

MEMOIRE

présenté à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

DE LILLE FLANDRES-ARTOIS

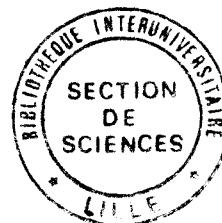
pour obtenir le

DIPLOME SUPERIEUR DE RECHERCHE

Spécialité : Sciences Physiques

par

Didier LABOUCHE



**APPLICATION DES TECHNIQUES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE
A L'ETUDE DU COMPORTEMENT DE PIGMENTS INHIBITEURS NON TOXIQUES
DANS DEUX PRIMAIRES ANTICORROSION.**

Jury : Président et rapporteur: J.M. LEROY

Professeur E.N.S.C.L.

Membres

: M. TRAISNEL

**Maître de Conférences
I.U.T Chimie Lille**

J.P. BRICOUT

**Professeur
Université de Valenciennes**

D.JACQUEAU

**Directeur Technique & Qualité
PPG Ind. France**

F. MENTIENNE

**Directeur Technique Bâtiment
Grand Public PPG Ind. France**

06 septembre 1990

A MICHELE

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué simultanément dans le Laboratoire de Physicochimie des solides de l'E.N.S.C.L. dirigé par Monsieur Le Professeur LEROY et dans le Laboratoire de Développement Industrie Générale de la Société PPG-Industries FRANCE.

Je remercie tout particulièrement Monsieur le Professeur J.M. LEROY et Monsieur M. HOWE Responsable du Laboratoire Industries Générales au début de cette étude, pour m'avoir accueilli au sein de leurs Laboratoires.

Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur E. MOTTE Directeur des Ressources Humaines "Peintures et Résines" de PPG Europe, Monsieur D. JACQUEAU Directeur Technique et de la Qualité, Monsieur F. MENTIENNE Directeur du Marketing Technique de la Division Bâtiment-Grand Public pour m'avoir permis d'initier cette étude.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur M. TRAISNEL Maître de Conférences, spécialiste des Techniques d'impédance, pour les précieux conseils qu'il m'a donnés et les discussions fructueuses que nous avons eues.

Je remercie Monsieur Le Professeur J.M. LEROY pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider ce jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur Le Professeur J.P. BRICOUT pour avoir accepté de juger ce travail.

Je réitère mes remerciements à Monsieur M. TRAISNEL pour avoir également accepté de juger ce travail.

Je tiens également à remercier Monsieur D. JACQUEAU et Monsieur F. MENTIENNE qui me font l'honneur de participer au jury.

Enfin je ne saurais oublier l'ensemble du personnel du Laboratoire de Développement Industrie Générale, et particulièrement Monsieur P. CARCEL pour l'aide qu'il m'a apportée dans la réalisation de ce travail.

TABLE DES MATIERES

	pages
INTRODUCTION GENERALE	1
<u>CHAPITRE 1</u> : PRESENTATION DES INHIBITEURS ETUDIES	
I. CHOIX DES INHIBITEURS "CANDIDATS"	4
II. CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DES INHIBITEURS ETUDIES	4
III. SOLUBILITES EN PHASE AQUEUSE	6
<u>CHAPITRE 2</u> : COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES DES INHIBITEURS EN SOLUTION	
I. CONDITIONS GENERALES DE TRAVAIL	9
II. TRACES POTENTIOCINETIQUES - COURBES $I = f(\eta)$	10
III. ETUDE DE LA RESISTANCE DE POLARISATION APPARENTE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION DE LA CONCENTRATION ET DU pH INITIAL	15
CONCLUSION DU CHAPITRE 2	25
<u>CHAPITRE 3</u> : ETUDE DE LA PROTECTION ELECTROCHIMIQUE APPORTEE PAR LES INHIBITEURS CANDIDATS PRESENTS DANS LES PRIMAIRES P₁ ET P₂	
I. LES METHODES DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL	27
1. Test de vieillissement au brouillard salin (NFX 41.002)	27
2. Test d'immersion dans NaCl 3% à pH = 5,0 et T = 30°C	40
II. LES METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE	42
1. Etude de la résistance de polarisation apparente dans le cas d'échantillons d'acier revêtus	42
2. Etude des diagrammes d'impédance d'échantillons peints	58
III. VIEILLISSEMENT NATUREL	69
CONCLUSION DU CHAPITRE 3	71

CHAPITRE 4: OPTIMISATION DU PRIMAIRE P₂ DANS LE CADRE DU CAHIER DES CHARGES

I. INTRODUCTION	75
II. PROBLEME POSE	75
III. INFLUENCE DE PROMOTEURS D'ADHERENCE	76
IV. PRESENTATION DES RESULTATS ET DISCUSSION	77
CONCLUSION DU CHAPITRE 4	79
CONCLUSION GENERALE	80
BIBLIOGRAPHIE	82

PARTIE ANNEXE

A. LA PEINTURE - GENERALITES

I. LA PEINTURE - ROLE ET COMPOSITION 87

1. Introduction
2. Les constituants d'une peinture
3. Caractéristiques et fabrication d'une peinture
4. Types de peinture et modes d'application

II. PARAMETRES PRINCIPAUX DE LA FORMULATION D'UNE PEINTURE 91

1. Les paramètres calculables d'une peinture
2. Les paramètres déterminés par l'expérience
 - 2.1. La concentration pigmentaire volumique critique
 - 2.2. Le rapport Λ (CPV réduite)
 - 2.3. Détermination de la CPVC par la mesure de la hauteur de brillant définie par KOSBAHN
 - 2.4. Détermination de la CPVC par la mesure de la composante trichromatique CIE Y10

III. CARACTERISTIQUES DES PEINTURES ETUDIEES 98

1. Introduction
2. Composition des primaires de référence
3. Influence des nature et fraction volumique en inhibiteur et de la CPV réduite sur la formulation des primaires
4. Détermination de la CPVC des différentes peintures
5. Conséquences sur la formulation des primaires à une CPV réduite donnée

B. METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE UTILISEES

I. MESURES POTENTIOCHINETIQUES - COURBES $i = f(\text{surtension})$ 103

II. MESURES DE RESISTANCES DE POLARISATION 105

III. MESURES D'IMPEDANCE	107
1. Généralités	
2. Principe des mesures d'impédance électrochimique	
3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	
4. Interprétation des diagrammes d'impédance	
5. Descriptif du matériel utilisé	
C. TECHNIQUES DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL	
I. TEST DU BROUILLARD SALIN NORME NFX 41 002	116
II. EVALUATION DU DEGRE DE CLOQUAGE D'UNE PEINTURE Norme ASTM D714	124
B. UTILISATION DES METHODES STATISTIQUES APPLIQUEES A L'ETUDE DES PIGMENT INHIBITEURS - PLANS D'EXPERIENCES	
I. INTRODUCTION	127
II. METHODE	
1. Définition des objectifs	
2. Choix et définition du plan d'expérience	
3. Matrice des expériences	
4. Matrice du modèle	
5. Calcul des coefficients du modèle	
III. MANIPULATION, RESULTATS	131
IV. ANALYSE DE LA REGRESSION	131
V. INTERPRETATION DES RESULTATS	132

INTRODUCTION GENERALE

La lutte contre la corrosion des matériaux métalliques est avant tout justifiée par des considérations d'ordre économique.

L'approche des coûts directs et indirects liés à la corrosion se fait à présent de manière rigoureuse.

Ces coûts sont particulièrement élevés comme le démontrent les exemples suivants [1] :

Somme des coûts directs et indirects de la corrosion aux U.S.A. (en millions de dollars)

1. Commerce, gros et détail	14 600
2. Automobiles (construction)	8 800
3. Nouvelles constructions, services publics	5 600
4. Energie électrique	4 600
5. Finances, assurances, immobilier, publicité	4 060
6. Aliments et produits apparentés, tabac	3 620
7. Nouvelles constructions, bâtiments non résidentiels	3 500
8. Champs et vergers, récoltes	3 350
9. Constructions, entretien et réparation non liés à la corrosion	2 780
10. Nouvelles constructions résidentielles, fermes exceptées	2 740
11. Bétail et produits du bétail	2 710
12. Structures et charpentes métalliques	2 670
13. Raffineries de pétrole et produits apparentés	2 440
14. Services et réparations individuels, excepté autos	2 375
15. Services et réparations automobiles	2 200
et, tout en fin de liste :	
Montres, horloges et pièces	23
Matériel optique et ophtalmique	21
Radio et télédiffusion	3

Estimation du coût annuel de la corrosion dans différents pays

Année	Pays	Coût de la corrosion par an	
		En millions de \$	En % du P.N.B.
1949	U.S.A.	5 500	—
1960-61	Inde	320	—
1964	Suède	58 à 77	—
1965	Finlande	47 à 62	0,58 à 0,77
1968-69	R.F.A.	6 000	3,0
1969	U.R.S.S.	6 700	2,0
1969	Grande-Bretagne	3 200	3,5
1973	Australie	550	1,5 à 3,0
1974	U.R.S.S.	18 850	4,1
1975	U.S.A.	70 000	4,2
1976-77	Japon	9 200	1,8

Impact économique de la corrosion et de l'anticorrosion en France

Pour un Produit Intérieur Brut estimé à :

4 064 milliards de F courants
3 647 milliards de F constants

Coût de la corrosion

Maximal 4,7 % soit

183 milliards de F courants
171 milliards de F constants

Minimal 4,2 % soit

168 milliards de F courants
153 milliards de F constants

Dont 22 à 25 milliards de francs EVITABLES

Le marché des Traitements de surface et celui des Industries de peinture sont les manifestations industrielles de l'effet de la corrosion, et leur poids économique dans la balance commerciale de notre pays est important [1].

Parmi les moyens de protection des surfaces métalliques contre la corrosion, les peintures et vernis représentent 80% [2].

La protection de pièces ou d'ouvrages métalliques à partir de systèmes de peinture nécessite en général l'application d'un primaire anticorrosion.

Nous nous intéresserons aux deux types de primaires à séchage air suivants:

- * Primaire à base de résines alkydes (noté P₁)
- * Primaire à base de résine ester d'époxy (noté P₂)

qui peuvent être utilisés notamment pour la protection anticorrosion de

- * Matériel agricole
- * Matériel de travaux publics

Pour pouvoir assurer une protection efficace contre la corrosion électrochimique de l'acier, les pigments inhibiteurs à base de CHROMATES solubles (en particulier le CHROMATE DE ZINC) sont utilisés depuis de nombreuses années dans les primaires anticorrosion. Ils leur confèrent des propriétés inhibitrices remarquables.

La législation concernant l'utilisation des matières premières dans les peintures a connu une récente évolution. Les CHROMATES solubles sont à présents reconnus comme composés susceptibles de provoquer l'apparition de cancers.

Deux conséquences immédiates apparaissent :

1- Un problème d'hygiène et de sécurité, tant pour le fabricant que pour l'utilisateur.

2- Un problème commercial lié à l'évolution de l'étiquetage des bidons de peinture contenant du CHROMATE.

La nécessité s'est donc fait jour d'envisager le remplacement du CHROMATE DE ZINC par un pigment inhibiteur reconnu NON TOXIQUE.

Les candidats sont nombreux (phosphates modifiés ou non, borates, silicates, molybdates...)

Des travaux ont d'ores et déjà été réalisés sur le sujet. Certains ont concerné l'étude des solutions aqueuses d'inhibiteurs [3,4,5], d'autres l'étude du comportement de ces inhibiteurs dans des polymères donnés [6,7,8,9].

Si ces différents travaux ont pu nous permettre d'orienter nos premiers choix,

- la spécificité de nos produits,

- la nécessité, de notre point de vue, de conduire en parallèle l'étude du comportement des solutions aqueuses des pigments inhibiteurs et celle de ces pigments dans la peinture nous ont conduits à développer une analyse spécifique, objet de ce travail.

Parallèlement à l'utilisation des tests de vieillissement classiques tels que le brouillard salin, nous avons privilégié des techniques d'analyse électrochimique, notamment l'impédancemétrie, afin d'étudier les performances de nouveaux inhibiteurs. Nous avons attaché une attention particulière à la comparaison des résultats obtenus suivant les différentes techniques et à l'interprétation des différences observées.

La démarche adoptée est la suivante :

* Après avoir étudié LE COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES SOLUTIONS aqueuses des pigments testés, et la protection qu'elles apportent vis à vis de la corrosion du fer,

* une partie importante de ce travail sera consacrée à l'ETUDE DES COMPORTEMENTS DES PIGMENTS INHIBITEURS DANS LA PEINTURE.

Nous privilégierons notamment les influences de la fraction volumique en inhibiteur F_{vi} dans le système [pigments+charges] et de la concentration pigmentaire volumique réduite $\wedge$ sur l'efficacité de la protection anticorrosion des peintures concernées.

* Cette démarche aboutira à l'OPTIMISATION DES RESULTATS dans le cas du primaire à base de résine esters d'époxy.

Remarque : Dans un souci de clarté, nous avons voulu rassembler dans une PARTIE ANNEXE les techniques et méthodes de travail utilisées.

CHAPITRE 1**PRESENTATION DES INHIBITEURS ETUDIES**

Comme cela a été précisé dans l'introduction générale, l'objectif de cette étude est de trouver des solutions de remplacement au pigment inhibiteur "Chromate de zinc" dont l'utilisation dans le domaine des peintures est compromise du fait de l'évolution récente de la législation.

Le chromate de zinc sera notre pigment de référence. La particularité des chromates est qu'ils renforcent la couche d'oxydes naturels du fer en favorisant par un mécanisme d'oxydation une augmentation de son épaisseur [10,11,12] . Il y a passivation de la surface.

Par contre, les différents pigments inhibiteurs proposés comme substituts possibles du chromate de zinc forment des précipités à la surface du métal qui limitent la diffusion des ions agressifs [13,14,15].

I. CHOIX DES INHIBITEURS "CANDIDATS"

Le choix des meilleurs candidats a été réalisé suite à une étude générale menée en 1985 par M. TRAISNEL, ayant concerné 32 pigments inhibiteurs proposés par le marché et reconnus non toxiques (étude effectuée à partir de peintures) [9].

Aucun des pigments nouvellement proposés n'a atteint le niveau de performances du Chromate de zinc.

Pour des raisons évidentes, liées au nombre de pigments étudiés, l'étude du comportement de ces inhibiteurs en fonction de différents facteurs importants tels que : concentration, pH, volume de polymères" dans la peinture, n'a pu être réalisée.

II. CARACTERISTIQUES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DES PIGMENTS INHIBITEURS ETUDIES

Nous avons retenu quatre inhibiteurs candidats.

BORATE DE ZINC	Société BORAX
SICOR BZN	BASF
NALZIN II	NL CHEMICAL
HEUCOPHOS ZPA	HEUBACH

Le pigment de référence "JAUNE DE ZINC" (Chromate de zinc) est produit par la Société CAPPELLE.

1. Caractéristiques chimiques

Elles correspondent aux données des différents fournisseurs (notamment les masses molaires sont définies à partir des compositions moyennes).

DESIGNATION	DESIGNATION CHIMIQUE	FORMULE CHIMIQUE	MASSE molaire (g)	* MZn (g)
JAUNE DE ZINC	Chromate de Zinc	$\text{ZnCrO}_4, \text{H}_2\text{O}$	199,4	65,4
SICOR BZN	Borate de Zinc (80%) Phosphate de Zinc (20%)	$(2\text{ZnO}, 3\text{B}_2\text{O}_3, 7/2\text{H}_2\text{O})$ $(\text{Zn}_3 [\text{PO}_4]_2, 2\text{H}_2\text{O})$	432,1	143,9
HEUCOPHOS ZPA	Phosphate de Zn et Al	$\text{Zn}_3 (\text{PO}_4)_2, \text{AlPO}_4, 4\text{H}_2\text{O}$	580,2	196,2
BORATE DE Zn	Borate de Zinc	$2\text{ZnO}, 3\text{B}_2\text{O}_3, 7/2\text{H}_2\text{O}$	434,6	130,8
NALZIN II	Phosphite de Zinc	$\text{ZnO}, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{ZnHP03},$ $3/2\text{H}_2\text{O}$	353,2	196,2

* Masse de zinc contenue dans une mole d'inhibiteur

Tableau 1: Caractéristiques chimiques des pigments inhibiteurs étudiés

2. Caractéristiques physiques

- Masse volumique (d_s) du pigment : correspond à la masse volumique réelle de la poudre

- Absorption d'huile (A_H) correspond (selon la norme NFT 30-022) à la quantité d'huile de lin raffinée absorbée par 100 g de poudre pigmentaire.

- pH des solutions saturées : correspond au pH pris par une solution de NaCl 3 % en masse, de pH initial 5,0 saturée en inhibiteur.

Caractéristiques Produit	d_s (Kg/m ³)	A_H (g d'huile/100g)	pH des solutions saturées (30°C)
JAUNE DE ZINC	3 520	25	6,7
SICOR BZN	2 800	25	7,5
HEUCOPHOS ZPA	3 200	30	6,2
BORATE DE Zn 2335	2 800	40	6,5
NALZIN II	3 960	15 - 20	6,5

Tableau 2: Caractéristiques physiques générales des pigments inhibiteurs

III. SOLUBILITES EN PHASE AQUEUSE

Le comportement électrochimique des inhibiteurs étudiés va dépendre pour une large part de l'activité des anions passés en solution. La connaissance des niveaux de dissolution (encore appelé lixiviation) dans une phase aqueuse est donc importante.

1. Méthode de travail

La mise en oeuvre des solutions inhibitrices suit le processus suivant :

- Incorporation de 1 g de pigment inhibiteur dans 100 cm³ d'eau déminéralisée de pH = 7, au temps $t=0$, à la température $T = 24^{\circ}\text{C}$.
- Agitation vitesse 225 tours/min
- Aux temps $t = 6 \text{ h}$ et $t = 24 \text{ h}$, filtration sur filtre WHATMAN 541.
- Analyse du zinc par absorption atomique, Zn^{2+} étant un cation commun à tous les inhibiteurs étudiés.

2. Présentation des résultats et discussion

Connaissant le rapport MZn [masse de zinc/mole d'inhibiteur], (Tableau 1), à partir des résultats d'absorption atomique, nous pouvons définir le nombre de moles d'inhibiteur passé en solution (Tableau 3)

Remarque : La précision de la méthode a été estimée à 7%

La concentration molaire du chromate de zinc passé en solution est très supérieure, après 6 heures de contact avec la phase aqueuse (à pH 7,0), à celle des autres pigments inhibiteurs. Elle n'évolue plus par la suite. Ceci traduit une vitesse de dissolution importante pour cet inhibiteur. Parmi les inhibiteurs candidats, au temps $t_1 = 6 \text{ h } 00$, nous observons une concentration molaire plus importante pour NALZIN II

	INHIBITEURS	Concentration en zinc
		Concentration molaire
$t_1 = 6H00$	CHROMATE DE ZINC	270 ppm $4,1 \cdot 10^{-3}$ mole/l
	NALZIN II	31 ppm $1,6 \cdot 10^{-4}$ mole/l
	SICOR BZN	10 ppm $6,9 \cdot 10^{-5}$ mole/l
	BORATE DE ZINC	9 ppm $6,9 \cdot 10^{-5}$ mole/l
	HEUCOPHOS	12 ppm $6,1 \cdot 10^{-5}$ mole/l
$t_2 = 24h00$	CHROMATE DE ZINC	291 ppm $4,4 \cdot 10^{-3}$ mole/l
	NALZIN II	132 ppm $6,7 \cdot 10^{-4}$ mole/l
	SICOR BZN	32 ppm $2,2 \cdot 10^{-4}$ mole/l
	HEUCOPHOS ZPA	36 ppm $1,8 \cdot 10^{-4}$ mole/l
	BORATE DE ZINC	14 ppm 10^{-4} mole/l

Tableau 3: Concentrations en Zinc et concentrations molaires des solutions inhibitrices en fonction du temps de contact des pigments avec la phase aqueuse).

Les rapports entre les concentrations molaires des pigments inhibiteurs passés en solution entre les temps $t_1 = 6 \text{ h } 00$ et $t_2 = 24 \text{ h } 00$ sont les suivants :

INHIBITEUR	Concentration molaire après 24h00
	Concentration molaire après 6h00
CHROMATE DE ZINC	1
NALZIN II	4,2
SICOR BZN	3,2
HEUCOPHOS ZPA	3
BORATE DE ZINC	1,4

Tableau 4: Evolution de la concentration molaire des espèces inhibitrices passées en solution entre les temps t_1 et t_2 pour un pH initial = 7,0

Nous constatons peu ou pas d'évolution pour le CHROMATE DE ZINC et LE BORATE DE ZINC. La concentration molaire des autres inhibiteurs continue d'évoluer entre 6 H 00 et 24 h 00. Pour le SICOR BZN (80% BORATE DE ZINC / 20% PHOSPHATE DE ZINC) nous attribuons cette évolution à la partie PHOSPHATE.

CHAPITRE 2

COMPORTEMENTS ELECTROCHIMIQUES DES SOLUTIONS

Le descriptif des méthodes électrochimiques et des équipements utilisés, est présenté en Partie annexe.

I. CONDITIONS GENERALES DE TRAVAIL

1. Choix du milieu électrolytique

Nous ajoutons 3% en masse de NaCl aux solutions inhibitrices étudiées. Ce choix de l'anion (Cl^-) se justifie par :

- la nature agressive des ions chlorures
- la nécessité de diminuer la résistance ohmique de l'électrolyte
- le fait que la grande majorité des études de corrosion utilisent NaCl

Le choix de la concentration (3 % en masse) est expliqué par l'observation des courbes suivantes :

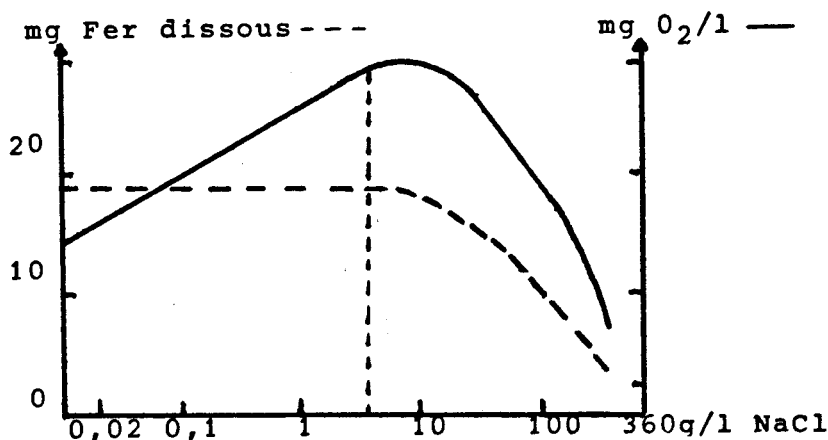


Figure 1: Influence de la concentration en NaCl sur la concentration en oxygène dissous dans la solution, et la corrosion du fer

On note qu'au seuil de 3 % la concentration en oxygène est maximale (l'oxygène intervenant directement en milieu voisin de la neutralité dans les mécanismes de corrosion).

Le pH initial des solutions salines (avant incorporation des pigments inhibiteurs) est ajusté à l'aide de HCl et NaOH.

2. Type de métal étudié:

Acier laminé à froid de type XES (norme AFNOR NFA 36 401)

Nous lui faisons subir le traitement suivant :

- 1 heure de dégraissage aux vapeurs de Trichloroéthane 1,1,1.
- Immersion 2 heures dans la Méthyl Ethyl Cétone.

3. Autres conditions de travail

- Température : 30°C
- Agitation : pas d'agitation
- Milieu aéré
- Section d'étude : $S_0 = 5,7 \text{ cm}^2$

II. TRACES POTENTIOCHIMIQUES - COURBES $i = f(\eta)$ [16]

1. Conditions de travail spécifiques

- Les solutions inhibitrices sont des solutions saturées en inhibiteur (concentration C_s pour un pH initial = 5,0).
- La vitesse de défilement en potentiel est de 450 mV/h.
- Les courbes anodique et cathodique sont tracées séparément.
- Le lancement d'une expérimentation se fait 20 mn après la mise en contact de l'électrode métallique avec la solution.

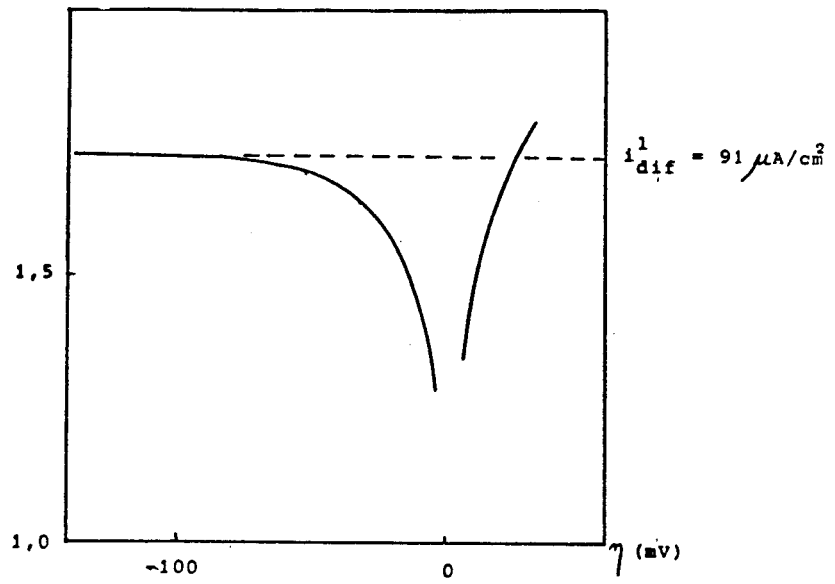
2. Présentation des résultats et discussion

Nous représentons les courbes sous la forme [$\log i = f(E - E_{20})$] avec :

- E_{20} : Potentiel d'abandon 20 mn après la mise en contact de l'électrode et de la solution.
- E : Potentiel imposé.
- i : Densité de courant à la surtension $\eta = (E - E_{20})\text{mV}$.

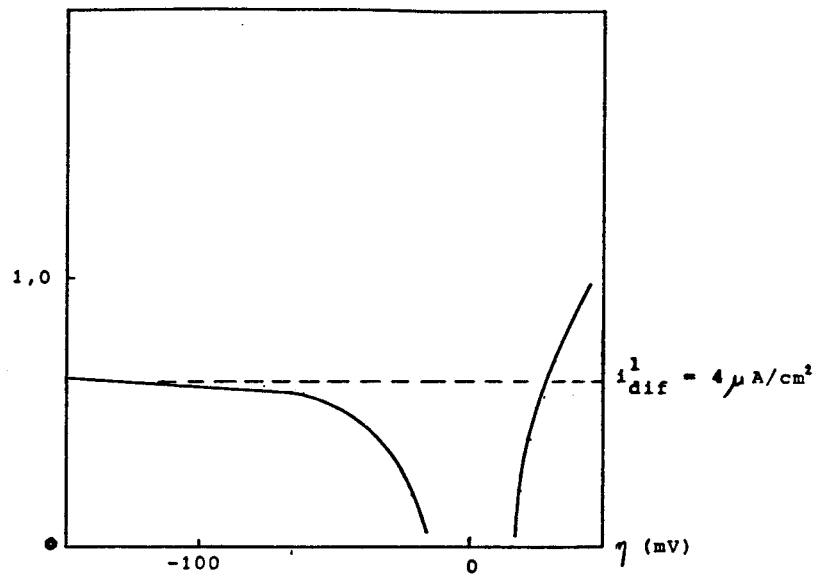
log(i)

11



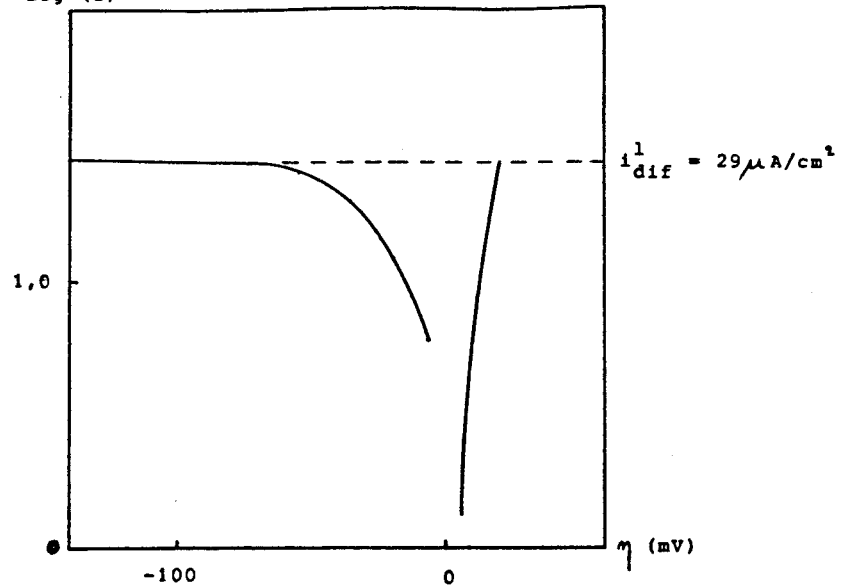
NaCl 3%

log(i)



NaLZIN II

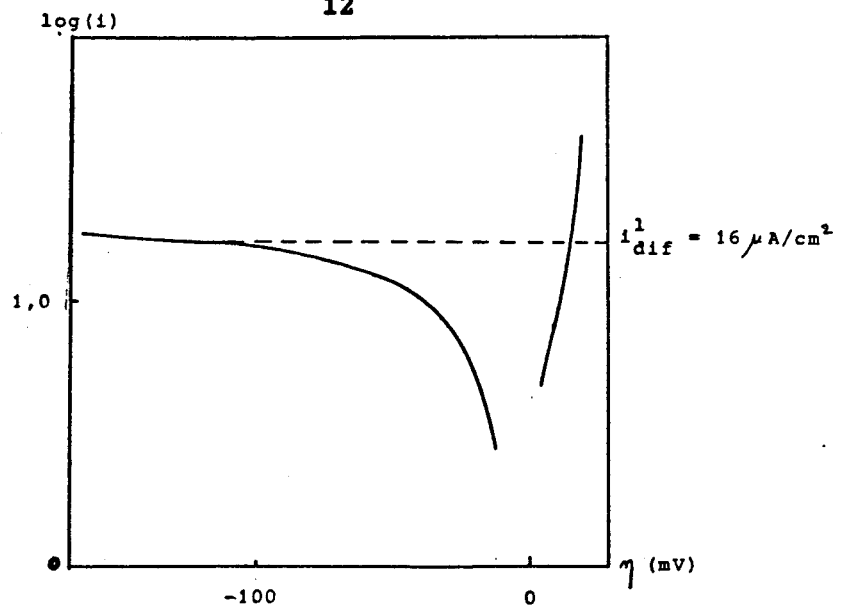
log(i)



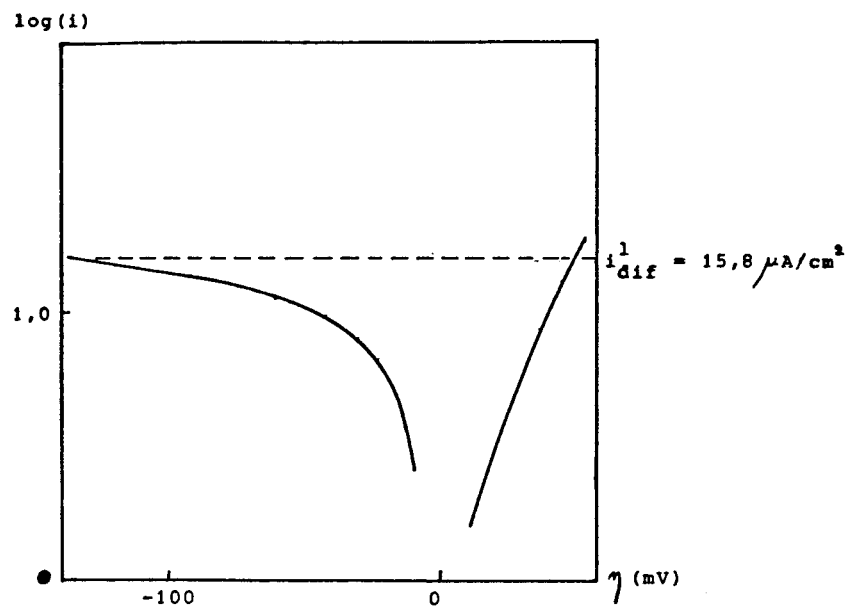
BORATE DE ZINC

Figures 2: Courbes $i=f(\eta)$ pour les solutions de: NaCl 3%, NaLzin 2 saturée, Borate de zinc saturée (solutions aérées, non agitées)

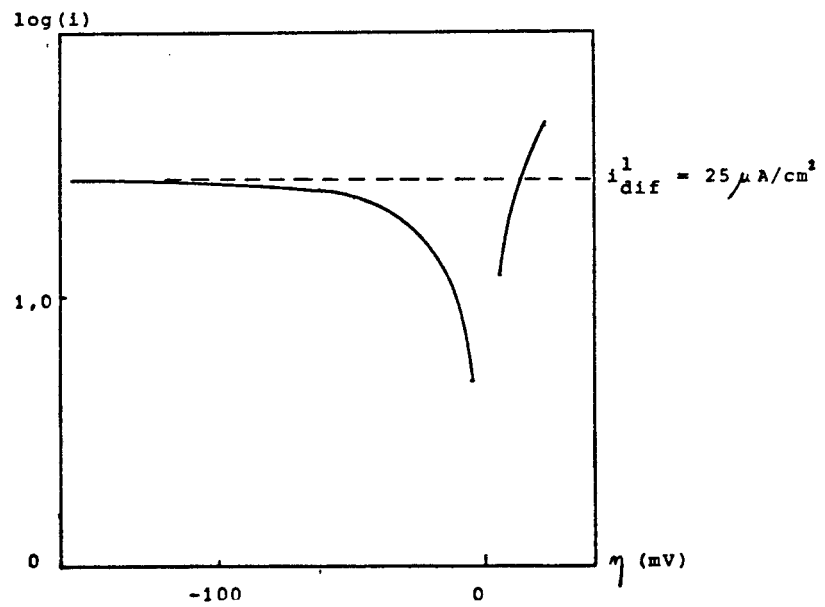
HEUCOPHOS ZPA



CHROMATE DE ZINC



SICOR BZN



Figures 3: Courbes $i=f(\eta)$ pour les solutions saturées de: Heucophos ZPA Chromate de zinc, Sicor BZN (solutions aérées, non agitées)

Discussion sur les courbes $\log i = f(E - E_{20})$

Nous observons en général dans le domaine cathodique des paliers de diffusion bien définis. Seul le CHROMATE DE ZINC ne présente pas une caractéristique de diffusion nette.

La présence d'un palier, dans le domaine cathodique (milieu proche de la neutralité) est généralement attribuée à la diffusion de l'oxygène du sein de la solution jusqu'au niveau de la double couche électronique.

Le Tableau suivant nous permet de comparer les courants limites de diffusion (i'_{dif}) pour chaque type de solution.

Solution	NALZIN-II	HEUCOPHOS	CHROMATE	SICOR	BORATE	NaCl 3%
i'_{dif} ($\mu A/cm^2$)	4	16	16	25	29	91

Tableau 5: Valeurs des densités de courant limite de diffusion i'_{dif} pour les solutions saturées en inhibiteur (pH initial 5)

Nous constatons :

- l'apport d'une protection électrochimique pour tous les inhibiteurs (base de comparaison : NaCl 3 % $pH_i = 5,0$).

- Une densité de courant limite de diffusion très faible dans le cas d'une solution saturée en NALZIN II ($i'_{dif} = 4 \mu A/cm^2$), signe d'une activité électrochimique soutenue après un temps d'immersion court.

Détermination des pentes de TAFEL

Nous avons retenu la méthode de MANSFELD [17]. La connaissance des pentes de TAFEL devrait nous permettre d'accéder à la densité du courant de corrosion à partir des valeurs de résistance de polarisation. C'est une opération délicate à réaliser. Si certaines solutions inhibitrices (ex : Borate de Zinc) ne présentent pas d'ambiguïté, l'estimation des coefficients ba et bc pour d'autres (ex : Sicor BZN) est moins aisée. Dans ces derniers cas, nous recherchons la courbe théorique représentative de l'équation suivante

$$\left[\frac{babc}{(ba + bc)} \left(\exp \frac{\eta}{b'a} - \exp -\frac{\eta}{b'c} \right) = f(\eta) \right]$$

qui se rapproche le plus de la courbe expérimentale représentative de

$$[2,3 R_p I = g(\eta)]$$

avec :

- * ba, bc : pentes de TAFEL
- * $b'a = ba/2,3$ $b'c = bc/2,3$
- * η : surtension imposée
- * I : densité de courant
- * R_p : résistance de polarisation

Sur la base de ces considérations, nous proposons pour les différents couples [Solution - Electrode d'acier] après 20 mn d'immersion, les valeurs de pentes de TAFEL ci-après :

Coefficients de Tafel	ba (mV)	bc (mV)	$B = \frac{ba \cdot bc}{2,3 \cdot (ba + bc)}$
Solutions saturées			(mV)
NaCl 3%	30	150	10,8
CHROMATE	30	120	10,4
BORATE	60	150	18,6
SICOR	/	/	/
NALZIN II	60	•	26
HEUCOPHOS	20	400	8,3

Tableau 6: Tableau des coefficients de Tafel après 20 mn d'immersion dans des solutions de NaCl 3%, de pH initial 5, saturées en inhibiteur

Remarque : les pentes de Tafel n'ont pu être définies dans le cas du Sicor BZN. Ce pigment est un co-précipité de Borate et de Phosphate de zinc ce qui peut expliquer la difficulté d'accéder à ces coefficients

III. ETUDE DE LA RESISTANCE DE POLARISATION APPARENTE EN FONCTION DU TEMPS D'IMMERSION DE LA CONCENTRATION ET DU PH INITIAL (Voir PARTIE ANNEXE)

1. Conditions de travail spécifiques

- surtension imposée : $\eta = \pm 5$ mV
- type de balayage : 
- fréquence : 0,1 Hz
- nombre de cycle : 1
- Les échantillons d'acier sont immergés dans 0,6 l de la solution étudiée
- Un tracé de type $i = f(\eta)$ est effectué successivement après 20 mn, 2h, 5 h et 24 h d'immersion.

2. Remarque

Nous avons testé à ce stade de l'étude deux échantillons de NALZIN issus de productions différentes. Des écarts conséquents ayant été constatés, nous avons choisi de présenter les deux fabrications de NALZIN sous la forme suivante :

- NALZIN II : échantillon utilisé pour le tracé de courbes potentiocinétiques, la détermination de résistances de polarisation apparente dans le cas de solutions inhibitrices, et la fabrication de peintures.

- NALZIN B : échantillon utilisé uniquement pour la détermination de résistances de polarisation apparente dans le cas de solutions inhibitrices.

3. Méthode de travail adoptée

La méthode "Plan d'expérience" présentée en Partie annexe est utilisée

PROPRIETE OBSERVEE Résistance de polarisation apparente
--

VARIABLES CODEES	FACTEURS	DOMAINE	
X ₁	Temps de contact Electrode/solution	20mn	24H
X ₂	Concentration en inhibiteur dans la solution	Cs/4	*Cs
X ₃	pH initial de la solution	2,5	5,0

* Concentration de la solution saturée en inhibiteur

MODELE POSTULE $\text{LogY} = a_0 + a_1X_1 + a_{11}X_1^2 + a_2X_2 + a_3X_3 + \varepsilon$
--

4. Présentation des résultats (Tableaux 7 et 8) et discussion

SICOR BZN

NO	X 1	X 2	X 3	RP
1	-1.0000	1.0000	1.0000	1781.000
2	-1.0000	1.0000	1.0000	1613.000
3	-1.0000	1.0000	1.0000	2375.000
4	-0.8600	1.0000	1.0000	1006.000
5	-0.8600	1.0000	1.0000	1379.000
6	-0.6000	1.0000	1.0000	1188.000
7	-0.6000	1.0000	1.0000	1030.000
8	-0.6000	1.0000	1.0000	1069.000
9	1.0000	1.0000	1.0000	1379.000
10	1.0000	1.0000	1.0000	1401.000
11	-0.8600	0.0000	1.0000	855.000
12	-0.8600	-1.0000	1.0000	929.000
13	-0.8600	1.0000	-1.0000	1336.000
14	1.0000	1.0000	-1.0000	1300.000

Temps d'immersion	Concentration	pH _i	Essai 1 R _p (Ω.cm²)	Essai 2 R _p (Ω.cm²)	Essai 3 R _p (Ω.cm²)
20 mn	Cs	5,0	1781	1613	2375
2 h	Cs	5,0	1006	1379	
5 h	Cs	5,0	1188	1030	1069
24 h	Cs	5,0	1379	1401	
2 h	Cs/2	5,0		855	
2 h	Cs/4	5,0		929	
2 h	Cs	2,5		1336	
24 h	Cs	2,5		1300	

HEUCOPHOS ZPA

NO	X 1	X 2	X 3	RP
1	-1.0000	1.0000	1.0000	4622.000
2	-1.0000	1.0000	1.0000	4622.000
3	-1.0000	1.0000	1.0000	4817.000
4	-0.8600	1.0000	1.0000	3257.000
5	-0.8600	1.0000	1.0000	2235.000
6	-0.6000	1.0000	1.0000	1644.000
7	-0.6000	1.0000	1.0000	1583.000
8	-0.6000	1.0000	1.0000	2165.000
9	1.0000	1.0000	1.0000	1140.000
10	1.0000	1.0000	1.0000	872.000
11	1.0000	1.0000	1.0000	872.000
12	-0.8600	0.0000	1.0000	1710.000
13	-0.8600	-1.0000	1.0000	1006.000
14	-0.8600	1.0000	-1.0000	7435.000
15	1.0000	1.0000	-1.0000	4750.000

Temps d'immersion	Concentration	pH _i	Essai 1 R _p (Ω.cm²)	Essai 2 R _p (Ω.cm²)	Essai 3 R _p (Ω.cm²)
20 mn	Cs	5,0	4622	4622	4817
2 h	Cs	5,0	3257	2235	
5 h	Cs	5,0	1644	1583	2165
24 h	Cs	5,0	1140	872	872
2 h	Cs/2	5,0		1710	
2 h	Cs/4	5,0		1006	
2 h	Cs	2,5		7435	
24 h	Cs	2,5		4750	

JAUNE DE ZINC

NO	X 1	X 2	X 3	RP
1	-1.0000	1.0000	1.0000	6577.000
2	-1.0000	1.0000	1.0000	6577.000
3	-0.8600	1.0000	1.0000	13154.000
4	-0.8600	1.0000	1.0000	15545.000
5	-0.6000	1.0000	1.0000	19000.000
6	1.0000	1.0000	1.0000	31091.000
7	1.0000	1.0000	1.0000	31091.000
8	-0.8600	0.0000	1.0000	3886.000
9	-0.8600	-1.0000	1.0000	3886.000
10	-0.8600	1.0000	-1.0000	3717.000
11	1.0000	1.0000	-1.0000	4725.000

Temps d'immersion	Concentration	pH _i	Essai 1 R _p (Ω.cm²)	Essai 2 R _p (Ω.cm²)
20 mn	Cs	5,0	6577	6577
2 h	Cs	5,0	13154	15545
5 h	Cs	5,0	19000	
24 h	Cs	5,0	31091	31091
2 h	Cs/2	5,0		3886
2 h	Cs/4	5,0		3886
2 h	Cs	2,5		3717
24h	Cs	2,5		4725

Tableaux 7: Etude de la résistance de polarisation apparente en fonction du pH initial, de la concentration en inhibiteur et du temps de contact de l'électrode d'acier avec la solution : Matrices d'expériences et tableaux des résultats dans le cas des solutions de SICOR BZN, HEUCOPHOS ZPA, JAUNE DE ZINC

BORATE DE ZINC

					Temps d'immersion	Concentra- tion	pH _i	Essai 1 R _p (Ω.cm ²)	Essai 2 R _p (Ω.cm ²)	Essai 3 R _p (Ω.cm ²)
					20 mn	Cs	5,0	2443	1900	1943
					2 h	Cs	5,0	994	1006	1096
					5 h	Cs	5,0	919	855	929
					24 h	Cs	5,0	1006	770	
					2 h	Cs/2	5,0		1082	
					2 h	Cs/4	5,0		1006	
					2 h	Cs	2,5		891	
					24 h	Cs	2.5		890	

NO	X 1	X 2	X 3	RP
1	-1.0000	1.0000	1.0000	2443.000
2	-1.0000	1.0000	1.0000	1900.000
3	-1.0000	1.0000	1.0000	1943.000
4	-0.8600	1.0000	1.0000	994.000
5	-0.8600	1.0000	1.0000	1006.000
6	-0.8600	1.0000	1.0000	1096.000
7	-0.6000	1.0000	1.0000	919.000
8	-0.6000	1.0000	1.0000	855.000
9	-0.6000	1.0000	1.0000	929.000
10	1.0000	1.0000	1.0000	1006.000
11	1.0000	1.0000	1.0000	770.000
12	-0.8600	0.0000	1.0000	1082.000
13	-0.8600	-1.0000	1.0000	1006.000
14	-0.8600	1.0000	-1.0000	891.000
15	1.0000	1.0000	-1.0000	890.000

Tableau 8 : Etude de la résistance de polarisation apparente en fonction du pH initial, de la concentration en inhibiteur et du temps de contact de l'électrode d'acier avec la solution : Matrice d'expérience et tableau des résultats dans le cas des solutions de BORATE DE ZINC

Après analyse des régressions, nous estimons que les modèles suivants sont représentatifs, dans le domaine étudié, de la propriété observée

BORATE ZINC : $\text{Log}R_p = 6 - 0,33X_1 + X_1^2$

SICOR BZN : $\text{Log}R_p = 6,34 + 0,74X_1^2 + 0,2X_2$

HEUCOPHOS ZPA : $\text{Log}R_p = 6,7 - 0,7X_1 + X_1^2 + 0,54X_2 - 0,6X_3$

CHRONATE DE ZINC : $\text{Log}R_p = 7,9 + 0,48X_1 + 0,73X_2^2 + 0,55X_3$

Les représentations sous forme de courbes d'isoreponse des modèles retenus facilitent l'interprétation.

BORATE DE ZINC

Log Rp = 6 - 0,33X1 + X1²

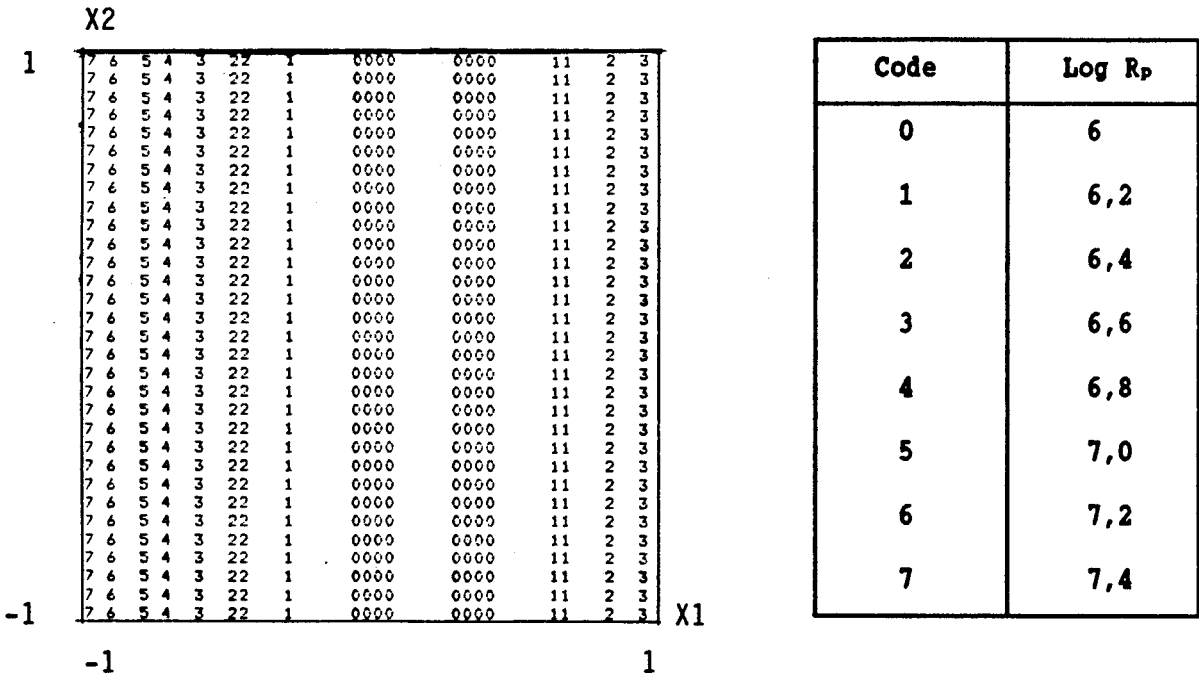


FIGURE 4 : Solutions de Borate-Courbes d'isoréponse pour le modèle Log(Rp) = 6 - 0,33X1 + X1²

Nous notons pour les solutions de BORATE DE ZINC dans le domaine étudié, une dépendance unique de Log(Rp) avec le temps d'immersion. L'activité électrochimique que l'on observe dès le début de l'immersion (Log Rp = 7,4) diminue rapidement lorsque le temps d'immersion augmente (variable codée X1 augmente).

La concentration en inhibiteur dans le domaine [Cs/4, Cs] n'influe pas sur le comportement électrochimique de l'interface [Métal-électrolyte].

Nous avons observé lors de l'étude de la dissolution des inhibiteurs une très faible évolution de la concentration molaire de la solution de BORATE DE ZINC entre 6H et 24H de contact du pigment inhibiteur avec la phase aqueuse, à pH 7.

De même le pH initial de la solution n'influe pas.

SICOR BZN

$\text{Log } R_p = 6,34 + 0,74X_1^2 + 0,2X_2$

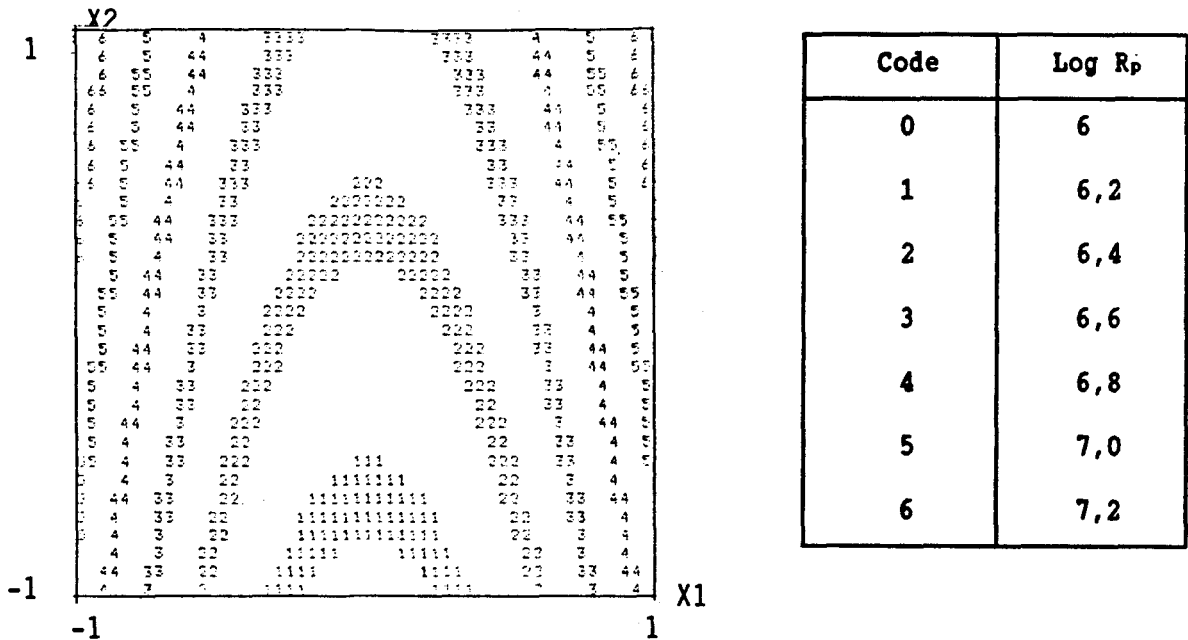


FIGURE 5 : Solutions de Sicor-Courbes d'isoreponse pour le modèle $\text{Log}(R_p)=6,34 + 0,74X_1^2 + 0,2X_2$

Pour les solutions de SICOR BZN, dans le domaine étudié, $\text{Log}(R_p)$ dépend à la fois du temps d'immersion (variable codée X_1^2) et dans une moindre mesure, de la concentration en inhibiteur de la solution (variable codée X_2).

Ce pigment inhibiteur est composé de 80 % de Borate de zinc / 20 % de phosphate de zinc. La dépendance de $\text{Log}(R_p)$ avec X_2 - que l'on ne retrouve pas dans le cas du Borate de zinc - pourrait être attribuée à la présence du phosphate de zinc.

Le pH initial de la solution n'influe pas de manière significative sur la valeur de $\text{Log}(R_p)$. Quelle que soit la concentration en inhibiteur (axe des X_2) nous observons en un premier temps une diminution de ($\text{Log } R_p$) puis une nouvelle augmentation de cette propriété. L'une des interprétations possible est qu'après une perte d'efficacité de la couche inhibitrice, le dépôt de produits de corrosion contribue à renforcer l'effet de protection.

HEUCOPHOS ZPA

$\text{Log } R_p = 6,7 - 0,7X_1 + X_1^2 + 0,54X_2 - 0,6X_3$
 $\text{Log } R_p = 6,1 - 0,7X_1 + X_1^2 + 0,54X_2 \text{ à } \text{pHi} = 5$

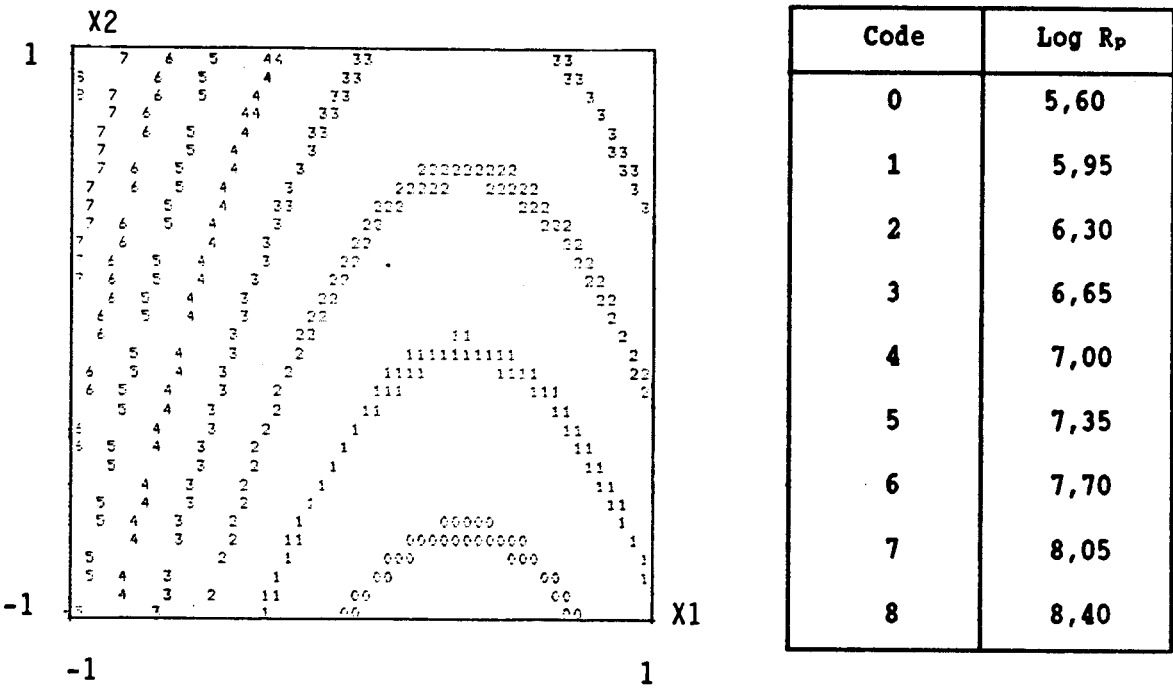


FIGURE 6 : Solutions d'Heucophos-Courbes d'isoreponse pour le modèle $\text{Log}(R_p) = 6,1 - 0,7X_1 + X_1^2 + 0,54X_2$

Dans le cas de l'HEUCOPHOS ZPA, nous notons, dans le domaine étudié, une influence du temps d'immersion, de la concentration et du pH initial sur la valeur de $\text{Log}(R_p)$. Nous observons que la concentration en inhibiteur de la solution joue un rôle significativement plus important que dans le cas du SICOR BZN ($\alpha_2 = 0,2$ pour SICOR / $\alpha_2 = 0,54$ pour HEUCOPHOS). Les meilleures performances sont obtenues pour des solutions proches de la saturation.

CHROMATE DE ZINC

$$\begin{aligned}\text{Log } R_p &= 7,9 + 0,48X_1 + 0,73X_2^2 + 0,55X_3 \\ \text{Log } R_p &= 8,45 + 0,48X_1 + 0,73X_2^2 \text{ à } \text{pHi} = 5,0\end{aligned}$$

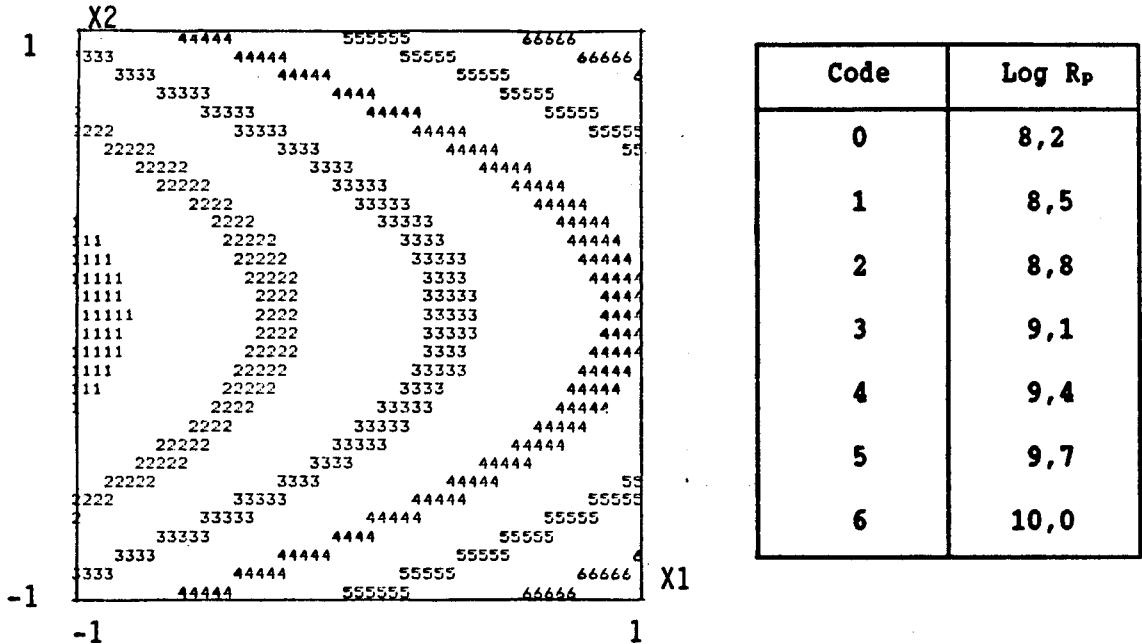


FIGURE 22 : Solutions de chromate-Courbes d'isoreponse pour le modèle $\text{Log}(R_p) = 8,45 - 0,48X_1 + 0,73X_2^2$

Dans le cas du chromate de zinc les points suivants se dégagent :

- influence relativement faible du temps d'immersion (pas de terme X_1^2) ce qui signifie une grande stabilité dans le temps des oxydes passivants formés.
- influence importante de la concentration (terme X_2^2)
- influence du pH initial. Lorsque celui-ci diminue (X_3 diminue), la protection assurée par le film d'oxydes devient incertaine, notamment en présence de chlorures.

Les niveaux de performance en matière de protection anticorrosion demeurent néanmoins remarquables quelles que soient les conditions de travail. La grande stabilité du film protecteur au cours du temps nous laisse entrevoir toute la difficulté à trouver un inhibiteur de même niveau.

Dans le cas particulier du NALZIN B, R_p ne varie pas de manière significative avec le temps de contact [Electrode-Solution], le pH initial, la concentration en inhibiteur dissous.

Nous pouvons attribuer à R_p la moyenne des valeurs expérimentales trouvées soit $R_p = (1000 \pm 150) \Omega \cdot \text{cm}^2$.

La Société NL CHEMICAL n'ayant pu nous approvisionner le NALZIN II en quantité suffisante seule la série d'essais présentée dans le tableau suivant a pu être réalisée :

Temps	Concent.	pH _i	essai 1 $R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	essai 2 $R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	essai 3 $R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
20 mn	C _s	5,0	3797	3797	3909

TABLEAU 10 : Résistances de polarisation apparente dans le cas d'une solution saturée (C_s) en NALZIN II dissous, de pH initial 5 après 20mn de contact avec l'électrode d'acier

La détermination des densités de courant de corrosion à partir des résistances de polarisation apparente introduit selon MANSFELD une erreur dont l'importance dépend de la valeur des coefficients de TAFEL. Nous avons utilisé la méthode de correction de Mansfeld [17] et les valeurs de b_a et b_c définies précédemment (Tableau 6) pour déterminer, après correction, les densités de courant de corrosion I_{cor} .

Remarques :

1) b_a et b_c n'ayant pu être déterminés dans le cas du SICOR BZN, ce dernier ne sera pas pris en considération pour l'analyse des I_{cor} .

2) La résistance ohmique des différents électrolytes étant particulièrement faible (6 Ω , définie par indépendancemétrie, technique présentée en Partie annexe), celle-ci sera considérée comme négligeable.

Dans le tableau ci-après, nous pouvons trouver et comparer :

- les valeurs des résistance de polarisation apparente
- les valeurs des densités de courant de corrosion au temps $t = 20 \text{ mn}$.

Solutions	ΔI (μA)	$\Delta I^+ = \Delta I^- $ (μA)	ba/bc (mV)	I_{cor} ($\mu A/cm^2$)	$\overline{R_p}$ ($\Omega.cm^2$)
CHROMATE	7,3	3,65	30/120	2,2	6577 +/- 0
BORATE	16,5	8,25	60/150	9	2095 +/- 302
SICOR	18,2	9,1	/	/	1923 +/- 400
HEUCOPHOS	7,3	3,65	20/400	1,8	4687 +/- 113
NALZIN II	8,9	4,45	60/~	6,8	3834 +/- 65

TABLEAU 9 : Densités de courant de corrosion, résistances de polarisation apparente, coefficients de TAFEL des solutions inhibitrices saturées.

- * ΔI : Densité de courant (section de $5,7 cm^2$) pour $\Delta E = 6 mV$
- * $\Delta I^+ = |\Delta I^-|$: $\Delta I/2$ (pour une section de $5,7 cm^2$)
- * ba/bc : Coefficients de TAFEL anodique/cathodique
- * I_{cor} : Densité de courant de corrosion après correction
- * $\overline{R_p}$: Résistance de polarisation (moyenne sur 3 essais)

Si nous effectuons un classement à partir des valeurs obtenues de $\overline{R_p}$ et de I_{cor} , nous avons par ordre d'efficacité décroissante :

Classement selon $\overline{R_p}$	Classement selon I_{cor}
1 Chromate de zinc	1 Heucophos ZPA
2 Heucophos ZPA	Chromate de zinc
3 Nalzin II	3 Nalzin II
4 Borate de zinc / Sicor BZN	4 Borate de zinc

Les valeurs de I_{cor} étant proches pour CHROMATE DE ZINC et HEUCOPHOS ZPA ($2,2$ et $1,8 \mu A/cm^2$), nous les situons à un même niveau de performance.

Globalement, nous pouvons considérer que dans le cas de solutions inhibitrices, après 20 mn d'immersion, les informations recueillies à

partir des résistances de polarisation apparente et celles issues de la détermination des densités de courant de corrosion conduisent aux mêmes classements.

Les pentes de TAFEL pouvant évoluer avec le temps d'immersion, la concentration en inhibiteur et le pH initial, les valeurs de b_a et b_c au temps $t = 20$ mn ne peuvent être utilisées aux temps $t = 2$ h, $t = 5$ h, $t = 24$ h pour accéder aux densités de courant de corrosion.

De nombreux auteurs [18,19,20,21] ayant développé cette technique en vue d'étudier l'efficacité d'inhibiteurs, dans la suite de cette étude nous considérerons que les résistances de polarisation apparente d'électrodes métalliques plongées dans nos solutions inhibitrices nous permettent d'apprécier et de comparer l'efficacité des pigments inhibiteurs de manière fiable.

CONCLUSION DU CHAPITRE 2

A partir des comparaisons des valeurs de $\overline{R_p}$ (moyenne de 3 essais dans chaque cas de figure), nous nous proposons d'établir un classement, par ordre d'efficacité décroissante, des solutions inhibitrices saturées (Cs), après 20 mn et 5 heures de contact avec l'électrode métallique.

L'utilisation d'une distribution de référence pour comparer les moyennes de variances différentes [22] nous permet de définir si les différences observées sont significatives.

t = 20 mn

INHIBITEURS	$\overline{R_p}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Ecart type $\sigma(n-1)$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CLASSEMENT
CHROMATE DE ZINC	6577	0	1
HEUCOPHOS ZPA	4687	113	2
NALZIN II	3834	65	3
BORATE DE ZINC	2095	302	4
SICOR BZN	1923	400	4
NALZIN B	1000	150	6

t = 5 H

INHIBITEUR	$\overline{R_p}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Ecart type $\sigma(n-1)$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CLASSEMENT
CHROMATE DE ZINC	19 000	0	1
HEUCOPHOS ZPA	1797	320	2
SICOR BZN	1096	82	3
NALZIN B	1041	63	4
BORATE DE ZINC	900	40	5

TABLEAUX 11 : Récapitulatif des valeurs de R_p des solutions saturées aux temps $t = 20\text{mn}$ et $t = 5\text{H}$

Si la protection de l'électrode d'acier due à la solution saturée de CHROMATE DE ZINC augmente entre les temps de contact $t = 20\text{min}$ et $t = 5\text{h}$, il n'en va pas de même pour les solutions saturées en inhibiteurs candidats. Nous l'expliquons par la différence des mécanismes d'inhibition: passivation pour le Chromate, barrière de diffusion pour les autres inhibiteurs.

Les solutions d'HEUCOPHOS ZPA présentent la meilleure efficacité parmi les inhibiteurs candidats, notamment au temps $t = 20\text{mn}$.

CHAPITRE 3
**ETUDE DE LA PROTECTION ELECTROCHIMIQUE APPORTÉE PAR LES
INHIBITEURS CANDIDATS PRESENTS DANS LES PRIMAIRES P₁ ET P₂**

Les principales caractéristiques recherchées pour une peinture (voir en Partie annexe) sont les suivantes :

- * physiques : densité, viscosité, pouvoir couvrant, aspect
- * d'application: hors-poussière, épaisseur déposée
- * mécaniques : adhérence
- * chimiques : protection contre la corrosion dans notre cas

Les primaires anticorrosion auxquels nous nous intéressons sont à séchage physique. Ils sont référencés comme suit:

- * P₁-Ref : primaire de référence à base de résines Alkydes (contenant le Chromate de zinc) .
- * P₁-Inh : primaire à base de résines Alkydes contenant l'inhibiteur candidat (Ex. P₁-BORATE)
- * P₂-Ref : primaire de référence à base de résine Ester d'époxy (contenant le Chromate de zinc)
- * P₂-Inh : primaire à base de résine Ester d'époxy contenant l'inhibiteur candidat (Ex. P₂-BORATE)

Parmi les méthodes d'étude de la corrosion utilisées, nous distinguerons :

- **LES METHODES DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL:**
Test au brouillard salin (Norme NFX 41.002 - voir Partie Annexe)
Test d'immersion (NaCl 3 % , pH = 5,0 , T = 30°C)
- **LES METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE :**
Mesure de résistance de polarisation apparente (voir Partie annexe)
Mesure d'impédance (voir Partie annexe)
- **LE VIEILLISSEMENT NATUREL**

Outre la nécessité de proposer des solutions au remplacement du Chromate de zinc dans nos primaires, nous nous efforcerons d'interpréter les différences pouvant exister entre les résultats issus des méthodes d'analyse de la corrosion retenues.

I. LES METHODES DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL

1. Test de vieillissement au brouillard salin (NFX 41.002)

1.1. Justification de la méthode utilisée

Cette méthode est utilisée depuis longtemps dans le domaine industriel. En dépit des difficultés que l'on rencontre quant à l'interprétation des résultats observés et à l'établissement de corrélations avec le vieillissement naturel, c'est une méthode que l'on privilégie parce qu'elle

est souvent retenue dans de nombreux cahiers des charges.

1.2. Conditions d'essais et démarche expérimentale utilisée

- Nature du support : Acier laminé à froid de type XES (norme AFNOR NFA 36 401)
- Traitement : dégraissage (1 h vapeurs de trichloroéthane 1,1,1 puis 1 h immersion dans la Méthyl Ethyl Cétone).
- Mode d'application : réglette spiralée N°61
- Epaisseurs film sec obtenues : 10 à 12 microns pour les différents échantillons
- Ecart type par plaque : < 1 micron (moyenne sur 15 mesures)
- Conditionnement des échantillons avant test : 1 semaine en ambiance naturelle (T = 20 - 23°C, % HR = 50 - 60)
- Durée de l'essai : 24 h pour P₁ et P₁-Ref
300 h pour P₂ et P₂-Ref

La méthode "plan d'expérience" est retenue pour chaque inhibiteur candidat. (voir Partie annexe)

PRIMAIRE P₁
PROPRIETE OBSERVEE : *C_R

VARIABLES CODEES	FACTEURS	DOMAINE	
X ₁	CPV réduite	0,7	0,9
X ₂	Fv ₁	0	0,16

MODELE POSTULE

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + e$$

* C_R : Classe d'enrouillement. Nous la définissons comme suit :

Après chaque test, nous évaluons le % de zones enrouillées à la surface des échantillons, après élimination du film de peinture. Une répartition par classe d'enrouillement est ensuite réalisée. Cette opération a pour but de diminuer la dispersion des résultats liée au manque de précision de la méthode. Les différentes classes d'enrouillement sont rassemblées dans le tableau ci-après :

% ENROUILLEMENT	CLASSE D'ENROUILLEMENT (Cr)
(0 - 5%)	20
(6 - 10)	19
(11 - 15)	18
(16 - 20)	17
(21 - 25)	16
(26 - 30)	15
(31 - 35)	14
(36 - 40)	13
(41 - 45)	12
(46 - 50)	11
(51 - 55)	10
(56 - 60)	9
(61 - 65)	8
(66 - 70)	7
(71 - 75)	6
(76 - 80)	5
(81 - 85)	4
(86 - 90)	3
(91 - 95)	2
(96 -100)	1

TABLEAU 12 : Test du brouillard salin - Classes d'enrouillement

PRIMAIRE P₂
PROPRIETE OBSERVEE : C_R

VARIABLES CODEES	FACTEURS	DOMAINE	
X ₁	CPV réduite	0,33	0,53
X ₂	Fv ₁	0	0,48

MODELE POSTULE

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_{12}X_1X_2 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + \varepsilon$$

La matrice d'expérience utilisée pour P₁ et P₂ est la suivante

	X ₁	X ₂
1	-1.0000	-1.0000
2	1.0000	-1.0000
3	-1.0000	1.0000
4	1.0000	1.0000
5	0.0000	0.0000
6	0.0000	0.0000
7	0.0000	0.0000
8	0.0000	1.0000
9	0.0000	-1.0000
10	-1.0000	0.0000
11	1.0000	0.0000

Les formulations correspondantes sont les suivantes :

Primaire P₁

	λ_1	Fv ₁ (Inh)
1	0,7	0
2	0,9	0,16
3	0,7	0,16
4	0,9	0,16
5,6,7	0,8	0,08
8	0,8	0,16
9	0,8	0
10	0,7	0,08
11	0,9	0,08

**TABLEAU 13 : Test du brouillard salin -
Formules testées dans le cas du primaire P₁**

Primaire P₂

	λ_1	Fv ₁ (Inh)
1	0,33	0
2	0,53	0
3	0,33	0,48
4	0,53	0,48
5,6,7	0,43	0,24
8	0,43	0,48
9	0,43	0
10	0,33	0,24
11	0,53	0,24

**TABLEAU 14 : Test du brouillard salin -
Formules testées dans le cas du primaire P₂**

1.3. Présentation des résultats et discussion

Cas du primaire P₁ (24h de vieillissement)

CLASSE D'ENROUILLEMENT C_R

CPV réduite	F _{v1}	BORATE	SICOR	NALZIN II	HEUCOPHOS
0,7	0	11	11	11	11
0,9	0	8	8	8	8
0,7	0,16	20	20	15	16
0,9	0,16	15	15	17	11
0,8	0,08	19	19	16	13
0,8	0,08	17	17	12	11
0,8	0,08	18	18	/	10
0,8	0,16	20	20	17	15
0,8	0	10	10	10	10
0,7	0,08	19	19	17	13
0,9	0,08	18	18	17	12

TABLEAU 15 : Test du brouillard salin - Tableaux des résultats pour les primaires (P₁-inhibiteurs candidats)

Dans le cas du primaire P₁, après analyse des régressions, nous estimons que les modèles suivants sont représentatifs, dans le domaine étudié, du phénomène "Classe d'enrouillement C_R" observé :

$$\text{BORATE DE ZINC : } C_R = 18,4 - 1,5X_1 + 4,3X_2 - 4X_2^2$$

$$\text{SICOR BZN : } C_R = 19 - 0,8X_1 + 5X_2 - 4,3X_2^2$$

$$\text{NALZIN II : } C_R = 15,3 + 3,3X_2 + 1,2X_1X_2 - 2,8X_2^2$$

$$\text{HEUCOPHOS ZPA : } C_R = 11,8 - 1,5X_1 + 2,2X_2$$

$$P_1\text{-Ref (moyenne sur 3 essais) : } \overline{C_R} = 20 \pm 0$$

La présentation sous forme de courbes d'isoreponse facilite l'interprétation

BORATE DE ZINC

$$C_R = 18,4 - 1,5X_1 + 4,3X_2 - 4X_2^2$$

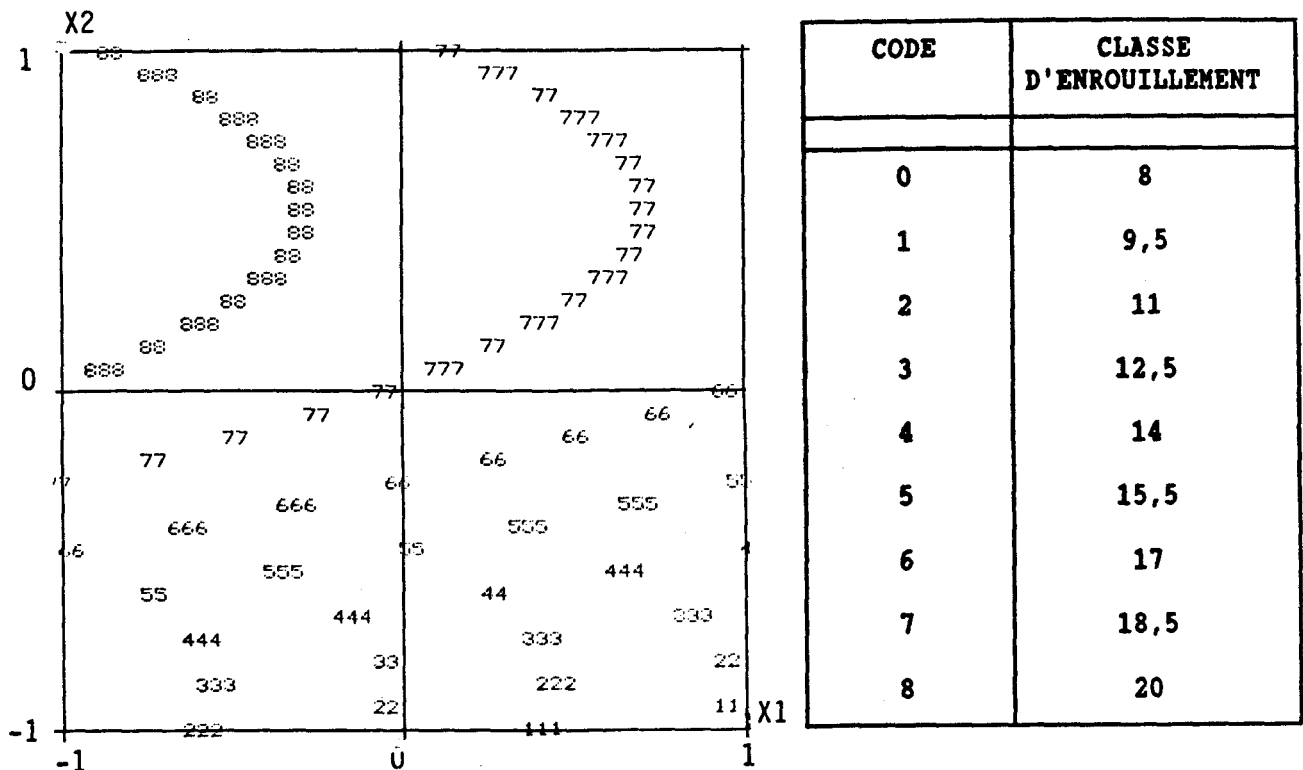


FIGURE 8 : [P₁-BORATE] - Courbes d'isoreponse pour l'expression $Y = 18,4 - 1,5X_1 + 4,3X_2 - 4X_2^2$

Pour le primaire [P₁-Borate], nous observons une influence prépondérante de la fraction volumique en inhibiteur dans le système pigmentaire (termes en X_2 et X_2^2). En effet, nous notons, à partir des courbes d'isoreponse, qu'une progression selon l'axe des X_2 de (-1) à (+1) se traduit par une amélioration des performances (passage d'un niveau 2 à un niveau 8).

Nous remarquons que le code 8 correspond aux performances de P₁-Ref (primaire avec chromate de zinc).

Une diminution de X_1 (augmentation de la fraction volumique en liant) se traduit par une amélioration de C_R , ce qui semble cohérent puisque la diffusion des vapeurs salines s'en trouve limitée.

SICOR BZN

$C_R = 19 - 0,8X_1 + 5X_2 - 4,3X_2^2$

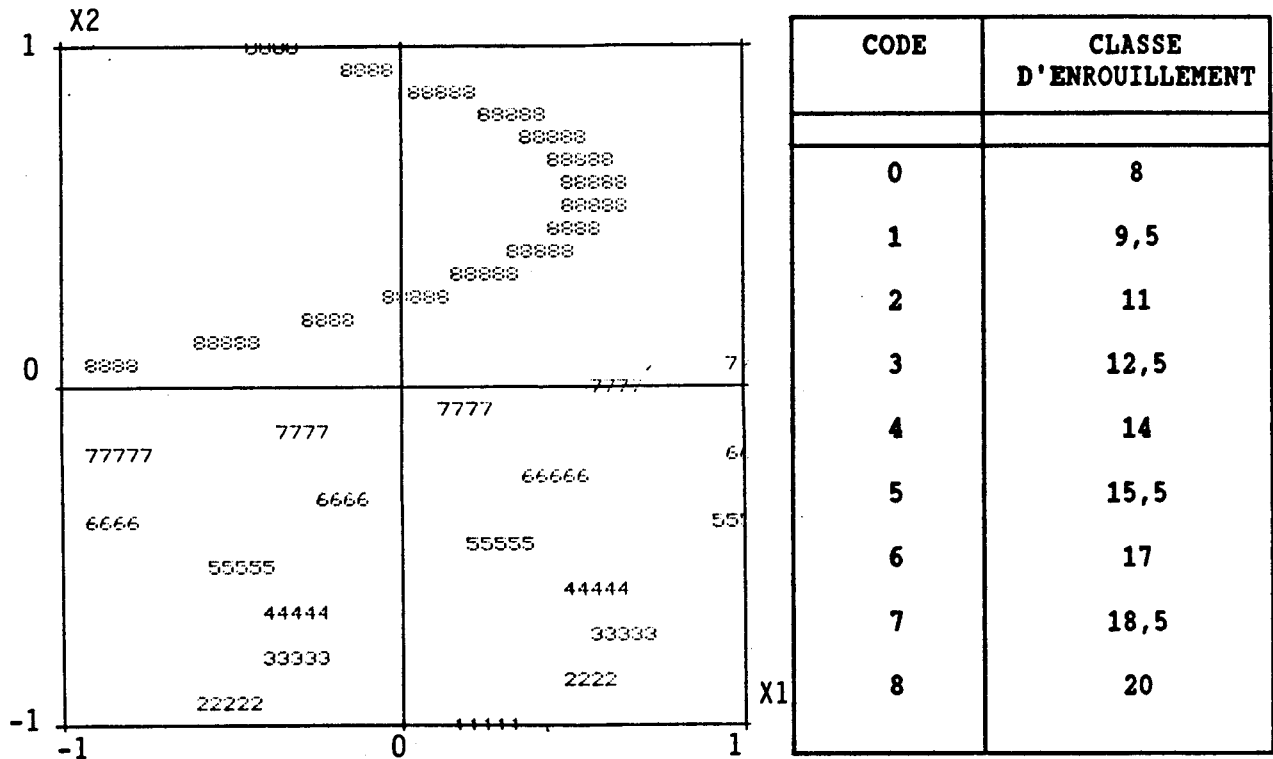


FIGURE 9 : P_1 -SICOR - Courbes d'isoreponse pour l'expression $Y = 19 - 0,8X_1 + 5X_2 - 4,3X_2^2$

Les remarques formulées dans le cas du BORATE DE ZINC peuvent être retenues pour [P_1 -SICOR BZN]. La composition de ces deux inhibiteurs (80% de BORATE DE ZINC / 20% PHOSPHATE de ZINC pour SICOR BZN) permet de comprendre cette similitude.

Lorsque [$F_v(\text{SICOR BZN}) > 0,08$], c'est à dire lorsque $X_2 > 0$, d'excellentes performances (niveau 8 correspondant à $C_R = 20$) sont obtenues quelle que soit la CPV réduite $\wedge_1$ (axe des X_1). Cela signifie, notamment, qu'au voisinage de la CPVC ($X_1 = 1$), le film devenant peu protecteur, la protection electrochimique reste néanmoins d'un bon niveau (dans nos conditions de travail).

NALZIN II

$C_R = 15,3 + 3,3X_2 + 1,2X_1X_2 - 2,8X_2^2$

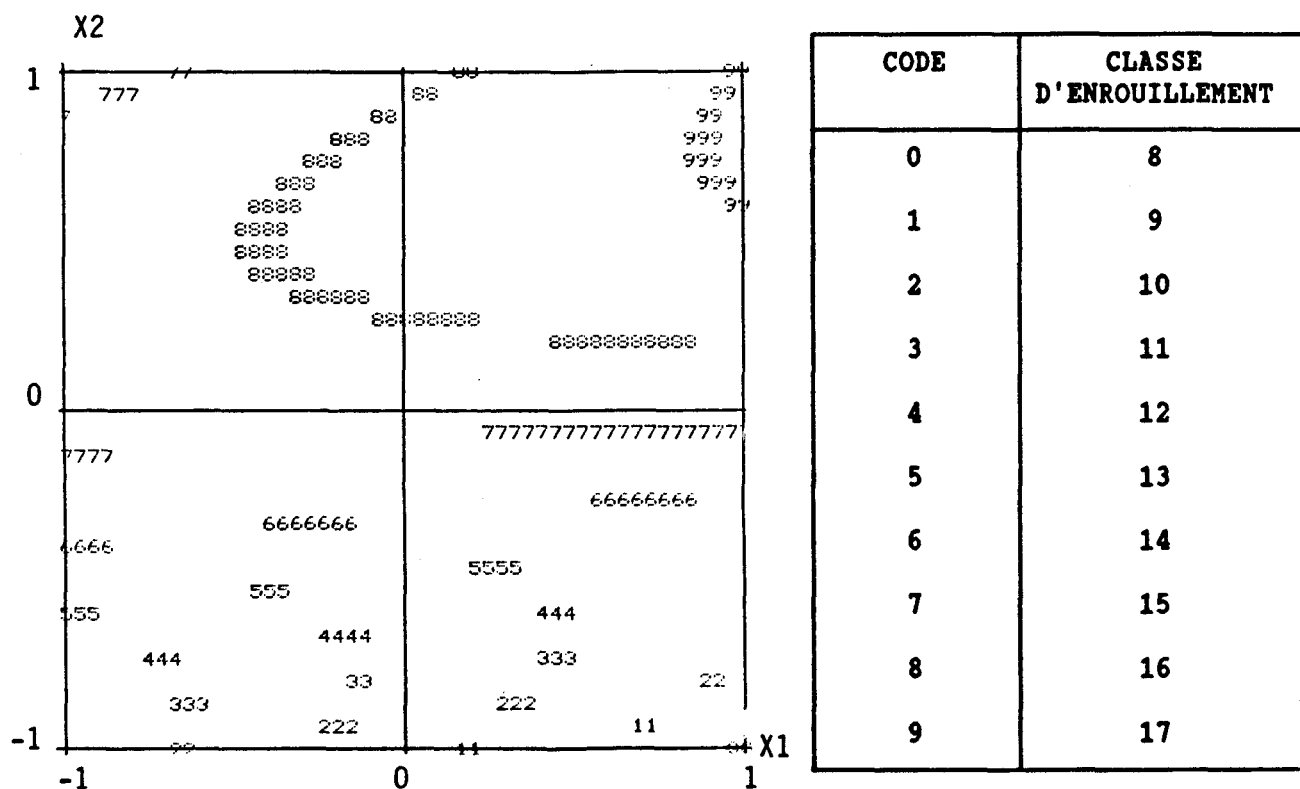


FIGURE 10 : P_1 -NALZIN II - Courbes d'isoreponse pour l'expression $Y = 15,3 + 3,3X_2 + 1,2X_1X_2 - 2,8X_2^2$

Dans le cas de [P₁-NALZIN II], la première remarque concerne les performances globalement observées ($C_R \leq 17$), inférieures à [P₁-BORATE] et [P₁-SICOR]. Nous notons également que le terme X_1 n'apparaît que sous forme d'une interaction (X_1X_2). L'influence de la CPV réduite λ_1 est ici limitée. Par contre, la fraction volumique en inhibiteur $F_v(\text{NALZIN II})$ joue un rôle important (termes en X_2^2 et X_1X_2).

HEUCOPHOS ZPA

$$C_R = 11,8 - 1,5X_1 + 2,2X_2$$

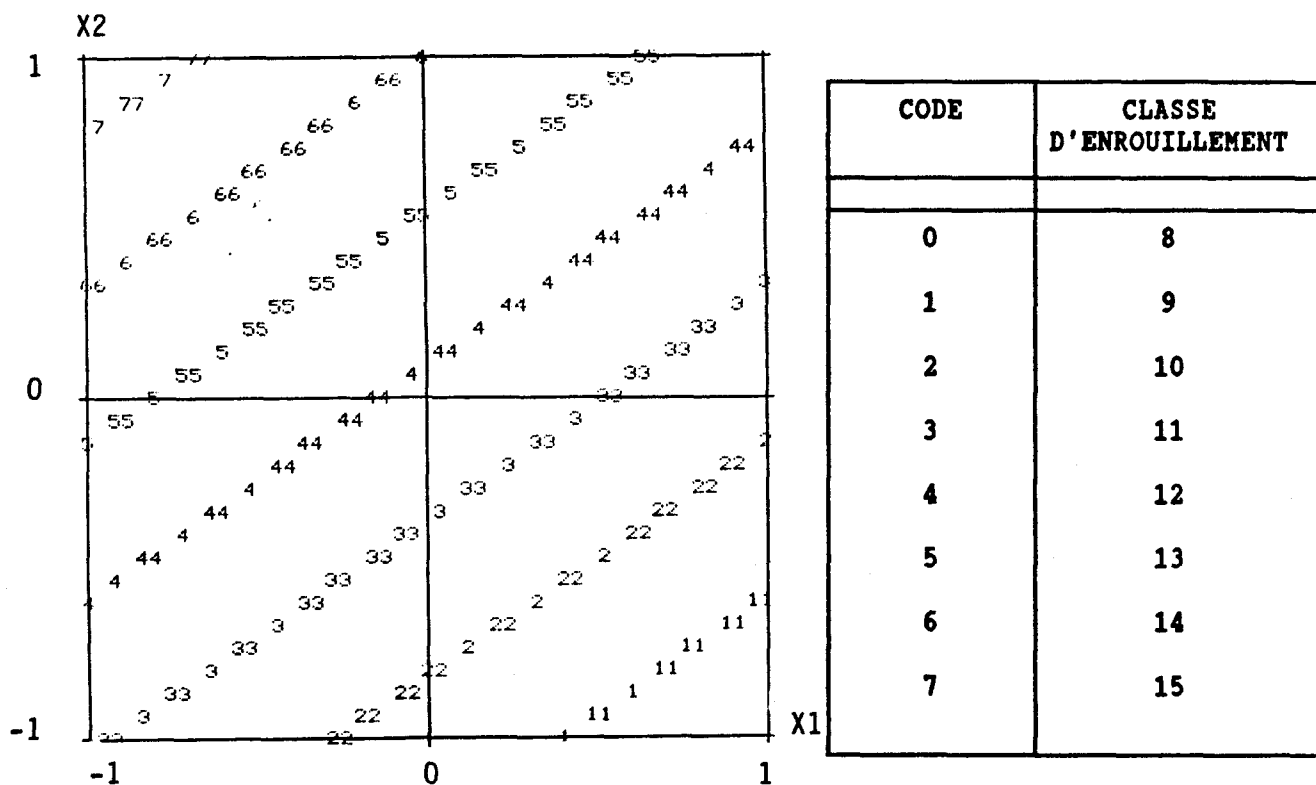


FIGURE 11 : P_1 -HEUCOPHOS - Courbes d'isoréponse pour l'expression $Y = 11,8 - 1,5X_1 + 2,2X_2$

Nous constatons l'absence de terme quadratique pour [P₁-HEUCOPHOS]. Le niveau de performance globalement observé est faible ($C_R \leq 15$). Dans nos conditions de travail (plaques dégraissées, non traitées / primaire P₁), un enrouillement rapide est à prévoir

Estimations α_1	α_1	α_2	α_{12}	α_{11}	α_{22}
Inhibiteurs					
BORATE DE Zn	-1,5	+4,3	/	/	-4
SICOR BZN	-0,8	+5	/	/	-4,3
NALZIN II	/	+3,3	+1,2	/	-2,8
HEUCOPHOS ZPA	-1,5	+2,2	/	/	/

TABLEAU 16 : Primaire P_1 - Technique du brouillard salin. Tableau récapitulatif des estimations des coefficients a_i

A partir du Tableau 16 ci-dessus, nous pouvons dégager les points suivants:

* Aucun terme en X_1^2 n'apparaît. Dans le domaine de CPV réduite considéré, la protection anticorrosion est essentiellement apportée par les pigments inhibiteurs.

* Les comportements de $[P_1\text{-BORATE}]$ et de $[P_1\text{-SICOR}]$, après 24 h de brouillard salin, sont proches, ce qui peut être expliqué par les natures voisines de ces inhibiteurs.

* Dans le cas de $[P_1\text{-NALZIN II}]$, nous ne retrouvons l'influence de la CPV réduite que sous la forme d'une interaction pigment- liant (X_1X_2).

* Pour le primaire $[P_1\text{-HEUCOPHOS}]$, aucun terme quadratique n'apparaît.

L'observation de l'ensemble des résultats et des courbes d'isoréponse, nous permet de mettre en évidence un comportement généralement meilleur pour $[P_1\text{-BORATE}]$ et $[P_1\text{-SICOR}]$. L'étude des solutions inhibitrices nous avait permis de remarquer que l'activité électrochimique du SICOR BZN et du BORATE DE ZINC était quasiment indépendante de la concentration en inhibiteur.

Par contre, dans le cas des solutions d'HEUCOPHOS ZPA, nous avons remarqué une contribution importante de la concentration (le cas du NALZIN II n'avait pu être étudié). Il est intéressant de noter que les inhibiteurs dont les solutions saturées présentaient les meilleures performances inhibitrices (HEUCOPHOS ZPA et NALZIN II), donnent le plus mauvais comportement dans le primaire P_1 (dans le domaine balayé).

Les primaires $[P_1\text{-Inhibiteur}]$ étudiés ont une fraction volumique en liant faible (λ_1 compris entre 0,7 et 0,9]. La diffusion des vapeurs de solution saline au sein du film (aux épaisseurs pratiquées : 10 à 12 μ) est rapide. L'hypothèse que nous retenons pour interpréter le mauvais comportement de l'HEUCOPHOS ZPA dans P_1 , est que le niveau de concentration en inhibiteur de la solution à l'interface (Métal-Revêtement), du fait de la vitesse de diffusion, n'est pas suffisante pour assurer une bonne

protection électrochimique du métal revêtu. En effet, les films de peinture pigmentée ne sont pas capables d'accumuler de la vapeur d'eau aux interfaces (Pigment-liant), ce qui ne favorise pas la dissolution des espèces inhibitrices [23,24].

Le Tableau 17 nous permet de comparer les performances des primaires formulés aux niveaux $\lambda = 0,8$ et $F_v = 0,08$, correspondant à P_{1Ref} . Dans ce tableau, $\overline{C_{R00}}$ est la moyenne de trois essais.

D'autre part, à partir des courbes d'isoréponse, nous avons estimé les valeurs maximales de C_R (notées C_{RMAX}).

Dans le cas du primaire P_1 , il apparaît clairement que la substitution du CHROMATE DE ZINC par le même volume de BORATE DE ZINC ou de SICOR BZN (niveau 00) devra apporter les meilleures performances de tenue au brouillard salin. Les classements obtenus pour $\overline{C_{R00}}$ et C_{RMAX} sont les mêmes. Dans tous les cas de figure, l'augmentation de la fraction volumique en inhibiteur ira dans le sens d'améliorer les performances.

$\overline{C_{R00}}$ Classement Inhibiteurs	$\overline{C_{R00}}$	C_{RMAX} Classement Inhibiteurs	C_{RMAX}	* X ₁ X ₂	
CHROMATE Zn	20 ± 0	/	/	/	/
1 BORATE DE Zn	18 ± 1	1 BORATE	20	↓	↑
SICOR BZN	18 ± 1	SICOR BZN	20	↓	↑
3 NALZIN II	14,6 ± 2,3	3 NALZIN II	17		↑
4 HEUCOPHOS	11,3 ± 1,5	4 HEUCOPHOS	15	↓	↑

TABLEAU 17 : Primaire P_1 - Valeurs de C_R au niveau 00 et prévisions des valeurs C_{RMAX}

(* sens de variation de X_1 et X_2 pour tendre vers C_{RMAX} . ↓: niveau -1 ↑: niveau 1.

CAS DU PRIMAIRE P ₂

Après 300h d'exposition au brouillard salin, nous obtenons dans le cas du primaire P₂ les résultats suivants :

- * BORATE DE ZINC : $C_R = 15$
- * SICOR BZN : $C_R < 6$
- * NALZIN II : $C_R = 9,8 + 4X_1 + 2,8X_2 + 2,5X_1X_2 - 5X_2^2$
- * HEUCOPHOS ZPA : $C_R = 1$
- * P₂-Ref : $\bar{C}_R = 19$

Le temps d'exposition au brouillard salin (300 h) imposé aux primaires P₂, beaucoup plus important que dans le cas des primaires P₁, est lié aux faits que:

* La formulation de P₂ doit présenter un niveau de performance supérieur à P₁.

* Un temps d'exposition de 250 h est généralement retenu au niveau des cahiers des charges pour ce type de primaire anticorrosion.

Seuls [P₂-BORATE] et [P₂-NALZIN II] retiennent notre attention. De très mauvaises performances sont observées pour [P₂-SICOR], ($C_R < 6$) et [P₂ HEUCOPHOS], ($C_R = 1$), quels que soient λ_1 et Fv₁. Nous ne pouvons retenir SICOR BZN et HEUCOPHOS ZPA.

L'intérêt du pigment inhibiteur BORATE DE ZINC, réside dans le fait que les performances obtenues ($C_R = 15$) sont indépendantes, dans le domaine balayé, de la CPV réduite λ_1 et de la fraction volumique en inhibiteur (dans le système pigmentaire) Fv₁. Le mauvais résultat observé pour SICOR BZN (80% Borate de zinc / 20% Phosphate de zinc) résulte sans doute de la partie "Phosphate" de cet inhibiteur.

Dans le cas de [P₂-NALZIN II], nous avons pu noter une influence de λ_1 et Fv₁ sur la propriété C_R observée. Les meilleures protections (cependant inférieures à celles de [P₂-BORATE] sont obtenues lorsque $\lambda_1 = 0,53$ et Fv₁ = 0,48 correspondants à un primaire présentant une fraction volumique en liant la plus faible dans le domaine étudié (donc facilitant la diffusion de l'électrolyte) et une forte fraction volumique en inhibiteur.

La comparaison des performances des primaires [P₂-BORATE] et [P₂-NALZIN II] formulés au niveau de P₂-Ref ($\lambda_1 = 0,43$ et Fv₁ = 0,24) donnent les résultats suivants :

- | | | | |
|---|---------------------------|---|------------------|
| 1 | P ₂ -Ref | : | $\bar{C}_R = 19$ |
| 2 | P ₂ -BORATE | : | $C_R = 15$ |
| 3 | P ₂ -NALZIN II | : | $C_R = 10$ |

2. Test d'immersion dans NaCl 3% à pH = 5,0 et T = 30°C

2.1. Justification du test :

Parmi les tests régulièrement retenus dans l'industrie, l'immersion est également privilégiée. Nous pouvons notamment trouver le test " BAC FORD " (immersion dans de l'eau déminéralisée à T = 40°C).

L'ensemble des méthodes d'analyse électrochimique ayant été effectué dans une solution de NaCl 3% à pH = 5,0 et T = 30°C, nous avons retenu ces conditions pour le test d'immersion.

2.2. Conditions d'essais :

La préparation des échantillons peints est équivalente au cas du brouillard salin.

La durée de l'essai est de 24h pour tous les primaires testés.

Propriété observée :

Densité de cloquage. La norme utilisée pour évaluer ce défaut est la norme ASTM D714 (voir en Partie annexe)

L'ensemble des primaires testés au brouillard salin est ici retenu.

2.3. Présentation des résultats et discussion

PRIMAIRE P₁

INHIBITEUR	TYPE ET DENSITE DE CLOQUAGE
BORATE DE ZINC	D10
SICOR BZN	D10
NALZIN II	D10
HEUCOPHOS ZPA	D10
P ₁ -Ref	Pas de cloquage
P ₁ sans inhibiteur	D10

TABLEAU 18 : Test d'immersion - Densité de cloquage des primaires P₁-inhibiteur

PRIMAIRE P₂

INHIBITEUR	TYPE ET DENSITE DE CLOQUAGE
BORATE DE ZINC	M10 à D10
SICOR BZN	D10
NALZIN II	F10 à M10
HEUCOPHOS	D8, D10
P ₂ -Ref	Pas de cloquage
P ₂ sans inhibiteur	Pas de cloquage

TABLEAU 19 : Test d'immersion - Densité de cloquage des primaires P₂-inhibiteur

Nous pouvons observer que :

- La présence de chromate de zinc (P₁-Ref et P₂-Ref) dans les primaires ne les sensibilise pas à la formation de cloques en dépit du niveau de dissolution de ce pigment (Tableau 3).

Dans le cas du primaire P₁-Ref, nous constatons même un renforcement de l'adhérence du primaire, si on le compare au primaire sans inhibiteur.

- P₁ sans inhibiteur présente un cloquage intense (D10) que l'on ne retrouve pas dans le cas du primaire P₂ sans inhibiteur. Nous attribuons cette différence à la nature des liants de base : alkyde pour P₁, ester d'époxy pour P₂ (présentant des adhérences initiales différentes), et à la fraction volumique en liant beaucoup plus importante dans le cas de P₂.

- Tous les inhibiteurs candidats provoquent l'apparition d'un cloquage important. Dans le cas du primaire P₂, NALZIN II donne la plus faible densité de cloquage (F10 à M10), HEUCOPHOS ZPA le type de cloquage le plus important (D8, D10).

La nature hydrophyle des pigments contribue à l'accumulation de l'eau aux interfaces (pigment-liant) [23,24] et provoque donc une augmentation de la perméabilité du revêtement. Ceci semble particulièrement vérifié dans le cas des inhibiteurs qui, en dehors de leur caractère hydrophyle, présentent une solubilité nettement supérieure à celle des pigments ou charges usuels. La présence de cloquage sur un acier dégraissé, non traité, ne signifie pas qu'il y a corrosion dans un premier temps. La présence à l'interface (Métal-revêtement) d'un film d'eau contenant un inhibiteur en solution peut limiter la corrosion électrochimique.

II. METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUES

1. Etude de la résistance de polarisation apparente dans le cas d'échantillons d'acier revêtus :

1.1. Justification de la technique utilisée

L'étude de la résistance de polarisation a été largement développée pour comparer les propriétés de protection contre la corrosion d'aciers revêtus. Cette technique décrite en Partie annexe ne permet cependant pas de séparer les différents processus intervenant dans un phénomène de corrosion. Néanmoins, elle doit permettre de comparer avec plus de précision le comportement des primaires

1.2. Conditions d'essais et démarche expérimentale utilisée

- * Nature du support : Acier laminé à froid de type XES (norme AFNOR NFA 36 401) dégraissé (1h vapeur de trichloroéthane 1,1,1 puis 1h immersion dans la méthyl éthyl cétone).
- * Mode d'application : réglette spiralée n°61
- * Epaisseurs obtenues : 10 à 12 microns
- * Ecart type par plaque échantillon : < 1,0 micron (Sur 15 mesures)
- * Conditionnement avant tests : 1 semaine en ambiance naturelle
(T = 20 - 23°C , % H.R : 50 - 60)
- * Milieu d'étude : NaCl 3%, pH = 5,0 non tamponné, T = 30°C.
- * Temps d'immersion avant test : 24h
- * Surface explorée : So = 5,7 cm²

La démarche expérimentale utilisée est de type " plan d'expérience " (voir en Partie annexe)

PRIMAIRE P₁ - PROPRIETE OBSERVEE
Résistance de polarisation apparente

VARIABLES CODEES	FACTEURS	DOMAINE	
X ₁	CPV réduite	0,7	0,9
X ₂	Fv ₁	0	0,16

MODELE POSTULE

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + e$$

PRIMAIRE P₂ - PROPRIETE OBSERVEE
Résistance de polarisation apparente

VARIABLES CODEES	FACTEURS	DOMAINE	
X ₁	CPV réduite	0,33	0,53
X ₂	Fv ₁	0	0,48

MODELE POSTULE

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_{12} X_1 X_2 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + e$$

La matrice d'expérience utilisée est la suivante :

	X ₁	X ₂
1	1.000	1.000
2	1.000	-1.000
3	-1.000	1.000
4	-1.000	-1.000
5	1.000	0.000
6	0.000	1.000
7	-1.000	0.000
8	0.000	-1.000

Diverses répétitions sont effectuées (par exemple au niveau 00).

1.3. Présentation des résultats et discussion

Cas du primaire P₁

A partir des Tableaux de résultats 20 présentés ci-après et de l'analyse des régressions, nous estimons que les modèles suivants sont représentatifs, dans le domaine étudié, du phénomène "Rp" observé pour une surtension $\Delta E = 6 \text{ mV}$:

BORATE DE ZINC : $R_p = 27197 - 5060X_1 + 7642X_2 - 10943X_2^2$
 SICOR BZN : $R_p = 23512 + 7559X_2 + 3898X_1X_2 - 7341X_2^2$
 NALZIN 2 : $R_p = 32593 - 3335X_1 + 10874X_2 - 12351X_2^2$
 HEUCOPHOS ZPA : $R_p = 22384 - 13575X_1 + 10074X_2 + 10301X_1^2 - 10565X_2^2$
 CHROMATE DE Zn : $\bar{R_p} = 68415 \Omega \cdot \text{cm}^2 \pm 0$ (moyenne de 3 essais)

L'exploitation des résultats se fait à l'aide des courbes d'isoréponse.

BORATE DE ZINC

λ_1	Fv1	Rp ($\Omega.cm^2$)
0,9	0,16	13571
0,9	0	6577
0,7	0,16	27581
0,7	0	13153
0,8	0,08	24428
0,8	0,08	28500
0,8	0,08	24428
0,9	0,08	24428
0,8	0,16	30535
0,7	0,08	34200
0,8	0	6107

SICOR BZN

λ_1	Fv1	Rp ($\Omega.cm^2$)
0,9	0,16	25147
0,9	0	6577
0,7	0,16	16132
0,7	0	13153
0,8	0,08	23750
0,8	0,08	28500
0,9	0,08	19000
0,8	0,16	30536
0,8	0,16	23108
0,7	0,08	22800
0,8	0	6107

NALZIN II

λ_1	Fv1	Rp ($\Omega.cm^2$)
0,9	0,16	27581
0,9	0,16	21923
0,9	0	6577
0,9	0	8301
0,7	0	13154
0,8	0,08	38864
0,8	0,08	27580
0,8	0,08	25147
0,9	0,08	34200
0,8	0,16	37174
0,7	0,08	37174
0,8	0	6107

HEUCOPHOS ZPA

λ_1	Fv1	Rp ($\Omega.cm^2$)
0,9	0,16	22500
0,9	0	6577
0,7	0,16	47500
0,7	0	13154
0,8	0,08	22800
0,8	0,08	22800
0,8	0,08	22800
0,9	0,08	7125
0,8	0,16	16286
0,7	0,08	57000
0,8	0	6107

***TABLEAUX 20 : Technique de la résistance de polarisation apparente-
Tableaux des résultats pour les primaires P₁***

BORATE DE ZINC

$R_p = 27197 - 5060X_1 + 7642X_2 - 10943X_2^2$

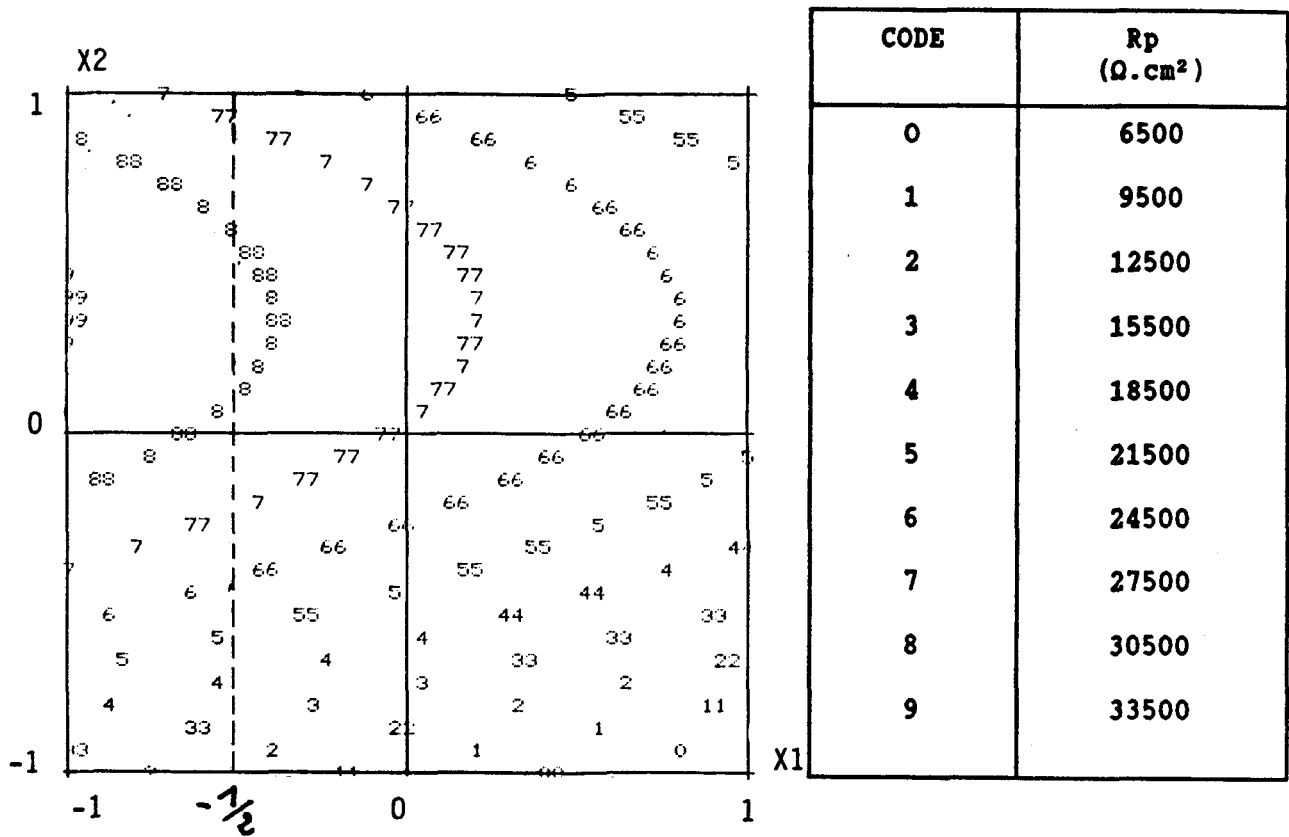


FIGURE 12 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Courbes d'isoréponse pour l'expression $Y = 27197 - 5060X_1 + 7642X_2 - 10943X_2^2$

Nous observons, dans le domaine étudié, une influence privilégiée de Fv_1 (termes en X_2 et X_2^2) sur la valeur de R_p et une certaine incidence de $\mathcal{A}_1$. Pour une CPV réduite $\mathcal{A}_1$ donnée (exemple sur notre figure $X_1 = -1/2$) il y a amélioration des propriétés de tenue à la corrosion (R_p augmente) lorsque Fv_1 augmente, les meilleurs résultats étant obtenus lorsque $\mathcal{A}_1$ est au niveau bas, c'est à dire lorsque la fraction volumique en liant est la plus importante. La courbe correspondant au niveau 9 représente les meilleures performances que l'on peut obtenir dans le domaine choisi.

SICOR BZN

$$R_p = 23512 + 7559X_2 + 3898X_1X_2 - 7341X_2^2$$

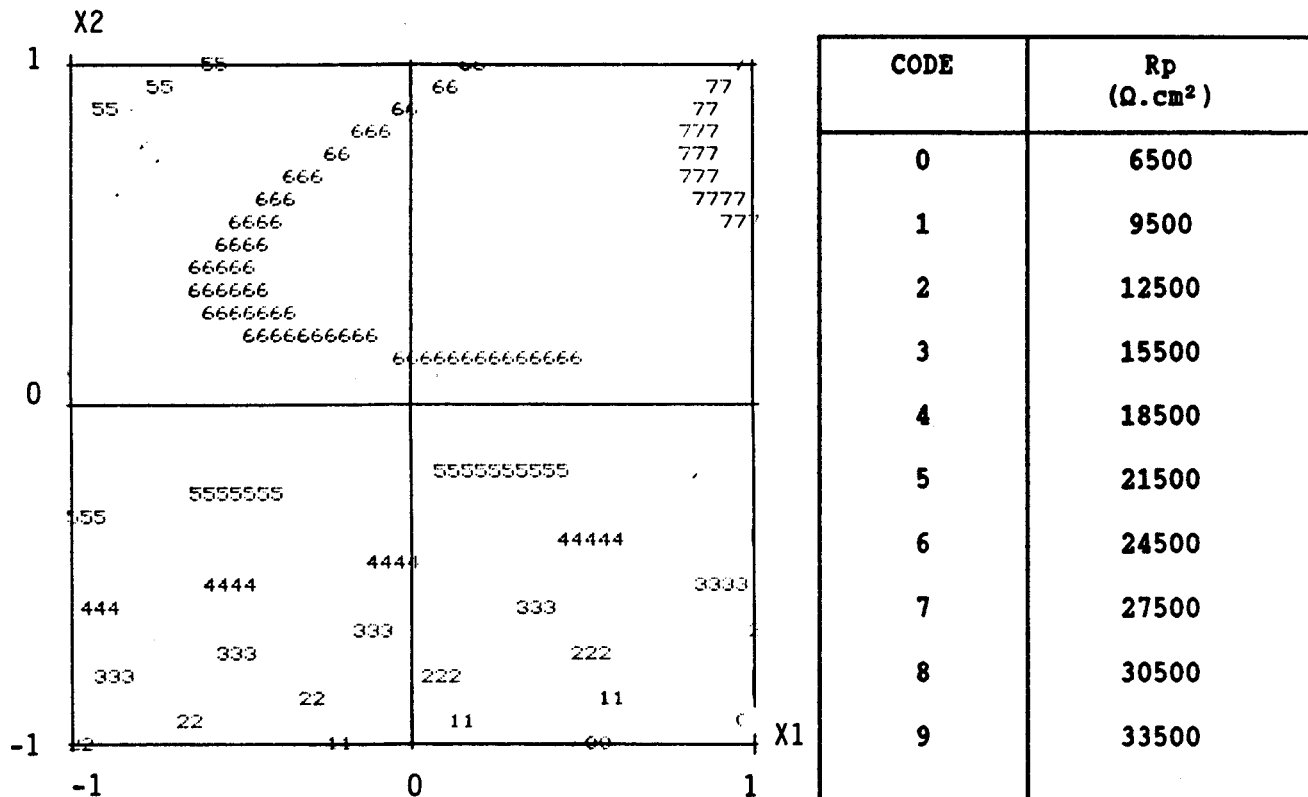


FIGURE 13 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Courbes d'isoréponse pour l'expression $Y = 23512 + 7559X_2 + 3898X_1X_2 - 7341X_2^2$

Comme dans le cas de [P₁-BORATE], nous notons pour [P₁-SICOR] une importance privilégiée de Fv₁ (termes X₂ et X₂²). La CPV réduite n'apparaît qu'au niveau d'une interaction (X₁X₂).

Les meilleurs niveaux de performance sont obtenus pour des fractions volumiques en inhibiteur élevées et des CPV réduites élevées. Dans le cas du primaire P₁, cela signifie que la porosité du film (voisinage de la CPVC pour $\lambda_1 = 0,9$) favorise l'activité électrochimique du SICOR BZN (dissolution plus rapide). La différence de comportement entre le [P₁ BORATE] et [P₁-SICOR] pourrait être attribuée à la composante phosphate du SICOR BZN.

NALZIN II

$R_p = 32593 - 3335X_1 + 10874X_2 - 12351X_2^2$

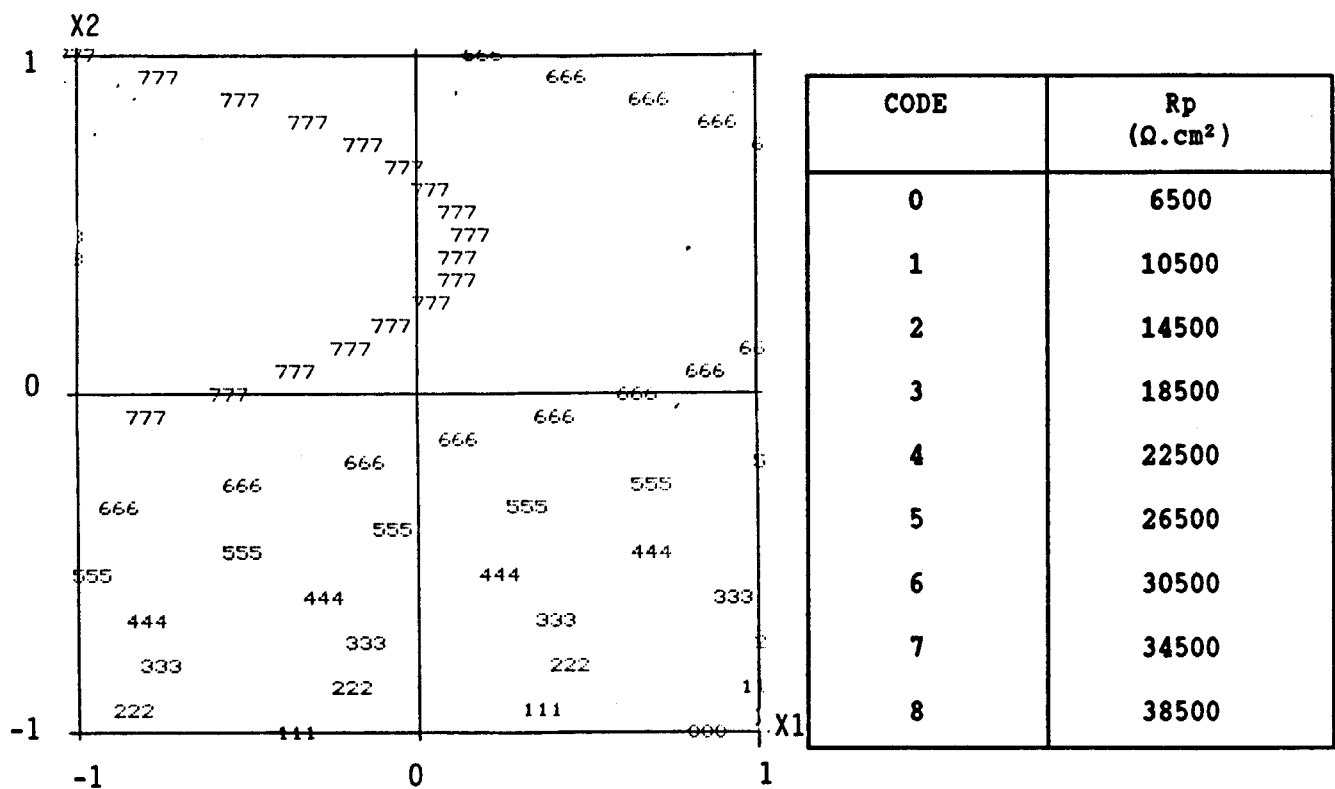


FIGURE 14 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Courbes d'isoréponse pour l'expression $Y = 32593 - 3335X_1 + 10874X_2 - 12351X_2^2$

Nous notons une influence privilégiée de Fv_1 (termes en X_2 et X_2^2) et une relative incidence de la CPV réduite.
Les meilleures performances (code 9) sont obtenues lorsque $X_2 > 0$, c'est à dire lorsque la fraction volumique en inhibiteur est supérieure à celle de $[P_1-Ref]$ et pour des CPV réduites faibles dans le domaine étudié, correspondant à des fractions volumiques en liant supérieures à celle de P_1-Ref .

HEUCOPHOS ZPA

$$R_p = 22384 - 13575X_1 + 10074X_2 + 10301X_1^2 - 10565X_2^2$$

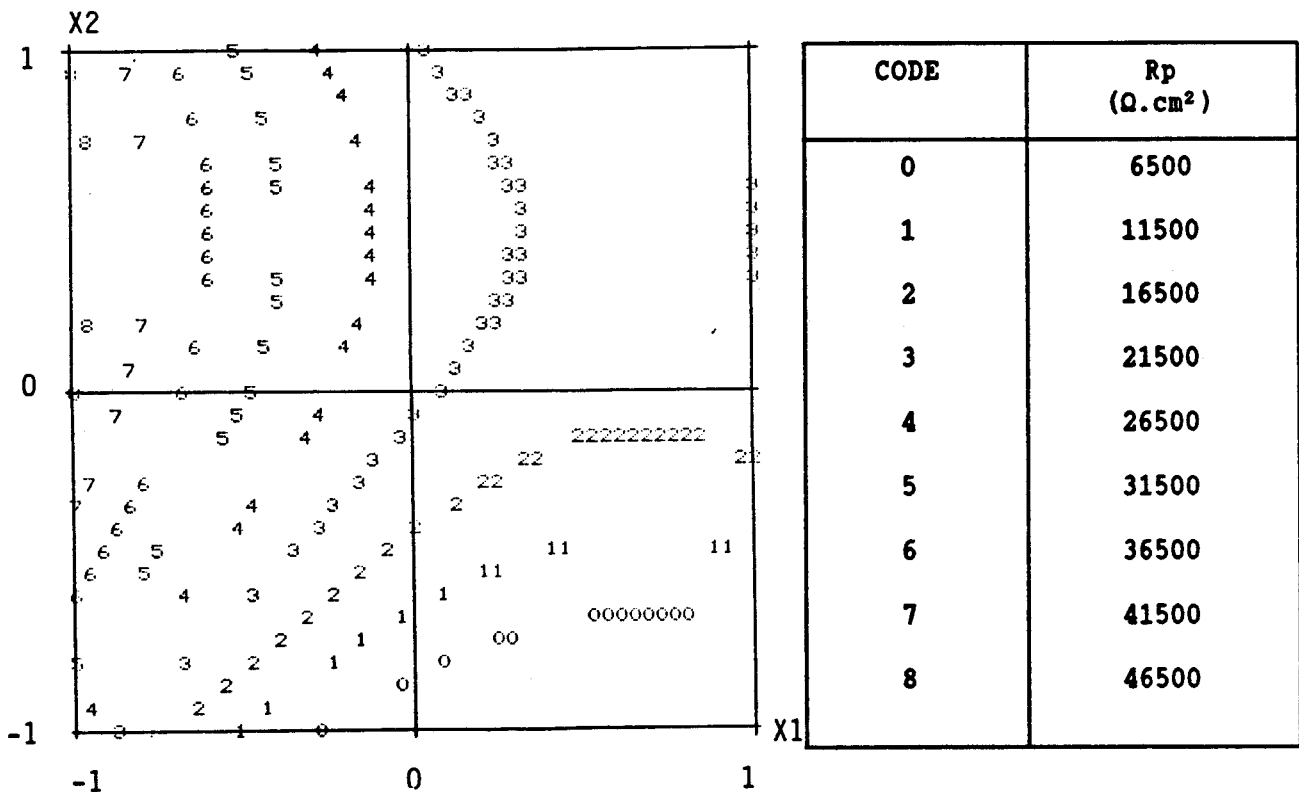


FIGURE 15 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Courbes d'isoréponse pour $Y=22384 - 13575X_1 + 10074X_2 + 10301X_1^2 - 10565X_2^2$

La résistance de polarisation apparente R_p dans ce cas dépend fortement de λ_1 (termes en X_1 et X_1^2) et de F_{v1} (termes en X_2 et X_2^2). Il n'y a pas d'interaction X_1X_2 .

Les valeurs de R_p sont les plus élevées pour des CPV réduites faibles et des fractions volumiques en inhibiteur supérieures ou égales à celles de P_1 -Ref.

Estimations α_1	α_1	α_2	α_{12}	α_{11}	α_{22}
Inhibiteurs					
BORATE DE Zn	-5060	+7642	/	/	-10943
SICOR BZN	/	+7559	+3898	/	-7341
NALZIN II	-3335	+10874	/	/	-12351
HEUCOPHOS ZPA	-13575	+10074	/	+10301	-10565

TABLEAU 21 : Primaire P₁-Méthode de la résistance de polarisation apparente. Tableau récapitulatif des estimations des coefficients α_1

Le Tableau récapitulatif 21 nous apporte les informations suivantes pour les primaires P₁ :

* Termes en X₁ et X₁² : les coefficients α_1 sont toujours négatifs (dans le cas du Sicor BZN, il n'y a pas de terme en X₁ ou X₁²). Cela traduit le fait que des faibles CPV réduites permettent d'augmenter la protection anticorrosion (R_p plus élevée). L'augmentation du volume de liant présent dans le film de peinture a un double effet : effet barrière renforcé, en particulier pour ce type de primaire présentant des fractions volumiques en liant globalement faibles, limitation de la vitesse de diffusion de l'électrolyte au sein du revêtement favorisant la dissolution des pigments inhibiteurs. Nous notons la présence d'une contribution en X₁² (α_{11} =+10301) pour P₁-HEUCOPHOS qui s'oppose à celle en X₁ (α_1 =-13575). Nous expliquons cela par le fait que le pigment HEUCOPHOS ZPA sensibilise particulièrement le film de peinture à la pénétration de l'électrolyte (cloquage). Une CPV réduite forte (dans le domaine considéré) minimise ce problème.

* Termes en X₂ et X₂² : ces termes sont présents dans tous les modèles sous la même forme, positive pour les α_2 , négative pour les α_{22} . Ceci traduit l'influence importante de la fraction volumique en inhibiteur F_{v1} sur les valeurs de R_p de l'acier revêtu par nos primaires P₁. Si les valeurs positives des α_2 mettent l'accent sur l'apport de la protection électrochimique liée à une augmentation de F_{v1}, les valeurs négatives des α_{22} rappellent que l'augmentation du volume de pigment inhibiteur dans le film le sensibilise à la pénétration de l'électrolyte.

* Terme en X₁X₂ : l'interaction X₁X₂ n'apparaît que pour le primaire P₁-SICOR (α_{12} =+3898). Pour ce pigment inhibiteur, dans le domaine considéré, la contribution de la CPV réduite est faible.

Le Tableau 22 rassemble les valeurs de R_p (notées $\overline{R_{p00}}$) obtenues au niveau 00 correspondant à la formulation de P_1 -Ref, et les plus fortes valeurs de R_p (notées R_{pMAX}) prévisibles à partir des courbes d'isoréponse dans le domaine étudié. Ces dernières valeurs sont des estimations qui nous servent de base de comparaison.

Le classement des $\overline{R_{p00}}$ se fait en utilisant un test de comparaison de moyennes de variances connues et différentes [22].

$\overline{R_{p00}}$ Classement Inhibiteurs	$\overline{R_{p00}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{pMAX} Classement Inhibiteurs	R_{pMAX} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	* X ₁ X ₂	
CHROMATE Zn	68415±0	/	/	/	/
1 NALZIN II	30530±7319	1 HEUCOPHOS	46500	↓	↑
2 SICOR BZN	26125±3359	2 NALZIN II	38500	↑	↑
2 BORATE DE Zn	25785±2350	3 BORATE	33500	↓	↑
4 HEUCOPHOS	22800±0	4 SICOR BZN	27500	↓	↑

TABLEAU 22 : Primaire P_1 - Valeurs de R_p au niveau 00 et prévisions des valeurs de R_{pMAX} (* sens de variation de X_1 et X_2 pour tendre vers R_{pMAX} . * (↓: niveau -1 ↑: niveau 1)

Il est important de rappeler que la résistance de polarisation apparente représente la protection apportée par le revêtement de peinture et ne traduit pas l'influence unique de l'inhibiteur considéré.

Cette technique ne permet pas en effet de séparer les différentes contributions entrant dans un processus de corrosion. Par contre nous pouvons l'utiliser pour étudier l'influence de l'inhibiteur sur les performances globales du film.

Au niveau de formulation de P_1 -Ref (00), les valeurs de R_p les plus fortes sont obtenues en présence de CHROMATE DE ZINC (68415 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Les inhibiteurs candidats donnent des valeurs sensiblement inférieures (22800 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à 30530 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). L'optimisation des formulations des primaires P_1 -inhibiteur permet d'améliorer les résistances de polarisation apparente des revêtements. Exception faite du SICOR BZN, elle nécessitera dans le domaine étudié une diminution de la CPV réduite (variable codée X_1) et une augmentation de la fraction volumique en inhibiteur (variable codée X_2). Dans ces conditions, les pigments inhibiteurs considérés comme étant les plus actifs en solution (HEUCOPHOS ZPA et NALZIN II) donneront les meilleures performances, cependant inférieures à celle de P_1 -Ref.

Cas du primaire P ₂

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux suivants :

BORATE DE ZINC

λ_1	Fv1	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0,53	0	35625
0,53	0	39767
0,43	0	38863
0,33	0	17813
0,53	0,24	38000
0,43	0,24	42750
0,43	0,24	42750
0,33	0,24	36383
0,53	0,48	47500
0,43	0,48	42750
0,33	0,48	40714
0,33	0	14741
0,53	0,24	27142

SICOR BZN

λ_1	Fv1	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0,53	0,48	41707
0,53	0	35625
0,53	0	39767
0,33	0,48	47500
0,33	0,48	55161
0,33	0	14741
0,33	0	17812
0,43	0,24	45000
0,43	0,24	53438
0,53	0,24	38864
0,43	0,48	51818
0,33	0,24	50294
0,43	0	42750

NALZIN II

λ_1	Fv1	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0,53	0,48	53438
0,53	0,48	48857
0,53	0	35625
0,53	0	39767
0,33	0,48	85500
0,33	0	14741
0,33	0	17813
0,43	0,24	30535
0,43	0,24	29482
0,53	0,24	37173
0,43	0,48	61071
0,33	0,24	34898
0,33	0,24	38000
0,43	0	42750

HEUCOPHOS ZPA

λ_1	Fv1	Rp ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
0,53	0,48	22800
0,53	0	35625
0,53	0	39767
0,43	0,48	47500
0,33	0	14741
0,33	0	17813
0,43	0,24	45000
0,43	0,24	38864
0,43	0,24	47500
0,53	0,24	53438
0,53	0,24	45000
0,43	0,48	34200
0,43	0,48	36383
0,33	0,24	45000
0,43	0	42750

TABLEAUX 23 : Technique de la résistance de polarisation apparente-Tableaux des résultats pour les primaires P₂

A partir des tableaux 23 et des analyses des régressions, nous estimons que, dans le domaine étudié [λ_1 : 0,33 à 0,53 / F_{v1} : 0 à 0,48], les relations suivantes sont représentatives de la propriété R_p observée :

BORATE DE ZINC : $R_p = 41778 + 3811X_1 + 7624X_2 - 8523X_1^2$
SICOR BZN : $R_p = 51192 + 8304X_2 - 8280X_1X_2 - 8585X_1^2 - 5880X_2^2$
NALZIN II : $R_p = 33574 - 2214X_1 + 18001X_2 - 13486X_1X_2 + 14566X_2^2$
HEUCOPHOS ZPA : $R_p = 45800 - 12211X_2^2 - 10725X_1X_2$
CHROMATE DE ZINC : $\overline{R_p} = 54300 \pm 862 \Omega \cdot \text{cm}^2$

L'exploitation se fait à l'aide des courbes d'isoreponse.

BORATE DE ZINC

$$R_p = 41778 + 3811X_1 + 7624X_2 - 8523X_1^2$$

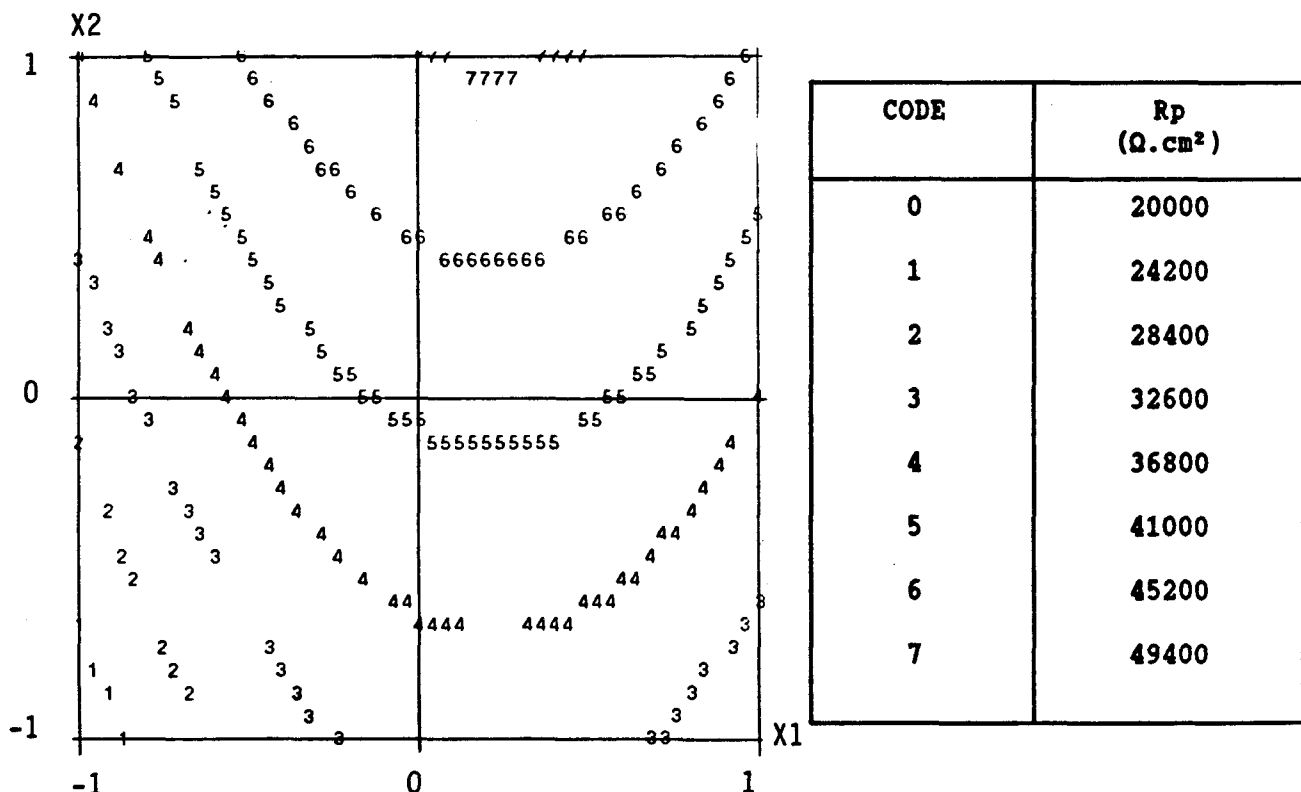


FIGURE 16 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Courbes d'isoreponse pour l'expression $Y = 41778 + 3811X_1 + 7624X_2 - 8523X_1^2$

Il y a une influence notable de la CPV réduite λ_1 (termes en X_1 et X_1^2) sur la valeur de la résistance de polarisation apparente R_p . La fraction volumique en inhibiteur F_{v1} joue un rôle primordial, une augmentation de F_{v1} se traduisant, quel que soit le niveau de λ_1 , par une augmentation de R_p ,

donc des propriétés anticorrosion de P₂-BORATE.

SICOR BZN

$$R_p = 51192 + 8304X_2 - 8280X_1X_2 - 8585X_1^2 - 5880X_2^2$$

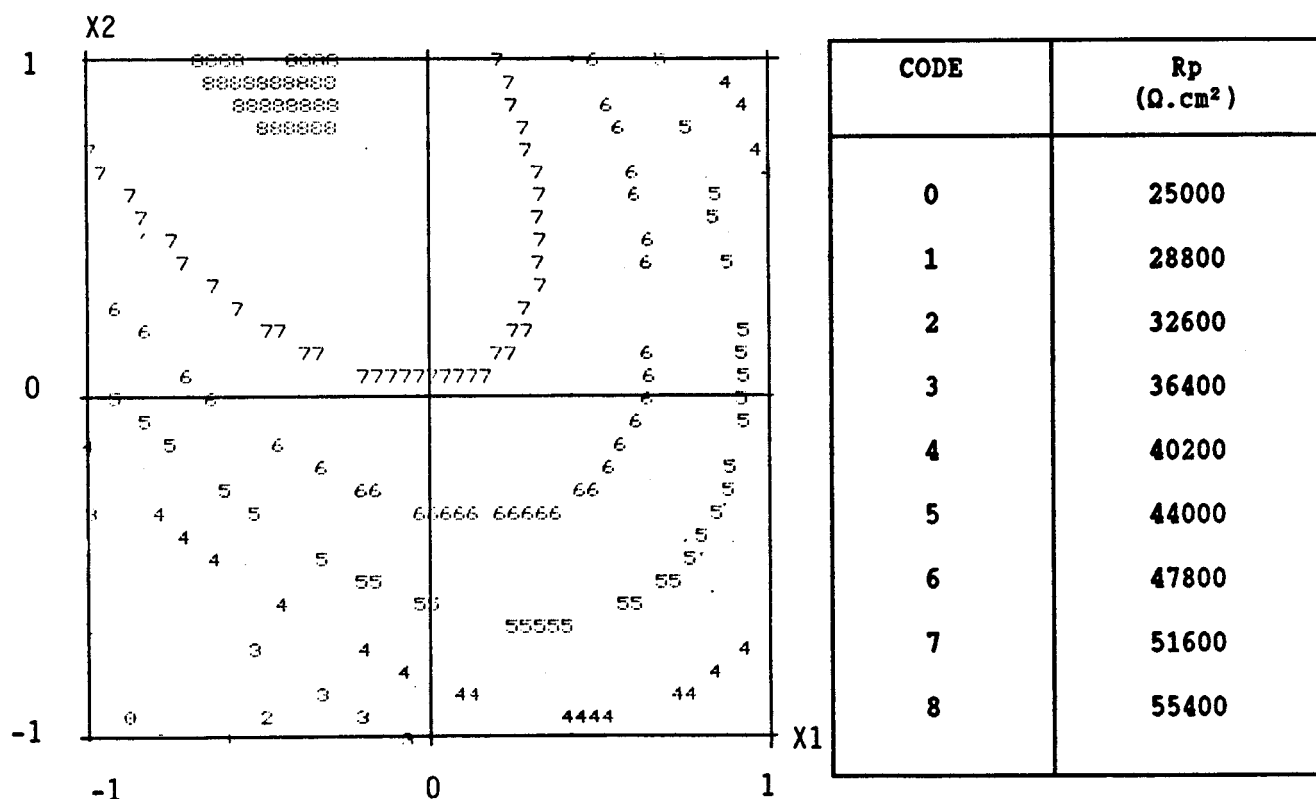


FIGURE 17 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Courbes d'isoréponse pour l'expression $Y = 51192 + 8304X_2 - 8280X_1X_2 - 8585X_1^2 - 5880X_2^2$

L'interaction Pigment-Liant (X_1X_2) traduit une sensibilisation du film liée à la présence du pigment inhibiteur dans le revêtement. Pour des faibles valeurs de F_{v1} , les meilleurs niveaux de protection (niveaux 5,6) seront atteints pour des CPV réduites fortes dans le domaine étudié. Par contre, les plus fortes valeurs de R_p sont obtenues pour F_{v1} élevé et λ_1 au niveau bas (volumes importants de pigment inhibiteur et de liant).

NALZIN II

$$R_p = 33574 - 2214X_1 + 18001X_2 - 13486X_1X_2 + 14566X_2^2$$

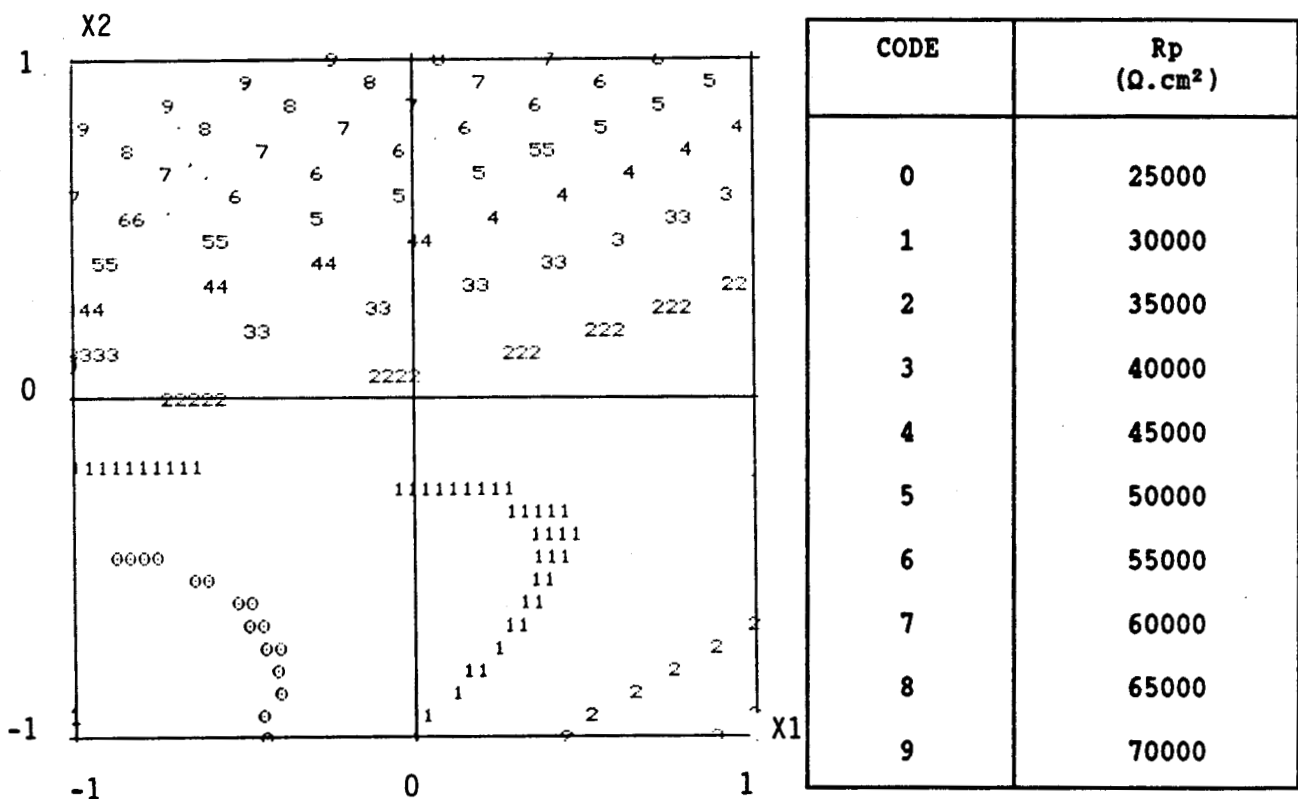


FIGURE 18 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Courbes d'isoréponse pour l'expression $Y=33574 - 2214X_1 + 18001X_2 - 13486X_1X_2 + 14566X_2^2$

Les valeurs de R_p , dans le cas de P₂-NALZIN II dépendent fortement de F_{v1} (termes en X_2 , X_1X_2 , X_2^2). L'enseignement majeur que l'on retient à partir des courbes d'isoréponse est que, quelque soit le niveau de CPV réduite, les meilleures performances sont obtenues pour des fractions volumiques fortes dans le domaine étudié. Nous notons par ailleurs qu'une CPV réduite faible (fraction volumique en liant élevée) favorise une valeur de R_p élevée.

HEUCOPHOS ZPA

$R_p = 45800 - 12211X_2^2 - 10725X_1X_2$

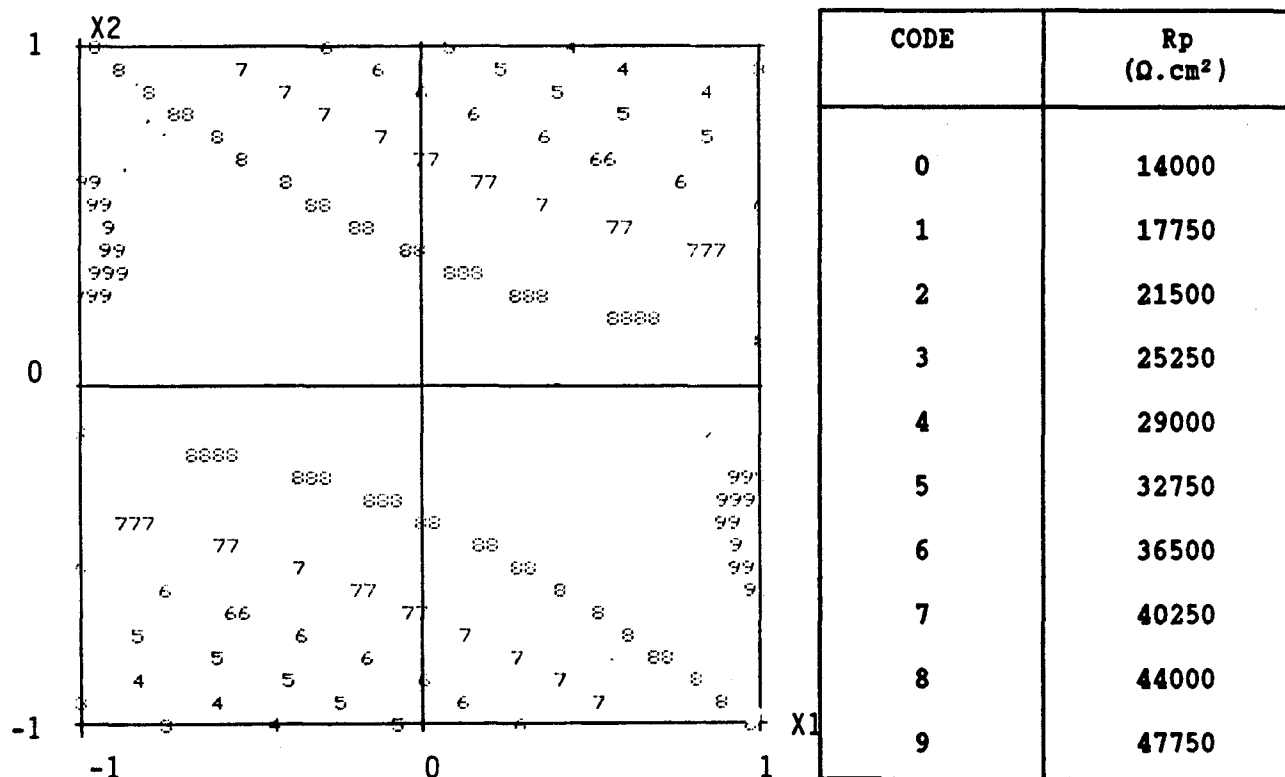


FIGURE 19 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Courbes d'isoréponse pour l'expression $Y = 45800 - 12211X_2^2 - 10725X_1X_2$

[P₂-HEUCOPHOS] est le seul primaire (parmi la série des P₂-Inhibiteur) pour lequel la CPV réduite (variable codée X₁) n'apparaît que sous la forme d'une interaction X₁X₂. L'interaction (pigment-liant) dans ce cas particulier joue un rôle important. Fv₁ influe sensiblement sur la valeur de R_p de l'acier revêtu (termes en X₁X₂ et X₂²).

Estimations α_1	α_1	α_2	α_{12}	α_{11}	α_{22}
Inhibiteurs					
BORATE DE Zn	+3811	+7624	/	-8523	/
SICOR BZN	/	+8304	-8280	-8585	-5880
NALZIN II	-2214	+18001	-13486	/	+14566
HEUCOPHOS ZPA	/	/	-10725	/	-12211

TABLEAU 24 : Primaire P_2 - Technique de la résistance de polarisation apparente. Tableau récapitulatif des estimations des coefficients α_1

A partir du Tableau 24 nous pouvons observer une forte contribution de l'interaction Pigment-Liant (X_1X_2) pour les primaires à base de SICOR BZN, NALZIN II, HEUCOPHOS ZPA. L'analyse des taux de dissolution des inhibiteurs dans l'eau (Tableau 3) a montré que le BORATE DE ZINC, seul inhibiteur ne présentant pas ce type d'interaction avait après 24 h de contact avec l'eau le plus faible niveau de dissolution. Ceci induit notamment les valeurs de R_p les plus faibles pour les solutions saturées en BORATE (Tableaux 11). De même, seul le primaire P_2 -BORATE ne présente pas de terme en X_2^2 . La contribution de la fraction volumique en inhibiteur, et son incidence sur les performances du revêtement sont moins importantes que pour les pigments inhibiteurs plus actifs.

Les valeurs élevées des estimations α_{12} et α_{22} pour les primaires P_2 -NALZIN II et P_2 -HEUCOPHOS sont à rapprocher du bon niveau de protection électrochimique apporté par les solutions de ces inhibiteurs (Tableaux 3 et 11). D'autre part, seul P_2 -NALZIN II présente une estimation α_{22} positive. Une augmentation de la fraction volumique en inhibiteur favorisera dans ce cas une amélioration des propriétés de tenue à la corrosion (dans nos conditions de test). Par contre P_2 -HEUCOPHOS présente un $\alpha_{22} < 0$. La sensibilisation du revêtement à la pénétration de l'électrolyte est particulièrement vérifiée dans le cas du pigment HEUCOPHOS. Les tests d'immersion (Tableau 20) nous ont en effet montré un degré de cloquage important pour P_2 -HEUCOPHOS (D8,D10), faible pour P_2 -NALZIN (F10 à M10).

Dans le cas des primaires P₂, nous avons choisi d'utiliser les différents modèles que nous avons validés, pour effectuer les prévisions de R_p au niveau 00 (notées R_{p00}) et les courbes d'isoréponse pour prévoir les plus fortes valeurs de R_p (notées R_{pMAX}). Ces valeurs sont des estimations nous servant de base de comparaison.

R _{p00} Classement Inhibiteurs	R _{p00} (Ω.cm ²)	R _{pMAX} Classement Inhibiteurs	R _{pMAX} (Ω.cm ²)	* X ₁ X ₂	
CHROMATE Zn	54300±862	/	/	/	/
1 SICOR BZN	51192	1 NALZIN II	70000	↓	↑
2 HEUCOPHOS ZPA	45800	2 SICOR BZN	55400	↓↑	↑↓
3 BORATE DE Zn	41178	3 BORATE	49400		↑
4 NALZIN II	33574	4 HEUCOPHOS	47750	↓	↑

TABLEAU 25 : Primaire P₁ - Prévisions de R_p au niveau 00 et prévisions des valeurs de R_{pMAX} (* sens de variation de X₁ et X₂ pour tendre vers R_{pMAX}).
* ↓: niveau -1 ↑: niveau 1)

La valeur de R_p de P₂-ref (54300 Ω.cm² ± 862) est inférieure après 24 h d'immersion à celle de P₁-Ref (68415 Ω.cm²). Ceci peut indiquer le fait que l'activité électrochimique du CHROMATE de ZINC dans le primaire P₂ (volume de liant élevé) n'est pas encore optimale. Il est intéressant de remarquer que P₂-NALZIN II présente les plus fortes prévisions de R_{pMAX} lorsque la formule est optimisée alors qu'au niveau 00, ce primaire donnait, dans les conditions du test, la moins bonne protection. Il apparaît que le pigment NALZIN II est particulièrement sensible à son niveau de formulation (CPV réduite, F_{v1}). Les propriétés de tenue à la corrosion conférées par les autres inhibiteurs n'évoluent pas sensiblement si l'on optimise les formules respectives.

2. Etude des diagrammes d'impédance d'échantillons peints

2.1. Justification de la technique utilisée :

Alors que la méthode de détermination de la résistance de polarisation apparente de métaux revêtus ne permet pas de différencier les processus intervenant dans un phénomène de corrosion, la technique d'impédancemétrie (voir en Partie annexe) peut nous aider à analyser ces différentes contributions et notamment d'accéder à la résistance de transfert de charges "Rt" directement liée à la densité de courant de corrosion, et à la résistance ionique liée à la porosité du film.

2.2. Conditions d'essais :

- * Nature du support : Acier laminé à froid de type XES (norme AFNOR NFA 36 401) dégraissé 1 heure dans des vapeurs de trichloréthane 1,1,1 puis 1 h d'immersion dans la Méthyl Ethyl Cétone
- * Mode d'application : Réglette spiralée N°61
- * Epaisseurs obtenues 10 à 12 μ
- * Ecart type par plaque échantillon : < 1 μ (sur 15 mesures)
- * Conditionnement avant tests : 1 semaine séchage en ambiance naturelle (T = 20-23°C, % H.R : 50-60)
- * Milieu d'étude : Solution NaCl 3% aérée, non agitée, pH = 5,0 non tamponné, T = 30°C
- * Surface explorée : So = 5,7 cm²
- * Surtension imposée : 10 mV
- * Domaine de fréquence balayé : [10⁻² - 10⁵] Hz

Remarque : Seuls les niveaux (00) sont ici étudiés. Les fractions volumiques en liant et en pigment inhibiteur des différents primaires sont donc les mêmes que pour les primaires de référence.

Des diagrammes d'impédance ont été réalisés sur des échantillons n'ayant pas subi de vieillissement et des échantillons exposés sur la station de vieillissement de l'usine de Saultain dans les conditions suivantes :

- * Lieu: Station de vieillissement naturel-Usine PPG FRANCE (NORD)
- * Orientation : SUD
- * Durée : 1 an
- * pH moyen des eaux de pluie sur le site (moyenne sur 1 an): 6,3

2.3. Présentation des résultats et discussion

CAS DU PRIMAIRE P₁ Echantillons non vieillis

INHIBITEURS		CHROMATE DE ZINC	BORATE DE ZINC	SICOR BZN	HEUCOPHOS ZPA	NALZIN II
TEMPS D'IMMERSION						
24H	Cd Rt	Diffusion Diffusion	76 9690	46 34200	50 14820	109 14535
48H	Cd Rt	49 94734	75 4580	100 15960	633 5415	104 7125
8 jours	Cd Rt	166 6384	Diffusion	Diffusion	Diffusion	Diffusion

TABLEAU 26 : Evolution de la valeur de la capacité de double couche Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$) et de la résistance de transfert de charges Rt ($\Omega.\text{cm}^2$) en fonction du temps d'immersion

INHIBITEURS	CHROMATE DE ZINC	BORATE DE ZINC	SICOR BZN	HEUCOPHOS ZPA	NALZIN II
TEMPS D'IMMERSION					
24H	22800	114	1425	46	285
48H	456	51	171	0	57
8 jours	114	34	40	57	86

TABLEAU 27 : Evolution de la résistance ionique R_i du revêtement ($\Omega.\text{cm}^2$) en fonction du temps d'immersion

Nous observons un mécanisme de diffusion dans deux cas de figure :

* Après 24H d'immersion dans le cas de [P₁-CHROMATE DE Zn], la résistance ionique est importante (22800 Ω.cm²). Ceci nous indique que la sensibilité du revêtement à la pénétration de l'électrolyte due à la présence d'inhibiteur est beaucoup plus faible que dans le cas des inhibiteurs candidats(SICOR BZN présente la plus forte valeur de R_i (14250Ω.cm²) après 24H d'immersion). L'observation des courbes suivantes nous laisse entrevoir un mécanisme de diffusion convective [25,26] pour P₁CHROMATE :

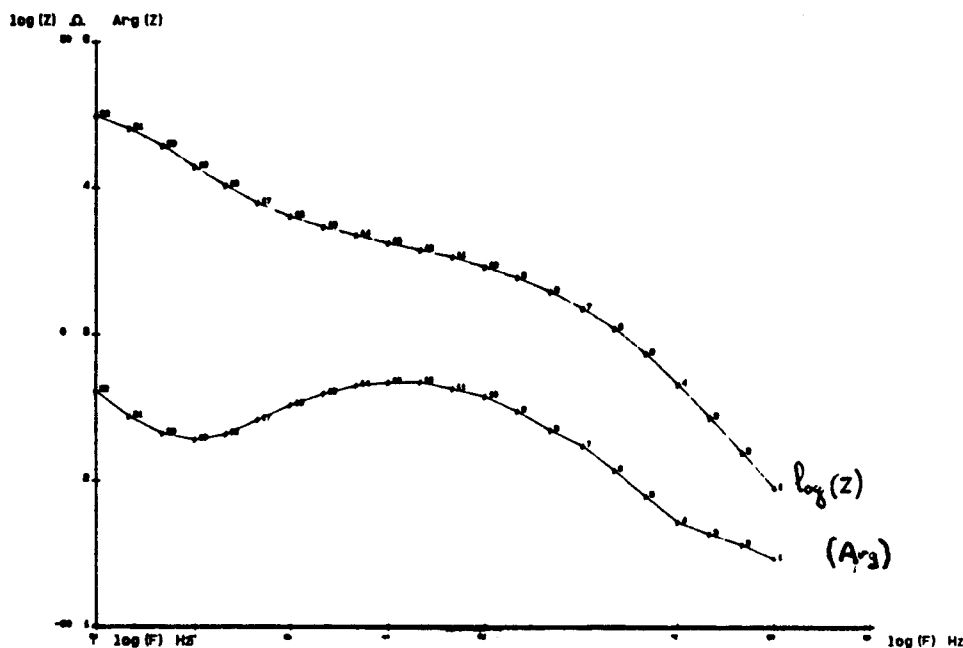


FIGURE 20 : Courbes $\log(Z)$ et $\log(Arg)$ en fonction de la fréquence pour P₁-CHROMATE de Zn

En effet, dans le domaine des basses fréquences [10^{-2} ; 2,15] Hz nous avons une pente $\frac{\log(Z)}{\log(F)} = -0,21$ et un angle de déphasage voisin de $\frac{\pi}{8}$.

L'accès à la résistance de transfert de charges n'est pas ici possible.

* Après 8 jours d'immersion pour tous les inhibiteurs candidats, les résistances ioniques observées sont très faibles. L'observation des courbes $\log(Z) = f(\text{Fréquence})$ et $\log(Arg) = f(\text{Fréquence})$ (dont exemple est donné ci-dessous pour P₁-BORATE) nous montre que l'on est en présence d'une impédance de diffusion de WARBURG.

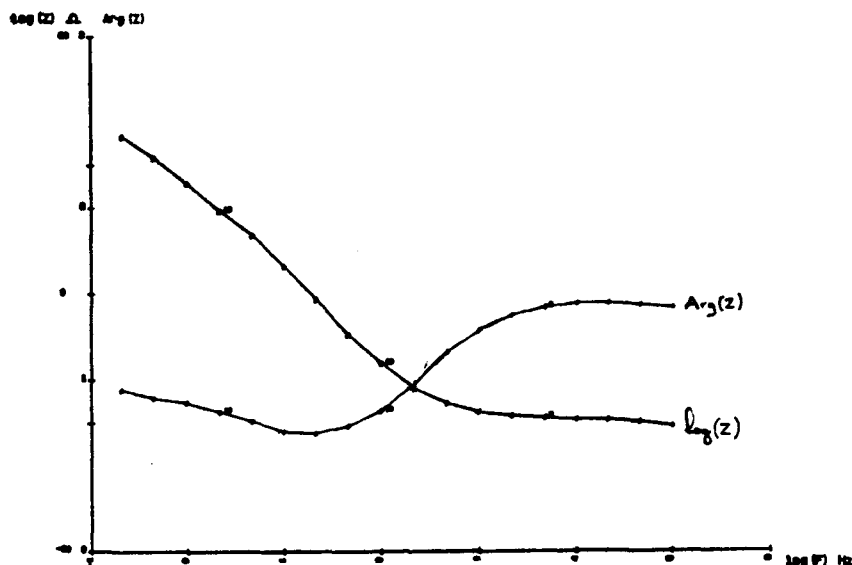
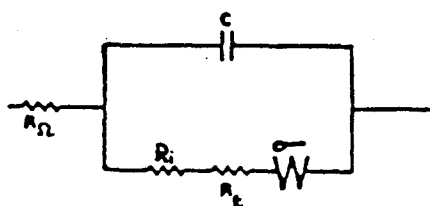


FIGURE 21 : Courbes $\log(Z)$ et $\log(\text{Arg})$ en fonction de la fréquence dans le cas de P_1 -BORATE

Nous notons une pente $\frac{\log(Z)}{\log(F)} = -0,51$ et un angle de déphasage de $\frac{\pi}{4}$

Nous pouvons attribuer cette impédance à la diffusion de l'oxygène au sein de la double couche.

MANSFELD [26] propose le circuit électrique équivalent suivant :



C : capacité du revêtement

R_i : résistance ionique du revêtement

R_o : résistance de l'électrolyte

R_t : résistance de transfert de charges

σ : impédance de WARBURG

FIGURE 22 : Circuit électrique équivalent selon MANSFELD

Dans les autres cas de figure, nous sommes en présence d'un mécanisme d'activation et avons accès à la résistance de transfert de charges. Nous notons après 24h d'immersion, que la résistance ionique de [P_1 -SICOR BZN] présente un bon niveau ($1425 \Omega \cdot \text{cm}^2$) comparé aux autres primaires candidats. Parallèlement, la valeur de la résistance de transfert de charges R_t , obtenue pour [P_1 -SICOR BZN] est nettement supérieure à celle des autres primaires candidats après 24h et 48H d'immersion (34200 et $15960 \Omega \cdot \text{cm}^2$) mais reste inférieure à la valeur de R_t obtenue après 48H pour P_1 -Ref ($94734 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

Les pigments inhibiteurs candidats à forte activité électrochimique tels HEUCOPHOS ZPA et NALZIN II ne permettent pas d'obtenir, dans le cas du primaire P₁, au niveau de formulation 00, les meilleures propriétés de protection anticorrosion (dans nos conditions d'essais). Parmi les hypothèses que nous retenons pour expliquer ces différences, nous citerons:

* une sensibilisation du film liée à la présence du pigment inhibiteur, particulièrement vérifiée pour HEUCOPHOS ZPA.

* Une concentration non optimale de l'inhibiteur dans l'électrolyte du fait de la diffusion probablement rapide de cet électrolyte au sein du film de forte CPV réduite (faible taux de liant), donc de forte porosité.

Nous observons de faibles performances pour le BORATE DE ZINC. La partie "PHOSPHATE" du SICOR BZN crée donc la différence dans le cas du primaire P₁ au niveau de ce test.

Si nous établissons un classement sur la base des valeurs de Rt, après 24h d'immersion, nous obtenons :

1 CHROMATE DE Zn

2 SICOR BZN

3 HEUCOPHOS ZPA / NALZIN II

4 BORATE DE ZINC

CAS DU PRIMAIRE P₁
Echantillons vieillis

Plusieurs échantillons peints sont testés dans chaque cas de figure. Un temps d'immersion de 4H est choisi car il correspond de manière générale, dans le cas du primaire P₁ sur échantillons vieillis, au temps nécessaire pour découpler la contribution due au revêtement de celle liée au transfert de charges. D'autre part, après ce temps d'immersion court, nous estimons ne pas provoquer artificiellement la dissolution des espèces inhibitrices et pensons de ce fait pouvoir obtenir une vue représentative de l'état de protection apporté par les différents primaires après 1 an de vieillissement naturel dans les conditions précitées.

INHIBITEURS	CHROMATE DE ZINC	BORATE DE ZINC	SICOR BZN	HEUCOPHOS ZPA	NALZIN II
PROPRIETES					
Rt ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	48450	7410	42750	16530	20520
	35910	11400	57000	13395	18810
	48450	9120	-	15960	-
Cd ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	328	463	17	452	775
	95	301	25	553	389
	708	367	-	-	464

TABLEAU 28 : Valeurs de la résistance de transfert de charges Rt et de la capacité de double couche Cd pour les primaires P₁ vieillis après 4 h d'immersion.

INHIBITEURS	CHROMATE DE ZINC	BORATE DE ZINC	SICOR BZN	HEUCOPHOS ZPA	NALZIN II
PROPRIETES					
Ri ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	5700	29	1425	1140	228
	2850	114	1026	285	200
	2850	86	-	285	-

TABLEAU 29 : Valeurs de la résistance ionique Ri des primaires P₁ vieillis après 4H d'immersion

Aucun processus de diffusion n'est observé dans le cas d'un vieillissement naturel après 4H d'immersion. Pour un film non vieilli, nous avons précédemment remarqué, après 24H d'immersion pour le primaire [P₁-CHROMATE DE ZINC] un phénomène de diffusion convective associée à une résistance ionique de valeur élevée (22800 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 24H d'immersion - de 2850 à 5700 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ dans notre cas présent). Cela traduit bien une altération du film liée au processus de vieillissement naturel.

Comme dans le cas d'échantillons non vieillis, nous observons ici un très bon comportement de [P₁-SICOR], ($R_t = 42750 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $57000 \Omega \cdot \text{cm}^2$), supérieur au primaire de référence [P₁-Ref] à base de chromate de zinc.

Un classement établi sur la base des valeurs de R_t donne :

- 1 SICOR BZN
- 2 CHROMATE DE ZINC
- 3 NALZIN II
- 4 HEUCOPHOS ZPA
- 5 BORATE DE ZINC

Ce classement est très voisin de celui obtenu dans le cas de primaires non vieillis.

CAS DU PRIMAIRE P₂
Echantillons non vieillis

Le temps nécessaire pour accéder à la résistance de transfert de charges est beaucoup plus long que pour le primaire P₁ comme le montrent les diagrammes de la Figure 23 ci-après (exemples donnés dans le cas de P₂-HEUCOPHOS).

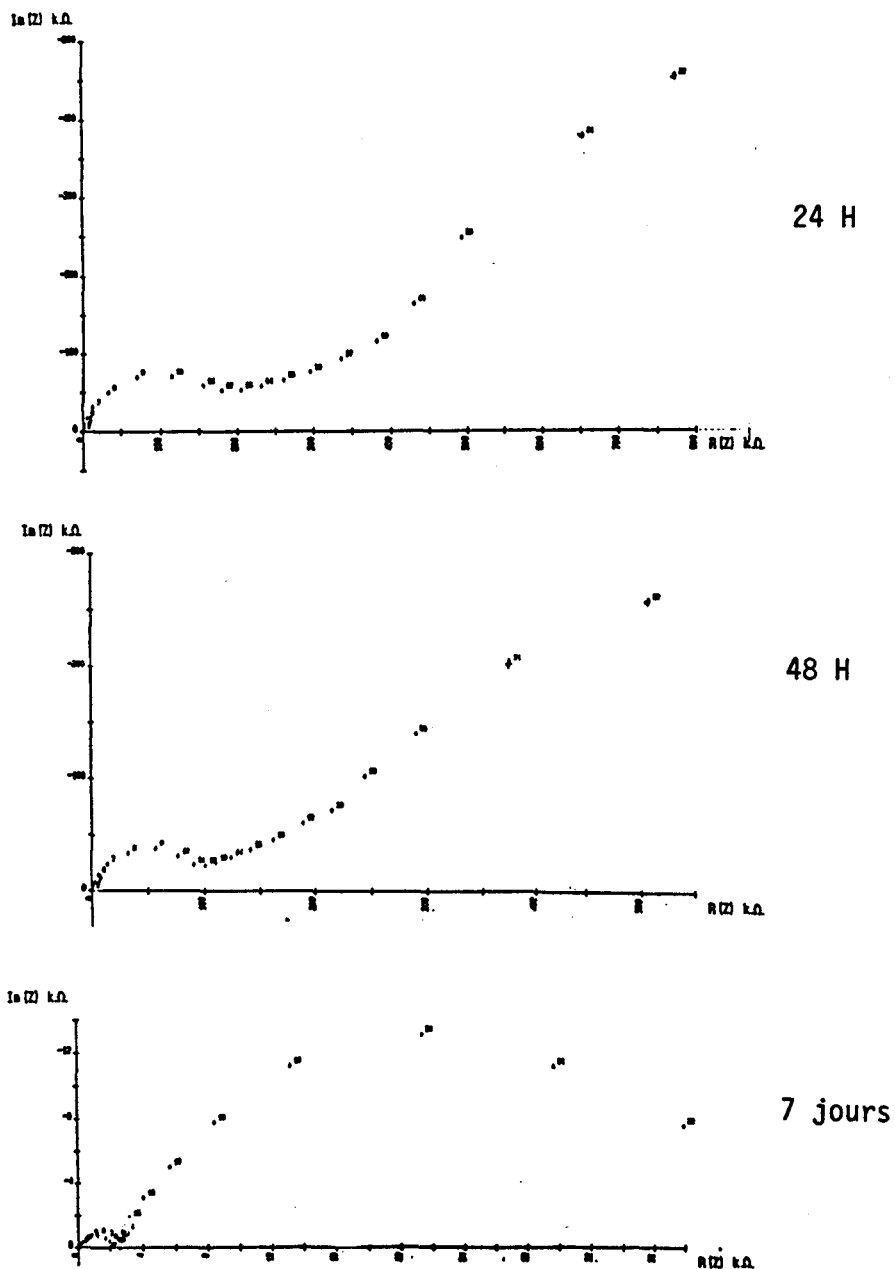


FIGURE 23 : Evolution du diagramme d'impédance de P₂-HEUCOPHOS en fonction du temps d'immersion

Les résultats présentés dans les tableaux qui suivent correspondent à 8 jours d'immersion. Dans le cas des primaires P_2 non vieillis, nous avons choisi de faire apparaître les capacités de revêtement C_i du fait des valeurs relativement élevées des résistances ioniques.

INHIBITEURS	CHROMATE DE ZINC	BORATE DE ZINC	SICOR BZN	HEUCOPHOS ZPA	NALZIN II
PROPRIETES					
R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Diffusion	57000	57000	239400	256500
C_d ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	Diffusion	60	28	14	18

TABLEAU 30 : Valeurs de la résistance de transfert de charges R_t et de la capacité de double couche C_d , des primaires P_2 après 8 jours d'immersion.

INHIBITEURS	CHROMATE DE ZINC	BORATE DE ZINC	SICOR BZN	HEUCOPHOS ZPA	NALZIN II
PROPRIETES					
R_i ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	25650	5700	684	13110	13680
C_i (nF/cm^2)	2	6	10	6	7

TABLEAU 31: Valeurs de la résistance ionique R_i et de la capacité de revêtement C_i , des différents primaires P_2 après 8 jours d'immersion.

Seul le cas de [P_2 -Ref] présente une caractéristique diffusionnelle comme le montre le diagramme d'impédance qui suit :

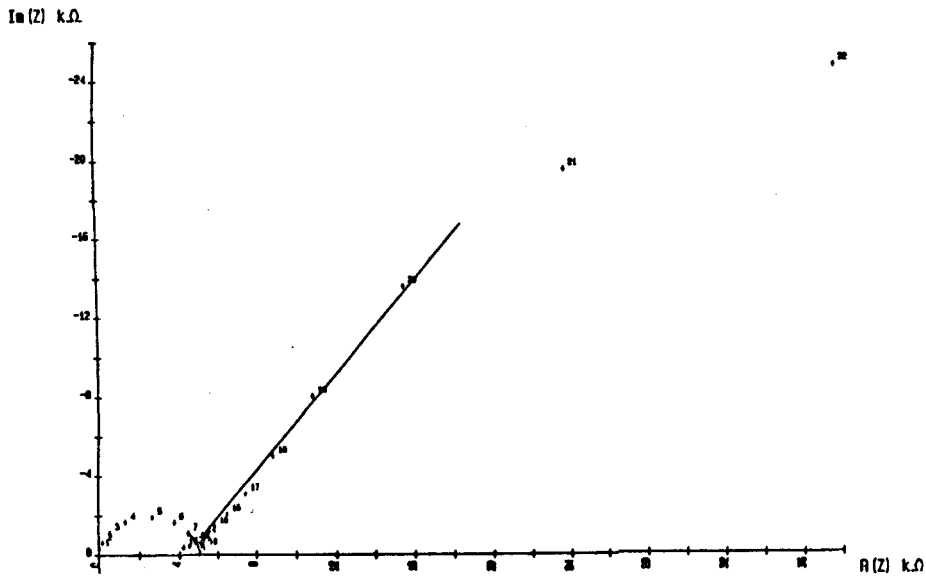


FIGURE 24 : Diagramme d'impédance de P_2 -Ref après 8 jours d'immersion

Dans ce cas précis [P_2 -Ref] ne pourra servir de base de comparaison. Nous notons généralement une résistance ionique beaucoup plus élevée pour les primaires P_2 que pour les primaires P_1 après le même temps d'immersion. Les différences entre les deux formulations (système liants et CPV réduite différents) en sont une explication. Rappelons que les primaires P_2 sont formulés à une CPV réduite beaucoup plus faible que P_1 (fraction volumique en liant plus élevée). Les valeurs de R_t obtenues sont d'un très bon niveau pour [P_2 -NALZIN] et [P_2 -HEUCOPHOS] (256500 et 239400 $\Omega \cdot \text{cm}^2$), très supérieures à celles obtenues pour [P_2 -BORATE] et [P_2 -SICOR] (57000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Le classement, sur la base des valeurs de R_t , établi à ce stade donne :

1. NALZIN II - HEUCOPHOS ZPA
3. BORATE DE ZINC - SICOR BZN

CAS DU PRIMAIRE P₂ Echantillons vieillis
--

INHIBITEURS	CHROMATE DE ZINC	BORATE DE ZINC	SICOR BZN	HEUCOPHOS ZPA	NALZIN II
PROPRIETES					
Rt	108300	22800	15960	99180	10260
($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	102600	15960	22800	148200	13680
	—	21660	19380	—	—
Cd	317	70	46	75	34
($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	752	46	70	50	54
	—	74	38	—	—

TABLEAU 32 : Valeurs de la résistance de transfert de charges Rt et de la capacité de double couche Cd, des primaires P₂ vieillis, après 20H d'immersion

INHIBITEURS	CHROMATE DE ZINC	BORATE DE ZINC	SICOR BZN	HEUCOPHOS ZPA	NALZIN II
PROPRIETES					
Ri	4560	143	86	3420	86
($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	1140	114	171	114000	86
	—	114	125	—	—

TABLEAU 33 : Valeurs de la résistance ionique Ri des primaires P₂ vieillis, après 20 H d'immersion

Dans le cas des primaires P₂ vieillis, 20h d'immersion sont nécessaires pour obtenir des diagrammes découplés.

Après 24H d'immersion, dans le cas d'échantillons non vieillis, nous étions en présence de résistances ioniques élevées, les phénomènes observés s'apparentant à un mécanisme de diffusion convective. Dans notre cas présent, après 20H d'immersion, les valeurs de R_i sont beaucoup plus faibles (ex. de 114 à 143 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour [P₂-BORATE] pour 5700 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ trouvé précédemment), à l'exception de [P₂-HEUCOPHOS] qui garde des valeurs élevées (3420 et 11400 $\Omega \cdot \text{cm}^2$).

On retrouve ce bon comportement de [P₂-HEUCOPHOS] au niveau des analyses de Rt. Les niveaux obtenus dans ce cas sont de l'ordre de grandeur de ceux obtenus pour P₂-Ref (99180 et 148200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour [P₂-HEUCOPHOS]; 102600 et 108300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour [P₂-Ref]).

Le primaire P₂ à base de NALZIN II a le plus mauvais comportement.

Le classement établi sur la base des valeurs de Rt donne :

1 CHROMATE DE ZINC / HEUCOPHOS ZPA

3 BORATE DE ZINC / SICOR BZN

5 NALZIN II

Comme dans le cas d'échantillons non vieillis, l'analyse par impédancemétrie place HEUCOPHOS ZPA comme meilleur candidat pour le primaire P₂.

Il est intéressant de remarquer que le pigment inhibiteur NALZIN II qui donnait d'excellentes propriétés pour P₂ non vieilli se comporte très mal après vieillissement naturel, c'est à dire lorsque la résistance ionique du revêtement a sensiblement diminué (13680 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour [P₂-NALZIN] non vieilli 86 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour [P₂-NALZIN] vieilli).

III. VIEILLISSEMENT NATUREL

1. Introduction

Dans cette partie très importante de l'étude, nous avons utilisé différentes techniques (vieillissement artificiel, techniques d'analyse électrochimique) en vue d'analyser et de comparer les performances des inhibiteurs retenus dans les primaires P₁ (alkyde) et P₂ (Ester d'époxy) sur acier de type XES, dégraissé non traité. Le vieillissement naturel demeure le mode de comparaison et d'analyse par excellence, des performances conférées aux primaires P₁ et P₂ par les différents inhibiteurs. Toutes les méthodes précédemment développées ont pour but d'appréhender les phénomènes de vieillissement naturel. Trop souvent dans le domaine industriel, on finit par oublier cet objectif qu'est la tenue aux conditions naturelles en privilégiant par exemple dans les cahiers des charges la tenue au brouillard salin.

Les échantillons exposés en station de vieillissement ont subi la même préparation que ceux utilisés pour les autres techniques.

Dans le cas du primaire P₁, seuls les niveaux 00 sont analysés ($\mathcal{A}_1 = 0,8$ / $F_{v1} = 0,08$). Pour le primaire P₂, les niveaux 00 ($\mathcal{A}_1 = 0,43$ / $F_{v1} = 0,24$), 11 ($\mathcal{A}_1 = 0,53$ / $F_{v1} = 0,48$) et -11 ($\mathcal{A}_1 = 0,33$ / $F_{v1} = 0,48$) sont pris en compte.

2. Présentation des résultats et discussion

Les classements sont obtenus en considérant le degré d'enrouillement général.

PRIMAIRE P₁ (niveau 00)

- 1 CHROMATE DE ZINC
- 2 NALZIN II
- 3 HEUCOPHOS ZPA
- 4 SICOR BZN
- 5 BORATE DE ZINC

PRIMAIRE P₂

NIVEAU 00	NIVEAU 11	NIVEAU -11
1 CHROMATE DE Zn	/	/
2 NALZIN II	1 NALZIN II	1 NALZIN II
HEUCOPHOS ZPA	2 SICOR BZN	2 HEUCOPHOS ZPA
4 SICOR BZN	3 HEUCOPHOS ZPA	SICOR BZN
5 BORATE DE ZINC	4 BORATE DE Zinc	4 BORATE DE ZINC

TABLEAU 34 : Primaire P₂ - Classement du vieillissement naturel aux différents niveaux de formulation

Aux niveaux 00 (niveaux correspondant à P₁-Ref et P₂-Ref), les meilleurs résultats sont obtenus avec le CHROMATE DE ZINC, les plus mauvaises avec le BORATE DE ZINC. Les pigments inhibiteurs à forte activité électrochimique (HEUCOPHOS ZPA et NALZIN II) présentent également de bons comportements. NALZIN II notamment, après un an de vieillissement naturel, confère au primaire P₂ des propriétés anticorrosion proches de celles obtenues avec le chromate de zinc.

Dans le cas du primaire P₂, il est intéressant de comparer les niveaux 11 et -11.

NALZIN(-11)	<	NALZIN(11)
SICOR(-11)	>	SICOR(11)
HEUCOPHOS (-11)	>>	HEUCOPHOS (11)
BORATE (-11)	=	BORATE (11)

La faible activité électrochimique du BORATE DE ZINC se retrouve ici.

Si les meilleurs résultats pour NALZIN II sont obtenus au niveau 11 (Volume de liant dans le revêtement au niveau bas dans le domaine considéré), pour SICOR BZN et HEUCOPHOS ZPA une CPV réduite basse (volume de liant élevé) améliore la protection. Nous avons observé lors des tests d'immersion un cloquage important avec ces deux derniers inhibiteurs. Une CPV réduite basse permet dans ce cas d'augmenter l'effet barrière dû au volume de liant présent dans le revêtement.

CONCLUSION DU CHAPITRE 3

La comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques s'impose.

PRIMAIRE P₁

VEILLISSEMENT NATUREL Niveau 00

- 1 CHROMATE DE ZINC
- 2 NALZIN II
- 3 HEUCOPHOS ZPA
- 4 SICOR BZN
- 5 BORATE DE ZINC

VEILLISSEMENT ARTIFICIEL Niveau 00

TEST D'IMMERSION	BROUILLARD SALIN C _{ROO}	BROUILLARD SALIN C _{RMAX}
1 CHROMATE DE Zn Cloquage dense pour les autres	1 CHROMATE DE Zn 2 BORATE DE Zn SICOR BZN 4 NALZIN II 5 HEUCOPHOS ZPA	/ 1 BORATE DE Zn SICOR BZN 3 NALZIN II 4 HEUCOPHOS ZPA

ANALYSE ELECTROCHIMIQUE

RESISTANCE DE POLARISATION		IMPEDANCEMETRIE	
R _{p00} *	R _{pMAX} estimé	R _{t00} non veilli	R _{t00} vieilli
1 CHROMATE 2 NALZIN II 3 SICOR BORATE 5 HEUCOPHOS	/ 1 HEUCOPHOS 2 NALZIN II 3 BORATE 4 SICOR	1 CHROMATE 2 SICOR 3 NALZIN II HEUCOPHOS 5 BORATE	1 SICOR 2 CHROMATE 3 NALZIN II 4 HEUCOPHOS 5 BORATE

* 00 : niveau de formulation de P₁-Ref

* Le CHROMATE DE ZINC présente d'excellentes propriétés quel que soit le test considéré.

* Le classement obtenu pour le vieillissement naturel (1 an d'exposition) est très proche de celui concernant l'activité électrochimique des solutions inhibitrices saturées. Nous notons que les pigments inhibiteurs dont les solutions saturées donnent les plus fortes valeurs de résistance de polarisation apparente sont ceux qui confèrent (après un an d'exposition à la station de SAULTAIN) les meilleures protections contre la corrosion pour le primaire P₁.

* Le test du brouillard salin (NFX 41 002) privilégie les pigments inhibiteurs dont l'activité électrochimique est " faible " (BORATE DE ZINC/SICOR BZN).

Nous avons noté lors de l'étude de la résistance de polarisation apparente des solutions une faible dépendance de log R_p vis à vis de la concentration pour ces deux inhibiteurs. L'interprétation que nous avons donné par la suite pour expliquer le mauvais comportement des inhibiteurs candidats à "forte activité électrochimique" était que la vitesse de diffusion des vapeurs d'électrolyte à travers le revêtement peu protecteur ($\lambda_i = 0,80$) ne permettait pas d'obtenir une dissolution suffisante pour une protection de bon niveau.

* La recherche des R_pMAX nous montre dans le cas de P₁, qu'une optimisation des formulations favoriserait l'utilisation des inhibiteurs "actifs" HEUCOPHOS et NALZIN II.

* L'analyse des résistances de transfert de charges sur échantillons vieillis donne un classement voisin de celui constaté pour les échantillons non vieillis. Les pigments inhibiteurs les plus actifs n'apparaissent pas ici comme étant les plus performants. Le SICOR BZN est privilégié, alors que l'observation des échantillons vieillis naturellement ne le place pas comme meilleur candidat au remplacement du CHROMATE DE ZINC.

Le point commun concerne le BORATE DE ZINC qui est en vieillissement naturel le plus mauvais inhibiteur.

La sensibilisation du film de peinture liée à la présence des inhibiteurs y est accentuée (cloquage de type D10). Les résistances ioniques des revêtements [20,26] sont faibles ce qui traduit une porosité importante du revêtement.

PRIMAIRE P₂**VIEILLISSEMENT NATUREL**

NIVEAU 00	NIVEAU 11	NIVEAU -11
1 CHROMATE DE Zn 2 NALZIN II HEUCOPHOS ZPA 4 SICOR BZN 5 BORATE DE ZINC	/ 1 NALZIN II 2 SICOR BZN 3 HEUCOPHOS ZPA 4 BORATE DE Zinc	/ 1 NALZIN II 2 HEUCOPHOS ZPA SICOR BZN 4 BORATE DE ZINC

**VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL
Niveau 00**

TEST D'IMMERSION	BROUILLARD SALIN
1 CHROMATE DE Zn 2 NALZIN II 3 BORATE DE Zn 4 SICOR BZN 5 HEUCOPHOS	1 CHROMATE DE Zn 2 BORATE DE Zn 3 NALZIN II 4 SICOR BZN HEUCOPHOS

ANALYSE ELECTROCHIMIQUE

RESISTANCE DE POLARISATION	IMPEDANCEMETRIE
----------------------------	-----------------

R _{p00} *	R _{pmax}	R _{t00} non vieilli	R _{t00} vieilli
1 CHROMATE 2 SICOR 3 HEUCOPHOS 4 BORATE 5 NALZIN II	/ 1 NALZIN II 2 SICOR 3 BORATE 4 HEUCOPHOS	/ 1 NALZIN II HEUCOPHOS 3 BORATE SICOR	1 CHROMATE HEUCOPHOS 3 BORATE SICOR 5 NALZIN II

* 00 : Niveau de formulation de P₂-Ref

La comparaison des classements obtenus par impédancemétrie sur échantillons non vieillis et vieillis révèle une différence intéressante.

Dans le premier cas, 8 jours d'immersion sont nécessaires pour accéder à la résistance de transfert de charge R_t . Le revêtement P_2 constitue une barrière importante vis à vis de la diffusion de l'électrolyte. Les pigments les plus " actifs " (NALZIN II et HEUCOPHOS ZPA) présentent les meilleures performances, ce qui est en accord avec les valeurs de R_p obtenues sur les solutions saturées et le classement obtenu en vieillissement naturel.

Après vieillissement naturel, du fait des processus de dégradation [27], le film devient plus poreux, la résistance ionique R_i chute, la pénétration de l'électrolyte est facilitée. Le pigment HEUCOPHOS ZPA présente encore de bonnes propriétés. Il n'en va pas de même pour NALZIN II, le primaire correspondant ayant subi une forte chute de R_i .

* L'optimisation des formules permet d'envisager pour le primaire P_2 -NALZIN II les plus fortes valeurs de R_p .

* Outre le CHROMATE DE ZINC que l'on trouve systématiquement en tête de classement, le test du brouillard salin privilégie le BORATE DE ZINC (comme dans le cas de P_1 et NALZIN II).

Par contre SICOR BZN et HEUCOPHOS ZPA ont de mauvaises performances. Si l'interprétation concernant le BORATE DE ZINC peut être la même que dans le cas du primaire P_1 [$\log(R_p)$ de la solution indépendant de la concentration dans le domaine considéré $CS/4 - Cs$] pour SICOR BZN et HEUCOPHOS ZPA nous pensons que les mauvaises performances sont liées à la sensibilisation du film du fait de la présence de ces inhibiteurs. L'observation des résultats concernant le test d'immersion montre en effet que les degrés de cloquage les plus importants sont obtenus pour SICOR BZN (D_{10}) et HEUCOPHOS ZPA (D_8 , D_{10}).

CHAPITRE 4

OPTIMISATION DU PRIMAIRE P₂ DANS LE CADRE DU CAHIER DES CHARGES

I. INTRODUCTION

L'ensemble des méthodes développées dans le Chapitre 3 nous a permis d'étudier le comportement des différents inhibiteurs candidats dans les primaires P₁ et P₂, et de prévoir leurs performances en fonction du milieu d'exposition. Nous allons ici nous consacrer au cas du primaire P₂.

Le cahier des charges de tenue à la corrosion retenu généralement est le suivant :

- TENUE AU BROUILLARD SALIN (plaques d'acier dégraissés, non traitées) : 250 h pour une épaisseur moyenne de 30 microns.

- TENUE AU BAC FORD (Immersion dans de l'eau déminéralisée à T=40°C) : 400 h pour des échantillons préparés comme pour le test précédent.

Le temps de séchage des peintures avant test est de deux semaines (T = 20 à 23°C % HR : 50 à 60)

L'analyse des résultats de brouillard salin nous conduit à privilégier le pigment inhibiteur BORATE DE ZINC. Ceci peut sembler incohérent si l'on considère son activité électrochimique relativement faible et la tenue prévisible en vieillissement naturel. Le respect du cahier des charges demeure néanmoins un impératif. NOUS PENSONS QUE DES TECHNIQUES MODERNES TELLES QUE L'IMPEDANCEMETRIE BOUSCULERONT DANS UN FUTUR PROCHE UNE CONCEPTION ENCORE EMPIRIQUE DE LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION.

L'étude de la résistance de polarisation apparente des échantillons peints en fonction de λ_1 et Fv(BORATE) avait conduit au modèle suivant (dans le domaine considéré) :

$$R_p = 41178 + 3811X_1 + 7624X_2 - 8523X_1^2$$

Au niveau $X_1 = 0$ (correspondant à $\lambda_1 = 0,43$ - niveau de P₂-Ref) les meilleures performances du revêtement sont obtenues pour $X_2 = 1$ (fraction volumique en inhibiteur = deux fois celle de P₂-Ref). Pour cette raison, le primaire [P₂-BORATE DE ZINC] retenu sera formulé de la manière suivante :

$$\lambda_1 = 0,43$$

$$Fv(\text{Borate de Zinc}) = 0,48$$

II. PROBLEME POSE

Si la tenue au brouillard salin ne doit pas présenter de problème particulier, le test d'immersion provoque dans le cas de [P₂-BORATE] un cloquage relativement important (M10 à D10), largement confirmé dans le cas du test " Bac FORD " défini précédemment.

Le chromate de Zinc n'occasionne pas ce problème en dépit d'une dissolution active (4.10^{-3} mole/l après 6h à pH 7 pour chromate de zinc, entre $6,1.10^{-5}$ et $1,6.10^{-4}$ mole/l pour les inhibiteurs candidats).

Les essais d'impédancemétrie nous avaient permis d'observer des valeurs de résistance ionique d'un haut niveau, associées à des valeurs de résistance de transfert de charges élevées.

L'objet de cette partie va donc consister à éliminer la sensibilisation due au BORATE DE ZINC en renforçant l'adhérence du revêtement.

III. INFLUENCE DE PROMOTEURS D'ADHERENCE

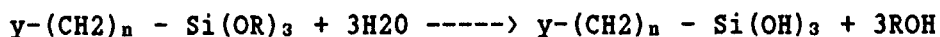
Pour renforcer l'adhérence, lors des tests d'immersion, du revêtement sur le support, nous voulons créer à l'interface [Métal-revêtement] un pontage par le biais de promoteurs d'adhérence.

Les produits testés sont les suivants :

3 GLYCIDYL OXYPROPYL TRIMETHOXYSILANE
(GTS)

Mode d'action proposé

* Hydrolyse du silane :



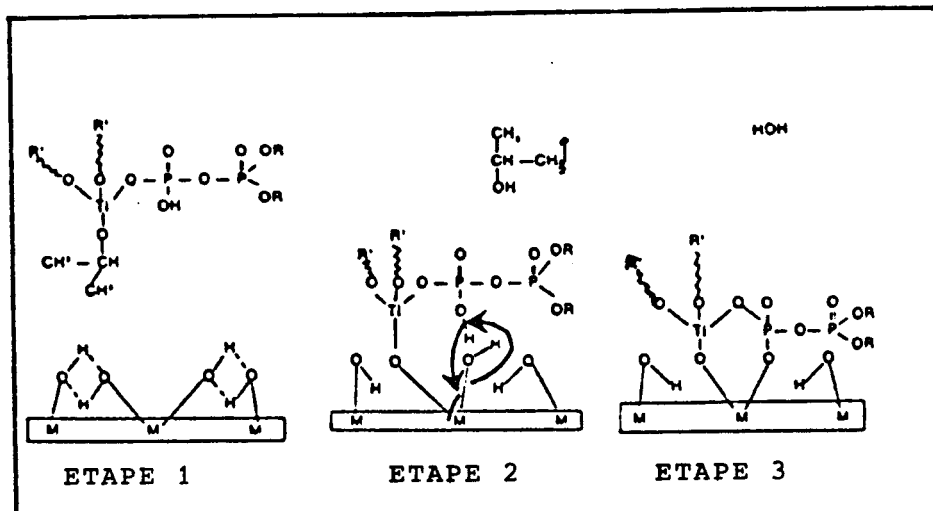
* Liaison avec la surface : mal connue dans le cas des surfaces métalliques. On attribue en général l'adhérence au support, à la présence de liaisons de type Van Der Waals.

* liaison avec le polymère : se fait par le biais de la fonction disponible (dans le cas présent : groupement Epoxy)

Concentrations testées : 0,2% - 0,5% - 1%

**DIOCTYL PYROPHOSPHATO OXYACETATE DE TITANE
(DOPOATI)**

Mode d'action proposé [28]



Concentrations testées : 0,2% - 0,5% - 1%

SULFONATE DE CALCIUM

Mode d'action proposé : Mécanisme d'adsorption à l'interface [Métal-Revêtement].

Concentrations testées : 5% - 10%

IV. RESULTATS ET DISCUSSION

1. Influence sur la tenue au test d'immersion (BAC FORD):

Le [DOPOATi] aux concentrations de 0,5 et 1% et le sulfonate de calcium aux concentrations de 5 et 10% confèrent d'excellentes propriétés d'adhérence au primaire [P₂-BORATE] dans les conditions du test. Aucun cloquage n'est observé.

Par contre, le GTS (quelque soit la concentration) n'améliore pas l'adhérence du revêtement sur l'acier dégraissé. Un cloquage de type D₈ est observé.

2. Influence sur la tenue au brouillard salin

Les performances de tenue au brouillard salin ne sont pas modifiées. Nous observons par contre dans le cas du sulfonate de calcium un gain d'adhérence significatif après le test.

3. Influence sur l'impédance du revêtement

Les diagrammes ci-dessous présentent le comportement de $[P_2\text{-BORATE}]$ et $[P_2\text{-BORATE} + 1\% \text{ DOPOATi}]$, immergés durant cinq jours dans une solution de NaCl 3%, aérée, non agitée de pH = 5,0 non tamponné.

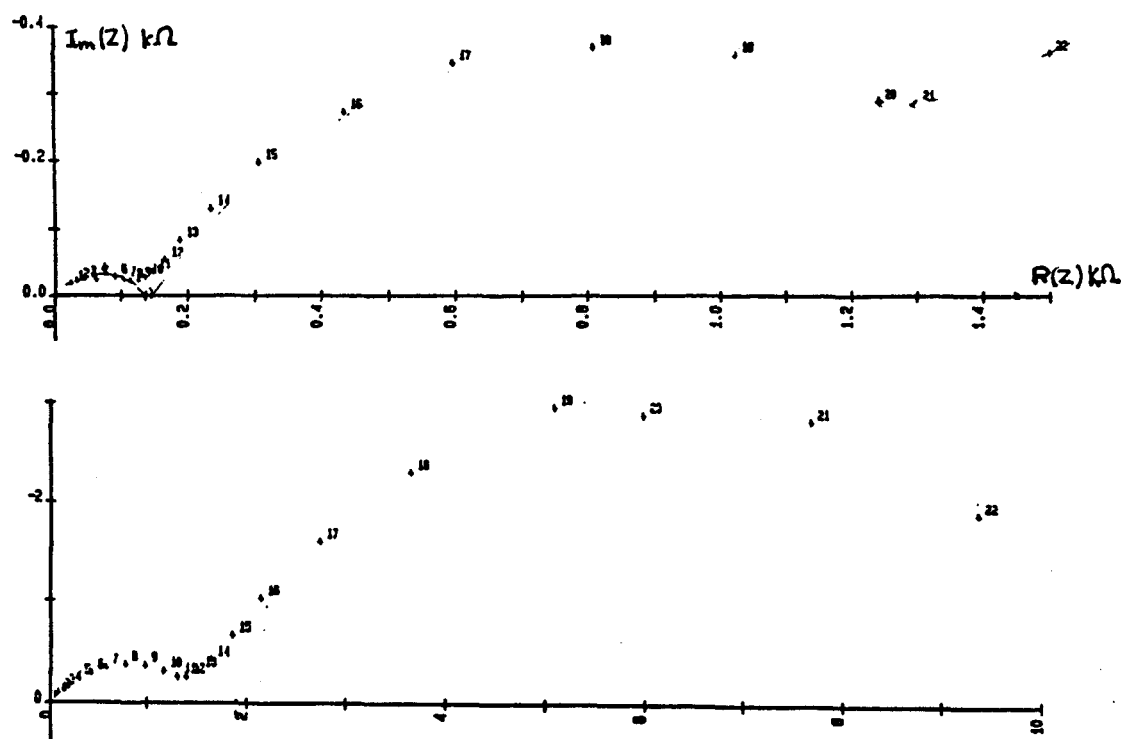


FIGURE 25 : Diagrammes d'impédance de $P_2\text{-BORATE}$ et de $P_2\text{-BORATE} + 1\% \text{ DOPOATi}$

Nous observons, du fait de la présence du promoteur d'adhérence, une augmentation importante de la résistance ionique du revêtement ($R_i = 0,74 k\Omega \cdot \text{cm}^2$ dans le cas de $[P_2\text{-BORATE}]$, $R_i = 11,4 k\Omega \cdot \text{cm}^2$ dans le cas de $[P_2\text{-BORATE} + \text{DOPOATi}]$).

Ceci traduit le gain d'adhérence et la difficulté que rencontre l'électrolyte pour diffuser jusqu'à l'interface. Parallèlement, la résistance de transfert de charges R_t augmente (De $6,84 k\Omega \cdot \text{cm}^2$ à $51,3 k\Omega \cdot \text{cm}^2$) résultat d'une résistance à la corrosion singulièrement améliorée. La diminution, ou l'élimination des zones de cloquage induisent une diminution de la densité du courant de corrosion, la surface concernée par les mécanismes de corrosion étant réduite en conséquence.

CONCLUSION DU CHAPITRE 4

Les problèmes de cloquage rencontrés lors des tests d'immersion étaient dûs à une perte d'adhérence du revêtement du fait de la pénétration de l'électrolyte jusqu'à l'interface.

Après avoir sélectionné trois promoteurs d'adhérence de nature différente, nous avons observé pour deux d'entre eux (DOPOATi et Sulfonate de calcium) un gain significatif d'adhérence associé à des performances anticorrosion améliorées.

Dans le cas du vieillissement au brouillard salin, le sulfonate de calcium permet d'obtenir une adhérence du primaire [P₂-BORATE], supérieure à celle obtenue avec le DOPOATi.

Les faibles concentrations utilisées dans le cas du DOPOATi et les performances conférées par ce composé au primaire [P₂-BORATE] lors du test d'immersion sont également très intéressantes à retenir.

Remarque : L'efficacité de ces deux composants a été vérifiée avec succès dans le cas du primaire P₂ avec les autres inhibiteurs candidats.

CONCLUSION GENERALE

Dans cette étude, nous avons voulu comparer les performances de nouveaux pigments inhibiteurs dans deux primaires destinés à la protection anticorrosion de l'acier nu.

Cette comparaison a été faite par rapport au Chromate de zinc considéré toxique depuis une évolution récente de la législation.

Outre les méthodes d'analyse classiques :

- * Vieillissement en exposition naturelle

- * Vieillissement artificiel (brouillard salin, test d'immersion),

nous avons privilégié les techniques d'analyse électrochimique, telles que la résistance de polarisation apparente et l'impédancemétrie, en vue d'étudier les comportements de ces inhibiteurs en fonction des paramètres de formulation [CPV réduite/Fraction volumique en inhibiteur].

L'étude préalable de la résistance de polarisation apparente des solutions de pigment inhibiteur en contact avec une électrode d'acier nu, a donné des résultats corrélés avec le vieillissement naturel.

Notamment les pigments inhibiteurs dont les solutions saturées donnent les plus fortes valeurs de résistance de polarisation, confèrent aux primaires testés les meilleures propriétés de tenue à la corrosion.

L'application des techniques d'analyse électrochimique aux échantillons d'acier peint nous ont permis d'attirer l'attention sur le danger d'utilisation du test de brouillard salin (NFX 41002), souvent retenu dans les cahiers des charges, dans le cas des nouveaux inhibiteurs.

En effet ce test privilégie le pigment à plus faible activité électrochimique, dont les performances en vieillissement naturel sont les plus mauvaises. L'étude de la résistance de transfert de charges, obtenue à partir des diagrammes d'impédance, nous permet d'écarter cette possibilité.

Les écarts de performance observés entre les différents tests, dans le cas des nouveaux inhibiteurs testés, sont expliqués par la différence des modes de diffusion de l'électrolyte au sein du film de peinture :

- * Cycles adsorption-désorption pour le Vieillissement naturel

- * Diffusion de vapeur dans le cas du Brouillard salin

- * Diffusion continue d'une phase liquide dans le cas des techniques d'analyse électrochimique.

Les nouveaux inhibiteurs étudiés sensibilisent les revêtements à la pénétration de l'électrolyte. Les techniques d'analyse électrochimique

travaillant par immersion accentuent ce défaut, en particulier dans le cas d'un acier non phosphaté, en favorisant les phénomènes de cloquage liés à une perte d'adhérence à l'interface [Métal-Revêtement].

L'étude de la résistance de polarisation apparente en fonction de la CPV réduite λ et de la fraction volumique en inhibiteur F_v montre qu'il y a généralement amélioration des propriétés de tenue à la corrosion lorsque les volumes de liant et d'inhibiteur dans la peinture augmentent.

L'ensemble des techniques utilisées a mis en évidence la nécessité d'associer au pigment inhibiteur un promoteur d'adhérence adapté à la nature du liant, de manière à éliminer le problème de sensibilisation du film de peinture à la pénétration de l'eau.

L'analyse par impédancemétrie a montré que la résistance ionique du revêtement augmentait très significativement après incorporation dans la peinture de Dioctyl Pyrophosphato Oxyacétate de Titane. Ceci traduit une résistance accrue de l'interface [Métal-Peinture] à la diffusion de l'eau. En parallèle, nous avons observé une augmentation de la résistance de transfert de charges, donc des propriétés de tenue à la corrosion.

Dans la recherche d'un pigment susceptible de remplacer le Chromate de zinc, aux performances excellentes que que soit le test retenu, il apparaît nécessaire de privilégier l'inhibiteur présentant la meilleure activité électrochimique et la plus faible sensibilisation du revêtement.

Ces deux paramètres allant rarement de pair, l'utilisation de promoteurs d'adhérence doit permettre d'élargir le champ d'investigation.

Dans notre cas de figure nous recommandons l'utilisation du phosphite de zinc NALZIN II associé au Dioctyl Pyrophosphato Oxyacétate de Titane.

Parmi les suggestions que nous proposons en vue de promouvoir l'efficacité des nouveaux inhibiteurs nous privilégions la suivante:

* Procéder au traitement préalable des pigments inhibiteurs présentant les meilleurs comportements électrochimiques par un promoteur d'adhérence judicieusement choisi en fonction de ses affinités pour l'inhibiteur et le polymère présents dans la peinture.

D'autre part la recherche d'un cycle de vieillissement s'impose qui prendra en compte la photodégradation des polymères et les cycles Adsorption-Désorption .

BIBLIOGRAPHIE

- 1- CABRILLAC C.
Pour une approche moderne des problèmes d'anticorrosion
GALVANO-ORGANO, Octobre 1989, page 795
- 2- ROBU C. ORBAN N. VARGA G.
Anticorrosive lead free pigments
POLYMERS PAINT JOURNAL, Vol.177, N°4197, 1987, pages 566-569
- 3- M. FISHER, W. GRUNER und G. REINHARD
Sektion Chemie der Technischen Universität DRESDEN-DDR
Zum einfluss des Borat-anions auf die elektrochemischen eigenschaften
des Eisens in wassrigen losungen
CORROSION SCIENCE, Vol.15, 1975, Pages 279 à 293
- 4- FLORIANOVITCH G.M, KATREVITCH A.N, KOLOTYRKIN Ya.M.
Karpov Institute of Physical Chemistry 107120 MOSCOW USSR
Mechanism of inhibiting action of phosphate ions on anodic dissolution
of active iron electrode
- 5- DEPIREUX J, PIENS M.
Laboratoire I.V.P LIMELETTE BELGIQUE
Comportement électrochimique des pigments chromates et phosphates par
interprétation des diagrammes d'impédance
15^e CONGRES FATIPEC, VENISE, 1986, page 183
- 6- SHAW P.
Golden Gate Society for coatings Technology
Corrosion inhibitive performance of some commercial water-reducible
non-toxic primers
JOURNAL OF COATINGS TECHNOLOGY, Vol.53, N°682, Nov.1981, pages 29 à 36
- 7- BETTAN B.
Activated zinc phosphate anti-corrosive pigment
PAINT AND RESIN, Fev.1986, pages 16 à 19
- 8- GERHARD A. and BITTNER A.
GmbH and Co.KG Langelsheim WEST GERMANY
Formulating rules for developping the full replacement potentiel of
second generation phosphate anti-corrosive pigments
EUROPEAN SUPPLEMENT TO POLYMERS PAINT COLOUR-JOURNAL
Oct.1985, pages 127 à 132
- 9- TRAISNEL M, LEROY J.M
Laboratoire de chimie analytique et physicochimie des solides
Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE
Etude d'inhibiteurs de corrosion pour des peintures primaires
Rapport de fin de contrat [ENSCL-PPG] Décembre 1985

- 10- HAROLD DR, WEISBERG E.
Mineral Pigment Corporation MUIKIRK MD
CHROMATE AND MOLYBDATE PIGMENTS
Reprinted from PAINT AND VARNISH PRODUCTION, mars 1968
- 11- WIENAND H, OSTERTAG W.
BASF AG 67 LUDWIGSHAFFEN (Rhein) WEST GERMANY
Recent developments in organic anticorrosion pigments
MODERN PAINT AND COATINGS, Nov. 1984, pages 38 à 48
- 12- KALEWICZ
Research and Development Lab, Ets Derivery FRANCE
Novel corrosion inhibitors
JOCCA, Déc. 1985, pages 299 à 305
- 13- THOMAS J.G.N
National Physical Laboratory TEDDINGTON MIDDLESSEX UK
Some new fundamental aspects in corrosion inhibition
5th EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITORS, FERRARA, Sept 1980,
Vol.2, pages 453 à 470
- 14- MEYER G.
Jager Chemie BASEL A.G.
Les principales fonctions des pigments réactifs comme constituants des peintures protectrices du fer
10^e CONGRES AFTPV - ROUEN 1973
- 15- POURBAIX M.
Belgian center for corrosion study CEBELCOR, BRUSSELS BELGIAN
Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice
CORROSION SCIENCE, Vol.14, 1974, pages 25 à 82
- 16- LORENZ W.J.* and MANSFELD F. **
* Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, KARLSRUHE, W.G
** Rockwell International Science Center, THOUSAND OAKS, USA
Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods
CORROSION SCIENCE, Vol.21, 1981, pages 647 à 672
- 17- MANSFELD F.
The polarization resistance technique for measuring corrosion currents
EDITED BY FONTANA and STAEHLE, PIENM PRESS, 1976
- 18- VU QUANG K.
Etude de la corrosion à l'aide de la résistance de polarisation
JOURNEES D'ETUDE DU CENTRE FRANCAIS DE LA CORROSION, LYON, 5 Mars 1980
- 19- CIACHERA J.M.
Etude électrochimique concernant les pigments inhibiteurs de corrosion dans les peintures
IUT de LILLE, RAPPORT DE FIN DE STAGE, Juin 1982
- 20- HOCHART B.
Comparaison des propriétés pigmentaires de l'ortho et du pyrophosphate de zinc
Mémoire Ingénieur C.N.A.M, LILLE, 1984

- 21- CHAMPIGNY F.
Application des méthodes électrochimiques à la caractérisation de la tenue à la corrosion des tôles d'acier pré-revêtues
Thèse Docteur Ingénieur, 8 Janv. 1982, UER COMPIEGNE
- 22- BOX G.E.P, HUNTER W.G, HUNTER J.S.
Statistics for experimenters - An introduction to design, data analysis and model building
Edited by John WILEY and Sons, 1978
- 23- HULDEN M. and HANSEN C.M.
Scandinavian Paint and Printing Ink Research Inst. HORSHOLM DENMARK
Water permeation in coatings
PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, Vol.13, 1985, pages 171 à 194
- 24- BLAHNIK
Statni Vyzkumny ustav ochrany materialu, G.V. Akimova
PRAHA-9-BECHOVICE, CZECHOSLOVAKIA
Problems of measuring water sorption in organic coatings and films, and calculations of complicated instances of moistening
PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, Vol.11, 1983, pages 353 à 392
- 25- PIENS M, VERBIST R.
Laboratoire I.V.P, LIMELETTE, BELGIQUE
Diagrammes d'impédance d'électrodes protégées par un revêtement isolant
12^e CONGRES FATIPEC, AMSTERDAM, 1980, page 273
- 26- MANSFELD F, KENDIG M.W and TSAI S.
Evaluation of corrosion behavior of coated metals with AC impedance measurements
NATION.ASSOC.OF CORROS.ENGIN. Vol.38, N°9, Sept.1982, pages 478 à 485
- 27- AUMASSON M.
Le vieillissement solaire - la lumière et ses effets
CAOUTCHOUCS ET PLASTIQUES, N°631, Mai 1983, pages 91 à 94
- 28- MONTE S.J*, SUGERMAN Ph.D.*, SPINDEL S.**
* Kenrich Petrochemicals, Inc. BAYONNE, NEW JERSEY, USA
** DL laboratories, NEW YORK, USA
New corrosion resistance opportunities with titanate coupling agents in coatings
79th ANNUAL MEETING OF THE AICHe, MIAMI BEACH, Nov. 12-16, 1978
- 29- POUCHOL
Cours de chimie et physique des peintures
ECOLE DES PEINTURES DE LYON
- 30- PPG-INDUSTRIE FRANCE
Connaissance de la peinture-Documents interne

- 31- F.B STIEG
The influence of P.V.C on paint properties
PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, 1973, Pages 351 à 373
- 32- G.P BIERWAGEN
C.P.V.C calculations
JOURNAL OF PAINT TECHNOLOGY, 1972, Vol.44, N°574
- 33- M.A.KARAGUEUZOGLON et POISSON
Etude de brillance
DOUBLE LIAISON, Juin 1970
- 34- P.DEMOL
Méthode simple de recherche de la C.P.V.C pour des peintures en dispersion aqueuse
CONGRES FATIPEC 1972
- 35- BAVAY J.C, LEROY J.M.
Ecole Nationale Supérieure de Chimie De LILLE
La corrosion électrochimique-Stage de perfectionnement pour ingénieurs
Contrat de stage [ZIEGLER-ENSCL], 1981-1982
- 36- BEAUNIER L, EPELBOIN, LESTRADE J.C, TAKENOUTI H.
Groupe de recherche N°4 CNRS, Physique des liquides et Electrochimie
Etude électrochimique, et par microscopie électronique à balayage, du fer recouvert de peinture
SURFACE TECHNOLOGY, N°4, 1976, pages 237 à 254
- 37- COGGER N.D.
Solartron Instruments, FARNBOROUGH, UK
The measurement of low amplitude signals resulting from the study of electrochemical phenomena
PITTURE E VERNICI, N°7, pages 75 à 81
- 38- FASTRUP B. and SAARNAK A.
Scandinavian Paint and Printing Inks Research Inst. HORSHOLM, DENMARK
AC Impedance of painted and scribed steel panels under atmospheric exposure
PROGRESS IN ORGANIC COATINGS, Vol.16, 1988, pages 277 à 290
- 39- MARRON A.
PPG Industries FRANCE
Formation interne PPG sur la démarche en plans d'expériences
VALENCIENNES 1983
- 40- JOLY LAOUT PSYCHOYOS
Applications des plans d'expérience à la formulation de peintures anticorrosion
BULLETIN DU CERIPEC - LYON 1987
- 41- BOUTEVIN RIGAL ROUSSEAU SCHAEFFNER MATHIEU PHAN-TAN-LUU
Optimisation des propriétés d'un revêtement à base d'un mélange d'émulsions et de charges minérales
DOUBLE LIAISON N°306 MARS 1981

PARTIE ANNEXE

A. LA PEINTURE - GENERALITES

B. METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE UTILISEES

C. TECHNIQUES DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL UTILISEES

D. UTILISATION DES METHODES STATISTIQUES APPLIQUEES A L'ETUDE DES INHIBITEURS

A.

LA PEINTURE - GENERALITES

I. LA PEINTURE ROLE ET COMPOSITION**1. Introduction**

Nous définirons une peinture [29,30] comme étant une suspension de poudres colorées insolubles dans un liant donné contenant des solvants et donnant après application un film teinté et opaque qui offre un certain degré de brillance.

Deux objectifs de base :

- protéger
- décorer

Les éléments entrant dans la composition d'une peinture sont :

- les liants
- les pigments
- les solvants et les diluants
- les adjuvants divers

C'est la nature du liant qui détermine la famille de la peinture.

2. Les constituants d'une peinture**Les liants (ou résines)**

Les liants sont des macromolécules organiques, qui doivent enrober les poudres afin de donner à l'ensemble une répartition homogène dans le film sec.

Les principaux liants utilisés en peinture sont :

- les huiles végétales ou animales
- les résines alkydes (courtes, moyennes ou longues en huile)
- les résines aminoplastes
- les résines acryliques (thermoplastiques ou thermodurcissables)
- les nitrocelluloses
- les résines époxydiques et polyuréthanes
- les liants divers (butyrals, caoutchoucs chlorés, etc...)

Les pigments et charges

Les pigments sont des poudres colorées, insolubles dans le milieu utilisé. Ils sont classés en deux catégories :

- les pigments minéraux (naturels ou synthétiques)
- les pigments organiques

Les charges sont des poudres minérales ne possédant pas de pouvoir couvrant et colorant, leur indice de réfraction étant voisin de celui du liant. Nous citerons comme exemples : le kaolin, la baryte, la craie, le talc, le mica...

On les caractérise par certaines de leurs propriétés telles que :

- le pouvoir couvrant
- la force colorante
- leur finesse et répartition des particules
- leur forme de particule (sphéroïdale, lamellaire, etc...)

Les principaux pigments sont :

- pour les pigments blancs : le dioxyde de titane
- pour les pigments colorés : les oxydes de fer et de chrome
les dérivés de la phtalocyanine

Cas particulier : les pigments inhibiteurs dont le rôle est de limiter la corrosion électrochimique des supports métalliques.

Les solvants

Le rôle essentiel du solvant est de véhiculer le composé Liant-poudre, de sa mise en oeuvre à son utilisation.

Chimiquement, on distingue les solvants et les diluants. Ces produits sont classés généralement suivant leur point d'ébullition.

Les adjuvants divers

Aux principaux composants d'une peinture s'ajoute une série d'adjuvants divers qui ont des fonctions et des propriétés bien déterminées (catalyse, antimousse, dispersants...).

3. Caractéristiques et fabrication d'une peinture

Types de peinture suivant leur mode de séchage

Deux types de séchages sont rencontrés :

- le séchage physique : par évaporation des solvants. Processus simple de formation du film.
- le séchage chimique : par oxydation, par action de la chaleur ou par réactions chimiques diverses.

Caractéristiques recherchées pour une peinture

Les principales caractéristiques recherchées sont les propriétés suivantes:

- physiques : la densité, la viscosité, le pouvoir couvrant, l'aspect, la teinte.
- d'application : la prise du film, le hors-poussière, l'épaisseur déposée, le temps de relaquage.
- mécaniques : la dureté, l'élasticité, l'adhérence, la résistance au choc, la rayabilité.
- de résistance chimique : la résistance aux intempéries et aux atmosphères particulières (résistance à la corrosion).

Fabrication d'une peinture

Le tableau ci-après montre les différentes étapes permettant de fabriquer et contrôler une peinture.

MATIERES PREMIERES MISES EN ŒUVRE

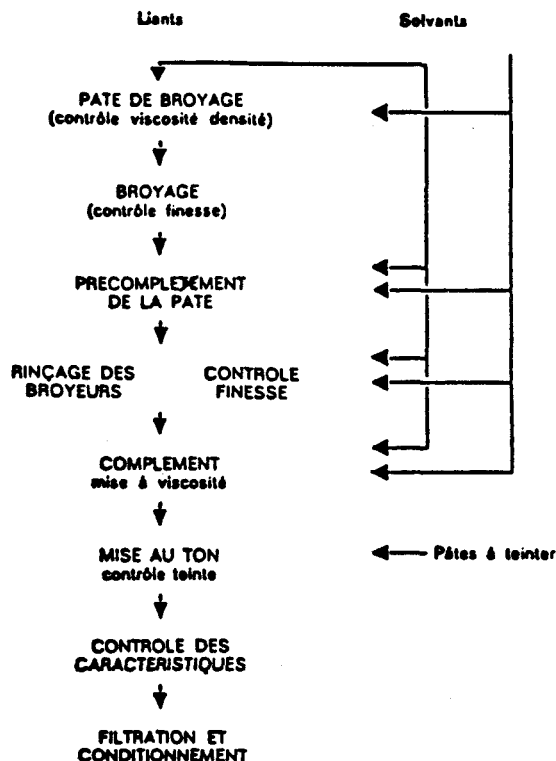


TABLEAU 34 : Schéma de fabrication d'une peinture

4. Types de peinture et modes d'application

Les différents types de peinture

Les peintures de traitement du support :

- imprégnation : rôle du renfort du support
- solution d'assainissement : rôle bactérien
- produit de traitement du métal (produits de conversion de la rouille par exemple)

Les peintures intermédiaires :

- les primaires ou impressions : rôle de régularisation, de protection, d'inhibition, d'amélioration de l'adhérence.

Les peintures de finition :

Leur rôle esthétique dépend de la destination. Elles peuvent être mates, satinées ou brillantes mais doivent respecter les propriétés suivantes :

- résistance chimique
- étanchéité à l'eau
- barrière contre la corrosion

II. PARAMETRES PRINCIPAUX DE LA FORMULATION D'UNE PEINTURE

1. Les paramètres calculables d'une peinture

Trois types de paramètres sont nécessaires afin de formuler une peinture :

- les paramètres pondéraux
- les paramètres volumétriques
- les paramètres économiques

Les paramètres pondéraux calculables

L'extrait sec en poids (ES_p) :

L'extrait sec en poids d'une peinture correspond au rapport de la masse totale de la peinture après évaporation totale des solvants, à la masse totale de la peinture mise en oeuvre. Il s'exprime généralement en pourcentage.

Les paramètres volumétriques calculables

Afin de connaître les volumes des matières premières mises en oeuvre dans les peintures, il nous est nécessaire de connaître les densités de ces composants. Celles-ci sont données par les fournisseurs.

La masse volumique théorique de la peinture (d_p)

Elle se calcule généralement pour 100 g de peinture, et est égale à :

$$d_p = \frac{100}{\sum_1 (V_1 + V_{p1} + V_{x1})}$$

avec :

- V_1 : Volume de l'extrait de résine dans 100g de peinture
- V_{p1} : Volume de la poudre dans 100g de peinture
- V_{x1} : Volume des solvants et adjuvants dans 100g de peinture

L'extrait sec en volume (ES_v)

L'extrait sec en volume d'une peinture correspond au rapport du volume total de peinture après évaporation des solvants, au volume total de la peinture mise en oeuvre. Il s'exprime généralement en pourcentage.

La concentration pigmentaire volumique (CPV)

C'est un paramètre volumétrique qui ne tient compte que des éléments restant après séchage de la peinture et se calcule d'après les paramètres précédents.

$$CPV \% = \frac{\sum V_{P1}}{\sum V_{P1} + \sum V_1} \times 100$$

On définit aussi la concentration pigmentaire volumique partielle en un composant poudre de la même manière.

$$CPV_{P1} = \frac{V_{P1}}{\sum V_{P1} + \sum V_1} \times 100$$

2. Les paramètres déterminés par l'expérience

Nous étudierons ici plus précisément deux paramètres importants pour le formateur d'une peinture :

- la concentration pigmentaire volumique critique (C.P.V.C)
- le rapport λ (concentration pigmentaire volumique réduite)

Cependant les paramètres précédents calculables sont vérifiables par l'expérience :

- l'ESP s'effectue à 110°C jusqu'à poids constant
- les densités se déterminent à l'aide de picnomètres (jauges calibrées de 100 cm³)

2.1. La concentration pigmentaire volumique critique (CPVC)

Le terme CPVC date des années 1950 à la suite des travaux de ASBECK et VAN LOO [31]. Il a été défini comme la concentration volumique de poudre, dans un système (liant - poudre), telle que la quantité de liant présent est juste suffisante pour combler les vides entre les particules de poudre dans le film après évaporation des solvants.

Cette grandeur est caractéristique d'un mélange pigmentaire pour un liant donné et dans des conditions de dispersion bien définies. De plus la quantité de liant adsorbée à la surface de la poudre est distincte de celle qui remplit les vides entre les particules.

On peut schématiser la variation de concentration en liant dans un film de peinture suivant la concentration pigmentaire volumique comme le montre la figure ci-après :

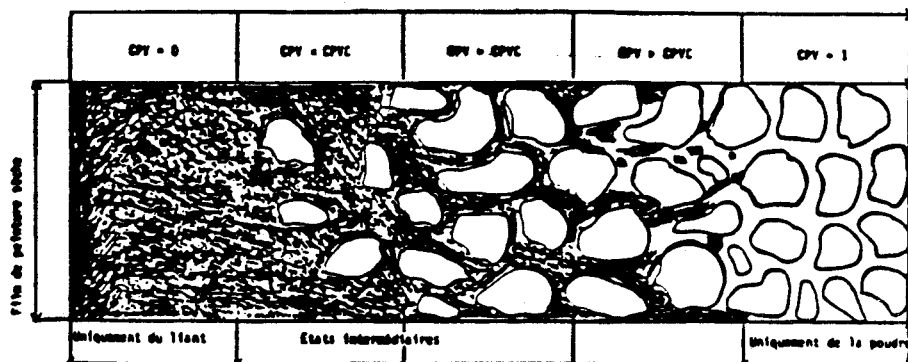


FIGURE 26 : Illustration de la variation de la concentration volumique en liant

BIERWAGEN [32] a tenté de définir de manière théorique la CPVC d'une peinture en s'inspirant des travaux de VAN LOO concernant l'empilement maximal d'un système de charges donné. Cette détermination reste très difficile à réaliser notamment pour deux raisons :

- pour que le modèle puisse être retenu, il faut assimiler les pigments et charges à des sphères. La présence de charges à structure lamellaire telles que le TALC écarte la prise en compte d'une telle hypothèse.
- il faut connaître l'épaisseur de liant adsorbé par les différents types de charges.

La CPVC est donc essentiellement définie de manière expérimentale. Nous avons dans notre cas développé deux méthodes qui sont présentées plus loin dans la Partie annexe.

Le volume de liant contenu dans une peinture influe directement et de manière prépondérante sur nombre de ses propriétés comme le montre la figure ci-après :

Echelle
arbitraire

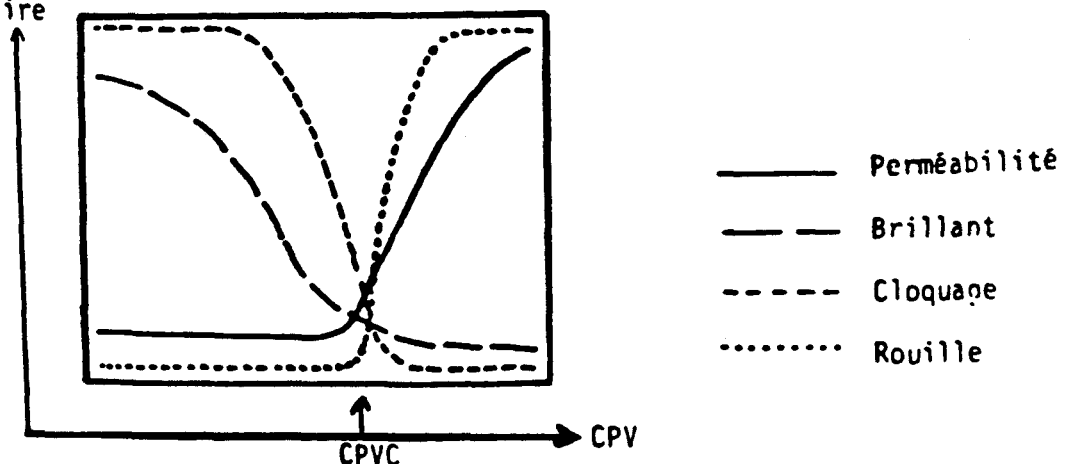


FIGURE 27 : Variation de diverses caractéristiques d'une peinture en fonction de la C.P.V d'après BIERWAGEN

Nous nous attacherons dans cette étude à définir la CPVC de chaque primaire afin d'intégrer l'influence possible du liant sur la tenue à la corrosion.

2.2. Le rapport λ (CPV réduite)

Pour une peinture donnée, λ est le rapport de la CPV de cette peinture à la CPVC lui correspondant (dans les mêmes conditions de pigmentation et de préparation).

$$\lambda = \frac{CPV}{CPVC}$$

Cette grandeur, caractéristique d'une peinture donnée, permet de comparer entre elles différentes peintures à même concentration volumique en liant libre. Elle est privilégiée dans notre étude.

Deux méthodes ont été utilisées pour déterminer les valeurs de CPVC des primaires P_1 et P_2 .

2.3. Détermination de la CPVC par la mesure de la hauteur de brillant définie par KOSBAHN: (cas des primaires P_2)

Principe : KOSBAHN [33] caractérise le brillant d'un feuil de peinture par la hauteur de brillant H , obtenue à l'aide d'un goniophotomètre :

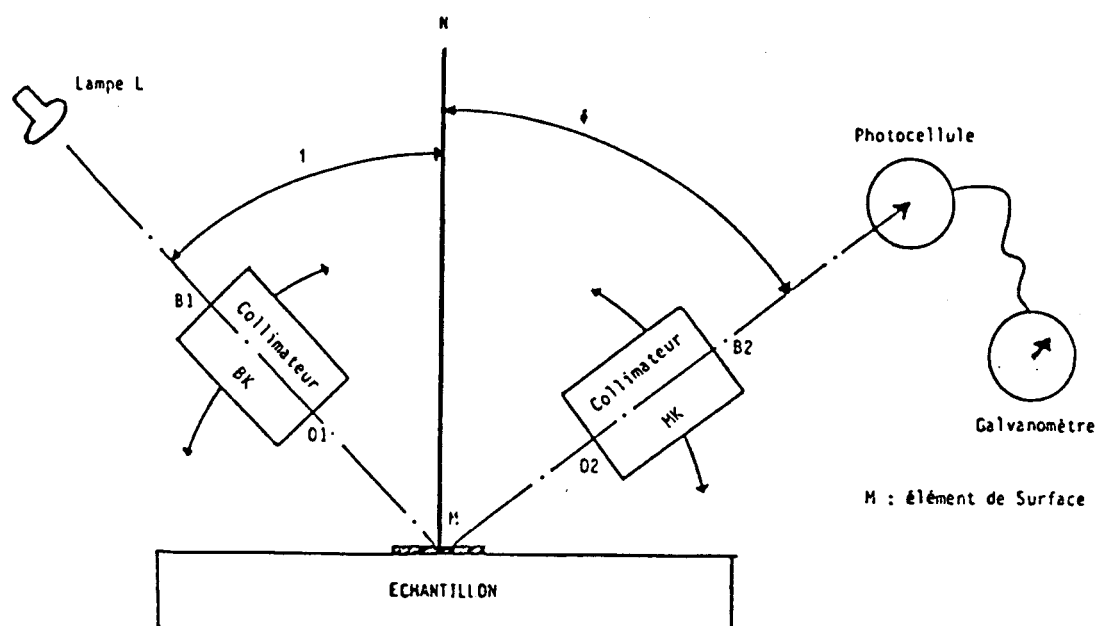


FIGURE 28 : Principe du goniophotomètre ZEISS GP2

i : Angle d'incidence

ϕ : Angle de mesure

$(i + \phi)$ minimum = 27°

H est définie par la relation suivante :

$$H = \frac{I_{\max} - I_0 \cos a}{I_E \cos a}$$

avec :

* $I_{\max}$: valeur maximum du courant débité par la cellule du récepteur lorsque l'on fait varier l'angle de réception.

* α : angle correspondant à $I_{\max}$ (par rapport à la normale à la surface).

* I_E : valeur du courant débité par la cellule du récepteur lorsque l'échantillon est remplacé par un diffuseur parfait (BaSO_4) et pour $\alpha = 0$

Mode de détermination de la CPVC :

la méthode est graphique. Elle consiste à représenter H en fonction de la C.P.V de la peinture étudiée.

Exemple est donné ci-dessous dans le cas de P_2 NALZIN II

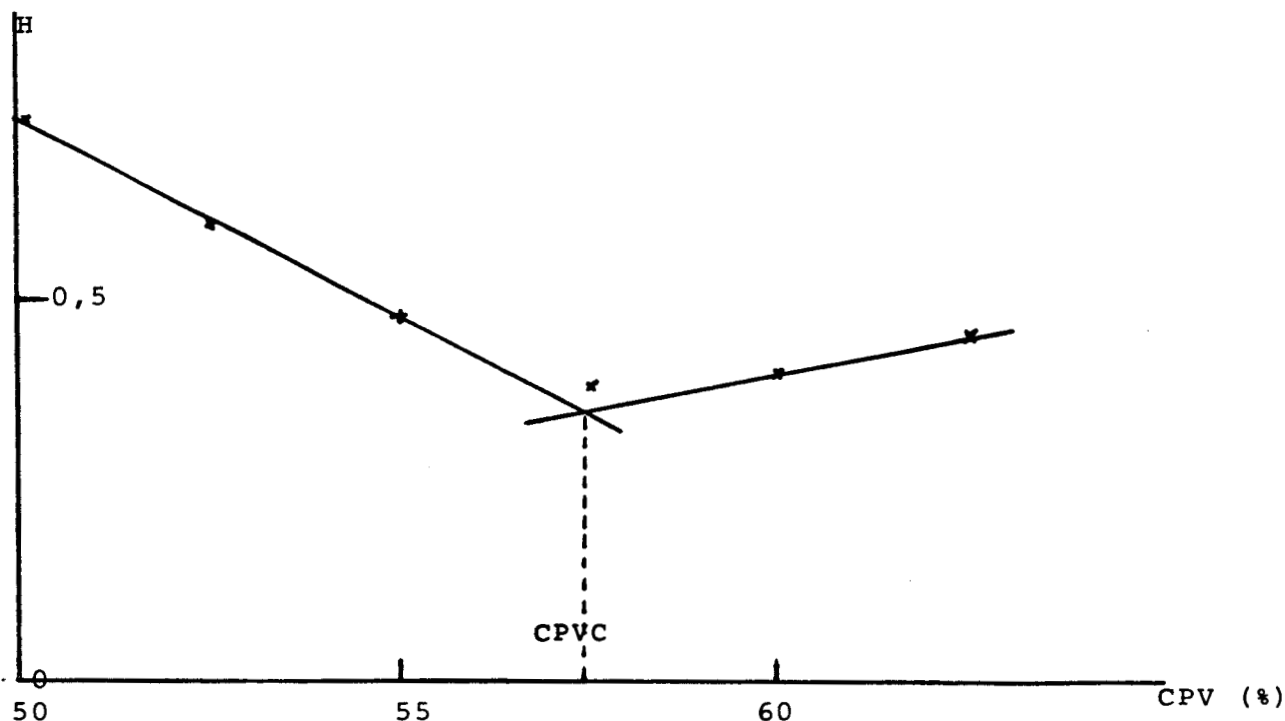


FIGURE 29 : Exemple de détermination de la C.P.V.C par la méthode de KOSBAHN

Remarque : L'erreur maximale sur la C.P.V.C, déterminée graphiquement, est égale à 2% de C.P.V

2.4. Détermination de la C.P.V.C par la mesure de la composante trichromatique CIE Y10 : (cas des primaires P₁)

DEMOL [34] a montré que l'on pouvait déterminer la CPVC d'une peinture par la mesure de la réflectance de cette peinture en fonction de sa concentration pigmentaire volumique.

La méthode consiste à préparer une série de peintures à différentes CPV, teintées au moyen d'un pigment coloré (dans notre cas, oxyde de fer rouge) introduit en faible quantité. Après application et séchage, la réflectance du film est portée en fonction de la concentration pigmentaire volumique, comme le montre à titre d'exemple la figure suivante :

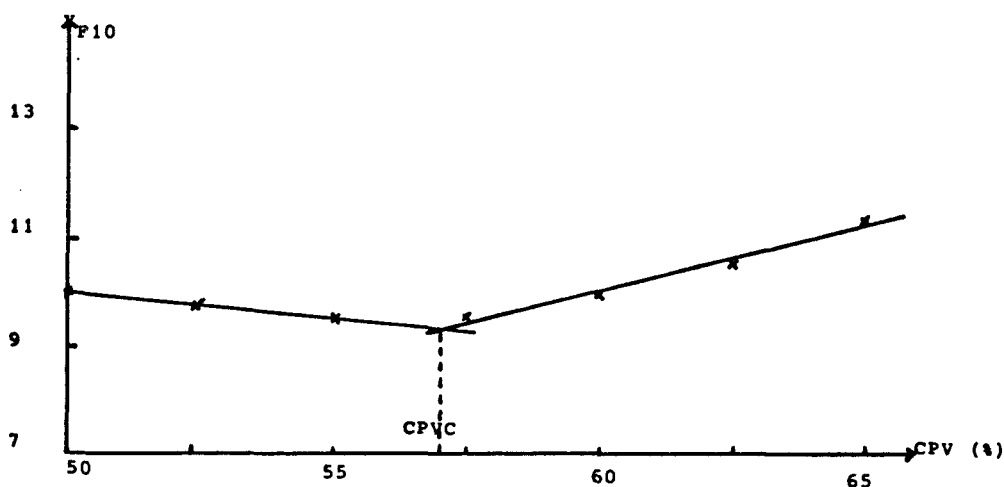


FIGURE 30 : Exemple de détermination de la C.P.V.C par la méthode de DEMOL

Cette détermination de la CPVC peut s'expliquer physiquement de la façon suivante:

- Pour des CPV inférieures à la CPVC, le milieu est constitué de liant, de pigment et de charge. L'indice de réfraction de la charge étant voisin de celui du liant, la lumière ne subira pas de réfraction. La charge sera donc transparente dans le milieu considéré et la diffusion de la lumière dans le film ne sera donnée que par le pigment.

Cependant, la pente négative de la droite montre que le pouvoir diffusant du système (liant-poudre) diminue. Ceci est expliqué par le fait du rapprochement et de la floculation des particules de pigment dans le milieu.

- Pour des CPV supérieures à la CPVC, le milieu précédent se voit complété par l'air inclus. Le rapport des indices de réfraction du pigment et de la charge par rapport au milieu augmente, provoquant ainsi une réfraction et une diffusion supplémentaires. (La charge ne devenant plus transparente, elle participe à l'opacité du film de peinture)

Remarque : Comme pour la méthode précédente, l'erreur maximale trouvée sur la C.P.V.C est de 2% de C.P.V

III. CARACTERISTIQUES DES PEINTURES ETUDIEES

1. Introduction

Notre étude porte sur les deux primaires suivants :

- P₁-Ref : à base de liants alkydes
 P₂-Ref : à base de liant ester d'epoxy

Tous deux contiennent initialement le chromate de zinc comme pigment inhibiteur de corrosion. Ce sont nos peintures de référence.
 L'application de ces deux primaires se fait principalement au pistolet air.

2. Composition des primaires de référence

Primaire P₁-Ref

COMPOSANTS	MASSE (g) dans 100g de P ₁ -Ref	ESP (%)	m _s (g)	d _s (g/cm ³)	V _s (cm ³)
Liant alkyde L ₁	9,69	50	4,845	1,183	4,096
Liant alkyde L ₂	20,15	50	10,075	1,176	8,567
Liant L ₃	2,37	55	1,304	1,046	1,246
Liant L ₄	6,09	30	1,827	1,265	1,444
Craie	8,42	100	8,42	2,70	3,12
Talc	6,39	100	6,39	2,78	2,30
Baryte	13,31	100	13,31	4,30	3,10
Jaune de zinc	3,58	100	3,58	3,52	1,02
Oxyde fer rouge	14,70	100	14,70	4,397	3,34

TABLEAU 35 : Composition générale du primaire P₁-Ref

avec ESP : Extrait sec en poids

avec m_s : Masse produit sec

d_s : masse volumique de
l'extrait sec

V_s : Volume sec



$$V_p \text{ (volume pigments + charges)}$$

$$CPV(P_1\text{-Ref}) = \frac{V(\text{craie}) + V(\text{Baryte}) + V(\text{Jaune de zinc}) + V(\text{oxyde fer rouge})}{V_p + V_s(L_1) + V_s(L_2) + V_s(L_3) + V_s(L_4)}$$

$$CPV(P_1\text{-Ref}) = 0,456$$

Primaire P₂-Ref

COMPOSANTS	MASSE (g) pour 100g de P ₂ -Ref	ESP (%)	m _s (g)	d _s (g/cm ³)	V _s (cm ³)
Liant ester d'epoxy L' ₁	28,04	60	16,82	1,054	15,96
Liant L' ₂	2,76	70	1,93	0,991	1,95
Liant L' ₃	8,81	60	5,29	1,093	4,84
Baryte	13,65	100	13,65	4,300	3,17
Jaune de zinc	6,31	100	6,31	3,520	1,79
Oxyde de titane	8,23	100	8,23	4,000	2,06
Oxyde fer de jaune	2,26	100	2,26	4,150	0,54

TABLEAU 36 : Composition générale du primaire P₂-Ref

$$V'_p \text{ (volume pigments + charges)}$$

$$CPV(P_2\text{-Ref}) = \frac{V(\text{Baryte}) + V(\text{Jaune de zinc}) + V(\text{Oxyde titane}) + v(\text{Oxyde fer})}{V'_p + V_s(L'_1) + V_s(L'_2) + V_s(L'_3)}$$

$$CPV(P_2\text{-Ref}) = 0,249$$

3. Influence des nature et fraction volumique en inhibiteur et de la CPV réduite "A_i" sur la formulation des primaires

Dans cette étude ayant trait au comportement des inhibiteurs dans une peinture, nous avons choisi de faire varier deux facteurs :

- la fraction volumique en inhibiteur dans le système [pigments + charges]
- la CPV réduite "A_i" des différents primaires testés.

3.1. Influence de la nature et de la fraction volumique en inhibiteur

Pour un système liants donné, la nature et la concentration en volume des pigments et charges influent directement sur la valeur de la CPVC de la peinture correspondante, donc sur la fraction volumique en liant libre. Il importe de connaître cette influence en ce qui concerne les nouveaux pigments inhibiteurs testés dans nos primaires de base P₁ et P₂.

3.2. Domaine de fraction volumique étudié

Soit Fv_(Inh) la fraction volumique en inhibiteur dans le système (pigments + charges)

$$Fv_{(Inh)} = \frac{\text{Volume Pigment Inhibiteur}}{\text{Volume (Pigments + Charges)}}$$

Pour chaque primaire et inhibiteur étudiés, le domaine balayé est :

$$[Fv_{(Inh)} = 0 ; 2xFv(\text{chromate de zinc dans PRef})]$$

Ce qui nous donne :

* Primaire P₁ (alkyde) - Référence P₁-Ref :

Fv(chromate de zinc) = 0,08
Domaine balayé : (0 / 0,16)

* Primaire P₂ (ester d'epoxy) - Référence : P₂-Ref :

Fv(chromate de zinc) = 0,24
Domaine balayé : (0 / 0,48)

Remarques

- Pour chaque primaire le volume (pigments + charges) est maintenu constant en ajoutant ou en retirant un certain volume de baryte (considérée comme n'influençant pas la tenue à la corrosion) correspondant au volume de pigment inhibiteur que l'on ajoute ou retire par rapport au volume de chromate de zinc de référence.
- Pour chaque primaire et inhibiteur candidat, trois formulations sont proposées correspondant dans le domaine balayé à Fv = 0, Fv = Fvmax/2, Fvmax. Notons que la valeur centrale correspond à Fv (chromate de zinc) dans les primaires de référence. D'autre part la formulation, pour un type de primaire donné, correspondant à Fv = 0 (peinture SANS INHIBITEUR), est commune à tous les inhibiteurs candidats.

4. Détermination de la CPVC des différentes peintures

Cas du primaire P₁ : (Méthode de DEMOL)

Fraction volumique en inhibiteur	Fv = 0	Fv = 0,08	Fv = 0,16
Primaire			
P ₁ -Ref		0,564	
P ₁ (BORATE)	0,564	0,570	0,572
P ₁ (SICOR)	0,564	0,567	0,562
P ₁ (HEUCOPHOS)	0,564	0,549	0,546
P ₁ (NALZIN II)	0,564	0,572	0,570

Tableau 37 : Valeurs de la CPVC du primaire P₁ en fonction de la nature de l'inhibiteur et de sa fraction volumique dans le système (pigments + charges).

Cas du Primaire P₂ : (Méthode de KOSBAHN)

Fraction volumique en inhibiteur	Fv = 0	Fv = 0,24	Fv = 0,48
Primaire			
P ₂ -Ref		0,590	
P ₂ (BORATE)	0,595	0,575	0,560
P ₂ (SICOR)	0,595	0,575	0,560
P ₂ (HEUCOPHOS)	0,595	0,540	0,535
P ₂ (NALZIN II)	0,595	0,585	0,565

Tableau 38 : Valeurs de la CPVC du primaire P₂ en fonction de la nature de l'inhibiteur et de sa fraction volumique dans le système (pigments + charges).

5. Conséquences sur la formulation des primaires à une CPV réduite donnée

Outre la fraction volumique en inhibiteur nous avons retenu de faire varier la CPV réduite des primaires étudiés, la fraction volumique en liant étant un facteur important vis à vis de la protection anticorrosion que l'on recherche.

Tous les primaires étudiés sont initialement fabriqués à une $CPV = 0,65$. En fonction de la CPVC de chaque primaire, nous ajustons λ à la valeur souhaitée en ajoutant le volume de liants (calculé à partir du volume sec de liant) correspondant.

Exemple : P₁-Ref

- CPVC = 0,564
- Volume [pigments + charges] $V_p = 12,88 \text{ cm}^3$ pour 100 g de peinture
- Volume liants sec à la CPV de 0,65 : $V_{ls} = 6,94 \text{ cm}^3$

- Caractéristiques mélange liants utilisé pour l'ajustement :
 % ESV (extrait sec en volume) : 39,17
 Masse volumique : 0,98 g/cm³

Soit x le volume de liants secs à ajouter à 100 g de P_{Ref1} pour atteindre le CPV réduite $\lambda = 0,6$ c'est à dire une nouvelle $CPV = CPVC \times 0,6 = 0,34$

$$0,34 = \frac{12,88}{6,94 + x} \text{ d'ou } = \frac{12,88 - 2,36}{0,34} = 30,9 \text{ cm}^3 \text{ de liants secs}$$

Compte tenu de l'extrait sec en volume du mélange liants et de la densité de mélange, nous devons ajouter une masse

$$m = \frac{30,9}{0,3917} \times 0,98 \text{ soit } m = 77,3 \text{ g}$$

Les domaines de CPV réduite retenus pour nos primaires sont les suivants :

P₁ : [0,7 ; 0,9]

Au centre de ce domaine, $\lambda = 0,8$ correspond à la CPV réduite du primaire P₁Ref. Cette valeur élevée signifie que la fraction volumique en liant dans ce primaire est faible. De fait, ce primaire n'est pas formulé pour répondre à des exigences importantes en matière de tenue anticorrosion.

P₂ : [0,33 ; 0,53]

Au centre de ce domaine, $\lambda = 0,43$ correspond à la CPV réduite du primaire P₂Ref. Cette valeur signifie que la fraction volumique en liant est relativement importante. Ce primaire est formulé pour répondre à des critères de tenue à la corrosion plus sévères que pour P₁.

B.

METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE UTILISEES

I. MESURES POTENTIOKINETIQUES - COURBES $i = f(\text{surtension})$ [16,17]

1. Principe : le tracé de courbes (intensité - surtension) consiste à imposer, à partir du potentiel de corrosion E_c , une surtension η croissante en valeur absolue, de manière à balayer un large domaine anodique et cathodique. Dans notre étude, les domaines de surtension couvrent en général $[-200\text{mv}, +50\text{mv}]$. Sous régime d'activation (transfert de charges), les courbes [densité de courant - surtension] ont l'allure générale suivante :

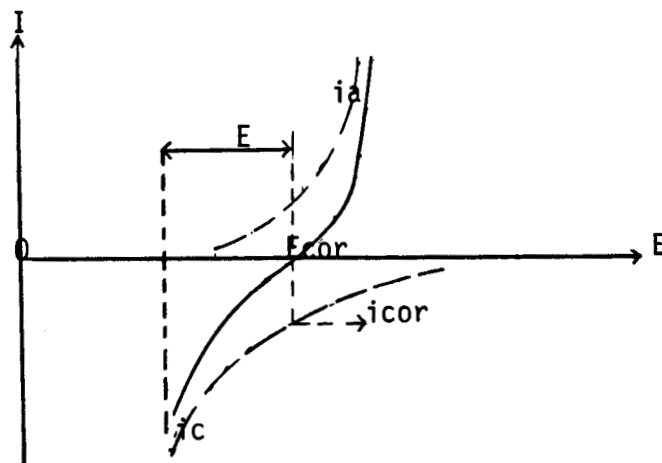


FIGURE 31 : Allure générale d'une courbe $I = f(\eta)$ dans le cas d'un régime d'activation

Dans le cas d'une polarisation de diffusion, la courbe a l'allure suivante

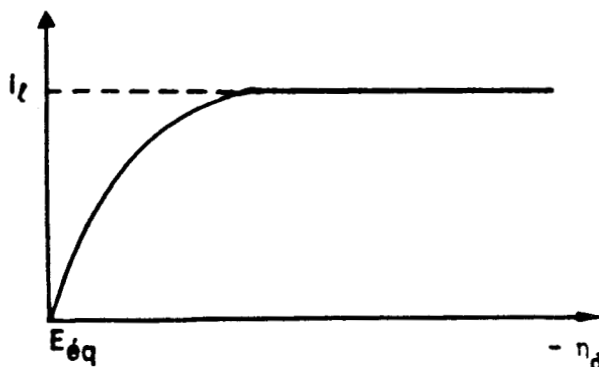


FIGURE 32 : Allure générale d'une courbe $I = f(\eta)$ dans le cas d'une polarisation de diffusion

2. Inconvénients liés à cette technique

Ils résident essentiellement dans le fait que l'électrode testée est polarisée dans un domaine de surtension important.

Dans le domaine anodique, la surface métallique se dissout, la rugosité évolue, des produits de corrosion s'y déposent et modifient l'interface.

Dans le domaine cathodique, les films éventuellement adsorbés à la surface métallique au potentiel de corrosion E_c peuvent être réduits lorsque l'on atteint des valeurs élevées.

La détermination des densités de courant de corrosion, dans ces conditions, est difficile.

3. Descriptif du matériel utilisé :

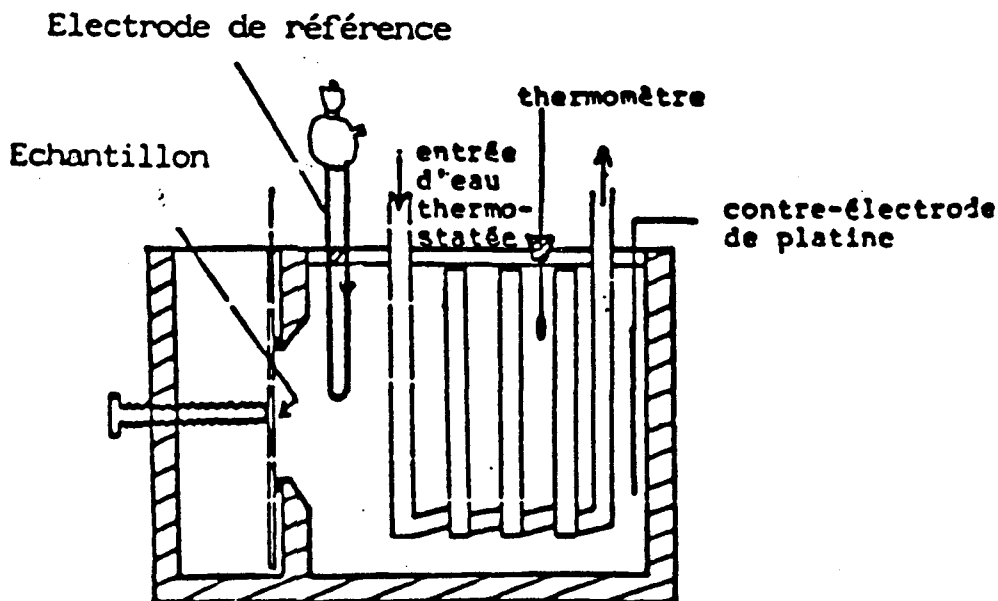
Les courbes $i=f(\eta)$ sont tracées à partir d'un ensemble TACUSSEL :

- Un potentiostat Prt 20-L
- Un enregistreur de courant T.I 20.6
- Un multivoltmètre électronique de très haute impédance MINISIS 5000

La cuve utilisée présente les caractéristiques suivantes :

- * Cellule en plexiglass
- * Contenance 1 litre
- * Régulation thermostatique

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS).



II. MESURES DE RESISTANCES DE POLARISATION [17,18]

Parmi les diverses méthodes électrochimiques utilisées pour étudier la corrosion des métaux et alliages, la détermination des résistances de polarisation R_p a suscité un large intérêt de part la simplicité et la rapidité de la technique mise en oeuvre.

Considérablement développée durant la décennie [1970 - 1980], cette technique a été notamment utilisée pour apprécier le pouvoir de protection d'inhibiteurs et de revêtements organiques.

VU QUANG KINH a effectué en 1980 une présentation intéressante concernant "l'étude de la corrosion à l'aide de la résistance de polarisation".

1. Principe

Il consiste à imposer à l'électrode de travail, à fréquence constante, une faible surtension. Dans ces conditions on estime ne pas modifier l'interface. Pour établir la courbe de polarisation (aller-retour) au voisinage de E_c (dans notre cas $\eta = \pm 5\text{mv}$), on la trace à l'aide d'un balayage potentiocinétique à fréquence constante. Le type de signal utilisé est triangulaire. Les courbes ont l'allure générale suivante :

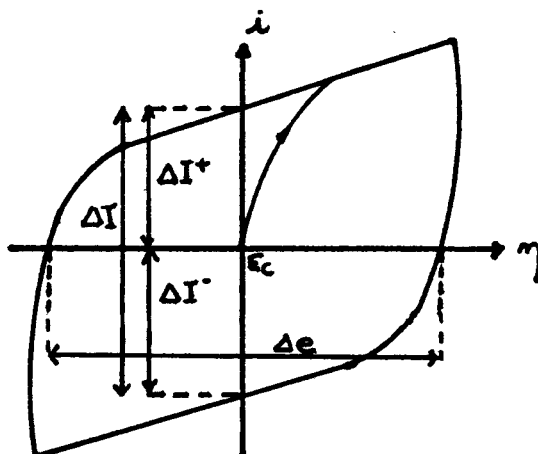


FIGURE 33 : Technique de la résistance de polarisation apparente - Allure générale des courbes

La résistance de polarisation est déterminée par le rapport :

$$\frac{\Delta e}{\Delta I^+ + |\Delta I^-|} \text{ pour la surface de l'électrode concernée.}$$

Dans notre cas : $\Delta e = 6\text{mv}$ et $\Delta I^+ = |\Delta I^-|$ du fait de la procédure de linéarisation.

2. Inconvénients liés à la technique :

Parmi les sources d'erreurs inhérentes à la technique mise en oeuvre, nous citerons essentiellement les deux suivantes :

* la valeur de R_p définie par le rapport ($\frac{\Delta e}{\Delta I^+ + \Delta I^-}$) revient à linéariser

la courbe [$i = f(\eta)$]. Elle ne prend pas en compte les valeurs des pentes de TAFEL.

* dans le cas d'un métal revêtu, la valeur de R_p trouvée est la somme de nombreuses contributions que l'on ne peut séparer par cette technique.

Pour l'ensemble de ces raisons, les valeurs de R_p déterminées de cette manière seront appelées : RESISTANCES DE POLARISATION APPARENTES.

3. Descriptif du matériel utilisé

* Ensemble CORROVIT de TACUSSEL

* Cellule équivalente à la technique précédente

III. MESURES D'IMPEDANCE [25,35,36,37,38]

1. Généralités

Les processus qui se déroulent à l'interface entre un métal et une solution d'électrolyte sont nombreux et de natures très diverses :

- transfert de charges
- transport par diffusion d'espèces solubles
- adsorption - désorption d'intermédiaires réactionnels
- réactions chimiques superficielles

La courbe de polarisation représente, en fonction du potentiel, la somme algébrique des courants partiels dus aux différentes réactions électrochimiques qui interviennent simultanément à la surface du métal. Quand une réaction électrochimique globale est la résultante d'un ensemble de réactions partielles élémentaires consécutives, l'étape la plus lente impose sa vitesse à la réaction globale. Le tracé classique de la courbe (courant - potentiel), ne permet pas une description des processus élémentaires qui se déroulent à l'interface (métal - électrolyte).

La résistance de polarisation R_p , égale par définition à $(d\epsilon/di)$, correspond à la résultante de plusieurs grandeurs :

- la résistance au transfert de charges électriques R_t
- la résistance au transport des espèces chimiques par diffusion
- la résistance de l'électrolyte R_s
- la résistance ionique d'un revêtement organique R_i ...

Il n'est pas possible de séparer l'importance de chaque contribution à partir de la sollicitation en courant continu de l'interface (métal - électrolyte). La mesure de l'impédance de l'électrode dans un large domaine de fréquences permet par contre de dépasser l'aspect global des mesures classiques et de s'engager dans une analyse réelle du comportement de l'électrode. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant aux rôles respectifs du transfert de charges et du transport de matière sur la vitesse globale d'une réaction de corrosion.

2. Principe des mesures d'impédance électrochimique

L'étude de la réponse de l'électrode à un signal alternatif dont la fréquence peut varier de 10^{-3} à 10^5 Hz doit permettre de distinguer les différents processus qui se déroulent à l'interface sur la base de leur temps de relaxation. Tous les processus sont sollicités, les plus lents comme les plus rapides, avec des signaux de basse fréquence.

La contribution des processus lents disparaît quand la fréquence augmente car ceux-ci n'ont plus le temps de se dérouler avant le changement de polarité du signal alternatif.

Le principe de la mesure de l'impédance électrochimique consiste à surimposer au potentiel E imposé à l'échantillon une faible perturbation sinusoïdale de potentiel (ou de courant) (dans notre cas $E = E_c$) :

$$E \sin \omega t$$

ou ω désigne la pulsation égale au produit par 2π de la fréquence conventionnelle (F en hertz). La réponse induite en courant alternatif

$$I \sin (\omega t + \phi)$$

est en général déphasée par rapport à la tension sinusoïdale. Si les deux signaux sinusoïdaux sont connectés à un oscilloscope XY (hautes fréquences) ou un enregistreur XY (basses fréquences), une figure (ellipse) de Lissajous est observée.

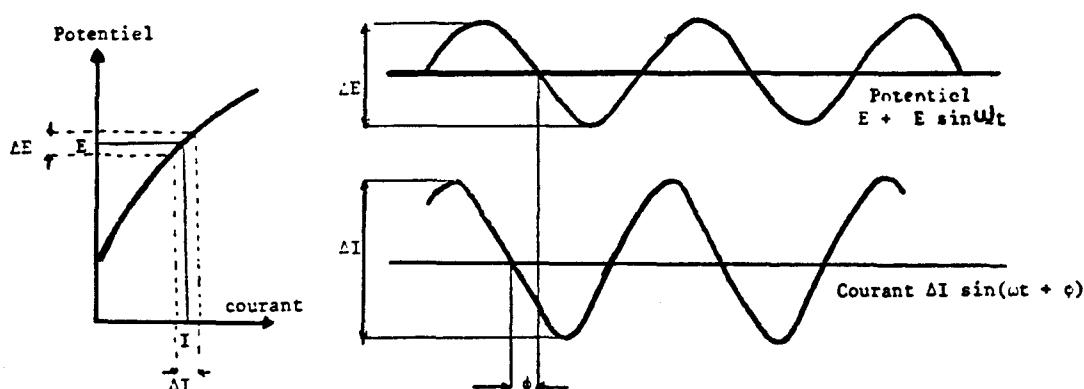


FIGURE 35 : Principe de la mesure d'impédance électrochimique

Les relations entre l'intensité du courant continu qui traverse l'électrode et la valeur du potentiel appliqué qui génère ce courant ne sont pas linéaires. Dans le cas d'une polarisation d'activation, c'est à dire lorsque le transfert de charge constitue l'étape lente du processus électrochimique global, la densité du courant est une fonction exponentielle de la surtension dès que l'on s'éloigne du potentiel libre E_c . L'amplitude de la perturbation sinusoïdale de potentiel doit être suffisamment petite (quelques mV) afin que la relation entre le courant faradique i et le potentiel e puisse être linéarisée par approximation.

L'impédance est définie par son module Z :

$$Z = \Delta E / \Delta I$$

et l'angle de déphasage ϕ entre les deux signaux.

La représentation dans le plan complexe de la valeur de l'impédance en fonction de la fréquence F se traduit par l'obtention d'un diagramme d'impédance constitué de boucles capacitatives ou inductives caractéristiques des réactions qui se déroulent à l'interface et des films superficiels ou des revêtements présents à la surface de l'électrode. L'axe des ordonnées est l'axe imaginaire, les composantes y sont multipliées par $j = \sqrt{-1}$ et l'axe des abscisses est l'axe réel.

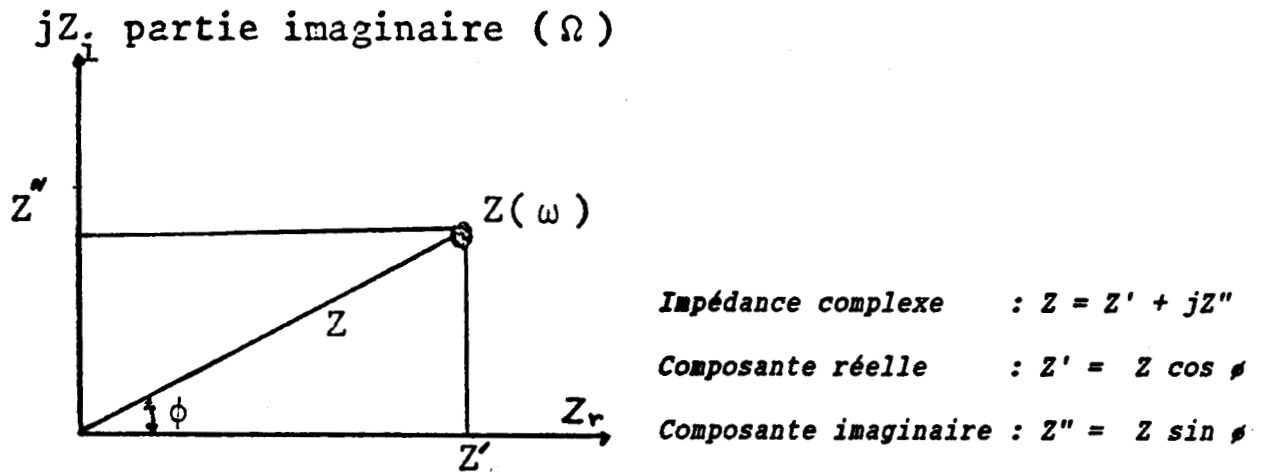


FIGURE 36 : Introduction de la notation complexe en vue de la représentation vectorielle de l'impédance.

A partir des analogies existant entre une cellule électrochimique et des circuits électriques équivalents comportant des résistances et des capacités, le rôle de la théorie est d'interpréter les valeurs des résistances et des capacités caractéristiques du diagramme d'impédance expérimental en termes de phénomènes à l'interface.

Vis à vis d'une faible excitation sinusoïdale donnée, le circuit électrique équivalent formé de résistances et de capacités est traversé par un courant de même amplitude et de même déphasage que la cellule réelle.

Le déphasage exprime la part des composantes résistive et capacitive dans le circuit équivalent. Pour une résistance pure $\phi = 0$; pour une capacité pure $\phi = \pi/2$ et pour une association des deux, le déphasage est compris entre ces deux valeurs.

3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électroactives, le transfert de charges en plusieurs étapes et (ou) des réactions couplées.

- Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité pure de double couche, représentée dans le circuit électrique équivalent par l'élément C_d , et la résistance de transfert R_t sont introduits en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit. En pratique, les valeurs numériques de C_d et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence.

Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi cercle.

La résistance de transfert de charges est définie comme l'intersection de la courbe avec l'axe réel à basse fréquence.

La résistance de la solution R_s est à la limite de l'impédance à fréquence infinie.

La capacité de la double couche C_d est déterminée à partir de la relation : $[C_d = 1/R_t \cdot \omega_{\max}]$, $\omega_{\max}$ étant la fréquence correspondant au sommet du demi cercle.

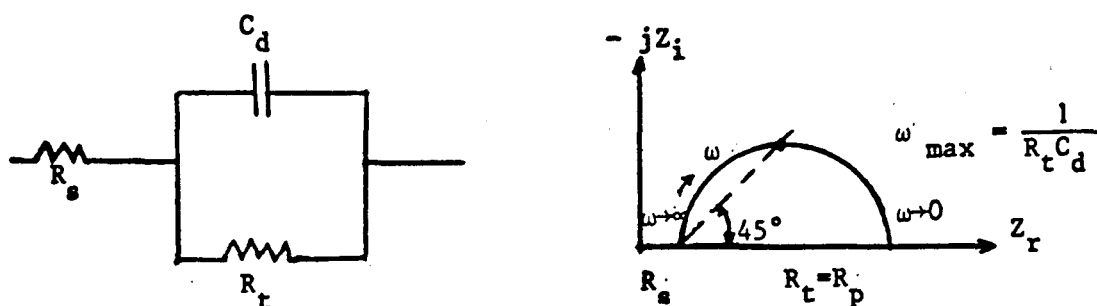


FIGURE 37 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion - Diagramme d'impédance correspondant

- Diffusion pure :

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une petite perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j)^{\sigma} \cdot \omega^{-1/2}$$

expression dans laquelle σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelles et imaginaires de l'impédance de Warburg sont égales.

Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes.

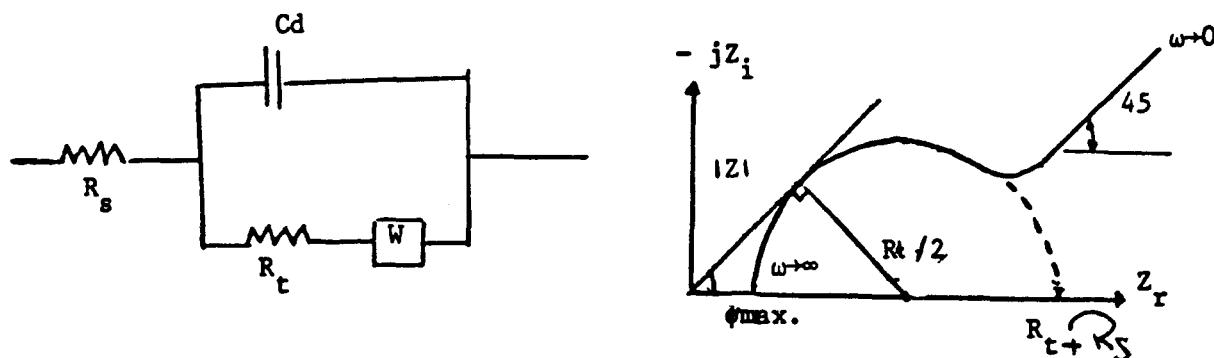


FIGURE 38 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges et diffusion - diagramme d'impédance correspondant

Diffusion convective :

Selon PIENS [25], Lorsque la solution électrolytique est confinée au sein d'un revêtement de peinture, la contribution du transport des espèces par diffusion et convection est probable. Dans ce cas, il faut introduire la notion de " diffusion convective " Z_d qui se traduit aux basses fréquences par une portion linéaire. Contrairement à l'impédance de WARBURG Z_w (correspondant à un mécanisme de diffusion pure), l'angle de déphasage observé n'est pas égal à 45° .

4. Interprétation des diagrammes d'impédance

La connaissance d'un diagramme d'impédance doit permettre de déterminer immédiatement, dans la plupart des cas, la résistance de la solution R_s et la résistance de polarisation R_p qui sont respectivement les valeurs limites de l'impédance aux hautes et basses fréquences. La résistance de transfert de charges ne peut souvent pas être définie par l'intersection de la courbe avec l'axe réel pour une fréquence intermédiaire. Comme nous l'avons vu précédemment, la diffusion introduit une distorsion de l'extrémité du demi-cercle caractéristique du transfert de charge. Cette distorsion due à l'impédance de Warburg est d'autant plus marquée que l'importance relative de la diffusion vis-à-vis du transfert de charges augmente.

Les effets de la couche de diffusion provoquent un retour de l'impédance de Warburg vers l'axe réel aux basses fréquences.

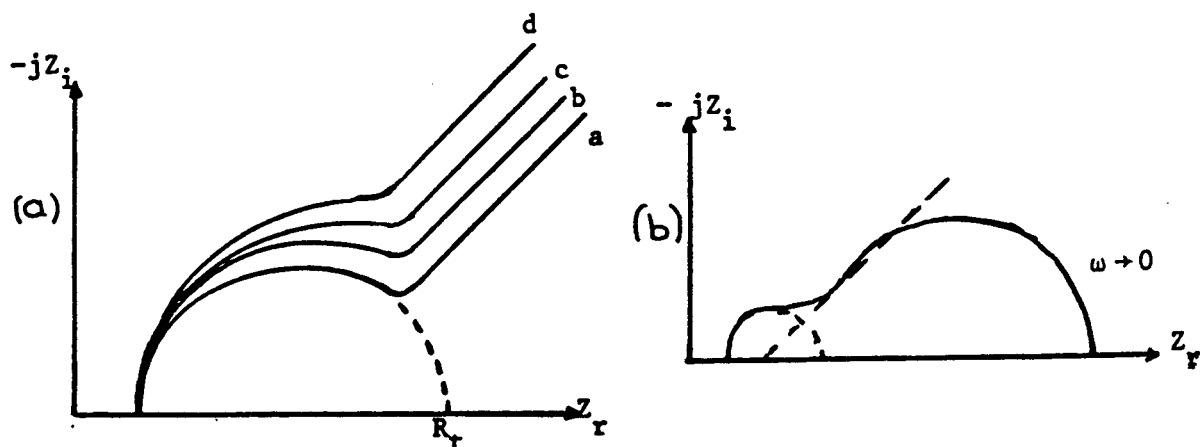


FIGURE 39 : Variation du diagramme d'impédance en fonction de l'augmentation du contrôle par diffusion (a) et comportement de l'impédance de Warburg quand la fréquence tend vers 0 (b).

Dans le cas où le calcul de la résistance de transfert de charges à partir du diagramme d'impédance n'est pas facile, il est peut-être utile de tracer la courbe $Z_r = f(Z_i, \omega)$ ou $\sqrt{\omega}/Y_r = f(\sqrt{\omega})$, $Y_r = 1/Z_r$ étant l'admittance réelle.

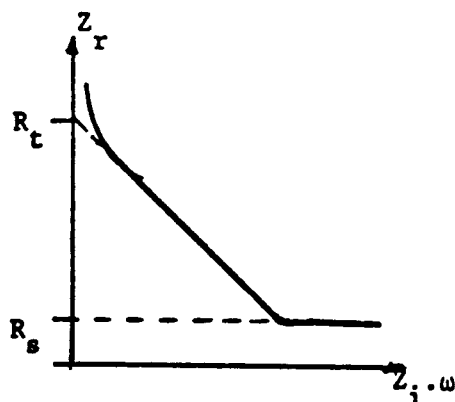


FIGURE 40 : Evaluation de la résistance de transfert de charges pour une réaction contrôlée par la diffusion

Les hétérogénéités de la surface de l'électrode sont susceptibles d'engendrer une dispersion de la constante de temps ($R_t.C_d$). La résistance de transfert de charge n'est plus représentée par le diamètre d'un demi-cercle mais par la corde d'un arc de cercle.

L'expression dans le plan complexe des résultats des mesures d'impédance (diagramme de Nyquist) est parfois moins intéressante que le tracé des courbes $[\log Z - \log f]$ et $[\phi - \log f]$. Dans ce type de représentation :

- Une résistance pure est exprimée par une pente = 0 et $\phi = \frac{\pi}{2}$
- Une capacité pure est exprimée par une pente = -1 et $\phi = 0$
- Une impédance de diffusion pure par une pente = $-\frac{1}{2}$ et $\phi = \frac{\pi}{4}$
- Une impédance de diffusion convective par une pente de $-\frac{1}{4}$ et $\phi = \frac{\pi}{8}$

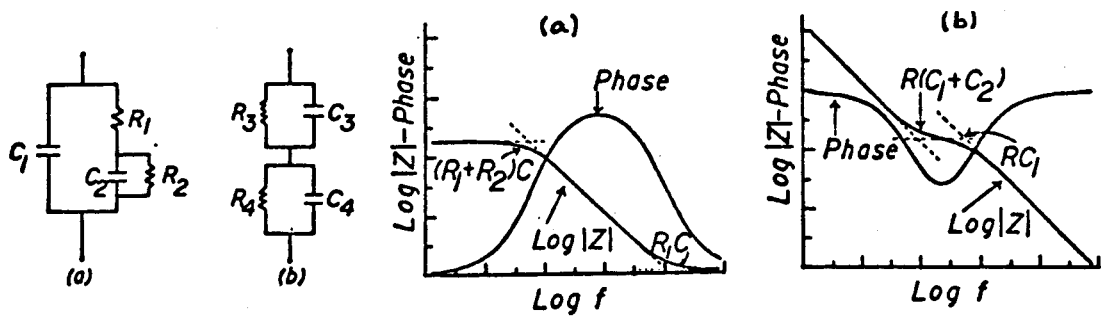


FIGURE 41 : Représentation de Bode suivant la configuration d'un circuit simple constitué des deux éléments R et C (a. en série b. en parallèle)

La correspondance entre le diagramme d'impédance et le circuit électrique n'est pas bijective. A un diagramme peut correspondre, dans le cas général, plusieurs circuits équivalents.

La figure suivante montre deux circuits électriques différents qui sont caractérisés par des représentations de Bode identiques bien que les valeurs respectives des capacités et des résistances ne soient pas les mêmes :

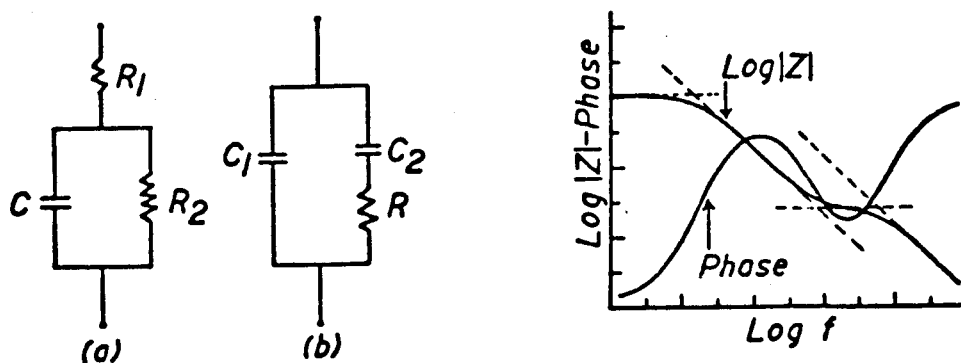


FIGURE 42 : Similitude des diagrammes de Bode pour deux circuits différents

5. Applications

Le développement, au cours de ces dix dernières années, d'appareillages permettant le tracé automatique des diagrammes d'impédances a permis un essor considérable des mesures d'impédance électrochimique.

Parmi les nombreuses applications, citons :

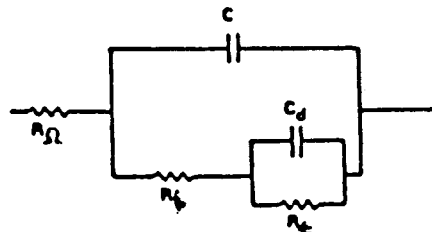
- * le calcul de la vitesse de corrosion

le courant de corrosion est exprimé en fonction de la résistance de transfert de charges.

- * L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion
- * l'appréciation du pouvoir protecteur des peintures

Les contributions du revêtement et du transfert de charges dans le processus global de corrosion peuvent être dissociées à partir de l'exploitation du diagramme d'impédance qui traduit de manière quantitative l'état de dégradation d'un revêtement organique. Les différents phénomènes capacitifs sont identifiés sur la base des valeurs des capacités qui leur sont associées. Par exemple, une capacité de 1 nF/cm², trop faible pour représenter une capacité de double couche (de l'ordre du microfarad/cm²), est compatible avec la capacité d'un revêtement.

Dans le cas d'un acier revêtu d'une peinture MANSFELD [26] propose deux modèles possibles :



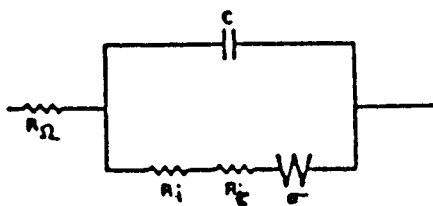
Modèle 1

C : capacité du revêtement
R_i : Résistance ionique

R₀ : Résistance électrolyte

C_d : capacité double couche

R_t : résistance transfert de charges



Modèle 2

FIGURE 43 : Représentations simplifiées pour un acier recouvert de peinture

5. Descriptif du matériel utilisé

- * Z COMPUTER DE TACUSSEL piloté par HEWLETT PACKARD
- * Cellule équivalente aux techniques précédentes

C.

TECHNIQUES DE VIEILLISSEMENT ARTIFICIEL
--

I. TEST DU BROUILLARD SALIN NORME NFX 41 002**1. OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION**

La présente norme a pour objet de fixer le principe, les caractéristiques des réactifs et de l'appareillage, ainsi que le mode opératoire d'un essai au brouillard salin garantissant une bonne reproductibilité. Quel que soit le volume de la chambre, les conditions de densité de brouillard, de concentration ou de pH de la solution doivent être conformes à la norme.

Au procès-verbal d'essai, dans l'indication des résultats, on doit tenir compte de la nature des éprouvettes. En effet, pour des éprouvettes destinées à apprécier la tenue au brouillard de revêtements, on distinguera les revêtements électro-négatif et électro-positif par rapport au fer. Pour les premiers (électro-négatifs) cette épreuve doit être considérée comme un essai de corrosion, pour les seconds (électro-positifs), cette épreuve doit être considérée comme un essai de contrôle de la porosité.

En aucun cas, cet essai ne doit être considéré comme moyen d'étude de tenue aux embruns salins.

Les caractéristiques d'utilisation de l'essai pour les divers contrôles et recherches qu'il permet, feront l'objet de normes particulières à chaque matériau ou revêtement envisagé.

Cet essai peut être utilisé pour contrôler la qualité des matériaux et revêtements par rapport à des spécifications établies.

Toutefois il ne permet pas, a priori, d'établir une relation entre la résistance observée au cours de l'essai, et la résistance à la corrosion dans les divers milieux où les matériaux pourront être utilisés.

De même, après des essais pour des fins comparatives, il ne permet pas de juger du comportement relatif de matériaux divers dans les conditions d'emploi.

2. PRINCIPE

Attaque corrosive accélérée, par un brouillard salin artificiel de composition définie, dans des conditions précises de température et de pression.

Le degré de corrosion est apprécié soit par la perte de masse des éprouvettes, soit par la densité des piqûres par unité de surface, soit par la surface totale des tâches, soit par comparaison avec des échelles normalisées, etc.

3. RÉACTIFS

SOLUTION SALINE

La concentration doit être de $5 \% \pm 0,5 \% (*)$.

Chlorure de sodium

Le chlorure de sodium ne doit pas contenir, à l'état anhydre, plus de 0,2 % d'impuretés totales, et plus de 0,1 % d'iodure de sodium. Il doit être exempt de nickel et de cuivre.

Eau distillée

L'eau distillée ne doit pas contenir plus de 0,02 % d'impuretés.

Préparation

Dissoudre 5 parties en masse de chlorure de sodium dans 95 parties d'eau distillée.

Vérifier la concentration en mesurant la masse volumique de la solution à $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$. Effectuer ce contrôle chaque jour.

La masse volumique de la solution à 5 % doit être comprise entre 1 030 et 1 040 kg/m³.

Ajuster le pH de la solution à la valeur $7,0 + 0,2$
 $- 0,5$

Avant pulvérisation, éliminer le cas échéant les impuretés en suspension par filtration ou décantation.

AIR COMPRIME

L'air doit être pur, maintenu à 85-90 % d'humidité relative à la température de $35^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, et envoyé aux pulvérisateurs à la pression de 0,1 MPa à 20 % près (1 bar $\pm 0,2$ bar).

Pour le purifier, le faire passer dans un épurateur à eau.

Pour maintenir constante la concentration de la solution saline, humidifier l'air à une température supérieure à 35°C en le faisant barboter en bulles finement divisées au travers d'un saturateur renfermant de l'eau chauffée à une température convenablement réglée. La hauteur de la colonne d'eau a moins d'importance que la finesse des bulles, la saturation de bulles très fines étant presque instantanée. L'eau du saturateur sera changée chaque semaine pour éliminer les impuretés.

BROUILLARD SALIN

Le brouillard salin est défini par les caractéristiques de la solution recueillie dans les collecteurs au cours de l'essai.

L'intensité du brouillard doit être telle que pour chaque surface horizontale de collecte de 80 cm² on recueille $2 \text{ ml} \pm 1 \text{ ml}$ de solution par heure, sur la base d'une durée minimale de fonctionnement de seize heures.

La solution recueillie doit avoir la masse volumique et le pH spécifiés au paragraphe ci-dessus.

4. APPAREILLAGE

L'appareillage comprend :

- une chambre de pulvérisation,
- des pulvérisateurs,
- un dispositif de chauffage,
- un dispositif d'alimentation en solution saline,
- un dispositif d'alimentation en air comprimé,
- des collecteurs de brouillard.

CHAMBRE DE PULVERISATION

Les dimensions et le mode de construction de la chambre de pulvérisation sont laissés à l'initiative des constructeurs et des usagers, à la condition que les dispositions suivantes soient respectées :

Les parois de la chambre, le bâti et les supports situés à l'intérieur doivent résister à la corrosion au brouillard salin. Parmi les matériaux présentant une bonne résistance figurent : le verre, le caoutchouc, certaines matières plastiques, le ciment.

La conception de la chambre doit être telle que le brouillard puisse se déposer directement par pesanteur sur les pièces ou éprouvettes. A cet effet, on étudie une disposition convenable des pulvérisateurs et des orifices d'évacuation du liquide condensé.

La conception des parois de la chambre, des bâtis et supports doit être telle que le liquide qui ruisselle à leur surface ne puisse s'écouler sur les pièces ou éprouvettes. La solution condensée est évacuée au bas de la chambre sans réemploi.

En vue de faciliter un équipement homogène, un type de chambre recommandé est présenté avec ses cotes principales en Commentaire.

PULVERISATEURS

Utiliser un ou plusieurs pulvérisateurs à air comprimé. Un schéma décrit un pulvérisateur de ce type à titre d'exemple.

Des essais préalables permettront de déterminer, une fois pour toutes, l'inclinaison à donner au déflecteur par rapport à l'axe du jet et sa distance au pulvérisateur afin d'obtenir la répartition du brouillard la plus homogène possible, contrôlée par des quantités de solutions récoltées dans les différents collecteurs.

DISPOSITIF DE CHAUFFAGE

Le dispositif de chauffage doit pouvoir maintenir à l'intérieur de la chambre de pulvérisation une température de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Divers moyens peuvent être utilisés :

Il est souhaitable que l'air pénètre dans la chambre de pulvérisation à une température supérieure à 35°C . Le degré de surchauffe est conditionné par :

- le maintien à 35°C de la température à l'intérieur de la chambre,
- la capacité thermique massique des parois et la température ambiante,
- le volume d'air pulsé,
- la pression de l'air, qui détermine la température nécessaire pour obtenir l'humidité requise. Cette température est comprise entre 43°C et 47°C pour une pression comprise entre 0,08 MPa et 0,12 MPa (0,8 et 1,2 bar).

Il est souhaitable, en général, que la température ambiante autour de la chambre de pulvérisation soit aussi uniforme que possible. On peut à cet effet placer la chambre dans une pièce à température constante, ou encore entourer la chambre d'une enveloppe contenant de l'eau à une température convenable. Les chambres qui sont complètement isolées peuvent être chauffées à l'air chaud. Cependant, cette méthode peut nécessiter l'emploi d'une source auxiliaire de chauffage à commande automatique, permettant d'élever rapidement la température après l'ouverture de la chambre.

Il est pratiquement impossible de satisfaire aux caractéristiques de température, en utilisant des éléments de chauffe immergés dans le réservoir de la solution saline.

Le dispositif de mesure de la température à l'intérieur de la chambre doit permettre, soit un contrôle continu, soit une cadence de deux contrôles par jour. On peut donc utiliser soit un dispositif d'enregistrement continu à l'intérieur de la chambre, soit un thermomètre dont la lecture peut s'effectuer de l'extérieur. La lecture de la température doit être faite la chambre fermée, pour éviter lors de l'ouverture les condensations sur le réservoir du thermomètre qui entraîneraient des erreurs de lecture.

DISPOSITIF D'ALIMENTATION EN SOLUTION SALINE

La solution saline est contenue dans des récipients construits avec des matériaux tels qu'ils ne puissent influencer le pH de la solution. On peut utiliser à cet effet, des récipients en acier recouvert de caoutchouc ou de matière plastique, ou des récipients en verre.

Ces récipients alimentent d'une manière continue le réservoir situé dans la chambre, et dans lequel le niveau de la solution saline est maintenu constant à ± 5 mm près. Les pulvérisateurs sont branchés sur ce réservoir.

DISPOSITIF D'ALIMENTATION EN AIR COMPRIMÉ

Le dispositif d'alimentation en air comprimé comprend :

- un compresseur d'air à la pression de 0,1 MPa à 20 % près ($1 \text{ bar} \pm 0,2 \text{ bar}$),
- éventuellement, un régulateur de pression,
- des manomètres,
- un épurateur d'air,
- un saturateur à eau.

COLLECTEURS DE BROUILLARD

Utiliser comme dispositif collecteur des entonnoirs en verre de 10 cm de diamètre, emmanchés sur des bouchons percés placés sur des éprouvettes graduées. Un entonnoir de 10 cm de diamètre a une surface d'ouverture de 80 cm^2 environ.

Placer au moins 2 collecteurs dans la zone d'exposition de façon à recueillir le brouillard tombant directement dans les entonnoirs, à l'exclusion du liquide qui s'égoutte des échantillons exposés ou de toute autre partie de la chambre.

Les collecteurs sont placés de telle sorte que l'un d'eux soit le plus près possible d'un pulvérisateur et un autre le plus loin possible de tous les pulvérisateurs.

5. MODE OPERATOIRE

PREPARATION DES EPROUVETTES

Nettoyer parfaitement les surfaces ou les éprouvettes devant subir l'essai. Selon leur nature, ce nettoyage pourra varier et des spécifications pourront être établies.

Pour des études particulières sur des revêtements, des spécifications pourront prévoir un tracé de rayures mettant à nu le métal de base. Les bords coupés, les portions de surface en contact avec les supports et la face postérieure des éprouvettes seront protégés par un revêtement inattaquable dans les conditions prescrites.

METHODE D'EXPOSITION DES EPROUVETTES

Les éprouvettes doivent être placées dans la chambre de manière à ne pas se trouver sur le trajet direct du brouillard pulvérisé. Des déflecteurs peuvent être prévus pour empêcher la pulvérisation directe de la solution sur les éprouvettes.

La surface à essayer doit être placée dans la chambre de pulvérisation face vers le haut, avec un angle de 20° approximativement par rapport à la verticale. Cet angle doit être compris dans les limites de 15° à 30°.

Les supports des éprouvettes doivent être fabriqués en matériaux inertes non métalliques : verre, matière plastique ou bois convenablement revêtu. S'il est nécessaire de les suspendre, les matériaux de suspension ne doivent en aucun cas être métalliques mais en fibres synthétiques, fils de coton ou autre matériau inerte isolant.

Les éprouvettes doivent être rangées de manière à ne pas entrer en contact les unes avec les autres et à exposer les surfaces d'essai à la libre circulation du brouillard. Les éprouvettes peuvent être placées à différents niveaux dans la chambre de pulvérisation dans la mesure où la solution ne peut pas ruisseler des éprouvettes ou des supports situés à un niveau donné sur le niveau inférieur.

DUREE DES ESSAIS

La durée des essais est fixée dans la spécification traitant du matériau ou du produit essayé ou doit être convenue entre l'acheteur et le vendeur. (Voir commentaires non homologués).

Sauf convention contraire, la pulvérisation doit être continue pendant toute la durée de la période d'essai prescrite. La chambre ne doit être ouverte que pour de brefs examens des éprouvettes en position et pour remplir le réservoir de solution saline, si ce remplissage ne peut pas se faire du dehors.

Si la fin de l'essai dépend de l'apparition du premier signe de corrosion, les éprouvettes doivent être contrôlées fréquemment. C'est la raison pour laquelle ce genre d'éprouvettes ne doit pas être essayé en même temps que des éprouvettes nécessitant des périodes d'essai fixées à l'avance.

On peut procéder à un examen visuel périodique des éprouvettes d'essai sur une période déterminée, mais il ne faut pas déranger les surfaces à essayer et la durée d'ouverture de la chambre doit être la durée minimale nécessaire pour observer et enregistrer les variations visibles.

CONTRÔLES

Contrôler la température en continu ou au moins 2 fois par jour à sept heures d'intervalle.

Contrôler la pression.

Mesurer la quantité de solution saline recueillie dans les collecteurs.

Contrôler la concentration et le pH de la solution recueillie.

NETTOYAGE DES ÉPROUVETTES

A la fin de l'essai ou pendant l'essai compte tenu de la nature de certaines éprouvettes, celles-ci sont lavées légèrement ou plongées dans l'eau courante à une température n'excédant pas 37 °C, afin d'éliminer les dépôts de sel, puis elles sont immédiatement séchées. Des spécifications particulières pourront prévoir, si nécessaire, un nettoyage complémentaire : décapage, brossage léger.

6. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le degré de corrosion peut être évalué par la perte de masse des éprouvettes, par la densité des piqûres par unité de surface, par la surface des taches, par comparaison avec des échelles normalisées.

7. PROCÈS-VERBAL D'ESSAI

Le procès-verbal doit indiquer :

- la référence à la présente norme,
- la concentration du brouillard,
- le volume de solution recueillie par heure et par collecteur, sa masse volumique et son pH,
- les caractéristiques principales de la cuve,
- la température de la chambre et la pression de l'air,
- la nature et les dimensions des éprouvettes, leur position dans la chambre, leur mode de nettoyage avant, pendant et après l'essai, le mode de protection des parties non soumises à l'essai,
- la durée totale de l'essai, la durée des interruptions et leurs motifs,
- l'indication des résultats.

Le procès-verbal d'essai doit mentionner en outre, tous les détails opératoires facultatifs, ou non prévus dans la norme, ainsi que les incidents éventuels susceptibles d'avoir agi sur les résultats.

COMMENTAIRES NON HOMOLOGUÉS

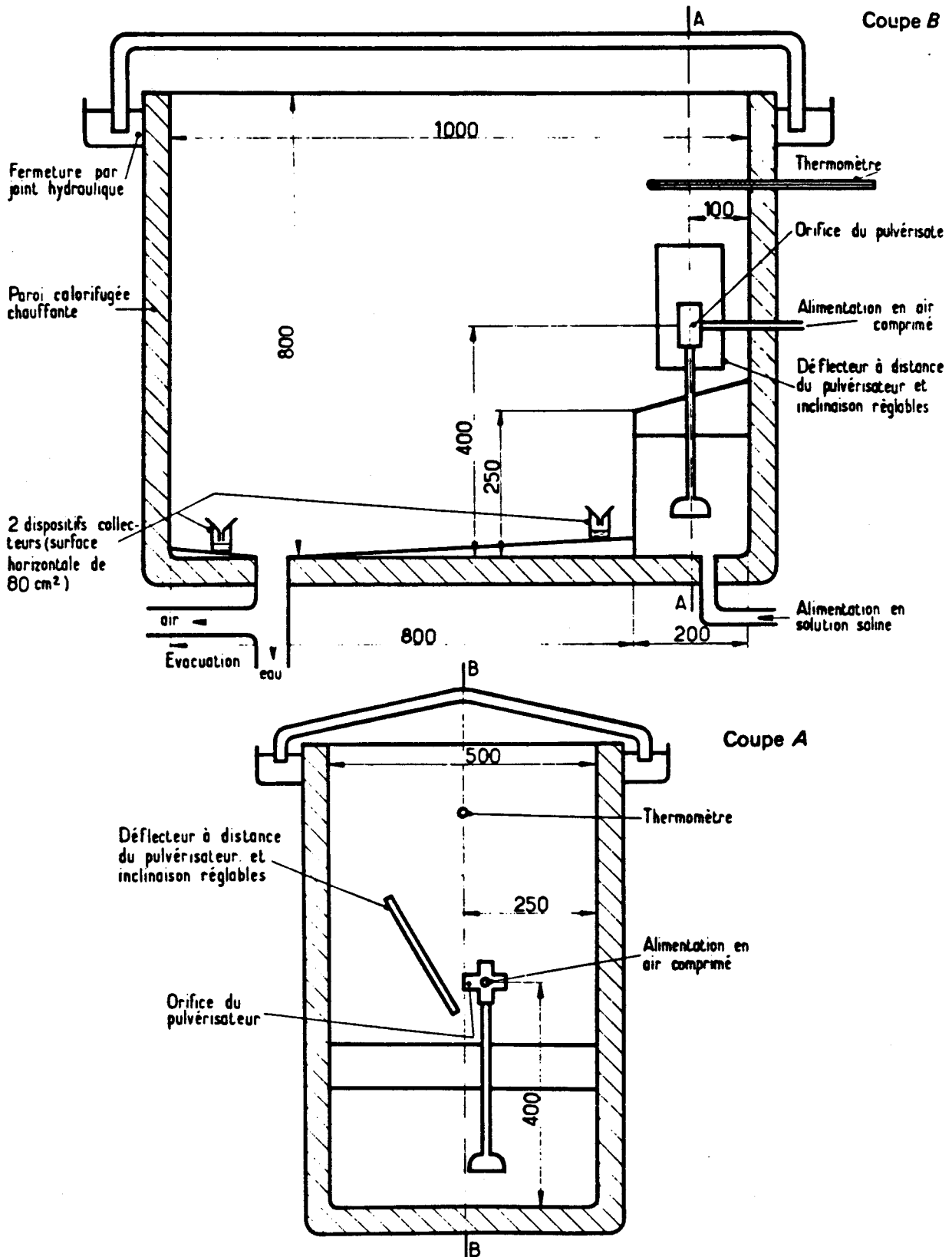
PÉRIODES D'EXPOSITIONS

Les périodes recommandées d'exposition sont de :

4, 6, 8, 16, 24, 48, 96, 144, 240, 500 ou 720 heures.

SCHEMA D'UNE CHAMBRE DE PULVERISATION

Dimensions en millimètres



II. EVALUATION DU DEGRE DE CLOQUAGE D'UNE PEINTURE Norme ASTM D714

1. But : Cette méthode utilise des photographies de référence afin d'évaluer le degré de cloquage qui peut se développer lorsque des systèmes de peinture sont soumis à des conditions pouvant le provoquer.

2. Méthode : Les photographies de référence représentent deux caractéristiques du cloquage :

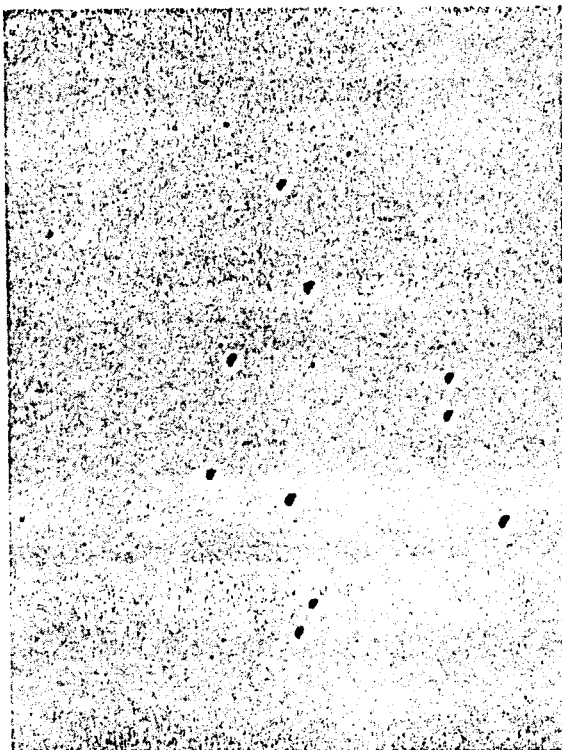
* la dimension

* la densité

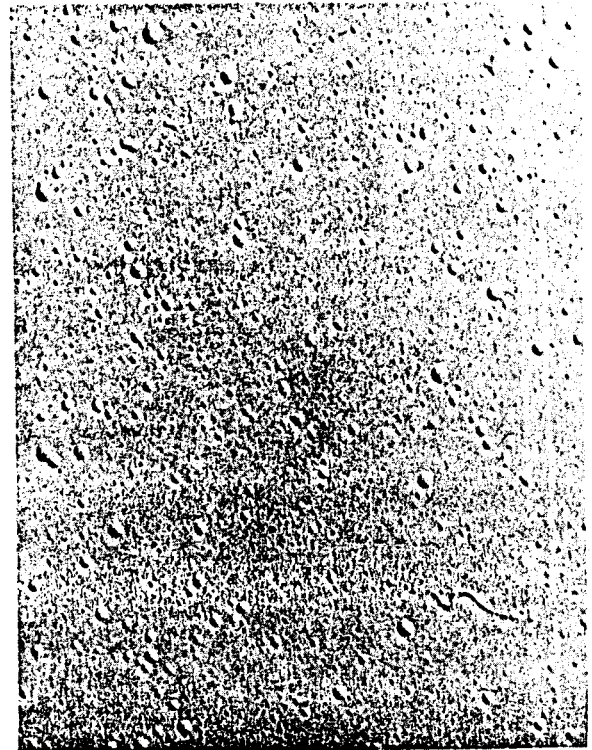
La dimension des cloques augmente lorsque le coefficient qui lui est attribué diminue (Ex. passage de 8 à 2). Dans notre cas, nous avons choisi d'attribuer au coefficient 10 le cloquage le plus fin, alors que la norme considère qu'il correspond à l'absence de cloquage visible à l'oeil nu. Ce choix a été guidé par le fait que nous avons rencontré des types de cloquage d'une dimension inférieure à celle correspondant au coefficient 8.

La densité de cloquage est répartie en 4 parties :

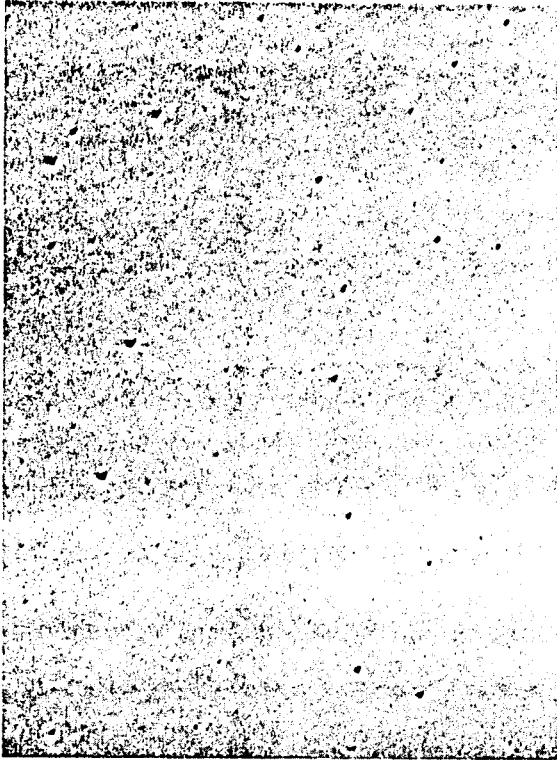
Dense	D
Medium dense	MD
Medium	M
Few	F



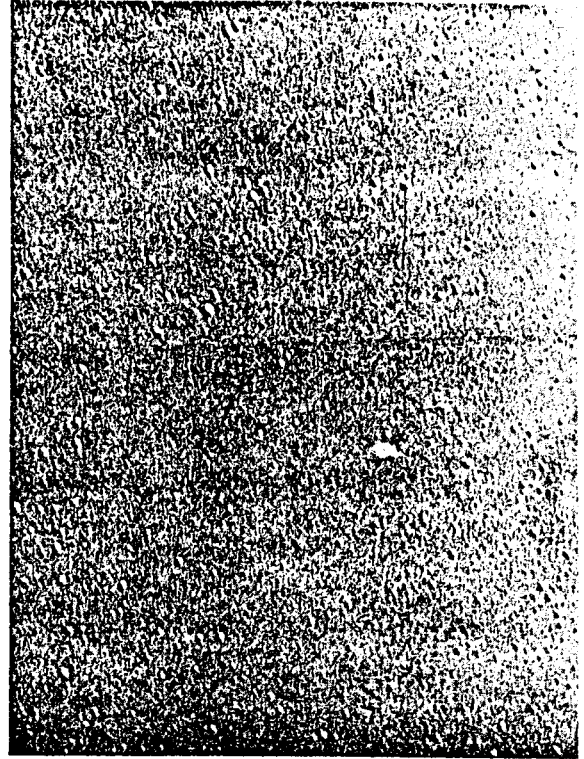
Few



Medium

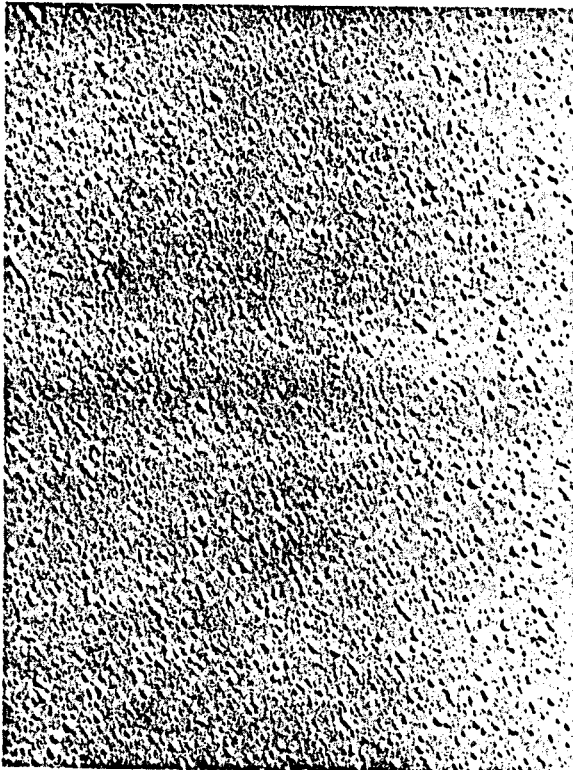


Few

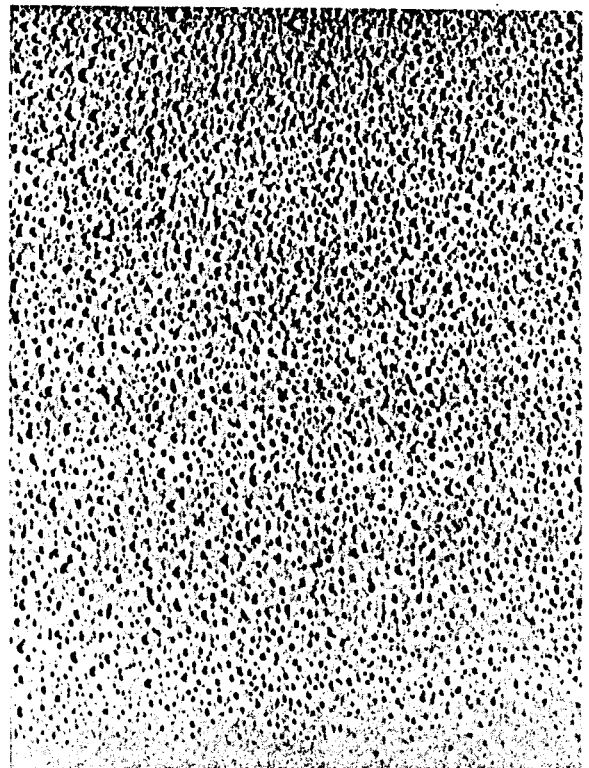


Medium

FIG. 3 Blister Size No. 6.

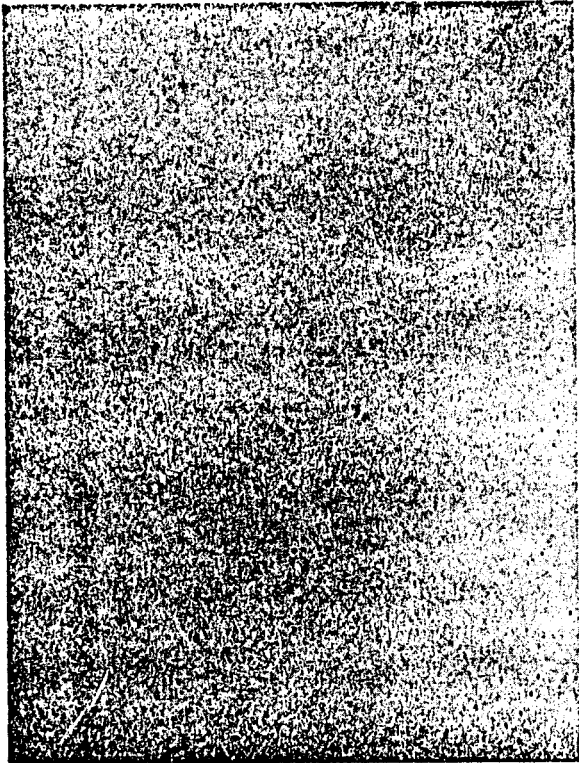


Medium Dense

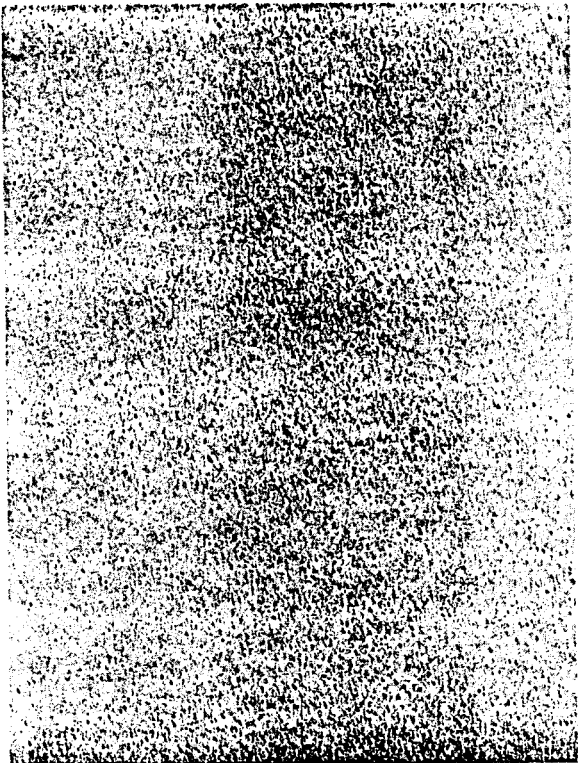


Dense

FIG. 3 Continued

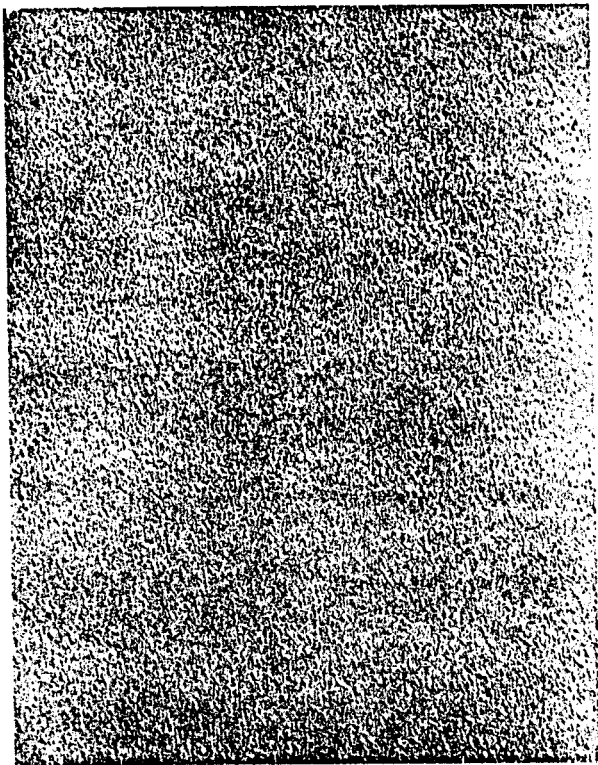


Few

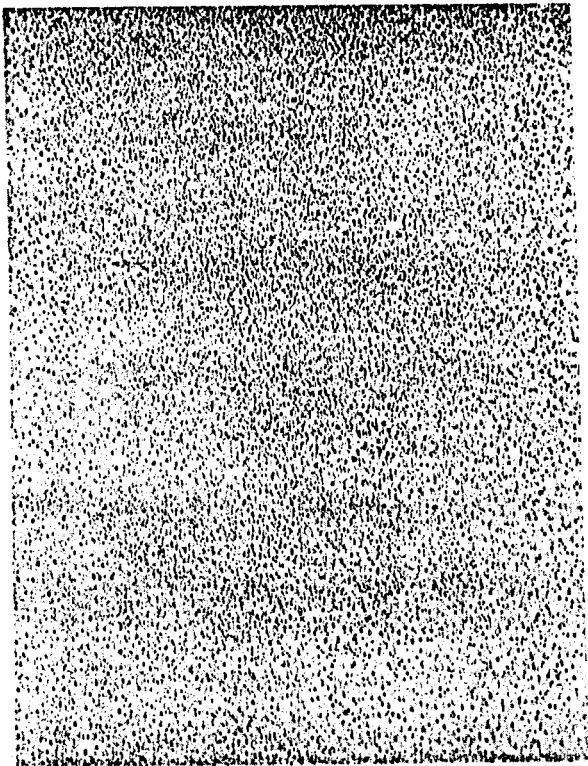


Medium

FIG. 4 Blister Size No. 8.



Medium Dense



Dense

FIG. 4 Continued

D.

UTILISATION DES METHODES STATISTIQUES APPLIQUEES A L'ETUDE DES PIGMENTS INHIBITEURS
--

PLANS D'EXPERIENCES

I. Introduction

La description précise d'un phénomène complexe est souvent délicate à effectuer. Les méthodes d'analyse classique ne permettent pas, en général, de décrire l'évolution d'une propriété observée Y en fonction de plusieurs facteurs. Lorsque l'influence de plusieurs variables sur une propriété Y, est à étudier, une approche statistique est à privilégier. Cette approche est de plus en plus utilisée dans le domaine de la peinture {39,40,41}. Des spécialistes s'emploient à promouvoir ces techniques d'analyse.

II. Méthode

Toute équation $Y = f(x)$ peut être assimilée à une droite $Y = ax + b$ pour peu que l'intervalle de variation de "x" soit petit.

Cette équation ne peut pratiquement plus être utilisée lorsque les variables "x" sont interdépendantes, ce qui est souvent le cas dans l'industrie des peintures. La méthode "PLANS D'EXPERIENCES" opère alors en quatre temps.

1. Définition des objectifs

* lister les propriétés observées. *Exemples dans notre cas :*

- *classe d'enrouillement au brouillard salin*
- *résistance de polarisation apparente*

* Choisir les variables qui influent sur l'évolution des propriétés observées. *Exemples dans notre cas :*

- *CPV réduite λ_i*
- *fraction volumique en inhibiteur $F_v(Inh)$*

* Définir le domaine de variation des variables

2. Choix et définition du plan d'expérience

Supposant que chaque propriété y que l'on veut suivre soit reliée de façon linéaire aux paramètres X caractérisant la préparation, la relation $Y = f(x)$ prend la forme :

$$Y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + \dots + a_1 X_1 + a_1 a_2 X_1 X_2 + a_1 a_3 X_1 X_3 + \dots + a_1 - 1 a_1 X_1 - 1 X_1 + a_0 + \varepsilon$$

avec : a_1 : constantes

X_1 : variables étudiées

ε : terme résiduel lié à la précision de la méthode.

Si le modèle choisi est de type quadratique, il faut ajouter des facteurs $a_{11} X_1^2$.

L'étude de l'influence de " n " facteurs nécessite 2^n essais (lorsque chaque paramètre est étudié à deux niveaux). Pour chaque variable retenue, on effectue :

* un changement d'origine, en posant la valeur moyenne du facteur $x_1 = 0$

* un changement d'échelle en fixant deux niveaux -1 et $+1$ qui définissent le domaine expérimental.

Exemple : Influence de la CPV réduite λ_i d'un primaire sur la tenue au brouillard salin de ce primaire

Valeur centrale

λ_i	0,25	0,35	0,45
NIVEAUX CORRESPONDANTS	-1,000	0,000	1,000

Un tableau complexe peut ainsi être transformé en un tableau rapide à lire et facilitant les calculs ultérieurs.

Le niveau 0 et le pas $+1$ doivent être judicieusement choisis pour chaque variable afin de couvrir le domaine étudié. LE MODELE MATHEMATIQUE RETENU, S'IL EST JUGE SIGNIFICATIVEMENT REPRESENTATIF DU PHENOMENE OBSERVE, NE SERA VALABLE QU'A L'INTERIEUR DE CE DOMAINE.

Lorsque nous étudions l'influence de trois facteurs, les niveaux -1 et $+1$ définissent un volume cubique qui correspond à l'espace étudié.

5. Calcul des coefficients du modèle :

5.1 Matrice ${}^tX \cdot X$:

$${}^tX \cdot X = \begin{pmatrix} 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 8 \end{pmatrix}$$

5.2 Matrice des variances -covariances :

$$[{}^tX \cdot X]^{-1} = 1/8 \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

5.3 Matrice des coefficients :

La matrice A des coefficients du modèle est connue comme étant égale à :

$$A = [{}^tX \cdot X]^{-1} \cdot {}^tX \cdot Y$$

Il est donc possible de calculer ces coefficients :

$$\begin{array}{lcl} \begin{matrix} a_0 \\ a_1 \\ a_3 \\ a_4 \\ a_5 \\ a_6 \\ a_7 \\ a_8 \end{matrix} & = A = 1/8 \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} & \times \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ - & + & - & + & - & + & - & + \\ - & - & + & + & - & - & + & + \\ - & - & - & - & + & + & + & + \\ + & - & - & + & + & - & - & + \\ + & - & + & - & - & + & - & + \\ + & + & - & - & - & - & + & + \\ - & + & + & - & + & - & - & + \end{pmatrix} \times \begin{matrix} Y_1 \\ Y_2 \\ Y_3 \\ Y_4 \\ Y_5 \\ Y_6 \\ Y_7 \\ Y_8 \end{matrix} \end{array}$$

Donc : $a_0 = 1/8 (Y_1 + Y_2 + \dots + Y_8)$

$a_1 = 1/8 (-Y_1 + Y_2 - Y_3 + Y_4 - Y_5 + Y_6 - Y_7 + Y_8)$
etc...

III. MANIPULATION, RESULTATS

C'est la partie la plus délicate du travail, car il faut exécuter très soigneusement tous les essais ainsi définis, sachant qu'il ne sera pas possible d'en tirer un quelconque enseignement avant la fin de tous les essais.

On réalise donc les 2ⁿ essais, et note toutes les réponses Y. En outre, il faut aussi réaliser plusieurs manipulations identiques (en général au centre du domaine étudié) afin de connaître la précision de la méthode.

Cette précision est décrite par :

$$- \text{une valeur moyenne : } \bar{Y} = \frac{\sum_{i=1}^n Y_i}{n}$$

$$- \text{un écart type : } s = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{n}$$

Dans notre exemple précédent, où nous voulions étudier l'influence des trois paramètres X_1 , X_2 et X_3 sur une propriété observée Y. Les huit manipulations réalisées permettent d'obtenir un système de huit équations à huit inconnues, qui se résout à l'aide d'un calculateur par la méthode de régression linéaire multiple, afin d'obtenir une estimation des coefficients a_i et l'équation finale suivante :

$$Y = \text{Cste} + \alpha_1 X_1 + \alpha_2 X_2 + \alpha_3 X_3 + \alpha_4 \alpha_2 X_1 X_2 + \alpha_1 \alpha_3 X_1 X_3 + \alpha_2 \alpha_3 X_2 X_3 + \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 X_1 X_2 X_3 + \varepsilon$$

α_i : estimations des coefficients a_i

Cette équation se simplifie ensuite, compte tenu de la précision de la méthode utilisée, en éliminant tous les termes α_i non significatifs, c'est-à-dire inférieurs à l'erreur expérimentale.

IV. ANALYSE DE LA REGRESSION

Différents tests statistiques sont utilisés pour vérifier la validité du modèle initialement postulé.

L'analyse de la variance permet de trouver la part de variation expliquée par le modèle et celle qui ne l'est pas.

Le test [Carré moyen régression] (test F) permet de tester la validité globale du modèle.

Le test [Carré moyen résiduel] s_0^2 permet de tester que la variance résiduelle est du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale.

* Test individuel des coefficients : il faut tester que tous les coefficients a_i sont différents de zéro.

si $\frac{|a_i|}{s_0/\sqrt{2^p}} > t_{u(1-\alpha/2)}$ on conclut: α_i différent de 0.

avec : $t_u \dots t$ de STUDENT à u degrés de liberté.

$s_0 \dots$ écart type déterminé à partir des manipulations au centre.

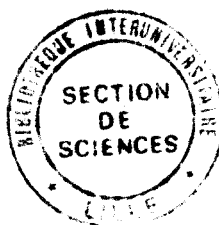
$p \dots$ nombre de paramètres du modèle.

$\alpha/2 \dots$ seuil de confiance.

V. INTERPRETATION DES RESULTATS

Un des premiers objectifs de cette approche est souvent d'optimiser les conditions opératoires, c'est-à-dire de définir les conditions X permettant d'avoir la valeur réponse Y la plus élevée. L'analyse de l'influence des divers facteurs permettra de préciser ceux qui sont les plus influents, et dans quel sens il faut les faire varier pour obtenir un effet maxima. Si les coefficients α_i sont au contraire très faibles, cela signifie que l'amplitude de variation a été mal choisie ou que l'on se trouve dans des conditions très proches de l'optimum cherché.

L'utilisation des courbes d'isoréponse (courbes tracées pour un niveau de réponse donné) permet de faciliter l'interprétation du modèle.



ABSTRACT

The battle against electrochemical corrosion of steel generally implies the use of inhibitive pigments in paints. Zinc chromate well known for its efficiency and widely used into anticorrosive paints in the past must be abandoned because of its toxicity. Different electrochemical analysis techniques including AC Impedance measurements were used to study and compare the performances of new non hazardous inhibitive pigments in two anticorrosive primers. The values of the apparent polarization resistance of aqueous solutions of these inhibitive pigments in contact with a steel electrode are well correlated with outdoor exposure of painted panels. The study of the charges transfert resistance of painted steel demonstrated the risk to use the NFX 41002 salt spray test as an accelerated weathering test. All the techniques used allowed to demonstrate the necessity of associating an adhesion promotor to the new inhibitive pigments in order to avoid the water sensitivity of the paint films. Particularly, AC Impedance measurements showed a concomitant increase of the inoic resistance and charges transfert resistance of an epoxy ester based primer when associated with Dioctyl Pyrophosphato Oxyacetate of Titanium.

KEY WORDS : Steel - Corrosion - Paint - Inhibitive pigments
Electrochemical analysis techniques - AC Impedance measurements
Chromate - Toxicity



RESUME

La lutte contre la corrosion électrochimique de l'acier implique généralement l'utilisation de pigments inhibiteurs dans la peinture. Le chromate de zinc, connu pour son efficacité et largement utilisé dans les primaires anticorrosion par le passé, doit être abandonné en raison de sa toxicité. Différentes techniques d'analyse électrochimique, dont l'impédancemétrie, ont été privilégiées afin d'étudier et comparer les performances de nouveaux pigments inhibiteurs non toxiques dans deux primaires anticorrosion. Les valeurs de la résistance de polarisation apparente des solutions aqueuses de ces pigments inhibiteurs en contact avec une électrode d'acier sont bien corrélées aux résultats obtenus par vieillissement naturel d'échantillons peints. L'étude de la résistance de transfert de charges d'échantillons peints a mis en évidence le danger de privilégier le test du Brouillard salin NFX 41002 comme test de vieillissement accéléré.

L'ensemble des techniques a permis de démontrer la nécessité d'associer aux nouveaux pigments inhibiteurs un promoteur d'adhérence, de manière à éliminer le problème de sensibilisation du film de peinture à la pénétration de l'eau. En particulier, l'analyse par impédancemétrie a montré, pour un revêtement à base d'ester d'époxy, une augmentation concomitante de la résistance ionique et de la résistance de transfert de charges, en présence de Dioctyl Pyrophosphato Oxyacétate de Titane.

MOTS CLES : Acier - Corrosion - Peinture - Pigments inhibiteurs
Techniques d'analyse électrochimique - Impédancemétrie -
Chromate - Toxicité