de séchage de la colle, soit 48 h après la sortie des plaques revêtues des enceintes de vieillissement, les plots ont été tirés à l'aide d'un appareil Positest AT-A avec une force de traction constante de 0,75 MPa/s (précision 0,01 MPa). La force de traction nécessaire pour arracher les plots a été relevée, ainsi que le mode de rupture (adhésif ou cohésif). La

Figure 21 illustre des modes de rupture adhésive et de rupture cohésive obtenus après le pull-off test, effectué sur un revêtement déposé sur un substrat métallique.

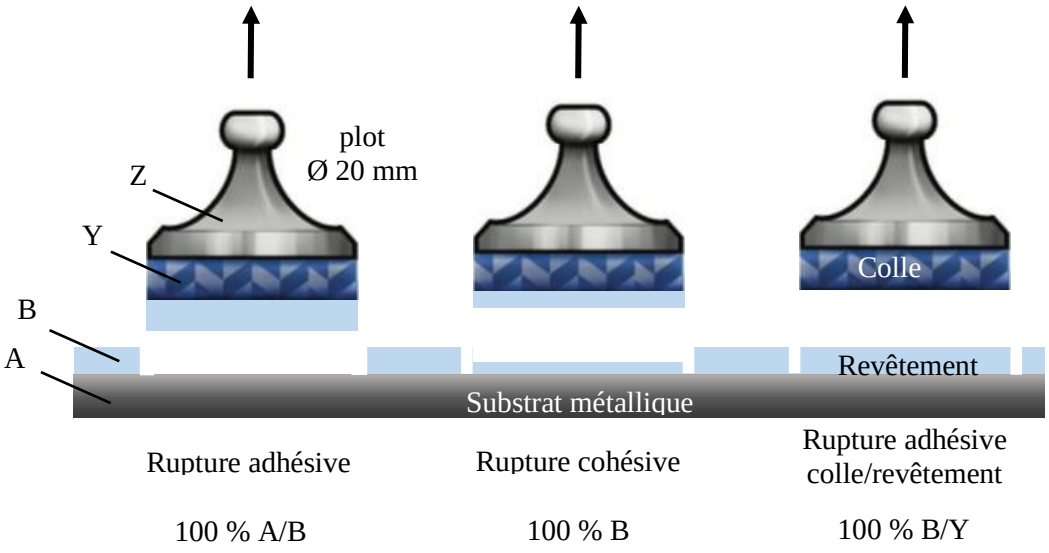


Figure 21 – Schéma des différents modes de rupture d'un revêtement sur un substrat métallique selon la norme NF EN ISO 4624 [34].

Dans le cas où la rupture se situe entre la colle et le revêtement, la valeur d'adhérence obtenue n'est pas représentative de l'adhérence du revêtement. Seule la rupture adhésive est significative. Lorsque la rupture est cohésive, la valeur de l'adhérence est considérée comme une valeur seuil [159]. Avant les tests, l'adhérence a également été mesurée pour le revêtement HES et pour le revêtement PAM sur des plaques « témoins » qui servent de références initiales aux valeurs d'adhérence mesurées après les tests de vieillissement.

II.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil SETARAM Setsys sous atmosphère contrôlée (argon 20 mL/min). Cette méthode d'analyse thermique permet de suivre la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. La masse des échantillons de peinture est comprise entre 15 mg et 20 mg. Après une stabilisation de la balance pendant 10 min à 25 °C, l'échantillon a été chauffé jusqu'à 900 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Les mesures ATG n'ont été conduites que pour le revêtement HES.

II.2.3. Analyse calorimétrique différentielle (ACD)

Les mesures d'ACD ont été réalisées sur un modèle DSC 204 de la marque Netzsch sous atmosphère inerte (N_2). La masse des échantillons de peinture déposée dans des coupelles en aluminium (à couvercle percé) est comprise entre 10 mg et 18 mg selon le revêtement étudié. Cette méthode d'analyse permet d'évaluer les différents évènements thermiques d'un polymère au cours d'un cycle thermique et de déterminer la valeur de la température de transition vitreuse (T_g) au niveau du point d'inflexion sur les thermogrammes. Quel que soit le revêtement considéré, la vitesse de rampe a été choisie à 10 °C/min en chauffe et en refroidissement. Les rampes en refroidissement n'ont pas été exploitées dans le cadre de ce travail.

Pour le revêtement HES, une première rampe de chauffe a été réalisée entre -40 °C et 190 °C, suivie d'une isotherme de 4 min à 190 °C avant un refroidissement à -40 °C. Un deuxième cycle thermique a été réalisé de manière identique au premier cycle après une isotherme de 4 min à -40 °C.

Pour les revêtements en phase aqueuse, deux cycles thermiques similaires ont été appliqués mais pour des rampes de chauffe allant de -50 °C à 190 °C pour les formulations modèles, et de -30 °C à 190 °C pour les revêtements PAM. Des isothermes de 4 min ont également été réalisées aux paliers respectifs à -50 °C et -30 °C, ainsi qu'à 190 °C.

II.2.4. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres infrarouges ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre de type NICOLET 5700 en mode transmission, sur un domaine de nombre d'ondes allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1}. La résolution est de 6 cm^{-1} pour une acquisition sur 64 balayages. Deux types de supports inertes ont été utilisés pour le suivi de l'avancement de réaction du revêtement en phase aqueuse : des cartes en polyéthylène (PE, ThermoFischer) et des wafers de silicium (de la marque NEYCO avec une face polie, une épaisseur de 280 µm et une rugosité Ra < 4 nm). Ceux-ci ont été choisis car ils absorbent à des longueurs d'onde suffisamment éloignées des bandes d'absorbance d'intérêt (résultats identiques sur les deux types de supports).

Un suivi cinétique de l'avancement de réaction du revêtement en phase aqueuse a été réalisé sur les 24 premières heures de séchage au cours desquelles un spectre d'absorbance a été enregistré toutes les 15 minutes puis de manière systématique sur des temps plus longs.

II.2.5. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Une cellule classique à trois électrodes, schématisée sur la Figure 22, a été utilisée pour les mesures d'impédance électrochimique. Elle est constituée d'une électrode de travail (plaque en acier revêtue), d'une électrode de référence au calomel saturé (E = 0,241 V vs. ENH) et d'une contre-électrode en graphite. Un tube en Plexiglass est monté sur un joint torique en caoutchouc qui délimite une surface d'exposition de 36,3 cm^2 et assure l'étanchéité de la cellule. Le revêtement a été mis en contact avec une solution de NaCl 0,5 M après au moins 21 jours de séchage à l'air ambiant. Les mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel de corrosion à l'aide d'un appareil Gamry Ref 600, toutes les 2 h sur les 24 premières heures d'immersion, puis de manière régulière jusqu'à 24 semaines d'immersion pour le revêtement HES et 12 semaines pour le revêtement PAM. Une perturbation sinusoïdale de 30 mV et 100 mV a été appliquée sur les revêtements HES et PAM respectivement, sur une gamme de fréquence allant de 100 kHz à 10 mHz avec 8 points par décade. Les mesures ont été réalisées dans une cage de Faraday.

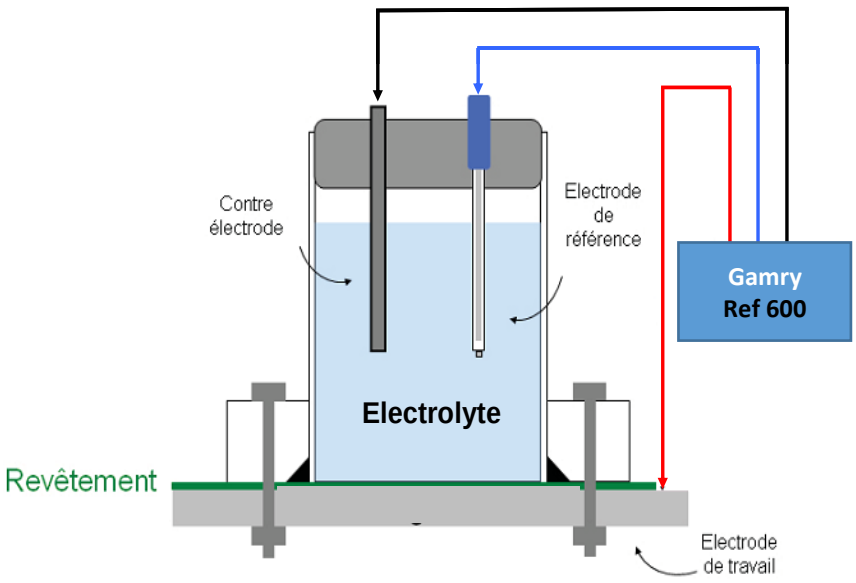


Figure 22 – Montage expérimental de la cellule à trois électrodes utilisée pour les mesures de SIE.

II.2.6. Mesures gravimétriques

Des mesures gravimétriques ont été réalisées pour suivre la variation de masse du film de peinture HES immergé dans une solution de NaCl 0,5 M. Des fragments de film libre ont été

pesés sur une balance Sartorius avec une précision de 10^{-5} g avant d'être immergés (m_0) dans des tubes Eppendorf à fermeture hermétique. Au moins 8 échantillons ont été pesés pour chaque temps d'immersion (m_t). L'excédent d'eau présent à la surface des fragments a été éliminé sur un papier absorbant. Le pourcentage de variation de masse à un instant (t) a été déterminé par l'équation 16.

$$\%m(t) = \frac{m_t - m_0}{m_0} = \frac{\Delta m(t)}{m_0} \times 100 \qquad (16)$$

Dans le cas du revêtement en phase aqueuse, des mesures gravimétriques ont été réalisées à hygrométrie contrôlée (taux d'humidité autour de 40 %), à l'aide d'une balance Sartorius avec une précision de 10^{-4} g. Le but a été de suivre la cinétique d'évaporation de l'eau de la dispersion époxyde et de la polyamidoamine, et également de la formulation modèle (pour différents taux de dilution et pour différents ratios A/E) et du revêtement PAM. Les mesures gravimétriques ont été effectuées juste après le mélange (3 – 4 min) et le tirage sur support en polypropylène (épaisseur humide = 150 µm). La masse (m_t) a été relevée toutes les 20 s pendant 5 min, puis toutes les minutes jusqu'à 20 min de séchage et enfin, de manière régulière après plusieurs heures de séchage. La valeur de la masse initiale (m_0) a été extrapolée à t = 0 par un ajustement linéaire des données.

II.2.7. Microscopie optique

Des observations de la résine époxyde, de la formulation modèle et du vernis ont été réalisées en mode transmission à l'aide d'un microscope optique de la marque Nikon MA200. Quelques microns de produits ont été déposés sur une lame de verre. Les observations ont été faites 1 h après le dépôt, puis après 24 h, 1 semaine et 6 semaines de séchage.

II.2.8. Mesure de la température minimale de formation du film (TMFF)

Des mesures de la température minimale de formation du film ont été réalisées à l'aide d'un appareil MFFT-Bar.60. Les films de peinture ont été appliqués avec une épaisseur humide de 150 µm sur un banc métallique à gradient de température entre 5 °C et 23 °C. La température

minimale de formation du film (TMFF) a été identifiée au niveau de la zone de transition des propriétés optiques du film comme présenté sur la Figure 23. Avant la TMFF, le film est blanc et des craquelures sont nettement visibles. Après la TMFF, le film est translucide et uniforme. Après 4 h aux températures de séchage imposées, les observations ont été faites sous une loupe binoculaire. La TMFF de la formulation modèle a été déterminée entre 8 °C et 12 °C quel que soit le ratio de fonctions époxyde/amine (compris entre 1/0,7 et 0,7) et la dilution avec de l'eau (comprise entre 0 % et 20 %).

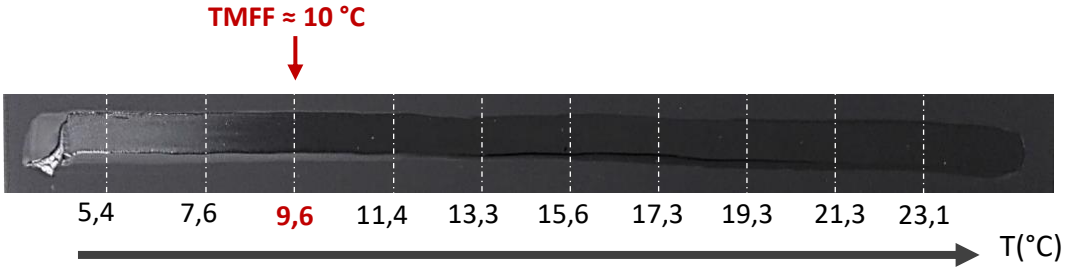


Figure 23 – Identification du passage de la TMFF d'un mélange en phase aqueuse époxy-polyamidoamine à la stœchiométrie en sortie du banc métallique à gradient de température.

II.2.9. Micro-extraction en phase solide (SPME)

Afin de doser l'alcool aromatique relâché par le film libre de HES lors de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, des analyses en micro-extraction en phase solide (SPME) ont été réalisées par La Drôme Laboratoire (Valence, France) pour différents temps d'immersion (10 h, 24 h, 48 h, 1 semaine, 2 semaines, 4 semaines et 8 semaines). L'extraction de la substance d'intérêt sur une fibre revêtue de PDMS (100 µm) a été effectuée lors d'une étape d'adsorption de 30 min à 40 °C. La désorption de 10 min à 225 °C a été faite dans l'injecteur d'une colonne Elite 5MS d'un chromatographe de 30 m x 0,25 mm x 1 µm [160]. Le dosage d'alcool aromatique présent dans la solution d'immersion a été réalisé par spectrométrie de masse avec un étalonnage sur la masse m/z d'alcool aromatique entre 500 µg/L à 7000 µg/L. La quantité d'alcool aromatique dosée a été normalisée par la quantité initiale d'alcool incorporée dans la formulation lors de la fabrication de la peinture.

Chapitre III
Caractérisation du revêtement en phase solvant à haut extrait sec (HES)

Sommaire

III.1. Résultats des tests industriels pour l'évaluation des performances du revêtement 50

III.2. Caractérisation des propriétés barrière du revêtement 53

III.2.1. Structure physique initiale : influence du temps de séchage à l'air 53

III.2.2. Analyse des diagrammes d'impédance électrochimique 56

III.2.3. Prise en eau : comparaison entre SIE et gravimétrie 58

III.2.4. Évolution de la structure physique au cours de l'immersion 63

III.2.5. Réponse du revêtement HES après recuit thermique 73

III.3. Conclusions 79

L'objectif de ce chapitre consiste à mieux comprendre la notion d'effet barrière d'un revêtement performant en phase solvant à haut extrait sec (HES). La première partie du chapitre présentera l'évaluation de la protection contre la corrosion du revêtement HES par trois tests de vieillissement accéléré classiquement utilisés dans l'industrie des peintures anticorrosion. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation des propriétés barrière du revêtement. Tout d'abord, une étude de la structure physique du revêtement HES sera présentée avant exposition à un milieu agressif. Ensuite, une analyse approfondie des données d'impédance sera réalisée pour évaluer l'effet barrière et la prise en eau du revêtement au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Enfin, la réponse de ce revêtement HES sera comparée avec celle d'un revêtement recuit à 180°C pendant 1 h.

III.1. Résultats des tests industriels pour l'évaluation des performances du revêtement

Dans le cadre de ce travail, les performances du revêtement HES ont été caractérisées à l'aide de trois tests normalisés de vieillissement accéléré : l'exposition au brouillard salin à pH neutre, l'immersion dans l'eau à 40 °C et l'exposition à la condensation d'eau à 40 °C. Les plaques ont été observées au cours des essais, qui ont duré 4032 h soit 24 semaines, afin de détecter l'apparition de défauts sur la surface du revêtement. Les surfaces des plaques à la fin des essais pour les trois tests sont présentées sur la Figure 24.

Quel que soit le test de vieillissement considéré et en l'absence de rayure (Figure 24 (a) et Figure 24 (b)), la surface des échantillons ne présente pas de défauts apparents (cloques, produits de corrosion). Dans le cas où le substrat métallique est mis à nu (Figure 24 (c)), la corrosion se développe au niveau de la rayure et après 2016 h (soit 12 semaines) au brouillard salin, des cloques apparaissent le long de celle-ci. La photo (d) sur la Figure 24 montre la propagation de la corrosion sous le revêtement. Celle-ci est de 0,95 mm ± 0,30 mm après 12 semaines d'exposition au brouillard salin et cette valeur reste sensiblement la même après 24 semaines (≈ 1,00 mm). Une faible propagation de la corrosion sous le revêtement lors de l'essai au brouillard salin traduit une adhérence élevée du revêtement HES.

Après 4, 12 et 24 semaines de vieillissement aux essais normalisés, l'adhérence du revêtement au support a été mesurée par le pull-off test. Les résultats du test sont présentés sur la Figure 25 et comparés avec l'adhérence initiale du revêtement (séché à l'air ambiant pendant

21 jours). Le Tableau 5 donne le pourcentage évalué de rupture adhésive entre le revêtement et le substrat métallique après arrachement du plot.

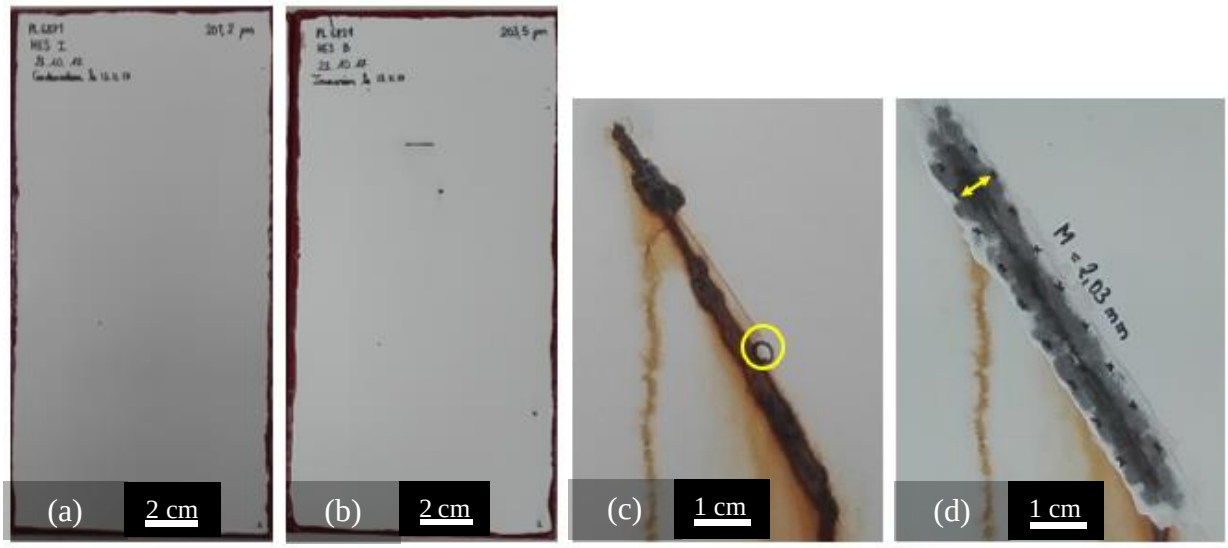


Figure 24 – Photos de la surface des plaques revêtues après 4032 h (24 semaines) : (a) d'exposition à la condensation d'eau à 40 °C, (b) d'immersion dans l'eau à 40 °C et (c) d'exposition brouillard salin à pH neutre. La photo (d) montre la propagation de la corrosion sous le revêtement présenté sur la photo (c).

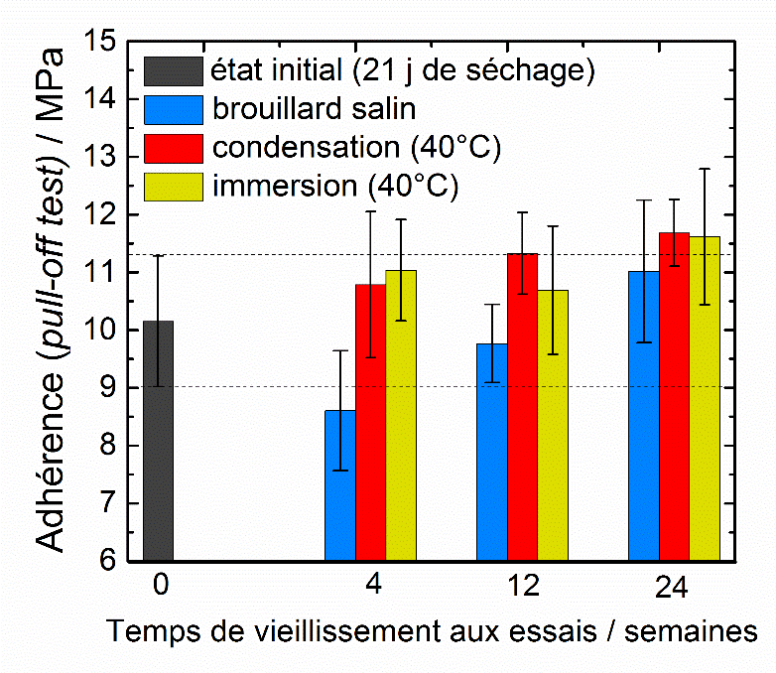


Figure 25 – Adhérence du revêtement HES (pull-off test) avant et après vieillissement aux trois tests normalisés.

Dans le cas d'une peinture à base époxy, une valeur d'adhérence (avant et après

vieillissement accéléré) supérieure ou égale à 2,5 MPa est exigée (norme NF EN ISO 12944-6). Avant vieillissement, le revêtement HES présente une valeur d'adhérence particulièrement élevée de 10 MPa ± 1 MPa. Celle-ci est en bon accord avec les valeurs généralement mesurées pour des peintures de type polyépoxy [35,161] et elle est surtout nettement supérieure aux exigences industrielles. Comme le montre le Tableau 5, le pourcentage estimé de rupture adhésive entre la peinture et le support après arrachement pour chaque essai est de l'ordre de 20 – 30 %. Les 70 – 80 % restant correspondent à une rupture adhésive entre la colle et la surface du revêtement. Par conséquent, les valeurs d'adhérence mesurées ne sont que des valeurs seuils et l'adhérence réelle est probablement plus élevée [35]. Les modes de rupture étant comparables au cours du vieillissement, quel que soit l'essai considéré, on peut affirmer que l'adhérence reste inchangée même après 24 semaines de vieillissement aux essais normalisés (Figure 25). L'absence de rupture cohésive dans le revêtement montre aussi que la cohésion dans l'épaisseur n'est pas détériorée par les vieillissements.

Tableau 5 – Évaluation des pourcentages de mode de rupture adhésive (au pull-off test) après vieillissement aux trois tests normalisés. Pour comparaison, le pourcentage évalué de rupture adhésive du revêtement non vieilli est de 20 %. Une rupture peinture/colle (B/Y) a été observée lorsque la rupture n'a pas lieu à l'interface métal/revêtement (A/B).

Tests de vieillissement accéléré	mode de rupture adhésive métal/peinture (A/B)		
	4 semaines (672 h)	12 semaines (2016 h)	24 semaines (4032 h)
Brouillard salin	-	30 %	30 %
Condensation (40 °C)	10 %	20 %	30 %
Immersion dans l'eau (40 °C)	20 %	-	50 %

La durabilité de l'adhésion au substrat souligne les performances très élevées du revêtement HES après exposition à différents environnements agressifs. Ceci explique la faible propagation de la corrosion sous le film après 24 semaines d'exposition au brouillard salin (Figure 24, photo d). L'adhésion du revêtement au substrat ne permet pas d'expliquer à elle seule les performances de ce revêtement pour la protection contre la corrosion. C'est pourquoi, des études complémentaires ont été réalisées à partir de mesures d'impédance électrochimique au cours de l'immersion du revêtement HES dans une solution agressive de NaCl 0,5 M, pour mieux comprendre son rôle d'effet barrière.

III.2. Caractérisation des propriétés barrière du revêtement

III.2.1. Structure physique initiale : influence du temps de séchage à l'air

Une étude a tout d'abord été menée sur le revêtement HES (films libres) au cours du séchage à l'air ambiant afin de caractériser sa structure physique par des analyses thermogravimétriques et calorimétriques avant toute exposition à un milieu agressif. Habituellement, dans l'industrie des peintures, ces analyses sont principalement utilisées pour déterminer la quantité d'extrait sec, la température de dégradation du liant polymère, la masse résiduelle (aussi appelée taux de cendres) et la valeur de la température de transition vitreuse (T_g) (NF EN ISO 11358 [162]).

La Figure 26 montre le thermogramme de la perte de masse du film libre de peinture HES.

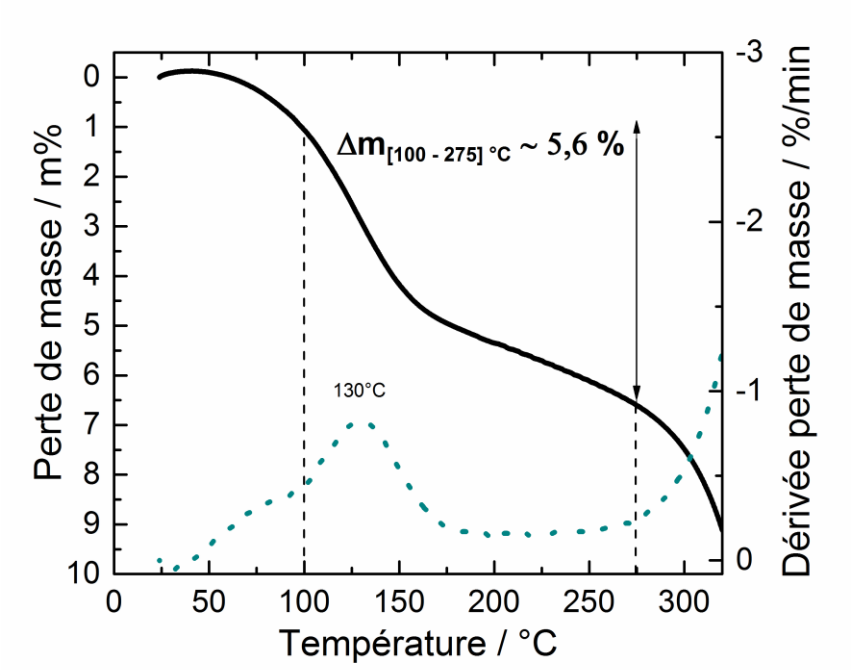


Figure 26 – Axe-y (gauche) : Perte de masse d'un film libre du revêtement HES après 21 jours de séchage à l'air ambiant en fonction de la température (10 °C/min). Axe-y (droite) : Dérivée de la perte de masse représentée en pointillés.

Une perte de masse d'environ 6,6 % m est observée entre 25 °C et 275 °C. La dérivée du thermogramme met en évidence la présence d'au moins deux événements à l'origine de cette perte de masse, avant 100 °C et à 130 °C. Entre 25 °C et 100 °C, environ 1 % m d'eau faiblement liée quitte le réseau. Puis à 130 °C, un second pic qui s'étend sur une large gamme de

température (100 °C – 170 °C) est à relier au départ d'eau plus fortement liée et probablement à des éléments volatils de la formulation. Après 170 °C, une perte de masse continue est observée jusqu'à 275 °C, température à partir de laquelle la dégradation du polymère s'initie. L'absence d'un plateau entre 170 °C et 275 °C traduit une évaporation d'un ou plusieurs éléments de la formulation. Une perte de masse d'environ 5,6 % m a été déterminée entre 100 °C et 275 °C.

Les thermogrammes ACD obtenus après deux rampes de chauffe successives du film de peinture HES sont présentés sur la Figure 27.

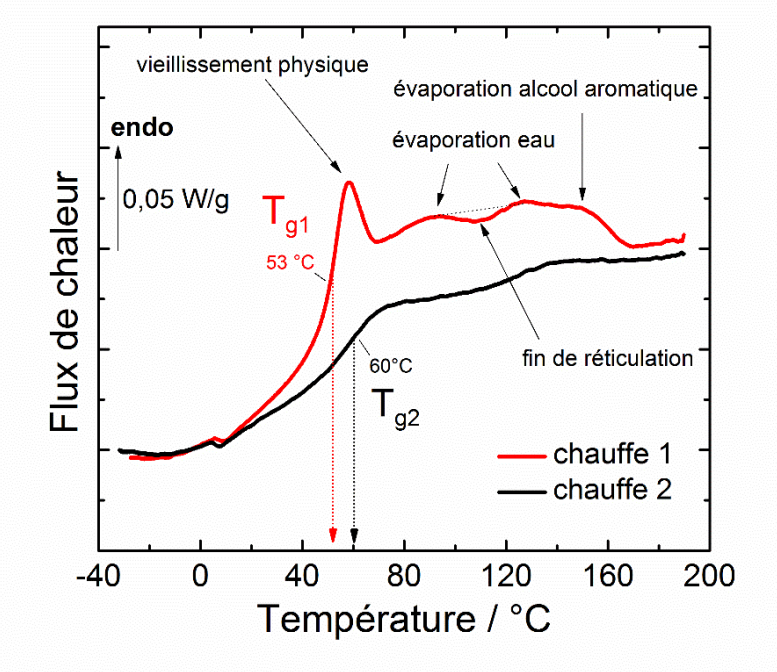


Figure 27 – Thermogrammes ACD d'un film libre du revêtement HES au 58ème jour de séchage (10 °C/min).

Sur le thermogramme de la première rampe, un changement endothermique de la ligne de base marque la transition vitreuse du polymère (T_{g1}). Celle-ci a été déterminée au niveau du point d'inflexion de la courbe, et sa valeur est de 53 °C ± 2 °C. Au passage de T_{g1}, un pic endothermique induit un décalage du point d'inflexion vers les hautes températures, ce qui entraîne une surestimation de la valeur de T_{g1} [74]. Ce pic de vieillissement physique est associé à l'instabilité des matériaux amorphes à l'état vitreux (état hors-équilibre) et survient dès l'étape de réticulation du réseau lorsque la T_g du matériau devient supérieure à la température de stockage [68–70].

Au-dessus de T_{g1}, plusieurs événements thermiques sont convolués (Figure 27). Un événement exothermique à 110 °C peut être relevé et s'explique par une fin de réticulation, très

courante pour les polymères réticulés à température ambiante [163]. Trois événements endothermiques sont observés à 90 °C, 130 °C et 150 °C. L'eau faiblement liée au réseau s'évapore entre T_{g1} et 100 °C, puis à 130 °C lorsqu'elle est plus fortement liée. À 150 °C, un élément de la formulation à plus haut point d'évaporation quitte le réseau. En prenant en compte la perte de masse associée (Figure 26), cet élément a été identifié comme étant un alcool aromatique dans la formulation.

Sur le thermogramme de la deuxième rampe de chauffe (Figure 27), T_{g2} est identifiée à 60 °C ± 2 °C. Cet écart de 7 °C avec T_{g1} s'explique par la combinaison de plusieurs événements. Premièrement, le vieillissement physique ne gêne plus la détermination de la valeur de T_{g2}. Deuxièmement, la fin de réticulation et le départ des éléments volatils de la formulation contribuent à une augmentation de T_{g2}. Les événements endothermique et exothermique présents au premier passage entre T_{g1} et 130 °C, sont absents au deuxième passage : ce sont des événements irréversibles. Ceci est cohérent avec un départ d'eau et une fin de réticulation. Par ailleurs, un pic de faible intensité est toujours visible autour de 150 °C au deuxième passage, signifiant que l'alcool aromatique ne s'est évaporé que partiellement après la première chauffe. Ceci est en accord avec les analyses thermogravimétriques qui ont montré qu'un élément (~ 6 % m) s'évapore de manière continue entre 100 °C et 275 °C. Sa faible volatilité et son niveau d'interaction avec les chaînes polymères sont à l'origine d'une évaporation lente et explique sa présence sur les thermogrammes de la deuxième rampe après une première chauffe à seulement 190 °C.

Les variations de T_{g1} et T_{g2} au cours du temps de séchage du film libre à l'air ambiant sont présentées sur la Figure 28. La température de transition vitreuse a été suivie au cours du temps de séchage comme un marqueur de la réticulation de la matrice polymère. On observe que dès le 14ème jour de séchage, à partir duquel les analyses ont été menées, le revêtement a une T_{g1} stable autour 52 °C ± 2 °C. De faibles variations sur T_{g1} sont observées entre 2 semaines et 8 semaines de séchage, ce qui signifie que la structure physique de la matrice polymère évolue peu sur cette période. Après 12 semaines et 28 semaines de séchage, une augmentation de T_{g1} de quelques degrés ($T_{g1} \approx 56$ °C ± 2 °C) est observée. Cette augmentation résulte d'une part, de la présence plus marquée aux temps longs de séchage du pic de vieillissement physique qui entraîne une surestimation de T_{g1} comme cela a déjà été indiqué, et d'autre part, d'une fin de réticulation sous l'effet du temps et de la faible évaporation de plastifiants du réseau. De faibles variations sont également observées sur T_{g2} entre 2 semaines et 3 semaines de séchage, mais celles-ci ne sont pas significatives par rapport à l'erreur de mesure. Entre 3 semaines et 28 semaines de séchage, T_{g2} est stable autour de 61 °C ± 2 °C. Dans la suite de l'étude, tous les

essais ont été réalisés après 3 semaines de séchage à l'air ambiant (19 °C – 23 °C), comme cela est d'usage pour l'évaluation des peintures par les industriels.

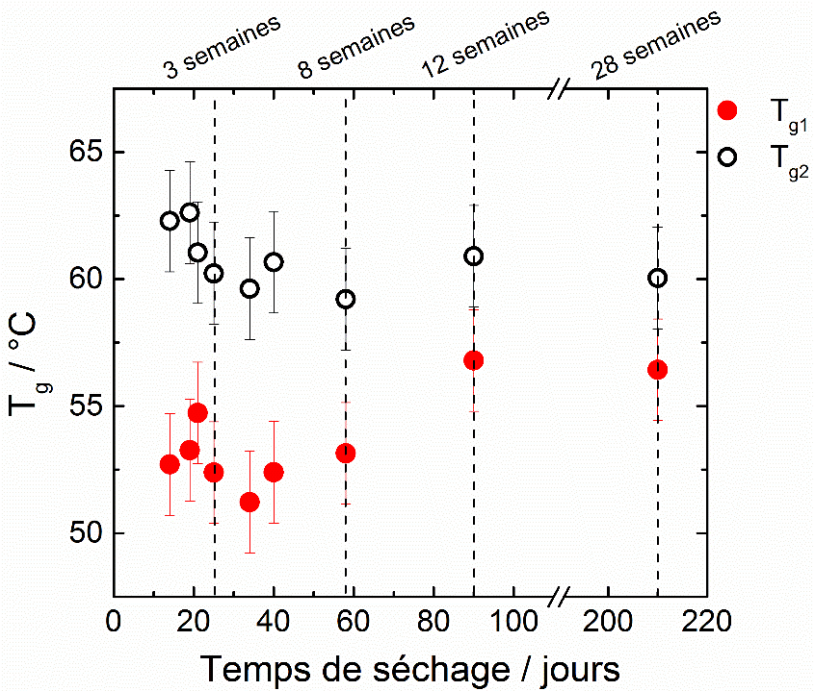


Figure 28 – Variation de T_g du revêtement HES (film libre) au cours du temps de séchage à l'air ambiant. T_{g1} et T_{g2} ont été déterminées à partir des thermogrammes de la première et deuxième chauffe, respectivement.

En conclusion, les analyses thermogravimétrique et calorimétrique ont montré que quelques % d'eau sont piégés dans le réseau matriciel sous formes libre et liée. De plus, un ou plusieurs plastifiants s'évaporent lentement sous l'effet de l'apport de chaleur. Du vieillissement physique apparaît également aux temps longs de séchage. Ces phénomènes révèlent un état métastable de la structure du revêtement avant que celle-ci ne soit soumise aux conditions agressives.

III.2.2. Analyse des diagrammes d'impédance électrochimique

Des mesures d'impédance ont été réalisées sur les films de peinture supportés pour différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M (jusqu'à 24 semaines). Quelques exemples de diagrammes (coordonnées de Bode) sont présentés sur la Figure 29.

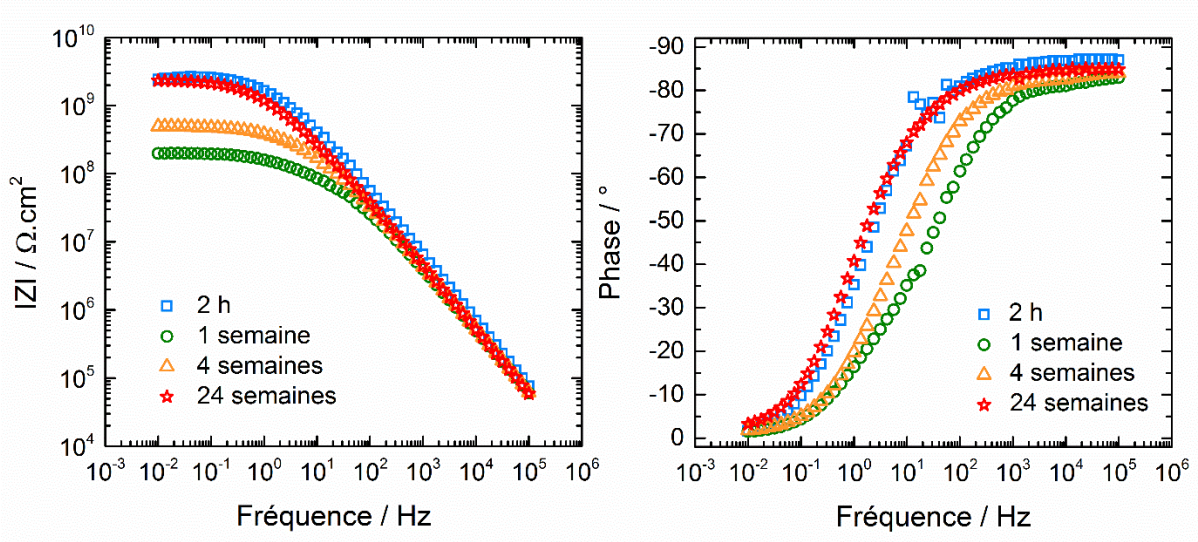


Figure 29 – Diagrammes d'impédance électrochimique (coordonnées de Bode) obtenus pour le revêtement HES après 2 h, 1 semaine, 4 semaines et 24 semaines d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

Tout d'abord, il est important de souligner que, quel que soit le temps d'immersion et en accord avec les observations faites au cours des tests de vieillissements accélérés (Figure 24), aucune trace de corrosion n'a été observée sur la surface du revêtement. Les diagrammes d'impédance sont caractérisés par une seule constante de temps (Figure 29). Celle-ci marque la transition entre un comportement capacitif aux hautes fréquences (loi de puissance décroissante en fréquence) et un comportement résistif aux basses fréquences (module de l'impédance constant et indépendant de la fréquence). Cette constante de temps est généralement associée à la réponse du revêtement diélectrique immergé, modélisé par un circuit RC non-idéal. Le module de l'impédance à 10 mHz a été extrait des diagrammes (plateau) et tracé en fonction du temps d'immersion sur la Figure 30.

Aux temps courts d'immersion, $|Z|_{10\ mHz}$ est d'environ 2.10^9 $\Omega.cm^2$. Cette valeur diminue d'une décade dans les premières 24 h d'immersion puis se stabilise entre 24 h et 1 semaine. Ensuite, une augmentation inhabituelle du module de l'impédance est observée. Celle-ci est progressive et continue entre 1 semaine et 24 semaines d'immersion. Un tel comportement a déjà été observé dans le cas des revêtements en phase aqueuse et a été attribué à un processus complémentaire dans la formation du film (reprise de coalescence des particules par l'immersion dans la solution aqueuse) [129,144,164]. Afin d'analyser ces variations de manière plus approfondie, des mesures gravimétriques ont été réalisées sur des films libres de peinture.

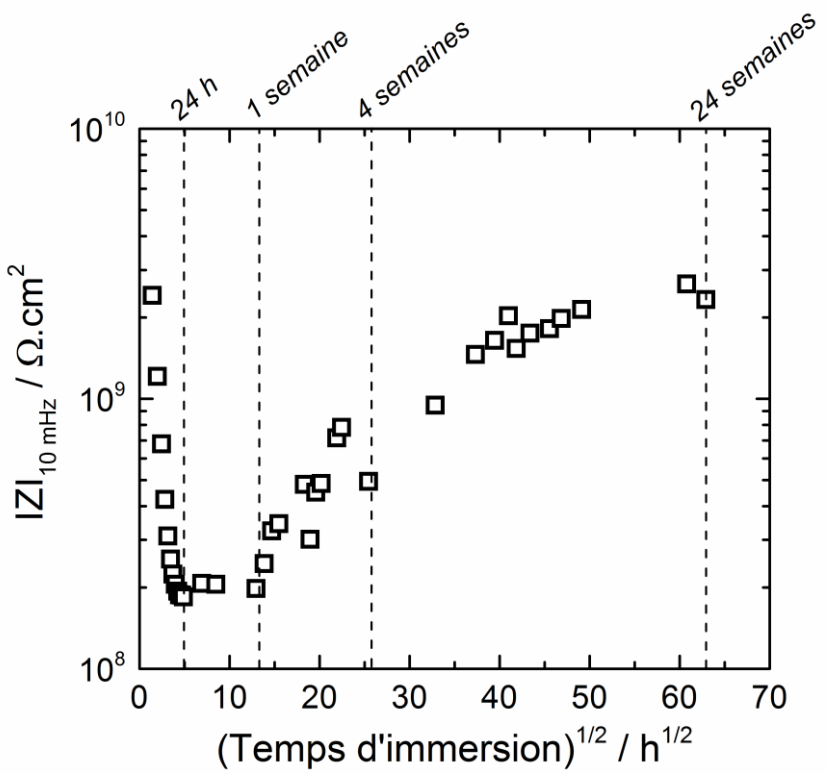


Figure 30 – Module de l'impédance à 10 mHz obtenu pour le revêtement HES en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

III.2.3. Prise en eau : comparaison entre SIE et gravimétrie

Les variations de masse des films libres de peinture sont reportées sur la Figure 31 en fonction du temps d'immersion.

Dans les premières 24 h d'immersion, la masse augmente de 1,2 % et est attribuée à la pénétration de l'eau dans le film. Aux temps longs d'immersion, contrairement à une prise en eau classique [165,166], il n'y a pas de stabilisation ou d'augmentation continue de la masse. Après 24 h d'immersion, la masse de l'échantillon décroit linéairement avec la racine carrée du temps d'immersion. Ce phénomène a déjà été observé et les auteurs ont expliqué la perte de masse par le départ d'un élément de la formulation dans la solution au cours du temps d'immersion [167,168].

La solution de NaCl a été analysée pour quantifier le relargage d'un élément de la formulation lors de l'immersion. L'alcool aromatique (AA) qui joue le rôle d'un plastifiant a été identifié après micro-extraction en phase solide (SPME) et sa concentration en solution a été dosée par chromatographie en phase gaz, couplée à de la spectrométrie de masse. Les résultats du dosage sont donnés dans le Tableau 6.

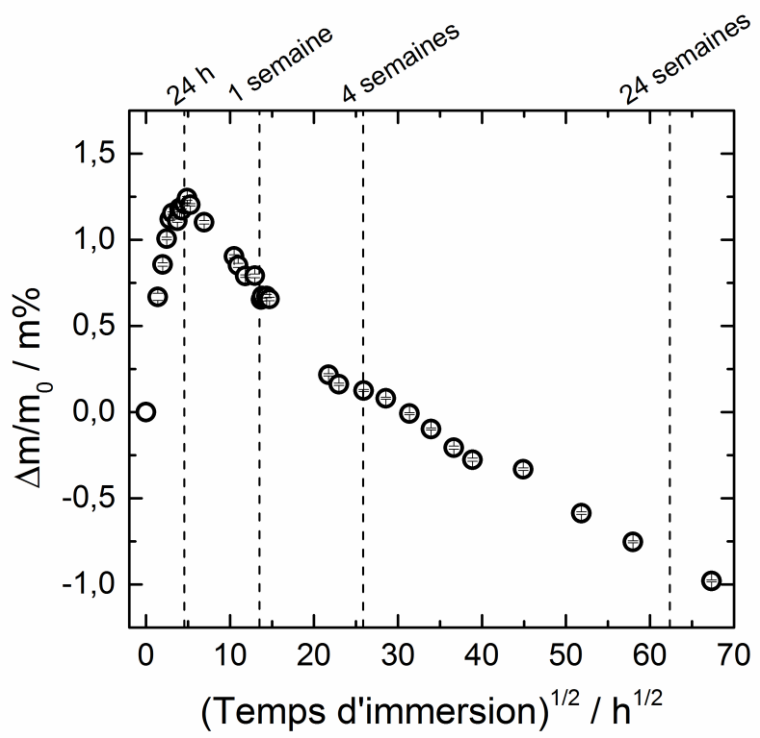


Figure 31 – Variation de masse du revêtement HES (film libre) en immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Les barres d'erreurs correspondent à une incertitude statistique calculée à l'aide d'une loi de Student et sont plus petites que la taille des symboles.

Tableau 6 – Pourcentage de plastifiant (AA) relargué au cours de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, normalisé par la masse initiale du film libre de peinture.

Temps d'immersion	Pourcentage d'AA relargué en solution (% m)
0 h	0,00
10 h	0,16
24 h	0,28
48 h	0,38
1 semaine	1,37
2 semaines	1,53
4 semaines	1,96
8 semaines	1,27

Le taux de plastifiant libéré en solution augmente de manière continue avec le temps d'immersion, sauf pour 8 semaines d'immersion. Après 8 semaines, la plus faible quantité de plastifiant dosée dans la solution pourrait s'expliquer par la perte du produit par évaporation, dégradation ou absorption sur les parois de la cellule.

Sur la Figure 31, la variation de masse du film au cours du temps d'immersion est donc la

combinaison entre la pénétration de l'eau (la masse augmente) et le départ du plastifiant (la masse diminue). La prise en eau (Δm_{eau}) peut être calculée par l'équation 17.

$$\Delta m_{eau} = \Delta m_{totale} + \Delta m_{AA} \quad (17)$$

où Δm_{totale} est la variation de masse du film au cours de l'immersion donnée sur la Figure 31 et Δm_{AA} est la masse de plastifiant relargué (Tableau 6). Les fractions massiques d'eau (exprimées en pourcentage massique) calculées à partir des mesures gravimétriques et corrigées du départ du plastifiant sont reportées sur la Figure 32.

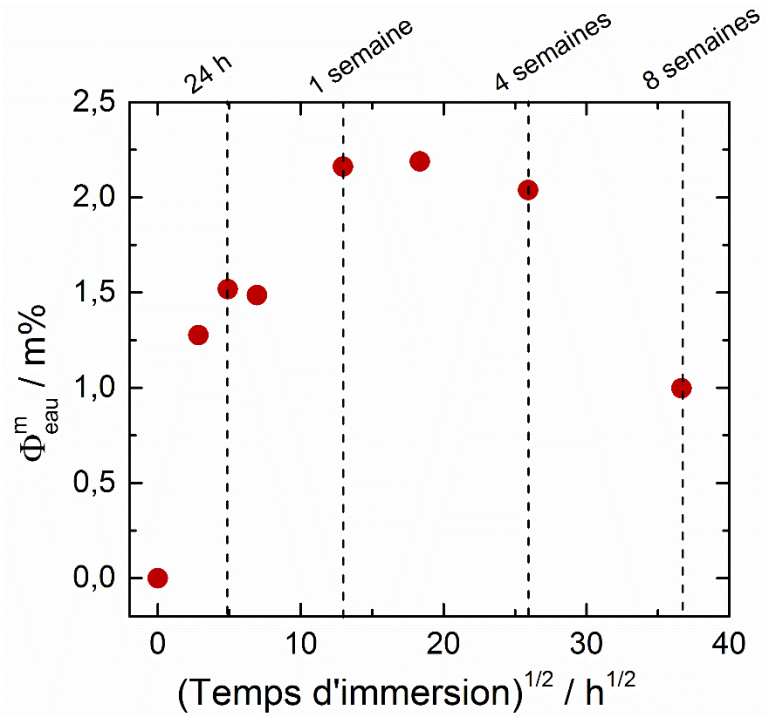


Figure 32 – Fraction massique d'eau du revêtement HES déterminée à partir des mesures gravimétriques corrigées par le départ d'alcool aromatique au cours de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

On observe que la fraction massique d'eau augmente jusqu'à 2 % m au cours de la première semaine d'immersion, avec une augmentation rapide jusqu'à 1,5 % m dans les 24 premières heures. Cette valeur est en bon accord avec des études menées sur des revêtements époxy immergés en solution de NaCl [101,169,170]. Après 1 semaine d'immersion, la prise en eau se stabilise car le revêtement est saturé en eau. Il est intéressant de noter que même si le départ du plastifiant se poursuit, la prise en eau est stable. Ceci signifierait d'une part, que l'eau et le plastifiant n'occupent pas les mêmes sites dans la matrice polymère, et que d'autre part, l'eau ne remplace pas le plastifiant dans les sites libérés.

La fraction massique d'eau a également été déterminée à partir des données d'impédance à haute fréquence. Pour cela, les données d'impédance ont été converties en permittivité diélectrique complexe $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$, grâce aux équations 9 à 11 [46]. En supposant que les valeurs d'impédance à haute fréquence sont associées à la réponse du revêtement immergé, la permittivité réelle $\varepsilon'_{revêtement}(10^5\ Hz)$ a été utilisée pour les calculs de la prise en eau. Cette approche est équivalente à une extrapolation verticale sur un diagramme de capacité complexe par la méthode graphique (chapitre I) [95]. Tout d'abord, une simple loi de mélange à deux phases [95,96] entre le revêtement (c'est-à-dire la matrice polymère, les charges/pigments et les additifs) et l'eau absorbée, a été appliquée pour calculer les fractions volumiques d'eau $\Phi^v_{eau}(t)$ au cours du temps d'immersion (Équation 18). Ces fractions volumiques ont ensuite été converties en fractions massiques $\Phi^m_{eau}(t)$ grâce à l'équation 19. Les fractions massiques ainsi obtenues sont reportées sur la Figure 33.

$$\varepsilon'_{revêtement\ immergé}(t) = \Phi^v_{eau}(t).\varepsilon'_{eau} + \Phi^v_{revêtement\ sec}(t).\varepsilon'_{revêtement\ sec} \qquad (18)$$

$$\Phi^m_{eau}(t) = \frac{\Phi^v_{eau}(t).\rho_{eau}}{\Phi^v_{eau}(t).\rho_{eau} + (1 - \Phi^v_{eau}(t)).\rho_{revêtement\ sec}} \qquad (19)$$

où $\Phi^v_{eau}(t)$ et $\Phi^v_{revêtement\ sec}(t)$ sont les fractions volumiques respectives de l'eau et du revêtement sec, ε'_{eau} et $\varepsilon'_{revêtement\ sec}$ leurs permittivités respectives, ρ_{eau} et $\rho_{revêtement\ sec}$ leurs masses volumiques respectives. La permittivité de l'eau ε'_{eau} a été considérée comme une constante égale à 80 [171]. La permittivité diélectrique du revêtement sec $\varepsilon'_{revêtement\ sec} = 4{,}6$ a été déterminée à $t_{immersion}$ = 0, par une extrapolation linéaire des valeurs de $\varepsilon'_{revêtement\ immergé}(t)$ sur les 12 premières heures d'immersion.

Les valeurs de $\Phi^m_{eau}(t)$ obtenues par la loi de mélange à 2 phases se stabilisent autour de 1,2 % m à partir d'environ 24 h d'immersion (Figure 33). Bien que l'ordre de grandeur reste le même que les mesures gravimétriques, la prise en eau ainsi déterminée est presque deux fois moins importante. Rappelons que le départ du plastifiant a été pris en compte dans la correction des données gravimétriques, alors qu'il est négligé dans l'équation 18. C'est pourquoi, une loi linéaire de mélange à 3 phases a été également appliquée (Équation 21). Cette démarche est plus représentative du revêtement car le plastifiant a une permittivité plus élevée que le revêtement sec, et sa fraction volumique diminue au cours du temps.

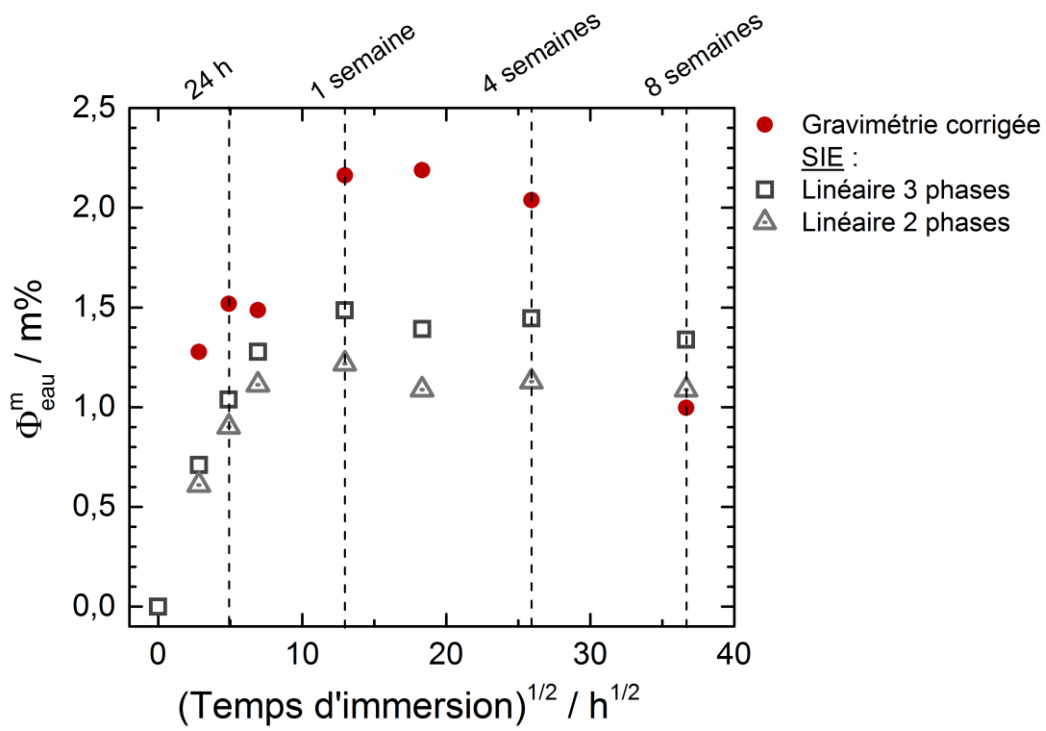


Figure 33 – Comparaison des fractions massiques d'eau calculées à partir des mesures gravimétriques et des mesures de SIE avec une loi de mélange à 2 phases et à 3 phases.

Cette loi de mélange à 3 phases prend en compte le revêtement sec, le départ du plastifiant et la pénétration de l'eau. Pour simplifier les calculs, cette loi de mélange à 3 phases peut être divisée en deux lois de mélange à 2 phases. La première concerne le départ du plastifiant qui permet de calculer la permittivité du revêtement « sec » en fonction de la quantité de plastifiant relargué (Équation 20). La permittivité du revêtement sec $\varepsilon'_{revêtement\ sec}(t)$ dépend maintenant du temps d'immersion (par comparaison à $\varepsilon'_{revêtement\ sec}$ qui est une constante dans l'équation 18).

$$\varepsilon'_{revêtement\ sec}(t) = \Phi^v_{polymère}(t).\varepsilon'_{polymère} + \Phi^v_{plastifiant}(t).\varepsilon'_{plastifiant} \qquad (20)$$

où $\Phi^v_{polymère}(t)$ et $\varepsilon'_{polymère}$ sont respectivement la fraction volumique et la permittivité relative du revêtement sans plastifiant ($\varepsilon'_{polymère} = 3{,}8$). En injectant l'équation 20 dans l'équation 18, cela revient à la détermination de $\Phi^v_{eau}(t)$ par une loi de mélange à 3 phases (Équation 21).

$$\Phi^v_{eau}(t) = \frac{\varepsilon'_{revêtement\ immergé}(t) - \varepsilon'_{revêtement\ sec}(t)}{\varepsilon'_{eau} - \varepsilon'_{revêtement\ sec}(t)} \qquad (21)$$

où $\varepsilon'_{revêtement\ immergé}(t)$ correspond à la permittivité mesurée par SIE à un temps donné, ε'_{eau} est une constante et $\varepsilon'_{revêtement\ sec}(t)$ a été calculé par l'équation 20. Les fractions volumiques ont été ensuite converties en fractions massiques $\Phi^{m}_{eau}(t)$ par l'équation 19.

Les fractions massiques obtenues à l'aide d'une loi de mélange à 3 phases (Équation 21) sont reportées sur la Figure 33. La prise en compte du départ du plastifiant offre un meilleur accord avec les mesures gravimétriques mais la fraction massique d'eau ainsi calculée reste inférieure (saturation à environ 1,5 % m). Rappelons toutefois que les lois de mélange supposent qu'il n'y a pas d'interactions entre les phases (ce qui est rarement vérifié). De plus, les différences entre un film libre (gravimétrie) et un film supporté (SIE) ont été négligées [172,173]. On peut donc considérer que l'accord observé entre la prise en eau déterminée par gravimétrie et par SIE est satisfaisant. Cette étude confirme que la loi linéaire de mélange appliquée aux données d'impédance, bien qu'imparfaite, conduit à une estimation de la prise en eau qui est convenable. Cette loi peut être également adaptée en considérant les phénomènes qui influencent la prise en eau (départ du plastifiant dans le cas présent).

III.2.4. Évolution de la structure physique au cours de l'immersion

Le revêtement a été caractérisé par des analyses ACD pour étudier les modifications de la structure physique de la matrice polymère lors de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, via la détermination de T_g. Les thermogrammes obtenus sont présentés sur la Figure 34 (a) après une première rampe de chauffe et sur la Figure 34 (b) après une deuxième rampe de chauffe, pour différents temps d'immersion. L'échantillon dit « sec » correspond au revêtement non immergé (Figure 27).

L'immersion dans la solution aqueuse modifie significativement le thermogramme du revêtement lors de la première chauffe (Figure 34 (a)). Dès 2 h d'immersion, un large pic endothermique centré autour de 80 – 100 °C est caractéristique de l'évaporation d'eau. Ce pic n'est plus présent sur les thermogrammes de deuxième rampe (Figure 34 (b)).

Au cours des premières heures d'immersion, la pénétration de l'eau dans le film induit un élargissement et une diminution de T_g (Figure 34 (a)). L'eau plastifie le réseau et augmente la mobilité moléculaire [60,65,76]. De plus, l'aire du pic de vieillissement physique diminue rapidement puis disparaît après 24 h d'immersion. Pour des temps d'immersion plus longs, l'aire du pic d'évaporation de l'eau se stabilise (~ 48 h) mais T_g augmente et après 4 semaines,

le pic de vieillissement physique superposé à T_g réapparaît et grandit. Que le film soit à l'état sec ou en immersion, un pic endothermique attribué à l'évaporation de l'alcool aromatique est présent à 150 °C. Son aire semble augmenter avec le temps d'immersion.

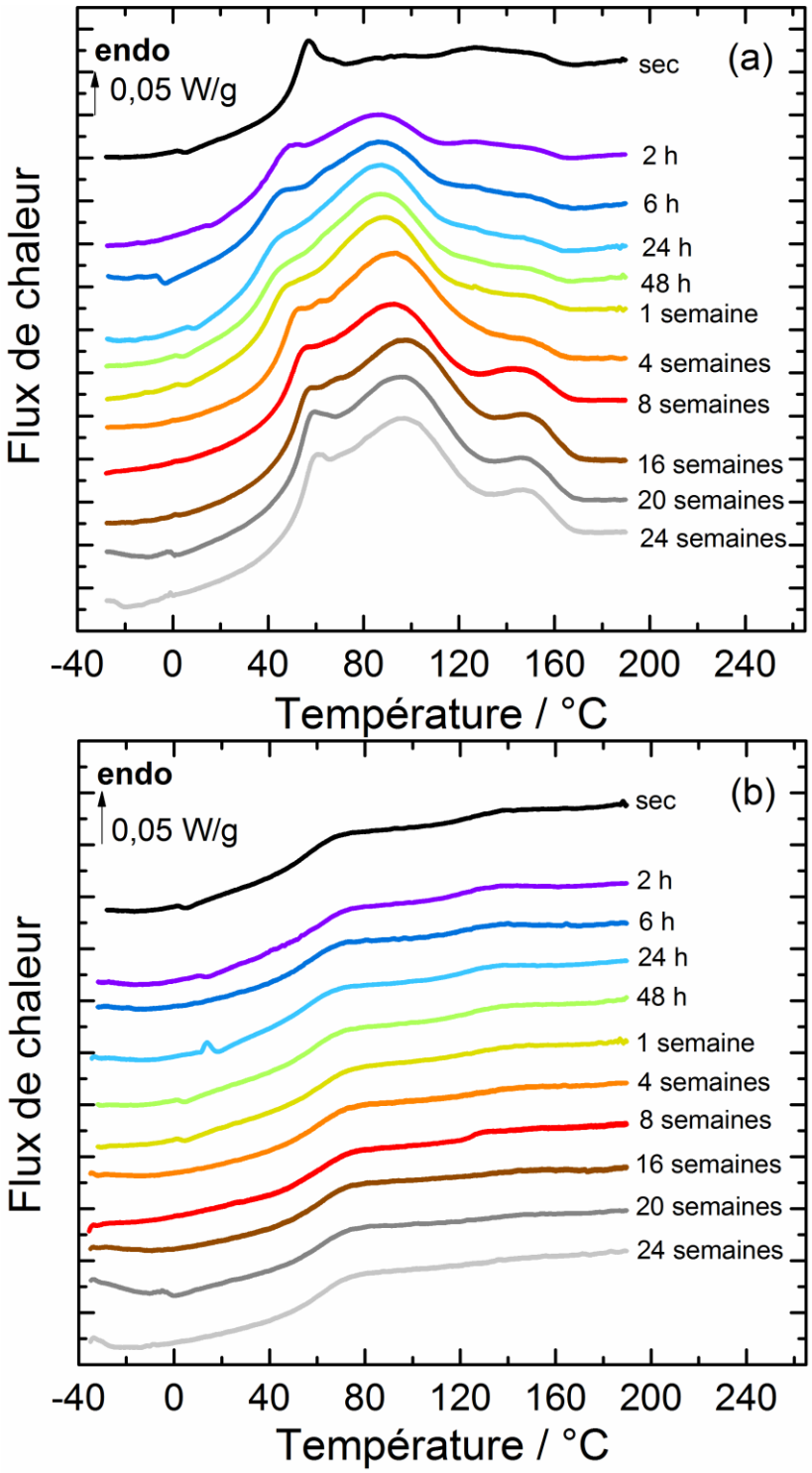


Figure 34 – Thermogrammes ACD des (a) 1ères rampes et (b) 2èmes rampes, obtenus sur films libres du revêtement HES pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

On peut remarquer que pour le revêtement sec et jusqu'à 1 semaine d'immersion, ce pic d'évaporation est difficile à détecter sur la première rampe de chauffe (Figure 34 (a)). Cela vient du fait que la quantité de plastifiant évaporée est faible et le pic est convolué avec d'autres évènements thermiques (réticulation résiduelle, libération de solvants et d'espèces volatiles résiduels). Mais, après 4 semaines, il semble que la pénétration de l'eau dans le revêtement induise une solubilisation partielle du plastifiant, ce qui a pour effet d'augmenter l'aire de son pic d'évaporation sur la première rampe (l'alcool aromatique s'évapore plus facilement) aux temps longs d'immersion. Après 8 semaines d'immersion, le pic endothermique d'évaporation du plastifiant est très nettement marqué sur le thermogramme de la première rampe (Figure 34 (a)) et il n'est plus détecté sur la deuxième rampe de chauffe (Figure 34 (b)) (le plastifiant a été évaporé totalement dès la première chauffe).

La variation de T_g au cours du temps d'immersion est présentée sur la Figure 35. La T_g a été déterminée au point d'inflexion de la courbe, en considérant que le vieillissement physique n'influence pas significativement la valeur de T_g. Après avoir évalué la répétabilité sur 3 échantillons pour différentes conditions de vieillissement, l'incertitude sur la détermination de T_g a été fixée à ± 2 °C.

Dans les premières 24 h d'immersion, T_g diminue considérablement de plus de 15 °C jusqu'à atteindre un minimum à 37 °C ± 2 °C. Puis, T_g augmente lentement jusqu'à 55 °C ± 2 °C après environ 24 semaines d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Dans les premières 24 h d'immersion, la pénétration de l'eau dans le revêtement est responsable de la diminution de T_g (Figure 35) qui traduit la plastification du polymère. La deuxième phase qui est bien plus lente, se caractérise par une augmentation de T_g qui peut s'expliquer par un phénomène d'anti-plastification. À mesure que le plastifiant quitte le film de peinture, des liaisons physiques inter et intra macromoléculaires se forment au sein du réseau. Les liaisons ainsi formées réduisent la mobilité moléculaire, ce qui entraîne une augmentation de la T_g.

Ces résultats mettent en évidence des modifications de la structure du polymère avec le temps d'immersion à cause de la pénétration de l'eau dans le film et du départ du plastifiant. Les analyses de la variation de masse et des variations de T_g menées sur des films libres montrent une bonne corrélation avec les évolutions du module de l'impédance à basse fréquence observées sur films supportés (Figure 30). Aux temps courts d'immersion, la prise en eau dans le revêtement entraîne une augmentation de la mobilité moléculaire, soit une diminution de T_g, ce qui conduit à une diminution du module de l'impédance. Aux temps longs d'immersion, les mesures gravimétriques ont mis en évidence le départ du plastifiant, qui est à

l'origine de l'augmentation de T_g, et explique par là-même, l'augmentation du module de l'impédance à basse fréquence.

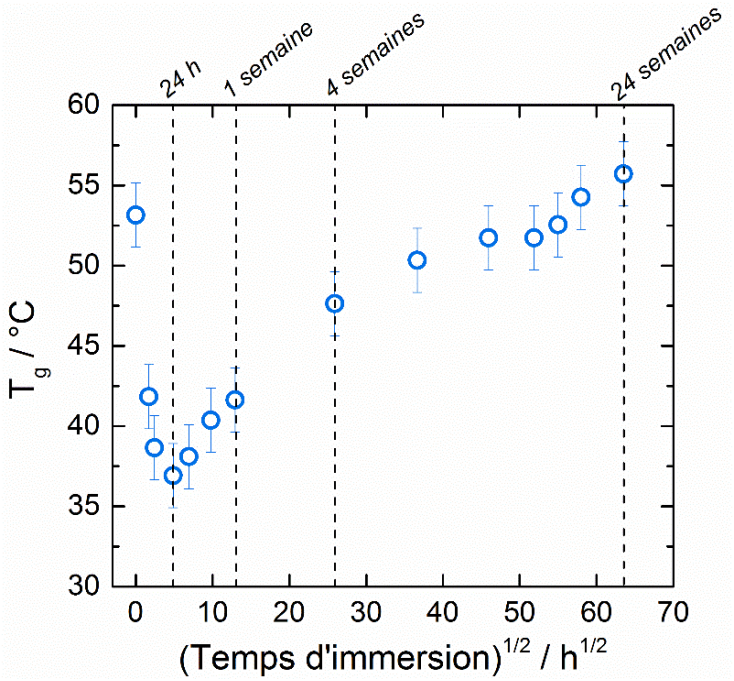


Figure 35 – Température de transition vitreuse du revêtement HES en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

Afin de mieux caractériser les propriétés barrière du revêtement par rapport aux modifications de sa structure, les résultats d'impédance ont été analysés par l'approche détaillée dans les travaux de Roggero et al. [77,108]. Celle-ci consiste à convertir les données d'impédance en propriétés électriques intrinsèques du matériau, à savoir la permittivité diélectrique (Équations 9 à 11) et la conductivité électrique (Équation 5).

Les diagrammes de conductivité obtenus par l'équation 5 sont présentés sur la Figure 36, pour les mêmes temps d'immersion que sur la Figure 29. À basse fréquence, ces spectres de conductivité présentent des plateaux indépendants de la fréquence. À haute fréquence, ils sont caractérisés par des lois de puissance (avec un exposant proche de 1). Une telle forme des spectres correspond à la réponse « universelle » des matériaux diélectriques désordonnés [174]. Dans les matériaux isolants désordonnés, la conduction électrique se produit par « hopping » [84], c'est-à-dire, par des sauts de porteurs de charge électrique entre des sites localisés (pièges) dans le réseau polymère. La conductivité à basse fréquence (σ'_{dc}) qui rend compte du transport de porteurs de charge (comportement résistif) a été relevée sur les plateaux à 10 mHz. Les

valeurs de σ'_{dc} sont reportées sur la Figure 39 (c) au cours du temps d'immersion. Cette figure sera discutée ultérieurement.

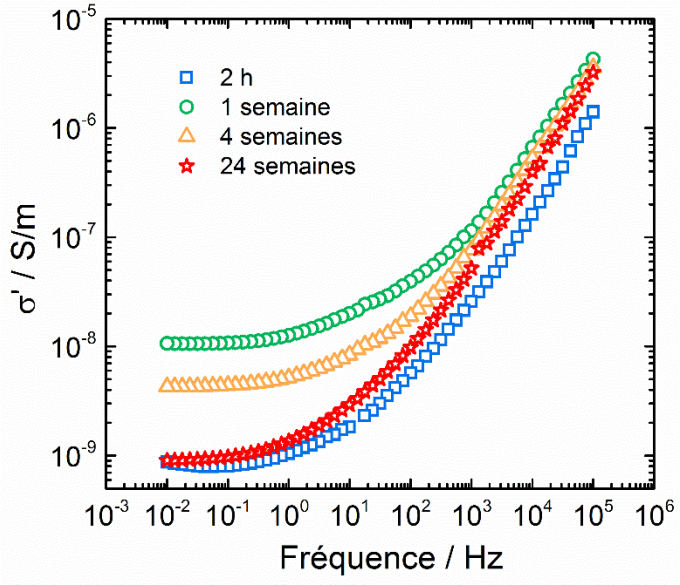


Figure 36 – Spectres de conductivité électrique obtenus à partir des mesures de SIE après 2 h, 1 semaine, 4 semaines et 24 semaines d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

Les données d'impédance ont également été converties en permittivité diélectrique complexe (équations 9 à 11) et sont reportées sur la Figure 37 (a) et Figure 37 (b).

Ce mode de représentation des données permet de suivre les relaxations dipolaires dans les diélectriques désordonnées tels que les revêtements à base polymère [175]. Sur le tracé de ε' (Figure 37 (a)), un saut de permittivité est observé sur une gamme de fréquence entre 0,1 Hz et 10 Hz. Un tel saut est généralement la signature d'une relaxation dipolaire qui est liée à des mouvements localisés d'unités moléculaires formant des dipôles au sein du polymère [83,108]. En théorie, ce saut de relaxation est associé à un pic sur ε'' qui traduit des pertes d'énergies engendrées par la mobilité de segments de chaînes.

Sur les spectres de permittivité imaginaire (Figure 37 (b)), les pics de perte associés à la relaxation dipolaire sont masqués par la contribution du transport de charges électriques (conduction ionique et/ou électronique) [108], qui se manifeste sous la forme d'une loi de puissance ($\varepsilon'' \propto f^{-1}$) à basse fréquence.

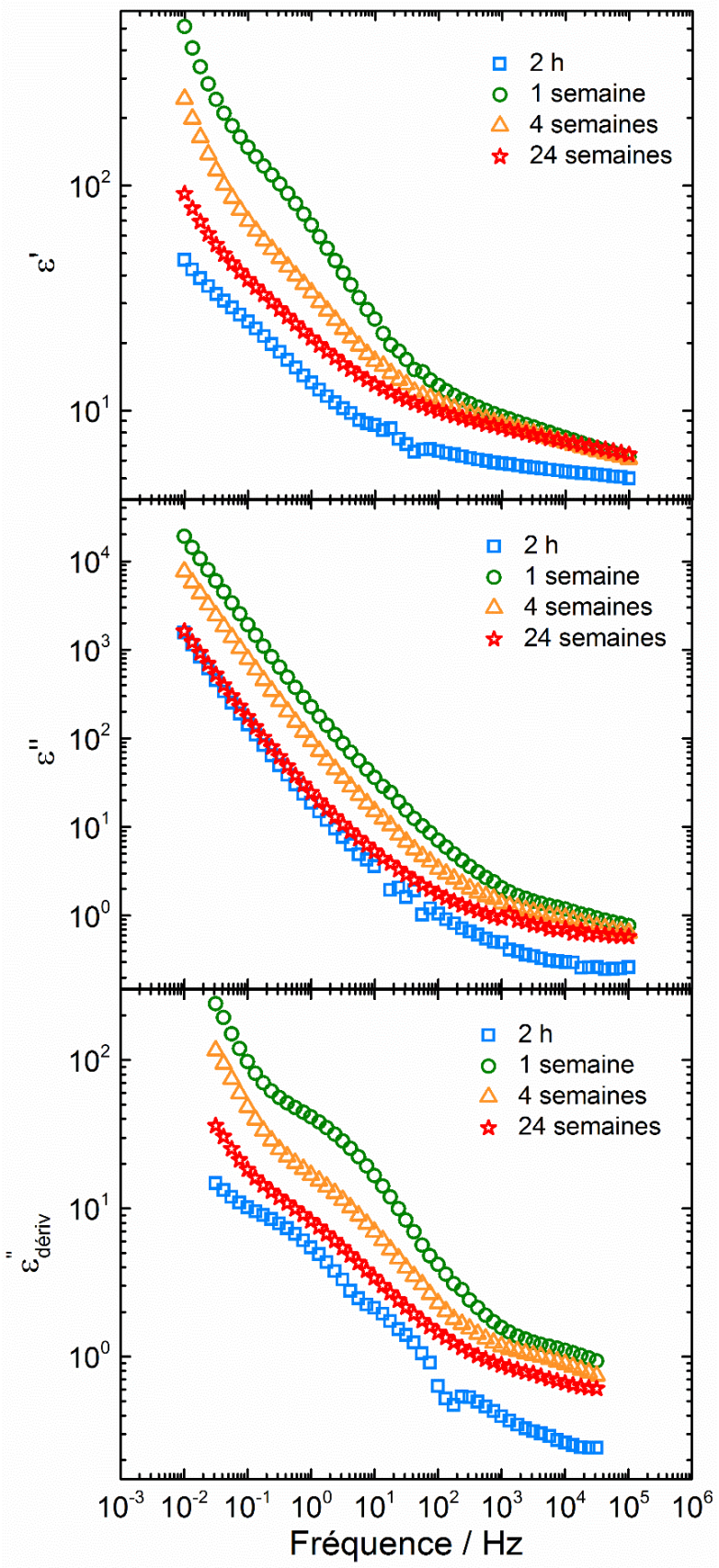


Figure 37 – Partie réelle (haut), partie imaginaire (milieu) et dérivée de la partie réelle (bas) de la permittivité diélectrique calculée à partir des mesures de SIE après 2 h, 1 semaine, 4 semaines et 24 semaines d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

Une manière de s'affranchir de cette contribution sur le pic ε'' est l'utilisation des relations de Kramers-Kronig. Elles consistent à recalculer ε'' à partir de ε', qui ne contient théoriquement pas les contributions électriques dissipatives telles que le transport de charges. L'application de ces relations sur ε' améliore généralement l'observation des pics de relaxation en retirant une partie de la contribution de la conduction. Des méthodes numériques permettent de calculer les formes intégrales des relations de Kramers-Kronig [176]. Dans ce travail, une approximation a été utilisée (Équation 22) [177] et les spectres obtenus ($\varepsilon''_{dériv}$) sont présentés sur la Figure 37 (c).

$$\varepsilon''_{dériv}(\omega) = -\frac{\pi}{2}\frac{\partial\, \varepsilon'}{\partial \ln(\omega)} \tag{22}$$

Le pic de perte d'énergie sur ε'' associé au saut de permittivité sur ε' (Figure 37 (a)) devient visible sur $\varepsilon''_{dériv}$ (Figure 37 (c)). Bien qu'ils soient toujours convolués à une contribution de la conductivité résiduelle à basse fréquence, les spectres sont suffisamment résolus pour extraire les temps de relaxation, τ. Pour cela, les spectres ont été ajustés par une fonction combinant une relaxation d'Havriliak-Negami [178] et un terme de conductivité [179] (Équation 23). Cette équation, couramment employée pour ajuster les modes de relaxation dipolaire dans les polymères [175], permet de moyenner une distribution de temps de relaxation associée à l'hétérogénéité de l'environnement des dipôles impliqués dans la relaxation.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_{H-N})^{\alpha_{H-N}})^{\beta_{H-N}}} - i\left(\frac{\sigma_{dc}}{\omega\, \varepsilon_0}\right)^n \tag{23}$$

où ε_s et ε_∞ sont respectivement les limites basse et haute fréquence de la permittivité réelle, ε_0 la permittivité du vide, ω la pulsation, α_{H-N} et β_{H-N} des paramètres de distribution du pic (respectivement largeur et asymétrie), τ_{H-N} le temps de relaxation moyen qui nous intéresse ici, σ_{dc} la conductivité en courant continu et n l'exposant du caractère dispersif de la conductivité à basse fréquence. Il faut noter que dans l'équation 23, σ_{dc} est utilisé comme un paramètre ajustable seulement lié à la contribution de la conductivité qui n'a pas été « supprimée » par les relations de Kramers-Kronig. À titre d'exemple, le spectre de la permittivité imaginaire après 1 semaine d'immersion ajusté par l'équation 23 est présenté sur la Figure 38. À une température donnée, une relaxation diélectrique survient autour d'un temps de relaxation (moyen), τ, caractéristique d'une relaxation d'un segment de chaîne polymère qui porte le dipôle. Compte-tenu de l'allure du pic sur $\varepsilon''_{dériv}$, de la température et des observations

faites sur le vernis du revêtement HES dans les travaux de Roggero *et al.* [77,108], il parait justifié de supposer que la relaxation dipolaire observée (Figure 37 et Figure 38) serait associée à des mouvements de séquences de plusieurs monomères (plusieurs dipôles) impliqués dans la manifestation diélectrique de la transition vitreuse (appelé mode α).

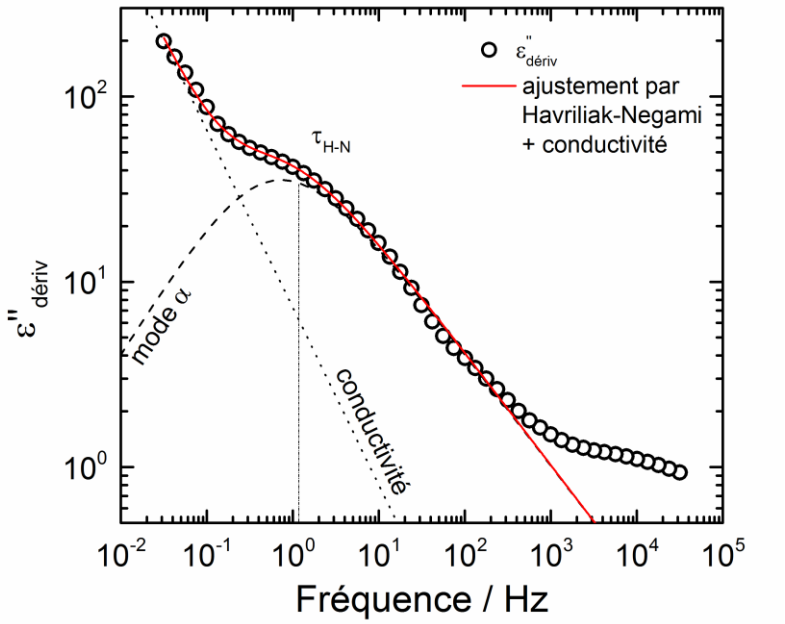


Figure 38 – Ajustement par l'équation d'Havriliak-Negami (plus un terme de conductivité) de la dérivée de la partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour le revêtement après 1 semaine d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. La contribution du mode de relaxation α est représentée en tirets et celle de la conductivité en pointillés.

Les temps de relaxation obtenus à partir de la permittivité ($\varepsilon''_{dériv}$) issue des données d'impédance à différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M sont reportés sur la Figure 39 (b), ainsi que la température de transition vitreuse calorimétrique (Figure 39 (a)) sur un même axe de temps d'immersion. La partie réelle de la conductivité diélectrique, σ'_{dc} extraite à 10 mHz, a également été reportée sur la Figure 39 (c). Les temps de relaxation diélectrique (τ_{H-N}) et T_g suivent la même tendance au cours du temps d'immersion. Ceci montre que τ_{H-N} est bien un marqueur de la transition vitreuse (mode α) du revêtement. Les temps de relaxation τ_{H-N} qui sont mesurés *in situ* par une approche diélectrique et T_g qui est obtenue pour des films libres *ex situ*, sont deux marqueurs de la mobilité moléculaire. Aux temps courts, la diminution initiale des temps de relaxation (τ_{H-N}) s'explique par la plastification induite par la prise en eau. Aux temps longs, lorsque le plastifiant quitte lentement le polymère, la réduction de la mobilité moléculaire se traduit par une relaxation diélectrique plus lente, soit une augmentation des temps de relaxation.

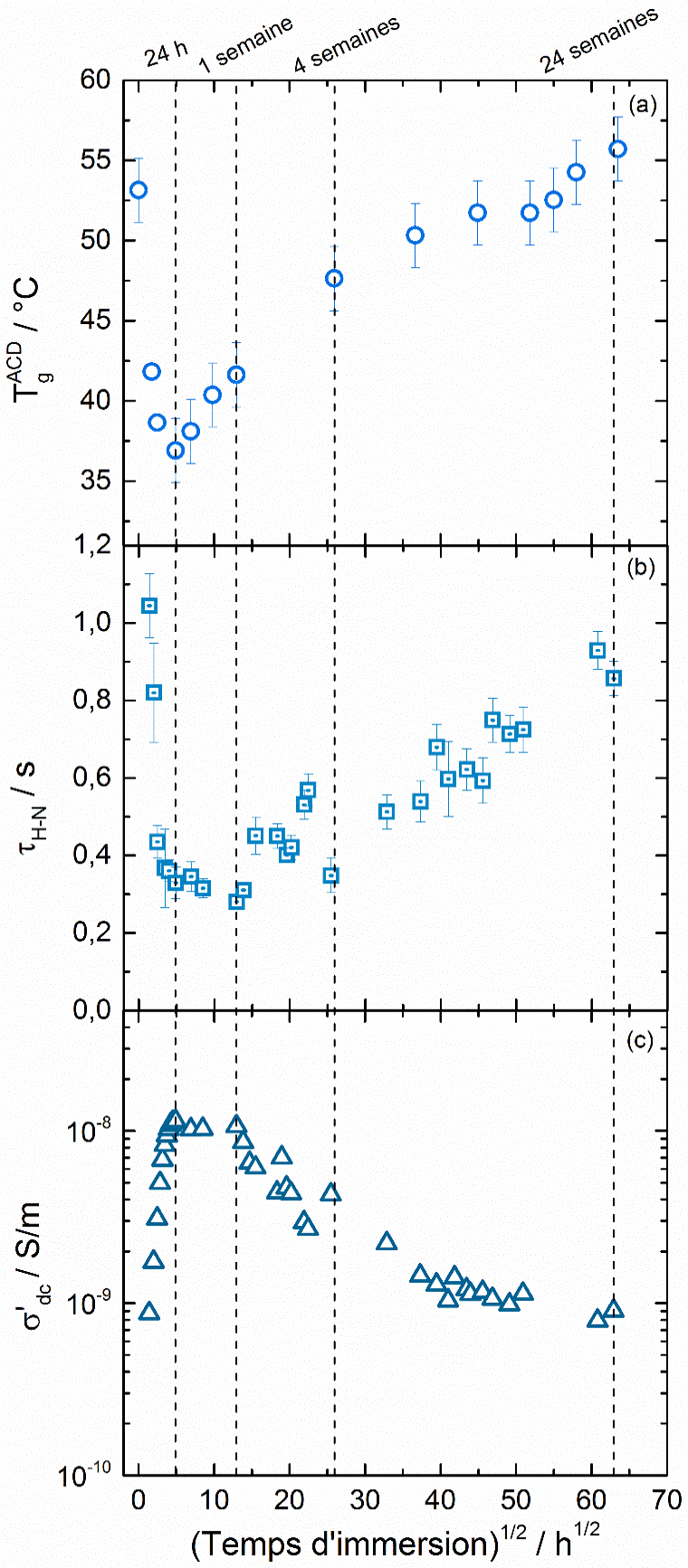


Figure 39 – Evolution des trois paramètres physiques en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 : (a) T_g mesurée par ACD, (b) τ_{H-N} associé à la manifestation de la transition vitreuse déterminé par SIE et (c) conductivité électrique à 10 mHz (SIE).

Sur la Figure 39 (b), on remarque que les valeurs de τ_{H-N} sont un peu plus dispersées que pour T_g (Figure 39 (a)). Ceci peut être attribué aux variations de température observées au laboratoire, allant jusqu'à quelques degrés Celsius selon les cycles matinée/soirée, les changements de saisons au cours de l'étude, le démarrage et l'arrêt de la climatisation et du chauffage. La mobilité moléculaire des polymères dépendant fortement de la température, les temps de relaxation sont donc très sensibles à des changements (même faibles) de cette dernière. Ces variations de température lors des analyses en SIE menées sur des revêtements à base de polymères sont rarement considérées, bien qu'elles puissent influencer significativement le résultat des études conduites à température ambiante sur des temps longs d'immersion. À l'inverse, lors des analyses ACD, la température du four est contrôlée par un flux d'azote qui limite beaucoup l'influence des conditions ambiantes externes sur les mesures.

Pour les mêmes raisons que pour τ_{H-N} (Figure 39 (b)), les valeurs de σ'_{dc} (Figure 39 (c)) sont relativement dispersées en raison des fluctuations de la température des essais de SIE. Le transport de charges électriques augmente dans les premiers jours d'immersion et σ'_{dc} atteint un maximum autour de 10^{-8} S/m, soit une décade au-dessus de la première valeur mesurée à 10^{-9} S/m après 2 h d'immersion, et deux décades au-dessus de la valeur extrapolée à zéro (environ $1{,}5.10^{-10}$ S/m). Après 1 semaine d'immersion, σ'_{dc} diminue jusqu'à la fin de l'essai. De la même manière que pour le module de l'impédance à basse fréquence, ces évolutions de la conductivité électrique sont corrélées avec les modifications de la structure physique du revêtement au cours de l'immersion.

Généralement, la notion d'effet barrière d'un revêtement est définie par une faible perméabilité à l'eau et par des valeurs élevées du module de l'impédance électrochimique à basse fréquence. Dans ce travail, l'effet barrière a été analysé au travers de différents marqueurs caractérisant le transport de charges électriques au sein du revêtement. Au cours de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, le suivi de deux marqueurs de la transition vitreuse (T_g et τ_{H-N}) a mis en évidence une évolution de la structure sous l'effet de la prise en eau (plastification) aux temps courts d'immersion et du départ du plastifiant (anti-plastification) aux temps longs d'immersion. La conductivité électrique (σ'_{dc}) est gouvernée par la mobilité moléculaire du réseau. Il est donc cohérent d'observer des tendances similaires sur σ'_{dc} et les marqueurs de la mobilité moléculaire (T_g et τ_{H-N}). La prise en eau et le départ du plastifiant ont aussi probablement une incidence sur le nombre de porteurs de charges, mais cet effet est indissociable de celui de la mobilité moléculaire, qui semble prépondérant dans cette étude. Au

cours de l'immersion, σ'_{dc} varie entre 10^{-9} S/m et 10^{-8} S/m. Ces valeurs de conductivité sont typiques des polymères isolants. Les évolutions de la structure du réseau au cours de l'immersion restent suffisamment faibles pour limiter le transport de charges électriques au sein du revêtement et ainsi conserver son efficacité à protéger le substrat contre la corrosion.

III.2.5. Réponse du revêtement HES après recuit thermique

L'étude du revêtement HES a mis en évidence le départ d'un plastifiant du réseau qui est à l'origine de l'évolution de la structure de la matrice polymère aux temps longs d'immersion. Afin d'évaporer l'alcool aromatique, le revêtement HES a été recuit à 180 °C pendant 1 h. Le but est d'analyser les modifications induites par l'absence de ce plastifiant sur la structure physique du revêtement et sur l'effet barrière.

Des analyses ACD ont été menées sur des films libres du revêtement HES recuit et pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. La Figure 40 compare les thermogrammes de la première rampe de chauffe du film recuit avant immersion (revêtement « sec ») et pour des temps d'immersion allant de 2 h à 8 semaines.

Avant immersion, la T_{g1} du film recuit « sec » a été déterminée à 68 °C ± 2 °C. L'absence d'un évènement endothermique à 150 °C indique le départ de la totalité de l'alcool aromatique lors du recuit. Pour rappel, avec le revêtement non recuit, cet événement était présent à la fois sur la première rampe, et également sur la deuxième rampe de chauffe (Figure 27). Ceci est cohérent avec une valeur de T_{g2} du revêtement non recuit inférieure (61 °C ± 2 °C) à T_{g1} du recuit (68 °C ± 2 °C, Figure 40).

Après l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M (Figure 40), un large pic endothermique associé à l'évaporation de l'eau est présent entre 80 °C et 120 °C. Au-delà de 120 °C, il n'y a pas d'autre évènement thermique observable. Dès 24 h d'immersion, un pic de vieillissement physique apparaît vers 50 °C et devient de plus en plus marqué lorsque le temps d'immersion dans la solution augmente. Cet évènement endothermique se superpose à la transition vitreuse et rend la détermination de T_g plus délicate, par rapport au revêtement non recuit aux mêmes temps (Figure 34 (a)). Par comparaison, ce pic de vieillissement apparaît après 8 semaines d'immersion pour le revêtement non recuit.

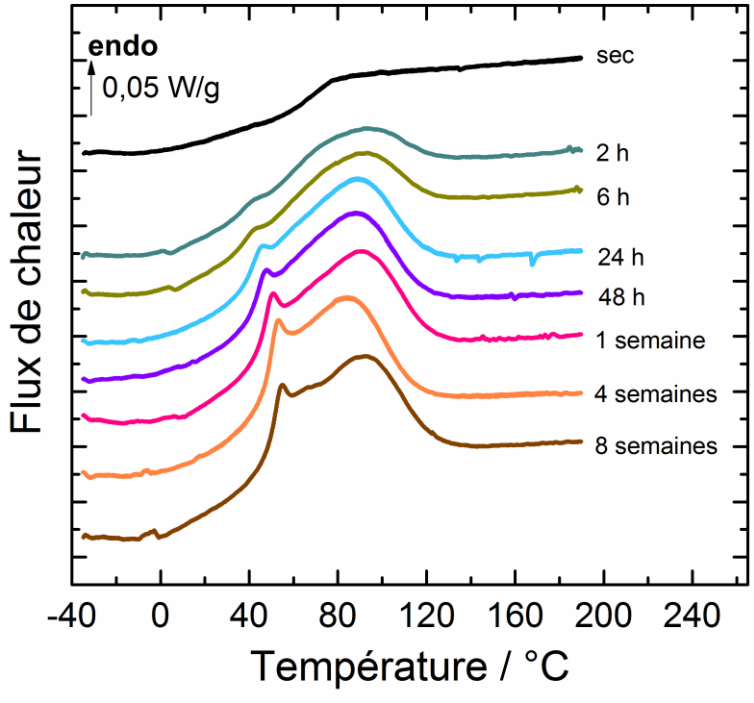


Figure 40 – Thermogrammes ACD obtenus sur films libres recuits et pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

Différents traitements des données [72] existent afin de s'affranchir de l'influence des pics de vieillissement physique et d'évaporation de l'eau sur la détermination de T_g. Ici, un traitement supplémentaire des données a été réalisé pour extraire les valeurs de T_g au cours de l'immersion. Pour ce faire, les thermogrammes ont été ajustés par l'équation 24. Cette relation ne présente pas de sens physique mais elle se compose de trois composantes graphiques, qui sont : (i) une fonction de Boltzman qui correspond à une sigmoïde étirée associée à la transition vitreuse et (ii) deux fonctions gaussiennes associées au vieillissement physique et à l'évaporation de l'eau.

$$y = A_2 + \frac{(A_1 - A_2)}{\left(1 + e^{\left(\frac{(x-x_0)^p}{dx}\right)}\right)} + A_1 + \frac{A}{\left(w_a \times \sqrt{\frac{\pi}{2}}\right)} \times e^{\left(-2 \times \left(\frac{(x-x_a)}{w_a}\right)^2\right)} + A_2 + \frac{B}{\left(w_b \times \sqrt{\frac{\pi}{2}}\right)} \times e^{\left(-2 \times \left(\frac{(x-x_b)}{w_b}\right)^2\right)} \quad (24)$$

où A_1 et A_2 sont des constantes, x_0 représente le point d'inflexion de la sigmoïde, A et B représentent l'aire sous les pics respectivement associés au vieillissement physique et à l'évaporation de l'eau, w_a et w_b leurs largeurs respectives et x_a et x_b, les maxima respectifs.

Précisons que l'ajustement des données est réalisable du fait de l'absence d'évènement thermique entre 130 °C et 190 °C (flux de chaleur constant). Graphiquement, cela permet de fixer les limites basse et haute de la sigmoïde. C'est pourquoi, les thermogrammes du revêtement non recuit n'ont pas pu être ajustés et T_g a été déterminée directement au point d'inflexion malgré la présence du vieillissement physique après 8 semaines d'immersion (Figure 34). À titre d'exemple, la Figure 41 présente le thermogramme du revêtement recuit obtenu après 4 semaines d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M avec l'ajustement des données à l'aide de l'équation 24.

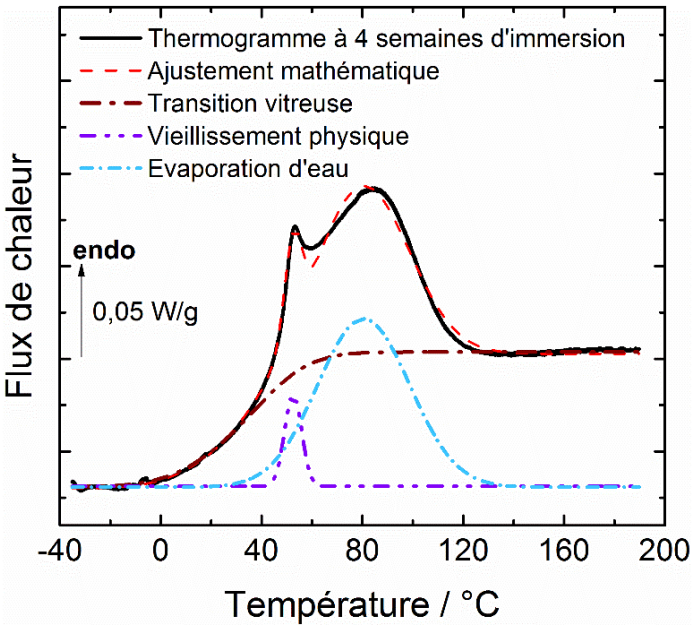


Figure 41 – Thermogramme ACD obtenu sur le film libre recuit puis immergé 4 semaines dans la solution de NaCl 0,5 M. Le thermogramme a été ajusté par une sigmoïde étirée et deux fonctions gaussiennes respectivement associées à la transition vitreuse, au pic de vieillissement physique et à l'évaporation de l'eau.

Les trois fonctions cumulées donnent un bon ajustement du thermogramme. Il devient alors possible de déterminer la valeur de T_g au point d'inflexion de la sigmoïde étirée, en minimisant l'influence du vieillissement physique sur le thermogramme. Les valeurs de T_g obtenues avant immersion et au cours de l'immersion sont comparées avec celles du revêtement HES non recuit sur la Figure 42.

Avant immersion, les T_g des revêtements recuit et non recuit, déterminées sur les thermogrammes dits « secs » (Figure 40 et Figure 34 (a) respectivement), ont environ 30 °C d'écart (Figure 42). Ceci s'explique par l'évaporation du plastifiant et de l'eau lors du recuit à 180 °C, et de plus, par une fin de réticulation. Au cours de l'immersion dans la solution de

NaCl 0,5 M, la T_g du revêtement recuit chute rapidement de 68 °C à 43 °C en seulement 2 h d'immersion, puis T_g continue de diminuer pour se stabiliser autour de 35 °C après 24 h d'immersion. Pour le revêtement recuit, une plastification plus importante est observée dans les premières 24 h d'immersion ($T_g^{sec} - T_g^{immergé\ 24\ h} \approx 33\ °C$) que pour le revêtement non recuit ($T_g^{sec} - T_g^{immergé\ 24\ h} \approx 16\ °C$). Après 24 h d'immersion, la T_g du revêtement recuit n'augmente pas et reste quasiment stable autour de 35 °C, ce qui traduit la stabilisation de la structure physique du revêtement en l'absence d'alcool aromatique.

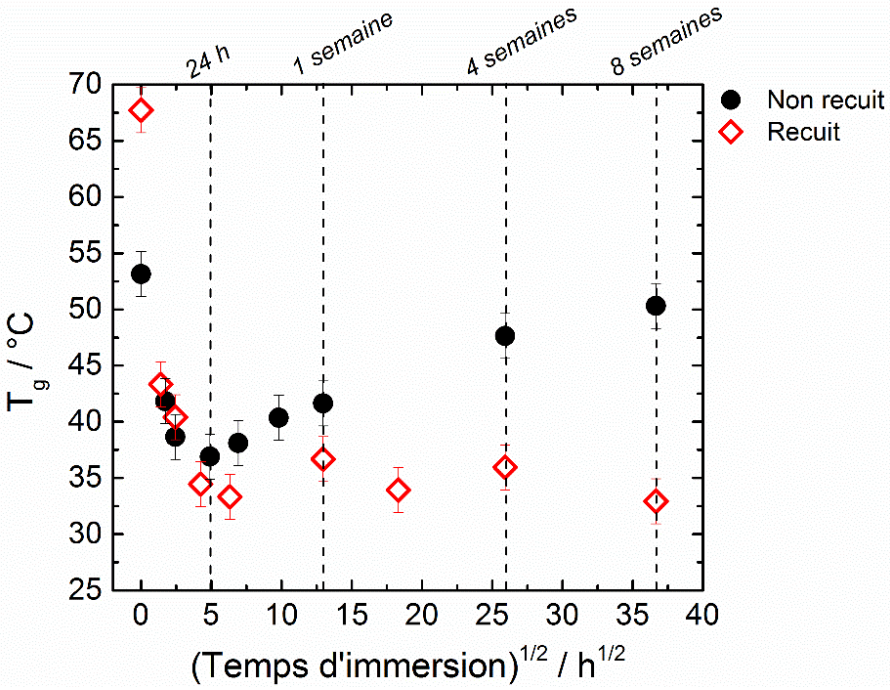


Figure 42 – Évolution de la T_g du film libre de HES recuit et non recuit en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

Le revêtement HES recuit a été ensuite caractérisé par SIE au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Quelques diagrammes d'impédance sont présentés sur la Figure 43. Quel que soit le temps d'immersion, aucune trace de corrosion n'a été observée sur la surface du revêtement et une seule constante de temps est présente sur les diagrammes d'impédance. Ces derniers présentent un comportement capacitif (loi de puissance décroissante) sur une plus grande gamme de fréquence que pour le revêtement non recuit (Figure 29). À basse fréquence, les plateaux ne sont pas visibles et des mesures à plus basses fréquences (f < 1 mHz) auraient été nécessaires pour les mettre en évidence (la phase tend vers zéro à très basses fréquences). Dès 4 semaines d'immersion, les diagrammes d'impédance sont

superposés et n'évoluent quasiment plus jusqu'à 28 semaines d'essai. Le module de l'impédance à basse fréquence du revêtement recuit est de l'ordre de 3.10^{11} Ω.cm^2 après 28 semaines d'immersion alors que pour le revêtement non recuit, la valeur du module est de 2.10^9 Ω.cm^2 (Figure 30) pour un temps d'immersion équivalent.

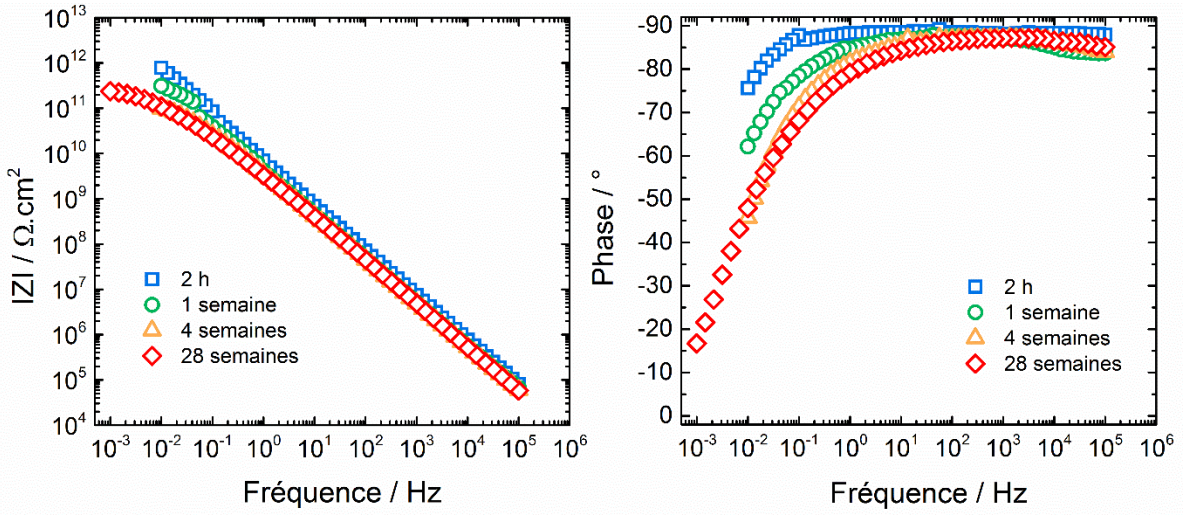


Figure 43 – Diagrammes d'impédance (en coordonnées de Bode) obtenus pour le revêtement HES recuit après 2 h, 1 semaine, 4 semaines et 28 semaines d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

Des mesures gravimétriques ont été réalisées sur des films libres recuits pour déterminer la fraction massique d'eau (exprimée en % m) au cours du temps d'immersion et sont comparées sur la Figure 44 à celles obtenues pour le revêtement non recuit.

Dans le cas du recuit, en l'absence de l'alcool aromatique, il n'y a pas de perte de masse au temps longs d'immersion. La fraction massique d'eau déterminée par les mesures gravimétriques augmente jusqu'à environ 1 % m entre 2 h et 24 h d'immersion. Cette fraction massique d'eau continue d'augmenter jusqu'à environ 1,4 % m à la fin de l'essai (20 semaines d'immersion) sans totalement se stabiliser. Bien que la pénétration de l'eau se poursuit (+ 0,4 % m) entre 24 h et 8 semaines, T_g reste stable (Figure 42).

Pour comparaison, la fraction massique d'eau du revêtement non recuit sature à environ 2 % m (après correction des données gravimétriques par le départ d'alcool aromatique). Un écart d'au moins 30 % sur les fractions massiques d'eau est observé par rapport au revêtement recuit aux temps longs d'immersion. Il faut rappeler que les mesures de variations de masse par gravimétrie ne prennent pas en compte l'eau initialement présente dans le revêtement. Or, comme cela a été montré sur les thermogrammes de la Figure 27, de l'eau est présente dans le

revêtement non recuit à l'état « sec ». À l'inverse, l'eau a été éliminée par le recuit à 180 °C pour le revêtement recuit « sec ». Par conséquent, ces deux revêtements ne partent pas d'une même quantité d'eau initiale et la fraction massique d'eau déterminée dans le revêtement non recuit est probablement sous-estimée.

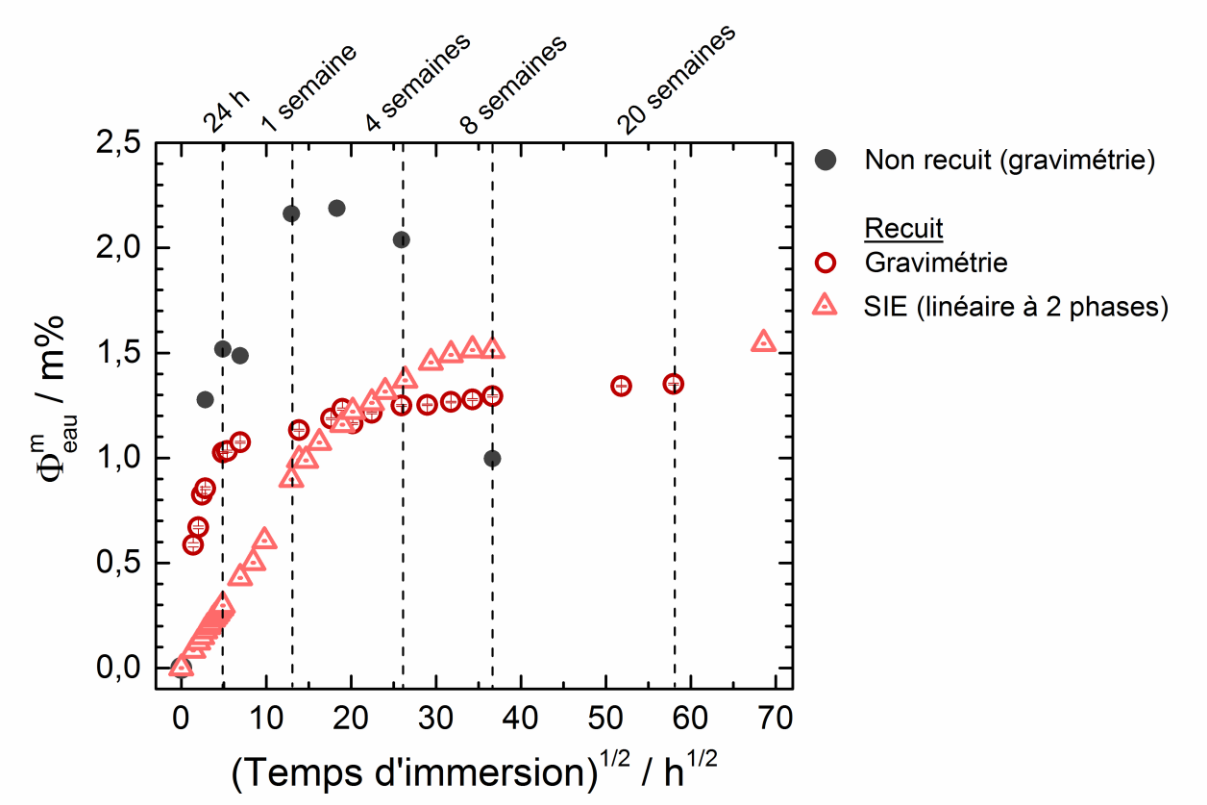


Figure 44 – Comparaison de la fraction massique d'eau dans des films libres recuits et non recuits, obtenue par des mesures gravimétriques et par analyse des données de SIE en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

La fraction massique d'eau du revêtement recuit a également été déterminée à partir de la permittivité réelle à 100 kHz (SIE) à l'aide d'une loi de mélange linéaire à deux phases (revêtement sec/eau) (Équation 18). Les valeurs de fraction massique d'eau sont reportées sur la Figure 44. Aux temps courts d'immersion, en comparant les pentes mesurées sur les 8 premières heures, on peut constater que la prise en eau du film supporté est 5,4 fois plus lente ($pente = 0{,}06136\ \%m/h^{1/2}$) que celle du film libre ($pente = 0{,}33307\ \%m/h^{1/2}$). Aux temps courts d'immersion, l'eau qui entre dans le revêtement est essentiellement sous la forme d'eau liée (effet plastifiant important, Figure 42). Cela signifie qu'il existe un fort niveau d'interaction entre les deux phases (eau/revêtement), en contradiction avec les hypothèses des

lois de mélange qui supposent que l'eau n'interagit pas avec le revêtement. Aux temps longs d'immersion, la fraction massique d'eau est du même ordre de grandeur que celle déterminée à partir des mesures gravimétriques (entre 1,3 % m et 1,5 % m après 4 semaines d'immersion). Après 4 semaines d'immersion, la stabilisation de la prise en eau semble corrélée à la stabilisation de la réponse électrochimique (Figure 43).

Aux temps longs d'immersion, la structure physique est stabilisée en l'absence du phénomène de relargage du plastifiant (Figure 42). Cela se traduit par une faible évolution sur les diagrammes d'impédance qui sont quasiment superposés entre 4 semaines et 28 semaines d'immersion, une fois que la prise en eau est stabilisée. Le recuit conduit à une augmentation de la valeur du module de l'impédance à basse fréquence d'environ 2 décades aux temps longs d'immersion par rapport à celle du revêtement non recuit. De plus, les plateaux sont décalés vers les basses fréquences par rapport aux diagrammes d'impédance du revêtement non recuit (Figure 29). Ce résultat confirme que le départ de l'alcool aromatique, observé au cours de l'immersion, contribue à diminuer la conductivité électrique du revêtement (réduction du nombre de porteurs de charges électriques). Les faibles variations de la réponse électrochimique du revêtement HES recuit sont donc essentiellement liées à la prise en eau [93,180,181] en l'absence du phénomène de relargage du plastifiant.

III.3. Conclusions

Les analyses menées sur le revêtement HES ont permis de mieux comprendre la notion de propriété barrière. Tout d'abord, les essais industriels de vieillissement accéléré ont montré que la stabilité de l'adhérence du revêtement au support est un mécanisme essentiel qui empêche le développement de la corrosion lorsque l'eau parvient jusqu'au substrat métallique. La valeur d'adhérence est particulièrement élevée pour le revêtement HES même après 24 semaines de vieillissement accéléré (> 10 MPa). Un revêtement organique est un diélectrique qui joue le rôle d'un isolant entre le substrat métallique et la solution d'immersion. En immersion dans une solution agressive, l'effet barrière du revêtement va donc dépendre de l'évolution de ses propriétés électriques (conductivité électrique) en fonction de la prise en eau et également du départ d'éléments de la formulation comme dans le cas présent. Pour cette étude, les performances du revêtement en termes d'effet barrière ne s'expliquent pas par la valeur

absolue du module de l'impédance (ou σ'_{dc}), mais par le fait que sa variation au cours du temps reste limitée.

Grâce au couplage des différentes techniques, ce travail a permis de montrer que la durabilité des propriétés barrière du revêtement repose sur un équilibre entre les propriétés électriques intrinsèques du polymère, l'adhésion au support et la prise en eau. Les niveaux de protection contre la corrosion par le revêtement HES seront considérés par la suite comme des valeurs de référence pour la caractérisation du revêtement en phase aqueuse en développement.

Chapitre IV

Caractérisation d'un revêtement en phase aqueuse

Sommaire

IV.1. Formation du film 83
IV.1.1. Évaporation de l'eau 83
IV.1.2. Coalescence des particules de résine époxyde 84

IV.2. Formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel 87
IV.2.1. Formulation modèle 87
IV.2.2. Influence des additifs : vernis 92
IV.2.3. Formulation complète : revêtement PAM 95

IV.3. Caractérisation de l'effet barrière du revêtement en phase aqueuse 98
IV.3.1. Formulation modèle à la stœchiométrie 99
IV.3.2. Protection contre la corrosion du revêtement PAM 102
IV.3.3. Performances du revêtement PAM aux essais industriels 107

IV.4. Conclusions 113

Les travaux réalisés dans ce chapitre se focalisent sur un revêtement organique en phase aqueuse en cours de développement chez Peintures Maestria (revêtement PAM). Ses performances ayant été jugées prometteuses mais non abouties pour une utilisation en immersion (classe Im2 de la norme NF EN ISO 12944-2 [11]), une méthodologie d'analyse complémentaire aux tests industriels a été proposée pour guider d'éventuelles étapes de formulation supplémentaires nécessaires à l'optimisation de ses performances. L'objectif est d'identifier les verrous à lever pour augmenter la protection et la durabilité de ce revêtement. La première partie du chapitre a pour but d'obtenir une meilleure connaissance des étapes de formation du film (coalescence) et du réseau macromoléculaire tridimensionnel (réticulation) tout d'abord pour une formulation modèle, puis pour un vernis et enfin, pour le revêtement PAM. Les différentes formulations ont été caractérisées par des mesures gravimétriques, des observations au microscope optique et des analyses FT-IR et ACD. Dans la seconde partie du chapitre, les performances de revêtements avec différents rapports stœchiométriques de fonctions réactives ont été caractérisées par des mesures d'impédance électrochimique et des essais de vieillissement accéléré.

Le Tableau 7 est un récapitulatif des essais réalisés sur les revêtements et formulations en phase aqueuse.

Tableau 7 – Récapitulatif des essais réalisés pour les formulations en phase aqueuse et pour le revêtement PAM. Les formulations ont été caractérisées à la stœchiométrie, sauf pour la formulation modèle et pour le revêtement PAM marqués en gras, pour lesquels différents ratios amine/époxyde (A/E) ont été testés.

Techniques d'analyses	Formulations et revêtement en phase aqueuse				
	Résine	Modèle	Vernis sans copolymère	Vernis	PAM
Gravimétrie	✓	✓			✓
Microscopie optique	✓	✓		✓	
TMFF		✓			
DSC		✓	✓	✓	✓
FT-IR		✓	✓	✓	✓
SIE		✓			✓
Tests industriels normalisés					✓

IV.1. Formation du film

IV.1.1. Évaporation de l'eau

Les cinétiques d'évaporation de l'eau ont été évaluées par des mesures gravimétriques pour la résine époxyde, la polyamidoamine, la formulation modèle et le revêtement PAM.

À partir des fiches techniques des produits, les pourcentages attendus d'eau évaporée pour la résine époxyde seule et pour la polyamidoamine seule sont respectivement de 40 % m (% $H_2O_{époxyde}$) et 10 – 20 % m (% H_2O_{amine}). Pour la formulation modèle à la stœchiométrie, le pourcentage d'eau (% $H_2O_{modèle}$) qui doit théoriquement être évaporé a été calculé à l'aide de l'équation 25, et doit être compris entre 37 % m et 38 % m.

$$\% H_2O_{modèle} = \Phi^m_{époxyde} \times \% H_2O_{époxyde} + \Phi^m_{amine} \times \% H_2O_{amine} \qquad (25)$$

où $\Phi^m_{époxyde} = 0{,}894$ et $\Phi^m_{amine} = 0{,}106$ représentent respectivement les fractions massiques de la résine époxyde et de la polyamidoamine introduites pour un rapport à la stœchiométrie de fonctions époxydes et amines. Les résultats des mesures gravimétriques pour la résine époxyde, la polyamidoamine et la formulation modèle à la stœchiométrie sont présentées sur la Figure 45 (a) et pour le revêtement PAM sur la Figure 45 (b). La variation de masse a été reportée en fonction de la racine carrée du temps de séchage qui offre une meilleure visualisation de la cinétique d'évaporation de l'eau aux temps courts.

Que l'on considère la résine époxyde seule, la polyamidoamine seule, la formulation modèle ou le revêtement PAM, l'eau s'évapore au cours de la première heure de séchage. Comme attendu, un plateau est atteint à 40 % m pour la résine époxyde, et à 11 % m pour la polyamidoamine dès 1 h de séchage. Ces valeurs ne varient plus, même après plusieurs heures. Dans le cas de la formulation modèle, un plateau est atteint à 42 % m alors qu'il devrait théoriquement être de 37 – 38 % m. Sur la Figure 45 (b), on observe que le revêtement PAM présente une cinétique d'évaporation de l'eau identique à celle de la formulation modèle. L'écart de 4 – 5 % m (soit un écart relatif d'environ 12 %) avec les valeurs théoriques peut être expliqué par l'évaporation de l'émulsifiant (1-méthoxy-2-propanol) présent à hauteur de 5 % m dans la dispersion époxyde et qui n'est pas pris en compte dans les calculs. Il est possible qu'une partie de l'émulsifiant s'évapore et qu'une partie de l'eau reste liée dans le réseau pour la formulation modèle et le revêtement PAM.

Des essais complémentaires sur la formulation modèle (non rapportés ici) ont montré d'une part, que la cinétique d'évaporation de l'eau est très sensible à l'humidité relative de l'air et d'autre part, que le taux de dilution avec de l'eau (10 % m et 20 % m) et l'épaisseur (150 µm – 200 µm – 300 µm) du film influencent peu la cinétique d'évaporation de l'eau. Ces observations sont en bon accord avec les conclusions de Otts *et al.* [182] et Chen *et al.* [131].

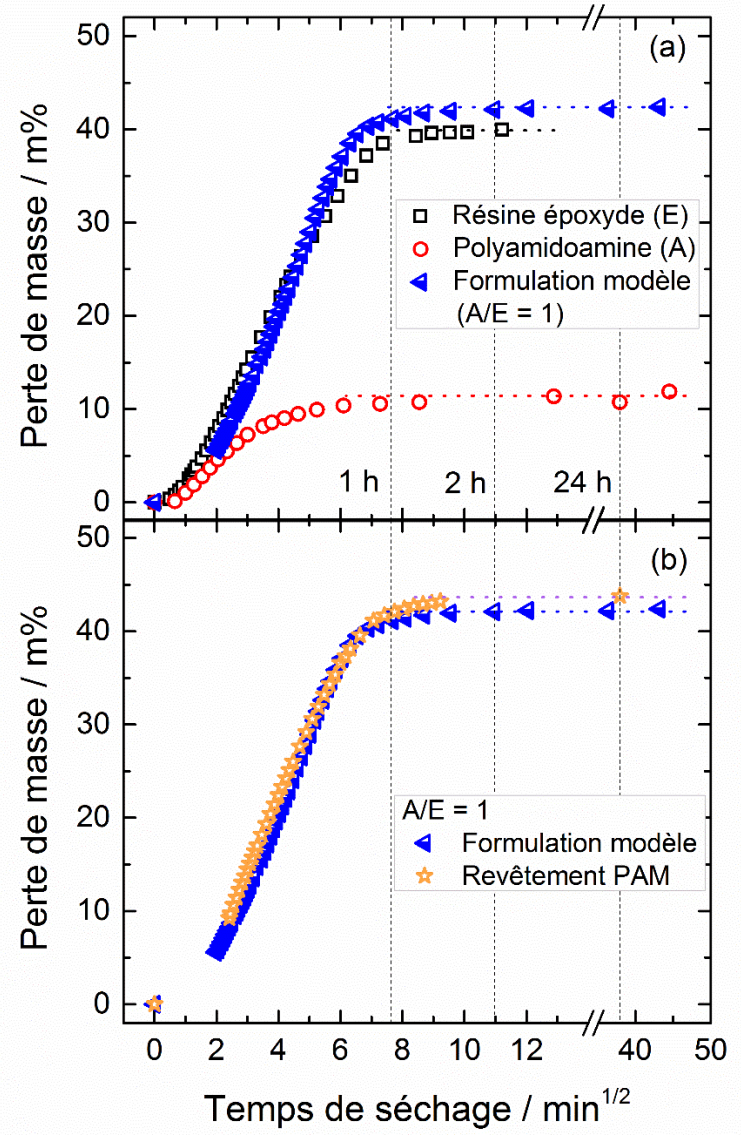


Figure 45 – Cinétiques d'évaporation de l'eau : (a) de la résine époxyde seule, de la polyamidoamine seule, de la formulation modèle à la stœchiométrie et (b) du revêtement PAM à la stœchiométrie.

IV.1.2. Coalescence des particules de résine époxyde

Afin d'évaluer la coalescence des particules, des observations ont été réalisées par

microscopie optique en transmission pour la résine époxyde seule, la formulation modèle et le vernis, déposés sur une lame de verre. Ces derniers ont été étudiés à la stœchiométrie. La Figure 46 présente chaque formulation après 1 h, 24 h, 1 semaine et 6 semaines de séchage à l'air ambiant. Après 1 h de séchage, la résine seule présente un grand nombre de particules d'un diamètre inférieur au micron. Après 24 h de séchage, le film de résine est devenu totalement transparent et très peu de particules restent visibles en microscopie optique. Après 1 semaine de séchage, la coalescence est totale.

Pour la formulation modèle et après 1 h de séchage, les observations montrent une plus grande densité de particules que pour la résine seule. Après 24 h et 1 semaine de séchage, les particules sont moins nombreuses qu'après 1 h de séchage. Bien que la présence d'une phase continue laisse supposer qu'une partie des particules a coalescé, il en ressort surtout que le processus de coalescence est incomplet. Il faut noter que la TMFF mesurée après 4h de séchage est inférieure à la température ambiante (TMFF ~ 10 °C ± 2 °C). Cet indicateur macroscopique de transparence optique ne semble donc pas retranscrire la coalescence incomplète des particules. Des observations faites après 6 semaines de séchage ne sont pas différentes de celles faites après 1 semaine. L'ajout des macromolécules de polyamidoamine semble gêner la coalescence des particules de résine époxyde. Il n'est toutefois pas possible, sur ces clichés en deux dimensions, de déterminer la distribution spatiale (et notamment dans l'épaisseur) des particules restantes.

Pour le vernis, la Figure 46 montre que les particules sont nettement visibles après 1 h de séchage mais deviennent beaucoup moins nombreuses après 24 h et 1 semaine de séchage. Il est intéressant de noter une évolution entre 24 h, 1 semaine et 6 semaines de séchage, ce qui traduit une coalescence progressive au cours du temps. On remarque cependant la présence de taches sombres qui ne sont pas présentes pour les autres formulations. Il peut s'agir d'agrégats formés lors de l'ajout d'additifs pour le vernis ou bien encore d'un retrait sur la surface en verre. Bien que la coalescence des particules du vernis ne soit pas totale, celle-ci est nettement plus avancée que pour la formulation modèle. Pour vérification, cette dernière a été diluée à environ 30 % vol pour permettre sa comparaison avec le vernis à iso-pourcentage volumique : les observations faites sur la formulation modèle diluée (non présentées dans ce travail) sont identiques à celles de la formulation modèle non diluée. La coalescence des particules en présence de la polyamidoamine est donc bien améliorée par l'ajout des additifs.

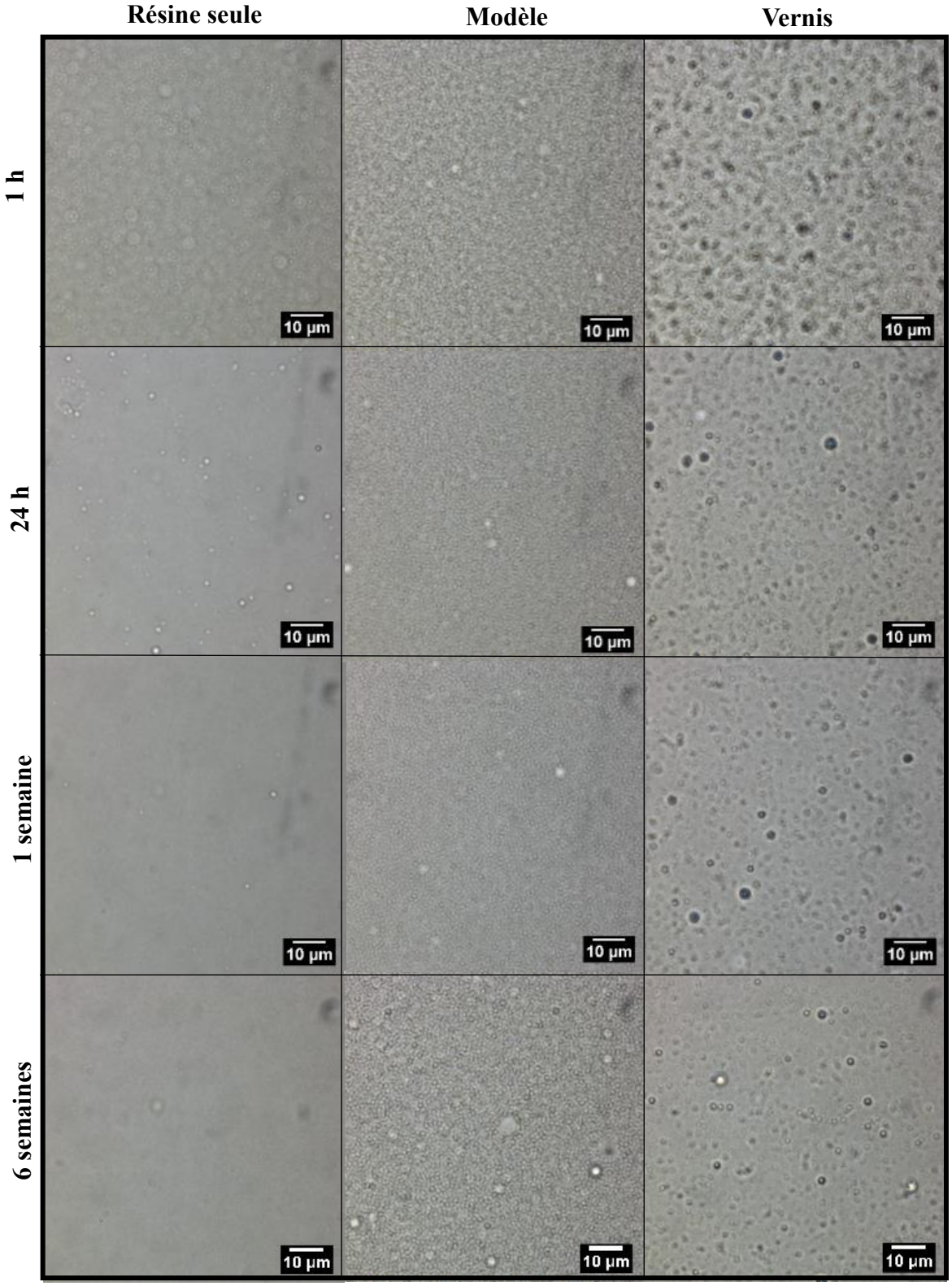


Figure 46 – Observations par transmission au microscope optique des particules de résine époxyde de différentes formulations déposées sur une lame de verre après 1 h, 24 h, 1 semaine et 6 semaines de séchage à température ambiante.

IV.2. Formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel

Les mécanismes de réticulation lors de la formation du film ont été analysés par FT-IR et ACD pour la formulation modèle, le vernis et le revêtement PAM, au cours du temps. Ces analyses ont pour objectif de caractériser la formation du réseau macromoléculaire tridimensionnel et de suivre les modifications de la structure physique au cours du séchage.

IV.2.1. Formulation modèle

Les analyses FT-IR ont été réalisées sur la formulation modèle à la stœchiométrie et pour différents ratios de fonctions amines et époxydes. À titre d'exemple, le spectre obtenu pour la formulation modèle à la stœchiométrie après 24 h de séchage est présenté sur la Figure 47 et le Tableau 8 regroupe les différentes bandes d'absorption analysées au cours de l'étude.

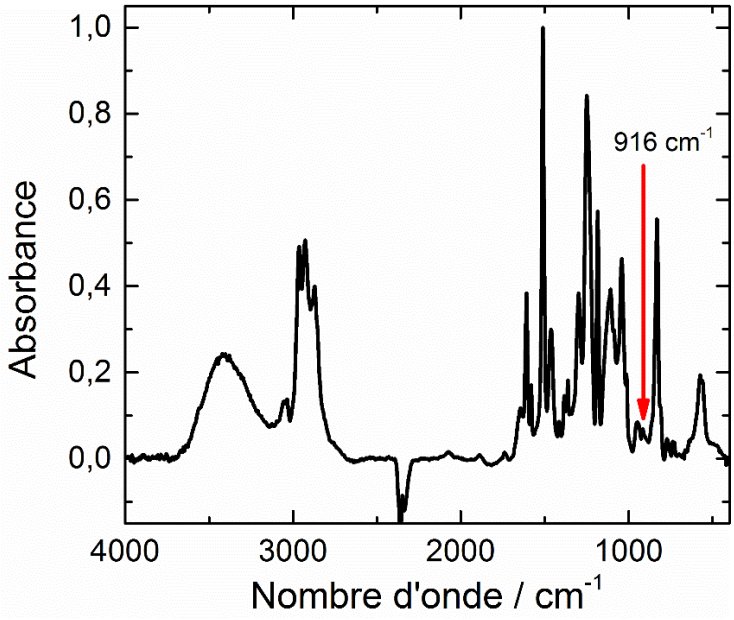


Figure 47 – Spectre FT-IR de la formulation modèle à la stœchiométrie après 24 h de séchage. La bande à 916 cm^{-1} est signalée par une flèche sur le spectre. La bande d'absorption négative à 2300 cm^{-1} - 2400 cm^{-1} est liée à la correction par le spectre du substrat en Si.

Le cycle oxirane des époxydes présente deux bandes d'absorption caractéristiques, l'une à 916 cm^{-1} attribuée à la déformation C-O, et l'autre à 3056 cm^{-1} qui correspond à l'élongation de la liaison C-H. Cette dernière bande n'a pas été exploitée de par sa faible intensité et sa proximité avec la large bande d'absorption de la liaison O – H [183]. C'est également le cas pour les bandes caractéristiques des fonctions amines qui absorbent à 3360 cm^{-1}, 3290 cm^{-1}

et 3074 cm^{-1}. La bande caractéristique des liaisons C = C aromatiques à 1608 cm^{-1} n'évolue pas au cours du temps et a servi de bande de référence pour la normalisation en absorbance. L'analyse d'un tel spectre nécessite un traitement important des données compte-tenu de la faible intensité de la bande C – O du cycle oxirane des époxydes à 916 cm^{-1}. La Figure 48 montre la région d'intérêt du spectre FT-IR (880 cm^{-1} – 980 cm^{-1}) de la formulation modèle à la stœchiométrie pour différents temps de séchage après normalisation par la bande de référence. Une déconvolution du massif en six bandes d'absorption (Figure 48 (a)) a permis d'extraire la bande à 916 cm^{-1} par une fonction gaussienne pour chaque temps de séchage. La Figure 48 (b) montre la bande d'intérêt après déconvolution.

Tableau 8 – Tableau récapitulatif des bandes d'absorption du spectre FT-IR de la formulation modèle.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	**Attribution des bandes d'absorption** [183]
3100 – 3600	O – H
3360	N – H primaire
3290	N – H secondaire
3074	N – H primaire
3056	C-H du groupe oxirane
3000 – 2800	C – H aliphatiques
1650	C = O amides
1608 (référence)	**C = C aromatiques**
1557	N – H amides
1510	C – C aromatiques
1248	C – O des groupements aromatiques
1108 + 1038	C – O – C éthers
916	**C – O du cycle oxirane**
829	C – O – C du cycle oxirane

La décroissance de la bande à 916 cm^{-1} traduit la cinétique de consommation des fonctions époxydes qui se fait majoritairement dans les 12 premières heures de séchage. Après 24 h de séchage, les spectres sont quasiment superposés, ce qui indique un fort ralentissement de la réticulation des chaînes polymères. Le taux de conversion des fonctions époxydes $\alpha(t)$ a été calculé à l'aide de l'équation 26.

$$\alpha(t) = \frac{\left(A_{916}/A_{1608}\right)_{t=0} - \left(A_{916}/A_{1608}\right)_{t}}{\left(A_{916}/A_{1608}\right)_{t=0}} \times 100 \qquad (26)$$

avec $(^{A_{916}}/_{A_{1608}})_t$ le rapport de l'aire de la bande des époxydes normalisée par l'aire de la bande de référence, obtenu pour un temps de séchage donné et $(^{A_{916}}/_{A_{1608}})_{t=0}$ le même rapport de bandes qui a été obtenu par extrapolation à t = 0.

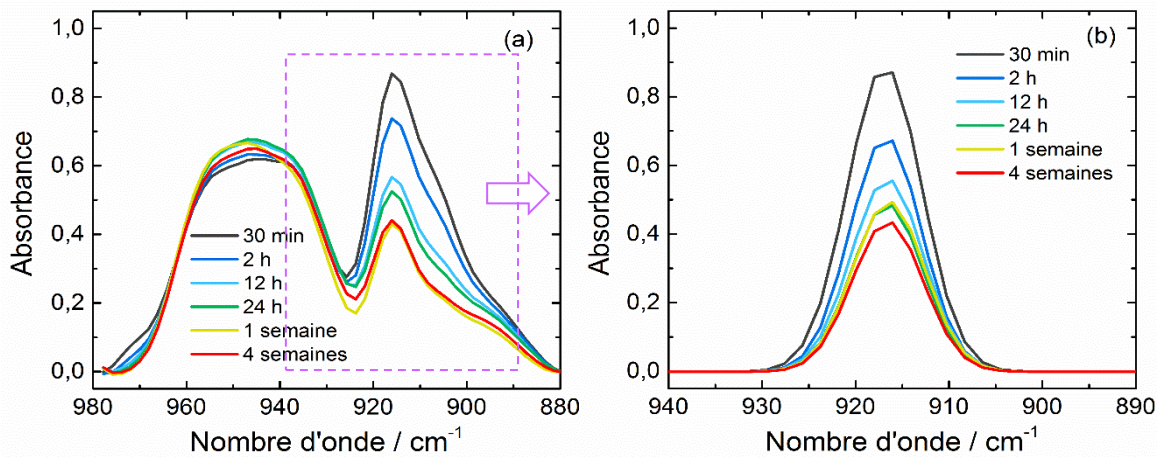


Figure 48 – (a) Spectres FT-IR de la formulation modèle à la stœchiométrie au cours du temps de séchage (entre 980 cm^{-1} et 880 cm^{-1}). (b) La bande d'absorption des époxydes à 916 cm^{-1} a été obtenue après ajustement par une fonction gaussienne et normalisation par l'aire de la bande de référence à 1608 cm^{-1}.

La Figure 49 compare les taux de consommation des fonctions époxydes au cours du temps de séchage de la formulation modèle à la stœchiométrie de fonctions et hors stœchiométrie.

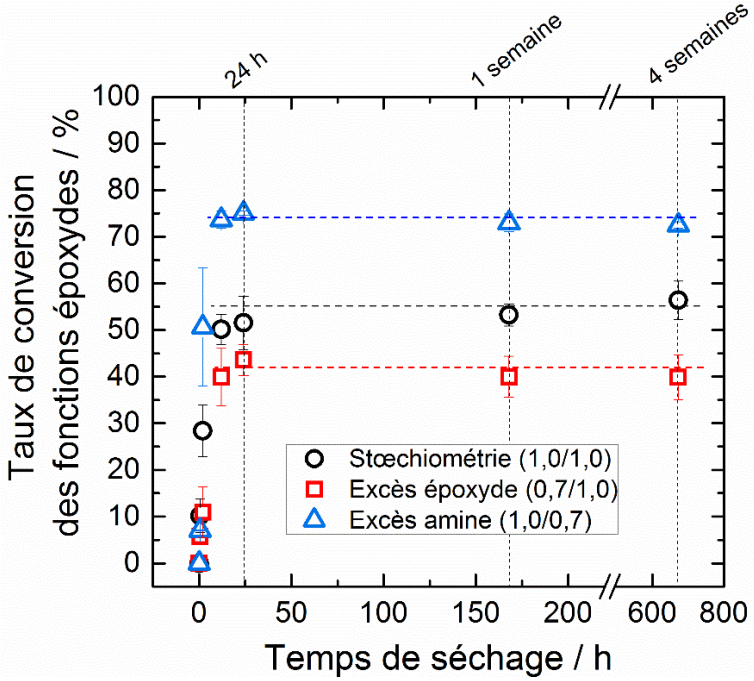


Figure 49 – Taux de conversion des fonctions époxydes en fonction du temps de séchage, déterminé par FT-IR, pour la formulation modèle avec différents ratios A/E.

Quel que soit le ratio, la cinétique de consommation des espèces époxydes est rapide dans les 12 premières heures puis tend à se stabiliser. À la stœchiométrie, environ 50 % des espèces époxydes ont été consommées après 24 h de séchage, et ce pourcentage évolue peu même après 4 semaines de séchage (~ 55 %). Ce résultat indique que toutes les fonctions époxydes ne sont pas consommées. Avec un excès d'époxyde (A/E = 0,7/1,0), le taux de conversion est encore moins important qu'à la stœchiométrie (~ 40 % après 4 semaines de séchage). En revanche, avec un excès d'amine (A/E = 1,0/0,7), la consommation des époxydes est plus importante et atteint un taux de 73 % après 4 semaines de séchage.

Une étude en ACD de la formulation modèle a permis de suivre l'évolution de sa structure physique au cours du temps de séchage. Les thermogrammes lors de la première chauffe d'un film libre de la formulation modèle pour différents ratios A/E, après 24 h et 1 semaine de séchage à l'air ambiant, sont présentés sur la Figure 50 (a) et la Figure 50 (b). Les thermogrammes de la deuxième chauffe sont comparés sur la Figure 50 (c). À 24 h de séchage (Figure 50 (a)), plusieurs pics endothermiques associés à l'évaporation de l'eau sont observés sur les thermogrammes entre 25 °C et 130 °C mais avec des positions différentes selon le rapport de fonctions considéré. Ceci signifie que l'eau se présente sous différentes formes (libre et/ou liée), selon ses interactions dans le réseau qui ne sont pas les mêmes d'une formulation à l'autre [184]. De plus, un événement exothermique de fin de réticulation est détecté entre 100 °C et 190 °C. La convolution de la transition vitreuse, de l'évaporation d'eau résiduelle et de la fin de réticulation complexifie l'interprétation de ces thermogrammes et rend la détermination de T_{g1} impossible. On peut toutefois remarquer que dans la zone de transition vitreuse entre -25 °C et 25 °C, les thermogrammes se superposent indépendamment du ratio de fonctions. Cela laisse supposer d'une part que les T_{g1} sont équivalentes, et d'autre part, que celles-ci sont inférieures à la température ambiante. Après 1 semaine de séchage (Figure 50 (b)), les pics endothermiques associés à l'eau ont le même maximum autour de 70 °C, l'eau résiduelle est donc sous la même forme dans les trois films de formulation modèle. Même si la valeur de T_{g1} n'a pas pu être déterminée, celle-ci se trouve dans la zone comprise entre -25 °C et 30 °C. La zone de T_{g1} semble décalée vers des températures plus hautes (resserrement de distribution vers les hautes températures) pour la formulation modèle en excès d'amine. Après un premier passage à 190 °C, l'eau a été évaporée et la réticulation menée à son terme. Sur les thermogrammes de la deuxième rampe de chauffe (Figure 50 (c)), la température de transition vitreuse (T_{g2}) a pu être déterminée au point d'inflexion de la courbe.

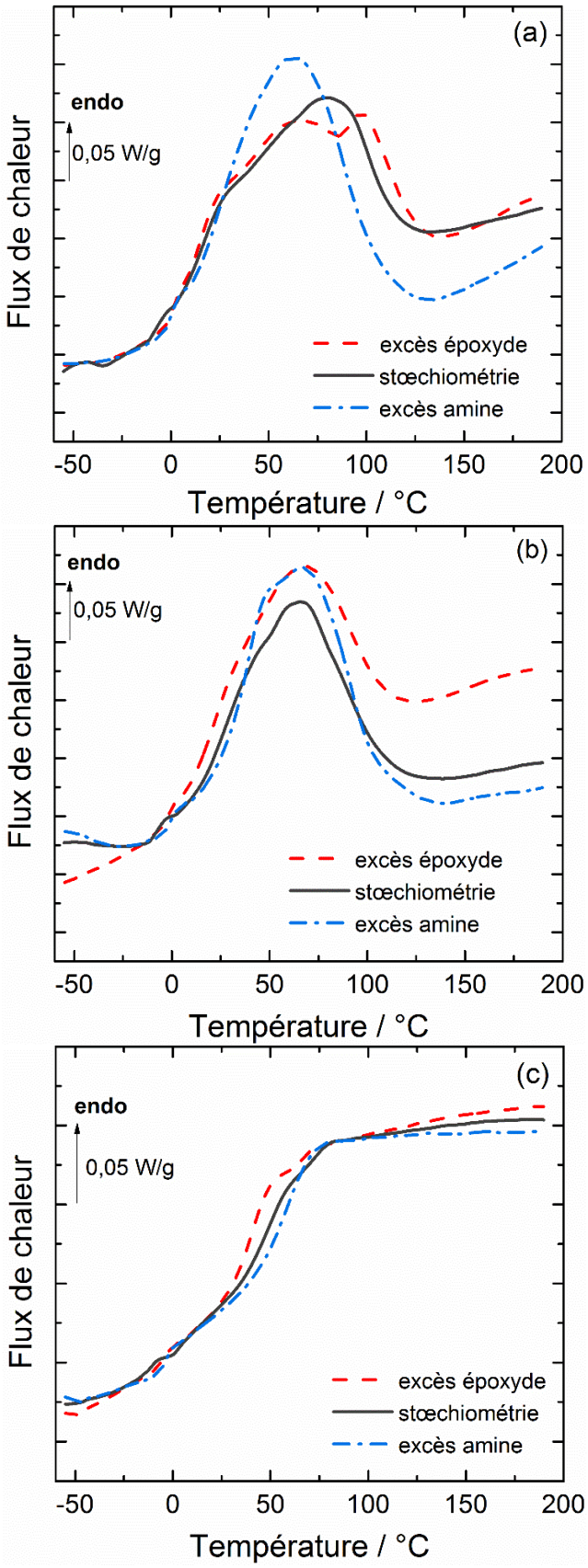


Figure 50 – Thermogrammes ACD de films libres de la formulation modèle à la stœchiométrie et hors stœchiométrie : 1ères rampes de chauffe obtenues après (a) 24 h et (b) 1 semaine de séchage à température ambiante, et (c) après une 2ème rampe de chauffe (après 24 h de séchage).

Le Tableau 9 regroupe les valeurs de T_{g2} des formulations modèles à la stœchiométrie et hors stœchiométrie.

Tableau 9 – Comparaison des valeurs de T_{g2} de la formulation modèle pour différents ratios de fonctions réactives. Les T_{g2} de la résine époxyde et de la polyamidoamine au cours de la deuxième chauffe sont données pour comparaison.

	Résine époxyde	Polyamidoamine	Formulations modèles		
			Excès époxyde	Stœchiométrie	Excès amine
T_{g2}	23 °C	-40 °C	40 °C	49 °C	55 °C

La résine époxyde et la polyamidoamine prises individuellement ont des T_{g2} respectives de 23 °C et -40 °C. L'absence de T_g autour de -40 °C sur les thermogrammes (Figure 50) montre que dans les formulations modèles, les fonctions amines sont engagées dans la réticulation du réseau. Pour la formulation modèle à la stœchiométrie, la valeur de T_{g2} est de 49 °C. Hors stœchiométrie, T_{g2} est de 40 °C avec un excès d'époxyde et 55 °C avec un excès d'amine. En bon accord avec les analyses FT-IR (Figure 49), ce résultat montre que l'excès de fonctions amines augmente la réticulation de la formulation modèle.

IV.2.2. Influence des additifs : vernis

Les observations au microscope optique sur un vernis ont montré que la coalescence des particules était améliorée par l'ajout des additifs, ce qui pourrait induire une meilleure accessibilité des fonctions réactives entre elles. Dans la formulation de ce vernis, un copolymère à blocs qui joue le rôle de dispersant, a été introduit en grande quantité (~ 10 % m). Pour caractériser le rôle du copolymère à blocs dans la formation du réseau, un « vernis sans copolymère » a également été étudié. La formulation modèle a été comparée avec le « vernis » et le « vernis sans copolymère » à la stœchiométrie par des analyses FT-IR et ACD.

Les taux de conversion des fonctions époxydes pour ces trois formulations sont reportés sur la Figure 51 pour différents temps de séchage. Le taux de conversion est sensiblement équivalent entre la formulation modèle et le vernis sans copolymère. Après 4 semaines de séchage du vernis sans copolymère, le taux de conversion des espèces époxydes atteint environ 50 %, soit un taux proche de celui de la formulation modèle (~ 55 %). Dans le cas du vernis,

60 % des espèces ont été consommées dans les premières 24 h de séchage, jusqu'à atteindre près de 75 % après 4 semaines. Malgré l'écart-type sur ces valeurs aux temps longs, la consommation des espèces semble se poursuivre entre 24 h et 4 semaines de séchage en présence du copolymère à blocs, ce qui peut être expliqué par une plus grande mobilité des espèces réactives et de leur diffusion aux temps longs.

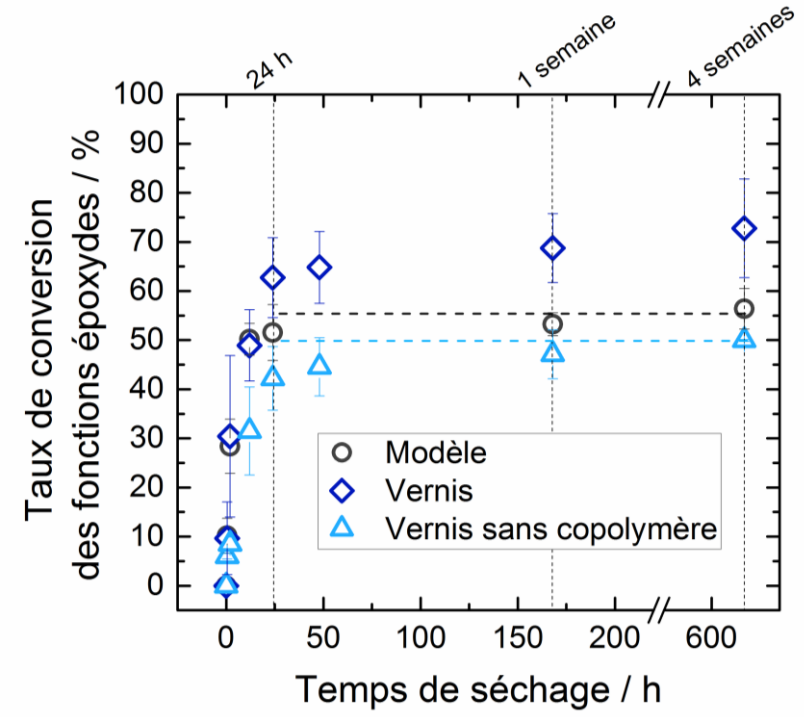


Figure 51 – Taux de conversion des fonctions époxydes au cours de temps de séchage déterminé par FT-IR pour la formulation modèle, le vernis et le vernis sans copolymère à blocs (à la stœchiométrie).

Des analyses de la structure physique du vernis ont été réalisées par ACD au cours du temps de séchage. Compte-tenu de la complexité des thermogrammes de la première rampe de chauffe évoquée pour la formulation modèle (Figure 50), seules les valeurs de T_{g2} ont été déterminées et sont comparées à la T_{g2} de la formulation modèle dans le Tableau 10.

Tableau 10 – Comparaison des valeurs de T_{g2} de la formulation modèle par rapport au vernis et au vernis sans copolymère à blocs à la stœchiométrie.

	A/E = 1		
	Formulation modèle	Vernis sans copolymère	Vernis
T_{g2}	49 °C	50 °C	40 °C

Les T_{g2} de la formulation modèle et du vernis sans copolymère (~ 50 °C) sont identiques, ce qui est attendu étant donné que ces formulations sont étudiées à la stœchiométrie. Dans le cas du vernis, un écart de -10 °C avec la T_{g2} de la formulation modèle est observé. Ce résultat s'explique par l'effet plastifiant du copolymère à blocs qui apporte une plus grande mobilité moléculaire au réseau. Compte-tenu de l'augmentation du taux de conversion des fonctions époxydes pour le vernis (Figure 51), une augmentation de T_{g2} était attendue. Mais, il n'est pas possible ici de dissocier cette augmentation du taux de conversion de l'effet plastifiant du copolymère à blocs.

Les différents scénarios observés lors de l'étude de la formation du film et du réseau macromoléculaire tridimensionnel de ces formulations en phase aqueuse sont schématisés sur la Figure 52. Dans un premier temps, il a été montré que la résine seule permet une coalescence totale des particules. Dans le cas idéal décrit sur la Figure 52 (i), la coalescence devrait être complète même en présence des macromolécules de polyamidoamine. Or, l'observation de particules sphériques nettement visibles en microscopie optique aux temps longs (Figure 46) et le taux important de fonctions époxydes non consommées (Figure 51) montrent que, ni la formulation modèle et ni le vernis, ne correspondent à ce cas de figure. Pour la formulation modèle, il est probable que la réticulation démarre au niveau des couronnes des particules, ce qui empêche leur coalescence. Les particules de résine époxydes sont comme figées par les macromolécules qui n'ont pas diffusé au cœur des particules [137]. Ce cas critique, décrit dans la Figure 52 (iii), donne lieu à la formation d'une structure hétérogène où le cœur des particules est riche en fonctions époxydes non consommées.

Dans le cas du vernis, la structure du réseau serait un cas intermédiaire entre le cas idéal et le cas critique de la formulation modèle : la réticulation et la coalescence semblent se produire simultanément (Figure 52 (ii)). La coalescence est améliorée par la présence du copolymère à blocs. Ce plastifiant apporte une plus grande mobilité moléculaire au réseau. Cela a pour effet d'une part, de faciliter la coalescence des particules et d'autre part, de diminuer le taux de fonctions époxydes libres aux temps longs de séchage. La présence de quelques particules visibles après 6 semaines de séchage a montré que la coalescence n'est pas totale. Il est important de rappeler que les différentes analyses réalisées sont fondées sur des observations en deux dimensions. Celles-ci ne donnent aucune information sur la distribution spatiale des particules de résine au sein du film et particulièrement sur un éventuel gradient de coalescence dans l'épaisseur.

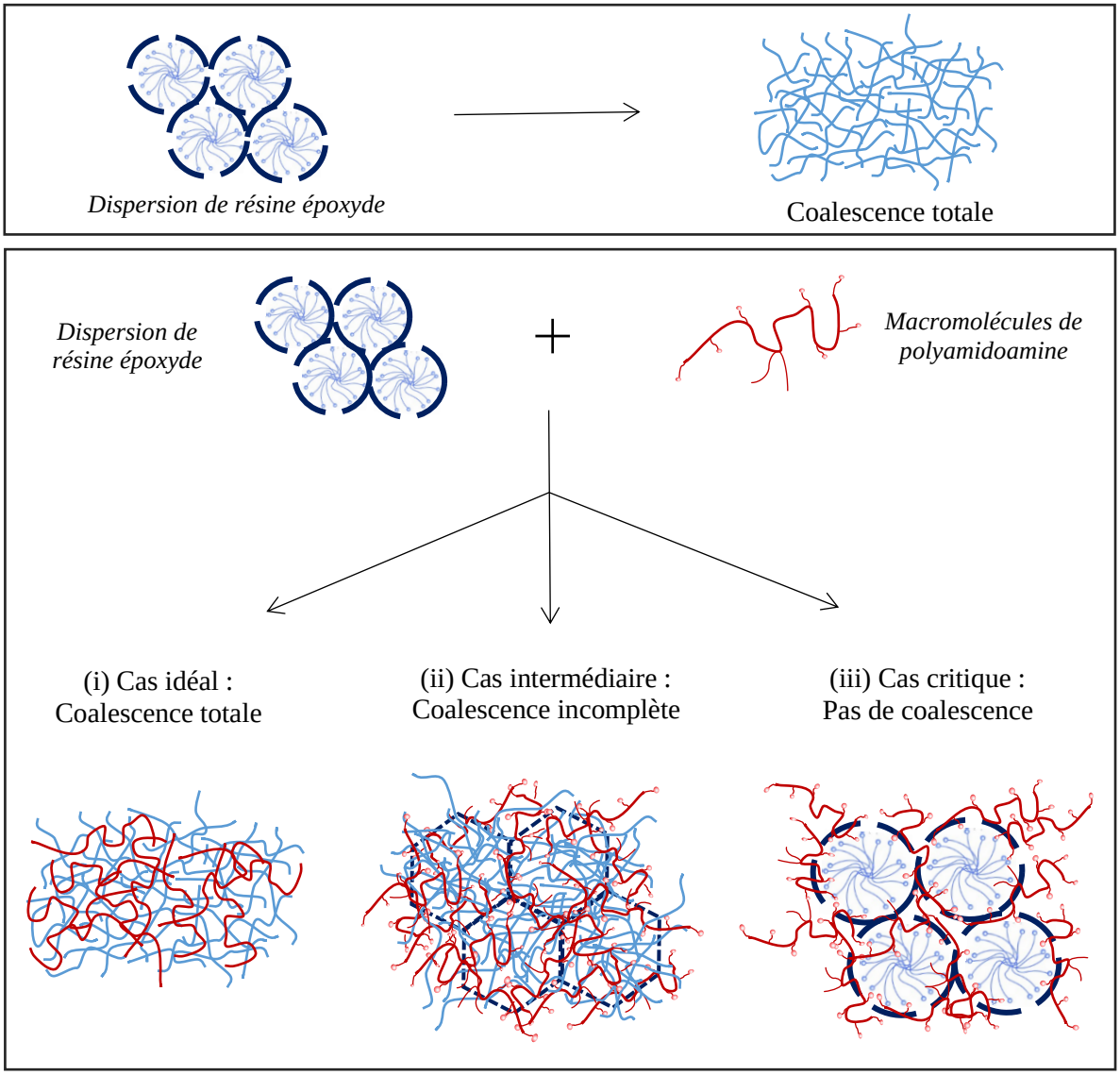


Figure 52 – Représentation de différents scénarios lors de la formation du film et du réseau macromoléculaire tridimensionnel des revêtements en phase aqueuse.

IV.2.3. Formulation complète : revêtement PAM

En présence de charges et de pigments, la formulation du revêtement devient plus complexe. L'opacité des pigments ne permet pas de faire des observations au microscope optique. La coalescence des particules est donc supposée équivalente à celle du vernis.

Des analyses FT-IR ont été réalisées pour le revêtement PAM afin d'évaluer la cinétique de consommation des espèces époxydes au cours du temps de séchage. La Figure 53 montre la région du spectre entre 880 cm^{-1} et 1335 cm^{-1} du revêtement PAM à la stœchiométrie après 24 h de séchage à température ambiante. La bande d'absorbance des époxydes à 916 cm^{-1} ne peut pas être extraite car elle est convoluée dans un massif de bandes de forte intensité. C'est

pourquoi, une observation qualitative a été réalisée pour évaluer la consommation des espèces. Le revêtement PAM a été analysé en excès d'époxyde, à la stœchiométrie, en excès d'amine et en large excès d'amine.

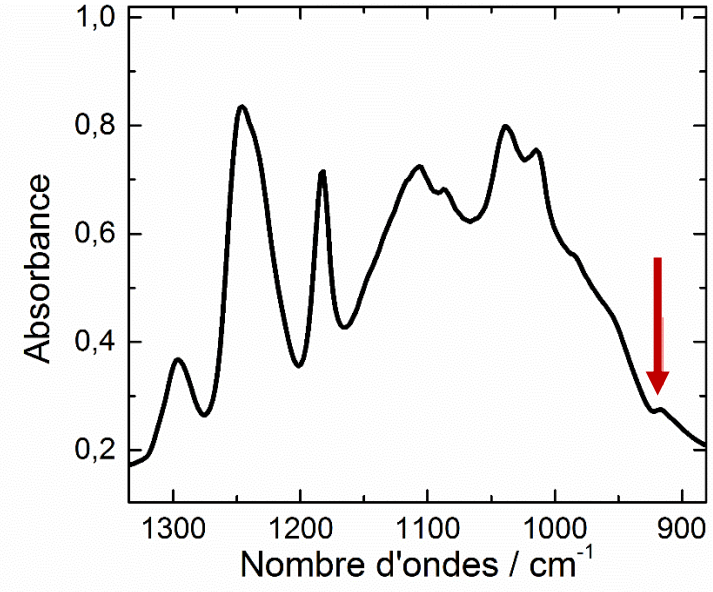


Figure 53 – Spectre FT-IR (880 cm^{-1} – 1335 cm^{-1}) du revêtement formulé PAM à la stœchiométrie après 24 h de séchage. La bande des époxydes à 916 cm^{-1} est signalée par une flèche.

La Figure 54 rassemble les spectres FT-IR des différents revêtements PAM entre 875 cm^{-1} et 925 cm^{-1}. Pour des temps de séchage compris entre 30 min et 1 semaine, on remarque que l'intensité de la bande à 916 cm^{-1} reste quasiment inchangée pour les revêtements à la stœchiométrie et en excès d'époxyde. En excès d'amine (A/E = 1,0/0,7), cette bande diminue au cours du temps de séchage mais reste présente, alors qu'elle n'est plus visible après 1 semaine de séchage pour le revêtement en large excès d'amine (A/E = 1,0/0,5).

Par rapport aux résultats observés pour le vernis (Figure 51), la consommation des espèces époxydes est moins marquée dans le revêtement PAM. Il est toutefois difficile d'affirmer si cela vient d'une réticulation moins importante liée à la présence des charges et des pigments dans le film, ou si la technique d'analyse FT-IR n'est pas adaptée à l'étude de cette bande peu intense. En revanche, comme pour la formulation modèle (Figure 49), les analyses confirment que seul un large excès d'amine permet de consommer la quasi-totalité des époxydes après 1 semaine de séchage.

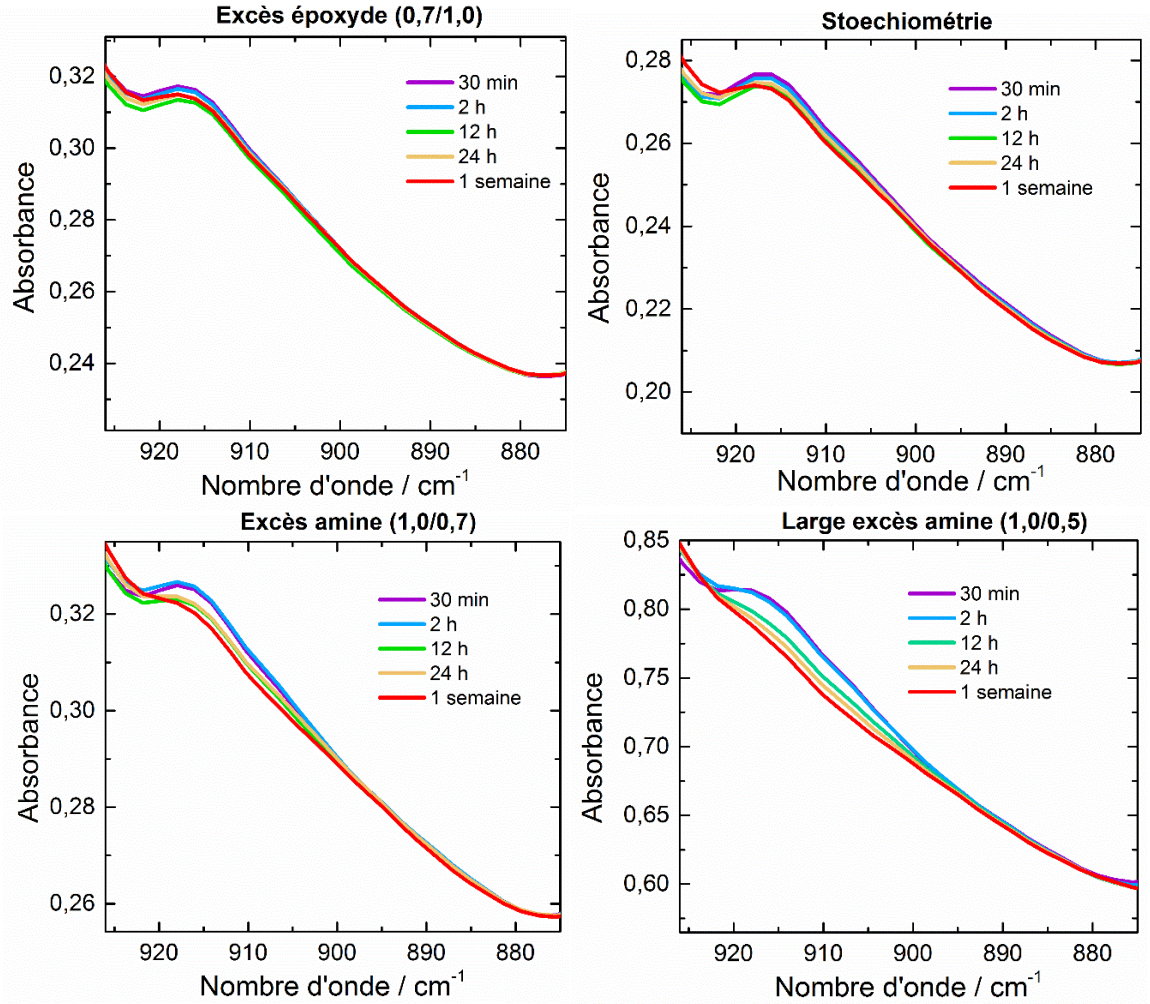


Figure 54 – Spectres FT-IR de la bande caractéristique des époxydes à 916 cm^{-1} au cours du temps de séchage du revêtement PAM pour différents ratios de fonctions A/E.

Des analyses ACD ont été menées pour le revêtement PAM à la stœchiométrie et hors-stœchiométrie afin de caractériser la formation du réseau macromoléculaire tridimensionnel au cours du temps de séchage. Comme pour la formulation modèle et le vernis, seuls les thermogrammes de la deuxième rampe de chauffe ont été analysés et les valeurs de T_{g2} sont données dans le Tableau 11. Toutefois, il faut mentionner que même si la détermination des T_{g1} est délicate (thermogrammes non présentés), il est certain que, quel que soit le ratio considéré, celles-ci sont inférieures à la température ambiante. Ceci signifie que le revêtement se trouve à l'état caoutchoutique à température ambiante.

La comparaison des T_{g2} des revêtements formulés PAM (Tableau 11) montre que plus il y a d'amines dans le réseau, plus la valeur de T_{g2} est élevée mais les écarts sont moins marqués que dans le cas de la formulation modèle (Tableau 9). La T_{g2} du revêtement PAM à la stœchiométrie a été évaluée autour de 30 °C. C'est une valeur plus basse que pour la formulation modèle et le

vernis (de 50 °C et 40 °C respectivement, Tableau 10). Cet écart de -10 °C est attribuable à la présence des charges et des pigments. Petrović et Stojaković ont étudié les interactions des charges (SiO_2, $CaCO_3$, Al_2O_3) sur une matrice polymère de type époxy/phtalique anhydride grâce à des mesures de T_g couplées à de la diffraction de rayons X [185]. Ils ont montré que la silice était capable de former des liaisons fortes avec la résine, entraînant une augmentation de T_g. Au contraire, le caractère basique du $CaCO_3$ ou de l'Al_2O_3 affecte la réticulation du réseau (diminution de T_g) en consommant une partie du durcisseur anhydride phtalique sensible aux milieux alcalins. La structure physique d'un réseau polyépoxy peut donc être influencée par les charges introduites dans la formulation. Dans le cas du revêtement PAM en cours de développement, la possibilité que les charges perturbent la réticulation du réseau ne peut pas être écartée, entraînant alors la diminution de T_g.

Tableau 11 – Comparaison des valeurs de T_{g2} des revêtements PAM pour différents ratios de fonctions réactives.

	Revêtements PAM			
	Excès époxyde	Stœchiométrie	Excès amine	Large excès amine
T_{g2}	21 °C	30 °C	33 °C	37 °C

Pour résumer, même en présence des charges et des pigments dans le revêtement PAM et malgré la complexité d'analyse plus élevée, certaines conclusions restent les mêmes que celles avancées pour la formulation modèle (et pour le vernis). La formation du film est contrainte par la présence des macromolécules de polyamidoamine qui s'accumulent et réticulent en priorité aux interstices des particules de résine, ce qui gêne leur coalescence et entraîne la formation d'une structure hétérogène de la matrice polymère. L'ajout d'un large excès de fonctions amines permet toutefois de consommer une plus grande quantité de fonctions époxydes et d'augmenter la T_g du réseau (Tableau 9 et Tableau 11). Cependant, cela implique la présence d'une quantité non négligeable de fonctions amines n'ayant pas réagi au sein du revêtement. Dans la suite de cette étude, il faut retenir que contrairement au revêtement HES en phase solvant, la structure de la matrice polymère des revêtements en phase aqueuse n'est pas homogène.

IV.3. Caractérisation de l'effet barrière du revêtement en phase aqueuse

IV.3.1. Formulation modèle à la stœchiométrie

Tout d'abord, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées sur la formulation modèle au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Il est important de préciser que cette formulation est difficilement applicable au pistolet pneumatique. Des défauts de mise en œuvre ont été à l'origine d'un manque de répétabilité des résultats en SIE. Des piqûres de corrosion sont parfois apparues sur la surface dès les premières heures d'immersion au niveau de ces défauts. Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus pour l'essai le plus performant, qui est considéré comme représentatif de la réponse de la formulation modèle en l'absence de défauts liés à l'application. La Figure 55 montre les diagrammes d'impédance de la formulation modèle après différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

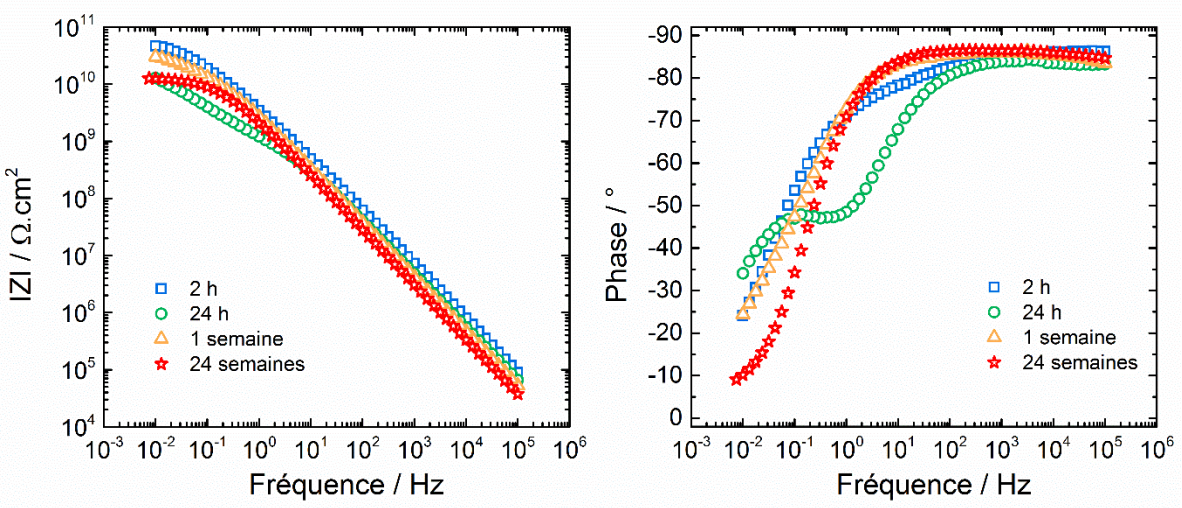


Figure 55 – Diagrammes d'impédance électrochimique (coordonnées de Bode) obtenus pour la formulation modèle à la stœchiométrie après 2 h, 24 h, 1 semaine et 24 semaines d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

Les diagrammes se caractérisent par un comportement capacitif sur une large gamme de fréquences et présentent un plateau à des fréquences inférieures à 10 mHz (sauf après 24 semaines d'immersion). Le module de l'impédance à basse fréquence est élevé et évolue relativement peu entre 2 h et 24 semaines d'essai (de l'ordre de 10^{10} Ω.cm^2 – 10^{11} Ω.cm^2). Au cours de cette période d'immersion, une seconde constante de temps est observée sur le diagramme à 24 h d'immersion mais elle n'est plus visible à partir de 48 h d'immersion. L'étude sur le revêtement HES a mis en évidence un lien entre le décalage de la fréquence de coupure sur les diagrammes d'impédance avec la variation de la mobilité moléculaire dans le réseau. Dans le cas de la formulation modèle, il n'a pas été possible de vérifier si la seconde constante de temps observée à 24 h d'immersion est associée à la manifestation de T_g. Etant donnée la

formation incomplète du film, cette constante de temps pourrait être attribuée à la présence de pores débouchant à l'origine du développement de corrosion (contribution de nature électrochimique). Afin de vérifier cette hypothèse, une étude complémentaire a été réalisée sur une même formulation modèle sur laquelle un défaut artificiel (diamètre de 280 µm, soit une surface de 0,06 cm^2) débouchant jusqu'au métal a été créé après 2 semaines d'immersion. Les diagrammes d'impédance après création du défaut sont présentés sur la Figure 56 sur laquelle le diagramme de la formulation modèle à 24 h « sans défaut » (Figure 55) a également été reporté pour comparaison.

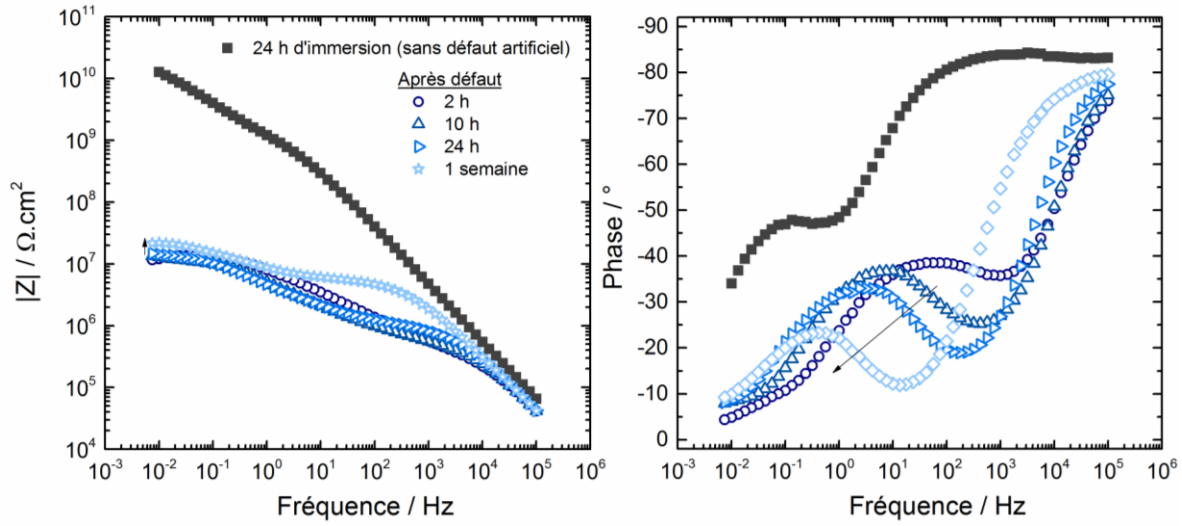


Figure 56 – Diagrammes d'impédance (coordonnées de Bode) obtenus pour la formulation modèle après 24 h d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M et après création d'un défaut artificiel.

En présence du défaut, une seconde constante de temps apparaît et le module de l'impédance diminue de trois décades. Comparativement au revêtement sans défaut, cette seconde constante de temps est décalée vers les basses fréquences entre 2 h et 1 semaine d'immersion. La faible augmentation du module de l'impédance à basse fréquence observée après création du défaut pourrait s'expliquer par le fait que des produits de corrosion se développent dans le défaut et l'obstrue progressivement [186]. Cet essai montre que la présence d'un défaut fait donc bien apparaître une seconde constante de temps. Ce résultat pourrait expliquer la constante de temps observée pour la formulation modèle « sans défaut ». De plus, la disparition de cette constante de temps après 48 h d'immersion serait liée à une cinétique plus rapide dans le processus d'obstruction des défauts de faible dimension. Néanmoins, la comparaison reste limitée car la dimension des défauts n'est pas la même, ce qui conduit à des niveaux de module et de phase très différents.

La prise en eau de la formulation modèle a été déterminée à partir des données d'impédance à 100 kHz, grâce à une loi de mélange à deux phases entre le polymère et l'eau. Pour les calculs, la permittivité diélectrique de la formulation modèle avant immersion ($\varepsilon_{modèle\ sec}$), déterminée graphiquement par extrapolation linéaire à t = 0 est de 3,7. La masse volumique de la formulation modèle est de 1,06 g.cm^{-3}. La Figure 57 présente la prise en eau de la formulation modèle au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. La prise en eau très rapide (3 % m en 24 h) se poursuit au cours du temps d'immersion, jusqu'à atteindre 8 % m après 24 semaines d'immersion sans se stabiliser. Il est étonnant de voir que, malgré la prise en eau importante, les diagrammes d'impédance (Figure 55) ne sont pas significativement modifiés.

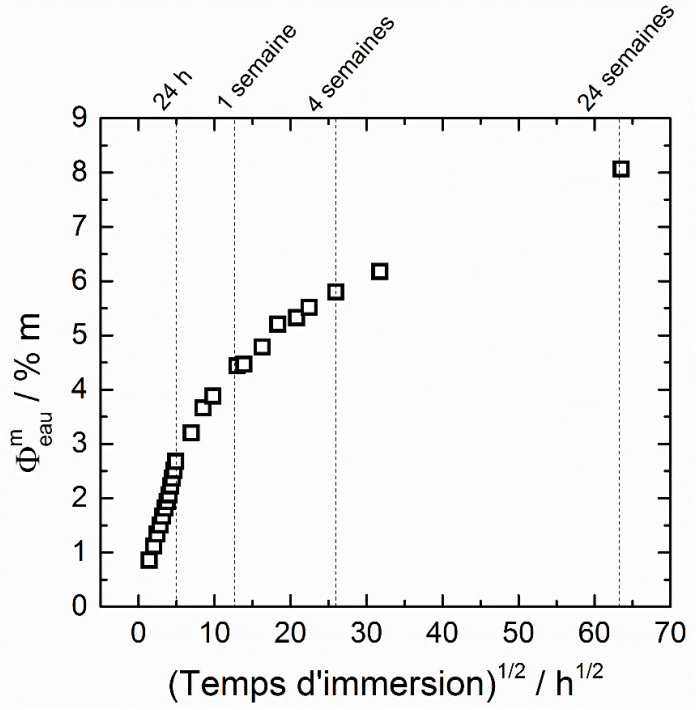


Figure 57 – Prise en eau (fraction massique) de la formulation modèle déterminée à partir des données d'impédance (loi de mélange linéaire à deux phases) au cours du temps d'immersion.

Il faut signaler que, visuellement, les propriétés optiques du film changent dès les premières heures d'immersion. La Figure 58 montre une photo de la formulation modèle après 400 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Le revêtement initialement transparent devient totalement blanc après 24 h d'immersion. Ce phénomène est appelé « blushing » et il a été observé pour des latex lorsque la T_g du polymère est inférieure à la température ambiante [187]. Dans la formulation modèle, l'eau s'accumule et forme des clusters d'eau au niveau des interstices des particules qui n'ont pas coalescé. L'importante prise en eau serait donc liée au

défaut de coalescence de la formulation modèle (Figure 46). Cependant, malgré la structure hétérogène du réseau et la prise en eau non négligeable pendant les 24 semaines d'immersion, les diagrammes d'impédance évoluent peu.

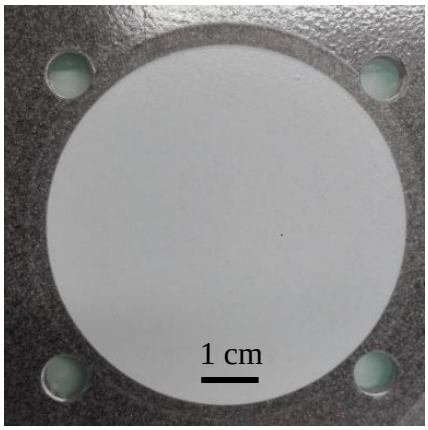


Figure 58 – Photo de la formulation modèle prise après 2 semaines d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

La présence de défauts lors de la formation du film n'est pas écartée en raison de la présence d'une seconde constante de temps dans les premières 24 h d'immersion. Par ailleurs, étant donnés la structure hétérogène du réseau et le manque d'information sur la distribution spatiale des défauts de coalescence, il n'est pas impossible que dans toute l'épaisseur du film, au moins quelques « couches » soient bien formées, assurant une protection efficace à l'interface avec le métal. Les performances du revêtement PAM ont ensuite été caractérisées par SIE et par des essais industriels.

IV.3.2. Protection contre la corrosion du revêtement PAM

Trois revêtements PAM avec différents ratios A/E ont été étudiés et comparés dans le but de déterminer l'influence du degré de réticulation sur l'effet barrière du revêtement. Seuls les revêtements à la stœchiométrie et en excès d'amine ont été considérés dans cette partie. Notons que par rapport à la formulation modèle, l'application au pistolet pneumatique des revêtements formulés PAM n'a pas posé de problème et aucun défaut de mise en œuvre n'a été observé sur la surface du revêtement.

Les diagrammes d'impédance pour les trois revêtements PAM (stœchiométrie, excès amine et large excès amine) et pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M sont présentés sur la Figure 59.

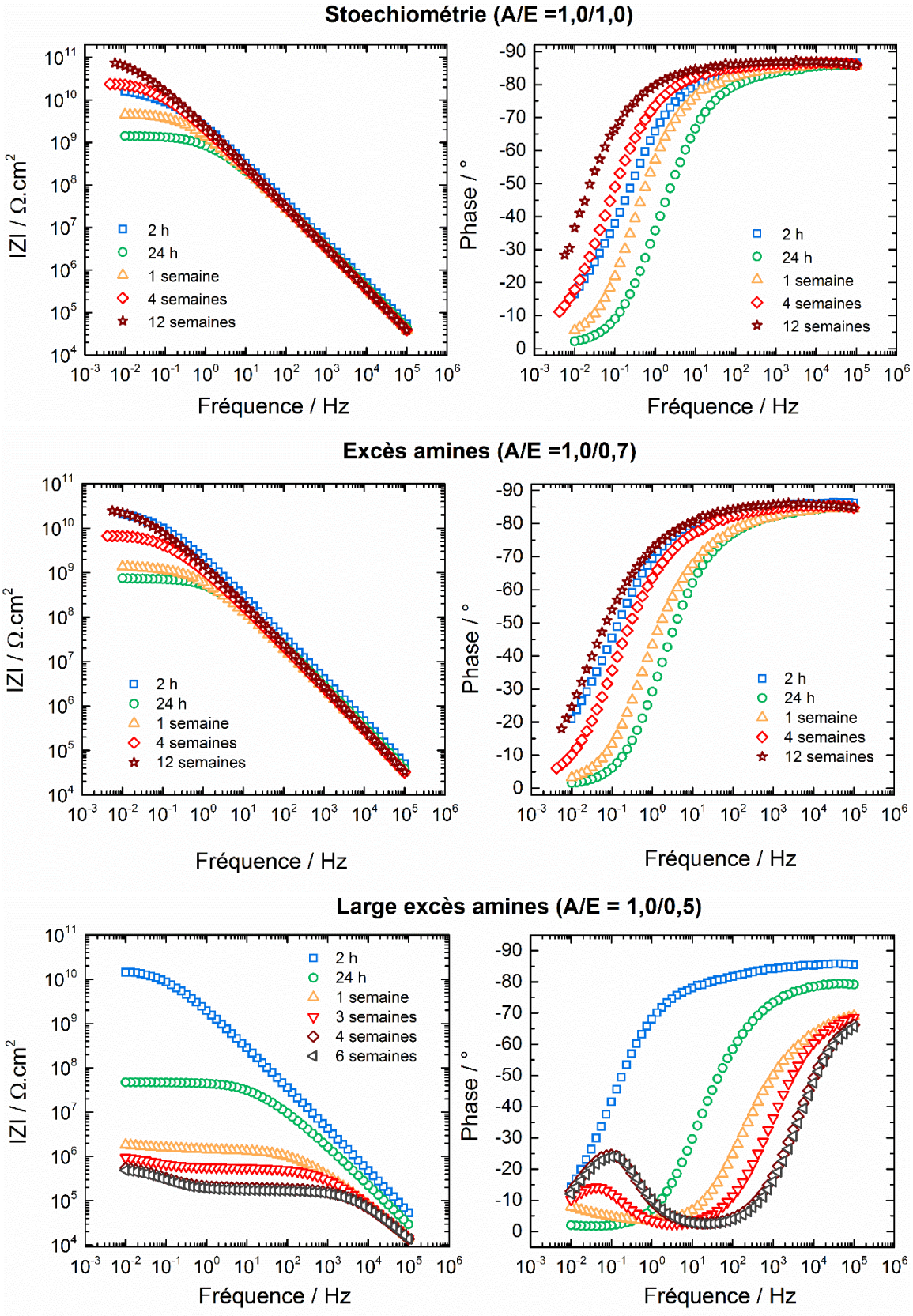


Figure 59 – Diagrammes d'impédance en coordonnées de Bode du revêtement PAM formulé pour différents ratios A/E en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

On note tout d'abord que l'allure des diagrammes est similaire pour les revêtements à la stœchiométrie et en excès d'amine. Après 2 h d'immersion et aux temps longs, ces diagrammes sont très ressemblants à ceux de la formulation modèle (Figure 55). Une seule constante de temps est observée quel que soit le temps d'immersion, ce qui écarte la présence d'une composante de nature électrochimique (pas de corrosion). En revanche, pour le revêtement en large excès d'amine, une seconde constante de temps apparaît dès 1 semaine d'immersion avec l'apparition de cloques. Cette constante de temps devient de plus en plus marquée après 4 semaines d'immersion. Par ailleurs, le module de l'impédance à basse fréquence diminue de plus de quatre décades après seulement 1 semaine d'immersion (de 10^{11} Ω.cm^2 à 10^6 Ω.cm^2).

Pour les trois revêtements, les valeurs du module de l'impédance à 10 mHz ont été extraites des diagrammes et sont reportées sur la Figure 60 pour différents temps d'immersion.

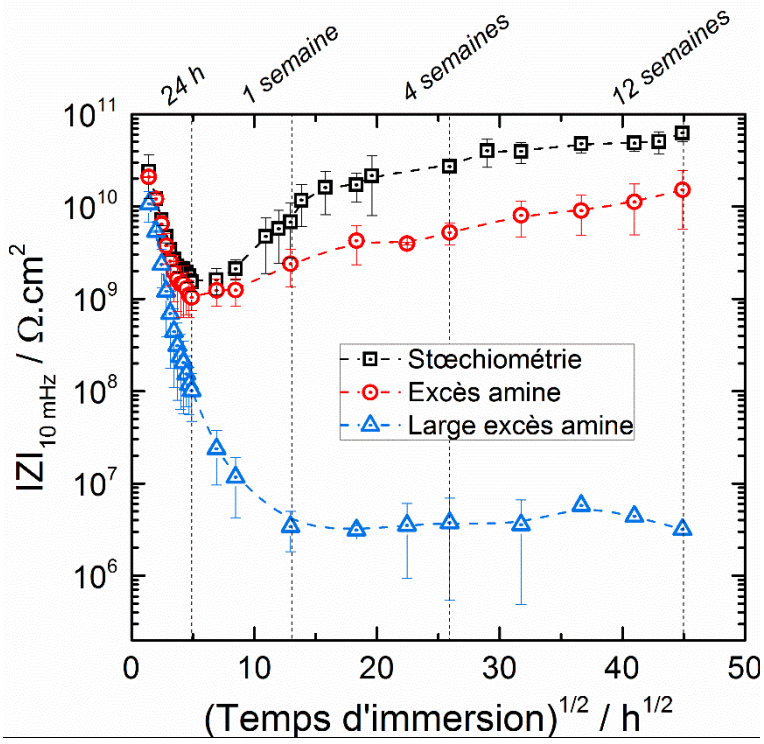


Figure 60 – Module de l'impédance à basse fréquence des revêtements formulés PAM à la stœchiométrie, en excès d'amine et en large excès d'amine en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

Pour les revêtements PAM à la stœchiométrie et en excès d'amine, la variation de $|Z|_{10\ mHz}$ est similaire. Pour ces deux revêtements, on observe dans les premières 24 h d'immersion, une diminution du module d'une décade (~ 10^{10} Ω.cm^2 – 10^9 Ω.cm^2). Dès 24 h, le module augmente jusqu'à se stabiliser à 5.10^{10} Ω.cm^2 après 3 – 4 semaines d'immersion pour le revêtement à la

stœchiométrie et 1.10^{10} Ω.cm^2 pour le revêtement en excès d'amine (aux écarts-type près). Une telle augmentation n'a pas été observée sur le revêtement modèle (Figure 55). Aux temps longs d'immersion (12 semaines), $|Z|_{10\ mHz}$ pour le revêtement à la stœchiométrie est toujours plus élevé que celui pour le revêtement en excès d'amine. Enfin, pour un large excès d'amine, une diminution de $|Z|_{10\ mHz}$ de 4 décades est observée au cours de la première semaine d'immersion avec l'apparition de cloques dans le film. Aucune ré-augmentation du module n'a été observée pour ce revêtement pour lequel le module de l'impédance à basse fréquence tend à se stabiliser alors que les cloques ne semblent plus augmenter de taille.

Lors de la caractérisation du revêtement HES, une augmentation du module a été attribuée au départ d'un plastifiant du réseau. Cependant, le revêtement PAM ne se prête pas aux analyses ACD et il n'a pas été possible de justifier un phénomène d'anti-plastification du réseau pour expliquer l'augmentation du module de l'impédance à basse fréquence comme pour le revêtement HES. Par ailleurs, il est intéressant de préciser qu'en immergeant des fragments de film libre du revêtement PAM dans une solution de NaCl 0,5 M, ces derniers initialement souples sont rapidement devenus friables et cassant au cours de l'immersion, ce qui a également rendu impossible la réalisation de mesures gravimétriques fiables. Mais ce changement de propriété physique témoigne d'une modification de la structure physique du revêtement une fois immergé dans une solution aqueuse.

Spengler *et al.* ont constaté une augmentation similaire de l'impédance au cours du temps d'immersion sur des revêtements en phase aqueuse de type polyépoxy et polyacrylique déposés sur acier [144]. En caractérisant un revêtement en phase aqueuse à base époxy par des mesures de SIE, Le Pen *et al.* ont eux aussi montré que le module de l'impédance augmentait dans les premiers jours d'immersion avant de se stabiliser aux temps longs [129]. Ces auteurs ont expliqué ce phénomène par un processus complémentaire dans la formation du film associé à l'immersion dans la solution aqueuse. L'augmentation du module de l'impédance à basse fréquence entre 24 h et 3 – 4 semaines d'immersion pour les revêtements PAM à la stœchiométrie et en excès d'amine (Figure 60) pourrait être la conséquence d'une poursuite de la formation du film initiée par la pénétration de l'eau.

La fraction massique d'eau (associée à la prise en eau) des trois revêtements PAM a été calculée à partir des données d'impédance à 100 kHz et d'une loi de mélange linéaire à deux phases. Le Tableau 12 regroupe les valeurs des permittivités diélectriques de chaque revêtement avant immersion, nécessaires aux calculs de la prise en eau.

Tableau 12 – Valeurs des permittivités diélectriques des revêtements PAM avant immersion, déterminées par extrapolation linéaire à t = 0 de la permittivité diélectrique des revêtements au cours de leur immersion.

	Revêtements PAM		
	Stœchiométrie	Excès amine	Large excès amine
$\varepsilon_{revêtement\ sec}$	5,5 ± 0,2	6,3 ± 0,3	4,9 ± 0,1

Ces valeurs de permittivités diélectriques sont relativement élevées par rapport à celle de la formulation modèle (3,7). Cela pourrait s'expliquer par la présence d'eau dans le film avant l'immersion dans la solution de NaCl comme cela a d'ailleurs été montré sur les thermogrammes en ACD, par la présence d'espèces n'ayant pas réagi et/ou par l'influence des charges et pigments dans la matrice. Par ailleurs, il faut noter que dans la loi de mélange, la permittivité du revêtement sans eau est considérée constante au cours de l'immersion, ce qui est une hypothèse forte au regard de l'hétérogénéité du film et du réseau formé au cours du séchage. Les courbes de prise en eau sont montrées sur la Figure 61 pour les trois rapports stœchiométriques.

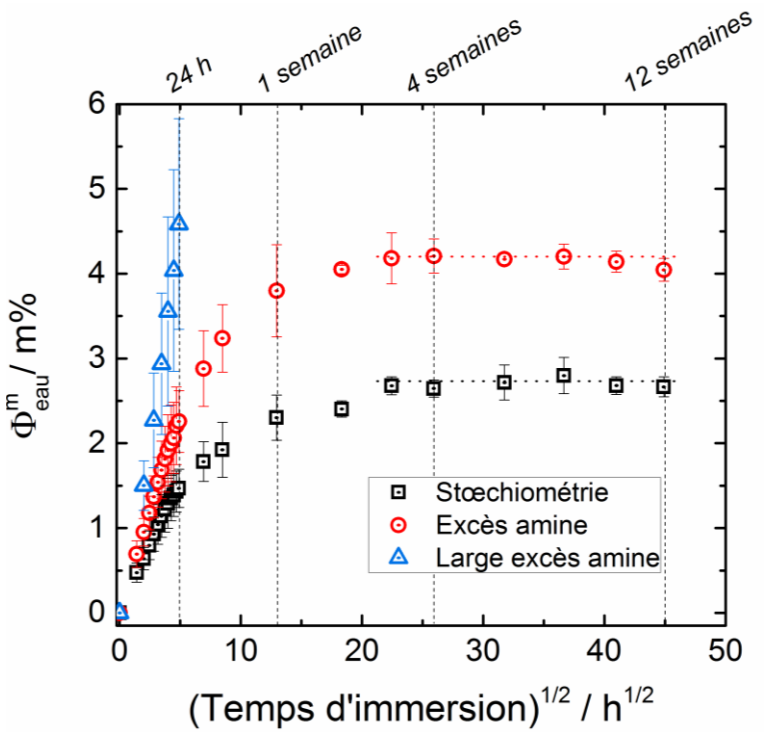


Figure 61 – Prise en eau (fraction massique) d'un revêtement PAM formulé à la stœchiométrie et en excès d'amine en fonction du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M.

L'eau pénètre dans le film majoritairement dans les premières 24 h d'immersion. Notons

que la prise en eau du revêtement en large excès d'amine atteint près de 5 % en seulement 24 h d'immersion et les données d'impédance ne permettent pas de calculer une prise en eau au-delà. Dans le cas des revêtements à la stœchiométrie et en excès d'amine, la prise en eau se poursuit jusqu'à atteindre un plateau de saturation après 3 – 4 semaines d'immersion. Après 12 semaines d'immersion, le revêtement PAM à la stœchiométrie a absorbé 2,6 % m d'eau alors qu'avec un excès d'amine, plus de 4 % m d'eau a pénétré dans le revêtement.

Ces valeurs de prise en eau sont inférieures à celle de la formulation modèle (Figure 57). Cela s'explique par d'une meilleure coalescence des particules dans le revêtement PAM par rapport à la formulation modèle. Malgré la réticulation plus importante du réseau en présence d'un excès d'amine (Tableau 11), la présence des fonctions amines, au caractère hydrophile, favorise la prise en eau. Un trop fort excès de fonctions amines n'ayant pas réagi entraîne la dégradation prématurée de la protection (Figure 59) et s'accompagne du développement de cloques à l'interface entre le revêtement et le métal. Ce résultat est en accord avec les travaux de la littérature sur ce type de revêtement en phase aqueuse [121,141]. Dans le cas du revêtement PAM à la stœchiométrie, les évolutions de $|Z|_{10\ mHz}$ peuvent être étroitement reliées à la prise en eau qui se fait principalement au cours des 3 – 4 semaines d'immersion avant stabilisation. On peut supposer que l'eau qui pénètre dans le revêtement apporte de la mobilité au réseau, ce qui entraînerait une reprise de la réticulation, voire même de la coalescence. En accord avec les résultats de la littérature [129,144], la formation d'un réseau plus homogène au cours de l'immersion expliquerait l'augmentation inhabituelle de $|Z|_{10\ mHz}$. L'hypothèse d'une reprise de réticulation n'a cependant pas pu être vérifiée à travers les variations de T_{g1} car les analyses ACD ne sont pas exploitables. Bien que la compréhension de la réponse électrochimique du revêtement PAM reste encore incomplète, cette étude a montré que la protection contre la corrosion est efficace, notamment à la stœchiométrie de fonctions réactives. Dans ce cas, aucune trace de corrosion n'a été observée après 12 semaines d'immersion dans une solution agressive.

IV.3.3. Performances du revêtement PAM aux essais industriels

Comme pour le revêtement HES, les trois essais industriels normalisés (exposition au brouillard salin à pH neutre, exposition à la condensation d'eau à 40 °C et immersion dans l'eau à 40 °C) ont été menés sur les revêtements PAM à la stœchiométrie, en excès d'amine et en large excès d'amine pour évaluer leurs performances en milieux agressifs. Tout d'abord, la

surface des trois revêtements a été observée au cours des essais de vieillissement pour détecter l'apparition de défaut. Les photos des plaques présentées sur la Figure 62 (revêtement à la stœchiométrie), sur la Figure 63 (revêtement en excès d'amine) et sur la Figure 64 (revêtement en large excès d'amine), ont été prises en sortie de chaque enceinte de vieillissement après 2016 h, soit 12 semaines de tests.

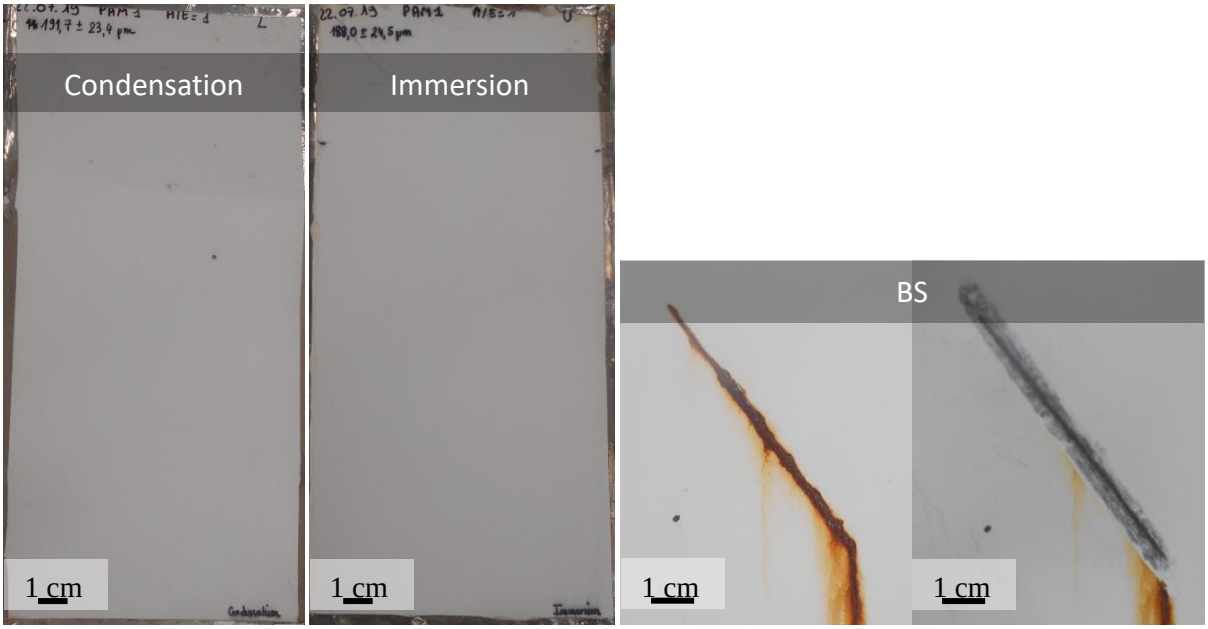


Figure 62 – Photos de la surface des plaques revêtues par le revêtement PAM à la **stœchiométrie** après 2016 h d'exposition à la condensation d'eau à 40 °C, en immersion dans l'eau à 40 °C et d'exposition au brouillard salin (BS) à pH neutre avant et après abrasion du revêtement.

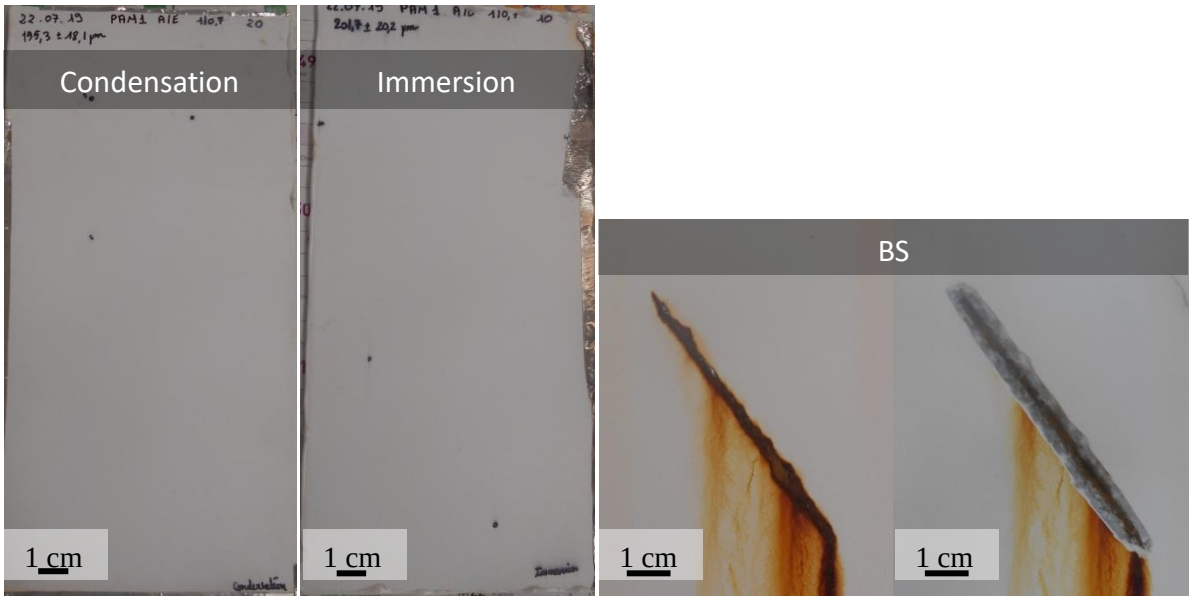


Figure 63 – Photos de la surface des plaques revêtues par le revêtement PAM avec **excès d'amine** après 2016 h d'exposition à la condensation d'eau à 40 °C, en immersion dans l'eau à 40 °C et d'exposition au brouillard salin (BS) à pH neutre avant et après abrasion du revêtement.

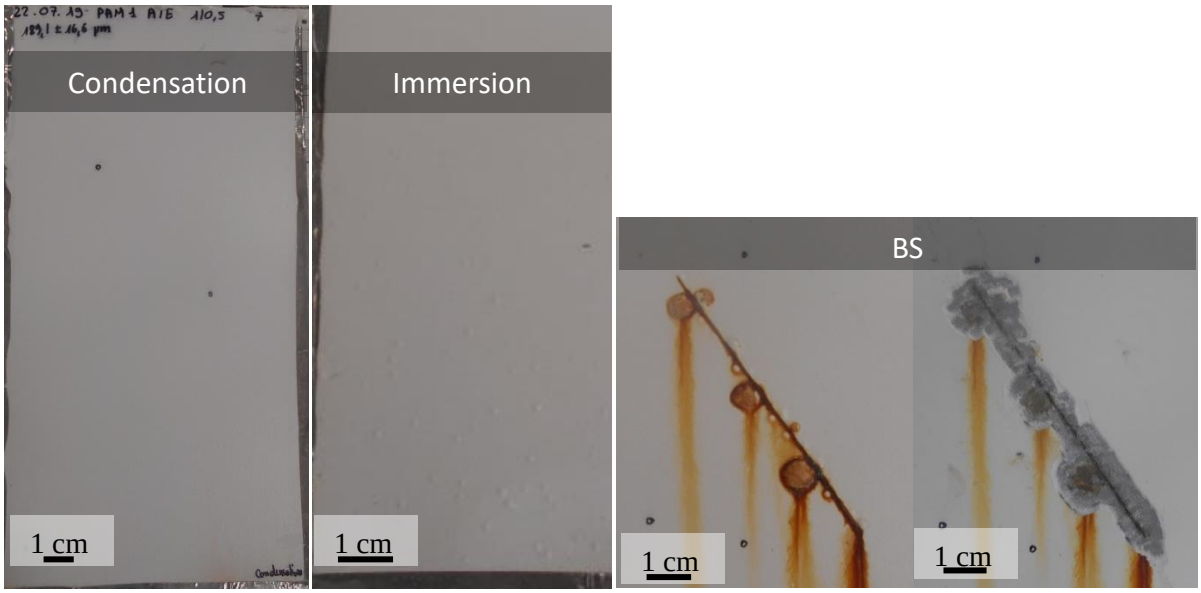


Figure 64 – Photos de la surface des plaques revêtues par le revêtement PAM avec un **large excès d'amine** après 2016 h d'exposition à la condensation d'eau à 40 °C, en immersion dans l'eau à 40 °C et d'exposition au brouillard salin (BS) à pH neutre avant et après abrasion du revêtement.

Dans le cas des revêtements à la stœchiométrie (Figure 62) et en excès d'amine (Figure 63), quel que soit le test considéré, aucun défaut n'a pu être observé sur la surface des plaques après 2016 h de vieillissement. Pour le revêtement en large excès d'amine (Figure 64) des cloques sont apparues au cours des différents essais. Lors de l'immersion dans l'eau à 40 °C, la surface des plaques était recouverte de cloques après moins de 2 semaines. Celles-ci sont apparues après 672 h, soit 4 semaines d'exposition à la condensation d'eau à 40 °C. Au brouillard salin, les cloques ne se sont développées qu'autour de la scarification où le métal a été mis à nu. La propagation de la corrosion a été mesurée sous le film, 24 h après la sortie des plaques exposées au brouillard salin et élimination du revêtement (mécaniquement) au niveau de la scarification. Les valeurs obtenues sont données dans le Tableau 13.

Tableau 13 – Distance de propagation de la corrosion sous les revêtements PAM après 4 semaines et 12 semaines d'exposition au brouillard salin.

	672 h (4 semaines)	**2016 h (12 semaines)**
Stœchiométrie	0,4 mm ± 0,2 mm	0,4 mm ± 0,1 mm
Excès amine (1,0/0,7)	0,5 mm ± 0,1 mm	1,1 mm ± 0,1 mm
Large excès amine (1,0/0,5)	1,0 mm ± 0,1 mm	1,8 mm ± 0,2 mm

La corrosion s'est développée de manière plus importante sous le revêtement en excès d'amine qu'à la stœchiométrie. Notons que la propagation de la corrosion de ces deux

revêtements est équivalente après 672 h d'exposition au brouillard salin (~ 0,4 mm) mais alors qu'elle n'évolue pas pour le revêtement à la stœchiométrie, celle-ci augmente jusqu'à 1,1 mm après 2016 h d'essai pour le revêtement en excès d'amine. Un excès de fonctions amines entraîne un développement plus rapide de la corrosion au niveau du métal mis à nu. Pour le revêtement en large excès d'amine, cela se traduit par le développement de corrosion de manière importante sous le revêtement jusqu'à atteindre 1,8 mm après 2016 h d'exposition au brouillard salin.

Les essais normalisés au pull-off test ont ensuite été effectués pour évaluer l'adhérence après les tests de vieillissement accéléré. Les résultats des mesures d'adhérence obtenus sur chaque revêtement après 672 h (4 semaines) et 2016 h (12 semaines) de vieillissement aux essais industriels ont été comparés avec l'adhérence initiale avant vieillissement (mesurée après 4 semaines de séchage à l'air ambiant) et sont regroupés sur la Figure 65. Les pourcentages évalués du mode de rupture adhésive entre la peinture et le substrat métallique et du mode de rupture cohésive dans la couche de peinture pour chaque revêtement est reporté sur le Tableau 14 avant et après vieillissement.

Avant vieillissement, les adhérences initiales de ces trois revêtements sont difficilement comparables en raison de leurs différents modes de rupture. Dans le cas du revêtement en large excès d'amine, la rupture est entièrement adhésive entre le support et la peinture (Tableau 14). En excès d'amine, 50 % de la surface arrachée est adhésive et les 50 % restant correspondent à une rupture cohésive dans la couche de peinture. En revanche, pour le revêtement à la stœchiométrie, seulement 25 % de rupture adhésive a été évaluée. Parmi les 75 % restant, 25 % sont de type cohésif et 50 % sont liés à une rupture adhésive entre la colle et le revêtement. Ce défaut d'arrachement explique en partie la raison pour laquelle la valeur d'adhérence de ce revêtement n'est que de 6,6 MPa par rapport aux deux autres revêtements qui ont des valeurs d'adhérence supérieures à 8 MPa (Figure 65). Quel que soit le revêtement considéré, l'adhérence initiale avant vieillissement aux tests industriels est élevée. Rappelons cependant que pour le revêtement de référence HES, l'adhérence mesurée est supérieure à 10 MPa, malgré le mode de rupture adhésive de l'ordre de 20 %. Bien que la valeur de l'adhérence initiale du revêtement PAM soit inférieure à celle du revêtement HES, celle-ci est satisfaisante par rapport aux exigences industrielles (norme NF EN ISO 12944) [116].

Pour le revêtement à la stœchiométrie, l'adhérence humide augmente de plus de 2 MPa après 12 semaines de vieillissement aux tests accélérés (Figure 65).

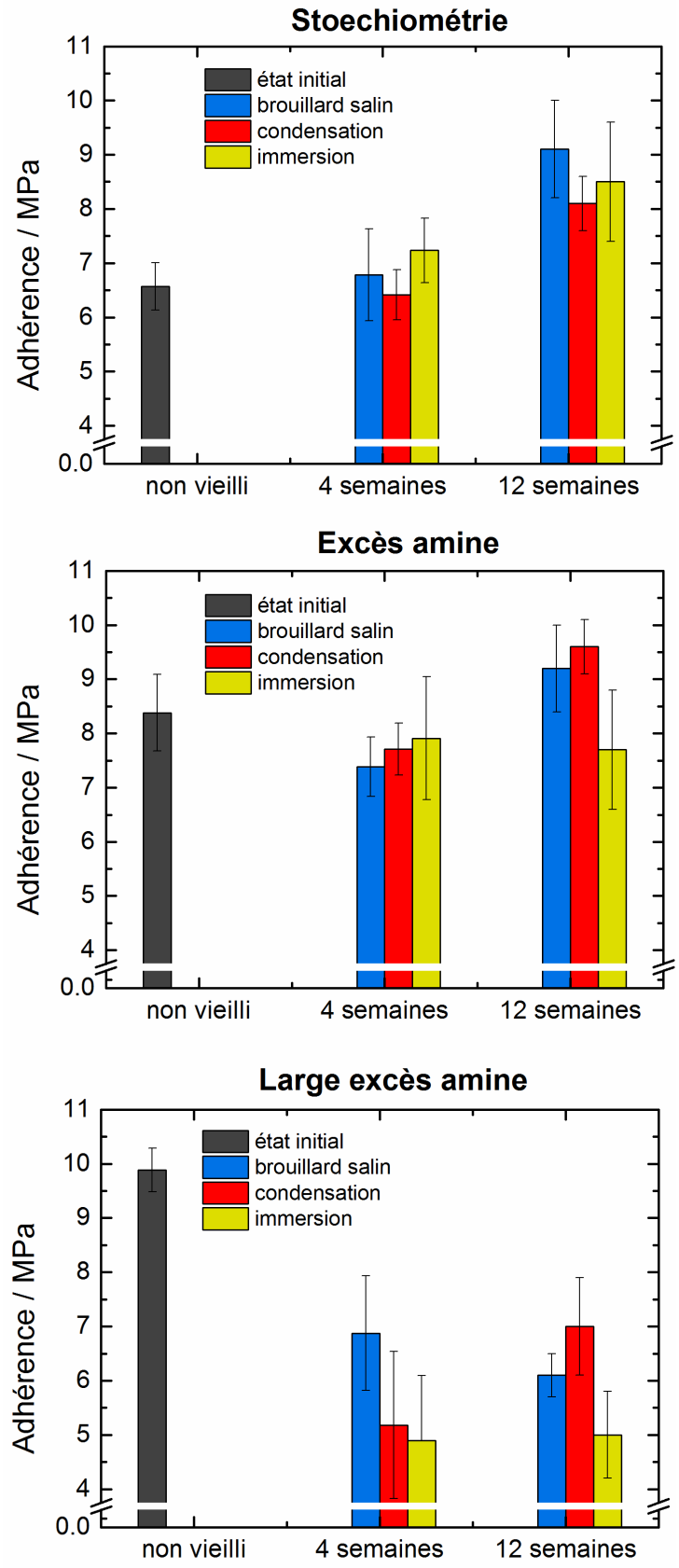


Figure 65 – Comparaison de l'adhérence des revêtements PAM pour différents ratios A/E avant vieillissement et après 4 semaines (672 h) et 12 semaines (2016 h) de vieillissement aux essais normalisés.

Tableau 14 – Variation des pourcentages évalués du mode de rupture adhésive entre la peinture et le substrat et du mode de rupture cohésive dans la peinture après 4 semaines et 12 semaines de vieillissement des revêtements PAM aux essais normalisés. Les pourcentages restants correspondent à un mode de rupture adhésive située entre la colle et la peinture.

	Pourcentage mode de rupture Adhésif (acier/revêtement) ‖ Cohésif (revêtement) ‖ Adhésif (revêtement/colle) A/B ‖ B ‖ B/Y	
PAM stœchiométrie		
t_0	25 % A/B‖ 25 % B ‖ 50 % B/Y	
	4 semaines	12 semaines
BS	0 – 5 % A/B ‖ 30 % B‖ 70 – 65 % B/Y	0 – 5 % A/B ‖ 30 – 40 % B ‖ 70 – 55 % B/Y
Condensation	0 – 5 % A/B ‖ 30 – 40 % B ‖ 70 – 55 % B/Y	0 – 5 % A/B ‖ 30 – 40 % B ‖ 70 – 55 % B/Y
Immersion	0 – 5 % A/B ‖ 30 % B‖ 70 – 65 % B/Y	0 – 5 % A/B ‖ 30 % B ‖ 70 – 65 % B/Y
PAM excès amine (1,0/0,7)		
t_0	50 % A/B ‖ 50 % B‖ 0 % B/Y	
	4 semaines	12 semaines
BS	0 – 5 % A/B ‖ 30 – 40 % B ‖ 70 – 55 % B/Y	0 – 5 % A/B ‖ 30 – 40 % B ‖ 70 – 55 % B/Y
Condensation	0 – 5 % A/B ‖ 10 – 20 % B ‖ 90 – 75 % B/Y	40 % A/B ‖ 10 – 20 % B ‖ 50 – 60 % B/Y
Immersion	0 – 5 % A/B ‖ 10 – 20 % B ‖ 90 – 75 % B/Y	100 % A/B
PAM large excès amine (1,0/0,5)		
t_0	100 % A/B ‖ 0 % B‖ 50 % B/Y	
	4 semaines	12 semaines
BS	100 % A/B	
Condensation		
Immersion		

Le Tableau 14 montre que le mode de rupture change lorsque les plaques sont exposées aux différents environnements agressifs. La rupture adhésive devient quasiment nulle entre la peinture et l'acier et la rupture cohésive dans la couche de peinture est équivalente voire plus importante par rapport aux résultats du test d'adhérence réalisé sur le revêtement avant vieillissement. Les modes de ruptures varient également selon les tests et le temps d'exposition dans le cas du revêtement en excès d'amine mais, les valeurs de l'adhérence restent inchangées au cours du vieillissement (Figure 65). Notons par ailleurs la présence de piqûres de corrosion observées au niveau de l'interface métal/revêtement sur certaines plaques revêtues du

revêtement en excès d'amine après 12 semaines d'exposition à la condensation d'eau et après immersion dans l'eau à 40 °C, bien qu'aucun défaut n'ait été observé sur la surface (Figure 63). En large excès d'amine, les valeurs d'adhérence diminuent considérablement de 10 MPa à 7 – 5 MPa après les 12 semaines de tests et de la corrosion a également été observée sous les cloques.

Les performances du revêtement PAM à la stœchiométrie aux tests industriels ont montré que la durabilité de la protection est liée à l'adhérence au substrat qui reste élevée, malgré les étapes incomplètes de coalescence et de réticulation mises en évidence avant les essais. En accord avec les données d'impédance, les résultats aux tests de vieillissement accéléré confirment que l'excès de fonctions hydrophiles accélère le développement de la corrosion. La propriété barrière se dégrade d'autant plus rapidement qu'il y a de fonctions amines introduites dans le réseau. Une réticulation incomplète est donc moins défavorable à la protection contre la corrosion que la présence de fonctions hydrophiles libres dans le revêtement. Certains points restent toutefois mal compris concernant la modification du mode de rupture après arrachement au pull-off test au cours du vieillissement et les variations inhabituelles du module de l'impédance. L'hypothèse d'une reprise de réticulation apportée par la mobilité moléculaire semble justifier un tel comportement.

IV.4. Conclusions

Afin d'améliorer les performances du revêtement en phase aqueuse en cours de développement chez Peintures Maestria (revêtement PAM), les étapes clés que sont l'évaporation de l'eau, la coalescence des particules de résine et la réticulation du réseau macromoléculaire tridimensionnel ont été étudiées. Des observations en microscopie optique ont montré une coalescence incomplète des particules dans la formulation modèle. Le couplage des analyses FT-IR et ACD a permis d'expliquer ce défaut de coalescence par une réticulation prématurée des macromolécules de polyamidoamine aux interstices des particules de résine époxyde. L'étude du vernis a montré que l'obtention d'une structure homogène du film et du réseau macromoléculaire tridimensionnel est conditionnée par l'apport de mobilité moléculaire.

Dans le cas du revêtement PAM, un excès de fonctions amines permet d'améliorer la réticulation. Toutefois, le caractère hydrophile des fonctions amines non consommées facilite la prise en eau au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M. Les mesures

d'impédance électrochimique et les tests industriels de vieillissement accéléré ont montré qu'à la stœchiométrie, le revêtement PAM présente des propriétés barrière efficaces au cours des 12 semaines d'essais. Aucune trace de corrosion n'a été observée, l'adhérence humide du revêtement a été améliorée et le module de l'impédance à basse fréquence reste élevé.

Malgré les performances satisfaisantes de ce revêtement PAM, la formation du film reste une étape à optimiser. L'intégration d'un agent de coalescence dans la formulation semble être une piste intéressante à étudier dans la suite de ces travaux.

Conclusions générales

L'objectif principal de cette thèse était d'accompagner la formulation, par un travail d'analyse approfondi, pour améliorer le niveau de performance d'un revêtement en phase aqueuse (PAM) développé chez Peintures Maestria pour la protection contre la corrosion des structures en acier immergées. Pour ce faire, un revêtement HES performant a tout d'abord été caractérisé. Ces travaux se sont essentiellement basés sur le couplage de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et des analyses physico-chimiques des polymères.

Dans un premier temps, la prise en eau du revêtement HES a été étudiée au cours de l'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M à partir des données d'impédance (films supportés) et par des mesures gravimétriques (films libres). Ces dernières ont mis en évidence une perte de masse, attribuée au relargage d'un plastifiant, dont la quantité a été dosée en solution au cours du temps d'immersion. Cela a permis de prendre en considération le départ de ce plastifiant dans les calculs de la fraction massique d'eau absorbée dans le film. À partir des valeurs de la permittivité diélectrique du revêtement extraites des données d'impédance au cours du temps d'immersion, la prise en eau a également été calculée par une loi de mélange linéaire à trois phases qui prend en compte le revêtement sec, l'absorption d'eau et le départ du plastifiant. En considérant le caractère imparfait des lois de mélange, l'accord entre les profils de prise en eau obtenus par ces deux méthodes (impédance et gravimétrie) est tout à fait satisfaisant.

Des analyses calorimétriques différentielles (ACD) ont montré une diminution puis une augmentation de la température de transition vitreuse (T_g) attribuées à la prise en eau (plastification) et au départ du plastifiant (anti-plastification). Les données d'impédance ont été étudiées par une approche diélectrique, qui a permis d'extraire des temps de relaxation (τ_{H-N}) associés à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse. Cette approche originale a permis de montrer qu'il est possible d'obtenir des informations sur la mobilité du polymère

in situ, en immersion, grâce à l'outil de SIE. Les variations des deux marqueurs de la transition vitreuse (T_g et τ_{H-N}) sont fortement corrélées à celles de la conductivité (σ'_{dc}) au cours de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Ceci montre que la prise en eau et le relargage du plastifiant influencent significativement la structure physique qui gouverne le transport de charges électriques à travers le revêtement. Les propriétés barrière du revêtement semblent donc plus relatives aux variations de ses propriétés (mobilité moléculaire, propriétés diélectriques et mécaniques (non étudiées dans ces travaux)) par rapport à l'état initial, qu'à la quantité d'eau qu'il contient.

Concernant le revêtement en phase aqueuse, la microscopie optique notamment, a mis en évidence un défaut de coalescence des particules de résine époxyde lors de la formation du film de la formulation modèle. Des analyses FT-IR et ACD ont permis d'établir un lien entre la coalescence incomplète et une réticulation prématurée des macromolécules de polyamidoamine aux interstices des particules de résine époxyde. Comme cela a été montré pour le vernis, la mobilité moléculaire est primordiale lors de la formation du film, afin de permettre l'élaboration d'une structure physique homogène.

L'incorporation de charges et de pigments dans la formulation complique la caractérisation des étapes de formation du film du revêtement PAM. Des mesures de T_g et les analyses FT-IR ont montré que l'ajout d'un excès de fonctions amines augmente la réticulation. Mais, en contrepartie, les mesures de SIE et les tests industriels ont confirmé qu'un trop large excès de fonctions hydrophiles libres dans le réseau facilite la prise en eau et entraîne la dégradation de la protection dès les premières semaines d'immersion.

Les mesures électrochimiques et les tests industriels réalisés sur le revêtement PAM ont montré que celui-ci est plus performant à la stœchiométrie. En effet, l'absence de trace de corrosion après 12 semaines d'essais, la valeur élevée du module de l'impédance à basse fréquence et l'augmentation de l'adhérence humide témoignent d'un effet barrière efficace du revêtement. L'augmentation inhabituelle du module de l'impédance à basse fréquence au cours du temps d'immersion pourrait s'expliquer par une reprise de la formation du film déclenchée par l'apport de mobilité dans le réseau, qui serait à l'origine de la durabilité de la protection malgré les faiblesses initiales du revêtement.

Pour conclure, le couplage de techniques a permis d'évaluer les propriétés barrière d'un revêtement organique et souligne l'efficacité de l'effet barrière selon que les variations du module de l'impédance (ou σ'_{dc}) restent limitées. De plus, la mobilité moléculaire a été

identifiée comme un facteur essentiel qui contrôle la réponse électrochimique au cours de l'immersion et également la formation du film en phase aqueuse. De ces travaux, il faut surtout retenir que par rapport au revêtement HES de référence, le revêtement PAM développé au cours de cette thèse présente des propriétés barrière efficaces pour la protection contre la corrosion bien qu'elles ne soient pas entièrement comprises.

Pour Peintures Maestria, ces travaux de thèse ont apporté une meilleure compréhension des mécanismes impliqués dans la protection contre la corrosion. De plus, l'utilisation de techniques d'analyses conventionnelles a permis d'identifier des verrous scientifiques dans le développement de peintures en phase aqueuse. À l'issue de ces travaux, un système de peintures adapté du revêtement PAM a été testé sur chantier et présente des résultats prometteurs en termes de niveaux de protection contre la corrosion.

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées à l'issue de ce travail :

Dans un premier temps, il est nécessaire de renforcer la compréhension du lien entre la mobilité et la formation du film en phase aqueuse. Pour cela, il serait intéressant de comparer l'effet d'un agent de coalescence par rapport au copolymère à blocs qui semble indirectement jouer ce rôle dans la formulation. Ceci permettrait de confirmer les hypothèses sur l'influence positive d'un apport de mobilité moléculaire lors de la formation du film. Toutefois, ces additifs sont considérés comme des COVs, c'est pourquoi, il faut déterminer et ajuster avec précision leur dosologie et leur cinétique d'action, ou leur trouver des alternatives respectueuses de l'environnement.

Dans un second temps, la relation entre la formation du film et l'effet barrière peut être étudiée de manière plus approfondie pour le revêtement PAM (à la stœchiométrie). Grâce à des mesures de SIE menées pour différents temps de séchage à l'air ambiant ou encore après un recuit thermique, il serait possible d'étudier les propriétés barrière du revêtement à différents niveaux de formation du film. En termes de perspectives industrielles, les mesures de SIE et les tests de vieillissements accélérés doivent se poursuivre pour le revêtement PAM à la stœchiométrie, dans le but d'évaluer la durabilité de ses propriétés d'adhésion et de l'effet barrière aux temps très longs. De plus, il paraît intéressant de caractériser un revêtement PAM en excès d'époxyde qui, d'après la littérature, tendrait à limiter la prise en eau au cours de l'immersion dans une solution agressive.

D'un point de vue plus général, afin de reboucler sur cette notion d'effet barrière et la compréhension de ses mécanismes de protection, il reste à présent à identifier le marqueur

limitant à l'origine de la dégradation du revêtement au cours du vieillissement en milieu agressif par rapport à son état initial (influence de la mobilité moléculaire et des propriétés diélectriques). Pour ce faire, l'évolution des marqueurs de l'effet barrière (mobilité, conductivité, fraction d'eau) peut être analysée par SIE jusqu'au déclenchement de la corrosion, à la condition que celui-ci soit lié à la dégradation du revêtement (et non pas à des défauts de mise en œuvre) pour en identifier les causes.

Bibliographie

[1] NF.EN.ISO.4618, Peintures et vernis – Termes et définitions, (2014) 125p.

[2] D.E. Floyd, D.E. Peerman, H. Wittcoff, Characteristics of the polyamide-epoxy resin system, J. Appl. Chem. (1957) 250–260.

[3] K.D. Weiss, Paint and coatings: a mature industry in transition, Prog. Polym. Sci. 22 (1997) 203–245.

[4] A. Adomenas, K. Curran, M. Falconer-Flint, Epoxy resins and curing agents, in: Surf. Coatings, Springer Netherlands, 1993: pp. 179–192.

[5] J. Cognard, The metal/polymer interphase in adhesive joints, Int. J. Adhes. Adhes. 11 (1991) 114–116.

[6] M. Zubielewicz, W. Gnot, Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings, Prog. Org. Coatings. 49 (2004) 358–371.

[7] P.A. Sorensen, S. Kiil, K. Dam-Johansen, C.E. Weinell, Anticorrosive coatings: a review, J. Coatings Technol. Res. 6 (2009) 135–176.

[8] M. Hernandez, J. Genesca, J. Uruchurtu, F. Galliano, D. Landolt, Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings, Prog. Org. Coatings. 56 (2006) 199–206.

[9] R. Naderi, M.M. Attar, The role of zinc aluminum phosphate anticorrosive pigment in protective performance and cathodic disbondment of epoxy coating, Corros. Sci. 52 (2010) 1291–1296.

[10] Directive 2004/42/CE du parlement européen et du conseil du 21 avril 2004 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatiles dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures, (2004) 10p.

[11] NF.EN.ISO.12944-2, Peintures et vernis - Anticorrosion des structures en acier par systèmes de peinture - Partie 2 : classification des environnements, (2017) 12p.

[12] 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.

[13] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, Corrosion protection by organic coatings: electrochemical mechanism and novel methods of investigation, Electrochim. Acta. 45 (2000) 2515–2533.

[14] H. Leidheiser, Towards a better understanding of corrosion beneath organic coatings,

Corrosion. 39 (1983) 189–201.

[15] F. Galliano, D. Landolt, Evaluation of corrosion protection properties of additives for waterborne epoxy coatings on steel, Prog. Org. Coatings. 44 (2002) 217–225.

[16] C. Barreau, R. Hellouin, Evaluation of anti-corrosive pigments by pigment extract studies, atmospheric exposure and electrochemical impedance spectroscopy, Prog. Org. Coatings. 25 (1995) 339–355.

[17] M. Deya, V.F. Vetere, R. Romagnoli, B. Amo, Aluminium tripolyphosphate pigments for anticorrosive paints, Pigment Resin Technol. 30 (2001) 13–24.

[18] P. Benda, A. Kalendová, Anticorrosion properties of pigments based on ferrite coated zinc particles, Phys. Procedia. 44 (2013) 185–194.

[19] G. Blustein, M.C. Deya, R. Romagnoli, B. del Amo, Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: a synergism case, Appl. Surf. Sci. 252 (2005) 1386–1397.

[20] M.A. Hernandez, F. Galliano, D. Landolt, Mechanism of cathodic delamination control of zinc – aluminum phosphate pigment in waterborne coatings, Corros. Sci. 46 (2004) 2281–2300.

[21] R.A. Dickie, Paint adhesion, corrosion protection, interfacial chemistry, Prog. Org. Coatings. 25 (1994) 3–22.

[22] S. Bistac, M.F. Vallat, J. Schultz, Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment, Int. J. Adhes. 18 (1998) 365–369.

[23] A.C. Rouw, Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel, Prog. Org. Coatings. 34 (1997) 181–192.

[24] W. Funke, Blistering of paint films and filiform corrosion, Prog. Org. Coatings. 9 (1981) 29–46.

[25] P.R. Seré, A.R. Armas, C.I. Elsners, A.R. Di Sarli, The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance of carbon steel / chlorinated rubber / artificial sea water systems, Corros. Sci. 38 (1996) 853–866.

[26] K.W. Allen, A review of contemporary views of theories of adhesion, J. Adhes. 21:3–4 (1987) 261–277.

[27] R.G. Schmidt, J.P. Bell, Investigation of steel/epoxy adhesion durability using polymeric coupling agents. II. Factors affecting adhesion durability, J. Adhes. 25:2 (1988) 85–107.

[28] R.G. Schmidt, J.P. Bell, Epoxy adhesion to metals, Adv. Polym. Sci. 75 (1986) 33–71.

[29] C. Kerr, N.C. Macdonald, S. Orman, Effect of certain hostile environments on adhesive joints, J. Appl. Chem. 17 (1967) 62–65.

[30] V. Bellenger, J. Verdu, E. Morel, Structure-properties relationships for densely cross-linked epoxide-amine systems based on epoxide or amine mixtures - Part 2. Water absorption and diffusion, J. Mater. Sci. 24 (1989) 63–68.

[31] W. Funke, Thin-layer technology in organic coatings, Prog. Org. Coatings. 28 (1996) 3–7.

[32] J. Verdu, Action de l ’eau sur les plastiques, in: Technique de l’ingénieur, 2013, 8p.

[33] W. Funke, H. Haagen, Empirical or scientific approach to evaluate the corrosion protective performance of organic coatings, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17 (1978) 50–53.

[34] NF.EN.ISO.4624, Peintures et vernis - essai de traction, (2016) 22p.

[35] E. Legghe, E. Aragon, L. Bélec, A. Margaillan, D. Melot, Correlation between water diffusion and adhesion loss: study of an epoxy primer on steel, Prog. Org. Coatings. 66 (2009) 276–280.

[36] F. Deflorian, L. Fedrizzi, Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy, J. Adhes. Sci. Technol. 13 (1999) 629–645.

[37] J.M. Sykes, E.P. Whyte, X. Yu, Z.S. Sahir, Does “coating resistance” control corrosion?, Prog. Org. Coatings. 102 (2017) 82–87.

[38] P. Marcus, Corrosion mechanisms in theory and practice, Second Edi, 2002.

[39] R.C. Bacon, J.J. Smith, F.M. Rugg, Electrolytic resistance in evaluating protective merit of coatings on metals, J. Ind. Eng. Chem. 40 (1948) 161–167.

[40] J.E.O. Mayne, Mechanisms of protection by paints, in: Corros. Control, Ed. L.L. S, Newnes-Butterworths-London, 1976: pp. 2666–2676.

[41] Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas, D.A. Wicks, Organic coatings, 2017.

[42] H. Leidheiser, R.D. Granata, Ion transport through protective polymeric coatings exposed to an aqueous phase, IBM Res. Dev. 32 (1988) 582–590.

[43] N.S. Sangaj, V.C. Malshe, Permeability of polymers in protective organic coatings, Prog. Org. Coatings. 50 (2004) 28–39.

[44] C. Roger, Permeation of gases and vapours in polymers, Comyn J., Springer, Dordrecht, 1985.

[45] J.C. Padget, P.J. Moreland, Use of AC impedance in the study of the anticorrosive properties of chlorine-containing vinyl acrylic latex copolymers, J. Coatings Technol. 55 (1983) 39–51.

[46] 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) 520–529.

[47] C. Gabrielli, H. Takenouti, Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion - Techniques statiques, in: Tech. l’ingénieur, 2010: p. 24.

[48] N.L. Thomas, The barrier properties of paint coatings, Prog. Org. Coatings. 19 (1991) 101–121.

[49] S.S. Jamali, P. Mokhtarian, D.J. Mills, A probabilistic model for estimation of ionically permeable inhomogeneities in polymer coatings, Prog. Org. Coatings. 87 (2015) 20–27.

[50] A.R. Di Sarli, C.I. Elsner, Influence of coating thickness on the barrier effect of marine paint binders: an assement using impedance measurements, J. Chem. Technol. Biotechnol. 55 (1992) 285–292.

[51] B. Bieganska, M. Zubielewicz, E. Smieszek, Influence of barrier pigments on the performance of protective organic coatings, Prog. Org. Coatings. 16 (1988) 219–229.

[52] W.K. Asbeck, M. Van Loo, Critical pigment volume relationships, Ind. Eng. Chem. 41 (1949) 1470–1475.

[53] G.P. Bierwagen, CPVC calculations, J. Paint. Technol. 44 (1972) 45–55.

[54] G.P. Bierwagen, T.K. Hay, The reduced pigment volume concentration as an important parameter in interpreting and predicting the properties of organic coatings, Prog. Org. Coatings. 3 (1975) 281–303.

[55] S. Gowri, K. Balakrishnan, The effect of the PVC/CPVC ratio on the corrosion resistance properties of organic coatings, Prog. Org. Coatings. 23 (1994) 363–377.

[56] D.Y. Perera, Effect of pigmentation on organic coating characteristics, Prog. Org. Coatings. 50 (2004) 247–262.

[57] B. Liu, Y. Li, H.C. Lin, C.N. Cao, Effect of PVC on the Diffusing Behavior of Water through Alkyd Coatings, Acta Phys. - Chim. Sin. 17 (2001) 244.

[58] M.T. Rodríguez, J.J. Gracenea, J.J. Saura, J.J. Suay, The influence of the critical pigment volume concentration (CPVC) on the properties of an epoxy coating: Part II. Anticorrosion and economic properties, Prog. Org. Coatings. 50 (2004) 68–74.

[59] P. Peyser, W.D. Bascom, The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water, J. Mater. Sci. 16 (1981) 75–83.

[60] J. Zhou, J.P. Lucas, Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature, Polymer (Guildf). 40 (1999) 5513–5522.

[61] T.S. Ellis, F.E. Karasz, Interaction of epoxy resins with water: the depression of glass transition temperature, Polymer (Guildf). 25 (1984) 664–669.

[62] L.W. Jelinski, J.J. Dumais, A.L. Cholli, T.S. Ellis, F.E. Karasz, Nature of the water-epoxy interaction, Macromolecules. 18 (1985) 1091–1095.

[63] 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, Corros. Sci. 54 (1998) 763–771.

[64] E.L. McKague, J.D. Reynolds, J.E. Halkias, Swelling and glass transition relations for epoxy matrix material in humid environments, J. Appl. Polym. Sci. 22 (1978) 1643–1654.

[65] P. Nogueira, C. Ramírez, A. Torres, M.J. Abad, J. Cano, J. López, I. López-Bueno, L. Barral, Effect of water sorption on the structure and mechanical properties of an epoxy resin system, J. Appl. Polym. Sci. 80 (2001) 71–80.

[66] C. Vosgien Lacombre, D. Trinh, G. Bouvet, X. Feaugas, S. Mallarino, S. Touzain, Influence of pigment on the degradation of anticorrosion polymer coatings using a thermodynamic analysis of electrochemical impedance spectroscopy data, Electrochim. Acta. 234 (2017) 7–15.

[67] G.Z. Xiao, M. Delamar, M.E.R. Shanahan, Irreversible interactions between water and DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal aging, J. Appl. Polym. Sci. 65 (1997) 449–458.

[68] L.C.E. Struik, Physical aging in plastics and other glassy materials, Polym. Eng. Sci. 17 (1977) 165–173.

[69] D.Y. Perera, Physical ageing of organic coatings, Prog. Org. Coatings,. 47 (2003) 61–76.

[70] G.M. Odegard, A. Bandyopadhyay, Physical aging of epoxy polymers and their composites, J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. 49 (2011) 1695–1716.

[71] J.M. Saiter, M. Arnoult, J. Grenet, Very long physical ageing in inorganic polymers exemplified by the GexSe1-x vitreaous system, Phys. B Condens. Matter. 355 (2005) 370–376.

[72] J.M. Hutchinson, Physical aging of polymers, Prog. Polym. Sci. 20 (1995) 703–760.

[73] M.J. Richardson, N.G. Savill, Derivation of accurate glass transition temperatures by differential scanning calorimetry, Polymer (Guildf). 16 (1975) 753–757.

[74] T.M. Murphy, D.S. Langhe, M. Ponting, E. Baer, B.D. Freeman, D.R. Paul, Enthalpy recovery and structural relaxation in layered glassy polymer films, Polymer (Guildf). 53 (2012) 4002–4009.

[75] Y. Elkebir, Impact de la microstructure et du vieillissement par relaxation structurale sur les mécanismes d'absorption d'eau dans les réseaux polyépoxydes, 2019.

[76] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Some consequences of saline solution immersion on mechanical behavior of two marine epoxy-based coatings, Prog. Org. Coatings. 69 (2010) 82–91.

[77] 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.

[78] 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.

[79] D.R. Lefebvre, K.M. Takahashi, A.J. Muller, V.R. Raju, Degradation of epoxy coatings in humid environments: the critical relative humidity for adhesion loss, J. Adhes. Sci. Technol. 5 (1991) 201–227.

[80] G.M. Bartenev, Y.V. Zelenev, Mechanical relaxation processes in polymers, Polym. Mech. 5 (1969) 25–42.

[81] E.S. Zhavoronok, I.N. Senchikhin, V.I. Roldughin, Physical Aging and Relaxation Processes in Epoxy Systems, Polym. Sci. 59 (2017) 159–192.

[82] I.J. Lopez, V. Dolidze, F.M. Aliev, Relaxation processes in polymers filled with nanoparticles, J. Non. Cryst. Solids. 356 (2010) 574–577.

[83] J. Van Turnhout, W. Michael, Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling, J. Non. Cryst. Solids. 305 (2002) 40–49.

[84] N.F. Mott, E.A. Davis, Electronic processes in non-crystalline materials, Oxford University Press, New York, 1971.

[85] H. Leidheiser, Electrical and electrochemical measurements as predictors of corrosion at the metal-organic coating interface, Prog. Org. Coatings. 7 (1979) 79–104.

[86] M. Kendig, J. Scully, Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals, Corrosion. 46 (1990) 22–29.

[87] U. Rammelt, G. Reinhard, Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals, Prog. Org. Coatings. 21 (1992) 205–226.

[88] B.N. Popov, Using Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Organic Coating Solute Saturation Monitoring, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 947.

[89] A. Amirudin, D. Thieny, Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals, Prog. Org. Coatings. 9440 (1995) 1–28.

[90] P.L. Bonora, F. Deflorian, L. Fedrizzi, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion, Electrochim. Acta. 41 (1996) 1073–1082.

[91] G. Bierwagen, D. Tallman, J. Li, L. He, C. Jeffcoate, EIS studies of coated metals in accelerated exposure, Prog. Org. Coatings. 46 (2003) 148–157.

[92] X. Liu, J. Xiong, Y. Lv, Y. Zuo, Study on corrosion electrochemical behavior of several different coating systems by EIS, Prog. Org. Coatings. 64 (2009) 497–503.

[93] 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.

[94] B.R. Hinderliter, S.G. Croll, D.E. Tallman, Q. Su, G.P. Bierwagen, Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties, Electrochim. Acta. 51 (2006) 4505–4515.

[95] A.S. Nguyen, N. Caussé, 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.

[96] A.S. Castela, A.M. Simoes, An impedance model for the estimation of water absorption in organic coatings. Part I: A linear dielectric mixture equation, Corros. Sci. 45 (2003) 1631–1646.

[97] G. Lendvay-Gyorik, T. Pajkossy, B. Lengyel, Water uptake of water-borne paint resin films as studied by impedance spectroscopy and gravimetry, Prog. Org. Coatings. 59 (2007) 95–99.

[98] M. Fernández-García, M.Y.M. Chiang, Effect of hygrothermal aging history on sorption process, swelling, and glass transition temperature in a particle-filled epoxy-based adhesive, J. Appl. Polym. Sci. 84 (2002) 1581–1591.

[99] D.M. Brasher, A.H. Kingsbury, Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake, J. Appl. Chem. 4 (1954) 62–72.

[100] 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.

[101] V.B. Mišković-stanković, D.M. Dražić, M.J. Teodorović, Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel, Corros. Sci. 37 (1995) 241–252.

[102] A.S. Castela, A.M. Simões, Water sorption in freestanding PVC films by capacitance measurements, Prog. Org. Coatings. 46 (2003) 130–134.

[103] 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.

[104] A.S. Castela, A.M. Simões, Assessment of water uptake in coil coatings by capacitance measurements, Prog. Org. Coatings. 46 (2003) 55–61.

[105] V.N. Nguyen, F.X. Perrin, J.L. Vernet, Water permeability of organic/inorganic hybrid coatings prepared by sol-gel method: a comparison between gravimetric and capacitance measurements and evaluation of non-Fickian sorption models, Corros. Sci. 47 (2005) 397–412.

[106] L.V.S. Philippe, S.B. Lyon, C. Sammon, J. Yarwood, Validation of electrochemical impedance measurements for water sorption into epoxy coatings using gravimetry and infra-red spectroscopy, Corros. Sci. 50 (2008) 887–896.

[107] C. Vosgien Lacombre, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, S. Touzain, Water uptake in free films and coatings using the Brasher and Kingsbury equation : a possible explanation of the different values obtained by electrochemical impedance spectroscopy and gravimetry, Electrochim. Acta. 231 (2017) 162–170.

[108] 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.

[109] NF.EN.ISO.16773, Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes métalliques revêtues et non revêtues, (2016) 81p.

[110] Saudi-Aramco, Qualification requirements for coating systems used in immersion services, 2014.

[111] NF.EN.ISO.9227, Essais de corrosion en atmosphères artificielles - Essais aux brouillards salins, (2017) 5p.

[112] NF.EN.ISO.2812-2, Peintures et vernis - Détermination de la résistance aux liquides - Partie 2 : méthode par immersion dans l'eau, (2018) 5p.

[113] NF.EN.ISO.4628, Peintures et vernis — Évaluation de la dégradation des revêtements — Désignation de la quantité et des dimensions des défauts, et de l'intensité des changements uniformes d'aspect, (2016) 163p.

[114] R.G. Buchheit, M. Cunningham, H. Jensen, M.W. Kendig, M.A. Martinez, A Correlation between salt spray and electrochemical impedance spectroscopy test results for conversion-coated aluminum alloys, Corros. Sci. 54 (1998) 61–72.

[115] NF.T30-049, Peintures et vernis - Revêtements à usage extérieur - Essai de vieillissement artificiel, (2017).

[116] NF.EN.ISO.12944-6, Peintures et vernis — Anticorrosion des structures en acier par systèmes de peinture — Partie 6: essais de performance en laboratoire, (2018) 13p.

[117] F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel, Organic coatings degradation: comparison between natural and artificial weathering, Corros. Sci. 50 (2008) 2360–2366.

[118] B.R. Appleman, Painting Over Soluble Salts : A Perspective, J. Prot. Coatings Linings. 4 (1987) 68–82.

[119] F. Aguirre-Vargas, Thermoset coatings, in: Thermosets Coatings, 2nd ed., Elsevier Ltd, 2018: pp. 369–400.

[120] M. Cook, F.H. Walker, D.A. Dubowik, Recent developments in two-pack water-based epoxy coatings, Surf. Coatings Int. 82 (1999) 528–535.

[121] F. Walker, M. Cook, Two-component waterborne epoxy coatings, Technol. Waterborne Coatings. 663 (1997) 71–93.

[122] M. Cook, Formulating novel aqueous epoxy resin systems for metal, in: 6th Nürnberg Congress, 2001.

[123] M.J. Watkins, D.J. Weinmann, J.D. Elmore, Formulating high-performance waterborne epoxy coatings, in: Thermoset Resin Formul. Assoc. 2006 Annu. Meet., 2006: pp. 1–28.

[124] E.C. Galgoci, P.C. Komar, High performance waterborne coatings and an amine-functional curing agent, J. Coatings Technol. 71 (1999) 45–52.

[125] W. Richtering, Polymer coatings (paints): water-based, in: Encycl. Mater. Sci. Technol., Second Edi, Elsevier, Pergamon, 2001: pp. 7231–7233.

[126] J.D. Elmore, D.S. Kincaid, P.C. Komar, J.E. Nielsen, Waterborne epoxy protective coatings for metal, J. Coatings Technol. 74 (2002) 63–72.

[127] M. Duskova-Smrckova, K. Dusek, Processes and states during polymer film formation by simultaneous crosslinking, J. Mater. Sci. 7 (2002) 4733–4741.

[128] N.A. Swartz, T.L. Clare, Understanding the differences in film formation mechanisms of two comparable solvent based and water-borne coatings on bronze substrates by electrochemical impedance spectroscopy, Electrochim. Acta. 62 (2012) 199–206.

[129] C. Le Pen, C. Lacabanne, N. Pébère, Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy, Prog. Org. Coatings. 46 (2003) 77–83.

[130] Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabanne, Film formation with latex particles, Colloid Polym. Sci. 821 (1992) 806–821.

[131] X. Chen, S. Fischer, Y. Men, Temperature and relative humidity dependency of film formation of polymeric latex dispersions, Langmuir. 27 (2011) 12807–12814.

[132] F. Lin, D.J. Meier, A study of latex film formation by atomic force microscopy. 1. A comparison of wet and dry conditions, Langmuir. 11 (1995) 2726–2733.

[133] Y. Ma, H.T. Davis, L.E. Scriven, Microstructure development in drying latex coatings, Prog. Org. Coatings. 52 (2005) 46–62.

[134] ASTM-D-2354, Standard test method for minimum film formation temperature (MFFT) of emulsion vehicles, (2010).

[135] J.L. Keddie, A.F. Routh, Fundamentals of Latex Film Formation, Springer L, Springer Netherlands, 2010.

[136] J.L. Keddie, P. Meredith, R.A.L. Jones, A.M. Donald, Rate-limiting steps in film formation of acrylic latices as elucidated with ellipsometry and environmental scanning electron microscopy, in: Film Form. Waterborne Coatings, 1996: pp. 332–348.

[137] A. Wegmann, Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings, Prog. Org. Coatings. 32 (1997) 231–239.

[138] P.J.A. Geurink, L. van Dalen, L.G.J. van der Ven, R.R. Lamping, Analytical aspects and film properties of two-pack functional latexes acetoacetate, Prog. Org. Coatings. 27 (1996) 73–78.

[139] M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, F. Deflorian, Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part II: Electrochemical impedance spectroscopy, Prog. Org. Coatings. 37 (1999) 69–81.

[140] J. Gao, R. Wang, Z. Zhang, D. Song, X. Li, Effect of membrane structure of waterborne coatings on the transport process of corrosive medium, Prog. Org. Coatings. 124 (2018) 8–15.

[141] C. Grave, I. Mcewan, R.A. Pethrick, Influence of stoichiometric ratio on water absorption in epoxy resins, J. Appl. Polym. Sci. 69 (1998) 2369–2376.

[142] M. Liu, X. Mao, H. Zhu, A. Lin, D. Wang, Water and corrosion resistance of epoxy-acrylic-amine waterborne coatings: effects of resin molecular weight, polar group and hydrophobic segment, Corros. Sci. 75 (2013) 106–113.

[143] M. Del Grosso Destreri, J. Vogelsang, L. Fedrizzi, Water up-take evaluation of new waterborne and high solid epoxy coatings. Part I : measurements by means of gravimetrical methods, Prog. Org. Coatings. 37 (1999) 57–67.

[144] E. Spengler, F.L. Fragata, I.C.P. Margarit, O.R. Mattos, Corrosion protection of low toxicity paints, Prog. Org. Coatings. 30 (1997) 51–57.

[145] S. Zohrehvand, Film formation from monodisperse acrylic latices. Part 4: the role of coalescing agents in the film formation process, Colloid Polym. Sci. 283 (2005) 1305–1312.

[146] W.F. Schroeder, Y. Liu, J.P. Tomba, M. Soleimani, W. Lau, M. a Winnik, Influence of ethylene glycol and propylene glycol on polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films, J. Phys. Chem. 114 (2010) 3085–3094.

[147] Q. Chen, J. Scheerder, K. de Vos, R. Tak, Influence of cosolvent retention on film formation and surface mechanical properties of water based acrylic coatings by atomic force microscopy, Prog. Org. Coatings. 102 (2017) 231–238.

[148] W.F. Schroeder, Y. Liu, J.P. Tomba, M. Soleimani, W. Lau, M.A. Winnik, Effect of a coalescing aid on the earliest stages of polymer diffusion in poly(butyl acrylate-co-methyl methacrylate) latex films, Polymer (Guildf). 52 (2011) 3984–3993.

[149] B. Lohmeijer, R. Balk, R. Baumstark, Preferred partitioning: the influence of coalescents on the build-up of mechanical properties in acrylic core-shell particles (I), J. Coatings Technol. Res. 9 (2012) 399–409.

[150] P. Berce, S. Skale, T. Razboršek, M. Slemnik, Influence of coalescing aids on the latex properties and film formation of waterborne coatings, J. Appl. Polym. Sci. 134 (2017).

[151] NF.EN.10025-2, Produits laminés à chaud en aciers de construction - Partie 2 : Conditions techniques de livraison pour les aciers de construction non alliés, (2019).

[152] NF.EN.ISO.8501-1, Préparation des subjectiles d'acier avant application de peintures et de produits assimilés - Évaluation visuelle de la propreté d'un subjectile - Partie 1 :

degrés de rouille et degrés de préparation des subjectiles d'acier non recouverts et des subjecti, (2007) 74p.

[153] C. Barrère, F. Dal Maso, Résines époxy réticulées par des polyamines : structures et propriétés, L'institut Français Du Pétrole. 52 (1997) 317–335.

[154] INRS, Fiche toxicologique n°221 : 1-méthoxy-2-propanol et son acétate, 2010.

[155] B. Faure, J. Sæderup, M. Wahlberg, N. Adkins, P. Jackson, L. Bergström, Spray drying of TiO2 nanoparticles into redispersible granules, Powder Technol. 203 (2010) 384–388.

[156] NF.EN.ISO.6270-2, Peintures et vernis - Détermination de la résistance à l'humidité - Partie 2 : condensation (exposition en enceinte avec réservoir à eau chauffée) - Peintures et vernis - Détermination de la résistance à l'humidité - Partie 2: Condensation (exposition en , (2018) 9p.

[157] NF.EN.ISO.17872, Peintures et vernis - Lignes directrices pour la production de rayures au travers du revêtement de panneaux métalliques en vue des essais de corrosion, (2018) 27p.

[158] NF.EN.ISO.20340, Peintures et vernis - Exigences de performances relatives aux systèmes de peinture pour la protection des structures offshore et structures associées, (2009) 29p.

[159] A. Foyet, T. Wu, A. Kodenstsov, L.G.J. van der Van, G. de With, R. van Berthem, Absorption of water and corrosion performance of a clear and pigmented epoxy coating on Al-2024 alloy, ECS Trans. 25 (2010) 31–39.

[160] C.C. Camarasu, Headspace SPME method development for the analysis of volatile polar residual solvents by GC-MS, J. Pharm. Biomed. Anal. 23 (2000) 197–210.

[161] Y. Zhang, M. Zhao, J. Zhang, Q. Shao, J. Li, H. Li, B. Lin, M. Yu, S. Chen, Z. Guo, Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with silane functionalized silicon nitride, J. Polym. Res. (2018) 25–130.

[162] NF.EN.ISO.11358, Plastiques - Thermogravimétrie (TG) des polymères, (2014) 10p.

[163] J. Galy, A. Sabra, J. Pascault, M. Macromoleculaires, Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry, Polym. Eng. Sci. 26 (1986) 1514–1523.

[164] 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.

[165] G.K. Van Der Wel, O.C.G. Adan, Moisture in organic coatings - a review, Prog. Org. Coatings. 37 (1999) 1–14.

[166] S. Morsch, S. Lyon, P. Greensmith, S.D. Smith, S.R. Gibbon, Water transport in an epoxy-phenolic coating, Prog. Org. Coatings. 78 (2015) 293–299.

[167] N. Fredj, S. Cohendoz, S. Mallarino, X. Feaugas, S. Touzain, Evidencing antagonist effects of water uptake and leaching processes in marine organic coatings by gravimetry and EIS, Prog. Org. Coatings. 67 (2010) 287–295.

[168] M. Messori, M. Toselli, F. Pilati, E. Fabbri, P. Fabbri, L. Pasquali, S. Nannarone, Prevention of plasticizer leaching from PVC medical devices by using organic –

inorganic hybrid coatings, Polymer (Guildf). 45 (2004) 805–813.

[169] G.C. Papanicolaou, T.V. Kosmidou, A.S. Vatalis, C.G. Delides, Water absorption mechanism and some anomalous effects on the mechanical and viscoelastic behavior of an epoxy system, J. Appl. Polym. Sci. 99 (2006) 1328–1339.

[170] F.X. Perrin, M.H. Nguyen, J.L. Vernet, Water transport in epoxy – aliphatic amine networks – Influence of curing cycles, Eur. Polym. J. 45 (2009) 1524–1534.

[171] U. Kaatze, V. Uhlendorf, The dielectric properties of water at microwave frequencies, Zeitschrift Fur Phys. Chemie. 126 (1981) 151–165.

[172] W. Funke, H. Haagen, Empirical or Scientific Approach to Evaluate the Corrosion Protective Performance of Organic Coatings, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17 (1978) 50–53.

[173] A.S. 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.

[174] A.K. Jonscher, The "universal" dielectric response, Nature. 267 (1977) 673–679.

[175] A. Schönhals, F. Kremer, Theory of dielectric relaxation, Broadband Dielectr. Spectrosc. (2003) 1–33.

[176] J. Van Turnhout, Better resolved low frequency dispersions by the apt use of Kramers-Kronig relations, differential operators, and all-in-1 modeling, Front. Chem. 4 (2016) 1–19.

[177] M. Wübbenhorst, J. van Turnhout, "Conduction-free" dielectric loss de/dlnf - a powerful tool for the analysis of strong (ion) conducting dielectric materials, Dielectr. Newsl. 68 (2000).

[178] S. Havriliak, S. Negami, A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers, Polymer (Guildf). 8 (1967) 161–210.

[179] E. Schlosser, A. Schoenhals, H.E. Carius, H. Goering, Evaluation method of temperature-dependent relaxation behavior of polymers, Macromolecules. 26 (1993) 6027–6032.

[180] F. Mansfeld, C.H. Tsai, Determination of coating deterioration with EIS I. Basic relationships, Corrosion. 47 (1991) 958–963.

[181] Y. Dong, Q. Zhou, Relationship between ion transport and the failure behavior of epoxy resin coatings, Corros. Sci. 78 (2014) 22–28.

[182] D.B. Otts, M.W. Urban, Heterogeneous crosslinking of waterborne two-component polyurethanes (WB 2K-PUR); stratification processes and the role of water, Polymer (Guildf). 46 (2005) 2699–2709.

[183] M.G. González, J.C. Cabanelas, J. Baselga, Applications of FTIR on epoxy resins – identification, monitoring the curing process, phase separation and water uptake, in: T. Theophanides (Ed.), Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol., InTech, 2012: pp. 261–284.

[184] Y. Takeshita, E. Becker, S. Sakata, T. Miwa, T. Sawada, States of water absorbed in water-borne urethane/epoxy coatings, Polymer (Guildf). 55 (2014) 2505–2513.

[185] Z. Petrović, N. Stojaković, Study of Epoxy Resin-Filler Interaction, Polym. Compos. 9 (1988) 42–50.

[186] S. Leleu, Vers une nouvelle méthode efficace et respectueuse de l'environnement pour la protection contre la corrosion des alliages de magnésium pour l'industrie aéronautique, 2018.

[187] B. Jiang, J.G. Tsavalas, D.C. Sundberg, Water whitening of polymer films : Mechanistic studies and comparisons between water and solvent borne films, Prog. Org. Coatings. 105 (2017) 56–66.

Résumé : Ces travaux de thèse ont eu pour but, dans un premier temps, de caractériser les performances d'un revêtement commercial poly-époxy en phase solvant à haut extrait sec pour la protection contre la corrosion de structures en acier immergées et ceci afin, dans un deuxième temps, d'identifier des pistes d'amélioration du niveau de protection d'un revêtement en phase aqueuse en développement chez Peintures Maestria. Cette thèse est basée sur l'utilisation couplée de différentes techniques, à savoir la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) et des analyses physico-chimiques des polymères. La notion d'effet barrière a été questionnée dans ces travaux. Tout d'abord, la prise en eau du revêtement à haut extrait sec a été étudiée à partir des données d'impédance au cours du temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,5 M et par des mesures gravimétriques réalisées sur des films libres. La quantité d'eau obtenue par les deux méthodes est en relativement bon accord. Les mesures gravimétriques ont mis en évidence le relâchement d'un plastifiant de la formulation, qui a pu être dosé dans la solution de NaCl. L'utilisation du formalisme de la permittivité diélectrique a permis d'analyser les données d'impédance en termes de mobilité moléculaire. Les temps de relaxation moyens associés à la manifestation diélectrique de la transition vitreuse (qui sont des marqueurs de la mobilité moléculaire) ont été obtenus à partir des données de SIE. Un très bon accord a été montré entre les évolutions : (i) de la température de transition vitreuse (déterminée par les analyses calorimétriques différentielles sur films libres), (ii) les temps de relaxation moyens et (iii) les valeurs de conductivité, en fonction du temps d'immersion dans la solution. Ceci a permis de conclure que les processus de prise en eau et de départ du plastifiant influencent significativement la structure physique, qui contrôle l'effet barrière de ce revêtement polyépoxy. Dans un second temps, la formation du film du revêtement en phase aqueuse a été caractérisée pour différents niveaux de formulation (modèle époxy/polyamidoamine, vernis et système entièrement formulé). Des observations en microscopie optique et des analyses FT-IR ont montré que la coalescence des particules, qui doit conduire à la formation d'un film homogène, est une étape critique liée à la mobilité moléculaire et au processus de réticulation. Malgré la formation incomplète du film, le revêtement en phase aqueuse entièrement formulé a présenté des performances satisfaisantes en termes de propriétés barrière et d'adhésion.

Abstract: The aim of the thesis was, first, to characterize the performances of commercial high-solids epoxy-based coating for the corrosion protection of steel structures in immersion, in order to further improve the level of protection of a water-based coating in development at Peintures Maestria. This work was based on the coupling of different techniques, namely the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and the physicochemical analysis of polymers. The notion of barrier effect was questioned all along the thesis. First, the water uptake of the high-solids coating was studied from the impedance data as a function of the immersion time in a 0.5 M NaCl solution and with gravimetric measurements on free-standing films. The water fraction values obtained from the two methods were in acceptable agreement. The gravimetric measurements indicated a mass loss attributed to a release of a plasticizer from the formulation. This compound was dosed in the NaCl solution. The use of the dielectric permittivity formalism allowed the impedance data to be analysed from the molecular mobility standpoint. Mean relaxation times associated with the dielectric manifestation of the glass transition (in other words, markers of the molecular mobility) were obtained from EIS data. A very good agreement was found between the evolutions of: (i) the glass transition temperature (determined from differential scanning calorimetry on free-standing films), (ii) the mean relaxation times and (iii) the dc conductivity values, with respect to immersion time in the NaCl solution. This led to the conclusion that the water uptake and plasticizer leaching processes significantly influence the physical structure which, in these epoxy systems, governs the barrier properties. Then, the film formation of the water-based coating was characterized at different levels of formulation (epoxy/polyamidoamine model, varnish and completely formulated system). Optical microscopy observations and FT-IR analysis showed that the coalescence of the resin particles, which allows the formation of a homogenous film, was a critical step linked to both the molecular mobility and the curing process. Despite the incomplete film formation, the developed water-based coating presented satisfactory performances in terms of barrier properties and adhesion.