



HAL
open science

Etude de la durabilité d'un primaire epoxy anticorrosion : rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence

Thi Hai Yen Qhach

► **To cite this version:**

Thi Hai Yen Qhach. Etude de la durabilité d'un primaire epoxy anticorrosion : rôle de l'interphase polymère/métal et conséquence sur l'adhérence. Polymères. Université du Sud Toulon Var, 2010. Français. NNT: . tel-00647580

HAL Id: tel-00647580

<https://theses.hal.science/tel-00647580>

Submitted on 2 Dec 2011

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

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

ACADEMIE DE NICE
UNIVERSITE DU SUD TOULON VAR

THESE

Présentée à l'Université du Sud Toulon-Var pour l'obtention du grade de

DOCTEUR

En Chimie et Physico-Chimie des Polymères



**ETUDE DE LA DURABILITE D'UN
PRIMAIRE EPOXY ANTICORROSION :
rôle de l'interphase polymère/métal et
conséquence sur l'adhérence**

Par

Thi Hai Yen QUACH

Soutenance prévue le 8 Mars 2010 devant un jury composé de :

M. Jean-Luc GARDETTE Professeur, Université Blaise Pascal	Rapporteur
Mme. Nadine PEBERE Directeur de recherche, ENSIACET Toulouse	Rapporteur
M. José-Marie LOPEZ-CUESTA Professeur, Ecole des Mines d'Alès	Examineur
M. Jean François CHAILAN Professeur, Université du Sud Toulon-Var	Examineur
M. Emmanuel ARAGON Maître de Conférences, Université du Sud Toulon-Var	Examineur
Mme TRAN Thi My Linh Professeur, Université Nationale du Vietnam à Hanoï	Examineur
M. Jean Louis VERNET Professeur, Université du Sud Toulon-Var	Examineur

Avant - propos

Ce manuscrit est organisé en 4 chapitres. Pour chacun d'eux, vous trouverez au début, un sommaire détaillé, et à la fin, les références bibliographiques. La numérotation des figures, schémas, tableaux et équations est propre à chaque chapitre.

Bonne lecture !

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une thèse en collaboration entre deux établissements : l'Université du Sud Toulon Var et l'Université des Sciences de l'Université Nationale du Viet Nam à Hanoï avec l'aide financière de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF).

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur **Jean Louis VERNET** et Monsieur le Professeur **André MARGAILLAN** de m'avoir accueillie au Laboratoire « Matériaux Polymères - Interfaces - Environnement Marin » (MAPIEM).

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Professeur **LUU Kim Boi**, Directeur de la Faculté de Chimie à l'Université Nationale de Hanoï et à Monsieur **NGUYEN Xuan Trung** qui m'ont permis de réaliser ce travail lorsque j'étais au Viet Nam.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. le Professeur **José-Marie LOPEZ-CUESTA** d'avoir bien voulu participer à mon jury de thèse.

Je remercie vivement M. le Professeur **Jean-Luc GARDETTE** et Mme. la Directrice de Recherche **Nadine PEBERE** pour avoir accepté de rapporter ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance et de mes salutations respectueuses.

Je remercie sincèrement Madame le Professeur **TRAN Thi My Linh** pour avoir accepté d'être mon co-directeur de thèse. Je lui suis très reconnaissante pour ses conseils et ses encouragements lors de la réalisation de ce travail.

Je tiens également à exprimer ma gratitude à **Jean François CHAILAN** pour avoir accepté de diriger mes recherches, de ses précieux conseils et de son soutien.

Je voudrais tout particulièrement exprimer ma reconnaissance à **Emmanuel ARAGON** qui m'a suivi tout au long de cette thèse. Je n'oublierai jamais son aide efficace tant scientifique qu'expérimentale.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres du MAPIEM, qu'ils soient assurés que j'ai trouvé au milieu d'eux une ambiance amicale et chaleureuse dont je garderai un excellent souvenir. Un grand merci à mes amis vietnamiens qui m'ont aidé beaucoup dans la vie quotidienne et m'ont donné des moments amicaux et agréables pendant tout le temps où j'ai été séparé de ma famille.

J'adresse enfin mes plus profonds sentiments à mes parents, à Tinh « yeu », et à toute ma famille qui, grâce à leur patience et leur encouragement m'ont permis d'affronter l'éloignement avec sérénité et de rester enthousiaste durant ces années de travail.

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Indices et Exposants

Fick : Indice relatif au modèle de diffusion de Fick

i : Toute entité

0 : Toute grandeur initiale

$*$: Toute grandeur complexe

$'$: Partie réelle d'une grandeur complexe

$''$: Partie imaginaire d'une grandeur complexe

Symboles grecs

ν : Coefficient de Poisson

α_{\max} : Déflexion maximal

δ : Distance par rapport au substrat métallique

ΔX_a : Ecart du rapport X_{a_s} entre l'interface métallique et le revêtement massique

ΔT_g : Ecart de la température entre l'interface métallique et le revêtement massique

ε : Permittivité relative

σ : Contrainte interne

ω : Pulsation de sollicitation

Majuscules

A_i : Aire de band de fonction i

C_c : Capacité diélectrique du revêtement

C_{dl} : Capacité de polarisation (ou de double couche)

E : Module d'Young

E' : Module de conservation

F : Force appliqué

G : Module de cisaillement

HR : Taux d'humidité relative (%)

L : Longueur de l'échantillon

M : Masse moléculaire

Q_c : CPE du revêtement

Q_{dl} : CPE de polarisation (ou de double couche)

R_1 : Rayon de courbure initiale pour le test de contrainte interne

R_s : Résistance de l'électrolyte

R_p : Résistance de pores

R_{ct} : Résistance de transfert de charge

S^{HT} : Contrainte hygrothermique

T : Température

$\tan \delta$: Facteur de perte ou d'amortissement

T_g : Température de transition vitreuse

W : Diffusion de Warburg

W_a : Energie théorique de Dupré

$W_{dissipée}$: Energie dissipée

W_0 : Energie réversible d'adhésion ou de cohésion qui mesure l'énergie nécessaire pour casser toutes les liaisons physiques et chimiques par unité de surface

$g(Mc)$: un facteur de dissipation lié à la déformation irréversible de l'élastomère entre deux nœuds du réseau

$f(R)$: un facteur de dissipation macroscopique lié à la dissipation d'énergie dans l'élastomère

X : Proportions de fonctions chimiques précises appartenant à la matrice polymère (calculés par l'IRTF)

X_e : Proportions de fonctions époxy précises appartenant à la matrice polymère (calculés par l'IRTF)

X_a : Proportions de fonctions amine précises appartenant à la matrice polymère (calculés par l'IRTF)

$X_{e,a,s}$: Rapports $X_{a,e}$ normalisé par la valeur de $X_{a,e}$ du revêtement massique

Y_0 : Paramètre pré exponentiel de l'élément de phase constante

Z : Impédance

Minuscules

d : facteur de dilution

f : fréquence de sollicitation

$f_{e,a}$: fonctionnalité du groupement époxy, amine

h_i : épaisseur d'un revêtement i

n_i : nombre de mole de matière de l'espèce i

n : index pour le CPE

$r_{a/e}$: rapport [amine]/[époxy]

t : temps, en s ou min, jours

t_N : temps de rétention de N Méthyle pyrrolidone

w_i : pourcentage massique du composant i

k_i : constante de vitesse

Abréviations

$\mu.T.A$: Micro Analyse Thermique

ATG : Analyse ThermoGravimétrique

ATR : Réflexion Totale Atténuée
ATD : Analyse Thermique Différentielle
AEW : Masse équivalent d'amine
AFM : Microscope à Force Atomique
BSE : Détecteur d'électrons rétro diffusés
CEE : Circuit Electrique Equivalent
CPE : Elément de Phase Constante
CPV : Concentration Pigmentaire Volumique
COV : Composés Organiques Volatils
DDA : DicyanDiAmide
DGEBA : DiGlycidylEther de Bisphénol A
IPDA : Isophorone Diamine
Eq. : Equation
EEW : Masse d'équivalent époxy
EC : Cycle hygrothermiques générées dans une enceinte climatique
GC-MS : Chromatographie en Phase Gazeuse couplé avec un spectromètre de masse
HSAB: Théorie "Hard-soft Acid-Base"
IRTF : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
NIRTF : Spectroscopie proche-Infra Rouge à Transformée de Fourier
DMA : Dynamic Mechanical Analysis, analyse mécanique dynamique
MDSC : Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry, analyse calorimétrique différentielle avec modulation en température
DSC: Differential Scanning Calorimetry
MEB : Microscope Electronique à Balayage
NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone
POT: Pull Off Test, essai de traction d'arrachement
PET : Polyéthylène téréphtalate
Py-GC/SM : Pyrolyse, Chromatographie à phase Gazeuse couplée Spectrométrie de Masse
PRZ : Primaires riche en zinc
PVC : PolyChlorure de Vinyle
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
RTNMP : Temps de rétention de N Méthyle pyrrolidone
SIE : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
SIEL: Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Locale
SE : Détecteur d'électrons secondaires (MEB)
TETA : Triéthylènetétramine
TMS : TriMéthylSilane
VAC : PolyChlorure de vinyle acétate
VdW : Forces de Van der Waals

WBL: Weak Boundary Layer (couche frontière faible)

XPS : Spectroscopie de Photoélectron de rayon X

Codifications des différents Systèmes

DV : DGEBA-Polyamidoamine *(formulé au laboratoire)*

DV_r = x : DGEBA-Polyamidomaine avec un rapport r égal à x *(formulé au laboratoire)*

DV_EC i h : DGEBA-Polyamidomaine avec un vieillissement en enceinte climatique pendant i heures *(formulé au laboratoire)*

VAOH : Terpolymère vinylique

FHemp : DGEBA-Polyamidoamine-VAOH-talc-Oxyde de fer-Phosphate de zinc
(formulé par le fournisseur)

FHemp_EC i h : FHemp avec un vieillissement en enceinte climatique pendant i heures
(formulé au laboratoire)

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------



Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Introduction	5
2. Le primaire anticorrosion étudié	6
2.1 Principaux types de primaires anticorrosion.....	6
2.1.1. Revêtements en phase aqueuse	6
2.1.2. Revêtements à base de solvants organiques	6
2.1.3. Systèmes hydrides	7
2.2. Mécanismes réactionnels époxy/amine.....	8
2.2.1. Réactivité des amines.....	8
2.2.2. Suivi de la réaction de réticulation époxy/amine	10
2.3. Charges et pigments utilisés dans les formulations.....	12
2.3.1. Pigments anticorrosion	12
2.3.1.1. Oxydes de fer.....	12
2.3.1.2. Phosphates de zinc	13
2.3.2. Talc.....	14
2.4. Interphases dans les revêtements organiques.....	15
2.4.1. Interphases charges / matrice polymère	15
2.4.2. Interphases époxy-amine / substrat métallique	16
2.4.3. Paramètres influençant l'interphase époxy-amine / métal	16
2.5. Conclusion.....	17
3. Notions d'adhésion, d'adhérence et d'interphase	18
3.1. Théories de l'adhésion	18
3.1.1 Théorie mécanique	18
3.1.2. Théorie de la diffusion	19
3.1.3. Théorie électrostatique	19
3.1.4. Théorie des interactions moléculaires de l'adhésion.....	19
3.1.4.1. Forces de Van der Waals	20
3.1.4.2. Liaisons chimiques	20
3.1.5. Théorie thermodynamique	21
3.1.6. Théories de l'adhésion massique	21
3.2. Liaisons polymère / métal.....	22
3.2.1. Les forces de Van der Waals	23
3.2.2. Liaison Hydrogène	23
3.2.3. Interactions Acide – Base.....	24
3.2.4. Conclusion	25
3.3. Notion d'interphase polymère/métal.....	26
3.4. Caractérisations de l'adhérence et de l'interphase revêtement / substrat.....	26
3.4.1. Méthodes de caractérisation de l'adhérence	26
3.4.1.1. Principes communs des mesures de l'adhérence	26

3.4.1.2. Adhérence humide – Techniques de mesure de l'adhérence entre le revêtement et le substrat métallique	29
a, Test de la bande adhésive (Cross-cut/Tape Test)	29
b, Essai d'arrachement (Pull-off-test)	30
c, Test au solvant organique sur surface quadrillée	31
3.4.2. Méthodes de mise en évidence de l'interphase polymère/métal	31
3.4.2.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)	31
3.4.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	33
3.4.2.3. Méthodes de mise en évidence des propriétés mécaniques de l'interphase....	33
3.5. Conclusion.....	34
4. Durabilité des peintures à base polymère	35
4.1. Principaux paramètres contrôlant la durabilité.....	35
4.2. Vieillissement d'un polymère en milieu humide.....	36
4.2.1. Interactions chimiques entre l'eau et une matrice polymère	37
4.2.2. Evolution des propriétés mécaniques	37
4.2.2.1. Plastification	37
4.2.2.2. Evolution de la T_g	38
4.2.2.3. Réticulation secondaire.....	39
4.2.3. Gonflement	40
4.2.4. Phénomènes réversibles et irréversibles	40
4.2.4.1. Hydrolyse et lessivage	40
4.2.4.2. Chute des propriétés physico-chimiques et mécaniques	42
4.3. Effet de l'eau aux interfaces et dans les interphases	42
4.3.1. Rupture des liaisons polymère/substrat par l'eau	42
4.3.2. Mécanismes de corrosion	43
4.3.3. Réversibilité et irréversibilité des dégradations	43
4.4. Perte d'adhérence en milieu humide et sous contraintes hygrothermique.....	44
4.5. Méthodes de caractérisation des phénomènes de vieillissement	45
4.5.1. Suivi du phénomène de plastification et de l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) par analyses thermiques et thermomécaniques dynamiques (MDSC et DMA).....	45
4.5.2. Suivi de l'activité électrochimique à l'interface substrat/revêtement par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)	46
4.6. Conclusion.....	49
5. Conclusion et stratégie d'étude	50



Chapitre II : Caractérisation des réacribs et étude de la réticulation DGEBA/Polyamidoamine

1. Présentation des techniques expérimentales.....	66
1.1. Spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF)	66
1.1.1. Principe de la méthode	66
1.1.2. Conditions expérimentales	67
1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	67
1.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage avec Modulation en température (MDSC)	68
1.3.1. Principe de la méthode	68

1.3.2. Conditions expérimentales	68
1.4. Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD)	69
1.4.1. Principe de la méthode	69
1.4.2. Conditions expérimentales	69
1.5. Chromatographie en Phase Gazeuse GC / GC-MS couplée pyrolyse	69
2. Composants du liant.....	70
2.1. Caractérisation du prépolymère DGEBA.....	70
2.2. Caractérisation du durcisseur polyamidoamine	74
3. Etude de la réticulation du système DGEBA/polyamidoamine.....	77
3.1. Chimie et physique de la réticulation.....	78
3.2. Processus de la cuisson du système DGEBA/Polyamidoamine.....	79
3.3. Vérification des fonctions actives du durcisseur Polyamidoamine.....	80
3.3.1. Analyses d'infrarouge (IRTF)	80
3.3.2. Analyses des températures de transition vitreuse (MDSC).....	82
3.4. Elaboration des films libres et des revêtements.....	84
3.4.1. Mise en œuvre des films libres	84
3.4.2. Mise en œuvre des revêtements supportés.....	85
3.5. Détection du solvant résiduel	85
4. Composition du produit commercial (FHemp)	87
4.1. Co-résine VAOH	88
4.2. Agents mouillants et dispersants	88
5. Caractérisation thermogravimétrique des films polymère	89
6. Conclusion	91



Chapitre III : Etude physico-chimique de l'interphase revêtement/surface métallique avant et après vieillissement hygrothermique

1. Préparation des échantillons	97
2. Techniques et protocoles expérimentaux spécifiques à l'étude de l'interphase revêtement/substrat	98
2.1. Spectrométrie IRTF	98
2.2. Conditions expérimentales de mise en œuvre de la Micro Analyse Thermique (μ .T.A) pour l'étude de l'interphase au niveau de l'interface revêtement/substrat... ..	100
2.3. Méthode et protocole expérimental des mesures de déflexion	100
2.3.1. Evaluation des contraintes internes.....	100
2.3.2. Protocole expérimental.....	102
3. Caractérisations de la zone d'interphase revêtement /surface métallique sur des systèmes non vieillis.....	104
3.1. Evaluation des contraintes internes par des mesures de déflexion.....	104
3.1.1. Contrôle de l'épaisseur de revêtement appliqué par dip-coating	104
3.1.2. Variation du rayon de la courbure initiale R_1 en fonction de l'épaisseur du revêtement	106
3.2. Etudes des systèmes DGEBA/ Polyamidoamine (DV) par IRTF et μ .T.A.....	107
3.2.1. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses IRTF	108
3.2.2. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses μ .T.A	112

3.2.3. Bilan des analyses IRTF et μ . T.A sur les systèmes époxy/polyamidoamine (DV)	116
3.3. Caractérisation de l'interphase dans le cas du système FHemp	117
4. Caractérisation de la zone d'interphase entre le revêtement et la surface métallique après un vieillissement hygrothermique.	121
4.1. Descriptions de la contrainte hygroscopique dynamique imposée et de la démarche expérimentale	121
4.2. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses μ .T.A	122
4.3. Bilan de la caractérisation de la zone d'interphase après vieillissement	128
5. Conclusion	128



Chapitre IV : Suivis de l'évolution des phénomènes à l'interface métallique avec le vieillissement : mesures de SIE et caractérisations de l'adhérence du revêtement

1. Evolution des propriétés barrières et des phénomènes à l'interface métallique après vieillissement	134
1.1. Techniques et protocoles expérimentaux	135
1.1.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	135
1.1.1.1. Présentation et principe général de la méthode	135
1.1.1.2. Protocole expérimental	136
1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	137
1.2. Evaluation par SIE des propriétés barrières et de leurs évolutions au cours de l'immersion et en fonction d'un vieillissement hygrothermique préalable	137
1.2.1. Différents circuits électriques équivalents utilisés	137
1.2.2. Evolution des spectres d'impédance	140
1.2.3. Evolution des propriétés barrières du revêtement : suivi de la résistance des pores	142
1.2.4. Evolution des propriétés barrières : suivi de la capacité C_c	144
1.2.5. Evolution des propriétés barrières : corrélations des informations données par les évolutions de la résistance R_p et de la capacité C_c	146
1.3. Etude des phénomènes électrochimiques à l'interface métallique	151
1.3.1. Analyse des Diagrammes de Nyquist	152
1.3.2. Evolutions des valeurs de R_{ct} , Q_{dl} et n_{dl}	153
1.4. Observations visuelles et microscopiques des dégradations du revêtement	161
1.4.1. Observations après vieillissement hygrothermique	161
1.4.2. Observations après vieillissement hygrothermique et immersion	162
1.5. Bilan des mesures SIE	164
2. Caractérisations de l'adhérence du revêtement	164
2.1. Techniques et protocoles utilisés	164
2.1.1. Essai d'arrachement	164
2.1.2. Essai de quadrillage au solvant NMP (N-Méthyl Pyrrolidone)	166
2.2. Résultats	167
2.2.1. Caractérisation de la perte d'adhérence par POT après vieillissement hygrothermique	167

2.2.2. *Caractérisation de la reprise d'adhérence par POT après vieillissement
hygrothermique puis séchage* 172
2.2.3. *Caractérisation de l'adhérence par essais de quadrillage au solvant « NMP »* 176
3. **Conclusion** 179



CONCLUSION 185



ANNEXES 188



RESUME200

INTRODUCTION GENERALE

Les structures en milieu tropical humide et/ou marin sont soumises à un environnement naturel particulièrement agressif qui affecte non seulement leurs conditions de fonctionnement, mais génère également des coûts de maintenance élevés. La protection contre la corrosion des parties émergées de ces structures est, le plus souvent, assurée par des revêtements organiques. La durabilité attendue pour ces protections est variable selon le secteur industriel mais une tendance naturelle est de chercher à l'augmenter afin de minimiser la fréquence des travaux de maintenance.

La maîtrise des coûts de fonctionnement requiert une planification optimale des périodes d'entretien et, par conséquent, une connaissance de plus en plus précise des propriétés de protection anticorrosion de ces matériaux et de leur durabilité. En particulier, on cherche à déterminer des indices réalistes et mesurables *in situ* témoins de leur niveau de vieillissement. Par ailleurs, les revêtements de peintures font actuellement l'objet d'un travail de développement qui vise à les mettre en conformité avec les nouvelles exigences des réglementations Hygiène-Sécurité et Environnementales. Le manque de retour d'expérience pour ces nouveaux systèmes rend d'autant plus nécessaire l'approfondissement des connaissances sur leurs structures, leurs propriétés et leurs mécanismes de vieillissement. Cependant, l'évaluation du niveau de protection d'un revêtement de peinture et la prédiction de sa durée de vie restent, encore, la plupart du temps empiriques.

Des travaux antérieurs [1], réalisés au laboratoire sur un primaire anticorrosion (DGEBA-Polyamidoamine), avaient permis la description de la microstructure de ce revêtement et d'étudier sa perméabilité en l'associant à ses propriétés anticorrosion. Le but de ces travaux était également de valider des moyens de suivi de ces propriétés au cours de vieillissements accélérés, en vue de leur utilisation pour l'évaluation de la durabilité des revêtements. Cependant, tout en répondant à ces attentes, ce travail a montré la nécessité d'avancer dans la compréhension de la formation de l'interphase et de ses conséquences sur l'adhérence du revêtement sur son substrat métallique. Il a également mis en évidence le besoin de pousser plus avant, par la méthode Spectroscopie d'Impédance Electrochimique, le suivi, d'une part, des phénomènes de dégradation au sein du revêtement et, d'autre part, du développement de l'activité électrochimique à l'interface métallique au cours d'immersion, responsable de la perte d'adhérence.

En tenant compte du rôle important, surtout pour un primaire, de l'adhérence entre revêtement et substrat, l'objectif du présent travail est d'utiliser de nouvelles méthodes afin de compléter les informations manquantes et contribuer à la mise en évidence de la zone d'interphase.

Ce travail est mené, à la fois, sur un revêtement non chargé et sur un primaire anticorrosion commercial. Tous deux comportent le même liant polymère époxy-polyamidoamine. Ce liant a été choisi en raison de sa très large utilisation en anticorrosion industrielle et de sa pérennité potentielle malgré les contraintes réglementaires. L'agent durcisseur, particulièrement visé par la réglementation, est en effet susceptible d'être utilisé autant dans une base solvantée qu'aqueuse.

Ce document est organisé en quatre parties. **La première** est une revue bibliographique qui récapitule les principales connaissances concernant les matériaux étudiés et les mécanismes de vieillissement des revêtements. Nous avons cherché ainsi, à identifier les paramètres les plus pertinents pour l'étude des propriétés barrière d'un revêtement anticorrosion. Cette bibliographie a servi de base pour préciser la stratégie d'étude.

La deuxième partie est consacrée à la description de la mise en œuvre des revêtements. Nous nous sommes également attachés à déterminer leurs principales caractéristiques.

L'étude de l'interphase revêtement/substrat métallique fait l'objet d'une **troisième partie**. Il s'agit de déterminer l'importance quantitative et qualitative de cette zone à travers ses propriétés chimiques et physiques ainsi que de mesurer l'influence d'un vieillissement hygrothermique sur celles-ci.

La dernière partie est consacrée à l'étude de l'évolution des propriétés anticorrosion des revêtements supportés lors de ce même vieillissement hygrothermique accéléré. Le croisement des résultats précédents avec ceux obtenus, à la fois, en spectroscopie d'impédance électrochimique et par des mesures d'adhérence, nous permet de mener une discussion sur la pertinence des paramètres retenus en vue de l'évaluation de la durabilité des revêtements. Ces résultats nous permettent également d'affiner notre compréhension des mécanismes de protection anticorrosion par un revêtement organique formulé.

1. **A. Astruc**, *Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion : influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases*. 2007, Université du Sud Toulon Var: La Garde. 249 p.

Chapitre I

1. Introduction	5
2. Le primaire anticorrosion étudié	6
2.1 Principaux types de primaires anticorrosion	6
<i>2.1.1. Revêtements en phase aqueuse</i>	6
<i>2.1.2. Revêtements à base de solvants organiques</i>	6
<i>2.1.3. Systèmes hydrides</i>	7
2.2. Mécanismes réactionnels époxy/amine	8
<i>2.2.1. Réactivité des amines</i>	8
<i>2.2.2. Suivi de la réaction de réticulation époxy/amine</i>	10
2.3. Charges et pigments utilisés dans les formulations	12
2.3.1. Pigments anticorrosion	12
<i>2.3.1.1. Oxydes de fer</i>	12
<i>2.3.1.2. Phosphates de zinc</i>	13
2.3.2. Talc	14
2.4. Interphases dans les revêtements organiques	15
<i>2.4.1. Interphases charges / matrice polymère</i>	15
<i>2.4.2. Interphases époxy-amine / substrat métallique</i>	16
<i>2.4.3. Paramètres influençant l'interphase époxy-amine / métal</i>	16
2.5. Conclusion	17
3. Notions d'adhésion, d'adhérence et d'interphase	18
3.1. Théories de l'adhésion	18
<i>3.1.1 Théorie mécanique</i>	18
<i>3.1.2. Théorie de la diffusion</i>	19
<i>3.1.3. Théorie électrostatique</i>	19
<i>3.1.4. Théorie des interactions moléculaires de l'adhésion</i>	19
<i>3.1.4.1. Forces de Van der Waals</i>	20
<i>3.1.4.2. Liaisons chimiques</i>	20
<i>3.1.5. Théorie thermodynamique</i>	21
<i>3.1.6. Théories de l'adhésion massique</i>	21
3.2. Liaisons polymère / métal	22
<i>3.2.1. Les forces de Van der Waals</i>	23
<i>3.2.2. Liaison Hydrogène</i>	23
<i>3.2.3. Interactions Acide – Base</i>	24
<i>3.2.4. Conclusion</i>	25
3.3. Notion d'interphase polymère/métal	26

3.4. Caractérisations de l'adhérence et de l'interphase revêtement / substrat	26
3.4.1. Méthodes de caractérisation de l'adhérence	26
3.4.1.1. <i>Principes communs des mesures de l'adhérence</i>	26
3.4.1.2. <i>Adhérence humide – Techniques de mesure de l'adhérence entre le revêtement et le substrat métallique</i>	29
a, Test de la bande adhésive (Cross-cut/Tape Test)	29
b, Essai d'arrachement (Pull-off-test)	30
c, Test au solvant organique sur surface quadrillée	31
3.4.2. Méthodes de mise en évidence de l'interphase polymère/métal	31
3.4.2.1. <i>Spectroscopie infrarouge (IRTF)</i>	31
3.4.2.2. <i>Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)</i>	33
3.4.2.3. <i>Méthodes de mise en évidence des propriétés mécaniques de l'interphase</i>	33
3.5. Conclusion	34
4. Durabilité des peintures à base polymère	35
4.1. Principaux paramètres contrôlant la durabilité	35
4.2. Vieillessement d'un polymère en milieu humide	36
4.2.1. <i>Interactions chimiques entre l'eau et une matrice polymère</i>	37
4.2.2. <i>Evolution des propriétés mécaniques</i>	37
4.2.2.1. <i>Plastification</i>	37
4.2.2.2. <i>Evolution de la T_g</i>	38
4.2.2.3. <i>Réticulation secondaire</i>	39
4.2.3. <i>Gonflement</i>	40
4.2.4. <i>Phénomènes réversibles et irréversibles</i>	40
4.2.4.1. <i>Hydrolyse et lessivage</i>	40
4.2.4.2. <i>Chute des propriétés physico-chimiques et mécaniques</i>	42
4.3. Effet de l'eau aux interfaces et dans les interphases	42
4.3.1. <i>Rupture des liaisons polymère/substrat par l'eau</i>	42
4.3.2. <i>Mécanismes de corrosion</i>	43
4.3.3. <i>Réversibilité et irréversibilité des dégradations</i>	43
4.4. Perte d'adhérence en milieu humide et sous contraintes hygrothermique	44
4.5. Méthodes de caractérisation des phénomènes de vieillissement	45
4.5.1. <i>Suivi du phénomène de plastification et de l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) par analyses thermiques et thermomécaniques dynamiques (MDSC et DMA)</i>	45
4.5.2. <i>Suivi de l'activité électrochimique à l'interface substrat/revêtement par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)</i>	46
4.6. Conclusion	49
5. Conclusion et stratégie d'étude	50

Chapitre I : Etude Bibliographique

1. Introduction

L'évaluation des propriétés barrière d'un revêtement organique est de première importance pour qualifier son efficacité vis-à-vis de la protection contre la corrosion. Afin d'assurer une protection optimale, le revêtement devra satisfaire aux caractéristiques essentielles suivantes : imperméabilité aux gaz, à l'eau et aux ions, adhérence sur le substrat et stabilité chimique. Normalement, une protection anticorrosion assurée par un système de peinture comprend une superposition de plusieurs couches de peintures compatibles entre elles, formant un film isolant et adhérent sur le substrat métallique. Les deux propriétés fondamentales attendues par un système de peinture anticorrosion sont donc l'effet barrière (protection passive) et l'adhérence. On complète souvent l'effet protecteur en ajoutant dans le primaire des inhibiteurs de corrosion ou de la poudre de zinc, on parle alors de « primaires riche en zinc » (PRZ) dans lesquels le zinc assure une protection sacrificielle de l'acier. Dans ces deux cas, il s'agit d'une protection active qui agit à l'interface primaire/métal et améliore la durabilité de l'adhérence du système. La multiplication des effets protecteurs assure la performance et la durabilité du système de peinture mais il faut noter que ces deux propriétés sont essentiellement liées aux phénomènes ayant lieu à l'interface primaire/métal.

La nature et l'intensité des interactions qu'un revêtement organique anticorrosion établit avec un substrat métallique sont donc déterminantes vis-à-vis de ses propriétés de protection. On décrit ces interactions à travers les notions d'adhérence et/ou d'adhésion. Les interactions à l'interface revêtement/métal induisent la formation d'une zone au sein du film qui possède des propriétés différentes de celles de la masse, et qu'on appelle « interphase ». La connaissance des mécanismes de sa formation et sa caractérisation est essentielle à la compréhension des phénomènes d'adhésion.

Au travers de cette étude bibliographique, nous chercherons à identifier les paramètres liés à la formation de l'interphase et à l'adhésion revêtement/substrat ainsi que leur influence sur la durabilité du revêtement. Dans ce but, ce chapitre est organisé en 4 paragraphes. Dans un premier temps, nous nous attacherons à décrire les revêtements organiques et, plus particulièrement, les interactions entre ses principaux composants. Ensuite, nous introduirons la notion d'adhésion des revêtements sur leur substrat métallique, la notion d'interphase et les méthodes permettant de les caractériser. Puis, dans le troisième paragraphe, nous présenterons les principaux mécanismes de vieillissement des revêtements en milieu humide et nous considérerons des méthodes de caractérisation des phénomènes du vieillissement. Enfin, nous

ferons une synthèse de cette recherche bibliographique et nous proposerons une stratégie d'étude.

2. Le primaire anticorrosion étudié

La couche primaire joue un rôle très important dans tout système de peinture anticorrosion car elle assure l'adhérence entre ce système et le substrat métallique. Dans cette partie, nous allons donc commencer par présenter différents types de primaires parmi lesquels sera choisi celui que nous allons étudier.

2.1 Principaux types de primaires anticorrosion

2.1.1. Revêtements en phase aqueuse

La production des peintures en phase aqueuse a augmenté de façon importante au cours de ces dernières décennies en raison de la réglementation qui vise à limiter l'usage des composés organiques volatils (C.O.V.) [1], ainsi qu'à diminuer la toxicité des additifs [2]. Dans les peintures en phase aqueuse, l'eau remplace les solvants organiques. Cependant, il persiste une certaine quantité de solvants organiques, en général des alcools et des dérivés des éthers de glycol. Leur toxicité neurologique est nettement plus faible mais l'éther de glycol constitue le risque principal de ces peintures, en raison de sa toxicité hématologique à long terme et des risques sur la fécondité. Mais même si les peintures en phase aqueuse contiennent certaines substances nocives (comme toutes les peintures), elles sont donc à préférer aux peintures en phase solvant car elles sont plus écologiques et plus saines.

Plusieurs types de liants constituent cette famille de revêtements. Ainsi, les latex de peintures acryliques en phase aqueuse trouvent leur application dans de nombreux domaines tels que l'industrie automobile ou l'emballage alimentaire [3]. Ces systèmes sont également très utilisés en tant que revêtements de protection contre la corrosion [4]. De même, les résines alkydes et les dispersions de polyuréthanes connaissent un développement important de leur utilisation [3]. Enfin, les émulsions de résines époxy réticulées avec des agents durcisseurs de type amine sont de plus en plus utilisées dans le domaine de l'anticorrosion ou des laques de finition [3, 5].

2.1.2. Revêtements à base de solvants organiques

Les formulations à base de solvants organiques sont encore largement utilisées. En effet, elles présentent des avantages techniques et économiques par rapport aux systèmes aqueux,

même si ces derniers s'améliorent sans cesse. On retrouve dans cette famille de peintures, les liants de leurs homologues en phase aqueuse.

Les résines acryliques sont reconnues pour être particulièrement résistantes à l'hydrolyse durant leur exposition à l'extérieur. Elles sont obtenues par copolymérisation entre les acides acrylique et méthacrylique [6].

Les résines alkydes sont très utilisées dans l'industrie de la peinture [7]. Elles sont obtenues par réaction entre des polyols tels que la glycérine, des diacides comme l'acide ortho-phthalique et/ou des acides gras parmi lesquels on peut trouver l'acide linoléique ou ricinique. La structure du liant comporte, en outre, des groupes hydroxyles excédentaires et des groupes carboxyliques résiduels. La partie polyester apporte le séchage physique et la tenue aux intempéries tandis que la partie huile apporte la souplesse au film et surtout la possibilité d'une réticulation par oxydation.

Un autre groupe important est celui des polyuréthanes qui résultent de la réaction entre un isocyanate et un composé contenant un hydrogène actif tel que les polyesters, les résines alkydes, époxy, acryliques ou bien encore des amines [8]. Ces peintures se présentent généralement sous la forme d'un système à deux composants. Leurs performances vont dépendre du type d'isocyanate et des co-réactifs utilisés, ainsi que des différents additifs incorporés [3]. Leur excellente tenue aux intempéries ainsi que leurs résistances chimique et mécanique font qu'ils sont largement utilisés dans l'industrie automobile et aéronautique.

Enfin, le dernier groupe important est celui des revêtements à deux composants associant des résines époxy, et des agents durcisseurs à base d'amine. Ce type de revêtement présente de bonnes propriétés de résistance chimique et de stabilité thermique ainsi que de remarquables propriétés d'adhérence sur la plupart des substrats [3]. Les résines époxy à base de diglycidylether de bisphénol A (DGEBA) sont les plus utilisées. Elles sont couramment réticulées avec des résines urée, mélamine formaldéhyde ou acrylique. Les agents durcisseurs de type polyamide, amine aliphatique et aromatique conduisent à des revêtements à haute résistance chimique. Nous détaillerons par la suite leurs réactions de réticulation. Compte tenu de leurs propriétés chimiques, ces revêtements sont utilisés dans le domaine de l'anticorrosion, de l'aérospatiale, de l'automobile ou encore, pour la protection de pipelines [3, 8].

2.1.3. Systèmes hydrides

Une réponse aux contraintes réglementaires sur les émissions de C.O.V. compatible avec une haute durabilité de la protection, en particulier dans les environnements très

agressifs, est l'utilisation de systèmes hybrides. Ceux-ci combinent des revêtements à haut extrait sec, des revêtements en phase aqueuse et des revêtements solvantés. En particulier, dans ces systèmes, le primaire anticorrosion est souvent de type époxy-amine solvanté.

Compte tenu de leur très large utilisation, actuelle et potentielle dans l'avenir en tant que primaire anticorrosion, nous avons donc choisi de mener notre travail expérimental sur un revêtement époxy-amine, dont l'agent durcisseur est susceptible d'être utilisé autant dans une base solvant qu'une base aqueuse. Pour mieux comprendre l'influence des charges et des pigments, il apparaît nécessaire d'étudier en parallèle des formulations chargées et des résines non formulées.

Nous allons maintenant traiter des mécanismes réactionnels époxy-amine.

2.2. Mécanismes réactionnels époxy/amine

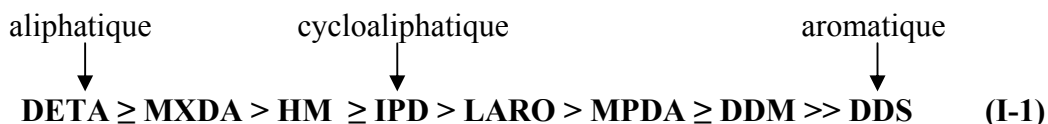
A l'heure actuelle, les résines époxy ont une place à part du fait leur polyvalence. Elles réagissent avec un grand nombre d'espèces chimiques appelées durcisseurs. En fonction de sa masse molaire, la résine d'époxy de bisphénol A peut être réticulée par polyaddition via les groupements époxy ou hydroxyles. Polyamines, polythiols, et polythiocyanates sont appropriés pour une réticulation à température ambiante. Polyanhydrides, polyphenols, acides et polyester à fonction carboxyle sont appropriés pour une réticulation à haute température.

Du fait de leur large domaine d'application, y compris comme adhésifs, les systèmes époxy-amine attirent l'attention des auteurs [9-13]. On constate que leur réactivité est influencée par la nature des amines.

2.2.1. Réactivité des amines

Généralement, la réactivité (vis-à-vis des groupes oxiranes) des fonctions amines n'est pas identique. Elle dépend des facteurs stériques et de la structure chimique du monomère [9-11, 14, 15]. Les polyamines cyclo-aliphatiques sont moins réactives que les amines aliphatiques tandis que les polyamines aromatiques sont encore moins réactives que les polyamines cyclo-aliphatiques (Eq. I-1). Dans une même famille d'amine, le nombre d'atome d'azote influence aussi la capacité ainsi que la vitesse de réticulation.

Selon Ingberman [16] les réactivités diminuent avec l'augmentation de la taille des groupes alkyles des amines. Kamon et al. [17] ont déterminé les constantes de vitesse des réactions et ont comparé les réactivités des amines aliphatiques, aromatiques et cyclo-aliphatiques en présence de DGEBA (Epon 828) (Tableau I.1). Ils ont conclu que la constante k_2 qui concerne la réaction d'addition entre groupe amine secondaire et époxy varie dans l'ordre suivant à 90°C :



Les structures chimiques de ces différentes amines sont présentées sur le Tableau I.1 :

Tableau I.1. Structure chimique et constante k_2 (d'après [17]).

Nomenclature	Structure chimique	$k_2 \times 10^4 \cdot S^{-1}$	
		60°C	90°C
DETA Diéthylénetriamine	<chem>H2NCH2CH2NHCH2CH2NH2</chem>	19,37	104,3
MXDA m-xylénediamine	<chem>H2NCH2c1ccc(CN)cc1</chem>	21,98	100,2
HM Bis (4-amino-hydro-hexyl)méthane	<chem>NCCCCCNCCNCCCCN</chem>	10,14	47,46
IPD Isophorone diamine	<chem>CC1(C)C(CN)CC(CN)C1</chem>	11,53	39,13
LARO Bis(4-amino-3-méthylhydroxyl)méthane	<chem>CC1(C)C(CN)CC(C)C1CCN(C)C(C)C1</chem>	4,88	19,27
MPDA m-phényldiamine	<chem>Nc1cccc(N)c1</chem>	4,38	18,21
DDM Diaminodiphénylméthane	<chem>Nc1ccc(cc1)CCc2ccc(N)cc2</chem>	4,49	15,75
DDS Diaminodiphényl sulfone	<chem>Nc1ccc(cc1)S(=O)(=O)c2ccc(N)cc2</chem>	0,062	0,386

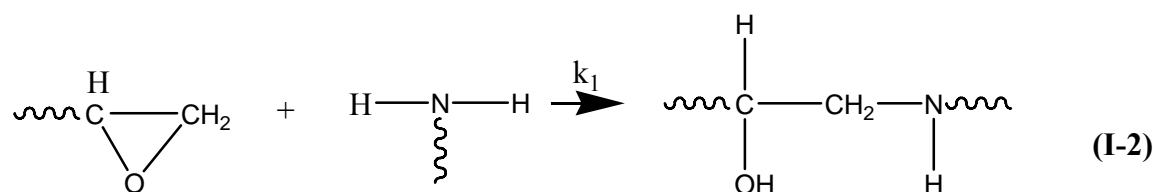
Cette réactivité dépend principalement de la basicité de l'amine qui traduit le degré de disponibilité du doublet libre de l'azote. Le paramètre encombrement stérique peut également affecter cette réactivité en limitant l'accessibilité des amino-hydrogènes.

2.2.2. Suivi de la réaction de réticulation époxy/amine

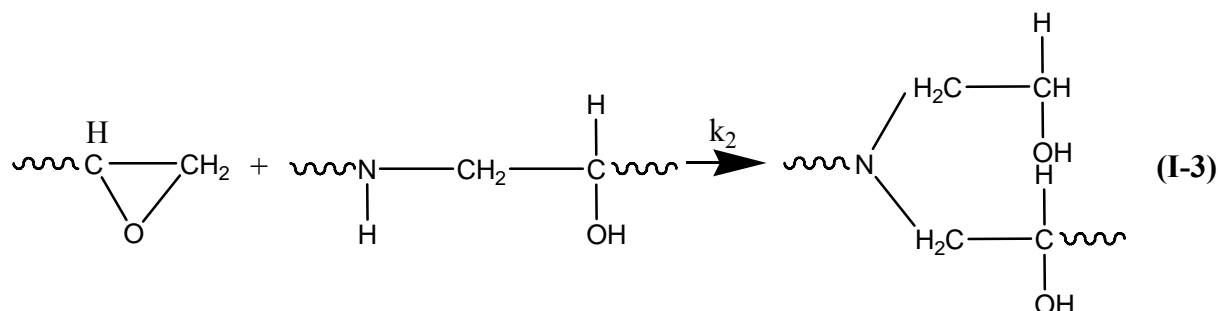
La réticulation entre une base et un durcisseur époxy/amine a été largement étudiée [9, 10, 18-23]. Etant exothermique et irréversible, la réaction d'une amine primaire avec une fonction époxyde conduit à plusieurs possibilités. La structure du réseau formé lors de la réticulation est influencée par la vitesse relative des différentes réactions [9-11, 18, 19].

On distingue les étapes suivantes :

- Les réactions entre une amine primaire et un époxy conduit à une amine secondaire. Le doublet de l'amine primaire attaque le carbone le moins encombré de l'époxy en formant un amino-alcool [11, 24]:

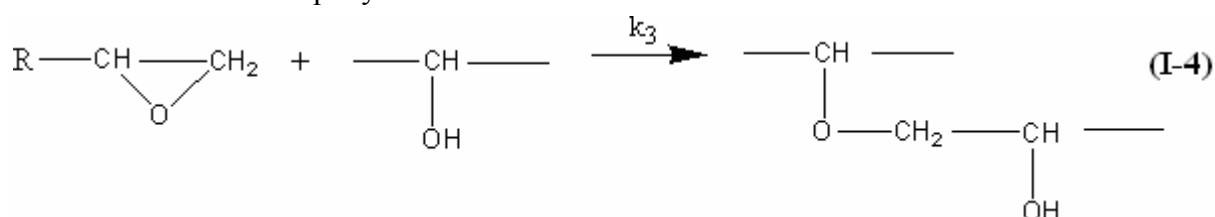


- L'amine secondaire réagit à son tour avec l'époxy en formant une amine tertiaire et deux alcools secondaires :



Les deux réactions (I-2) et (I-3) sont des réactions d'addition où un groupe azote-hydrogène réagit avec un groupe époxy. Les réactivités de l'amine primaire et de l'amine secondaire dépendent de la nature du durcisseur [10, 11]. Par exemple, dans le cas d'une amine aromatique, la réactivité de l'amine primaire est inférieure à celle de l'amine secondaire tandis que dans le cas des amines aliphatiques, les réactivités de deux hydrogènes (réaction (I-2) et (I-3)) se trouvant sur l'azote sont assez équivalentes.

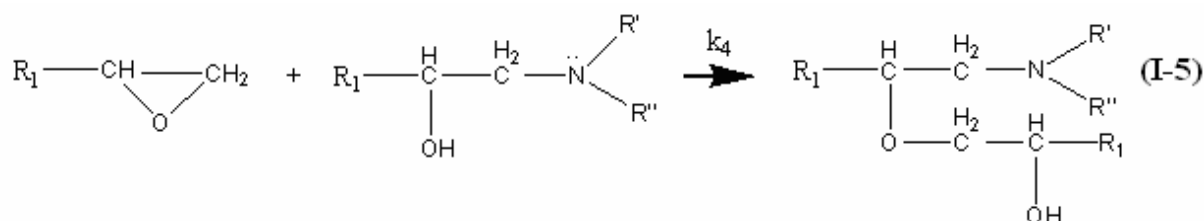
En particulier, dans le cas d'excès d'époxyde ou de catalyse par des groupes d'hydroxyles (présent dans l'eau, les alcools, et les époxydes,...), on a réaction entre un alcool et une fonction époxyde :



Dans le cas général, cette réaction n'a pas lieu. Mais quand les amines sont en contact avec un substrat métallique, elles dissolvent la couche d'hydroxyde métallique de ce dernier [10, 25-28]. Par la suite, des groupements hydroxydes peuvent diffuser au sein du mélange de monomère liquide, favorisant l'estérification ou l'homopolymérisation des époxydes [11]. Cette estérification dépend aussi de la température [29] et de la nature de l'amine [30]. Elle est cependant souvent négligée en absence de catalyseur ou à basse température, compte tenu de l'encombrement stérique de l'amine tertiaire. Cette réaction devient importante dans le cas d'excès des cycles d'époxydes, ou de la consommation complète des hydroxydes mobiles des groupes amines.

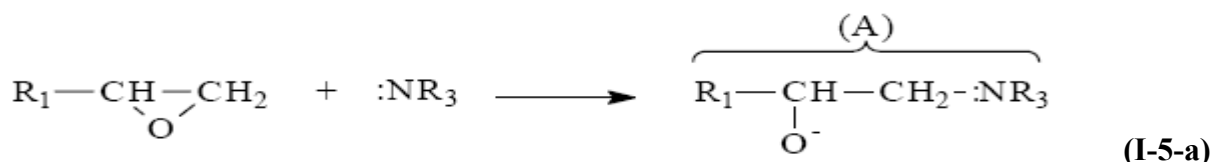
L'utilisation d'une amine tertiaire ($:NR_3$) comme catalyseur ou un acide de Lewis peut avoir différentes conséquences [10]. Elle peut, en effet :

- soit accélérer les réactions (I-2), (I-3)
- soit accélérer la réaction entre les fonctions hydroxydes et les groupements oxirane :

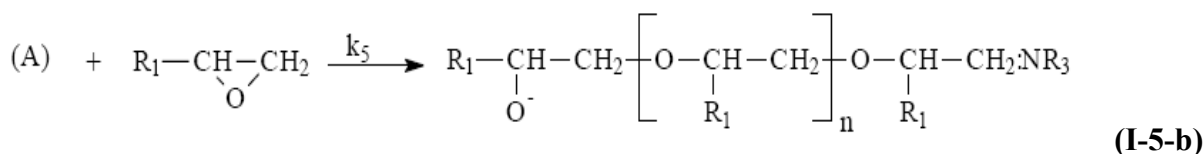


- soit accélérer l'homopolymérisation des groupements oxirane entre eux :

Amorçage :



Propagation :



Dans le cas général, le classement des constantes des vitesses est :

$$k_1 > k_2 \gg k_3 \quad (I-6)$$

$$k_4 > k_5 \gg k_3 \quad (I-7)$$

Dans des conditions normales, les réactions entre un alcool et un groupement époxyde ou entre deux fonctions oxiranes sont souvent négligées, en absence de catalyseur ou à basse température, compte tenu de l'encombrement stérique de l'amine tertiaire. Les deux réactions I-2 et I-3 interviennent donc principalement dans la réaction de réticulation. Certains auteurs ont porté leur attention sur la comparaison entre k_1 et k_2 et sur leur dépendance vis-à-vis de la

nature de l'amine et de la température de réticulation. Les valeurs du rapport k_2/k_1 données dans la littérature sont comprises entre 0,1 et 1,0 [18, 31] (Tableau I.2).

Tableau I.2. Rapport k_2/k_1 pour différentes amines [9].

	k_2/k_1
Amines aliphatiques	0,8 – 1,2
Amines cycloaliphatiques	0,5 – 0,8
Amines aromatiques	0,2 – 0,4

L'effet de la température de réticulation sur le rapport k_2/k_1 a rarement été étudié. Ce dernier est considéré comme indépendant de la température dans la plupart des études cinétiques. Wang et al. [18] ont cependant montré que le rapport k_2/k_1 augmente avec la température de réticulation. La structure et la morphologie, et donc les propriétés chimiques et physiques des systèmes réticulés, peuvent alors varier en fonction de la température de réticulation utilisée.

La formation des revêtements époxy/amine résulte d'une réaction de réticulation exothermique. Lors du séchage, l'évaporation du solvant est contrôlée par la T_g du système ainsi que par ses interactions avec le polymère. Le réseau tridimensionnel ainsi formé est influencé par la nature de l'époxy et de l'amine ainsi que par la température.

Nous avons, jusqu'ici, considéré principalement un système non chargé mais la présence de charges et de pigments influence fortement les propriétés d'un primaire anticorrosion. Nous allons donc aborder, dans le paragraphe suivant, les types de charges et de pigments les plus utilisés.

2.3. Charges et pigments utilisés dans les formulations

Les pigments et les charges sont des composants essentiels d'un revêtement. Afin d'illustrer leur rôle dans la fonction protectrice d'un revêtement anticorrosion, nous allons examiner les caractéristiques et les modes d'action de certains de ces pigments. On s'intéressera, en particulier, à ceux utilisés dans les formulations étudiées dans ce travail.

2.3.1. Pigments anticorrosion

2.3.1.1. Oxydes de fer

Un des pigments le plus largement utilisé dans les revêtements anticorrosion est l'oxyde de fer micacé [32]. La structure des oxydes de fer peut varier suivant les conditions de fabrication et, notamment, de la température d'oxydation [33]. La structure cristalline de l'oxyde de fer micacé est principalement celle de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [8]. Les pigments

d'oxyde de fer assurent un rôle barrière vis-à-vis de la diffusion des molécules d'eau, de l'oxygène et des espèces ioniques [8, 34, 35]. Etant imperméables et inertes chimiquement aux espèces pénétrantes, leur mode d'action est purement physique. De par leur forme et l'état de leur dispersion dans le polymère, ils vont rallonger les chemins de diffusion de l'électrolyte. Les pigments lamellaires peuvent également lutter contre la dégradation photochimique en réfléchissant les rayonnements UV [8, 35].

2.3.1.2. Phosphates de zinc

Les phosphates de zinc ont vu leur utilisation se développer ces dernières années en raison de la législation qui vise à diminuer la toxicité des composants d'une peinture [2]. La formule du phosphate de zinc est $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ et sa masse volumique est de $3,5 \text{ g.cm}^{-3}$ [8]. Outre leur activité chimique, les pigments à base de phosphate exercent aussi une activité électrochimique [4, 8, 36, 37]. Plusieurs études [4, 36-38] ont mis en évidence la formation d'une couche de passivation à l'interface revêtement/métal en leur présence. Ainsi, cette couche, répartie de manière plus ou moins uniforme à la surface de l'acier, est constituée d'aiguilles et de petits agglomérats plats [36]. Elle consiste en une couche d'oxydes et d'hydroxydes de zinc et de fer en présence de phosphates [4, 37, 38]. Un schéma de sa composition est proposé en Figure I.1 [38].

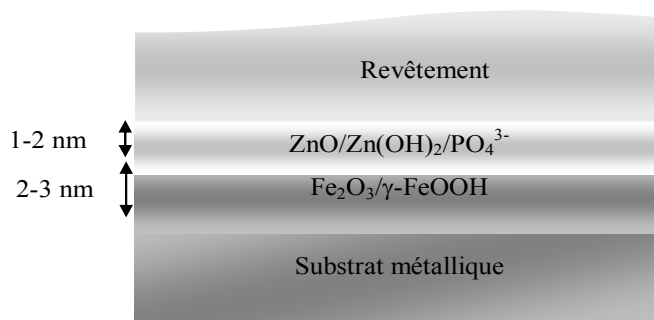


Figure I.1. Schéma de la couche de passivation induite par la présence de pigments de phosphate de zinc [38].

Cette couche résulte de réactions électrochimiques à l'interface métal/revêtement et d'un mécanisme de dissolution/précipitation des phosphates dans un milieu alcalin [39]. Les phosphates de fer peuvent également former des complexes avec les groupes carboxyliques ou hydroxyles, présents dans le liant polymère qui peuvent, à leur tour, réagir avec les produits de corrosion pour former une couche adhérente et protectrice à l'interface [4]. La précipitation de l'oxyde de zinc induit une polarisation cathodique et permet donc de ralentir les processus de corrosion à l'interface [4, 37]. L'efficacité de ces pigments est conditionnée par le pH du milieu et par la concentration en HPO_4^{2-} qui doit être inférieure à celle des anions PO_4^{3-} [38]. La substitution de l'anion phosphate par un tripolyphosphate ou pyrophosphate peut également améliorer leur efficacité [37].

2.3.2. Talc

Le talc, de formule $Mg_3[Si_4O_{10}(OH)_2]$, est une des charges les plus répandues dans les peintures anticorrosion. On le retrouve également dans les formulations de pâtes à papier ainsi que dans les thermoplastiques [40]. Sa structure cristallographique consiste en un empilement de couches de silicates tétraédriques SiO_4 et octaédriques MgO_6 à cœur de magnésium [40-42], reliées entre elles par des forces de Van der Waals.

Cela explique sa structure lamellaire et son aptitude au clivage. De plus, ses surfaces latérales possèdent une énergie libre de surface plus importante que celle des faces basales [42]. En effet, les surfaces latérales comportent des groupes Si-OH acides et hydrophiles ainsi que des cations résiduels Mg^{2+} , tandis que les faces basales sont constituées de groupes basiques et hydrophobes Si-O-Si. Ainsi, le talc possède une énergie de surface de l'ordre de 30 mN.m^{-1} [43] qui est relativement faible et explique son hydrophobie. Cette morphologie à surface organophile explique la prise en huile relativement élevée du talc, laquelle permet d'agir de façon ciblée sur la rhéologie d'un système de peinture. Il possède une masse volumique de $2,75 \text{ g.cm}^{-3}$ [41] et sa dureté est de 1 sur l'échelle de Mohrs (la plus faible). Les traitements industriels du talc, tels que le broyage, sont susceptibles de modifier cette structure et de changer ses caractéristiques. En effet, en broyant le talc, on augmente la proportion des surfaces latérales qui conduit à exacerber le caractère hydrophile de la charge [44]. L'hydrophobie est donc plus prononcée lorsque la particule de talc est plus allongée et plate [42].

Cette charge a une importance de premier ordre sur les propriétés globales des revêtements anticorrosion. Elle contribue à l'effet barrière et a une influence sur l'adhérence, le niveau de brillance ou encore, la résistance à la fissuration [8].

Lors de la formulation d'une peinture, l'incorporation des charges et des pigments est une étape cruciale dont vont dépendre les propriétés finales du revêtement. Le rôle des agents mouillants et dispersants est, à ce titre, fondamental.

Différents types de pigments et de charges sont donc susceptibles d'intervenir dans la composition d'un revêtement anticorrosion. L'oxyde de fer, inerte chimiquement, joue essentiellement un rôle barrière vis-à-vis de l'électrolyte. Les charges argileuses, telles que le talc, peuvent aussi participer à cet effet mais elles ont également d'autres rôles. Enfin, le phosphate de zinc possède une activité électrochimique inhibitrice à l'interface métal/revêtement en formant une couche d'oxydes complexe protectrice.

Lors qu'un système de peinture chargé est appliqué sur un substrat métallique, des interphases sont créées. L'objet du paragraphe suivant est de préciser leur influence.

2.4. Interphases dans les revêtements organiques

2.4.1. Interphases charges / matrice polymère

Le rôle des interfaces et des interphases est un paramètre important dans la compréhension des propriétés des matériaux hétérogènes tels que les composites ou les revêtements chargés. Le modèle généralement utilisé pour décrire les revêtements pigmentés/chargés comporte trois phases [45] :

- Le polymère constituant la matrice,
- Les pigments et/ou charges,
- Les chaînes macromoléculaires adsorbées à la surface du pigment/charge qui constituent l'interphase.

L'épaisseur et la rigidité de l'interphase dépend de la nature de l'interaction covalente, ionique ou de type Van der Waals entre le polymère et le pigment ou la charge. Si l'adsorption est forte, elle sera alors à l'origine d'une réduction du nombre de conformations possibles pour les chaînes macromoléculaires adsorbées [46]. De plus, ces chaînes vont alors adopter une configuration dite en « boucle », car le nombre et la disposition de ces groupes réactifs ne correspondent pas à la densité surfacique des sites d'adsorption du pigment ou de la charge. Consécutivement, les macromolécules vont générer un volume libre plus important que leurs plus proches voisines. Ce gain de volume libre va induire une modification de la mobilité macromoléculaire sur une distance plus importante que la seule épaisseur de la première couche de polymère adsorbée qui est généralement de l'ordre de 2 à 10 nm [47].

Afin de caractériser l'effet de cette interphase sur les propriétés du revêtement pigmenté et/ou chargé, la mobilité macromoléculaire est évaluée par des mesures de températures de transition vitreuse (T_g) en fonction de la concentration pigmentaire volumique (CPV) [48-55]. Suivant la nature et l'intensité de l'interaction polymère/pigment, les évolutions de la T_g avec la CPV seront différentes. Il se peut ainsi que les changements de T_g soient quasiment nuls ou, au contraire, qu'une augmentation de la T_g avec la CPV soit observée [49, 53, 55]. D'autres études [50-52] rapportent que la T_g peut diminuer avec la CPV en raison d'une réaction chimique entre les fonctions époxy ou amine et les sites réactifs du pigment ou de la charge. Il en résulte une diminution du taux de conversion de la réaction de réticulation.

L'incorporation de pigments ou de charges dans un liant polymère a donc un effet sur les propriétés du revêtement. Tout d'abord, les chaînes macromoléculaires du

réseau époxy/amine en cours de formation sont susceptibles de s'adsorber à la surface des pigments ou charges selon un mécanisme de confinement. Ce mode d'adsorption génère une interphase aux propriétés différentes de celles du réseau époxy/amine réticulé en absence de pigment ou charges. Cependant, ces différences restent faibles en comparaison avec celles créées par la formation d'une interphase revêtement/substrat métallique qui sera présenté par la suite.

2.4.2. Interphases époxy-amine / substrat métallique

Plusieurs auteurs ont montré que, quand le précurseur époxy-amine est appliqué sur métal et réticulé, une interphase dont les propriétés chimiques, physiques et mécaniques sont différentes de celles du revêtement massique est créé entre le substrat et le polymère [24-27, 56-58]. Selon S. Bentadjine et al. [26], la différence des propriétés de l'interphase et du revêtement massique est bien visible dans le cas où le métal est un alliage de titane ou d'aluminium, tandis qu'avec des substrats revêtus par de l'or ou par du polyéthylène il n'y a aucune différence significative.

Le monomère époxy-amine liquide réagit avec les oxydes métalliques et/ou les hydroxydes pour former des liaisons chimiques en faisant augmenter l'adhérence entre le polymère époxy et la surface du substrat [10, 11, 25, 59]. De plus, le groupe amine peut créer des liaisons Hydrogène fortes avec la surface oxydée de l'acier qui sont détruites moins facilement par l'eau que celles formées par les groupes hydroxyles [59, 60]. C'est une des raisons pour lesquelles la peinture primaire époxy-amine est un bon choix pour le contrôle de la perte d'adhésion entraînée par la corrosion.

L'adsorption des différents monomères à la surface des substrats a été montrée par différents auteurs [61-64]. De Vries et al. [62] ont montré par XPS que la DDA est ségréguée à l'interface acier galvanisé/époxy, mais également à l'interface air/epoxy. HONG et al. [61] ont étudié la région interfaciale formée entre un adhésif DGEBA/polyamide et un acier laminé à froid ainsi qu'un acier électro galvanisé. Pour ces deux substrats, ils concluent à un enrichissement de la zone interfaciale en durcisseur, l'acier nu adsorbant des groupes amide et l'acier galvanisé des groupes amine du durcisseur. L'adsorption étant plus importante sur l'acier galvanisé, ils pensent qu'un composé zinc/amine a pu être formé. En étudiant la réticulation d'un système DGEBA/DDA sur aluminium par IRTF, Kollek [64] a constaté que la DDA et le DGEBA sont adsorbés à la surface de l'oxyde d'aluminium.

2.4.3. Paramètres influençant l'interphase époxy-amine / métal

Les paramètres qui sont susceptibles d'affecter les propriétés mécaniques ou chimiques de l'interphase polymère/substrat sont nombreux, citons :

- la nature et les conditions d'élaboration et de stockage du substrat [11, 65],

- la nature et les conditions de traitement de surface : nature de la couche superficielle, structure, composition, épaisseur, porosité, rugosité,...[11, 24, 65, 66],
- la nature des monomères, le rapport stoechiométrique [10, 11],
- la viscosité, le mode d'application et de cuisson [11, 67, 68],
- la nature et le taux de charges,

A.A. Roche et al. [25] ont étudié certains paramètres influençant les propriétés de l'interphase en utilisant le système DGEBA/IPDA (diglycidyl éther de bisphénol A/3-aminométhyl-3,5,5-triméthylcyclohexylamine). Quand le mélange époxy-amine est appliqué sur une surface d'alliage d'aluminium et de titane, on observe que :

- la température de transition vitreuse (T_g) augmente de l'interface vers le revêtement massif,
- le ratio stoechiométrique équivalent diminue de l'interface vers le revêtement massif, c'est-à-dire qu'il existe une ségrégation de l'amine, celle-ci ayant tendance à se concentrer à l'interface polymère/métal,
- l'épaisseur de l'interphase dépend de la nature du substrat : elle est plus épaisse dans le cas du titane que dans celui de l'aluminium.

Pour M. Aufray [11], la viscosité du mélange prépolymère époxy-amine a une influence sur l'épaisseur de l'interphase formée lors de son application sur l'aluminium. L'épaisseur de l'interphase diminue lorsque la viscosité augmente. Ceci s'explique aisément, car une faible viscosité du mélange favorise la diffusion des ions métalliques et/ou des organométalliques au sein du film. A l'inverse, un mélange de prépolymère fortement visqueux limite ces diffusions.

2.5. Conclusion

Dans un système de peinture anticorrosion multi couches, la couche primaire joue un rôle très important. Il existe différents types de primaires parmi lesquels le système époxy-amine présente le meilleur compromis en raison de ses bonnes propriétés de résistance chimique et de sa stabilité thermique ainsi que de ses remarquables propriétés d'adhérence sur la plupart des substrats.

La réaction époxy-amine est principalement une réaction d'addition. Cette réaction est influencée par la réactivité et l'encombrement stérique de l'amine ainsi que par la température. Quand un système époxy-amine est appliqué sur un substrat métallique, des interphases sont créées. Plusieurs paramètres tels que la nature et les conditions d'élaboration et de stockage du substrat, la nature et les conditions de traitement de surface peuvent influencer les propriétés mécaniques et chimiques de cette interphase.

La nature de l'interphase conditionne donc l'adhérence du revêtement. C'est pourquoi il est important d'approfondir cette notion d'interphase en relations avec les différentes théories de l'adhésion proposées par la bibliographie.

3. Notions d'adhésion, d'adhérence et d'interphase

3.1. Théories de l'adhésion

L'adhésion intervient dans de multiples domaines, chacun d'entre eux ayant donné naissance à une théorie qui lui est propre. Il n'existe donc pas de théorie unique de l'adhésion. Une synthèse a été réalisée par différents auteurs [11, 65, 69-71] et nous ne mentionnerons ici que les points principaux.

3.1.1 Théorie mécanique

Elle a été émise initialement en 1925 par Mac Bain et Hopkins [72] et elle est la plus ancienne des théories de l'adhésion. L'adhésion serait possible grâce à la pénétration de l'adhésif, avant sa solidification, dans les irrégularités, les microcavités et les pores de la surface du substrat. Cette théorie a été reprise dans les années 1970 pour expliquer en partie la bonne adhésion des substrats d'aluminium. L'accent est mis sur la rugosité du substrat. Plus la rugosité augmente, plus la surface de contact réelle entre adhésif et substrat sera importante. L'interaction adhésif/substrat s'en trouvera donc augmentée [73]. Il est alors possible de supposer que plus la rugosité sera élevée, meilleure sera l'adhérence [74, 75]. La sollicitation de l'assemblage impliquera non seulement des contraintes interfaciales entre métal et adhésif, mais aussi des contraintes cohésives dans l'adhésif qui aura pénétré dans une rugosité du substrat. La rupture des liaisons covalentes de l'adhésif étant plus énergétique que les liaisons interfaciales, les propriétés globales d'adhérence de l'assemblage seront améliorées [73]. Il faut cependant modérer cette affirmation [76]. En effet, la rugosité n'est favorable que dans la mesure où la géométrie des aspérités et le mouillage de l'adhésif favorisent la pénétration [77]. Dans le cas d'une rugosité importante, il peut se créer des poches d'air au fond des cavités et l'adhésif ne peut plus s'écouler dans les zones les plus profondes.

Des études simulant l'influence de la rugosité sur l'adhésion d'une microparticule montrent que :

- La force nécessaire à la séparation de la particule de la surface diminue lorsque la rugosité augmente [78, 79],
- Lorsque la rugosité est importante, la réduction de la force de séparation est gouvernée par la différence d'altitude entre les pics et les vallées [61],

- Même si cette différence d'altitude est faible, la réduction de la force de séparation entre surface rugueuse ou lisse est importante [78].

3.1.2. Théorie de la diffusion

Les bases de cette théorie furent proposées en 1963 par Voyutskii [80]. Elle s'applique aux matériaux polymères compatibles (c'est-à-dire qu'un monomère est soluble dans l'autre monomère), en particulier à l'auto-adhésion, lors du contact de deux matériaux de même nature, comme le caoutchouc. Dans cette théorie, l'adhésion résulte de l'interdiffusion des molécules ou des chaînes d'un des polymères dans l'autre. L'interface entre les deux matériaux disparaît au profit d'une interphase, dont les propriétés physico-chimiques varient continûment, depuis les propriétés du premier matériau jusqu'à celles du second. Cette adhésion est contrôlée par les phénomènes de diffusion, c'est pourquoi elle implique la compatibilité des matériaux. A priori, la théorie de la diffusion ne semble pas concerner l'adhésion polymère/métal. Mais Bentadjine [10] a montré que lorsqu'on applique un mélange liquide époxy-amine sur une couche d'oxyde métallique plus ou moins hydratée, on observe la chimisorption de l'amine et la dissolution de la couche d'hydroxyde simultanément. Les ions métalliques et leurs contres ions et/ou les organométalliques formés diffusent alors au sein du mélange liquide de monomères. Dans ces cas, l'adhérence polymère/métal peut relever de cette théorie.

3.1.3. Théorie électrostatique

Deryagin et coll. [81] ont observé, lors d'un essai de pelage sur le polychlorure de vinyle, des phénomènes électrostatiques qui les ont amenés à proposer une explication électronique au processus d'adhésion. On sait depuis que la dissipation d'énergie au cours d'un essai de pelage est liée principalement aux réponses visqueuses et viscoélastiques du matériau. Les transferts de charge observés seraient donc une conséquence de l'essai de pelage plutôt qu'une cause de l'adhésion entre les deux matériaux.

3.1.4. Théorie des interactions moléculaires de l'adhésion

Cette théorie s'intéresse à la formation des liaisons chimiques faibles ou fortes entre la surface du substrat et le polymère. Ces liaisons peuvent être inter-moléculaires ou inter-atomiques [76, 82, 83]. Les paragraphes suivants sont inspirés de différentes revues sur le sujet.

3.1.4.1. Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont de courte portée mais lorsqu'elles sont très nombreuses, elles peuvent assurer à elles seules la cohésion des polymères. Leur action n'est sensible que dans un rayon de 10 Å environ. Les liaisons de type Van der Waals assurent pour une large part les processus d'adhésion [84].

3.1.4.2. Liaisons chimiques

On peut distinguer deux grandes classes de liaisons chimiques : les liaisons Hydrogène et les liaisons chimiques classiques, types covalentes, ioniques ou métalliques.

La théorie chimique a été proposée par Buchan et Rae [85]. L'adhésion est basée ici sur la formation de liaisons chimiques iono-covalentes. Ces liaisons sont parmi les plus fortes (jusqu'à 1000 kJ.mol⁻¹) : elles assurent aux assemblages collés une résistance à la rupture importante et une meilleure durabilité, contrairement aux liaisons type Van der Waals. La distance d'interaction entre atomes (0,15 à 0,24 nm) impose ainsi un contact intime entre les deux matériaux et donc, là encore, un bon mouillage. Les Tableaux I.3 et I.4 ci-dessous présente quelques interactions possibles entre des groupements fonctionnels et une surface métallique.

Tableau I.3. Exemples d'interactions entre les groupements fonctionnels et un métal [86].

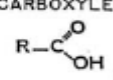
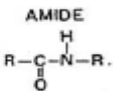
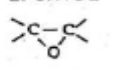
GROUPEMENT FONCTIONNEL	LIAISONS POSSIBLES SUR UNE SURFACE METALLIQUE
<p>HYDROXYLE</p> <p>R-OH</p>	$R-OH + O\text{-métal} \rightarrow R-OH\dots O\text{-métal}$
<p>CARBOXYLE</p> <p></p>	$\begin{array}{c} R-C(=O)OH \\ + HO\text{-métal} \\ + O\text{-métal} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R-C(=O)O\dots HO\text{-métal} \\ \\ OH\dots O\text{-métal} \end{array}$
<p>AMIDE</p> <p></p>	$\begin{array}{c} H \\ \\ R-C-N-R \\ \\ O \end{array} + \begin{array}{c} HO\text{-métal} \\ O\text{-métal} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R \\ \\ C=O\dots HO\text{-métal} \\ \\ N-H\dots O\text{-métal} \\ \\ R \end{array}$
<p>ISOCYANATE</p> <p>R-N=C=O</p>	$R-N=C=O + HO\text{-métal} \rightarrow \begin{array}{c} R \\ \\ N-H \\ \\ O=C-O\text{-métal} \end{array}$
<p>EPOXYDE</p> <p></p>	$\begin{array}{c} & O\text{-métal} \\ & \\ >C-O\text{-métal} \\ \\ >C-OH\dots O\text{-métal} \end{array}$

Tableau I.4. Énergies de différentes interactions [86].

Types de liaisons			Energies (kJ/mol)	Distance d'interaction (Å°)
Liaisons interatomiques	Ionique	} Liaisons chimiques	160 - 600	1-2
	Covalent		300 – 800	"
	Métallique		-	"
Liaisons intermoléculaires	Hydrogène	} Liaisons type Van der Waals	8 – 40	< 2
	Dispersion		} < 10	} 3 - 5
	Orientation			
	Induction			

3.1.5. Théorie thermodynamique

Egalement appelée théorie du mouillage, elle a été initiée par Sharpe et Schonhorn [87]. Selon cette théorie, l'adhésion est attribuée aux forces intermoléculaires (liaison chimique de type Van der Waals), existant à l'interface. Ce modèle met l'accent sur le mouillage du substrat par l'adhésif. En effet, les adhésifs étant mis en œuvre à l'état liquide dans la plupart des cas, il semble nécessaire de considérer leur étalement sur la surface de contact. Le phénomène de mouillage traduit l'aptitude de l'adhésif à créer des liaisons de Van der Waals ou des liaisons de type acide-base (liaisons Hydrogène) avec le substrat. Bien que de faible énergie et de courte portée, ces forces compensent plus ou moins la disparition des forces de cohésion internes de l'adhésif lors de l'augmentation de l'aire de contact avec le substrat. Selon ce modèle, l'adhésion s'expliquerait donc par l'existence de ces forces de liaisons physiques.

Cette théorie définit des conditions indispensables mais non suffisantes pour obtenir une bonne adhésion. Elle permet également d'appréhender le comportement des assemblages collés dans certains environnements spécifiques, comme le délaminage par réversibilité des liaisons interfaciales en milieu solvant par exemple.

3.1.6. Théories de l'adhésion massique

Les théories de l'adhésion massique prennent en compte les propriétés intrinsèques des substrats et de l'adhésif, ainsi que des phénomènes interfaciaux lors de la séparation. On distingue la théorie de la couche de faible cohésion, la théorie rhéologique et la théorie de la dissipation moléculaire.

La théorie de la couche de faible cohésion suppose l'existence d'une couche frontière faible (Weak Boundary Layer, WBL) à l'interface de laquelle se propagerait préférentiellement une rupture cohésive, plutôt qu'une rupture totalement interfaciale [88]. Cette interphase de faible cohésion peut être formée d'air, d'impuretés ou de composés de faible masse moléculaire. Il s'agit, en fait, plus d'une discussion sur le lieu d'une rupture qu'une description de mécanisme d'adhésion à proprement parler.

Dans le cas de la théorie rhéologique, les phénomènes de dissipation d'énergie au cours des tests mécaniques, comme le pelage, sont pris en compte [89, 90]. Cette théorie, bien adaptée à l'adhésion des élastomères, essaie de quantifier ces phénomènes pour remonter à l'énergie d'adhésion. En effet, cette énergie W mesurée mécaniquement est largement supérieure à la valeur théorique de Dupré W_a . Cette énergie est dissipée entre autre dans les processus viscoélastiques de déformation du substrat [91] :

$$W = W_a + W_{dissipée} \quad (\text{I-8})$$

Une autre expression de l'énergie de séparation a été proposée pour ce type d'adhésion [92] :

$$W = W_0 \cdot g(Mc) \cdot f(R) \quad (\text{I-9})$$

avec W_0 l'énergie réversible d'adhésion ou de cohésion qui mesure l'énergie nécessaire pour casser toutes les liaisons physiques et chimiques par unité de surface, $g(Mc)$ un facteur de dissipation lié à la déformation irréversible de l'élastomère entre deux nœuds du réseau et $f(R)$ un facteur de dissipation macroscopique lié à la dissipation d'énergie dans l'élastomère.

La théorie de la dissipation moléculaire considère également la dissipation d'énergie. Il a été démontré que l'énergie mesurée augmente avec la masse moléculaire entre les nœuds de réticulation du réseau polymère. Cet effet est attribué à une variation d'entropie liée à l'orientation de chaînes au cours de la séparation des substrats [93, 94].

3.2. Liaisons polymère / métal

A travers de ce bref rappel des différentes théories de l'adhésion, on constate que la création de liaisons physico-chimiques à l'interface polymère / substrat est souvent considérée comme étant à l'origine de l'adhérence. Les différentes théories présentées précédemment prévoient l'établissement de liaisons ou d'interactions spécifiques. Il existe 2 principaux types des liaisons polymère / métal :

- les liaisons interatomiques : des liaisons covalentes, ioniques et métalliques,
- les liaisons intermoléculaires : liaison de Van der Waals, liaison Hydrogène et liaison acide-base. Nous les décrivons ici brièvement.

3.2.1. Les forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals (VdW), du nom du hollandais Johannes Diderik Van der Waals (1837 -1923), prix Nobel de physique en 1910, sont des forces électromagnétiques résiduelles faibles, d'origine quantique, s'exerçant entre des molécules et même des atomes neutres. Ces forces se regroupent en trois catégories :

- les interactions de Keesom résultent d'interactions dipôle permanent / dipôle permanent. En effet, le champ électrique créé par un dipôle permanent tend à orienter les dipôles voisins.
- les interactions de Debye (ou forces d'induction) résultent d'interactions dipôle permanent / dipôle induit sur une molécule non polaire.
- les interactions de London (ou forces de dispersion) sont des interactions dipôle induit / dipôle instantané, créées par le mouvement des électrons qui font qu'à tout instant le moment dipolaire d'une molécule est non nul.

Il faut noter, de plus, l'existence des forces de répulsion qui contrebalancent les trois forces de Van Der Waals précédemment citées et qui permettent d'expliquer l'existence de distances intermoléculaires d'équilibre.

3.2.2. Liaison Hydrogène

La liaison Hydrogène est une liaison physique non covalente, de type dipôle / dipôle. Elle est de basse intensité (vingt fois plus faible que la liaison covalente classique) et relie des molécules en impliquant un atome d'hydrogène. On pensait à l'origine que le proton de cet atome était partagé entre les molécules liées [82] et donc que cette liaison Hydrogène était quasi-covalente. On sait aujourd'hui qu'elle est à 90% électrostatique [95]. Bien que de la même famille que les forces de Van der Waals, les liaisons Hydrogène s'en distinguent par leur intensité : leur énergie de liaison est environ dix fois supérieure à celle de la force de Van der Waals.

Pour que cette liaison s'établisse, il faut être en présence d'un donneur de liaison hydrogène et d'un accepteur :

- le donneur est un composé à pH acide, c'est-à-dire un hétéroatome (azote, oxygène, fluor,...) porteur d'un atome hydrogène (comme dans les amines, les alcools ou les thiols),
- l'accepteur est composé d'un hétéroatome (azote, oxygène ou fluor,...) porteur de doublets libres.

Lorsqu'une liaison Hydrogène s'établit, les deux hétéroatomes se trouvent à une distance d'environ 0,2 nm (Exemples : $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$; $-\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}-\text{H}$).

La Figure I.2 illustre le cas de liaisons Hydrogène entre des fibres de papier :

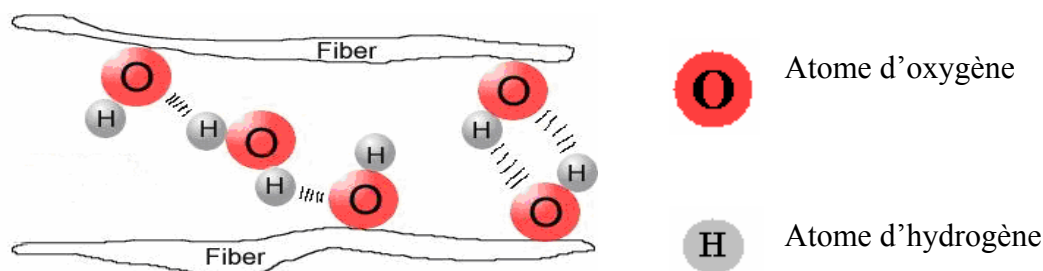


Figure I.2. Illustration de la liaison d'Hydrogène entre des molécules d'eau (H-O-H) et des groupements O-H de fibre de papier.

Toutes les liaisons intermoléculaires sont de faible énergie (Tableau I.5) mais elles apparaissent comme jouant un rôle important dans l'adhésion (théorie de l'adsorption thermodynamique) car elles peuvent se former facilement lors de la mise en contact de deux matériaux. Elles sont généralement à l'origine d'une adhérence "réversible".

Tableau I.5. Energies des différentes liaisons [10, 96].

Type de liaisons	Energie (en Kcal/mol)
Liaisons chimiques primaires (intratomiques) : Fortes	
* ionique	140 à 250
* covalente	15 à 170
* métallique	27 à 83
Liaisons secondaires (intermoléculaires) : Faibles	
* Hydrogène	≤ 12
* dipôle – dipôle de Keesom (force d'orientation)	≤ 5
* dipôle – dipôle induit de Debye (force d'induction)	≤ 10
* dipôle induit – dipôle instantané de London (force de dispersion)	≤ 0.5

3.2.3. Interactions Acide – Base

Les polymères utilisés pour adhérer sur un métal tels que les adhésifs thermodurcissables, sont souvent appliqués sous forme liquide. L'adsorption du polymère est alors conditionnée par des interactions acide-base entre ce liquide et les sites acides ou basiques de la surface métallique. Elles agissent donc sur l'adhésion comme l'ont montré de nombreux auteurs [97-101].

On dispose de deux théories pour décrire l'interaction acide-base. Ou bien il s'agit de l'échange d'un proton (acide de Brønsted) ou bien de l'échange d'une paire d'électrons (acide de Lewis). Les bases sont les mêmes dans les deux cas mais l'acide de Brønsted est un donneur de proton tandis que l'acide de Lewis est un accepteur d'une paire d'électron. Les liaisons Hydrogène et les liaisons de coordination sont des interactions acide-base de Lewis.

Fauquet [63, 102] a interprété ses résultats relatifs à l'adhésion de la monoéthanolamine sur l'aluminium métallique, oxydé et hydroxylé dans le cadre de la théorie HSAB (Hard-soft Acid-Base), c'est à dire en terme d'acide-base de Lewis. Elle a montré que le pôle alcool de la molécule de monoéthanolamine se comportait comme une base forte et interagissait donc préférentiellement sur des sites ayant un caractère acide fort, à savoir les cations Al^{+3} de l'aluminium hydroxylé. Le pôle amine de la molécule présente, quant à lui, un caractère de base faible, ce qui explique son interaction préférentiellement sur le métal nu, à caractère acide faible. Dans le cas d'une surface complexe, comme l'aluminium hydroxylé en milieu ambiant, l'adhésion de la monoéthanolamine se fait par les deux pôles, en raison de la présence simultanée des deux types de sites.

3.2.4. Conclusion

Dans le cas des systèmes polymère / métal les liaisons interfaciales peuvent être divisées en deux catégories :

- liaisons faibles conduisant à une physisorption des molécules organiques (adhésion faible)
- liaisons fortes entraînant une chimisorption des molécules (adhésion élevée)

Chaque catégorie possède une gamme large de valeurs d'énergie de liaison : 0-20kJ/mol pour la physisorption, 20 - 1000 kJ/mol pour la chimisorption. La chimisorption, se divise en deux catégories :

- La chimisorption non dissociative qui met en jeu des interactions acido-basiques aux sens de Brønsted (interaction de protons) ou au sens de Lewis (interactions d'électrons). Pour les interactions d'électrons, on parle aussi d'interactions donneur-accepteur. Les interactions donneur-accepteur ont des forces intermédiaires entre la physisorption et la chimisorption dissociative.
- La chimisorption dissociative qui conduit à la formation des liaisons dite primaires. Ce sont des forces interfaciales fortes (100-1100 kJ/mol). Les liaisons formées sont de caractère ionique ou covalent. La formation d'interfaces stables est conditionnée par la présence de liaisons chimiques fortes. En conséquence, les études d'adhésion portent surtout sur des systèmes susceptibles de former de telles liaisons afin d'augmenter les performances et la durabilité des assemblages collés ou peints.

3.3. Notion d'interphase polymère/métal

Dans la région proche de l'interface polymère/métal, le substrat métallique peut induire des changements de structures et/ou de chimie du polymère [103]. Il existe donc une région à l'interface polymère/métal dont la structure et la chimie sont différentes de celles du polymère massique. Pour désigner cette zone, on parle d'interphase [104]. Un schéma de cette zone est proposé Figure I.3 [105].

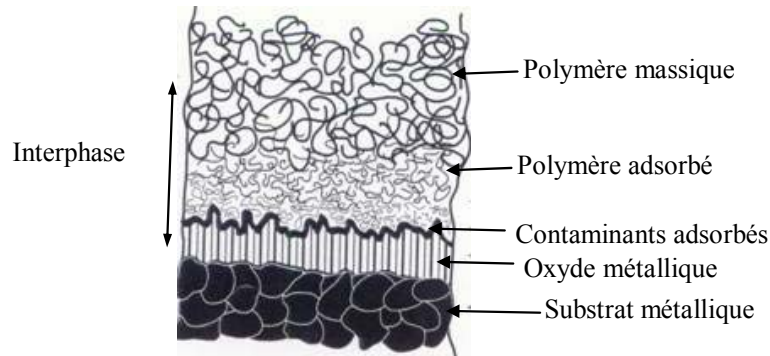


Figure I.3. Schématisation de la zone d'interphase d'un système revêtement/substrat métallique [105].

La connaissance des mécanismes de formation de cette interphase est essentielle à la compréhension des phénomènes d'adhésion.

Pour une meilleure compréhension de l'interphase ainsi que l'adhérence revêtement/métal, des théories différentes de l'adhésion et la liaison polymère/métal ont été décrites. Les liaisons intermoléculaires (liaisons de Van der Waals, liaison Hydrogène et liaisons acido-basique) sont les principales liaisons responsables de l'adhésion polymère / métal. La notion de formation d'une interphase a aussi été décrite pour un système polymère / métal.

3.4. Caractérisations de l'adhérence et de l'interphase revêtement / substrat

3.4.1. Méthodes de caractérisation de l'adhérence

3.4.1.1. Principes communs des mesures de l'adhérence

Le test idéal pour mesurer une adhérence doit être, selon Mittal [106], reproductible, quantitatif, non destructif, facilement adaptable à des essais de routine, simple et rapide de mis en œuvre, applicable à des échantillons de nature et de dimensions variées, et les résultats obtenus doivent être simples d'interprétation et indépendants de l'expérimentateur. En

attendant qu'un tel test soit un jour mis au point, un certain nombre de tests sont utilisés pour évaluer les performances d'un assemblage collé ou peint. Ils permettent ainsi la détermination d'une grandeur caractérisant l'adhérence. Le joint ne doit en aucun cas constituer le maillon faible d'un assemblage, il faut donc que sa géométrie conserve les propriétés intrinsèques de l'adhésif. Quatre types de modes de sollicitations mécaniques des joints sont mentionnés, et tout naturellement les tests d'adhérence usités correspondent à ces divers modes :

- les contraintes de traction ou de compression, perpendiculaires à l'interface substrat-polymère, qui permettent une répartition idéale des efforts uniaxiaux (Figure I.4.a),
- les contraintes de cisaillement, où les directions d'application des efforts sont parallèles à l'interface substrat-polymère (Figure I.4.b),
- les contraintes de pelage, résultats d'une traction appliquée à l'extrémité d'un assemblage constitué d'un matériau rigide et d'un matériau flexible (Figure I.4.c),
- les contraintes de clivage, similaires au pelage, la différence provenant de la nature des supports qui sont, dans ce cas tous les deux rigides (Figure I.4.d).

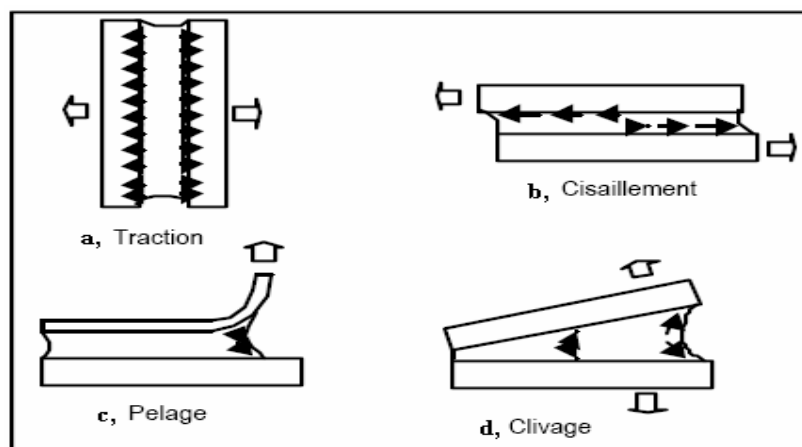


Figure I.4. Représentation schématique des principaux modes de sollicitation d'assemblages collées.

D'une manière générale, lors des essais mécaniques, l'enregistrement des courbes forces-temps ou déplacement (lorsque la sollicitation est appliquée à vitesse constante) est effectué jusqu'à la rupture totale des systèmes. Ces courbes permettent de mesurer les variations de un ou plusieurs paramètres, à savoir la résistance à l'amorçage de la rupture ou la résistance à la propagation de la rupture du système. La Figure I.5 représente l'allure de courbes « types » obtenues lors d'essais de flexion trois points, de pelage et de cisaillement d'éprouvette à simple recouvrement. Bien évidemment, le choix du paramètre susceptible d'être utilisé afin de caractériser l'adhérence est de première importance.

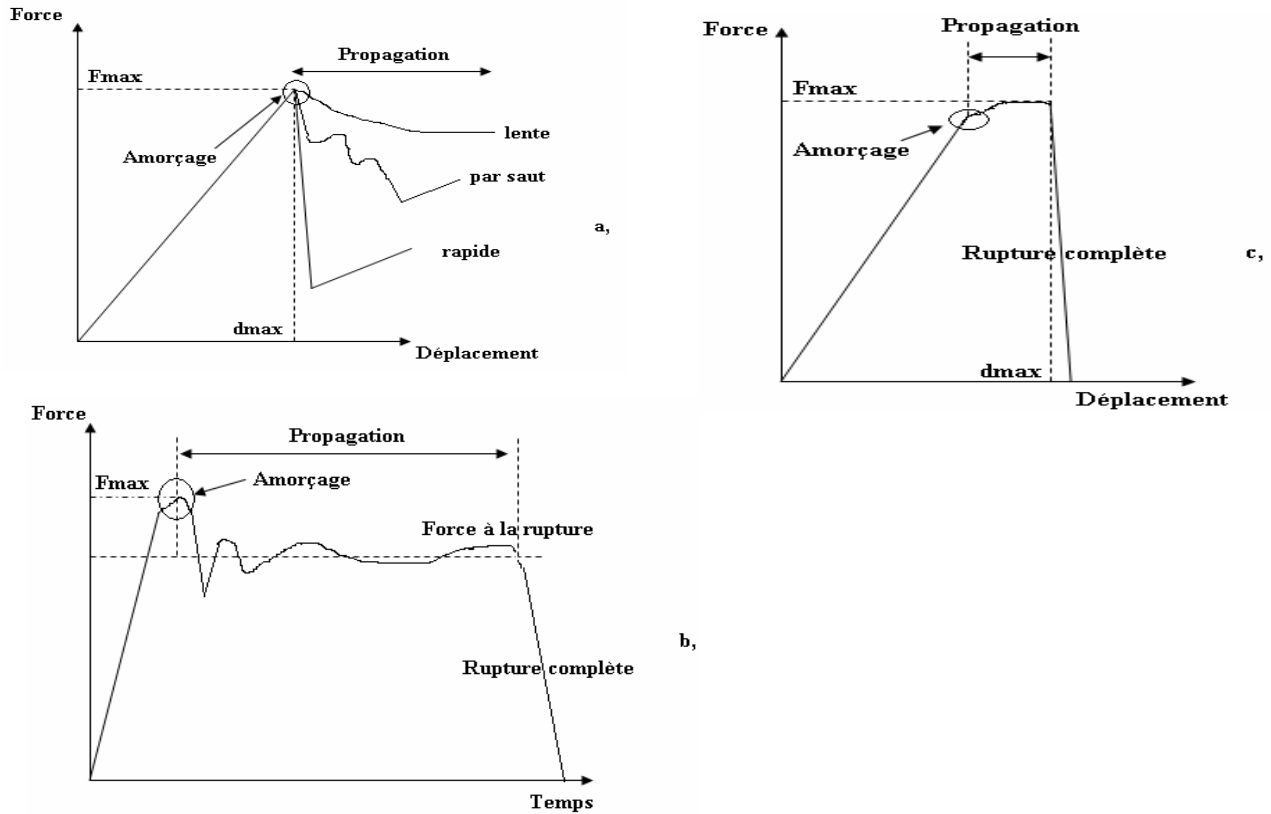


Figure I.5. Allures des courbes caractéristiques obtenues lors d'essais : a, de flexion trois points; b, de pelage ; c, de cisaillement.

Il est important de savoir si l'on doit associer ce paramètre à l'amorçage ou à la propagation de la rupture. Dans le premier cas, ils sont appelés paramètres ultimes et ils doivent être associés à la zone d'amorçage de la rupture : la valeur du paramètre mesuré est alors indépendante de la surface ou de la largeur collée. Dans le deuxième cas, le paramètre mesuré est un paramètre lié à la propagation de la rupture : les variations de ce paramètre doivent alors être associées à la zone de propagation de la rupture et elles dépendent de la surface ou de la largeur collée [86]. Dans ce dernier cas, la mécanique de la rupture est utilisable [106-108]. Bien évidemment, les variations de l'adhérence ne seront significatives que si elles sont liées à des variations des propriétés physiques, chimiques et mécaniques de l'interphase polymère/substrat et si l'amorçage ou la propagation (selon le type d'essai utilisé) de la rupture est adhésive ou « interfacial ». Dans le cas d'une rupture cohésive, les variations du paramètre mesuré sont caractéristiques des propriétés intrinsèques (résistance à la cohésion ou à la rupture) du matériau dans lequel la rupture a pris naissance ou s'est propagée.

Etant donné que les critères utilisés pour caractériser l'adhérence sont fortement dépendants de la géométrie des éprouvettes, certains auteurs préfèrent utiliser un critère basé sur l'énergie de rupture plutôt qu'un critère de résistance à la rupture, pour décrire correctement une rupture adhésive. Par exemple, concernant le pelage, largement utilisé dans l'industrie, il est maintenant admis que ce test ne permet pas de mesurer l'adhérence, mais la

résistance de l'adhésif. En effet, Gent et al. [109] ont montré que la force de pelage dépend fortement de l'angle de pelage, mais également des propriétés mécaniques ainsi que de l'épaisseur « du bras » de pelage. Le taux critique de restitution de l'énergie élastique, est généralement utilisé pour caractériser la résistance à la propagation de la rupture d'un adhésif [110]. La mécanique de la rupture permet d'identifier les mécanismes de rupture, de caractériser la ténacité d'un adhésif ou encore d'estimer les conditions en service. Dans ce cas idéal, en plus du test idéal défini par Mittal [106], l'adhérence doit être caractérisée par un paramètre dont les valeurs permettront d'accéder à la somme de l'énergie nécessaire pour rompre un système polymère-substrat à l'interface ou au sein de l'interphase et à l'énergie dissipée dans le système. Les travaux de Kinloch et al. [111] ou Bosma et al. [112] vont dans ce sens.

3.4.1.2. Adhérence humide – Techniques de mesure de l'adhérence entre le revêtement et le substrat métallique

L'adhérence est la propriété la plus importante de couches organiques car si elle manque, toutes les autres propriétés de la couche sont sans valeur. Beaucoup de travaux expérimentaux ont été effectués pour la mesure de l'adhésion revêtement/substrat en utilisant des méthodes différentes tel que l'arrachement (pull-of-test) [74, 113-117], le pelage (peel-test) [65, 118-120], le « cross-cut test » [121, 122] ou la flexion trois points [15, 121, 123]. En particulier, la mesure de l'adhérence humide attire l'attention des chercheurs. L'impact des molécules d'eau sur l'interface revêtement / métal fait diminuer son adhérence. La mesure de l'adhérence humide devient donc beaucoup plus difficile. Quelques méthodes utilisées pour cette mesure sont citées ci-dessous.

a, Test de la bande adhésive (Cross-cut/Tape Test)

Cette méthode décrit une procédure qui consiste à appliquer une bande adhésive sur une surface du revêtement préalablement scarifiée sous forme d'un quadrillage. Il est ainsi possible d'obtenir des données quantitatives sur les propriétés adhésives des couches organiques. Ce test a plusieurs avantages [124] :

- il est possible d'évaluer presque instantanément l'adhérence humide d'un film après prélèvement en situation de vieillissement,
- cette méthode peut être utilisée sur des supports de dimensions et de formes diverses. Cependant, ce test reste essentiellement qualitatif. La Figure I.6 représente un exemple de ce test [124].

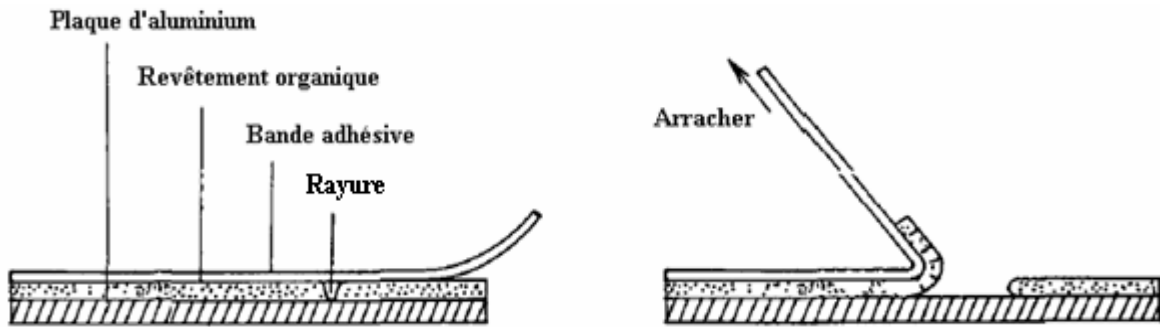


Figure I.6. Test de la bande adhésive : vues de l'échantillon avant et après arrachement.

Le test de la bande adhésive (adhesive tape test) appliquée sur la surface du revêtement après vieillissement humide est la méthode choisie par différents auteurs [117, 125-128].

b. Essai d'arrachement (Pull-off-test)

La méthode du pull-off test est assimilable à un essai de traction. On peut mieux comprendre son principe grâce à la Figure I.7.

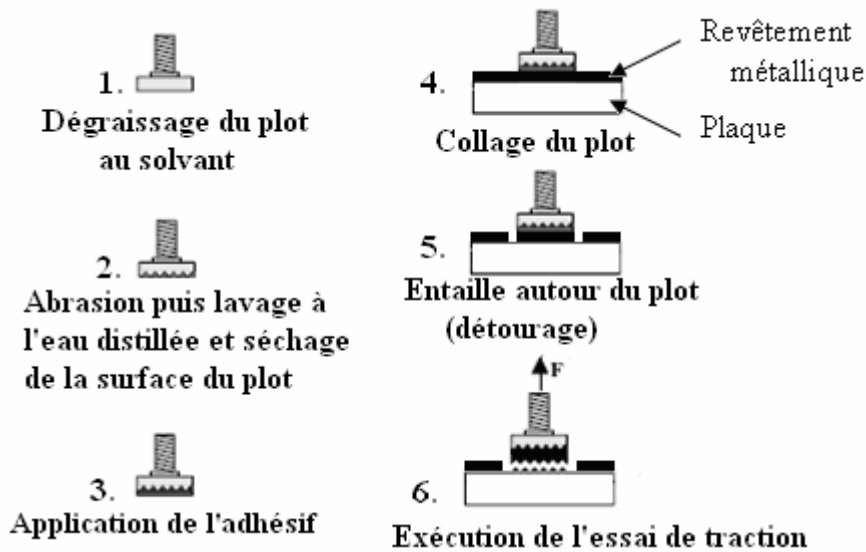


Figure I.7. Différentes étapes de mise en œuvre de l'essai de Pull-Off- Test.

Cette méthode est classique pour les mesures d'adhérence de peinture sur substrat métallique. En particulier, elle présente un avantage pour la caractérisation de l'adhérence humide [127, 129]. Cet essai est intéressant car une manipulation simple, rapide et peu coûteuse permet d'obtenir un classement entre des configurations d'échantillons différentes.

c. Test au solvant organique sur surface quadrillée

Nous citons ici une méthode spécifique pour la caractérisation de l'adhérence de revêtements à base de systèmes d'époxy sur substrat métallique utilisant un solvant organique, le N-Méthyl-2-Pyrrolidone ou « NMP » (Figure I.8).

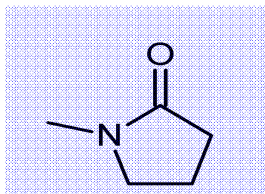


Figure I.8. *N-Méthyl-2-pyrrolidone.*

Le N-Méthyl-2-pyrrolidone ou 1-Méthyl-2-pyrrolidone est un liquide incolore ou jaune clair. C'est une amide cyclique (lactame) utilisée en tant que solvant organique. Grâce à sa haute polarité, le NMP a été utilisé pour la mesure de l'adhérence et surtout de l'adhérence humide [120, 130-132]. Il est capable de former des liaisons Hydrogène fortes en diffusant rapidement dans le revêtement organique et en provoquant son gonflement. Du fait de ce gonflement, les contraintes de cisaillement sont imposées à l'interface métal/revêtement organique. Ces contraintes de cisaillement dans la plupart des cas sont relaxées par la délamination du revêtement. Van Ooij et al. [133] ont effectué cette mesure afin de caractériser l'adhérence d'une couche de peinture. Les résultats dépendent de l'épaisseur du film, de la nature de la couche, et surtout du traitement de surface préalable du substrat. Les résultats sont exprimés par le temps nécessaire pour obtenir le décollement du film organique dans la NMP. Ce paramètre est nommé « RTNMP » (temps de rétention de N Méthyle pyrrolidone).

3.4.2. Méthodes de mise en évidence de l'interphase polymère/métal

Comme on l'a écrit dans les parties précédentes, l'interphase présente des propriétés physico-chimiques et mécaniques différentes de celles de la masse. Pour la mise en évidence de cette interphase, plusieurs méthodes sont utilisées.

3.4.2.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectrométrie vibrationnelle infrarouge à transformée de Fourier permet un accès direct aux informations moléculaires, en particulier à la nature chimique des matériaux analysés. Cette méthode nous permet donc d'accéder aux propriétés chimiques de l'interphase [114]. Plusieurs auteurs [11, 57, 114] ont utilisé l'IRTF pour l'acquisition en transmission des spectres en proche infrarouge (NIRTF, 4000-70000cm⁻¹) de leurs échantillons. Les spectres

sont effectués sur le revêtement décollé du substrat métallique [57]. Les taux de conversion des fonctions amine et époxyde sont calculés selon les formules :

$$X_e = 1 - \frac{\left(\frac{A_{\text{époxyde}}}{A_{\text{référence}}}\right)_t}{\left(\frac{A_{\text{époxyde}}}{A_{\text{référence}}}\right)_{t=0}} \quad (\text{I- 10}) \quad \text{et} \quad X_a = 1 - \frac{\left(\frac{A_{\text{amine}}}{A_{\text{référence}}}\right)_t}{\left(\frac{A_{\text{amine}}}{A_{\text{référence}}}\right)_{t=0}} \quad (\text{I- 11})$$

Avec $A_{\text{époxyde}}$: aire de la bande des fonctions époxyde

A_{amine} : aire de la bande des fonctions amine

$A_{\text{référence}}$: aire de la bande de référence

Les instants $t=0$ et t correspondent, respectivement, au mélange initial avant polymérisation et au revêtement d'épaisseur donnée ayant subi le cycle complet de polymérisation.

La bande de référence est la bande à 4623 cm^{-1} issue de la combinaison des « C=C » à 1625 cm^{-1} avec les « -CH » aromatiques à 3050 cm^{-1} ,

La bande des fonctions époxyde est la bande à 4530 cm^{-1} issue de la combinaison des « -CH₂ » des groupements époxydes à 1460 cm^{-1} avec les « -CH » aromatiques à 3050 cm^{-1} ,

La bande des fonctions amine est la bande harmonique à 6500 cm^{-1} des « -NH ».

Afin d'évaluer X_a et X_e en fonction de l'épaisseur du revêtement, les valeurs de $(X_a)_{\text{eq}}$ et de $(X_e)_{\text{eq}}$ à une épaisseur i sont données par :

$$(X_{a,e})_{\text{eq}} = \frac{h_i(X_{a,e})_i - h_{i-1}(X_{a,e})_{i-1}}{h_i - h_{i-1}} \quad (\text{I- 12})$$

où $(X_{a,e})_i$ correspond au taux de conversion des fonctions amines, époxy du revêtement h_i .

et $(X_{a,e})_{i-1}$ correspond au taux de conversion des fonctions amines, époxy du revêtement h_{i-1} .

L'information obtenue lors de l'analyse d'une couche d'épaisseur (i) contient également l'information de la couche d'épaisseur ($i-1$). Les changements de ces valeurs donnent des informations sur l'apparition d'une zone d'interphase.

A. Astruc [134] a utilisé la méthode infrarouge classique (IRTF) en travaillant dans la gamme de 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} . Les bandes de référence choisies sont les bandes à 2930 cm^{-1} (groupements méthylènes « CH₂ ») et à 827 cm^{-1} (groupement des « C=C » du cycle aromatique phényle). En utilisant des bandes spécifiques pour les groupements amines (vers 3330 cm^{-1}), les groupements époxydes (vers 915 cm^{-1}) et en utilisant la formule I- 13 les variations des groupes époxy et amine sont identifiées dans la zone interphase et dans le revêtement massique.

$$X_{i/ref} = \frac{A_i}{A_{ref}} \quad (\text{I- 13})$$

A_i et A_{ref} sont, respectivement, l'aire des bandes d'absorbance de la fonction i et de la référence.

Des auteurs ont montré une présence du groupe amine dans certains cas à l'interphase plus importante que dans le revêtement massif [25, 57, 114].

3.4.2.2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Cette méthode nous donne une valeur de la température de transition vitreuse du revêtement, celle-ci est liée à la mobilité du revêtement. Comme en infrarouge, on peut appliquer cette méthode à différentes épaisseurs du revêtement. La formule utilisée est alors :

$$(T_g)_{eq} = \frac{h_i T_g - h_{i-1} T_{g_{i-1}}}{h_i - h_{i-1}} \quad (\text{I-14})$$

On peut ainsi observer une augmentation de la T_g de l'interface vers revêtement massif [57, 114, 134].

3.4.2.3. Méthodes de mise en évidence des propriétés mécaniques de l'interphase

Pour cela, les contraintes internes, le rayon de courbure et le module d'Young du revêtement sont mesurés par différentes méthodes toutes déclinées de l'essai de flexion trois points [10, 11, 57, 103]. La flexion est la déformation d'un objet qui se traduit par une courbure. Dans le cas d'une poutre, elle tend à rapprocher ses deux extrémités. Dans le cas d'une plaque, elle tend à rapprocher deux points diamétralement opposés.

Grâce aux évolutions de contraintes internes, rayon de courbure, et le module Young en fonction de l'épaisseur (Figure I. 9), on peut mettre en évidence la zone d'interphase.

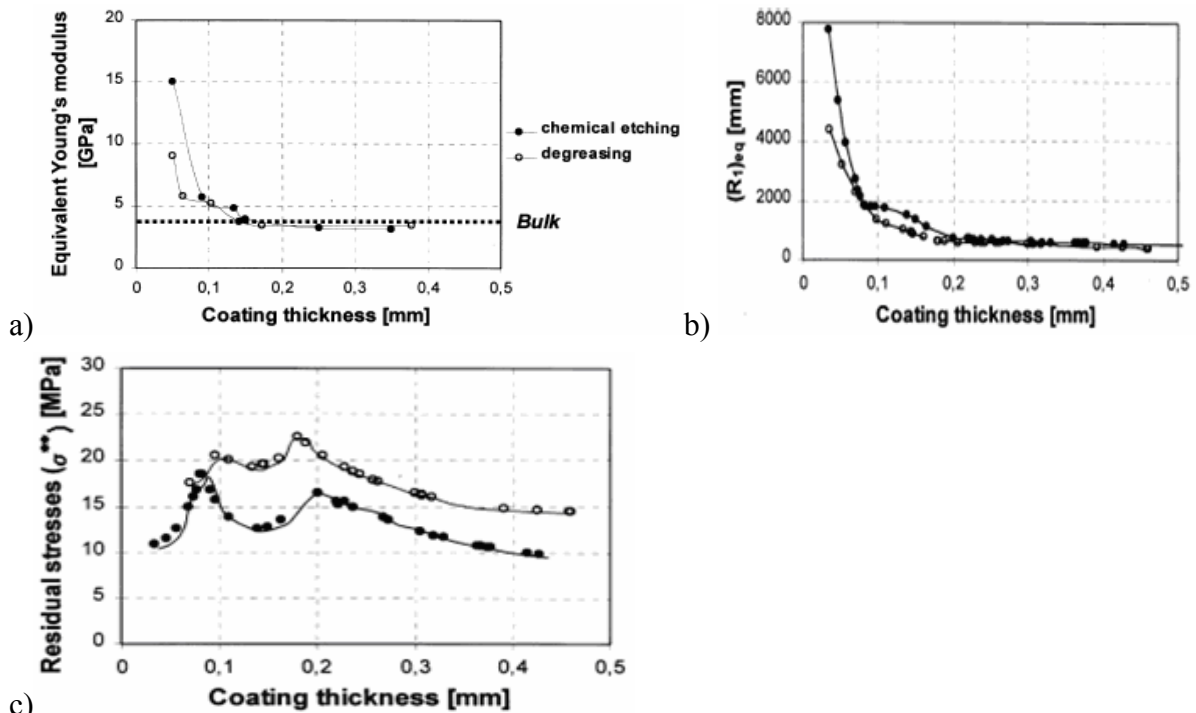


Figure I.9. Un exemple de : a) l'évolution des modules Young, b) des rayons de courbure, c) contraintes internes, en fonction de l'épaisseurs [57].

On considère que cell-ci débute lorsque les valeurs de E , R_1 , ou σ augmentent sensiblement quand on se rapproche du substrat métallique.

3.5. Conclusion

Les différentes théories de l'adhésion, la notion d'interphase ainsi que les liaisons responsables de l'adhésion entre le polymère et le métal ont été décrits. La caractérisation de l'adhérence est également abordée. Grâce aux avantages pour le test de l'adhérence humide, le test de la bande adhésive, le « Pull-off-test », et le test au solvant organique sur surface quadrillée sont proposés. A côté de ces tests, des méthodes pour la mis en évidence le zone d'interphase sont également décrit. Se basant sur les différences de propriétés mécaniques, physiques, chimiques,...entre l'interphase et le revêtement massique, on a présenté les méthodes d'IRTF, de MDSC, et de contrainte interne,...

Pour mieux comprendre la durabilité d'un revêtement, nous allons à présent décrire l'influence du vieillissement humide ou hygrothermique sur la peinture elle-même, mais aussi sur l'adhésion avec le substrat, et les méthodes de caractérisation qui permettent de la mettre en évidence.

4. Durabilité des peintures à base polymère

4.1. Principaux paramètres contrôlant la durabilité

Dans le cas d'un substrat métallique revêtu, la corrosion apparaît lorsque le film de peinture se dégrade. Plusieurs mécanismes peuvent conduire à une perte des propriétés protectrices des peintures (Figure I.10 [135]) :

- le vieillissement de la peinture au cours du temps sous l'effet de contraintes extérieures,
- la formation de cloques souvent liée à une mauvaise préparation de surface,
- les défauts de préparation de surface et d'application,
- les endommagements mécaniques.

Le vieillissement des peintures (Figure I.10 (a)) est dû aux effets physiques et chimiques du milieu, notamment l'irradiation par rayonnement ultraviolet et l'oxydation. Les films de peinture deviennent alors fragiles et se dégradent facilement par abrasion ou fissuration.

La formation de cloque (Figure I.10 (b)) peut avoir différentes origines. Le plus souvent, elle est liée à un phénomène osmotique. En effet, le film fonctionne comme une membrane semi-perméable, laissant passer l'eau mais pas les espèces ioniques. En présence d'eau de condensation, les contaminants ioniques dilués par le peu d'eau ayant diffusés à travers le revêtement et situés à l'interface métal/film, génèrent une pression osmotique. Il en résulte un flux d'eau à travers le film, de l'extérieur vers l'intérieur, provoquant la formation et le développement d'une cloque. In fine, le métal de base se trouve en contact direct avec le milieu. Les contaminants ioniques à l'interface métal/film proviennent en général d'un nettoyage insuffisant de la surface du substrat avant l'application de la peinture.

La Figure I.10 (c) représente schématiquement le décollement d'une peinture lors de la corrosion atmosphérique de l'acier. Un défaut du film met en contact direct l'acier et le milieu, conduisant à une corrosion du métal. La rouille qui se forme diminue progressivement l'accès de l'oxygène à la surface du métal. Le défaut devient alors anodique par rapport au reste de la surface métallique, couverte par la peinture, perméable à l'oxygène et à l'eau. La réduction de l'oxygène sous la peinture (réaction partielle cathodique) provoque une augmentation du pH à l'interface film/métal et son décollement.

Bistac et al. [136] évoquent un mécanisme de délamination cathodique, associé à un cloquage, pour expliquer la perte d'adhérence d'un assemblage acier/époxy/acier au cours d'un vieillissement hydrothermique. Selon Kinloch [137], dans ce cas, la corrosion se forme après la rupture de liaisons polymère/métal. En fonction de la cinétique respective des deux phénomènes, il apparaît plus raisonnable de considérer que le cloquage et la destruction des liaisons à l'interface métallique sont deux mécanismes interdépendants.

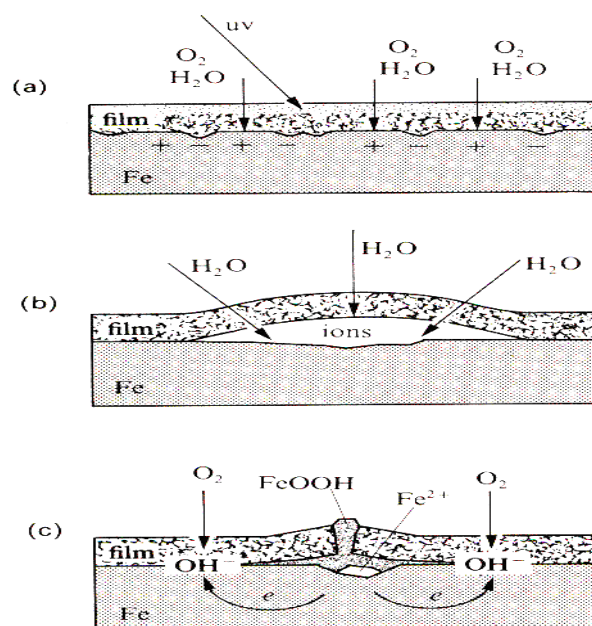


Figure I.10. Mécanismes de dégradation des films de peinture : dégradation du polymère due aux radiations ultraviolettes ou à une attaque chimique (a), formation de cloques par osmose (b), décollement dû à la formation de piles de corrosion [135].

Pour comparer les performances et la durabilité de différentes peintures anticorrosion, on utilise des essais de corrosion accélérée que l'on souhaite les plus représentatifs possibles du vieillissement en service [138-142]. Après ces cycles de vieillissement qui peuvent combiner différents types de contraintes, les propriétés de protection des revêtements sont plus ou moins affectées. On constate que l'humidité et la température sont 2 contraintes critiques [134, 138].

Nous allons donc décrire maintenant les phénomènes de vieillissement des polymères en milieu humide, puis l'effet des contraintes hydriques et hygrothermiques au niveau de l'interface revêtement / substrat et de l'interphase associée. Nous finirons par une description des techniques expérimentales permettant de caractériser ces pertes de propriétés.

4.2. Vieillissement d'un polymère en milieu humide

La définition du vieillissement en milieu humide est précisée à ce stade. Un milieu humide est un milieu dont l'atmosphère a une teneur en eau sous forme vapeur de 0 à 100 % d'Humidité Relative (HR). L'eau agit à l'interface milieu extérieur/polymère, mais aussi au cœur du polymère, ce qui est possible grâce au déplacement des molécules d'eau dans la matière, on parle alors de « diffusion ».

La nature plus ou moins polaire d'un adhésif (selon les groupes chimiques le constituant) lui confère naturellement une sensibilité particulière pour les solvants polaires, comme l'eau [136]. Cette sensibilité se traduit par la pénétration de molécules du solvant dans le polymère, on parle d'absorption. L'hydrophilie se caractérise en pratique par la teneur massique en eau que le matériau peut contenir à l'équilibre dans un milieu isotherme et à taux hygrométrique constant. Dans la littérature, on trouve en général deux approches du mécanisme d'hydrophilie, qui peuvent être combinées : l'approche « volumique » et l'approche mettant en jeu des interactions entre polymère et molécules d'eau grâce aux liaisons Hydrogène.

4.2.1. Interactions chimiques entre l'eau et une matrice polymère

De nombreuses études ont montré l'interaction entre une matrice polymère et les molécules d'eau dispersées dans la matrice [143-145]. A faible taux d'humidité, l'eau est dispersée dans le polymère de façon homogène, alors qu'à fort taux d'humidité, il se forme des agrégats [146, 147]. L'interprétation des phénomènes d'interaction eau-polymère ou de formation de clusters peuvent être faussées par le fait que les expérimentations se font rarement sur un réseau modèle. En effet, l'existence de zones plus réticulées peut ralentir l'absorption ou privilégier certains processus. Par exemple, un excès de durcisseur ou du durcisseur n'ayant pas réagi s'accompagne d'une présence anormale de sites polaires hydrophiles [148, 149].

4.2.2. Evolution des propriétés mécaniques

4.2.2.1. Plastification

Les molécules d'eau pénètrent dans le réseau tridimensionnel et brisent les liaisons secondaires, type Van der Waals ou liaison Hydrogène, entre groupes polaires des chaînes macromoléculaires voisines [143, 150]. Les groupes polaires du polymère vont se lier préférentiellement à une molécule d'eau (Figure I.11).

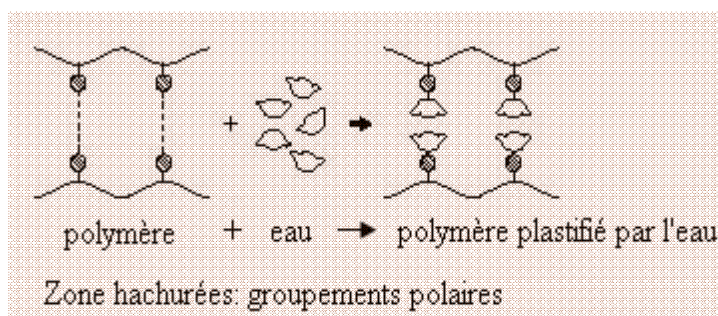


Figure I.11. Rupture par l'eau des liaisons secondaires dans le polymère [136].

La rupture des liaisons entre les chaînes qui assuraient en bonne partie la rigidité du matériau, va permettre une augmentation de mobilité des chaînes ou des segments de chaînes macromoléculaires. Cette mobilité accrue va affecter les propriétés mécaniques et physicochimiques du polymère [151-153]. Les plus étudiées sont les propriétés en traction ou cisaillement (module d'Young E et de cisaillement G) d'un point de vue mécanique, et l'évolution de la T_g et des transitions secondaires d'un point de vue physico-chimique. Dans la majorité des cas, une diminution du module d'Young et du module de cisaillement ont été constatés [152-154]. Aux très faibles déformations, une corrélation relativement satisfaisante entre les valeurs de G et de E de l'adhésif, à l'état initial mais également après un vieillissement long, est vérifiée par l'équation suivante :

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (\text{I-15})$$

avec ν le coefficient de Poisson qui tend vers 0,5 avec le vieillissement. Une différence apparaît cependant dans la cinétique de perte des propriétés en cisaillement et en traction aux temps de vieillissement intermédiaires. En effet, le module en cisaillement est estimé à partir de tests de joints collés dans lesquels les interfaces peuvent modifier la cinétique de diffusion. La contrainte à la limite d'élasticité et la contrainte à la rupture diminuent aussi dans la plupart des cas. La déformation à la rupture, quant à elle, augmente, stagne ou diminue selon les systèmes étudiés [155, 156].

4.2.2.2. Evolution de la T_g

Un grand nombre d'auteurs ont mis en évidence une chute de la T_g lors du vieillissement humide, allant d'une dizaine de degrés jusqu'à 80°C environ [157, 158]. L'intensité et la température des transitions secondaires telles que la transition β sont aussi affectées [159, 160]. Cette chute de T_g est expliquée par l'effet plastifiant de l'eau dans la matrice qui augmente la mobilité moléculaire (Figure I.12) et permet donc un changement de conformation des chaînes macromoléculaires à des températures inférieures à celles du matériau sec.

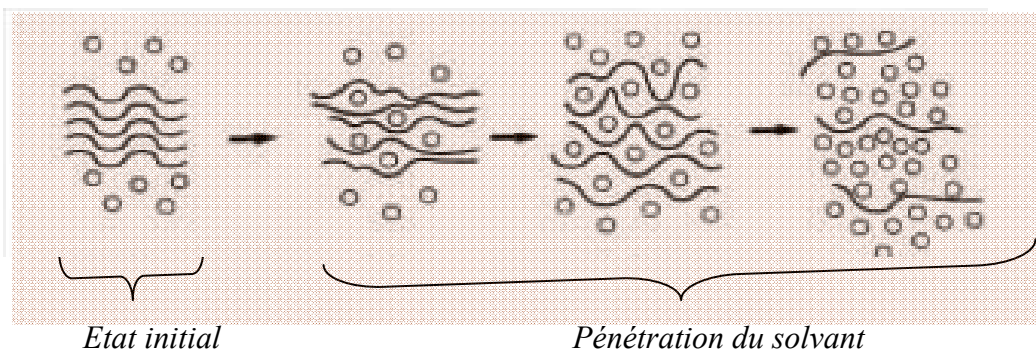


Figure I.12. Schémas de la plastification par un solvant [161].

Un excès de durcisseur amine a un effet aggravant mais un excès de pré polymère époxy n'a que peu d'influence. D'après certains auteurs, l'équation décrivant la chute de T_g est semblable à une loi des mélanges (clusters d'eau dispersés dans la matrice) [162] :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (\text{I-16})$$

avec T_{gi} la T_g des composants et w_i le pourcentage massique des composants. Cela sous entend de connaître la « T_g de l'eau » ! Pour certains systèmes, la corrélation entre l'équation et les mesures n'est pas possible, ce qui tend à montrer que l'hypothèse du « mélange » n'est pas vérifiée. L'eau serait donc plutôt dispersée dans la matrice à une échelle moléculaire [163]. Pour calculer la T_g , d'autres auteurs partent du principe d'additivité des volumes libres [164]. La rupture des liaisons secondaires entraîne une augmentation du volume libre total.

4.2.2.3. Réticulation secondaire

Dans certains cas, la plastification du réseau par l'eau à faible température (< 80°C environ) permet au système de finir de réticuler. Le mouvement des petites molécules est alors plus facile et les dernières molécules de pré polymère n'ayant pas réagi vont pouvoir se combiner. La T_g augmente alors légèrement [165]. D'autres auteurs ont observé une légère augmentation de T_g , après une baisse importante dans les premiers temps de vieillissement, lorsque la résine est saturée en eau. Plus l'immersion se prolonge, plus l'augmentation est marquée. Une augmentation de la température du milieu exacerbe ce phénomène. Les molécules d'eau formeraient des ponts entre les chaînes macromoléculaires voisines par l'intermédiaire des liaisons Hydrogène des sites hydrophiles (Figure I.13).

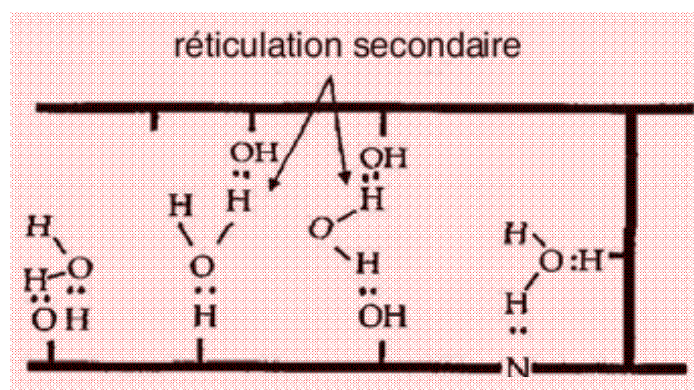


Figure I.13. Schémas de principe de la réticulation secondaire [166].

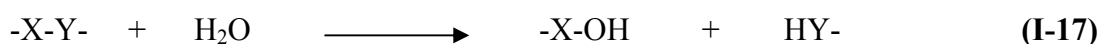
4.2.3. Gonflement

Plusieurs auteurs ont noté une variation de volume avec l'absorption d'eau [167-169]. De prime abord, on pourrait supposer que l'augmentation de volume des échantillons est égale au volume d'eau absorbé [170]. Or, ce n'est pas le cas, ce dernier étant globalement supérieur au gonflement mesuré [171, 172]. Précisément, aux temps de vieillissement courts, le volume du gonflement est très inférieur au volume d'eau absorbé. Les molécules d'eau se placent dans les volumes libres, n'exerçant quasiment pas de contraintes sur le réseau. Une fraction de l'eau absorbée va cependant se lier par liaison Hydrogène au polymère, engendrant le gonflement par désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires (plastification). Cette première phase d'absorption est gouvernée par le processus de diffusion. Une fois les volumes libres remplis, des liaisons Hydrogène vont permettre à l'eau de se lier au réseau. Chaque molécule d'eau qui va se lier au polymère va libérer un emplacement dans un volume libre, qui va être aussitôt comblé de proche en proche par une molécule d'eau venant de l'extérieur. L'absorption d'eau est donc due entièrement au gonflement et le volume de gonflement est globalement égal au volume d'eau absorbé. Aux temps très longs, le système se rapproche d'un état d'équilibre. Après séchage de l'échantillon, l'augmentation de volume résiduel peut être supérieure au volume rapporté à la masse d'eau résiduelle, ce qui suggère un endommagement physique irréversible par addition d'eau au réseau (hydrolyse) [173].

4.2.4. Phénomènes réversibles et irréversibles

4.2.4.1. Hydrolyse et lessivage

Certaines études ont montrées que la masse d'un échantillon pouvait augmenter continuellement lorsque celui-ci est placé dans un environnement très humide. La modification de certaines bandes d'absorption en infrarouge du polymère a conduit certains auteurs à supposer un mécanisme de dégradation physique du polymère : l'hydrolyse [153, 173, 174] (Eq. I -17).



Le greffage d'eau sur les chaînes macromoléculaires se caractérise par une masse de l'échantillon après séchage supérieure à sa masse initiale [172, 175]. A partir d'un certain moment, il existe une probabilité non négligeable pour qu'il y ait deux coupures entre deux nœuds de réticulation (Figure I.14).

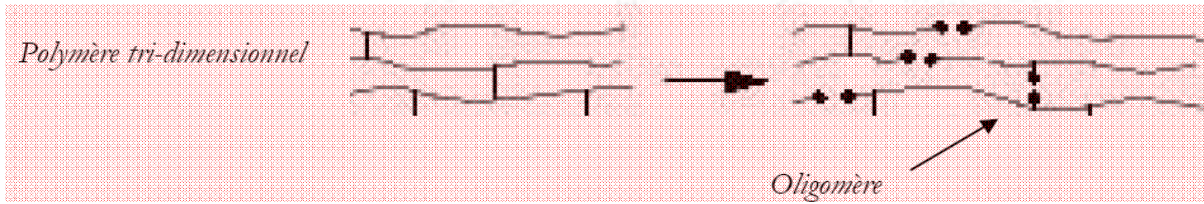


Figure I.14. Schéma de coupure du réseau [161].

Il y a donc un fragment de chaîne macromoléculaire qui se retrouve libre dans le réseau [144, 169]. Suivant la structure du réseau global, il peut y avoir diffusion de cette oligomère de la matière vers le milieu extérieur suivant le même processus que l'exsudation d'un adjuvant (Figure I.15).

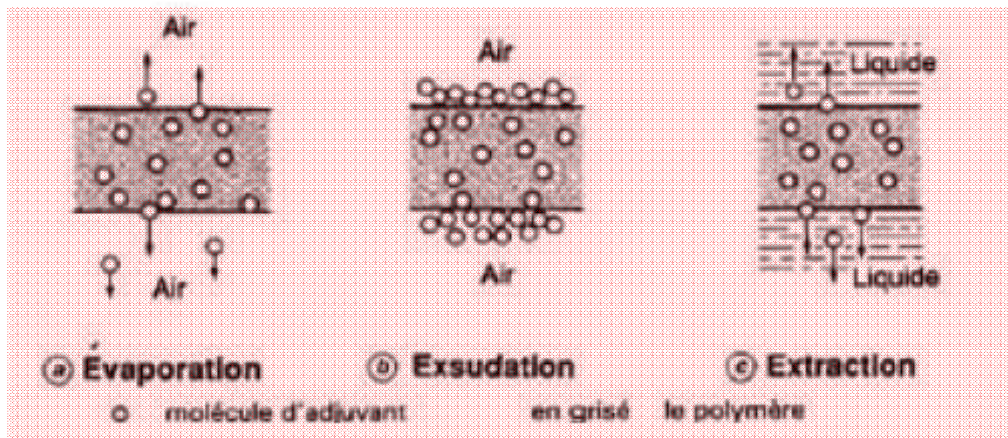


Figure I.15. Exemples de mécanismes de lessivage ou d'exsudation [161].

Il se crée alors un volume libre qui peut accueillir des molécules d'eau supplémentaires. Ce lessivage peut être mis en évidence directement par gravimétrie en absorption de solvant (augmentation puis diminution de la masse globale de l'échantillon) [176] ou après vieillissement et séchage de l'échantillon, dont la masse finale sera inférieure à sa masse initiale [177].

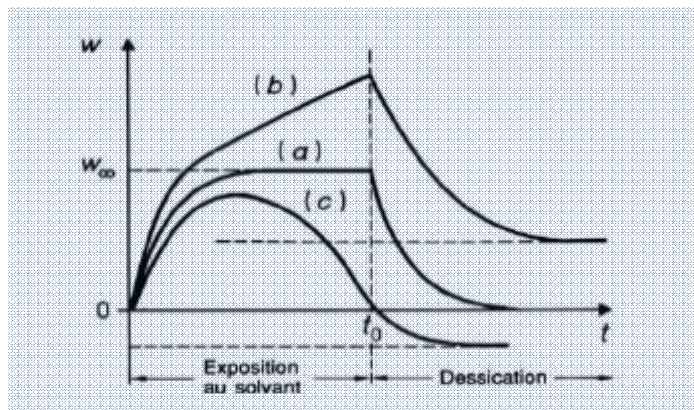


Figure I.16. Résumé des allures des courbes de gravimétrie suivant le type d'interaction [161]: a) Pas d'interaction, b) absorption résiduelle, c) Hydrolyse et lessivage.

La Figure 1.16, représentant des courbes d'absorption/désorption, résume les différentes interactions possibles entre le polymère et l'eau. La courbe a) représente une interaction physique pure, réversible (du moins du point de vue gravimétrique). La courbe b) représente une interaction chimique avec augmentation de la masse sèche par addition chimique (hydrolyse, par exemple). La courbe c) représente une interaction chimique avec dégradation du réseau (hydrolyse et lessivage d'oligomères).

4.2.4.2. Chute des propriétés physico-chimiques et mécaniques

Dans la littérature, la chute de la T_g est souvent donnée comme totalement réversible [152]. Cette hypothèse est contredite par certaines études qui montrent clairement que la chute de T_g n'est que partiellement réversible et qu'il y a donc eu une dégradation du réseau réticulé [178]. La chute du module d'Young E de l'adhésif époxy, dans son état vitreux ou dans son état caoutchoutique, montre soit un recouvrement total pour certains systèmes, soit un recouvrement très partiel de sa valeur initiale [177, 179], parfois en raison de l'état (caoutchoutique ou vitreux) d'un système. L'aspect réversible des dégradations serait dû à la plastification du polymère par l'eau. Lorsque celle-ci est éliminée par séchage, la mobilité moléculaire diminue, la cohésion interne augmente et les propriétés mécaniques sont en grande partie recouvrées. L'aspect irréversible des dégradations à l'état caoutchoutique est relié à la dégradation chimique (hydrolyse). Cette dégradation chimique serait masquée par la rigidité due à la faible mobilité moléculaire aux températures inférieures à la T_g . Pour d'autres systèmes, on observe une baisse irréversible de E à l'état vitreux.

4.3. Effet de l'eau aux interfaces et dans les interphases

La pénétration de l'eau va changer non seulement les propriétés des matériaux mais aussi les liaisons inter-matériaux, c'est-à-dire les propriétés des interfaces et des interphases. Des interactions chimiques eau/polymère et eau/oxyde métallique vont fortement perturber les interactions polymère/oxyde métallique.

4.3.1. Rupture des liaisons polymère/substrat par l'eau

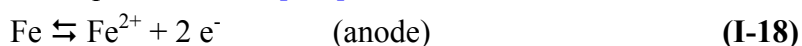
La dégradation de l'interface par la pénétration de l'eau peut entraîner une rupture adhésive de l'assemblage lors de tests mécaniques. Cependant, en fonction de certains paramètres dont la durée du vieillissement, si le front de diffusion de l'eau n'a pas atteint toute la largeur du joint de colle, la localisation de la fissure sur une même éprouvette peut varier [180-182]. En effet, la zone du joint de colle qui n'est pas encore endommagée par l'eau aura un faciès de rupture similaire à celui d'un assemblage non vieilli [183] et le joint de

colle peut être considéré comme un matériau composite (partie humide et partie sèche) [184]. Des études ont par exemple montré que la surface de rupture interfaciale est une fonction linéaire de la durée de vieillissement [185].

Les molécules d'eau à l'interface provoquent la rupture des liaisons secondaires existant entre les groupements chimiques de l'adhésif et le substrat (telles que les liaisons Hydrogène et les liaisons de Van der Waals) [184, 186-188] ou l'hydrolyse des liaisons covalentes [189, 190] peu nombreuses dans les assemblages dont les surfaces n'ont pas subi de traitement primaire.

4.3.2. Mécanismes de corrosion

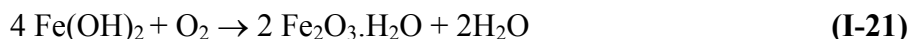
Une différence d'aération de la surface, la présence de contaminants ou de défauts structuraux, la ségrégation intergranulaire d'éléments d'alliages de l'acier [191] conduisent à l'établissement de « piles électrochimiques » et donc à une corrosion. Cette corrosion, dans le cas de l'acier en contact avec de l'eau qui pénètre à l'interface, résulte des réactions électrochimiques anodiques et cathodiques suivantes [192] :



Les ions ferreux et hydroxydes peuvent, au cours de leurs migrations respectives, réagir entre eux et conduire à la précipitation d'hydroxydes ferreux :



De plus, ces hydroxydes de fer peuvent s'oxyder et former des oxydes de fer hydratés :



Pour que ces processus s'amorcent, il est donc nécessaire d'avoir à la surface du métal une quantité suffisante d'eau, d'oxygène et la présence d'ions [193].

La corrosion provoquerait alors la séparation de l'adhésif (ou du primaire) [194] et de l'oxyde métallique.

4.3.3. Réversibilité et irréversibilité des dégradations

Dans certains cas, les propriétés mécaniques des assemblages augmentent avec le vieillissement [195]. Cependant, aux temps de vieillissement plus longs, cette augmentation s'arrête et la dégradation du polymère devient prédominante [195].

Le séchage des assemblages vieillis permet parfois de retrouver les propriétés des assemblages non vieillis [196]. Des auteurs ont estimé la concentration d'eau en tout point du joint de colle et ont évalué que la concentration critique en deçà de laquelle aucune dégradation irréversible n'est constatée est voisine de 1,35 % [197]. Cette valeur critique a été estimée par ailleurs à 1,25 % en se basant sur la cinétique de gonflement du joint de colle

[198] ou à 48 % de la concentration maximale possible après vieillissement long [188]. Sur le même principe, on peut noter une forte dégradation des propriétés d'adhérence lorsque la concentration en eau croît de 0 à 3 %, puis une dégradation beaucoup plus lente pour des concentrations supérieures à 3 % [199].

En revanche, pour d'autres auteurs, la perte des propriétés est totalement irréversible : il y a formation d'une interphase faible à cause de l'hydratation et de la corrosion du substrat métallique [185, 196, 200]. Une situation intermédiaire apparaît aussi dans certaines études : la perte de propriétés d'adhérence est partiellement réversible [187].

Compte tenu des effets de l'eau sur le polymère ainsi que sur l'interphase polymère/métal, l'adhérence revêtement/substrat métallique est fortement affectée. Nous allons voir maintenant le détail des phénomènes qui conduisent à ces effets.

4.4. Perte d'adhérence en milieu humide et sous contraintes hygrothermique

Lors de la diffusion de l'électrolyte au sein du revêtement, les molécules d'eau peuvent s'accumuler à l'intérieur de micro-vides [120] situés à l'interface revêtement/substrat. Ensuite, les molécules d'eau à l'interface provoquent la rupture des liaisons secondaires entre les groupements chimiques du polymère et le substrat (telles que les liaisons Hydrogène et les liaisons de Van der Waals) [187, 188] ou l'hydrolyse des liaisons covalentes [190] (Figure I.17). L'adhérence polymère/métal est alors progressivement perdue.

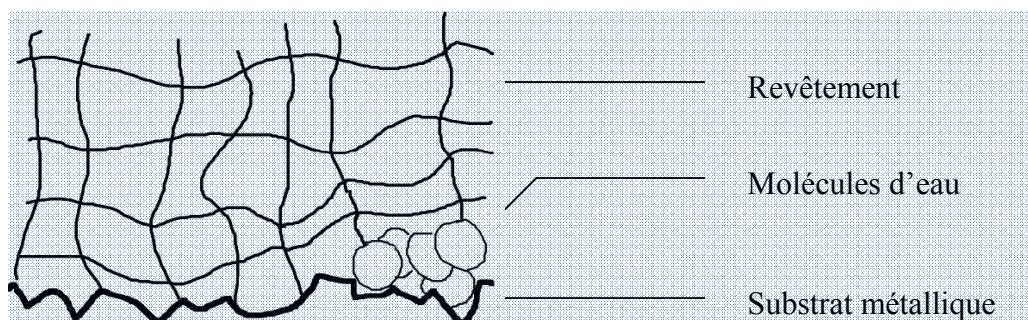


Figure I.17. Principe de rupture interfaciale aux molécules d'eau [65].

La perte d'adhérence peut également être la conséquence des effets des contraintes internes. Netravali et al. [201] évoquent ainsi la détérioration par l'électrolyte d'un système époxy due à des dommages mécaniques et, plus spécifiquement, à la formation de microfissures. L'humidité peut, en favorisant le gonflement du film, induire à son tour des contraintes internes supplémentaires. Si leur niveau dépasse un certain seuil, la formation de fissures [202] ou la délamination interfaciale [136] permettent de dissiper l'excès d'énergie accumulée au sein du film. Perera et al. [203], ainsi que plusieurs autres auteurs [204, 205], ont mis en évidence l'effet néfaste des contraintes internes sur la durabilité des revêtements.

Cependant, les molécules d'eau peuvent simultanément agir comme un plastifiant et limiter d'autant les tensions internes en facilitant la mobilité des chaînes macromoléculaires. Aussi, les contraintes hydrothermiques seront plus ou moins néfastes pour les propriétés d'adhérence du revêtement.

Il existe plusieurs mécanismes pouvant être à l'origine de la perte d'adhérence. Les principaux facteurs susceptibles d'accélérer ou d'annihiler ces phénomènes physico-chimiques sont l'état de surface et la nature du polymère [120, 206], ainsi que les contraintes hydrothermiques subies [207, 208].

La perte d'adhésion d'un revêtement est donc initiée à l'interface polymère/oxydes métalliques. Elle résulte de différents mécanismes parmi lesquels on peut retenir la plastification du liant, l'accumulation d'humidité à l'interface, la destruction des liaisons polymère-métal, le cloquage et l'endommagement mécanique dû au gonflement différentiel du film. Ces phénomènes seront fortement influencés par les variations de température et d'humidité relative du milieu.

4.5. Méthodes de caractérisation des phénomènes de vieillissement

Dans le cadre de ce travail, on distingue 2 familles de méthodes de caractérisation : des analyses thermiques et des mesures électrochimiques. Les méthodes d'analyse thermique (MDSC et DMA) permettent un suivi de la plastification du revêtement. La Spectroscopie d'Impédance électrochimique (SIE) permet de suivre l'absorption d'eau et d'électrolyte mais également les phénomènes à l'interface revêtement/métal.

4.5.1. Suivi du phénomène de plastification et de l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) par analyses thermiques et thermomécaniques dynamiques (MDSC et DMA)

Comme expliqué au §4.2.2.1 le phénomène de plastification traduit le vieillissement du polymère. Ce phénomène peut-être mis en évidence en DMA (Dynamic Mechanical Analysis) [160, 161, 174, 179, 209] par un élargissement du pic de $\tan \delta$ (Figure I.18). Ivanova et al. [179] supposent que ces modifications traduisent une plastification hétérogène du matériau, ou encore, sont la conséquence d'un séchage partiel de l'échantillon lors de la mesure. La diminution du module de conservation E' du polymère, à l'état vitreux et caoutchoutique, permet également de quantifier la perte des propriétés mécaniques du film.

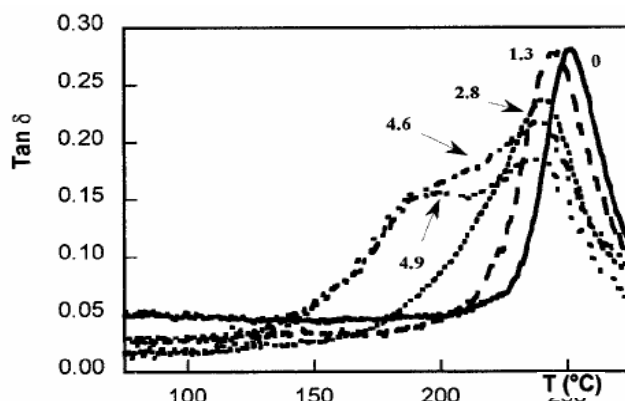


Figure I.18. Evolution du facteur de perte $\tan \delta$ en fonction du taux d'hydratation du système TGDDM/EPN/DDS [160].

Le suivi des augmentations ou diminutions de T_g , causées par le vieillissement, peut également être conduit par analyse DSC (Differential Scanning Calorimetry) [210]. En particulier, la DSC modulée (MDSC) permet de caractériser la T_g du film polymère en présence d'eau ou de solvants.

Les analyses DMA et MDSC s'avèrent donc intéressantes pour caractériser ce phénomène en mesurant la diminution de la température de transition vitreuse en cours d'immersion ou d'exposition du polymère à une atmosphère humide.

4.5.2. Suivi de l'activité électrochimique à l'interface substrat/revêtement par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Il existe différentes méthodes électrochimiques pour la caractérisation du vieillissement des revêtements organiques : la Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), la mesure du potentiel de corrosion, la mesure du bruit électrochimique, ... [138]. La SIE est la méthode la plus utilisée car elle permet de caractériser, à la fois, les phénomènes d'absorption d'eau et de diffusion de l'électrolyte ainsi que l'activité électrochimique à l'interface revêtement organique/substrat métallique et donc de suivre les effets du vieillissement au niveau de cette interface [211-216].

Le principe de la méthode consiste à imposer une perturbation en potentiel à un système et de mesurer la réponse en courant induite par cette perturbation sur une gamme de fréquence. L'intérêt de cette technique est la possibilité de séparer les différentes réactions qui se produisent dans les systèmes étudiés en fonction de leur vitesse : les processus rapides sont observés aux hautes fréquences et, au fur et à mesure que la fréquence diminue, la contribution des processus plus lents apparaît.

La modélisation et l'interprétation des spectres de SIE est nécessaire pour l'obtention des informations sur les caractéristiques électrochimiques du système étudié. Dans le cas d'un substrat métallique peint, avec un revêtement ne mettant pas directement le métal au contact

de l'électrolyte, la bibliographie propose 2 types de circuits électriques équivalents (CEE) selon que le revêtement est suffisamment poreux pour autoriser une activité électrochimique à l'interface [217-222] (Figure I.19).

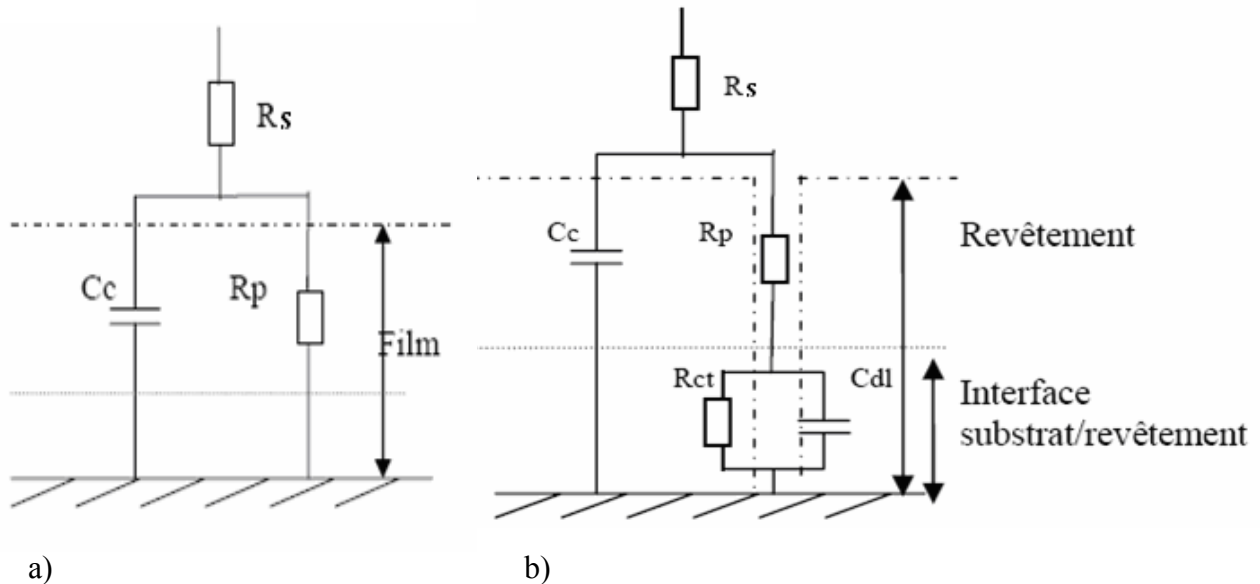


Figure I.19. *Circuits Electriques Equivalents (CEE) d'un revêtement appliqué sur un substrat métallique : a) cas d'un revêtement pour des durées d'immersion courtes ; b) cas d'un revêtement avec une activité électrochimique à l'interface [221].*

Dans ces circuits électriques équivalents :

- R_s est la résistance de l'électrolyte ($\Omega \cdot \text{cm}^2$), c'est-à-dire la résistance non compensée entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. Pour l'étude des revêtements organiques, on utilise des électrolytes conducteurs. La valeur de R_s est donc très faible et souvent négligée.
- R_p est la résistance des pores du revêtement ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) qui exercent une certaine résistance ionique. La R_p correspond au diamètre du premier demi-cercle aux hautes fréquences du diagramme de Nyquist [223].
- C_c est la capacité diélectrique du revêtement (F/cm^2). Les propriétés physiques et chimiques du revêtement qui affectent cette capacité peuvent être exprimées par la relation suivante [217, 221] :

$$C_c = \varepsilon \varepsilon_0 A / t \quad \text{(I-22)}$$

où ε est la permittivité relative du revêtement, ε_0 est la permittivité du vide $8,85 \times 10^{-14} \text{ F}/\text{cm}$, A est l'aire du revêtement en contact avec l'électrolyte (cm^2) et t est l'épaisseur du revêtement (cm).

La capacité est liée au module de l'impédance ($|Z|$) par [217, 221] :

$$|Z| = 1 / (2\pi f C_c) \quad \text{(I-23)}$$

où f est la fréquence appliquée.

- R_{ct} est la résistance de transfert de charge ($\Omega.cm^2$)
- C_{dl} est la capacité de polarisation (ou de double couche) du substrat (F/cm^2)

L'impédance aux hautes fréquences traduit la réponse du revêtement [223]. Dans le cas du circuit équivalent de la Figure I.19.a), la capacité C_c du revêtement peut être calculée, à une fréquence donnée, à partir de l'expression suivante :

$$C_c = \frac{-Z''}{2\pi f(Z'^2 + Z''^2)} \quad (I-24)$$

où

- f est la fréquence en Hz
- C_c est la capacité du revêtement en Farad

La résistance de transfert de charge R_{ct} et la capacité de polarisation C_{dl} sont deux paramètres susceptibles de rendre compte du décollement du revêtement et/ou du développement de la corrosion à l'interface [213].

Ces phénomènes sont parfois complexes et le circuit électrique équivalent présenté dans la Figure I.19.b est alors susceptible d'être modifié. Parmi les modifications les plus courantes, on peut signaler :

- l'ajout d'une impédance de Warburg (W). Ce paramètre est relié à la diffusion des espèces.
- Le remplacement d'une ou de plusieurs capacités par des éléments de phase constant, appelé CPE, c'est-à-dire, le remplacement d'un condensateur « idéal » C par un condensateur « non-idéal ». Les différents éléments utilisés pour modéliser la capacité de polarisation à l'interface substrat/revêtement sont donnés dans Tableau I.6.

Tableau I.6. *Différents éléments du circuit électrique équivalent accompagnés de l'admittance et l'impédance qui leur sont associées [218, 219, 223].*

Éléments du circuit électrique	Code	Impédance (Z)
Résistance	R	R
Capacité "idéale"	C	$-j/(\omega C)$
Warburg	W	$1/Y_0(j\omega)^{1/2}$
CPE	Q	$1/(Y_0(j\omega)^n)$

Dans certains cas, les produits de corrosion peuvent masquer d'autres contributions et rendent difficiles l'exploitation des résultats. La spectroscopie d'impédance locale présente dans ce cas une meilleure sensibilité [138, 224, 225]. En effet, Pébère et al. [224] ont pu mettre en évidence, à l'aide de la cartographie d'impédance électrochimique locale (SIEL), que la perte d'adhérence d'un primaire époxy-vinyle autour d'une scarification est associée à de faibles valeurs d'impédances locales. De cette manière, les auteurs ont pu évaluer l'aire délaminée et la comparer à celle mesurée après élimination du revêtement.

4.6. Conclusion

En résumé, il existe des mécanismes pouvant contribuer à une perte des propriétés protectrices des peintures tels que le vieillissement de la peinture, la formation de cloques, les défauts de préparation de surface et d'application ou les endommagements. En milieu humide et hygrothermique, ces effets deviennent beaucoup plus importants. La conséquence principale de la pénétration d'un solvant, en particulier de l'eau, dans le liant polymère est une chute importante des propriétés mécaniques. La plastification devient très importante. Cette perte de cohésion de la matière est d'abord due à la rupture des nombreuses liaisons secondaires inter-macromoléculaires qui provoque la désolidarisation des chaînes entre elles. La contrainte nécessaire pour désenchevêtrer une chaîne macromoléculaire du réseau est alors considérablement réduite et il peut y avoir gonflement. Certaines dégradations peuvent être réversibles, au moins partiellement, si le solvant est éliminé de la matrice, par séchage, par exemple.

L'absorption d'eau dans un polymère époxyde a deux causes principales liées l'une à l'autre et dont le rôle respectif est plus ou moins important suivant le système étudié. Il y a une cause « thermodynamique » : les molécules d'eau s'infiltrent dans les espaces laissés libres par les macromolécules, il s'agit des volumes libres. Parallèlement, il se crée des interactions chimiques entre le solvant et la matrice. En effet, l'affinité des groupements chimiques du polymère pour les solvants polaires provoque la diffusion des molécules d'eau au sein de la matrice. Cette diffusion est contrôlée par un ensemble de paramètres. A l'extérieur de la matrice, une augmentation du taux d'humidité (HR) et de la température entraîne une augmentation de la vitesse de diffusion. Une augmentation des groupements polaires, un excès de durcisseur, un degré de réticulation faible contribuent à augmenter la quantité d'eau potentiellement absorbable.

Au niveau de l'interface et de l'interphase polymère/métal, la prédiction de la diminution des propriétés de l'assemblage lors du vieillissement se fera par la connaissance de la diminution des propriétés de l'adhésif massique. De nombreux auteurs rapportent, en effet, une action de l'eau sur l'oxyde métallique, affaiblissant la zone d'accroche du polymère sur le substrat. Le vieillissement et la dégradation d'un substrat revêtu peuvent être décrits par des

phénomènes chimiques, électrochimiques et thermomécaniques qui se déroulent aux interfaces, en interaction avec le milieu endommageant.

Enfin, on dispose de techniques expérimentales adaptées à la caractérisation du vieillissement aux interfaces qui sont la MDSC, la DMA et la SIE.

5. Conclusion et stratégie d'étude

Cette bibliographie a résumé certaines études fondamentales de l'adhésion, de la formation de l'interface ainsi que de la dégradation d'un système revêtement organique/substrat métallique. Plus précisément, nous nous sommes intéressés au système époxy-amine/substrat métallique.

La réticulation époxy/amine étant une réaction d'addition entre des groupements oxiranes et des groupements amines, elle dépend de différents paramètres tels que la nature de l'époxy, de l'amine (structure moléculaire, fonctionnalité active,...), des conditions d'élaboration (temps et température). Lorsqu'un système époxy-amine est appliqué sur un substrat métallique, il se forme une interphase avec des propriétés physiques et chimiques qui se différencient de celles du revêtement massif. En effet, le mélange époxy-amine réagit avec les oxydes métalliques et/ou les hydroxydes pour former des liaisons chimiques ou physique qui améliorent l'adhésion (ou l'adhérence) avec la surface du substrat. Ceci entraîne des perturbations dans la formation du réseau macromoléculaire à proximité de la surface métallique, qui sont à l'origine de cette interphase. Les différentes théories de liaisons polymère/métal, ainsi que celles de l'adhésion contribuent donc aux connaissances de la formation et des propriétés de cette interphase.

Les méthodes de caractérisation de l'adhésion revêtement organique/substrat métallique et, par conséquent, celles qui pourraient nous donner des renseignements sur l'interphase, sont essentiellement des tests mécaniques (adhésion humide telles que le test de la bande adhésive, test d'arrachement (Pull Off Test) ou le test utilisant un solvant organique). Très utilisés dans le domaine des revêtements organiques, ils font donc référence. Cependant, ils s'avèrent assez limités pour accéder à des informations d'ordre qualitatives sur l'interphase revêtement/métal. Pour cela, il est nécessaire de faire appel à des techniques de caractérisation plus fines comme la spectrométrie IRTF, les analyses thermiques ou encore les observations microscopiques.

Ces dernières techniques sont particulièrement pertinentes lorsqu'on étudie les phénomènes de vieillissement des revêtements qui entraînent des pertes de propriétés, principalement à l'interphase. En effet, en milieu humide ou sous contraintes hygrothermiques, les molécules d'eau, d'oxygène ou les ions diffusent à travers le revêtement et peuvent se concentrer aux interphases. Lorsqu'elles atteignent certains seuils, ces entités peuvent provoquer des phénomènes réversibles ou non (plastification, réticulations secondaires, gonflement,...) qui modifient considérablement les propriétés du liant organique

du revêtement. Elles peuvent également rompre des liaisons revêtement/substrat au profit de liaisons revêtement/eau/substrat métallique qui entraînent une perte d'adhésion et des phénomènes vieillissement macroscopique du revêtement (cloquage) et de corrosion de la surface métallique.

Pour déceler ces phénomènes de vieillissement, il faut donc utiliser des méthodes efficaces pour le suivi de dégradation du liant organique aux interfaces (réseau macromoléculaire/charges ou pigments, réseau macromoléculaire/substrat), mais aussi pour la corrosion du substrat métallique. Dans le premier cas, les méthodes d'analyses thermiques (MDSC) et d'analyse mécanique dynamique (DMA) sont largement citées et peuvent apporter de précieuses informations. Pour le suivi de la corrosion du substrat métallique, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est incontournable et constitue la principale technique de référence aujourd'hui.

L'objectif de ce travail étant de déterminer le rôle de l'interface polymère/métal sur la perte d'adhérence du revêtement, nous avons adopté la stratégie d'étude suivante qui s'appuie sur les conclusions de cette synthèse bibliographique.

Il apparaît nécessaire de maîtriser le système DGEBA/amine qui va servir de support à notre travail. L'influence des paramètres identifiés comme prépondérants (nature chimique, réactivité, cinétique de réticulation, influence de la formulation) va donc être étudiée dans un premier temps.

Nous nous intéresserons ensuite plus précisément à l'interface revêtement/substrat que nous caractériserons dans son état initial, en essayant de séparer le rôle des charges et pigments. Cet état initial servira de référence pour ensuite dégager les évolutions de ces interfaces après vieillissement hygrothermique.

Nous nous focaliserons enfin sur l'interface avec le substrat métallique. Son évolution en fonction des mêmes vieillissements hygrothermiques sera caractérisée, et reliée aux évolutions de l'interface. A travers des approches mécanique et électrochimique mises en parallèle nous évaluerons et interpréterons la perte d'adhérence.

Références :

1. *The Environmental protection Act*. 1990: ISBN 0-10-544390-5.
2. *The Environmental protection*. 1991: ISBN 0-11-75-2999-0.
3. **K.D. Weiss**, *Paint and coatings: a mature industry in transition*. Progress in Polymer Science, 1997. **Vol. 22**: p. 203-245.
4. **M. Zubielewicz, W. Gnot**, *Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings*. Progress in Organic Coatings, 2004. **Vol. 49**: p. 358-371.
5. **E. Almeida, D. Santos, J. Uruchurtu**, *Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel*. Progress in Organic Coatings, 1999. **Vol. 37**: p. 131-140.
6. **R. Woodbridge**, *Principles of Paint Formulation*, ed. Chapman and Hall. Vol. 3. 1991, New York.
7. **W. Morgans**, *Outlines of Paints Technology*, ed. Halsted Press. Vol. 11. 1991, New York.
8. **S. Kups, J. Gruninger, J.C. Gruninger**, *Manuel de technologie des peintures et vernis*, ed. Eurocol-Editions. 2000.
9. **C. Barrère and F.D. Maso**, *Résines époxy réticulées par des polyamines : Structure et Propriétés*. Revue de l'Institut Français du Pétrole, Mai-Juin 1997. **Vol. 52, N°3**: p. 317-335.
10. **S. Bentadjine**, *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interfaces époxy-diamine/métal*. 2000, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 150 p.
11. **M. Aufray**, *Caractérisation physico-chimique des interphases époxy-amine/oxydes ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. 2005, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 183 p.
12. **C. Damian, E. Espuche, M. Escoubes**, *Influence of three ageing types (thermal oxidation, radiochemical and hydrolytic ageing) on the structure and gas transport properties of epoxy-amine networks*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **Vol. 72**: p. 447-458.
13. **S. A. Kumar, T.S.N. S. Narayanan**, *Thermal properties of siliconized epoxy interpenetrating coatings*. Progress in Organic Coatings, 2002. **Vol. 45**: p. 323-330.
14. **X. Buch**, *Dégradation thermique et fluage d'un adhésif structural epoxyde*. 2000, Thèse du Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris: Evry. 183 p.
15. **M.K. Jensen, B.J. Love, J.W. Grant, J. Cotton, J.R. Keiser, D.F. Wilson**, *Comparison study of dicyandiamide-cured epoxy bonded steel joints and polyamidoamine-cured epoxy bonded steel joints*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2000. **Vol. 20**: p. 437-444.
16. **A.K. Ingberman and R.K. Walton**, *Low Toxicity aliphatic amines as crosslinking agents for polyepoxy resins*. Journal of Polymer Science, 1958. **Vol. 28, n° 117**: p. 468-472.
17. **T. Kamon and K. Saito**, *Isothermal cure kinetics of epoxy resin with various polyamines by DSC*. Kobunshi Ronbunshu, 1984. **Vol. 41, n° 5**: p. 293-299.
18. **Xiaorong Wang and I.K. Gillham**, *Competitive Primary Amine/ Epoxy and Secondary Amine/Epoxy Reactions: Effect on the Isothermal Time-to-Vitrify*. Journal of Applied Polymer Science, 1991. **Vol. 43**: p. 2267-2277.

19. **T. M. Hanh Nguyen**, *Systèmes epoxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : Cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique*. 2007, Thèse de l'Université du Sud Toulon Var: La Garde. 200 p.
20. **T. Maity, B.C. Samanta, S. Dalai, A.K. Banthia**, *Curing study of epoxy resin by new aromatic amine functional curing agents along with mechanical and thermal evaluation*. *Materials Science and Engineering A*, 2007. **Vol. 464**: p. 38–46.
21. **M. Legrand and V. Bellenger**, *Estimation of the cross-linking ratio and glass transition temperature during curing of amine-cross-linked epoxies*. *Composites Science and Technology*, 2001. **Vol. 61**: p. 1485–1489.
22. **H. J. Flammersheim**, *Kinetic and mechanism of the epoxide-amine polyaddition*. *Thermochimica Acta*, 1998. **Vol. 310**: p. 153-159.
23. **Valery L. Zvetkov**, *Mechanistic modeling of the epoxy-amine reaction Model derivations*. *Thermochimica Acta*, 2005. **Vol. 435**: p. 71–84.
24. **J. Kanzow, P.Schulze Horn, M. Kirschmann, V. Zaporojtchenko, K. Dolgner, F. Faupel, C. Wehlack, W. Possart**, *Formation of a metal/epoxy resin interface*. *Applied Surface Science*, 2005. **Vol. 239**: p. 227–236.
25. **A.A. Roche, J. Bouchet, S. Bentadjine**, *Formation of epoxy-diamine/metal interphases*. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2002. **Vol. 22**: p. 431–441.
26. **S. Bentadjine, R. Petitaud, A.A. Roche, V. Massardier**, *Organo-metallic complex characterization formed when liquid epoxy-diamine mixtures are applied onto metallic substrates*. *Polymer*, 2001. **Vol. 42**: p. 6271- 6282.
27. **M. Aufray, A. A. Roche**, *Is gold always chemically passive? Study and comparison of the epoxy-amine/metals interphases*. *Applied Surface Science*, 2008. **Vol. 254**: p. 1936–1941.
28. **M. Aufray, A.A. Roche**, *Epoxy-amine/metal interphases: Influences from sharp needle-like crystal formation*. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2007. **Vol. 27**: p. 387–393.
29. **C.C. Riccardi, H.E. Adabbo, R.J.J. Williams**, *Curing reaction of epoxy resins with diamines*. *Journal of Applied Polymer Science*, 1984. **Vol. 29**: p. 2481-2492.
30. **A.Vasquez, L. Matejka, P. Spacek, K. Dusek**, *Polymerization of epoxide in the presence of tertiary amino alcohols*. *Journal of Polymer Science*, 1990. **Vol. 28**: p. 2305-2319.
31. **N.A. St John and G.A. George**, *Diglycidyl amine - epoxy resin networks: kinetics and mechanisms of cure*. *Progress in Polymer Science*, 1994. **Vol. 19**: p. 755-795.
32. **E. Carter**, *Corrosion prevention with Micaceous Iron Oxide coatings*. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 1986. **Vol. 33**(10): p. 12-29.
33. **M.A. Legodia, D. de Waal**, *The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste*. *Dyes and Pigments*, 2007. **Vol. 74**(1): p. 161-168.
34. **D.Y. Perera**, *Effect of pigmentation on organic coating characteristics*. *Progress in Organic Coatings*, 2004. **Vol. 50**(4): p. 247-262.
35. **Petr Kalenda, A. Kalendová, Václav stengl, Petr Anto, Jansubrt, Zdenek Kváca, S. Bakardjjeva**, *Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings*. *Progress in Organic Coatings*, 2004. **Vol. 49**(2): p. 137-145.
36. **M. Hernández, J. Genescá, J. Uruchurtu, F. Galliano, D. Landolt**, *Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminum-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings*. *Progress in Organic Coatings*, 2006. **Vol. 56**(2-3): p. 199-206.

37. **G. Blustein, M.C. Deyá, R. Romagnoli, B. del Amo**, *Three generations of inorganic phosphates in solvent and water-borne paints: A synergism case*. Applied Surface Science, 2005. **Vol. 252**(5): p. 1386-1397.
38. **B. Rossenbeck, P. Ebbinghaus, M. Stratmann, G. Grundmeier**, *Corrosion protection of Zn-phosphate containing water borne dispersion coatings on steel: Part 1: Design and analysis of model water based latex films on iron substrates*. Corrosion Science, 2006. **Vol. 48**(11): p. 3703-3715.
39. **C.P. De Pauli, M.C. Giordano, B.A. López, M.E. Manzur**, *The passivation of zinc in slightly acidic buffered solutions in the presence of phosphate ions*. Corrosion Science, 1988. **Vol. 28**(8): p. 769-779.
40. **P. Bacchin, J.-P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit, J. Ferret**, *Surface pre-coating of talc particles by carboxyl methyl cellulose adsorption: Study of adsorption and consequences on surface properties and settling rate*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **Vol. 272**(3): p. 211-219.
41. **V. Wallqvist, P.M.C., A. Swerin, J. Schoelkopf, P.A.C. Gane**, *Interaction forces between talc and hydrophobic particles probed by AFM*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **Vol. 277**: p. 183-190.
42. **M.P. Comard, R. Calvet, H. Balard, J.A. Dodds** *Influence of the geological history, particle size and carbonate content on the surface properties of talc as determined by inverse gas chromatography at infinite dilution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004. **Vol. 238**: p. 37-42.
43. **C. Hıçyılmaz, U. Ulusoy, M. Yekeler**, *Effects of the shape properties of talc and quartz particles on the wettability based separation processes*. Applied Surface Science, 2004. **Vol. 233**: p. 204-212.
44. **K. Terada, E. Yonemochi**, *Physicochemical properties and surface free energy of ground talc*. Solid State Ionics, 2004. **Vol. 172**(1-4): p. 459-462.
45. **Lawrence T. Drzal**, *The interphase in epoxy composites*. Advances in Polymer Science, 1986. **Vol. 75**: p. 1-32.
46. **B.J. Intorre, T.K. Kwei, C.M. Peterson**, *Sorption behavior of the diglycidyl ether of bisphenol A*. The Journal of Physical Chemistry, 1963. **Vol. 67**(1): p. 55-59.
47. **C.A. Kumins, C.J. Knauss, R.J. Ruth**, *Determination of the restricted segmental mobility dimensions of adsorbed polymers*. Progress in Organic Coatings, 1996. **Vol. 28**: p. 17-20.
48. **A. Hartwig, M. Sebald, D. Pütz, L. Aberle**, *Preparation, Characterisation and Properties of Nanocomposites Based on Epoxy Resins- An Overview*. Macromolecular Symposia, 2005. **Vol. 221**: p. 127-136.
49. **J.Y. Lee, M.J. Shim, S.W. Kim**, *Effect of Natural Zeolite on the Mechanical Properties of Epoxy Matrix*. Polymer Engineering and Science, 1999. **Vol. 39**(10): p. 1993-1997.
50. **Y. Sun, Z. Zhang, C.P. Wong**, *Influence of interphase and moisture on the dielectric spectroscopy of epoxy/silica composites*. Polymer, 2005. **Vol. 46**: p. 2297-2305.
51. **S. Fellahi, N. Chikhi, M. Bakar**, *Modification of Epoxy Resin with Kaolin as a Toughening Agent*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **Vol. 82**: p. 861-878.
52. **P. Bajaj, N.K. Jha, A. Kumar**, *Effect of coupling agents on thermal and electrical properties of mica/epoxy composites*. Journal of Applied Polymer Science, 1995. **Vol. 56**(10): p. 1339-1347.
53. **G. Zhuang, Y. Yang, B. LI**, *Reinforced Effect of Wollastonite on Phenolphthalein Poly (ether ketone)*. Journal of Applied Polymer Science, 1997. **Vol. 65**: p. 649-653.

54. **C.J.T. Landry, B.K. Coltrain, M.R. Landry, J.J. Fitzgerald, V.K. Long**, *Poly(vinyl acetate)/silica-filled materials: material properties of in situ vs fumed silica particles*. *Macromolecules*, 1993. **Vol. 26**(14): p. 3702-3712.
55. **M.T. Rodr'iguez, J.J. Gracenea, A.H. Kudama, J.J. Suay**, *The influence of pigment volume concentration (PVC) on the properties of an epoxy coating Part I. Thermal and mechanical properties*. *Progress in Organic Coatings*, 2004. **Vol. 50**: p. 62-67.
56. **W. Possart, J. K. Krüger, C. Wehlack, U. Müller, C. Petersen, R. Bactavatchalou, A. Meiser**, *Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces*. *C. R. Chimie*, 2006. **Vol. 9**: p. 60-79.
57. **J. Bouchet, A.A. Roche, P. Hamelin**, *Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy*. *Thin Solid Films*, 1999. **Vol. 355-356**: p. 270-276.
58. **D. Mercier**, *Etude des mécanismes de formation de l'interphase dans les systèmes époxy-amine/aluminium*. 2006, Université de Paris-Val-de-Marne: Paris. 181 p.
59. **E. Potvin, L. Brossard, G. Larochelle**, *Corrosion protective performances of commercial lox-VOC epoxy/polyurethane coatings on hot – rolled 1010 mild steel*. *Progress in Organic Coatings*, 1997. **Vol. 31**: p. 363-373.
60. **Z.W. Wicks Jr.**, *Corrosion Protection by Coatings*, ed. FSCT. 1987, Philadelphia, PA.
61. **S.G. Hong, N.G. Cave, F.J. Boerio**, *The modification of epoxy/metal interphases by adsorbed contaminants*. *The Journal of Adhesion*, 1992. **Vol. 36**: p. 265-279.
62. **J.E. De Vries, L.P. Haack, J.W. Holubka, R.A. Dickie**, *Interfacial chemistry of epoxy-modified poly(vinylchloride) adhesive on cold-rolled and galvanised steels*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 1989. **Vol. 3**: p. 203-211.
63. **C. Fauquet, P. Dubot, L. Minel, M.-G. Barthés-Labrousse, M. Rei Vilar, M. Villatte**, *Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces: a model for amine-cured epoxy/aluminium interfaces*. *Applied Surface Science*, 1994. **Vol. 81**: p. 435-441.
64. **H. Kollek**, *Some aspects of chemistry in adhesion on anodised aluminium*. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 1985. **Vol. 5, n° 2**: p. 75-80.
65. **S. Popineau**, *Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite*. 2005, Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris: Evry. 249 p.
66. **M. Greiveldinger, D. Jacquet, D. Verchere, M.E.R. Shanahan**, *Collage de substrats huilés – devenir et influence de l'huile sur la formation d'une interphase*. *Annales de Chimie - Science des Matériaux*, 2000. **Vol. 25**: p. 211-224.
67. **P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, Y. Baziard**, *Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases Part I: Thermal and thermomechanical behaviour*. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2006. **Vol. 26**: p. 391-399.
68. **P. Montois, V. Nassiet, J. A. Petit, D. Adrian**, *Viscosity effect on epoxy-diamine/metal interphases Part II: Mechanical resistance and durability*. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2007. **Vol. 27**: p. 145-155.
69. **P. Couvrat**, *Le collage structural moderne_Théorie et Pratique*, ed. Tech & Doc Lavoisier. 1992, Paris.
70. **J. Briant**, *Phénomènes d'interface agents de surface-principes et modes d'action*: édition TECHNIP, publications de l'institut français du pétrole. p. 145-146.
71. **M. Greiveldinger**, *Mécanismes d'adhésion sur tôles grasses et tenue mécanique en milieu humide*. 2000, Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris: EVRY. 197 p.

72. **J.W. Mcbain** and **D.G. Hopkins**, ed. HMS. 1926, London: 2nd Report Adhe. Research committee, cité par **M. Aufray**, 2005, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 183 p.
73. **J. P. Sargent**, *Adherend surface morphology and its influence on the peel strength of adhesive joints bonded with modified phenolic and epoxy structural adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1994. **Vol. 14**: p. 21-30.
74. **E. Dayss, G. Leps, J. Meinhardt**, *Surface modification for improved adhesion of a polymer-metal compound*. Surface and Coatings Technology, 1999. **Vol. 116-119**: p. 986-990.
75. **D. E. Packham**, *The Mechanical Theory of Adhesion—Changing Perceptions 1925-1991*. The Journal of Adhesion, 1992. **Vol. 39(2&3)**: p. 137-144.
76. **A. J. Kinloch**, *The science of adhesion*. Journal of Materials Science, 1980. **Vol. 15**: p. 2141-2166.
77. **S. J. Hitchcock, N. T. Carroll, and M. G. Nicholas**, *Some effects of substrate roughness on wettability*. Journal of Materials Science, 1981. **Vol. 16**: p. 714-732.
78. **W. Cheng, P. F. Dunn, and R. M. Brach**, *Surface roughness effects on microparticle adhesion*. The Journal of Adhesion, 2002. **Vol. 78(11)**: p. 929-965.
79. **D. Maugis**, *On the contact and adhesion of rough surfaces*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1996. **Vol. 10**: p. 161-175.
80. **S.S. Voyutskii**, *Autoadhesion and Adhesion of High Polymers*, ed. Wiley and Sons. 1963, New York.
81. **B.V. Deryagin, N.A. Krotova, V.V. Karassev, Y.M. Kirillova, I.N. Aleinkova**. in *Proceeding of the 2nd Int. Congress on Surface Activity – III, Butterworth*. 1957. London. p.417.
82. **A. Gerschel**, *Liaisons intermoléculaires, les forces en jeu dans la matière condensée*. 1995: EDP Sciences Editions.
83. **K. W. Allen**, *Some reflections on contemporary views of theories of adhesion*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1993. **Vol. 13**: p. 67-72.
84. **A. J. Kinloch**, *Adhesion and Adhesives*, ed. by Chapman and Hall. 1987.
85. **S. Buchan and W.D. Rae**, *Chemical nature of the rubber to glass bond*. Trans. Inst. Rubb. Ind., 1946. **Vol. 20**: p. 205-216.
86. **A. Roche**, *Les théories de l'adhésion et mesure de l'adhérence*. Le Vide, les Couches Minces, 1991. **Vol. 257**: p. 197-230.
87. **L.H. Sharpe, H. Schonhorn**, *Surface energetics, adhesion and adhesive joints In: Contact angle, wettability and adhesion*, ed. par F.M. FOWKES Washington: American Chemical Society. 1964. p. 189 - (Advances in Chemistry Series, 43).
88. **J. J. Bikerman**, *Causes of poor adhesion: weak boundary layers*. Industrial Engineering Chemistry, 1967. **Vol. 59 (9)**: p. 40-44.
89. **A. N. Gent and R.P. Petrich**, *Adhesion of Viscoelastic Materials to Rigid Substrates*. Proceeding of the Royal Society of London A, 1969. **Vol. 310**: p. 433-448.
90. **A. N. Gent and J. Schultz**, *Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Material*. The Journal of Adhesion, 1972. **Vol.3(4)**: p. 281-294.
91. **D. Maugis and M. Barquins**, *Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies*. Journal of Physics : Applied Physics, 1978. **Vol. 11**: p. 1989-2023.
92. **A. Carré and J. Schultz**, *Polymer-Aluminium Adhesion II. Role of the Adhesive and Cohesive Properties of the Polymer*. The Journal of Adhesion, 1984. **Vol. 17(2)**: p. 135-156.
93. **G. J. Lake and A.G. Thomas**, *The Strength of Highly Elastic Materials*. Proceeding of the Royal Society of London A, 1967. **Vol. 300**: p. 108-119.

94. **M. E. R. Shanahan** and **F. Michel**, *Physical adhesion of rubber to glass: cross-link density effects near equilibrium*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1991. **Vol. 11**: p. 170-176.
95. **T.W. Martin** and **Z.S. Derewenda**, *The name is bond — H bond*. Nature Structural Biology, 1999. **Vol. 6**: p. 403 - 406.
96. **Robert L. Patrick**, *Treatise on adhesion and adhesives*, ed. Marcel Dekker, INC. Vol. 1: Theory. 1967, New York. 476 p.
97. **F.M. Fowkes**, *Role of acid-base interfacial bonding in adhesion*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1987. **Vol. 1**: p. 7-27.
98. **I. A. Starostina**, **E. V. Burdova**, **V. Ya. Kustovskii** and **O. V. Stoyanov**, *The role of acid-base interactions in the formation of polymer-metal adhesive joints*. Polymer Science Series C, 49, Number 2 / juin 2007. **Vol. 49**: p. 139-144.
99. **I. A. Starostina**, **R. R. Khasbiullin**, **O. V. Stoyanov**, and **A. E. Chalykh**, *Acid-Base Interactions at the Modified Polyethylene-Metal Interface*. Journal of Applied Chemistry, 2001. **Vol. 74, No. 11**: p. 1920 -1923.
100. **M. Brogly**, *Etude des effets de structuration au sein de films minces polymères adsorbés*. La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux, Février 2001: p. 175-184.
101. **V. Ya. Kustovskii**, **I. A. Starostina**, and **O. V. Stoyanov**, *Acid-Base Interactions and Adhesion Capacity in the System Constituted by an Epoxy Coating and a Metal*. Journal of Applied Chemistry, 2006. **Vol. 79, No. 6**: p. 930-933.
102. **C. Fauquet**, *Etude expérimentale d'une interface modèle aluminium/adhésif époxy*. 1992, Thèse de l'Université Paris 6: Paris. 130 p.
103. **J. Bouchet**, **A.A. Roche**, **E. Jacquelin**, *Determination of residual stresses in coated metallic substrates*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2001. **Vol.15(3)**: p. 321-343.
104. **M. Libera**, **W. Zukas**, **S. Wentworth**, **A. Patel**. in *Congrès- Material Research Society Symposium Proceedings*. 1995. Vol. 385. 65-70.
105. **Lieng-Huang Lee**, *Molecular Bonding and Adhesion at Polymer-Metal Interphases*. The Journal of Adhesion, 1994. **Vol. 46(1-4)**: p. 15-38.
106. **K.L. Mittal**, *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings*. ASTM STP 640, K.L. Mittal, American Society for Testing and Materials, 1978: p. 5-7.
107. **R.P. Digby** and **D.E. Paekham**, *Pretreatment of aluminium: topography, surface chemistry and adhesive bond durability*. International Journal of Adhesion and Adhesives 1995. **Vol. 15(2)**: p. 61-71.
108. **D. M. Brewis** and **G.W. Critchlow**, *Locus of failure of T-peel joints formed between aluminium and various adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives 1997. **Vol. 17(1)**: p. 33-38.
109. **A. N. Gent** and **S.Y. Kaang**, *Effect of Peel Angle Upon Peel Force*. The Journal of Adhesion, 1987. **Vol. 24(2-4)**: p. 173-181.
110. **H.R. Daghyani**, **L. Ye**, **Y.W. Mai** *Evaluation of Mode-II Fracture Energy of Adhesive Joints with Different Bond Thickness* The Journal of Adhesion, 1996. **Vol. 56(1-4)**: p. 171-186.
111. **A.J. Kinloch**, **C.C. Lau**, **J.G. Williams**, *The peeling of flexible laminates*. International Journal of Fracture, 1994. **Vol. 66(1)**: p. 45-70.
112. **M. Bosma** and **M. Oosterbroek**, *A quantitative adhesion test for coated plastics*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1994. **Vol. 14(2)**: p. 93-102.

113. **M.P.K. Turunen, P. Marjamaki, M. Paajanen, J. Lahtinen, J.K. Kivilahti**, *Pull-off test in the assessment of adhesion at printed wiring board metallisation/epoxy interface*. Microelectronics Reliability, 2004. **Vol. 44**: p. 993-1007.
114. **J. Bouchet**, *Influence des propriétés d'interphase sur les comportements d'éléments structuraux de multi-matériaux carbone-epoxy/aluminium : cas des absorbeurs d'énergie*. 1992, Université Claude Bernard-Lyon 1: Lyon. 253 p.
115. **M. Esfandeh, S.M. Mirabedini, S. Pazokifard, M. Tari**, *Study of silicone coating adhesion to an epoxy undercoat using silane compounds Effect of silane type and application method*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2007. **Vol. 302**: p. 11-16.
116. **C. Merlatti, F.X. Perrin, E. Aragon, A. Margailan**, *Evaluation of physico-chemical changes in sub-layers of multi-layer anticorrosive marine paint systems: Plasticizer and solvent release*. Progress in Organic Coatings, 2008. **Vol. 61**: p. 53-62.
117. **S.M. Mirabedinia, J.D. Scantlebury, G.E. Thompson, S. Moradian**, *Adhesive strength of powder coated aluminium substrates*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2005. **Vol. 25**: p. 484-494.
118. **T. Lux**, *Adhesion of copper on polyimide deposited by arc-enhanced deposition*. Surface and Coatings Technology, 2000. **Vol. 133-134**: p. 425-429.
119. **D. Roy, G.P. Simon, M. Forsyth, J. Mardel**, *Modification of thermoplastic coatings for improved cathodic disbondment performance on a steel substrate: a study on failure mechanisms*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2002. **Vol. 22**: p. 395-403.
120. **J.V.D Brand, S.V. Gils, H. Terryn, V.G.M. Sivel, J.H.W. de Wit**, *Changes in epoxy-coated aluminium due to exposure to water*. Progress in Organic Coatings, 2004. **Vol. 51**: p. 351-364.
121. **D. Jinks**, *A variable radius roll test for measuring the adhesion of paint systems to deformable steel substrates* 2003, University of Wollongong: 293 p.
122. **K.H. Zabel, R.E. Boomgaard, G.E. Thompson, S. Turgoose, H.A. Braun**, *Properties of ketimine/acetoacetate coated aluminum substrates*. Progress in Organic Coatings, 1998. **Vol. 34**: p. 236-244.
123. **Y. Grohens, B. George, F. Touyeras, J. Vebrel, B. Laude**, *Experimental Design as a Route for Improving the Performances of Formulated Epoxy Adhesives*. Polymer Testing, 1997. **Vol. 16**: p. 417-427.
124. **V.V. Arslanov, W. Funke**, *The effect of water on the adhesion of organic coatings on aluminium* Progress in Organic Coatings, 1988. **Vol. 15**: p. 355-363.
125. **Q.S. Yu, H.K. Yasuda**, *Protection of aluminum alloys from filiform corrosion by low-temperature plasma interface engineering*. Progress in Organic Coatings, 2005. **Vol. 52**: p. 217-226.
126. **W. Funke**, *Problems and progress in organic coatings science and technology*. Progress in Organic Coatings, 1997. **Vol. 31**: p. 5-9.
127. **J. Marsh, J.D. Scantlebury, S.B. Lyon**, *The effect of surface/primer treatments on the performance of alkyl coated steel*. Corrosion Science, 2001. **Vol. 43**: p. 829-852.
128. **V.V. Arslanov, W. Funke**, *Improvement of the resistance to water of an adhesive joint between polymers and aluminium by using thin adhesion layers*. Progress in Organic Coatings, 1988. **Vol. 15**: p. 365-372.
129. **M.K. Harun, J. Marsh, S.B. Lyon**, *The effect of surface modification on the cathodic disbondment rate of epoxy and alkyd coatings*. Progress in Organic Coatings, 2005. **Vol. 54**: p. 317-321.
130. **J.B. Bajat, V.B. Miskovi'c-Stankovi'c, J.P. Popi'c, D.M. Drazi'c**, *Adhesion characteristics and corrosion stability of epoxy coatings electrodeposited on*

- phosphated hot-dip galvanized steel*. Progress in Organic Coatings, 2008. **Vol. 63**: p. 201-208.
131. **J.B. Bajat, V.B. Miskovi'c-Stankovi'c, N. Bibi'c, D.M. Drazi'c**, *The influence of zinc surface pretreatment on the adhesion of epoxy coating electrodeposited on hot-dip galvanized steel*. Progress in Organic Coatings, 2007. **Vol. 58**: p. 323-330.
132. **L. Fedrizzi, F.J. Rodriguez, S. Rossi, F. Deflorian, R. Di Maggio**, *The use of electrochemical techniques to study the corrosion behaviour of organic coatings on steel pretreated with sol-gel zirconia films*. Electrochimica Acta, 2001. **Vol. 46**: p. 3715-3724.
133. **W.J. Van Ooij, R.A. Edwards, A. Sabata, J. Zappia**, *Testing the adhesion of paint films to metals by swelling in N-methyl pyrrolidone*. Journal of adhesion science and technology, 1993. **Vol. 7**(8): p. 897-917.
134. **A. Astruc**, *Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion : influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases*. 2007, Université du Sud Toulon Var: La Garde. 249 p.
135. **Dieter Landolt**, *Traité des métaux: Corrosion et Chimie de surfaces des métaux*. Vol. 12. 1997: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
136. **S. Bistac, M.F. Vallat, J. Schultz**, *Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1998. **Vol. 18**(5): p. 365-369.
137. **R.A. Gledhill and A.J. Kinloch**, *Environmental Failure of Structural Adhesive Joints*. The Journal of Adhesion, 1974. **Vol. 6**(4): p. 315-330.
138. **C. Merlatti**, *Etude de la dégradation de matrices organiques et des interfaces dans des systèmes de peinture- contribution à la maîtrise de leur durabilité en environnement marin*. 2006, Thèse de l'Université du Sud Toulon Var: Toulon. 241p.
139. **C. Merlatti, F.X. Perrin, E. Aragon, A. Margailan**, *Natural and artificial weathering characteristics of stabilized acrylic-urethane paints*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **Vol. 93**(5): p. 896-903.
140. **F.X. Perrin, C. Merlatti, E. Aragon, A. Margailan**, *Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction*. Progress in Organic Coatings, 2009. **Vol. 64**(4): p. 466-473.
141. **F.X. Perrin, M. Irigoyen, E. Aragon, J. L. Vernet**, *Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **Vol. 72**(1): p. 115-124.
142. **M. Irigoyen, E. Aragon, F.X. Perrin, J.L. Vernet**, *Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosion paint*. Progress in Organic Coatings, 2007. **Vol. 59**(3): p. 259-264.
143. **J. D. Keenan, J. C. Seferis, J. T. Quinlivan**, *Effects of moisture and stoichiometry on the dynamic mechanical properties of a high-performance structural epoxy*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **Vol. 24**(12): p. 2375-2387.
144. **J. Mijovic, N. Miura, S. Soni**, *Local Dynamics of Adhesives in Aggressive Environment in the Pre-Damage Stage*. The Journal of Adhesion, 2001. **Vol. 76**(2): p. 123-150.
145. **J. L. Illinger and N.S. Schneider**, *Water vapor transport in an epoxy resin based on TGMDA and DICY*. Polymer Engineering and Science, 1980. **Vol. 20**(4): p. 310-314.
146. **S. Luo, J. Leisen, C. P. Wong**, *Study on Mobility of Water and Polymer Chain in Epoxy and Its Influence on Adhesion*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **Vol. 85**(1): p. 1-8.

147. **M. K. Antoon, J. L. Koenig, T. Serafini**, *Fourier-transform infrared study of the reversible interaction of water and a crosslinked epoxy matrix*. Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, 1981. **Vol. 19(10)**: p. 1567-1575.
148. **J. Klotz, W. Brostow, M. Hess, W. S. Veeman**, *Epoxy and Glass Composites in Water Studied With ²H-NMR*. Polymer Engineering and Science, 1996. **Vol. 36(8)**: p. 1129-1133.
149. **C. Carfagna, A. Apicella, L. Nicolais**, *The effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization*. Journal of Applied Polymer Science, 1982. **Vol. 27(1)**: p. 105-112.
150. **P. Peyser and W.D. Bascom**, *The anomalous lowering of the glass transition of an epoxy resin by plasticization with water* Journal of Materials Science, 1981. **Vol. 16(1)**: p. 75-83.
151. **B. C. Ennis, P. J. Pearce, C. E. M. Morris**, *Aging and performance of structural film adhesives. III. Effect of humidity on a modern aerospace adhesive*. Journal of Applied Polymer Science, 1989. **Vol. 37(1)**: p. 15-32.
152. **C. Maggana and P. Pissis**, *TSDC studies of the effects of plasticizer and water on the sub-Tg relaxations of an epoxy resin system* Journal of Macromolecular Science - Physics B, 1997. **Vol. 36(6)**: p. 749-772.
153. **R. J. Morgan, J. E. O'Neal, D. L. Fanter**, *The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies* Journal of Materials Science, 1980. **Vol. 15(3)**: p. 751-764.
154. **B. De'Neve and M.E.R. Shanahan**, *Effects of humidity on an epoxy adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1992. **Vol. 12(3)**: p. 191-196.
155. **G. Sharon, H. Dodiuk, S. Kenig**, *Hygrothermal Properties of Epoxy Film Adhesives* The Journal of Adhesion, 1989. **Vol. 30(1-4)**: p. 87-104.
156. **C. Carfagna, P. Mastronardi, L. Nicolais**, *Hygrothermal ageing of epoxy based coatings*. Journal of Materials Science, 1982. **Vol. 17(8)**: p. 2239-2244.
157. **P. Bonniau and A.R. Bunsell**, *A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites*. Journal of Composite Materials, 1981. **Vol. 15(3)**: p. 272-293.
158. **R. T. Fuller, R. E. Fornes, J. D. Memory**, *NMR study of water absorbed by epoxy resin*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **Vol. 23(6)**: p. 1871-1874.
159. **L. W. Jelinski, J. J. Dumais, A. L. Cholli, T. S. Ellis, F. E. Karasz**, *Nature of the water-epoxy interaction*. Macromolecules, 1985. **Vol. 18(6)**: p. 1091-1095.
160. **P. Nogueira, C. Ramirez, A. Torres, M. J. Abad, J. Cano, J. Lopez, I. Lopez-Bueno, L. Barral**, *Effect of Water Sorption on the Structure and Mechanical Properties of an Epoxy Resin System*. Journal of Applied Polymer Science, 2001. **Vol. 80**: p. 71-80.
161. **D. Colombini, J. J. Martinez-Vega, G. Merle**, *Dynamic mechanical investigations of the effects of water sorption and physical ageing on an epoxy resin system*. Polymer, 2002. **Vol. 43**: p. 4479-4485.
162. **C. Grave, I. McEwan, R. A. Pethrick**, *Influence of Stoichiometric Ratio on Water Absorption in Epoxy Resins*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **Vol. 69(12)**: p. 2369-2376.
163. **T. G. Fox**, *Influence of diluent and of copolymer composition on the glass temperature of a polymer system*. Bulletin of The American Physical Society, 1956. **Vol. 1**: p. 123.
164. **D. M. Brewis, J. Comyn, R. J. A. Shalash, J. L. Tegg**, *Interaction of water with some epoxide adhesives*. Polymer, 1980. **Vol. 21(3)**: p. 357-360.

165. **A. Chateauinois, B. Chabert, J. P. Soulier, L. Vincent**, *Dynamic Mechanical Analysis of Epoxy Composites Plasticized by Water: Artifact and Reality*. Polymer Composites, 1995. **Vol. 16(4)**: p. 288-296.
166. **J. Zhou and J.P. Lucas**, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part II: variations of glass transition temperature*. Polymer, 1999. **Vol. 40(20)**: p. 5513-5522.
167. **J. Zhou and J.P. Lucas**, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy*. Polymer, 1999. **Vol. 40(20)**: p. 5505-5512.
168. **L. El-Sa'ad, M. I. Darby, B. Yates**, *Moisture absorption characteristics of rubber particulate filled epoxy adhesives*. Journal of Materials Science, 1989. **Vol. 24(5)**: p. 1653-1659.
169. **L. El-Sa'ad, M.I. Darby, B. Yates**, *Moisture absorption by epoxy resins: The reverse thermal effect*. Journal of Materials Science, 1990. **Vol. 25(8)**: p. 3577-3582.
170. **S.K. Karad, F.R. Jones, D. Attwood**, *Moisture absorption by cyanate ester modified epoxy resin matrices. Part II. The reverse thermal effect*. Polymer, 2002. **Vol. 43(21)**: p. 5643-5649.
171. **D. G. Lee, J. W. Kwon, D. H. Cho**, *Hygrothermal effects on the strength of adhesively bonded joints*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1998. **Vol. 12(11)**: p. 1253-1275.
172. **S. Gan, J.K. Gillham, R. B. Prime**, *A methodology for characterizing reactive coatings: Time-temperature-transformation (TTT) analysis of the competition between cure, evaporation, and thermal degradation for an epoxy-phenolic system*. Journal of Applied Polymer Science, 1989. **Vol. 37(3)**: p. 803-816.
173. **S. Gazit**, *Dimensional changes in glass-filled epoxy resin as a result of absorption of atmospheric moisture*. Journal of Applied Polymer Science, 1978. **Vol. 22(12)**: p. 3547-3558.
174. **G. Z. Xiao and M.E.R. Shanahan**, *Irreversible Effects of Hygrothermal Aging on DGEBA/DDA Epoxy Resin*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **Vol. 69(2)**: p. 363-369.
175. **M.J. Adamson**, *Thermal expansion and swelling of cured epoxy resin used in graphite/epoxy composite materials*. Journal of Materials Science, 1980. **Vol. 15(7)**: p. 1736-1745.
176. **B. De'Neve and M.E.R. Shanahan**, *Physical and Chemical Effects in An Epoxy Resin Exposed to Water Vapour*. The Journal of Adhesion, 1995. **Vol. 49(3&4)**: p. 165-176.
177. **W.J. Mikols, J. C. Seferis, A. Apicella, L. Nicolais**, *Evaluation of structural changes in epoxy systems by moisture sorption-desorption and dynamic mechanical studies*. Polymer Composites, 1982. **Vol. 3(3)**: p. 118-124.
178. **L.R. Bao, A.F. Yee, C.Y.-C. Lee**, *Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin*. Polymer, 2001. **Vol. 42(17)**: p. 7327-7333.
179. **K. I. Ivanova, R. A. Pethrick, S. Affrossman**, *Hygrothermal aging of rubber-modified and mineral-filled dicyandiamide-cured DGEBA epoxy resin. II. Dynamic mechanical thermal analysis* Journal of Applied Polymer Science, 2001. **Vol. 82(14)**: p. 3477-3485.
180. **D. H. Kaelble**, *A relationship between the fracture mechanics and surface energetics failure criteria*. Journal of Applied Polymer Science, 1973. **Vol. 18(6)**: p. 1869-1889.
181. **A. J. Kinloch**, *Interfacial Fracture Mechanical Aspects of Adhesive Bonded Joints—A Review*. The Journal of Adhesion, 1979. **Vol. 10(3)**: p. 193-219.
182. **G. Z. Xiao and M.E.R. Shanahan**, *Swelling of DGEBA/DDA epoxy resin during hygrothermal ageing*. Polymer, 1998. **Vol. 39(14)**: p. 3253-3260.

183. **K. Vine, P. Cawley, A.J. Kinloch**, *The Correlation of Non-Destructive Measurements and Toughness Changes in Adhesive Joints during Environmental Attack*. The Journal of Adhesion, 2001. **Vol. 77(2)**: p. 125-161.
184. **O.V. Startsev, A.S. Krotov, B.V. Perov, Y.M. Vapirov**, in *Interaction of Water with Polymers Under their Climatic Ageing*. 1995. 245-254.
185. **E. H. Andrews and A. Stevenson**, *Adhesive Failure of Epoxy-Titanium Bonds in Aqueous Environments*. The Journal of Adhesion, 1980. **Vol. 11(1)**: p. 17-40.
186. **W.W. Harjoprayitno, H. Hadavinia, A.J. Kinloch**, in *Epoxy-Moulded products : Studying and Increasing the Interfacial Adhesion*. 1999, Cambridge. 341-346.
187. **B.M. Parker**, *Adhesive bonding of fibre-reinforced composites*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1994. **Vol. 14(2)**: p. 137-143.
188. **J. F. Watts, R. A. Blunden, T. J. Hall**, *The failure mode of adhesively bonded aluminium following aqueous exposure*. Surface and Interface Analysis, 1990. **Vol. 16(1-12)**: p. 227-235.
189. **A.N.N. Adams, A.J. Kinloch, R.P. Digby, S.J. Shaw**, in *The Durability of Organosilane Pretreated Adhesive Joints*. 1999, Cambridge, UK. 205-210.
190. **D.M. Brewis, J. Comyn, B. C. Cope, A. C. Moloney**, *Effect of carriers on the performance of aluminum alloy joints bonded with a structural film adhesive*. Polymer Engineering and Science, 1981. **Vol. 21(12)**: p. 797-803.
191. **G. Béranger, H. Mazille**, *Les facteurs de la corrosion, Prévention et lutte contre la corrosion*. 2004: Publié sous la direction de B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes. 26-44.
192. **Z.W. Wicks, F.N. Jones, S.P. Pappas** *Organic Coatings: Science and Technology*. 1994, New York: 2nd Edition, Wiley/Interscience.
193. **N.S. Sangaj, V.C.M.**, *Permeability of polymers in protective organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 2004. **Vol. 50(1)**: p. 28-39.
194. **F. Dorval, A. Denoyelle, J.-C. Joud**, *Influence d'un Primaire d'Adhésion à Fonction Amine sur le Vieillissement en Milieu Humide d'un Assemblage Colle Epoxy/Acier Inoxydable*. Le Vide ISSN 1266-0167. Congrès: Journées d'Etude sur l'Adhésion No11, Lège-Cap Ferret, FRANCE (08/10/2001), NS (236 p.) 2001.
195. **I. Linossier, F. Gaillard, M. Romand, T. Nguyen**, *A Spectroscopic Technique for Studies of Water Transport Along the Interface and Hydrolytic Stability of Polymer/Substrate Systems*. The Journal of Adhesion, 1999. **Vol. 70(3&4)**: p. 221-239.
196. **J.W. Holubka and W. Chun**, in *Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environment Proceedings*. 1987, Denver. 213-225.
197. **M.R. Bowditch**, *The durability of adhesive joints in the presence of water*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1996. **Vol. 16**: p. 73-79.
198. **M.P. Zanni-deffarges and M.E.R. Shanahan**, *Bulk and Interphase Effects in Aged Structural Joints*. The Journal of Adhesion, 1994. **Vol. 45(1-4)**: p. 245-257.
199. **R.A. Pethrick, P. Boinard, W.M. Banks**, *Use dielectric spectroscopy to assess adhesively bonded composite structures, part II: Dielectric study*. The Journal of Adhesion, 2002. **Vol. 78(12)**: p. 1015-1026.
200. **W.K. Loh, A.D. Crocombe, M.M. Abdel Wahab, I.A. Ashcroft**, *Environmental degradation of the interfacial fracture energy in an adhesively bonded joint*. Engineering Fracture Mechanics, 2002. **Vol. 69(18)**: p. 2113-2128.
201. **A.N. Netravali, R.E. Fornes, R.D. Gilbert, J.D. Memory**, *Effects of water sorption at different temperatures on permanent changes in an epoxy*. Journal of Applied Polymer Science, 1985. **Vol. 30(4)**: p. 1573-1578.

202. **K. Sato**, *The internal stress of coating films*. Progress in Organic Coatings, 1980. **Vol. 8(2)**: p. 143-160.
203. **D.Y. Perera**, *On adhesion and stress in organic coatings*. Progress in Organic Coatings, 1996. **Vol. 28(1)**: p. 21-23.
204. **M. Oosterbroek, R.J. Lammers, L.G.T. Van Der Ven, D.Y. Perera** *Crack formation and stress development in an organic coating*. Journal of Coatings Technology (JCT) 1991. **Vol. 63(797)**: p. 55-60.
205. **A.F. Abdelkader and J.R. White**, *Comparison of internal stresses in coatings cured on rigid substrates and on unrestrained thin substrates*. Progress in Organic Coatings, 2002. **Vol. 44(2)**: p. 121-129.
206. **H. Leidheiser and W. Funke**, *Water Disbondment and Wet Adhesion of Organic Coatings on Metals: A Review and Interpretation*. Journal of the Oil Colour Chemists's Association, 1987. **Vol. 70(5)**: p. 121-132.
207. **A.F. Abdelkader and J.R. White**, *Influence of relative humidity on the development of internal stresses in epoxy resin based coatings*. Journal of Materials Science, 2002. **Vol. 37(22)**: p. 4769-4773.
208. **W.K. Loh, A.D. Crocombe, M.M. Abdel Wahab, J.F. Watts, I.A. Ashcroft**, *The effect of moisture on the failure locus and fracture energy of an epoxy—steel interface*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002. **Vol. 16(11)**: p. 1407-1429.
209. **L. Heux, J.L. Halar, F. Lauprêtre, L. Monnerie**, *Dynamic mechanical and ¹³C n.m.r. investigations of molecular motions involved in the β relaxation of epoxy networks based on DGEBA and aliphatic amines*. Polymer, 1997. **Vol. 38(8)**: p. 1767-1778.
210. **I. Merdas, F. Thominette, J. Verdu**, *Humid aging of polyetherimide. II. Consequences of water absorption on thermomechanical properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2000. **Vol. 77(7)**: p. 1445-1451.
211. **A. Amirudin, D. Thierry**, *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer coated metals*. Progress in Organic Coatings, 1995. **Vol. 26**: p. 1-28.
212. **D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers**, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance spectroscopy. Part I: Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of Coatings Technology (JCT Coatings Tech), August 2004: p. 46-52.
213. **J.J. Suay, M.T. Rodriguez, K.A. Razzaq, J.J. Carpio, J.J. Saura**, *The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 2003. **Vol. 46**: p. 121-129.
214. **C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews**, *An EIS study of corrosion behaviour of PVD coated steel in 0.5N NaCl. Part I: établissement et EIS modelling*. Corrosion Science, 2003. **Vol. 45**: p. 1243-1256.
215. **U. Rammelt, G. Reinhard**, *Impedance analysis of conversion layers on iron*. Electrochimica Acta, 1995. **Vol. 40(4)**: p. 505-511.
216. **I.M. Zin, S.B. Lyon, A. Hussain**, *Under-film corrosion of epoxy-coated galvanised steel An EIS and SVET study of the effect of inhibition at defects*. Progress in Organic Coatings, 2005. **Vol. 52**: p. 126-135.
217. **J.N. Murray**, *Electrochemical test methods for evaluating organic coating on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements*. Progress in Organic Coatings, 1997. **Vol. 31**: p. 375-391.

218. **E.P.M. van Westing**, *Determination of coating performance with impedance measurements*, ed. TNO Centre for Coatings Research Delft. 1992, The Netherlands, Grootebroek.
219. **D. H. Van der Weijde**, *Impedance Spectroscopy and organic barrier coatings*. 1996, Rotterdam.
220. **B. Pejčic, R.D. Marco, C.E. Buckley, C.F. Maitland, R. Knott**, *A small angle neutron scattering and electrochemical impedance spectroscopy study of the nanostructure of the iron chalcogenide glass ion-selective electrode*. *Talanta*, 2004. **Vol. 63**: p. 149-157.
221. **D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers**, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance spectroscopy:Part 2: Application of EIS to Coatings*. *Journal of Coatings Technology (JCT Coatings Tech)*, October 2004: p. 88-93.
222. **D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers**, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance spectroscopy:Part 3: Protocols for testing Coatings with EIS*. *Journal of Coatings Technology (JCT Coatings Tech)*, February 2005: p. 22-27.
223. **J. Kittel**, *Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation*. 2001, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) Paris. 129p.
224. **J.B. Jorcin, E. Aragon, C. Merlatti, N. Pébère**, *Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach*. *Corrosion Science*, 2006. **Vol. 48**: p. 1779-1790.
225. **J.B. Jorcin**, *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: caractérisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu* 2007, Institut national polytechnique de Toulouse: Toulouse. 115p.

Chapitre II

1. Présentation des techniques expérimentales.....	66
1.1. Spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF)	66
<i>1.1.1. Principe de la méthode</i>	<i>66</i>
<i>1.1.2. Conditions expérimentales</i>	<i>67</i>
1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	67
1.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage avec Modulation en température (MDSC)	
.....	68
<i>1.3.1. Principe de la méthode</i>	<i>68</i>
<i>1.3.2. Conditions expérimentales</i>	<i>68</i>
1.4. Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD).....	69
<i>1.4.1. Principe de la méthode</i>	<i>69</i>
<i>1.4.2. Conditions expérimentales</i>	<i>69</i>
1.5. Chromatographie en Phase Gazeuse GC / GC-MS couplée pyrolyse	69
2. Composants du liant.....	70
2.1. Caractérisation du prépolymère DGEBA.....	70
2.2. Caractérisation du durcisseur polyamidoamine	74
3. Etude de la réticulation du système DGEBA/polyamidoamine	77
3.1. Chimie et physique de la réticulation	78
3.2. Processus de la cuisson du système DGEBA/Polyamidoamine.....	79
3.3. Vérification des fonctions actives du durcisseur Polyamidoamine.....	80
<i>3.3.1. Analyses d'infrarouge (IRTF)</i>	<i>80</i>
<i>3.3.2. Analyses des températures de transition vitreuse (MDSC).....</i>	<i>82</i>
3.4. Elaboration des films libres et des revêtements.....	84
<i>3.4.1. Mise en œuvre des films libres</i>	<i>84</i>
<i>3.4.2. Mise en œuvre des revêtements supportés</i>	<i>85</i>
3.5. Détection du solvant résiduel	85
4. Composition du produit commercial (FHemp)	87
4.1. Co-résine VAOH	88
4.2. Agents mouillants et dispersants.....	88
5. Caractérisation thermogravimétrique des films polymère	89
6. Conclusion.....	91

Chapitre II : Caractérisation des réactifs et étude de la réticulation de DGEBA/Polyamidoamine

Nous avons vu dans le chapitre I les influences de la nature de l'amine et de la température sur la réticulation époxy-amine. La structure et les réactivités des groupements amine sont très importantes. Ainsi, la température est déterminante pour la vitesse et le taux de réticulation de ce système, tandis que la structure du réseau tridimensionnel époxy/amine va dépendre notamment, du taux de conversion obtenu au cours de sa réticulation. Par conséquent, une étude spécifique de cette réaction est nécessaire afin de maîtriser le paramètre conversion. Ainsi, ce chapitre va être consacré à la caractérisation et à la mise en œuvre des revêtements qui seront par la suite étudiés.

Nous commencerons par la présentation des techniques expérimentales utilisées. Ensuite, nous nous attacherons à caractériser les réactifs : le prépolymère DGEBA et le durcisseur polyamidoamine. Enfin, l'élaboration du système DGEBA-polyamidoamine et sa caractérisation de la réticulation termineront ce chapitre.

1. Présentation des techniques expérimentales

Les techniques de spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF), de résonance magnétique nucléaire (RMN) et de Calorimétrie Différentielle à Balayage avec Modulation en température (MDSC) sont des méthodes utilisées dans ce travail. Nous décrivons ici rapidement leurs principes d'analyse et les conditions expérimentales que nous avons utilisées.

1.1. Spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF)

1.1.1. Principe de la méthode

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier [1] (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on

enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des liaisons chimiques des molécules organiques.

L'acquisition du spectre Infra-Rouge moyen est réalisée en quelques secondes. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $<10\mu\text{m}$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Poudres (dispersée dans une pastille de KBr) : montage en transmission...

1.1.2. Conditions expérimentales

Dans ce chapitre la spectrométrie IRTF n'intervient que pour les caractérisations élémentaires des réactifs avant leur mise en œuvre et pour l'étude de la réticulation époxy/amine. Un spectromètre FTIR Nexus (ThermoNicolet) a été utilisé avec le logiciel Omnic. Les spectres ont été mesurés dans le domaine allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Chaque spectre a été enregistré à la suite de 32 balayages et avec une résolution de 4 cm^{-1} . Dans le cas des deux réactifs liquides, le mode de transmission avec un montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR) est utilisé. Les caractérisations du mélange époxy/amine sous forme de poudre (film broyé à basse température) sont effectuées en mode IR transmission dans des pastilles de KBr.

1.2. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique d'analyse chimique et structurale non destructive très utilisée en physique (études de matériaux), chimie ou biochimie (structure de molécules), ainsi que pour l'imagerie médicale (IRM). C'est une technique de spectroscopie applicable aux particules ou ensembles de particules qui ont un spin nucléaire non nul. La RMN exploite une propriété particulière des particules quantiques qu'on appelle le spin. Toute particule possède un spin dont l'effet est similaire à celui d'un moment magnétique (i.e. une sorte de petit aimant). Il en résulte qu'un champ magnétique extérieur peut interagir avec le moment magnétique de spin, un peu comme le champ magnétique terrestre fait tourner l'aiguille d'une boussole.

Les réactifs sont préalablement dissouts dans du chloroforme deutéré (CDCl_3) avant d'être caractérisé par résonance magnétique nucléaire du proton ou du carbone ^{13}C sur un

spectromètre Bruker AC 400. Quelques gouttes de triméthylsilane (TMS) ont été ajoutées afin de calibrer le déplacement chimique.

1.3. Calorimétrie Différentielle à Balayage avec Modulation en température (MDSC)

1.3.1. Principe de la méthode

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques dans les matériaux, et en particulier dans les polymères (transition vitreuse, fusion..).

L'échantillon est placé dans un dispositif similaire au suivant:

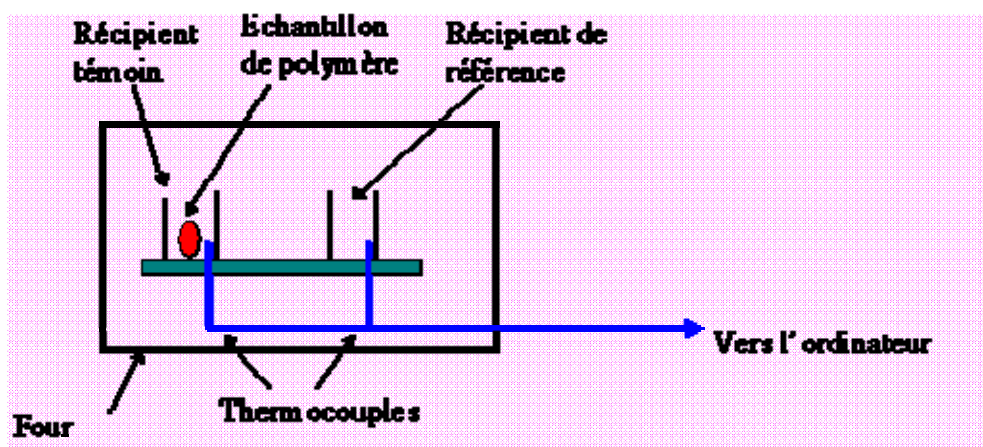


Figure II.1. Schéma de fonctionnement d'un appareil de DSC.

La cellule est constituée de deux creusets, un creuset contenant l'échantillon et l'autre vide servant de référence. Les deux creusets sont placés dans un four auquel on applique un programme thermique (rampe, refroidissement, isothermes). La mesure du flux thermique nécessaire à maintenir en permanence les deux creusets à la même température est directement reliée aux phénomènes de transitions thermiques que subit l'échantillon durant le programme thermique imposé lors de l'expérience.

1.3.2. Conditions expérimentales

Les échantillons sont placés dans des creusets standards en Aluminium (dans le cas d'échantillon solide, c'est-à-dire les systèmes réticulés) ou des creusets hermétiques en acier (dans le cas des échantillons liquides, c'est-à-dire les réactifs initiaux en présence de solvant). Les masses utilisées sont d'environ 8 mg. Un flux d'azote avec un débit de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ balaye la cellule de mesure tout au long des cycles thermiques.

Le programme de modulation en température est le suivant :

Rampe de 2°C/min avec une modulation de +/- 1.00°C toutes les 60 secondes entre -20 et +160°C, avec un isotherme de 5 minutes à -20°C. .

1.4. Analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD)

1.4.1. Principe de la méthode

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lors d'un cycle thermique. L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques ou chimiques lors d'un cycle thermique. Ces analyses sont relatives. Les valeurs obtenues sont issues de l'évolution des paramètres de l'échantillon comparativement à celle d'une référence utilisée comme étalon inerte.

1.4.2. Conditions expérimentales

L'appareil DSC-TGA Q600 de TA Instruments a été utilisé avec environ 10 mg d'échantillon dans un creuset en alumine. Les échantillons ont été chauffés à une vitesse de rampe de 10°C.min⁻¹ sur une plage de température pouvant aller de 30°C jusqu'à 800°C. Les analyses sont effectuées sous un flux d'air avec de 100 mL.min⁻¹.

1.5. Chromatographie en Phase Gazeuse GC / GC-MS couplée pyrolyse

Cette technique est une méthode d'analyse indirecte. L'échantillon étudié est pyrolysé à une température de 600°C. Les molécules issues de la pyrolyse sont séparées sur un Chromatographe en phase vapeur, puis détectées par un spectromètre de masse. Il existe deux cas possibles :

- vaporisation : la molécule détectée était présente telle quelle dans l'échantillon étudié
- pyrolyse : la molécule détectée a été obtenue par la pyrolyse d'une molécule plus lourde présente dans l'échantillon étudié (ce qui est le cas des polymères).

Cette technique ne détecte que les produits susceptibles de se volatiliser à une température inférieure à 600°C. De fait, elle est utilisée principalement pour étudier les produits organiques.

Les échantillons ont été analysés à l'aide du couplage pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie (Py-GC-MS) avec les paramètres d'analyse suivants :

a - PYROLYSEUR

prise d'essai : 0,5 mg

température de pyrolyse : 600 °C

durée de pyrolyse : 15 secondes

Température de l'interface : 300 °C

le gaz pyrolysé est introduit dans le chromatographe.

b - CHROMATOGRAPHE EN PHASE VAPEUR (HP 6890)

Colonne : CP-SIL 5CB MS (Varian) diméthylsiloxane (apolaire) _ 30 m * 0,25 mm, 0,25 µm d'épaisseur de film

Gaz vecteur : Hélium

Débit constant : 1 mL / min

Température de l'injecteur = 300°C

Température du four : rampe 60°C (5min)- 300°C (10min) à 20°C/min.

Température de l'interface CPV-SM = 180°C

Split : (125:1)

c - SPECTROMETRE DE MASSE (HP 6890)

Balayage de m/z de 33 à 550 uma.

2. Composants du liant

Deux composants principaux sont utilisés dans ce travail : un DiGlycidylEther du Bisphénol A (DGEBA) (sous le nom commercial Epikote 828) contenant 90% de DGEBA + 10% de solvant xylène, et un Polyamidoamine (Versamid 115) contenant 70% de polyamidoamine + 30% de solvant xylène. Ils nous ont été fournis par la société Hempel.

2.1. Caractérisation du prépolymère DGEBA

Le prépolymère DGEBA (Figure II.2) est dilué dans 10% de xylène.

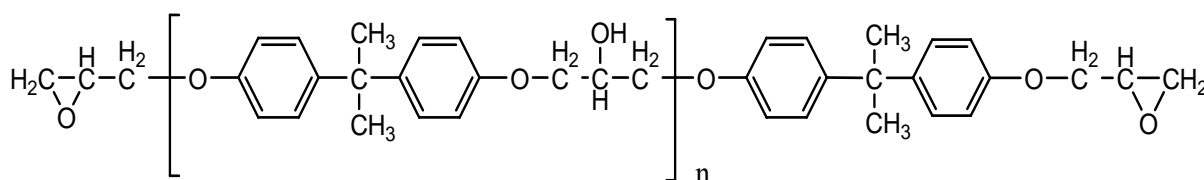


Figure II.2. Formule chimique du prépolymère de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA).

Les spectres infrarouge ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier et enregistrés en mode transmittance comme décrit précédemment (§ 1.1.2). Le

Le spectre infrarouge du prépolymère DGEBA est représenté dans la Figure II.3. Le Tableau II.1 récapitule l'attribution des différentes bandes d'absorption.

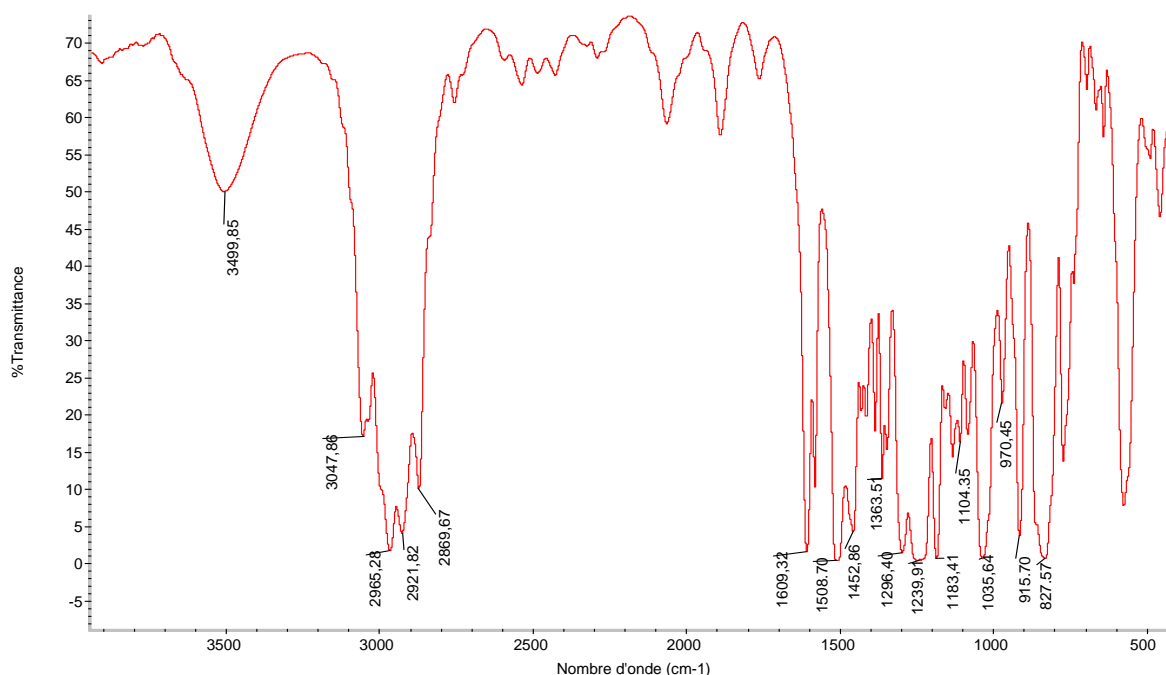


Figure II.3. Spectre IRTF en transmission du prépolymère DGEBA.

Tableau II.1. Attribution des bandes d'absorption IRTF du prépolymère DGEBA [2-4].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3500	ν (O-H)	1296	γ (CH ₂)
3048	ν_{as} (C-H) de CH ₂ époxy	1240	ν_s (-C-O) de ϕ -O
2965	ν_s (C-H) de CH ₃	1183	ν (C-O)
2922	ν (C-H) de CH ₂	1104	ν (C-O-C) éther aliphatique
2870	ν_s (C-H) de CH ₂	1035	ν (C-O)
1609	ν (C=C) de ϕ	970	δ (C-O)
1509	ν (C=C) de ϕ	915	ν (cycle oxirane)
1452	ν (C=C) de ϕ	828	γ (C-H) aromatique
1363	ν (CH ₃ -C-CH ₃)		

Ce spectre comporte les fonctions chimiques caractéristiques du monomère de DGEBA. De plus, il est identique à celui obtenu pour un monomère DGEBA provenant de la société Sigma Aldrich (CAS 1675-54-3, $M_w = 340.4 \text{ g.mol}^{-1}$), qui nous servira de référence à plusieurs reprises.

Nous avons également analysé le pré-polymère par GC-MS (§ 1.5). Sur le pyrogramme obtenu (Figure A1 de l'annexe 1), le pic détecté à 15,69 minutes est caractéristique du DGEBA. Les spectres de masses expérimental (haut) et celui fourni par la spectrothèque (bas) sont présentés sur la Figure II.4. L'analyse du chromatogramme du prépolymère DGEBA met en évidence la présence des produits de dégradation de la molécule de diglycidyl ether de bisphénol A, dont un pic relatif au monomère DGEBA qui possède une masse molaire de 340 g.mol⁻¹.

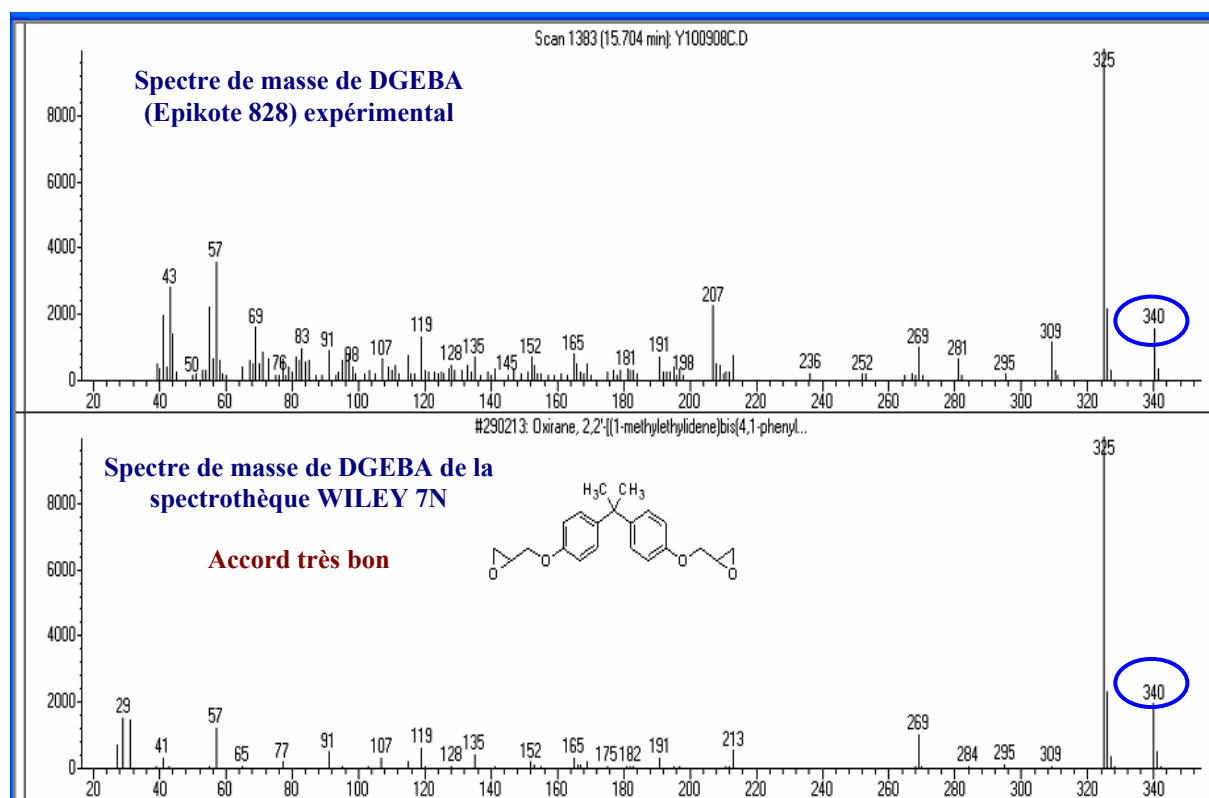


Figure II.4. Spectres de masse du DGEBA (Epikote 828) expérimental (haut) obtenus par GC-MS et de DGEBA de la spectrothèque Wiley 7N.

Afin de déterminer le degré d'homopolymérisation de la DGEBA, la masse molaire moyenne du pré-polymère a été déterminée à partir de son spectre RMN ¹H [2, 5-9] (§ 1.2) représentée par la Figure II.5. Cette méthode de RMN-¹H pour l'analyse des groupes d'époxy a été rapportée par Dorsey et al. [9]. Elle est basée sur la relation entre les protons de l'étalon-interne (1,1,2,2,-tétrachlorethane) et les protons du méthylène du groupe époxyde. Une autre méthode effective basée sur des mesures de RMN-¹H a été rapportée récemment par Garcia et Soares [6] et a été utilisée afin de calculer la masse d'équivalent époxy (Epoxide Equivalent Weights - EEW) du diglycidyl ether de bisphénol A (DGEBA) avec différentes masses moléculaires.

$$EEW = M_{\text{moléculaire}} / f_e \quad (\text{II-1})$$

Où $M_{\text{moléculaire}}$: masse moléculaire de l'époxy

f_e : fonctionnalité du groupement époxy

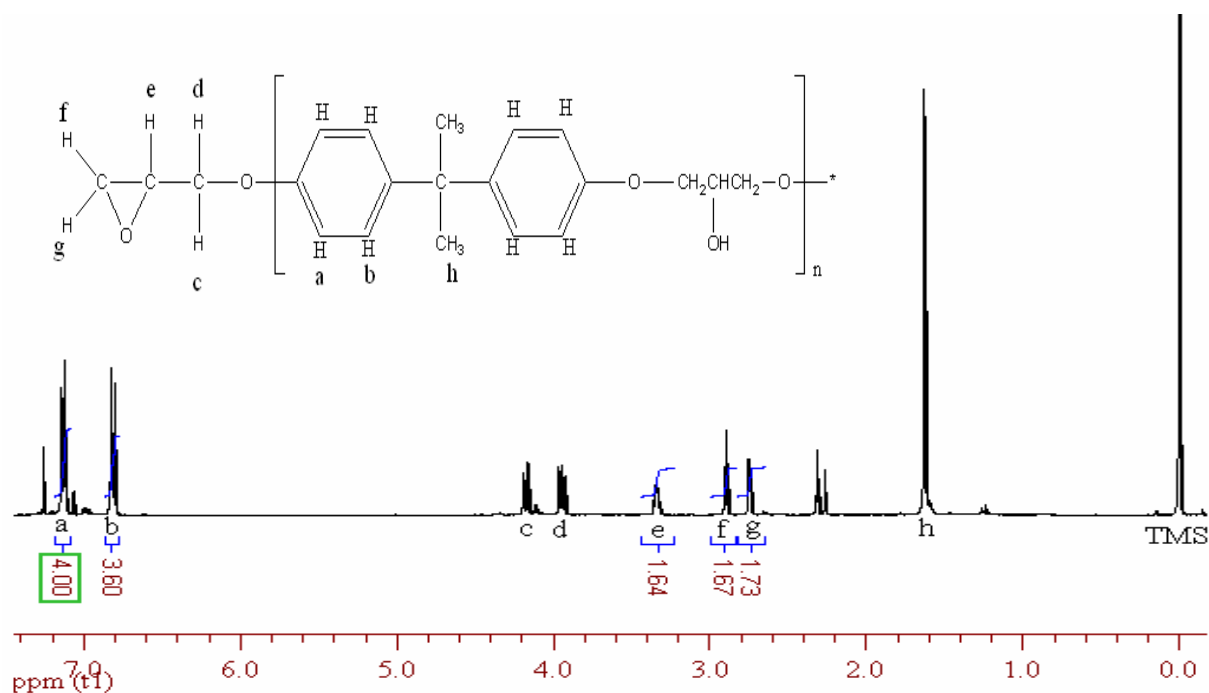


Figure II.5. Spectre RMN du proton du prépolymère DGEBA.

L'expression théorique qui lie la masse moléculaire (M_n) avec le degré de la polymérisation (n) est donnée par l'équation suivante (II-2).

$$M_n = 284n + 340 \quad (\text{II-2})$$

où 340 correspond à la masse moléculaire de l'oligomère avec $n=0$, et 284 correspond à la masse moléculaire de l'unité répétitive. De cette équation, il est possible de déduire la masse équivalente d'époxy (EEW) connaissant le degré de polymérisation et la fonctionnalité de l'époxy ($f_e=2$), comme suit:

$$\text{EEW} = 142n + 170 \quad (\text{II-3})$$

Les auteurs évaluent la valeur n d'après les relations suivantes :

$$n = \frac{1}{1.33} \cdot \left(\frac{I_2}{I_1} - 1.33 \right) \quad (\text{II-4})$$

$$\text{Avec } \frac{I_2}{I_1} = \frac{\text{Somme des intégrations des pics a et b}}{\text{Somme des intégrations des pics e, f et g}} \quad (\text{II-5})$$

Grâce au spectre RMN obtenu (Figure II.5), nous avons calculé l'indice n. Notre prépolymère possède un indice n de 0,13, une masse molaire de $377 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et une EEW de 188 g/equiv. . Ces valeurs sont cohérentes avec les valeurs de l'Epikote 828 commerciale. La répétition de ces mesures et calculs sur plusieurs échantillons a permis de préciser la valeur d'EEW:

$$\text{EEW} = 188 \pm 4 \text{ g/equiv.} \quad (\text{II-6})$$

Cette valeur correspond à celle donnée pour le produit commercial.

Ces analyses nous ont permis de vérifier la structure de notre prépolymère DGEBA et d'évaluer sa masse molaire moyenne qui est de $376 \pm 8 \text{ g/mol}$. Cette valeur sera être utilisée pour tout ce qui suit.

2.2. Caractérisation du durcisseur polyamidoamine

Notre durcisseur est classé dans la famille des polyamidoamines. Il résulte de la polycondensation de l'acide 9,12-octadécadiénoïque(Z,Z) ou acide lénoïque, avec la polyamine N-(2-aminoethyl)-1,2-ethanediamine (Figure II.6).

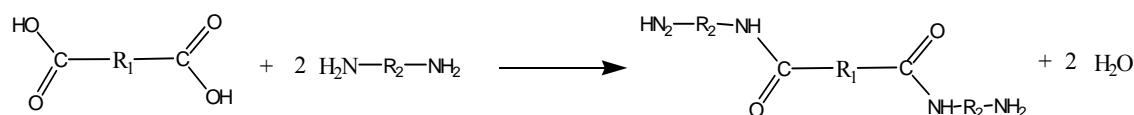


Figure II.6. Schéma de la réaction de polycondensation entre un acide gras bi-fonctionnel et une polyamine.

Les molécules d'acide adoptent souvent une structure cyclohexane issue de la réaction de Diels-Alder. Il en résulte la structure du durcisseur indiquée par la Figure II.7.

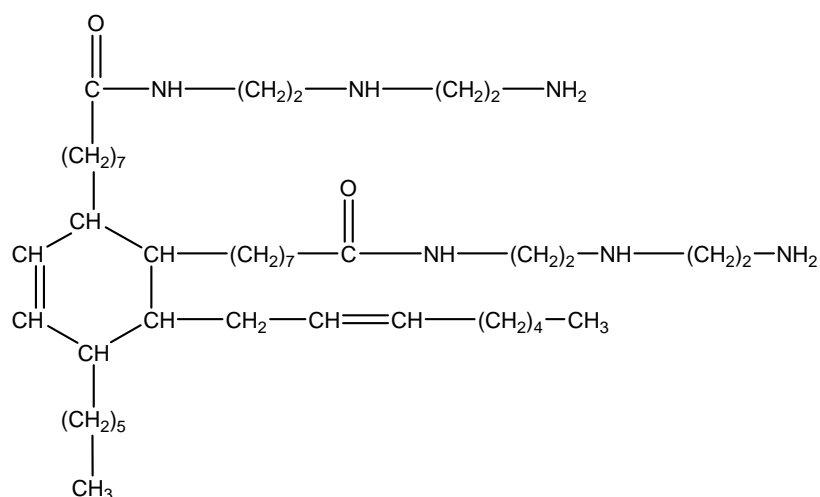


Figure II.7. Structure chimique de la molécule de l'agent durcisseur polyamidoamine.

L'agent durcisseur commercial contient 30 % de xylène et comporte également 1% en masse environ de triéthylènetétramine (TETA – Figure II.8) qui joue le rôle de catalyseur.

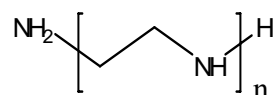


Figure II.8. Schéma de la molécule de Triéthylènetétramine avec $n = 3$.

Le spectre infrarouge de l'agent durcisseur est représenté par la Figure II.9. Ensuite, nous avons établi l'attribution des différentes bandes d'absorption qui est résumée dans le Tableau II.2.

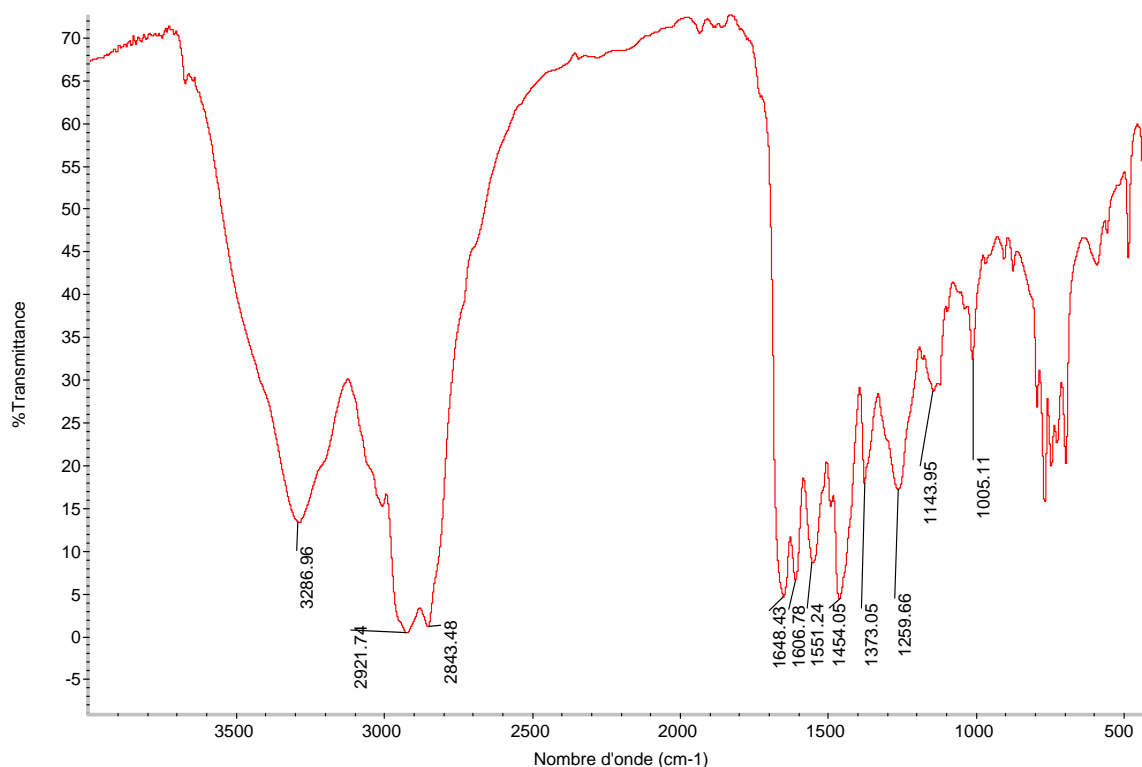


Figure II.9. Spectre infrarouge de l'agent durcisseur polyamidoamine.

Tableau II.2. Attribution des bandes d'absorption IRTF de l'agent durcisseur (Polyamidoamine) [2-4].

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Mode de vibration
3287q	v (N-H) de CH ₂	1454	δ (C-H) de CH ₂
2921	v (C-H) de CH ₂	1373	δ (-C-H) de CH ₃
2843	v (C-H) de CH ₂	1260	v (C-N) de alkyl -NH ₂
1648-1635	v (C=O) de -CO-NH ₂	1180-1144	CH ₃ -C-CH ₃ du squelette
1551	δ (-N-H)	1005	v (C-O) acrylique

L'analyse IRTF nous permet de confirmer la présence des fonctions caractéristiques de l'agent durcisseur telles que les bandes de vibrations des amines primaires situées vers 3287 cm⁻¹ et de la fonction amide vers 1650 cm⁻¹ [10, 11].

De plus, le spectre ¹³C RMN représenté dans la Figure II.10 nous permet de valider la structure de l'agent durcisseur. Les principaux pics prévisibles à partir de la formule chimique de notre durcisseur [i] sont indiqués dans la Figure II.10. Notamment, on peut relever la présence vers 173 ppm des groupes amides carbonyles [12, 13], vers 125 ppm–137 ppm, celle des groupes carbones de la double liaison du cycle hexane et de la chaîne hydrocarbonée,

ainsi que la série des déplacements chimiques située entre 14 et 52 ppm qui est associée aux longues chaînes hydrocarbonées et au groupe aliphatique C-N [14-16].

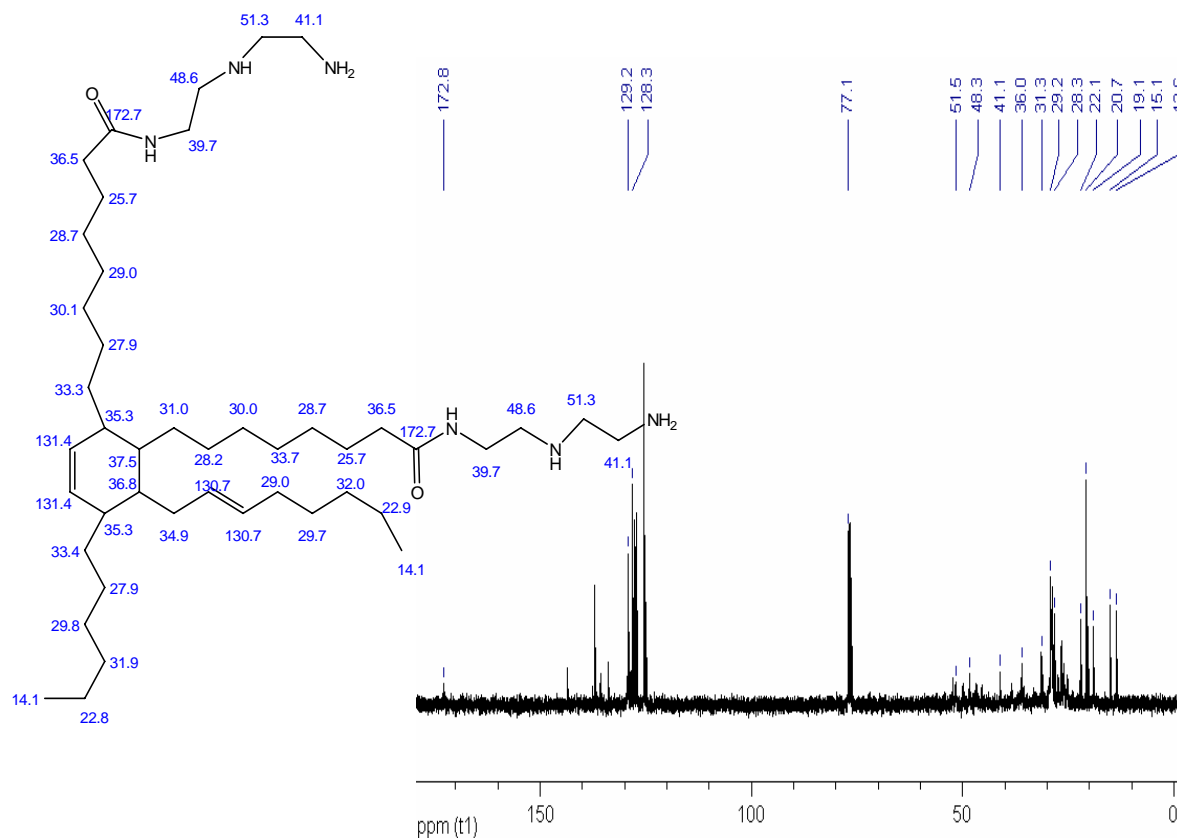


Figure II.10. Spectre ^{13}C RMN de l'agent durcisseur (Polyamidoamine).

Après la vérification des structures des deux composants du liant DGEBA-Polyamidoamine, nous allons étudier la réaction de réticulation dans la partie suivante.

3. Etude de la réticulation du système DGEBA/polyamidoamine

Les systèmes utilisés sont des systèmes DGEBA/Polyamidoamine fournis par la société Hempel.

Au cours de ce travail nous avons utilisé le rapport $r_{a/e}$ (le rapport amine /époxy) défini à partir des masses molaires des deux prépolymères ($M_{\text{DGEBA}} = 376 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_{\text{Polyamidoamine}} = 730 \text{ g.mol}^{-1}$) et de la relation suivante :

$$r_{a/e} = \frac{f_{\text{amine}} * n_{\text{amine}}}{f_{\text{époxy}} * n_{\text{époxy}}} \quad (\text{II-7})$$

Avec f_i la fonctionnalité active de l'espèce i ,

n_i le nombre de mole de matière de l'espèce i : $n_i = m_i/M_i$

En utilisant les facteurs d'EEW et d'AEW (Amine Equivalent Weight) la formule II-7 peut être transformée en la formule II-8.

$$r_{a/e} = d * \frac{m_{Versamid} * EEW}{m_{Epikote} * AEW} \quad \text{(II-8)}$$

Avec d le facteur de dilution $d=0.7/0.9$ du à la présence de solvant dans les deux réactifs de départ,

$$EEW = M_{\text{époxy}} / f_{\text{époxy}} = 376 / 2 = 188 \text{ g/equiv.}, \quad \text{(II-9)}$$

$$AEW = M_{\text{amine}} / f_{\text{amine}} = 730 / f_{\text{amine}}. \quad \text{(II-10)}$$

Dans un premier temps, nous nous attacherons à décrire brièvement la physique et la chimie de la réticulation,

3.1. Chimie et physique de la réticulation

La chimie de la réaction de réticulation entre un prépolymère DGEBA et une diamine, ou une polyamidoamine, a été détaillée au paragraphe § 2.2 du chapitre I. Parallèlement à l'évolution de la structure chimique, les propriétés physiques, microscopiques, et macroscopiques induites lors de la réticulation vont dépendre du nombre de ponts formés entre les entités réactives donc de l'avancement de la réaction.

Le taux d'avancement de la réaction contrôle différents paramètres tels que : la masse moléculaire des chaînes [17], la transition vitreuse du polymère [18], la viscosité du système [19]. Au cours de la réaction deux paramètres aux effets antagonistes sont en compétition : l'agitation thermique, qui confère aux entités moléculaires une certaine mobilité, et la réticulation (phénomène de rigidification des entités) qui limite la mobilité des espèces. Ainsi, pendant la réticulation, les mécanismes physiques sont contrôlés par l'importance relative de ces deux paramètres. On peut alors distinguer deux phases :

- Phase 1 : **Contrôle cinétique**. Dans la première phase de réaction, les monomères sont majoritairement présents dans le milieu. L'agitation thermique leur octroie une mobilité totale. La réticulation est donc alimentée constamment en réactifs, et seule la cinétique de réaction d'une espèce sur un centre actif est limitante.
- Phase 2 : **Contrôle diffusionnel**. La phase 1 se termine quand l'apport de matière devient insuffisant, à savoir au moment où les centres actifs ne sont plus suffisamment alimentés. En effet, le réseau tridimensionnel se développant, la

migration des espèces est ralentie et le temps de réaction d'une entité sur le polymère est plus court que le temps mis par une nouvelle espèce pour migrer jusqu'au centre actif. C'est la seconde phase de réaction où la cinétique est contrôlée par la migration des entités vers les centres actifs. La réticulation est dite sous contrôle diffusionnel [20].

L'instant et l'avancement au point de changement de régime, sont assimilés au **point de gel** du matériau. En effet, à cet instant, la viscosité et la masse moléculaire divergent. La suite de la réaction ne consiste plus en la création et l'allongement de petites entités, mais plutôt à l'allongement des chaînes existantes et la formation du réseau tridimensionnel.

3.2. Processus de la cuisson du système DGEBA/Polyamidoamine

Grâce à une précédente étude de l'influence du cycle thermique sur la réticulation effectuée par Astruc [2], nous avons choisi le cycle schématisé sur la Figure II.11. D'après Astruc, une réticulation complète est obtenue à la température de 110 °C. Néanmoins, si l'on veut réticuler le système de manière progressive pour s'assurer que la majorité des fonctions réagissent, il est préférable d'utiliser des isothermes successives. En effet, si le système est réticulé trop rapidement, sa température de transition vitreuse (T_g) risque de devenir supérieure à la température de réticulation : c'est ce qu'on appelle le phénomène de **vitrification** [21]. Les deux températures de 40°C et 80°C sont donc choisies pour les premières étapes, celle de 110°C pour le maximum de conversion, et enfin, un palier de deux heures à 130°C contribuera à la post-réticulation pour le reste de la réaction époxy-amine.

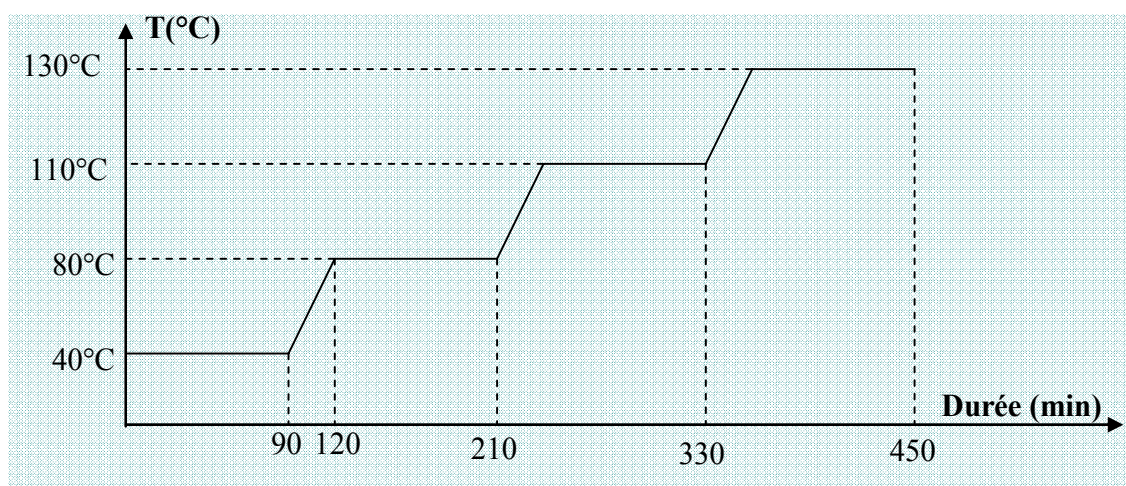


Figure II.11. Cycle de réticulation du système DGEBA-Polyamidoamine.

Dans le cas des échantillons de FHemp (échantillons de formulation commerciale) le cycle de réticulation est arrêté à l'étape de 2h à 110°C pour éviter la dégradation des constituants thermosensibles tels que l'agent terpolymère vinylique [2].

3.3. Vérification des fonctions actives du durcisseur Polyamidoamine

Afin d'étudier les évolutions des propriétés de nos revêtements indépendamment de l'évolution de la structure du réseau au cours d'immersions ou de vieillissements, il faut un taux de conversion maximal pour limiter le risque de post réticulation. Le rapport $r_{a/e}$ stœchiométrique est donc exigé. Cependant, dans la structure du polyamidoamine (Figure II.7), il existe deux types de groupements amines: l'amine-aliphatique et l'amide. On constate facilement que la réactivité du groupement amide est beaucoup plus faible que celle de l'amine-aliphatique. Par ailleurs, l'encombrement stérique contribue à abaisser ces réactivités (§ 2.2.1 du chapitre I). Ces deux facteurs peuvent faire baisser le nombre de groupements amine actifs. Quelle est, dans ces conditions, la valeur réelle de la fonctionnalité des amines?

Le nombre de groupements amines réactifs a donc été mis en évidence par deux méthodes: la spectrométrie IRTF et la MDSC. En ce qui concerne la base époxy, une DGEBA présentant un nombre de groupements oxirane bien connu a été choisie.

Les échantillons préparés sont présentés dans le Tableau II.3. En fixant le rapport $r_{a/e} = 1$, on a supposé que la f_{amine} active aller varier de 2 à 10. Le but est de déterminer à quelle f_{amine} active on obtiendra une meilleure réticulation (T_g la plus haute) et une disparition de la bande d'oxirane vers 915 cm^{-1} .

Tableau II.3. *Echantillons préparés pour la vérification de f_{amine} active.*

Ordre	Rapport $r_{a/e}$	m_{versamid} (g)	$m_{\text{époxy}}$ (g)	f_{amine} correspondant
1	1	4.99	10	10
2	1	6.24	10	8
3	1	8.32	10	6
4	1	12.48	10	4
5	1	13.73	10	3.6
6	1	17.47	10	2.9
7	1	21.21	10	2.4

3.3.1. Analyses d'infrarouge (IRTF)

Après mélange des composants, il y a formation d'un réseau en 3 dimensions par réactions chimiques entre les groupements oxiranes ($-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} - \text{C}-$) du prépolymère et les groupements amine ($-\text{NH}-$) du durcisseur (cf. chapitre I). La polyaddition entraîne donc une

disparition au moins partielle de la bande d'absorption due aux groupements oxirane (repère **1** à 915 cm⁻¹).

L'évolution de la bande des oxiranes à 915 cm⁻¹ des systèmes DGEBA/Polyamidoamine en fonction de la valeur de fonctionnalité de $f_{\text{amine active}}$ variant de 2 à 10 est présentée dans la Figure II.12. En observant ces spectres, on peut noter la disparition de la bande des oxiranes. Pour les échantillons pour lesquels $f_{\text{amine active}} \geq 6$ la bande des oxiranes a totalement disparue, c'est-à-dire que les groupements d'époxy sont quasiment tous consommés.

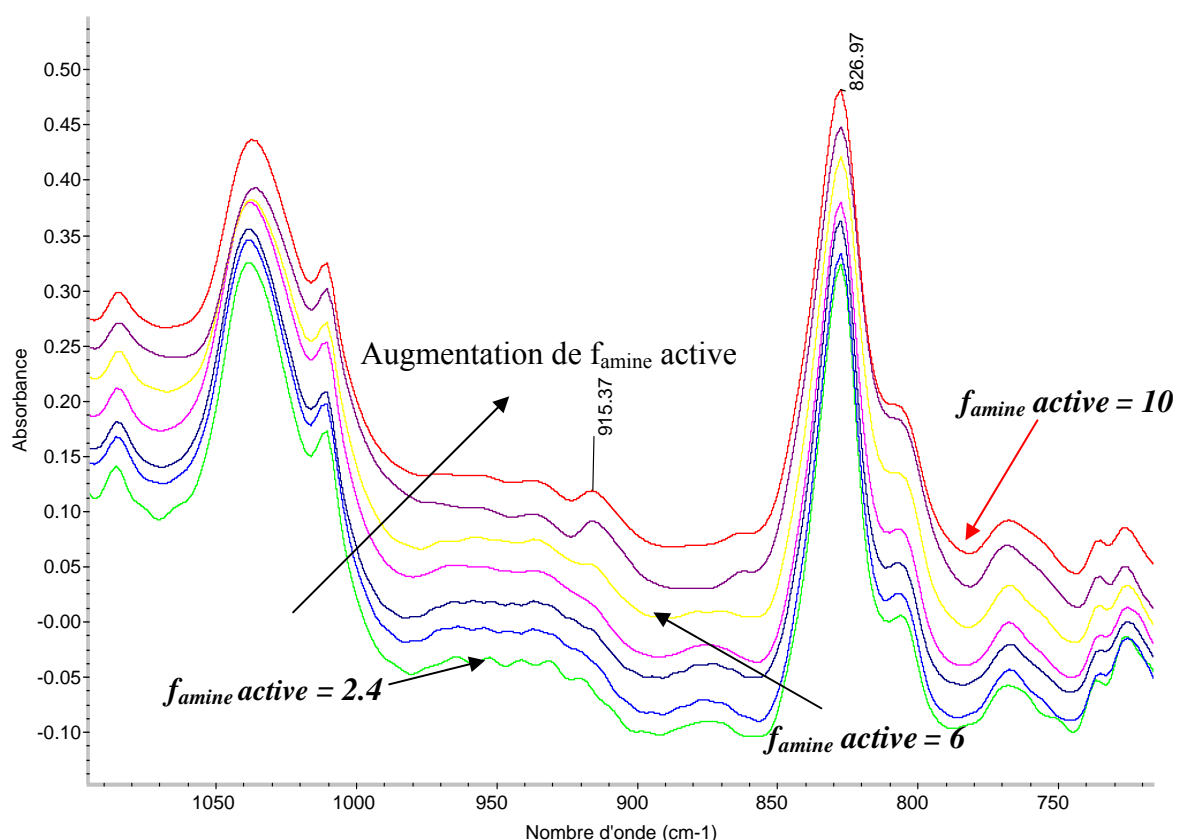


Figure II.12. Evolution de la bande des oxiranes à 915cm⁻¹ des systèmes DGEBA/Polyamidoamine en fonction de la valeur de fonctionnalité de $f_{\text{amine active}}$.

Suivant la nature du revêtement, les proportions de certaines fonctions chimiques appartenant à la matrice polymère ont été évaluées en effectuant le rapport des aires des bandes suivant :

$$X_{i/ref} = \frac{A_i}{A_{ref}} \quad (\text{II-11})$$

avec A_i et A_{ref} les aires des bandes d'absorbance de la fonction i et de la référence respectivement.

Pour les spectres IRTF dans la Figure II.12, la bande caractéristique choisie de la fonction oxiranne est la bande à 915 cm^{-1} , la bande référence choisie est située à 827 cm^{-1} , elle est caractéristique de la vibration de déformation des liaisons double $\text{C}=\text{C}$ du cycle aromatique phényle. Les évolutions du rapport $X_{915\text{cm}^{-1}/827\text{cm}^{-1}}$ en fonction de la valeur de f_{amine} active sont données par les Figures II.13. On note une valeur de $X_{915\text{cm}^{-1}/827\text{cm}^{-1}}$ très importante pour f_{amine} active = 8 et 10. Cela signifie qu'il reste une grande partie de l'époxy qui n'a pas encore réagit. Cependant, pour f_{amine} active ≤ 6 la consommation des fonctions oxirannes semble totale, donc la réticulation est complète.

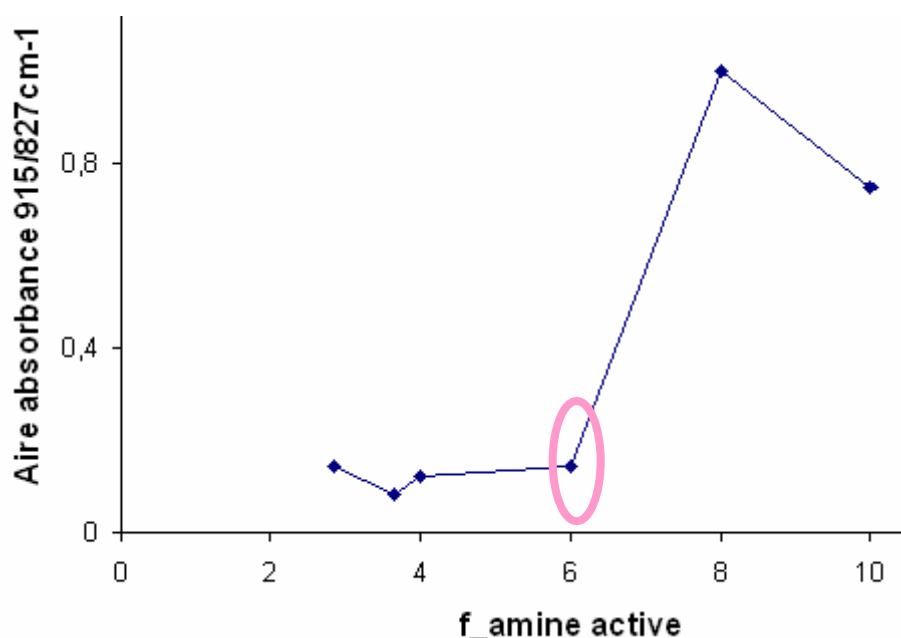


Figure II.13. Evolutions du rapport $X_{915\text{cm}^{-1}/827\text{cm}^{-1}}$ en fonction de la valeur de f_{amine} active.

Ce résultat est aussi vérifié par les analyses de la température de transition vitreuse (T_g) obtenue par MDSC.

3.3.2. Analyses des températures de transition vitreuse (MDSC)

Pour un système époxy/amine, on observe normalement une augmentation de la T_g lorsque le $r_{a/e}$ augmente jusqu'à la stœchiométrie ($r_{a/e}=1$). Ensuite, la T_g diminue lorsque le $r_{a/e}$ continue d'augmenter ($r_{a/e}>1$). La température de transition vitreuse est donc maximale lorsque les produits sont présents en quantité stœchiométrique [22-26]. Chaque fonction amine peut alors réagir avec une fonction époxyde et inversement. La polymérisation est donc

complète et la température de transition vitreuse maximale. Lorsque les fonctions époxydes sont en excès, une partie d'entre elles ne pourra pas réagir, faisant ainsi chuter la T_g , de même, lorsque les fonctions amines sont en excès. La variation du rapport stoechiométrique $r_{a/e}$ induit donc des variations structurales et nous aurons les effets suivants [26] :

* **pour $r_{a/e} \leq 1$** : les cycles époxydes sont en excès et par conséquent les amines primaires et secondaires peuvent réagir complètement. Les groupes époxydes en excès se trouvent en fin de chaîne. Le caractère mobile de ces segments provoque une diminution de T_g . En présence de catalyseur, les amines tertiaires formés peuvent induire une réaction d'éthérisation entre les fonctions OH obtenues lors de l'ouverture des cycles époxydes et les fonctions époxydes en excès (réaction I-4 et I-5 dans § 2.2.2 du chapitre I).

* **pour $r_{a/e} > 1$** : les amines sont en excès. Quand $1 < r_{a/e} < 1,5$ une partie des amines secondaires formées par la première réaction (I-2) § 2.2.2 du chapitre I a la possibilité de réagir avec les fonctions époxydes. Quand $1,5 < r_{a/e}$, les groupes époxydes réagissent principalement avec les amines primaires. Un excès d'amine a donc pour effet d'allonger les chaînes et par suite de diminuer la T_g .

Pour une amine avec des fonctions amine hydrogène complexes telle que notre polyamidoamine, la réactivité de ces fonctions ainsi que leur encombrement stérique conduit à une baisse de leur fonctionnalité active.

Parallèlement aux caractérisations en IRTF décrites ci-dessus, les échantillons sont analysés par MDSC (§ 1.3) pour déterminer leur température de transition vitreuse. L'évolution obtenue de la T_g des systèmes en fonction de f_{amine} active sont présentés dans les Figures II.14. Cette figure nous indiquent qu'à la valeur de f_{amine} active = 6 la valeur de T_g atteinte est maximale. Autrement dit, le réseau DGEBA/polyamidoamine est le plus réticulé.

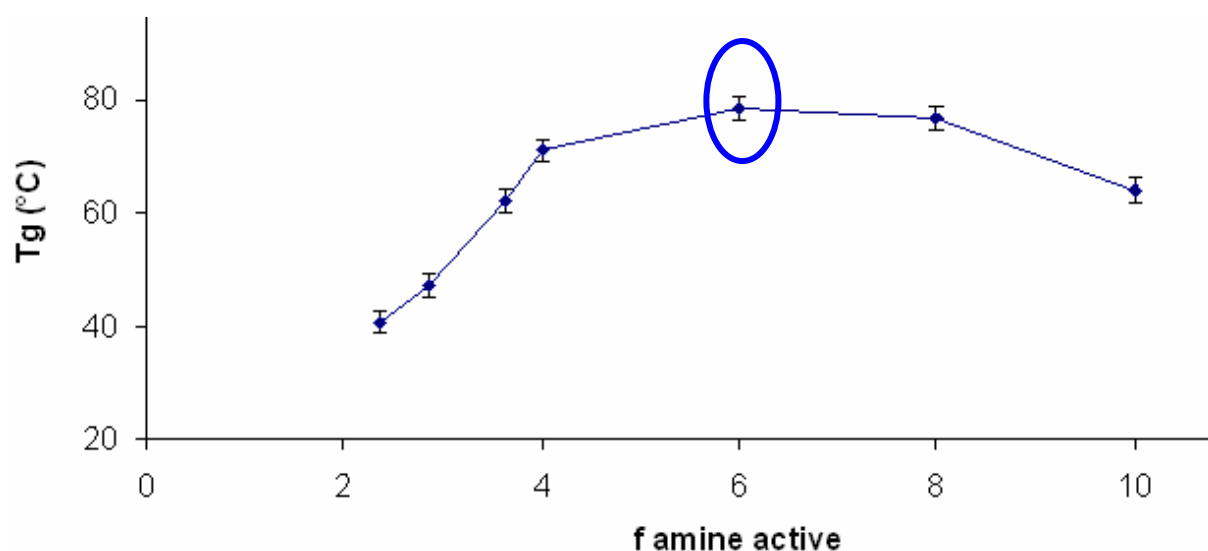


Figure II.14. Evolution de la T_g des systèmes DGEBA/Polyamidoamine en fonction de la valeur de $f_{amine\ active}$.

Nos résultats sont en accord avec les précédents. Avec $f_{amine\ active} = 8-10$ et $2-4$, c'est à-dire, en excès d'époxy et en excès d'amine respectivement, on a observé une chute de la T_g par rapport à la T_g de $f_{amine\ active} = 6$. La valeur de $f_{amine\ active}$ de la polyamidoamine est donc 6: cette valeur sera être prise pour tous les calculs du rapport ra/e ultérieurs.

3.4. Elaboration des films libres et des revêtements

3.4.1. Mise en œuvre des films libres

Les différentes formulations ont été homogénéisées dans un pot par agitation mécanique. L'ensemble a été stocké sous une hotte aspirante pendant 24 heures afin d'évaporer le maximum de solvant. Puis l'agent durcisseur a été ajouté et convenablement mélangé. Des plaques en Téflon ($100 \times 150 \text{ mm}^2$) ont été utilisées comme supports pour l'application. Ces plaques ont été préalablement dégraissées à l'acétone et à l'éthanol, puis séchées. Les formulations ont été appliquées sur les plaques en Téflon à l'aide d'une tire film qui permet de déposer une épaisseur humide contrôlée (Figure II.15). Les cycles de cuisson décrits dans le § 3.2 ont été appliqués pour le liant DGEBA-Polyamidoamine. Une fois le cycle terminé, les plaques ont été laissées dans l'étuve jusqu'à ce que sa température atteigne l'ambiante (une nuit). Le film libre a ensuite été décollé de la plaque à l'aide d'un cutter. Puis, les films ont été stockés dans un dessiccateur.

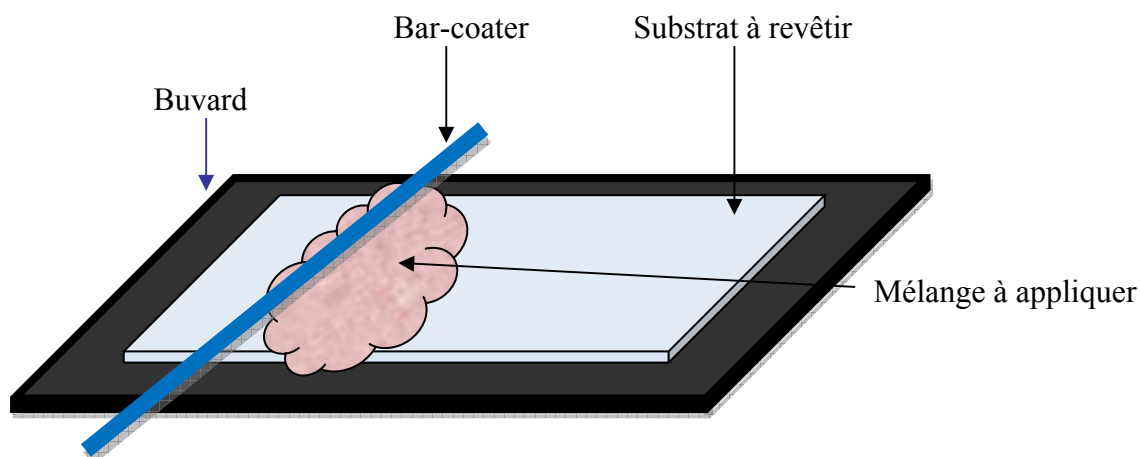


Figure II.15. Méthode de dépôt utilisée pour des revêtements.

3.4.2. Mise en œuvre des revêtements supportés

Le protocole expérimental utilisé est composé des étapes suivantes :

- Ajout des quantités du DGEBA et de l'agent durcisseur afin d'avoir les rapports $r_{a/e}$ désirés,
- Maintien de l'agitation pendant environ une heure afin de faire évaporer le solvant existant dans nos échantillons.

Des plaques métalliques (en acier) ont été utilisées comme supports pour l'application. Ces plaques ont été préalablement dégraissées à l'éthanol et à l'acétone, puis séchées. Les formulations ont été appliquées sur les plaques métalliques à l'aide d'une tire film qui permet de déposer une épaisseur humide contrôlée. On laisse ces plaques revêtues dans l'air environ 5h avant le traitement thermique pour éviter la forte contraction du film polymère causé par l'évaporation des solvants résiduels. En effet, cette contraction peut induire un phénomène d'hétérogénéité du film. Ces plaques revêtues ont ensuite été placées dans une étuve et traitées thermiquement comme écrit dans la partie § 3.2.

3.5. Détection du solvant résiduel

La présence du solvant résiduel dans les films polymère peut être observée par des analyses de MDSC et ATG. La Figure II.16 représente les différents signaux de l'analyse MDSC du système DGEBA/Polyamidoamine (DV avec famine active = 6, $r_{a/e} = 1,0$) au cours de deux cycles thermiques successifs. Deux balayages successifs ont été effectués sur le même creuset.

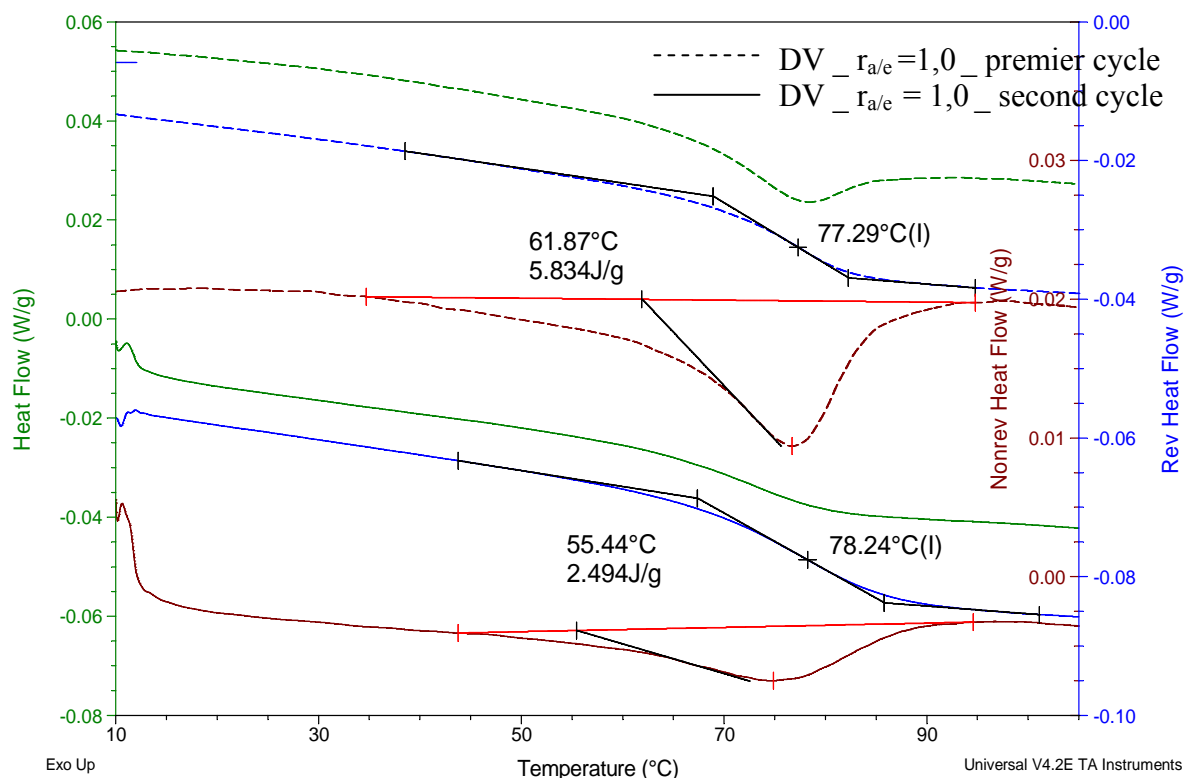


Figure II.16. Thermogrammes MDSC du système $DV_r = 1,0$ au cours d'un premier et d'un second cycle thermique.

Le signal du flux de chaleur irréversible (Nonrev. Heat Flow) rend compte de l'évaporation du solvant résiduel, caractérisée par un endotherme situé à partir de 60 °C avec une enthalpie de $5,8 \pm 0,4 \text{ J.g}^{-1}$. Lors de la seconde montée en température, cet endotherme a diminué et le signal du flux de chaleur principal devient pratiquement identique au signal réversible. On remarque que la valeur de T_g augmente lors du second passage en raison de l'évaporation du solvant résiduel qui plastifiait initialement le réseau. Cependant cette augmentation est restée modeste.

Les films du système DGEBA/Polyamidoamine ayant déjà subi le cycle de cuisson sont analysés par ATG. Avant chaque mesure, on s'assure que les échantillons ne contiennent pas d'eau en effectuant un séchage à 60°C pendant 30 minutes.

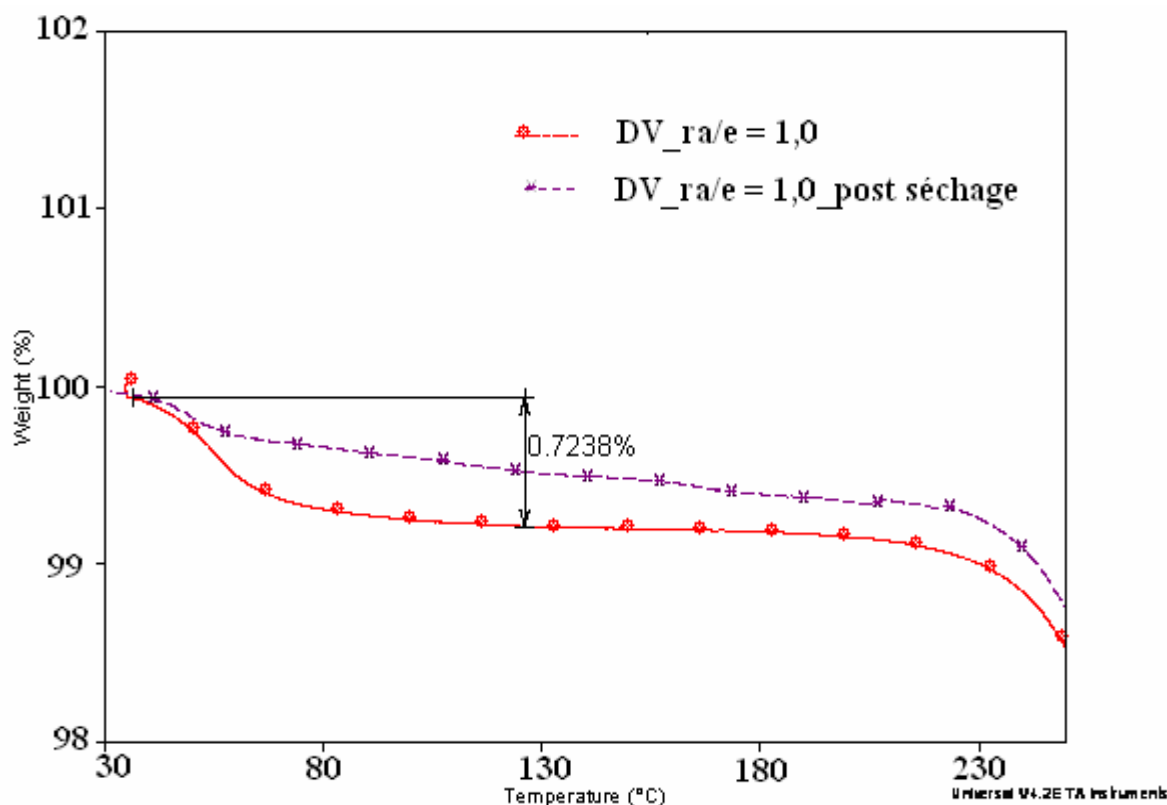


Figure II.17. Thermogrammes ATG du système $DV_r = 1,0$ totalement réticulé avec et sans post séchage en étuve sous vide.

Sur la Figure II.17 on peut observer une perte de masse de 0,72 % entre 45°C et 120°C. Elle est également attribuable à l'évaporation du solvant résiduel. Pour le vérifier, des films ont été préalablement séchés en étuve sous vide à 35 °C pendant 3 jours afin d'éliminer ce solvant. On vérifie que cette étape conduit à une disparition de la perte de masse précédente. Ces observations confortent également l'interprétation du signal «non réversible». Par la suite, les échantillons dont on mesurera la T_g seront analysés par cette méthode MDSC pour avoir une bonne courbe de flux thermique réversible.

4. Composition du produit commercial (FHemp)

Dans ce travail, à côté du système DGEBA/Polyaminoamine, nous utiliserons un système commercial noté FHemp contenant le système DGEBA/polyaminoamine et d'autres composants. Nous détaillons ici ces composants ainsi que leurs contributions dans la peinture primaire FHemp. Le Tableau II.4 récapitule la composition massique du système FHemp utilisé.

Tableau II.4. Composition massique du revêtement anticorrosion (FHemp) fournis par la société Hempel [2].

Composant	
Solvant (Xylène)	32.2
DGEBA (Epikote 828)	7.9
Amine (Versamid 115)	10.8
Co-résine VAOH	5.3
Agent dispersant	1.5
Talc	31.7
Oxyde de fer	4.3
Phosphate de Zinc	6.3
TOTAL	100

Les différents constituants sont décrits ci-dessous.

Les informations générales des charges et des pigments utilisées sont déjà présenté dans la partie § 2.3 du chapitre I. Nous ne nous intéressons ici à aborder qu'aux informations et aux rôles respectifs de la co-résine VAOH et des agents mouillants et dispersants.

4.1. Co-résine VAOH

La Co-résine VAOH est un terpolymère (Figure II.18) de polychlorure de vinyle (PVC), de vinyle acétate (VAC) et d'hydroxyle d'alkyl acrylate. Il est utilisé pour permettre la recouvrabilité de la peinture par une gamme la plus large possible de peinture sus-jacente. Cette fonctionnalité est activée par sa mise en contact avec les solvants de la peinture de recouvrement; l'agent étant alors partiellement solubilisé. Ainsi, les chaînes du terpolymère peuvent interpénétrer les matrices respectives de chacune des peintures et assurer leur adhérence.

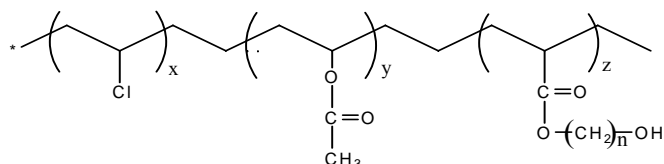


Figure II.18. Schéma du terpolymère vinylique (VAOH).

4.2. Agents mouillants et dispersants

L'étape qui consiste à disperser, de manière homogène, les charges et les pigments se décompose généralement en trois phases [27]:

- Le mouillage des agglomérats et des agrégats de pigments dans la phase solvantée,

- La destruction des agglomérats sous l'action des agents mouillants en solution et d'une action mécanique mettant en jeu d'importantes forces de cisaillement,
- La stabilisation par l'ajout d'agents de dispersion.

Les agents mouillants et dispersants participent à la formation de l'interphase entre le liant et les charges ou pigments. Les agents mouillants visent à accentuer la mouillabilité de la phase liquide, en réduisant la tension interfaciale entre le liant en solution et la surface du pigment [28]. Ils permettent de mouiller le pigment et empêchent la formation de mousses lors des phases de mélange [29].

L'étape de stabilisation de la dispersion est de première importance car elle conditionne la durée de stockage possible de la peinture, ainsi que les propriétés du revêtement une fois formé. Dans ce but, les agents dispersants apportent plusieurs améliorations :

- Ils permettent d'incorporer de forts taux de pigment dans la dispersion sans augmenter sa viscosité,
- Ils réduisent le temps de mélange de la formulation par agitation mécanique,
- Ils améliorent les propriétés du revêtement telles que la brillance et la qualité de la coloration,
- Enfin et surtout, ils augmentent la résistance à la floculation.

5. Caractérisation thermogravimétrique des films polymère

Les mesures d'analyses thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil DSC-TGA Q600 de TA instrument (§ 1.4). Les thermogrammes des prépolymères de DGEBA, de l'agent durcisseur (Polyamidoamine), et du film réticulé (DGEBA-Polyamidoamine) sont représentés sur la Figure II.19.

Dans la gamme de température de 30 à 200°C, La première partie de la dégradation des réactifs font apparaitre des pertes d'environ 9 et 30 % de masse de DGEBA et de Polyamidoamine respectivement, attribuées à l'évaporation du solvant.

Le prépolymère de DGEBA se dégrade à partir de 250°C. La dégradation est complète à 650°C, et peut être décomposée en plusieurs étapes [30]:

- Un clivage homolytique du bisphénol A conduit à la formation d'isopropyl-phénol, d'éthyl-phénol, de crésol et de phénol. Ces molécules ont pu être identifiées par l'analyse du pyrogramme du prépolymère DGEBA indiquée au § 2.1,

- Un clivage hétérocyclique du bisphénol A conduit à la formation d'isopropenyl-phénol et de phénol, également détectés par l'analyse Py-GC-MS (cf. Figure II.4)
- Une cyclisation du diglycidyléther conduit aux molécules de $C_6H_5-O-C_3H_3$ et de $C_6H_4-O-C_2H_4$.

Dans le cas de la polyamidoamine, la dégradation ne commence qu'à partir de 400°C et fini aussi à 650°C.

Dyakonov et al. [31] montrent que la stabilité du prépolymère DGEBA varie en fonction de la structure chimique, de la stoechiométrie et de la densité de réticulation du réseau qu'il constitue avec une amine.

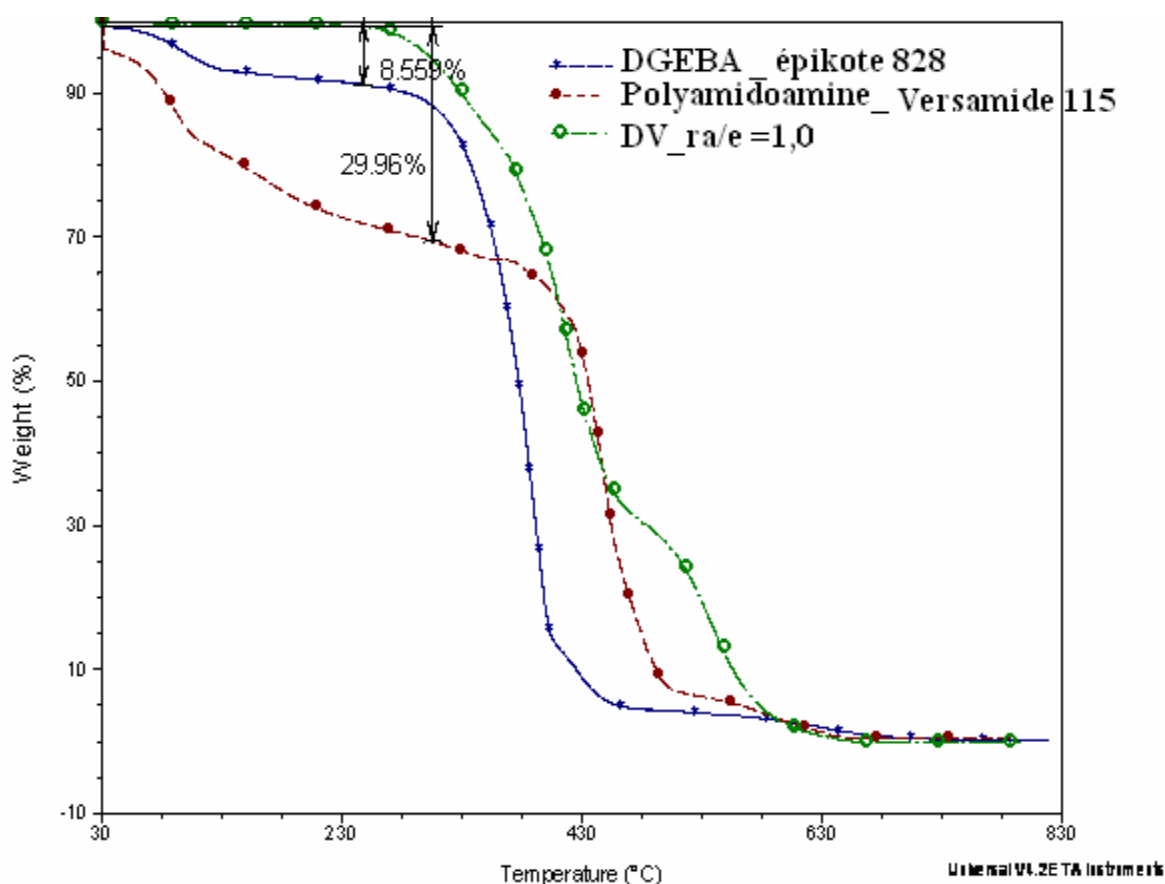


Figure II.19. Thermogrammes du prépolymère DGEBA, du durcisseur Polyamidoamine et du système DGEBA-Polyamidoamine réticulé.

En ce qui concerne notre système, on constate que le réseau DGEBA-Polyamidoamine possède une meilleure stabilité thermique que ses composants respectifs. Cette meilleure résistance résulte de la création de liaisons covalentes, dits «ponts de réticulation», qui se dégradent à des températures plus élevées que les simples liaisons constituant les deux réactifs.

La dégradation thermique du produit FHemp est aussi effectuée, son thermogramme est

représenté sur la Figure II.20. En le comparant avec celui du système DGEBA/Polyamidoamine (DV), on peut vérifier qu'il existe environ 63 % en masse du film FHemp résiduel à 800°C. Cela peut s'expliquer par la présence des charges et des pigments dans FHemp. Ceci est proche du pourcentage réel indiqué dans le Tableau II.4 qui donne un résultat de 60% de charge et de pigment (voir annexe 2).

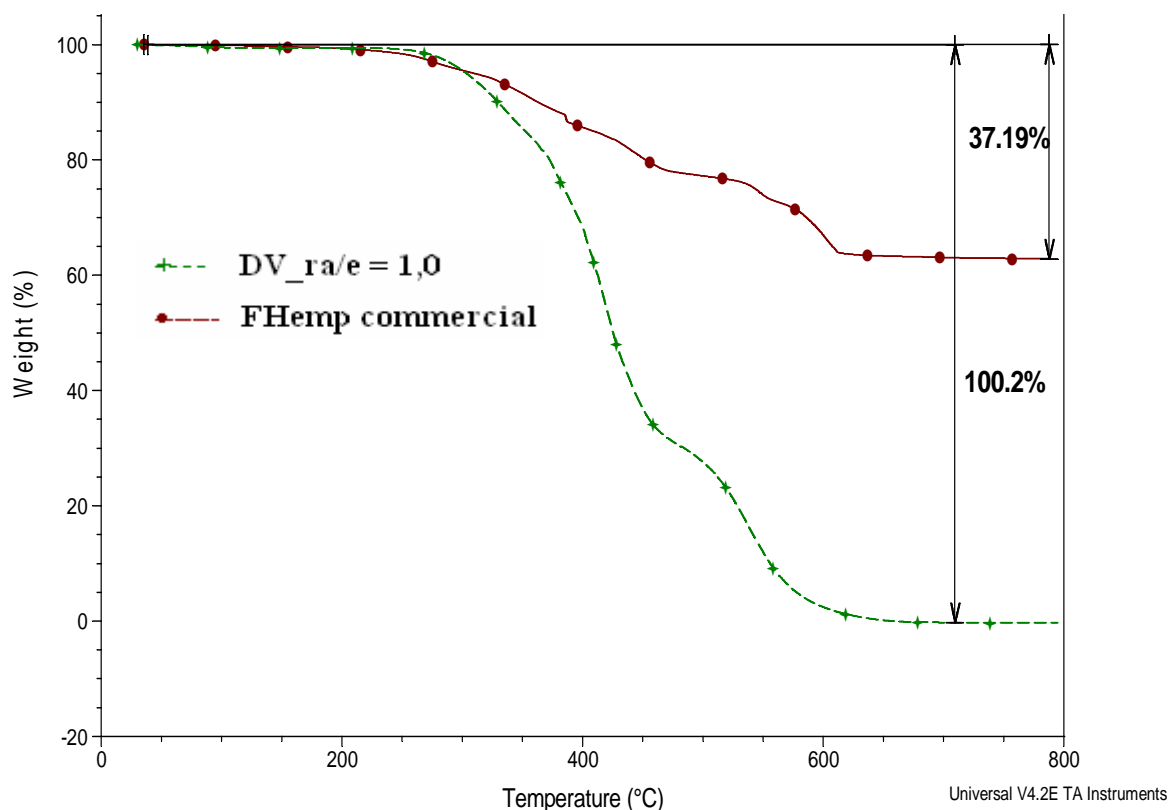


Figure II.20. Thermogrammes du film de FHemp (produit commercial) et de DV réticulé.

La plage de température de dégradation du film FHemp est identique à celle du système DV sans charge et sans pigment. Autrement dit, le film FHemp a bien la même stabilité thermique du système DGEBA-Polyamidoamine.

6. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons vérifié la nature chimique des constituants DGEBA et Polyamidoamine par RMN et IRTF, et déterminé la masse équivalent époxy (EEW = 188g/mol). La MDSC modulée et la spectroscopie IRTF ont permis de déterminer également la fonctionnalité active de la polyamidoamine, $f=6$. Nous avons décrit ensuite l'élaboration des films libres et des revêtements, ainsi que les cycles de cuisson utilisée pour la suite de l'étude. Nous avons enfin décrit le comportement thermique des films DV et FHemp.

Nous allons aborder dans le chapitre suivant l'étude détaillée de l'interphase revêtement/métal et son évolution avec les contraintes hygrothermiques.

Références :

1. **J. Lynch**, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels*: TECHNIP.
2. **A. Astruc**, *Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion : influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases*. 2007, Université du Sud Toulon Var: La Garde. 249 p.
3. **J.M. Julian, D.J. Aderson, A.H. Brandau, J.R. McGinn, A.M. Millon**, *An infrared spectroscopy atlas for the coatings industry*. Vol. 1. 1991: Federation of Societies for Coatings Technology: 4ème Edition.
4. **R.C. Weast**, *Handbook of Chemistry and Physics*. 1974-1975: CRC PRESS : 55th edition.
5. **S.A. Garea, A.C. Corbu, C. Deleanu, H. Iovu**, *Determination of the epoxide equivalent weight (EEW) of epoxy resins with different chemical structure and functionality using GPC and ¹H-NMR*. Polymer Testing, 2006. **Vol. 25**: p. 107-113.
6. **F.G. Garcia and B.G. Soares**, *Determination of the epoxide equivalent weight of epoxy resins based on diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) by proton nuclear magnetic resonance*. Polymer Testing, 2003. **Vol. 22**: p. 51-56.
7. **F.X. Perrin, T.M.H. Nguyen, T.M.L. Tran, J.L. Vernet**, *Determination of bisphenol A (BPA) by gas chromatography–mass spectrometry and ¹H NMR spectroscopy during curing of epoxy–amine resins*. Polymer Testing, 2006. **Vol. 25**: p. 912-922.
8. **T.M. Hanh Nguyen**, *Systèmes epoxy-amine incluant un catalyseur externe phénolique : Cinétique de réticulation-vieillessement hydrolytique*. 2007, Université du Sud Toulon Var: La Garde. 200p.
9. **J.D. Dorsey, G.F. Dorsey, A.C. Rutenberg, L.A. Green**, *Determination of the epoxide equivalent weight of glycidyl ethers by proton magnetic resonance spectrometry*. Analytical Chemistry, 1977. **Vol. 49**(8): p. 1144.
10. **V. A. Basyuk and A.A. Chuiko**, *Infrared spectra of amide products formed during chemisorption of α -amino acid vapors on the surface of γ -aminopropyl-aerosil*. Journal of Applied Spectroscopy, 1990. **Vol. 52**(6): p. 616-619.
11. **R.M. Silverstein, G.C. Bassler, T.C. Morrill**, *Identification spectrométrique de composés organiques: de boeck: traduction de 5ème édition américaine par E. Larue*.
12. **M.U. Hasan**, *¹³C NMR spectra of some amides and imides. Effect of inductive and mesomeric interactions, cyclization and hydrogen bonding on ¹³C NMR chemical shifts*. Organic Magnetic Resonance, 1980. **Vol. 14**(6): p. 447-450.
13. **K.S. Cheon, P.M. Kazmaler, S.R. Keum, K.T. Park, E. Buncel**, *Azo-functionalized dendrimers*. Canadian Journal of Chemistry, 2004. **Vol. 82**: p. 551-566.
14. **I.I. Ivanova, A.I. Rebrov, E.B. Pomakhina, E.G. Derouane**, *¹³C MAS NMR mechanistic study of propane conversion into butanes over H-MFI catalyst*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 1999. **Vol. 141**(1-3): p. 107-116.
15. **T. Kameda**, *Molecular structure of crude beeswax studied by solid-state ¹³C NMR*. The Journal of Insect Science, 2004. **Vol. 4**: p. 29.
16. **M.D. Bruch**, *NMR Spectroscopy Techniques*. Vol. 21. 1996.
17. **R. J. J. Williams, A. Vázquez, J. P. Pascault**, *Gelation in the cyclotrimerization of dicyanates considering substitution effects*. Polymer Bulletin, 1992. **Vol. 28**(2): p. 219-225.
18. **P.G. De Gennes**, *La percolation : un concept unificateur*. La Recherche, 1976. **72**: p. 919-927.

19. **J.M. Kenny** and **M. Opalicki**, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 1993. **Vol. 68**: p. 41.
20. **G. Gallicher, J. Galy, M.F. Grenier, F. Mechin, B. Bloch, P. Dublineau, J.P. Pascault, J.F. Stohr** *Les résines cyanate pour des structures composites aéronautiques et spatiales : Formation et caractérisation des réseaux polymères = The cyanate resins for aerospace composites structures*. *Matériaux et techniques*, 1996. **Vol. 84**(7-8): p. 31-50.
21. **G. Van Assche, A. Van Hemelrijck, H. Rahier, B. Van Mele**, *Modulated differential scanning calorimetry: Non-isothermal cure, vitrification, and devitrification of thermosetting systems*. *Thermochimica Acta*, 1996. **Vol. 286**(2): p. 209-224.
22. **M. Aufray**, *Caractérisation physico-chimique des intephases époxyde-amine/oxyde ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. 2005, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 183 p.
23. **S. Bentadjine**, *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interfaces époxy-diamine*. 2000, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 150 p.
24. **J.P. Pascault, R.J.J. Williams**, *Glass transition temperature versus conversion relationships for thermosetting polymers*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 1990. **Vol. 28**(1): p. 85-95.
25. **J. Galy, A. Sabra, J.P. Pascault**, *Characterization of epoxy thermosetting systems by differential scanning calorimetry*. *Polymer Engineering and Science*, 1986. **Vol. 26**(21): p. 1514-1523.
26. **A.H. Sabra**, *Etude des caractéristiques des réseaux époxydes d'enrobage appliqués aux condensateurs pour télécommunications* 1985, Thèse d'Etat : INSA Lyon: 226 p.
27. **R.D. Nelson**, *Dispersing powders in liquids, Handbook of Powder Technology, Elsevier*. Vol. 7. p.7. 1988, Amsterdam.
28. **S. Kups, J. Gruninger, J.C. Gruninger**, *Manuel de technologie des peintures et vernis*. 2000: Eurocol-Editions.
29. **S. Ross, R. M. Haak**, *Inhibition of Foaming. IX. Changes in the Rate of Attaining Surface Tension Equilibrium in Solutions of Surface-active Agents on Addition of Foam Inhibitors and Foam Stabilizers*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1958. **Vol. 62**(10): p. 1260-1264.
30. **L.-H. Lee**, *Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers. II. Thermal stability and degradation schemes of epoxy resins*. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 1965. **Vol. 3**(3): p. 859-882.
31. **T. Dyakonov, P. J. Mann, Y. Chen, W. T. K. Stevenson**, *Thermal analysis of some aromatic amine cured model epoxy resin systems – II : Residues of degradation*. *Polymer Degradation and Stability*, 1996. **Vol. 54**: p. 67-83.

i Logiciel Chem Draw (Cambridge Soft)

Chapitre III

1. Préparation des échantillons	97
2. Techniques et protocoles expérimentaux spécifiques à l'étude de l'interphase revêtement/substrat.....	98
2.1. Spectrométrie IRTF	98
2.2. Conditions expérimentales de mise en œuvre de la Micro Analyse Thermique (μ.T.A) pour l'étude de l'interphase au niveau de l'interface revêtement/substrat... 100	100
2.3. Méthode et protocole expérimental des mesures de déflexion	100
2.3.1. Evaluation des contraintes internes.....	100
2.3.2. Protocole expérimental.....	102
3. Caractérisations de la zone d'interphase revêtement /surface métallique sur des systèmes non vieillis.....	104
3.1. Evaluation des contraintes internes par des mesures de déflexion.....	104
3.1.1. Contrôle de l'épaisseur de revêtement appliqué par dip-coating	104
3.1.2. Variation du rayon de la courbure initiale R_1 en fonction de l'épaisseur du revêtement.....	106
3.2. Etudes des systèmes DGEBA/ Polyamidoamine (DV) par IRTF et μ.T.A.....	107
3.2.1. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses IRTF	108
3.2.2. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses μ.T.A	112
3.2.3. Bilan des analyses IRTF et μ. T.A sur les systèmes époxy/polyamidoamine (DV)	116
3.3. Caractérisation de l'interphase dans le cas du système FHemp.....	117
4. Caractérisation de la zone d'interphase entre le revêtement et la surface métallique après un vieillissement hygrothermique.	121
4.1. Descriptions de la contrainte hygroscopique dynamique imposée et de la démarche expérimentale.....	121
4.2. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses μ.T.A.....	122
4.3. Bilan de la caractérisation de la zone d'interphase après vieillissement	128
5. Conclusion.....	128

Chapitre III : Etude physico-chimique de l'interphase revêtement/surface métallique avant et après vieillissement hygrothermique

Nous avons vu, au premier chapitre, que la connaissance des formulations ainsi que la compréhension de certaines propriétés (mécaniques, physiques et chimiques) des revêtements utilisés était nécessaires. De plus, lors de l'application d'un matériau organique sur un substrat métallique, il est communément admis qu'une zone appelée interphase, d'épaisseur non nulle, est susceptible de se créer dans le revêtement organique à proximité de ce substrat. Cette région est caractérisée par des propriétés mécaniques, physiques et chimiques différentes de celles du revêtement ayant les propriétés du matériau organique en volume. Dans ce chapitre, nous commencerons par mettre en évidence cette zone d'interphase revêtement/substrat, afin de mieux appréhender les propriétés du revêtement supporté, grâce à différentes techniques expérimentales : par des mesures de déflexion, par analyse Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par micro analyse thermique (μ . T.A.). Ce travail sera mené sur le système simplifié DV en faisant varier les valeurs de $r_{a/e}$, ainsi que sur la formulation complète (système commercial FHemp).

Comme nous l'avons déjà vu, la surface d'un acier est essentiellement recouverte d'une couche d'oxydes et/ou d'hydroxydes complexes [1-5]. Lors de l'application d'un revêtement organique sur le substrat métallique, des interactions de Lewis et de Brønsted, dont l'intensité dépend de leur acido-basicité respective, peuvent avoir lieu entre les deux. Ces interactions conduisent à la formation d'interphases «physico-chimiques» et/ou «mécaniques» dont les propriétés varient par rapport à celles du revêtement massique. Afin d'approfondir la description de la zone d'interphase formée entre les revêtements et le substrat métallique, nous proposons d'étudier, dans l'épaisseur du film, les modifications éventuelles de leurs caractéristiques mécaniques et physico-chimiques. L'analyse des contraintes internes nous permettra d'identifier une zone avec des propriétés qui se différencient de celles du revêtement massique. L'analyse IRTF nous donnera accès aux rapports amine/époxy réels en fonction de l'épaisseur totale de film. Toute variation de ces rapports traduira donc une variation de composition chimique du revêtement, susceptible d'entraîner des variations de propriétés. L'analyse μ .T.A, quant à elle, nous permettra de suivre indirectement la température de transition vitreuse (T_g) dans l'épaisseur du film de revêtement. Toute évolution de cette température traduira donc une évolution de la mobilité des macromolécules. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, nous proposerons un cycle de vieillissement incluant des contraintes hygrothermiques. Son influence sur la T_g du revêtement sera également étudiée.

1. Préparation des échantillons

Les substrats métalliques utilisés sont des plaques d'acier E24 de 10 x 15 x 0,3 cm³. Elles sont ensuite découpées en 6 carrés de 50 x 50 mm². Afin de s'affranchir de l'influence de la rugosité de l'extrême surface du substrat, ces plaques métalliques ont été polies pour obtenir un état miroir (Figure III.1). Préalablement à l'application du revêtement, la surface a été dégraissée à l'acétone et à l'éthanol puis séchée.

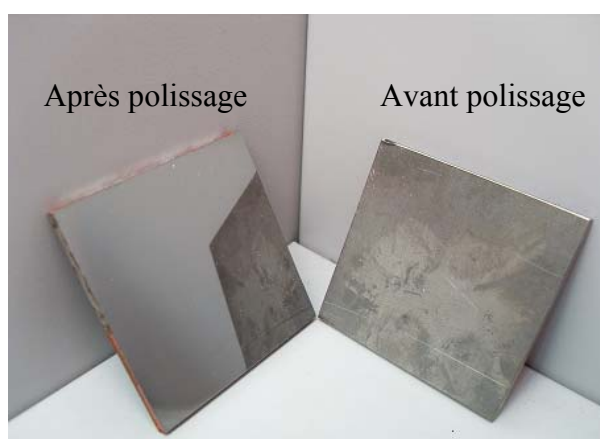


Figure III.1. Photo des substrats d'acier avant et après polissage.

Pour les systèmes simplifiés DV, les deux composants DGEBA et Polyamidoamine sont mélangés suivant les différents rapports $r_{a/e} = 0,5 ; 1,0 ; 1,6$ et $2,3$ correspondant, respectivement, à un déficit d'amine, à la stœchiométrie, à un excès d'amine et à un important excès d'amine.

Pour le système commercial FHemp, la résine DGEBA formulée est mélangée avec la polyamidoamine suivant deux rapports $r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$. Le rapport $r_{a/e} = 1,6$ est le rapport utilisé industriellement. Le rapport $r_{a/e} = 2,3$ correspond donc à un excès d'amine par rapport au produit commercial.

Les systèmes polymères préparés sont appliqués à l'aide d'un bar-coater sur les plaques polies (§ 3.4.1 du chapitre II). Le cycle de cuisson est identique à celui décrit dans le § 3.2 du chapitre II. Après cuisson, des échantillons de 7 x 7 mm² ont été découpés sur les plaques revêtues.

Dans le cas des analyses IRTF, des échantillons de revêtement ont été découpés à l'aide d'un microtome (Figure III.2). La découpe microtomique a été réalisée sur l'ensemble de l'épaisseur à l'aide d'un cryotome Leica RM 2165.

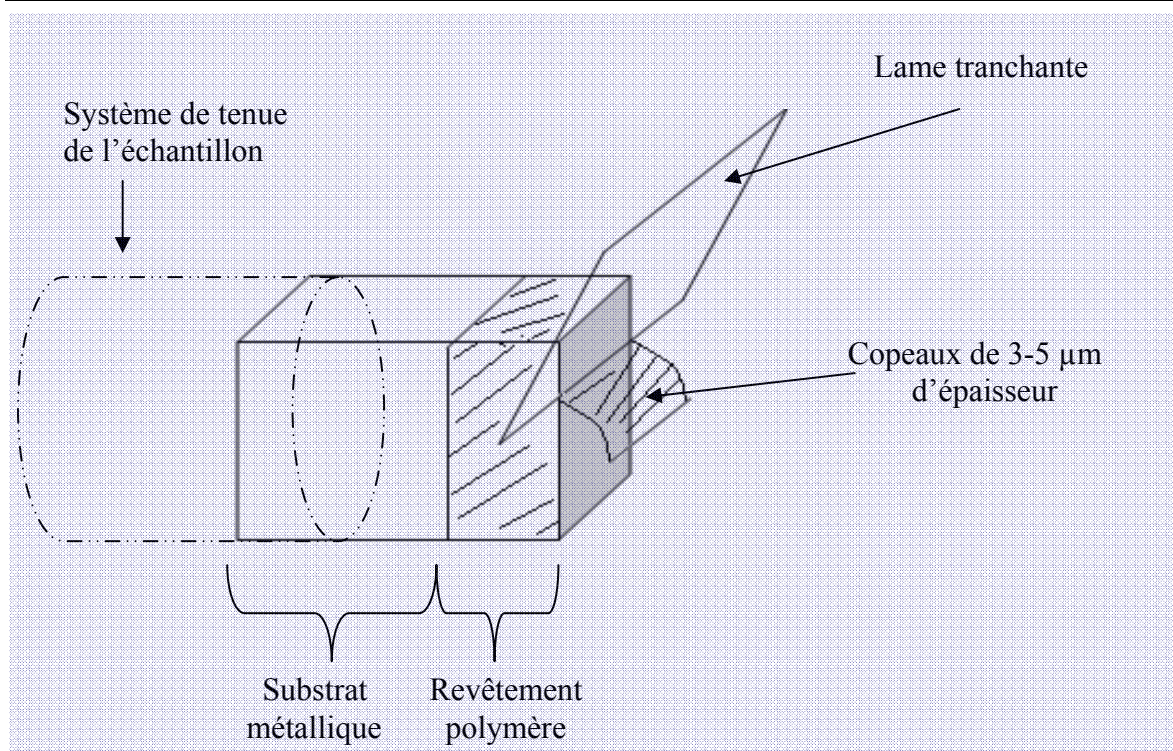


Figure III.2. Schéma de principe de la découpe microtomique des revêtements supportés.

2. Techniques et protocoles expérimentaux spécifiques à l'étude de l'interphase revêtement/substrat

2.1. Spectrométrie IRTF

Des copeaux de 3 à 5 μm d'épaisseur découpés par microtome ont été analysés au microscope IR en mode transmission. Un spectromètre FTIR Nexus (ThermoNicolet) a été utilisé avec le logiciel Omnic. Les spectres ont été enregistrés dans le domaine 4000 cm^{-1} à 600 cm^{-1} , sur 64 balayages et avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour chaque zone analysée, la mesure a été répétée sur trois à quatre copeaux différents pris sur des échantillons situés à différentes positions (Figure III.3), afin de vérifier sa reproductibilité et de limiter l'influence des hétérogénéités du revêtement. L'épaisseur de la zone analysée a été déterminée en additionnant l'ensemble des épaisseurs des copeaux prélevés. La totalité de l'épaisseur du revêtement a été ainsi balayée.

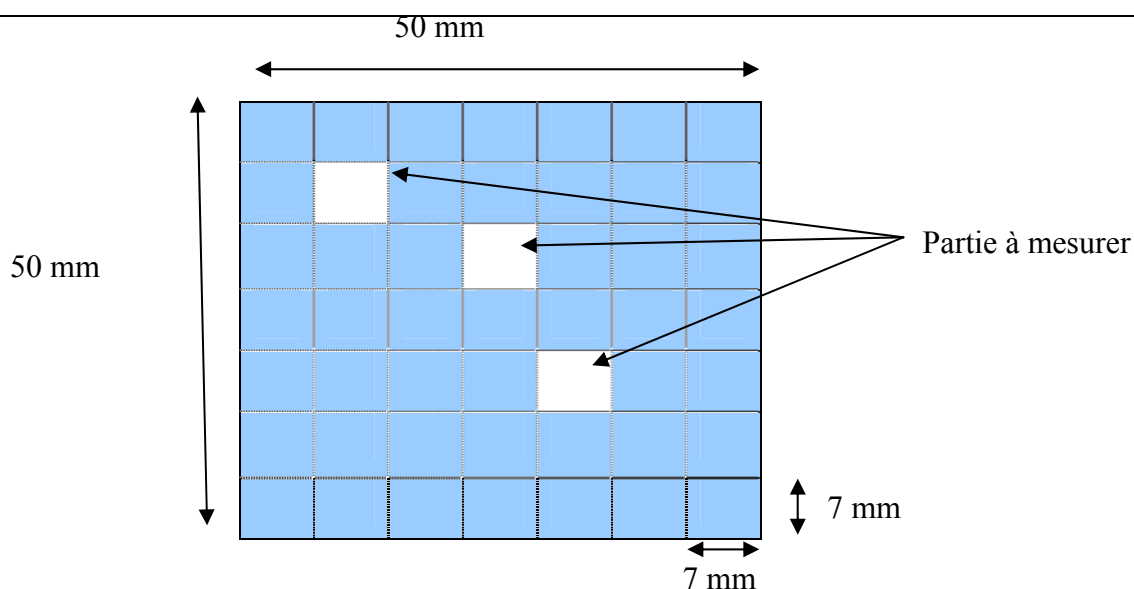


Figure III.3. Illustration des positions des zones analysées sur un échantillon revêtu de dimension $50 \times 50 \text{ mm}^2$.

Les proportions de fonctions chimiques précises appartenant à la matrice polymère ont été évaluées en effectuant le rapport des aires des bandes suivant la relation :

$$X = \frac{A_i}{A_{\text{réf}}} \quad \text{(III-1)}$$

avec A_i et $A_{\text{réf}}$ qui sont, respectivement, les aires des bandes d'absorbance de la fonction i et de la référence.

Dans notre travail, nous avons suivi deux fonctions chimiques correspondant aux rapports :

$$X_a = \frac{A_{3364 \text{ cm}^{-1}}}{A_{2926 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{et} \quad X_e = \frac{A_{915 \text{ cm}^{-1}}}{A_{829 \text{ cm}^{-1}}} \quad \text{(III-2)}$$

Le rapport X_a utilise les bandes situées autour de 2926 cm^{-1} et de 3364 cm^{-1} relatives respectivement aux groupes méthylènes CH_2 (bande de référence) et aux fonctions amines et « OH ». Le rapport X_e utilise les bandes à 915 cm^{-1} et 829 cm^{-1} qui sont, respectivement, caractéristiques de la fonction oxirane et de la vibration de déformation des liaisons double « C=C » du cycle aromatiques phényle (bande de référence). Les bandes vers 2926 cm^{-1} et 829 cm^{-1} sont choisies comme des bandes de référence car elles n'évoluent pas, vis-à-vis des bandes situées, respectivement, à 3364 cm^{-1} et 915 cm^{-1} .

Au cours de la réaction entre une amine et un époxy (§ 2.2.2 du chapitre I), on constate que la somme des groupes amine « -NH » et hydroxyle « -OH » reste constante. Autrement dit :

$$\sum(H_{\text{amine_restants}} + H_{\text{hydroxyles_issus_de_la_réaction_amine/époxy}}) = \sum(H_{\text{groupes_amine_initiaux}}) \quad \text{(III-3)}$$

Cependant, les absorptivités molaires infrarouges de ces deux types de groupements sont différentes et, de plus, dépendent des liaisons Hydrogène que chaque groupement crée. On sait que la valeur de X_a augmente quand le nombre de groupes amine ou hydroxyle augmente. On ne peut donc pas confirmer que l'augmentation de la valeur X_a est uniquement due à l'augmentation du nombre de groupements amines. Ce point sera clarifié grâce à la complémentarité des analyses IRTF et μ .T.A que nous présenteront par la suite.

2.2. Conditions expérimentales de mise en œuvre de la Micro Analyse Thermique (μ .T.A) pour l'étude de l'interphase au niveau de l'interface revêtement/substrat

Le terme de micro-analyse thermique est utilisé pour décrire une caractérisation ou une analyse localisée combinée avec une technique microscopique. Le principe est décrit en Annexe 3.

L'appareil utilisé est un TA Instrument 2990 Micro-Thermal Analyzer. La rugosité de l'échantillon influençant beaucoup les mesures de T_g [6], les échantillons sont polis ou coupés au microtome pour s'affranchir de ce paramètre.

Avant chaque mesure, l'appareillage est calibré grâce à un échantillon étalon de PET (polyéthylène téréphtalate) dans la gamme de température de -50°C à 300°C . Cette calibration en température se fait sur deux points : la température ambiante à 22°C et la fusion du PET à 260°C . Un balayage de l'échantillon à 40°C avec la sonde permet de choisir les points à analyser selon la distance δ de la surface métallique vers le revêtement massique (voir Figure III.16).

Pour chaque point de mesure, la température de transition vitreuse T_g de l'échantillon est déterminée à la suite d'un balayage en température à 15°C/s , entre 20°C et 150°C .

Les températures de transition vitreuse obtenues sont alors tracées en fonction de la distance δ à la surface métallique.

Trois échantillons de dimension $7 \times 7 \text{ mm}^2$ revêtus sont testés systématiquement (Figure III.3). Pour chacun de ces 3 échantillons, 3 localisations sont choisies pour les mesures de T_g à une distance δ donnée. Chaque valeur de T_g obtenue est donc la moyenne de 9 mesures.

2.3. Méthode et protocole expérimental des mesures de déflexion

2.3.1. Evaluation des contraintes internes

Les propriétés et les performances d'un système revêtu dépendent, entre autres, de l'adhérence entre le substrat et le revêtement, des propriétés intrinsèques du revêtement mais

aussi de l'interphase revêtement/substrat. La détermination expérimentale de grandeurs permettant d'évaluer, d'une part leurs propriétés mécaniques (module d'élasticité longitudinal, nature et taux des contraintes résiduelles,...) et, d'autre part de caractériser l'adhérence est donc une nécessité [7, 8]. Parmi les propriétés susceptibles d'avoir une influence majeure sur les performances du système revêtu, nous nous intéresserons plus particulièrement à la nature et au taux des contraintes résiduelles. Ces contraintes sont à l'origine de la réduction de l'adhérence et peuvent induire des fissures, craquelures, cloques dans le revêtement voire même sa délamination [9, 10]. Il est donc nécessaire d'évaluer ces contraintes internes afin de comprendre une partie du comportement mécanique des systèmes revêtus.

Lorsque le revêtement époxy est appliqué sur un substrat métallique, des contraintes internes se développent dans la couche organique au cours de la réticulation. Ces contraintes réduisent l'adhérence pratique et peuvent provoquer des fissures dans les matériaux du revêtement [9-12]. Le module d'Young et ces contraintes résiduelles sont les propriétés mécaniques les plus importantes du revêtement et leur détermination est nécessaire à la compréhension et à la simulation du comportement mécanique [13]. Diverses causes sont à l'origine de ces contraintes internes [8] :

- les réarrangements interfaciaux des atomes ou molécules à proximité du métal,
- la différence entre les coefficients de dilatation thermique du revêtement et du métal,

Pour évaluer les contraintes internes dans le revêtement, nous avons mené un essai de déflexion consistant à mesurer la déformation d'un clinquant d'acier revêtu. Après séchage, on observe que les échantillons d'acier revêtus présentent une courbure concave du côté du revêtement et convexe du côté du métal (Figure III.5). La nature des contraintes résiduelles est déterminée par le sens de la courbure des échantillons revêtus [11, 13]. La détermination du taux des contraintes résiduelles (modèle bicouche ou tricouche) nécessite l'évaluation du rayon de courbure initiale noté R_1 (voir Annexe 4) par la mesure de la flèche (α) des systèmes revêtus [11, 14]. Pour tous nos systèmes, nous obtenons uniquement des contraintes de compression. Dans le cadre de notre travail, nous nous limiterons à la caractérisation des rayons courbures R_1 et caractériserons ensuite l'épaisseur de la zone interphase créée par le changement de ce rayon de courbure sans aller jusqu'au calcul des contraintes internes.

Mécaniquement, en fonction des diverses hypothèses ou approximations utilisées, un substrat revêtu peut être assimilé soit à un système monocouche (l'épaisseur du revêtement est alors négligée), soit à un système bicouche (la zone interfaciale entre le substrat et le revêtement est d'épaisseur nulle ou considéré comme parfaite), soit à un système tricouche (l'interphase revêtement/substrat est considérée comme réelle) (Figure III.4).

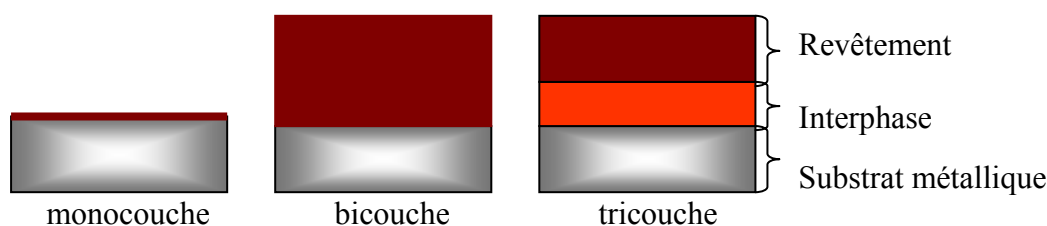


Figure III.4. Représentation des systèmes monocouche, bicouche et tricouche.

Dans notre système de revêtement primaire et dans les conditions qui nous intéressent, il est possible de définir trois régions : le substrat, le polymère, et la zone de transition (zone dont les propriétés sont différentes de celle du substrat) appelée aussi l'interphase.

2.3.2. Protocole expérimental

L'expression du rayon de la courbure initiale R_1 de nos systèmes est donnée par :

$$R_1 = L^2 / (8\alpha_{\max}) \quad \text{(III-4)}$$

où L est la longueur de l'échantillon et en faisant l'hypothèse que $L \gg \alpha_{\max}$

L'utilisation de cette expression, nous permet d'évaluer le rayon de la courbure initiale R_1 du système revêtement/substrat, à partir de la mesure de la déflexion maximal α_{\max} présentée par l'échantillon à mi-portée $L/2$. Afin de mesurer la déflexion α_{\max} présentée par les substrats revêtus, nous avons utilisé une machine de traction (Figure III.5). Le test est réalisé à la température ambiante (environ 25°C).

Le substrat revêtu est placé sur un support ayant une géométrie plane et une rigidité infinie afin d'éviter sa déformation pendant la sollicitation. Une courbe Force F -Déplacement α est enregistrée, avec F la réaction à la déformation du substrat revêtu. Dans la première partie (Zone A) de la courbe F - α , la pente mesurée est proportionnelle à la rigidité du substrat revêtu, alors que dans la seconde partie (Zone B) la pente mesurée est proportionnelle à la raideur du capteur de force. L'intersection de deux tangentes de la courbe F - α correspond à la déflexion maximale α_{\max} . Cette dernière est obtenue lorsque, pendant la sollicitation, la surface inférieure du substrat revêtu entre en contact avec la surface supérieure du support plan et rigide. A cet instant, un changement de pente de la courbe F - α se produit (Figure III.5).

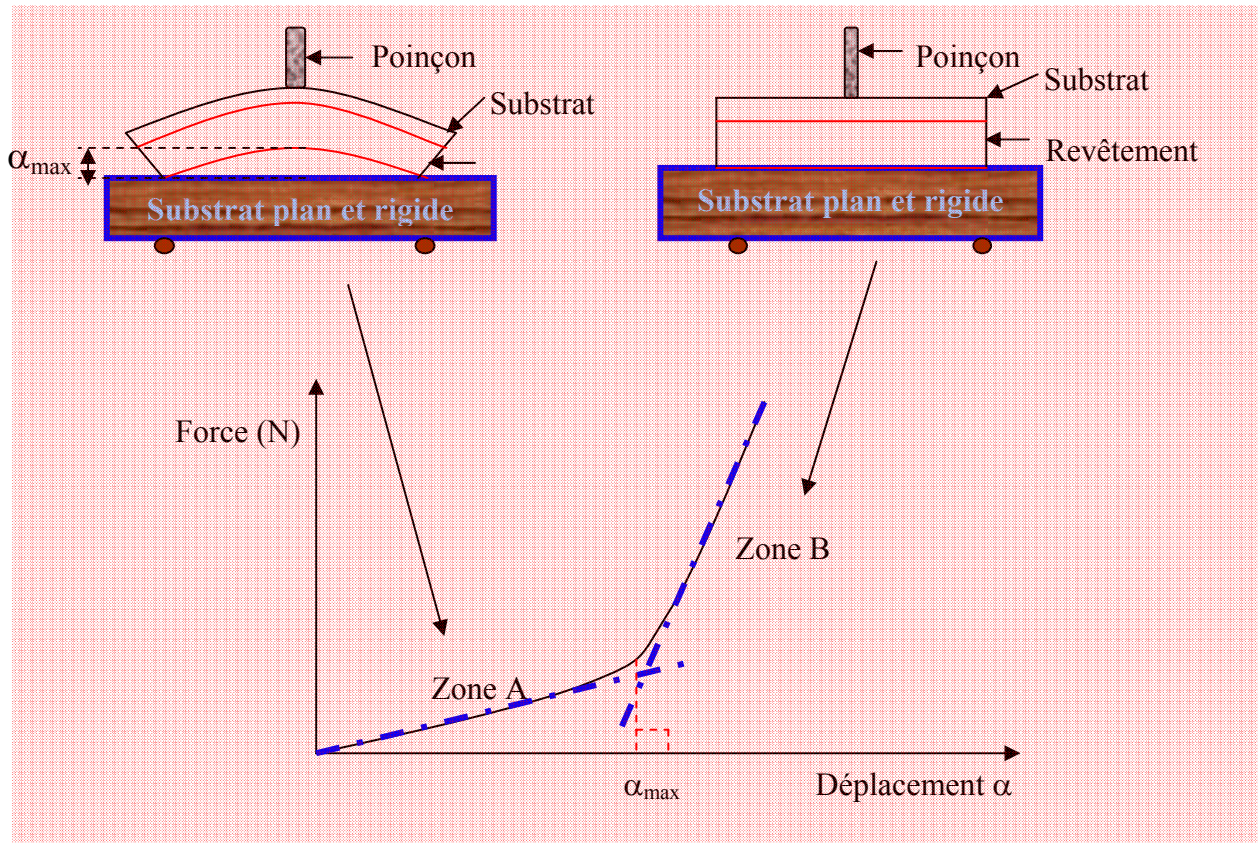


Figure III.5. Courbe Force – Déplacement pour un substrat revêtu placé sur un substrat plan et rigide : mesure de la déflexion maximale α_{max} .

Notre dispositif expérimental est constitué d'une machine de traction (Adamel-Lhomargy) utilisant le logiciel TestWorks et équipée d'un capteur de force de 100 N (pleine échelle) de sensibilité de $\pm 0,269$ N.

Les substrats métalliques utilisés sont des clinquants d'acier d'épaisseur 0,25 mm, de longueur 50 mm et de largeur 10 mm. Afin de s'émanciper de l'influence des substrats non revêtus, des essais à blanc ont été effectués parallèlement aux échantillons revêtus.

Le système de revêtement est le système de FHemp commercial ($r_{a/e} = 1,6$). Les systèmes DV n'ont pas pu être testés en raison de difficultés d'application ne permettant pas un contrôle satisfaisant de leur épaisseur et de leur homogénéité. Les substrats ont été appliqués par dip-coating avec la machine de traction d'Adamel-Lhomargy (Figure III.6). Pour chaque échantillon, une seule face du substrat est revêtue, l'autre est nettoyée à l'acétone. Les échantillons sont ensuite placés dans l'étuve et subissent un cycle de traitement thermique comme défini dans la partie § 3.2 du chapitre II.

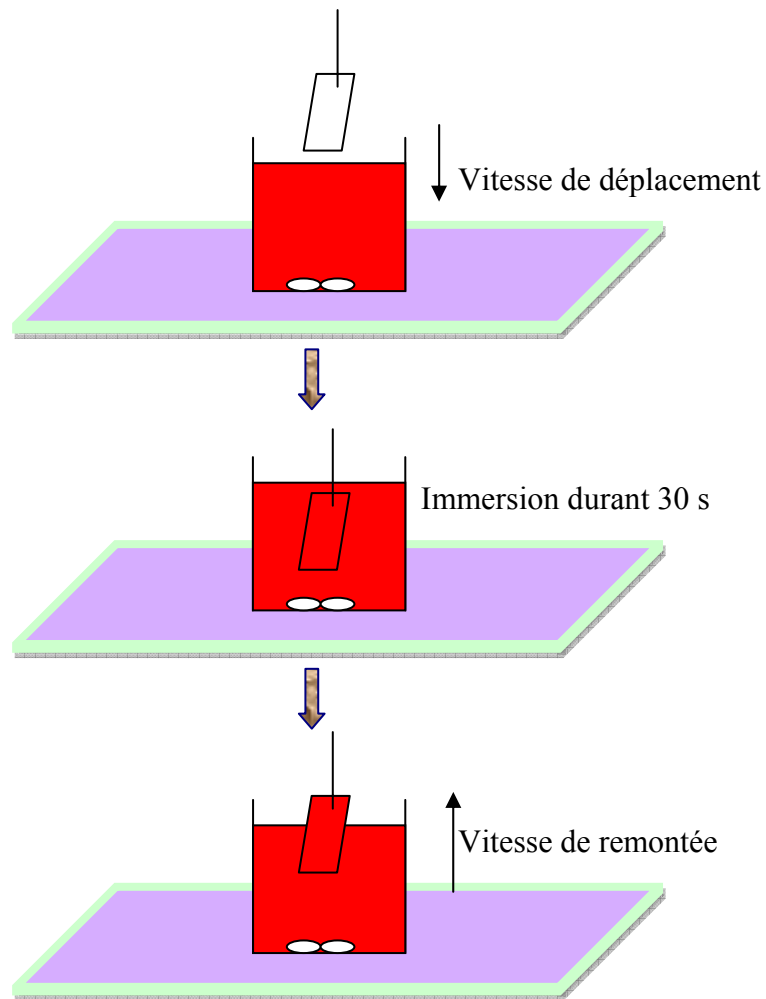


Figure III.6. Principe d'application du revêtement sur un substrat d'acier par dip-coating.

3. Caractérisations de la zone d'interphase revêtement /surface métallique sur des systèmes non vieillis

3.1. Evaluation des contraintes internes par des mesures de déflexion

3.1.1. Contrôle de l'épaisseur de revêtement appliqué par dip-coating

Comme décrit dans la partie § 2.3.2, les substrats ont été revêtus par dip-coating. Plusieurs vitesses sont utilisées pour obtenir les épaisseurs de revêtement désirées : deux vitesses de plongée (50 et 100 mm/min) et sept vitesses de remontée (10, 20, 50, 100, 200, 500 et 750 mm/min). L'influence de ces deux vitesses sur l'épaisseur du revêtement est représentée en Figure III.7.

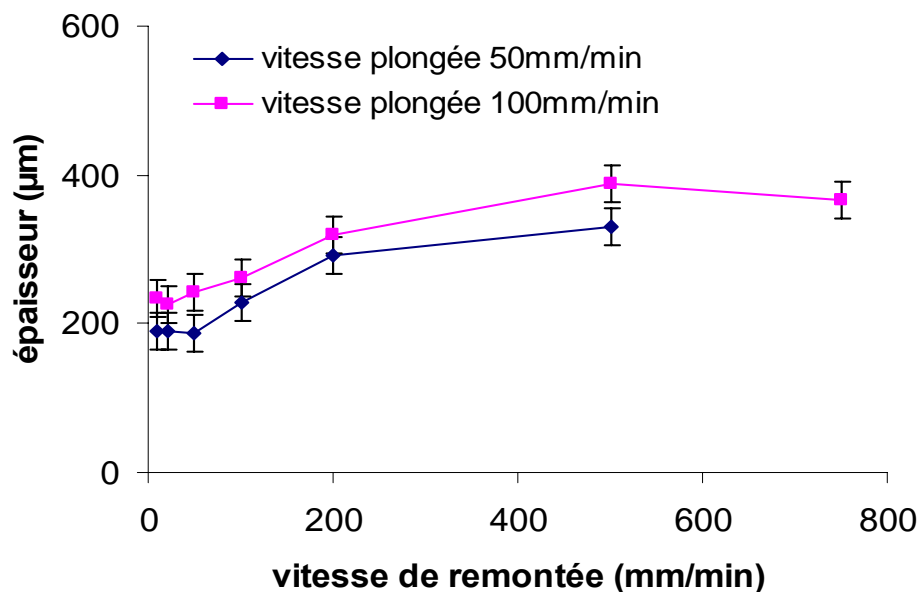


Figure III.7. Influence des vitesses de plongée et de remontée sur l'épaisseur du revêtement obtenue par dip-coating.

On constate que la vitesse de plongée modifie peu l'épaisseur obtenue. De plus, on peut observer que les épaisseurs obtenues sont quasi-identiques aux basses vitesses de remontée (10, 20, 50 mm/min) alors qu'à partir de 50mm/min et jusqu'à 500mm/min, celles-ci augmentent. En pratique, l'épaisseur reste constante entre 200 et 700 mm/min. Ces variations d'épaisseur sont expliquées par la viscosité, la densité, la tension de surface, la nature et la force gravimétrique du mélange [15-17]. Aux faibles vitesses de remontée, une petite quantité de revêtement est retenue sur le substrat, l'épaisseur obtenue est donc faible. Plus la vitesse de remontée augmente, plus la quantité de revêtement retenue augmente, l'épaisseur est donc plus importante. Plusieurs études ont essayé de relier épaisseur obtenue et la vitesse de remontée [18-21] mais cette relation doit tenir compte de la compétition entre deux forces : la force due à la remontée et la force gravimétrique du film. Avec une vitesse de remontée élevée (> 200mm/min), la quantité de solution retenue est importante. Cependant, si la durée d'évaporation est insuffisante, la force gravimétrique de la solution conduit le film en solution à se retirer avant la formation du film solide sur le substrat d'acier. L'épaisseur augmente donc très peu ou reste constante. Ceci est en accord avec l'étude de H.W. Fang et al. [17].

En ce qui concerne l'influence de la vitesse de plongée, on note un changement entre 50 et 100 mm/min. La durée de contact peinture liquide / substrat est ce qui différencie essentiellement ces deux vitesses. Plus la vitesse de plongée est élevée, plus les contacts en tous points de la surface du substrat sont homogènes. La quantité de revêtement retenue est alors supérieure.

En conséquence, pour obtenir des épaisseurs différentes nous avons choisi d'utiliser une vitesse de plongée de 100 mm/min et de faire varier la vitesse de remontée entre 20, 50, 100, 200, 500 et 750 mm/min.

3.1.2. Variation du rayon de la courbure initiale R_1 en fonction de l'épaisseur du revêtement

Les variations des déflexions maximales α_{\max} en fonction de l'épaisseur appliquée sont représentées par la Figure III.8. Ces valeurs de α_{\max} sont utilisées ensuite dans l'équation III-4 afin d'obtenir les valeurs du rayon de courbure R_1 .

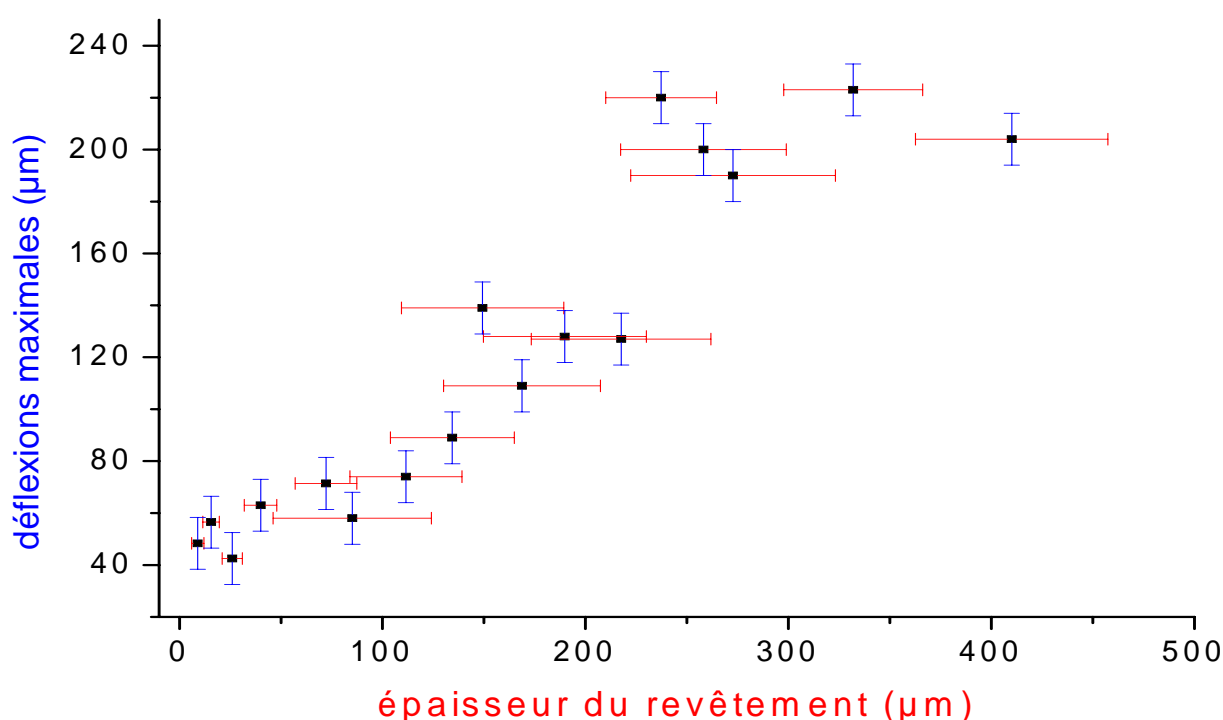


Figure III.8. Evolution des déflexions maximales α_{\max} en fonction de l'épaisseur du revêtement.

La variation du rayon de courbure en fonction de l'épaisseur sèche du revêtement est représentée en Figure III.9. Deux régions distinctes sont mises en évidence. La première correspond à une diminution du rayon de courbure (ou à une augmentation de la déflexion maximale α_{\max}) avec l'augmentation d'épaisseur ($0 < \text{épaisseur} < 200 \mu\text{m}$). La seconde région est décrite par une très faible variation du rayon de courbure (quasi-constant) en fonction de l'épaisseur.

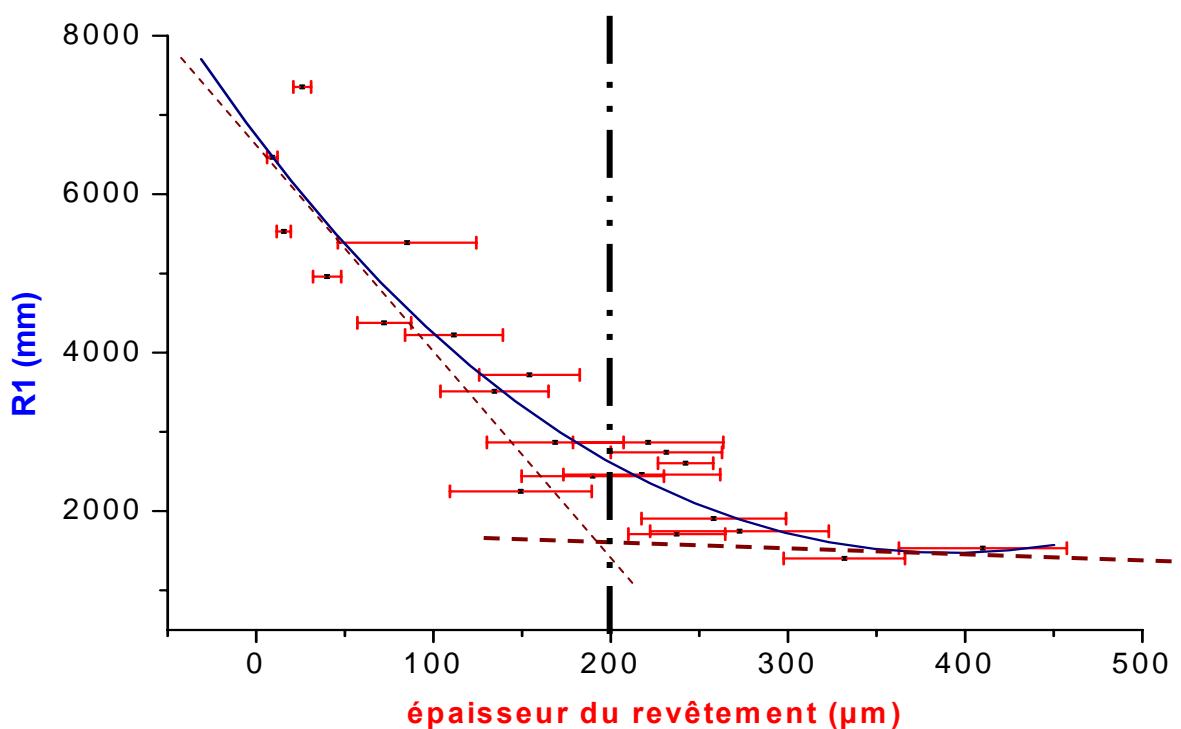


Figure III.9. Variation du rayon de courbure en fonction de l'épaisseur du revêtement.

Les contraintes internes générées lors du séchage et du traitement thermique de ces substrats revêtus et les réarrangements des molécules à l'interface sont les causes de l'apparition et des différences du rayon de courbure R_1 . Le rayon de courbure R_1 est relié à la contrainte interne selon les équations A4-1 et A4-2 (voir Annexe 4). Dans l'étude de Bouchet [8], la zone correspondant à la diminution de R_1 est considérée comme une zone d'interphase ayant des propriétés mécaniques différentes de celles du revêtement massif pour lequel R_1 est constant. Dans notre travail, on retrouve bien cette zone d'interphase présentant des propriétés mécaniques différentes de celles du revêtement massif. L'épaisseur de la zone interphase serait donc d'environ 200 μm .

Ainsi, dans la limite de la précision des mesures, cette méthodologie basée sur une mesure de déflexion nous a permis d'observer une zone d'interphase assez large (200 μm). La zone du revêtement à proximité immédiate du substrat métallique (jusqu'à une dizaine microns) n'est pas étudiée précisément dans la littérature. On va donc s'intéresser, dans la suite de ce travail, aux observations de cette partie de l'interphase par spectrométrie IRTF et $\mu\text{T.A}$.

3.2. Etudes des systèmes DGEBA/ Polyamidoamine (DV) par IRTF et $\mu\text{T.A}$

La précision et la résolution spatiale de ces techniques expérimentales permettent d'envisager une caractérisation plus fine de la zone d'interphase. Nous allons les mettre en

œuvre, dans un premier temps, sur des systèmes simplifiés DGEBA/Polyamidoamine (DV) présentant des rapports $r_{a/e}$ différents.

3.2.1. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses IRTF

Quatre systèmes DV ($r_{a/e} = 0.5; 1.0; 1.6; 2.3$) sont préparés comme décrit au § 1. Les échantillons sont caractérisés par IRTF et les spectres infrarouges ainsi que le calcul des rapports X_a et X_e en fonction de la distance δ depuis la surface métallique sont réalisés pour ces 4 systèmes.

Nous pouvons observer, en particulier pour le système $r_{a/e} = 0,5$, l'évolution de X_e avec la distance δ qui montre clairement l'évolution du nombre de groupes époxy dans le revêtement. Un exemple d'évolution de spectres IRTF, entre 2000 et 4000 cm^{-1} , en fonction de la distance δ par rapport à la surface du substrat est donné par la Figure III.10 pour ce système.

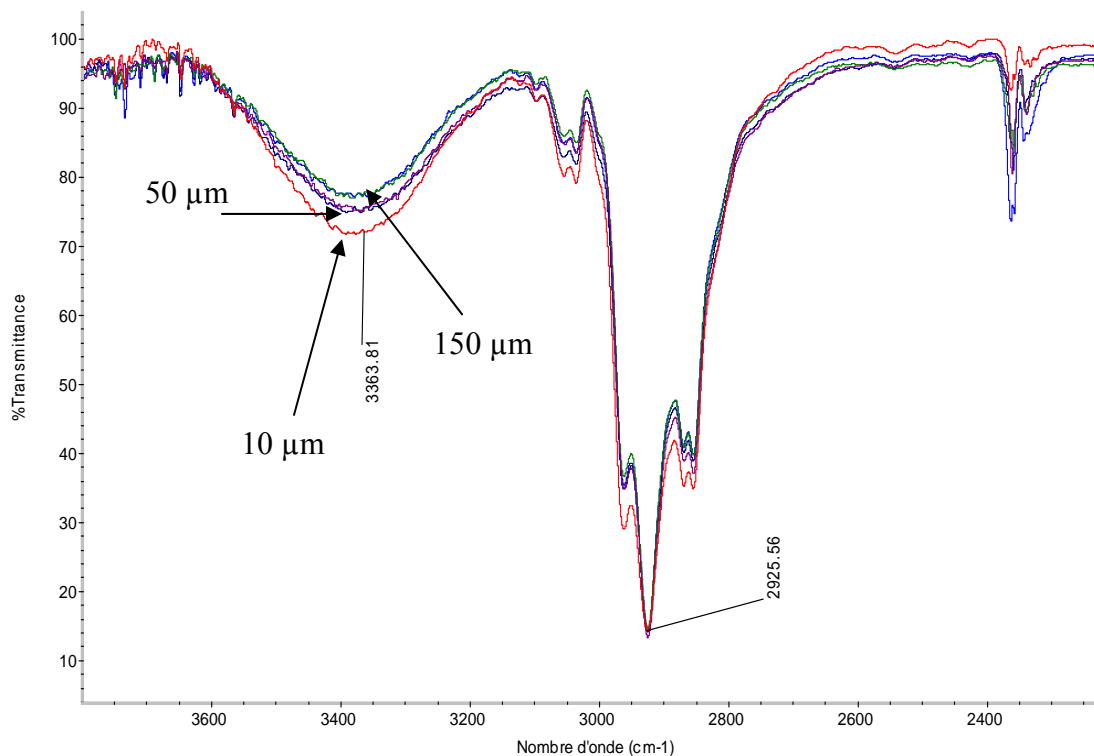


Figure III.10. Spectres IRTF du système époxy/polyamidoamine DV $r_{a/e} = 0,5$ à différentes distances ($10\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$, $150\mu\text{m}$) du substrat métallique.

La valeur X_a est également calculée. Cependant, pour des raisons de clarté de présentation des résultats, nous avons utilisé la valeur de X_{a_s} , c'est-à-dire le rapport X_a normalisé par la valeur de X_a du revêtement massique, c'est-à-dire mesurée loin du substrat métallique :

$$X_{a_s} = X_a / X_a \text{ du revêtement massique} \quad (III-5)$$

La valeur de X_{a_s} pour le revêtement massique est donc égale à 1.

L'évolution des valeurs de X_{a_s} est tracée en fonction de la distance δ de la surface du substrat métallique (Figure III.11). On observe assez clairement deux zones : une zone 1 pour $\delta < 40\mu\text{m}$ et une zone 2 pour $\delta > 40\mu\text{m}$. La valeur de X_{a_s} varie fortement dans la zone 1 et reste quasi constante dans la zone 2.

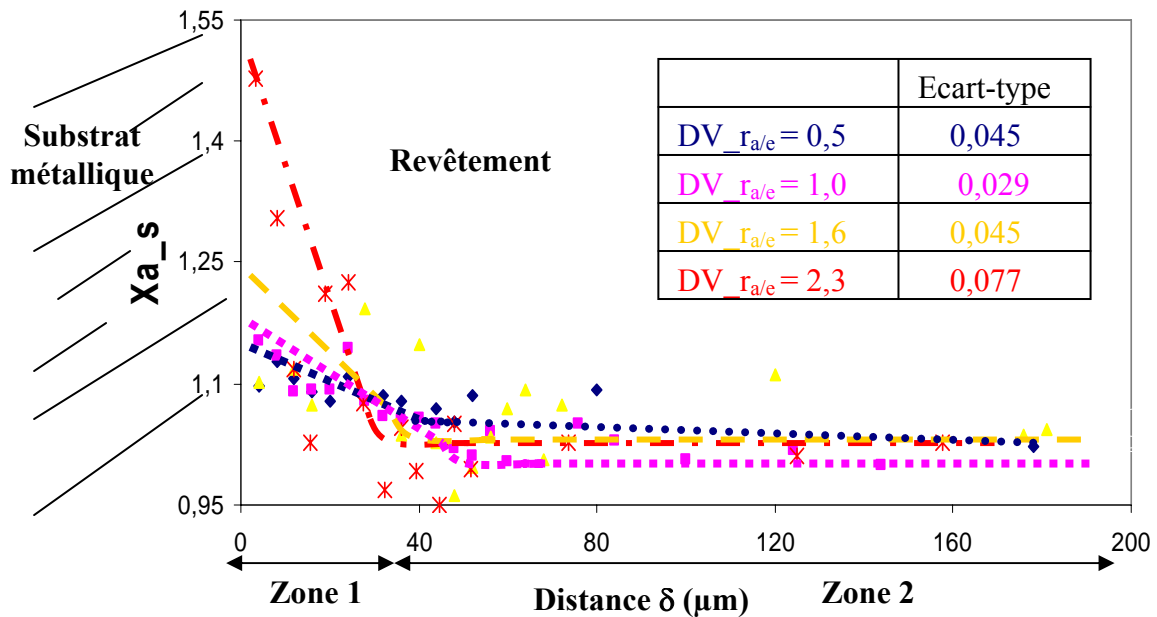


Figure III.11. Evolution de X_{a_s} des systèmes époxy/polyamidoamine ($r_{a/e} = 0,5, 1,0, 1,6$ et $2,3$) en fonction de la distance δ .

Conformément à ce qui a été exposé dans la partie § 2.1, l'augmentation de la valeur de X_a résulte non seulement de l'augmentation du nombre de groupes amino-hydrogène, mais aussi de l'augmentation du nombre de groupes hydroxyles générés durant la réticulation entre époxy et polyamidoamine dans le revêtement. Nous avons donc vérifié ceci en suivant l'évolution de la bande oxirane vers 915 cm^{-1} . Cette bande n'est observée que sur les spectres du rapport $r_{a/e} = 0,5$. L'évolution de cette bande et celle du rapport X_{e_s} (défini identiquement à X_{a_s} par l'équation III-6), dans le cas du mélange $r_{a/e} = 0,5$ en fonction de la distance δ , sont représentées, respectivement, par la Figure III.12 et la Figure III.13.

$$X_{e_s} = X_e / X_e \text{ du revêtement massique} \quad (III-6)$$

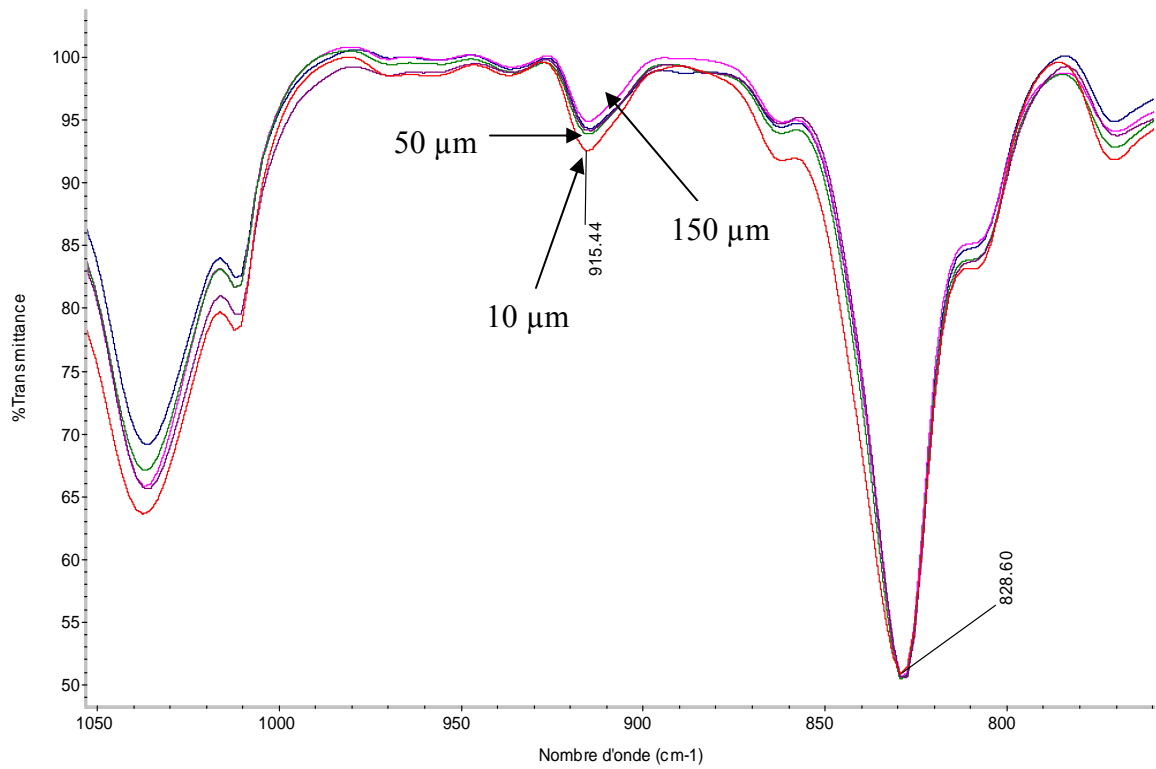


Figure III.12. Spectres IRTF du système époxy/polyamidoamine (DV) $r_{a/e} = 0,5$, à différentes distances ($10\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$ et $150\mu\text{m}$) de la surface du substrat métallique.

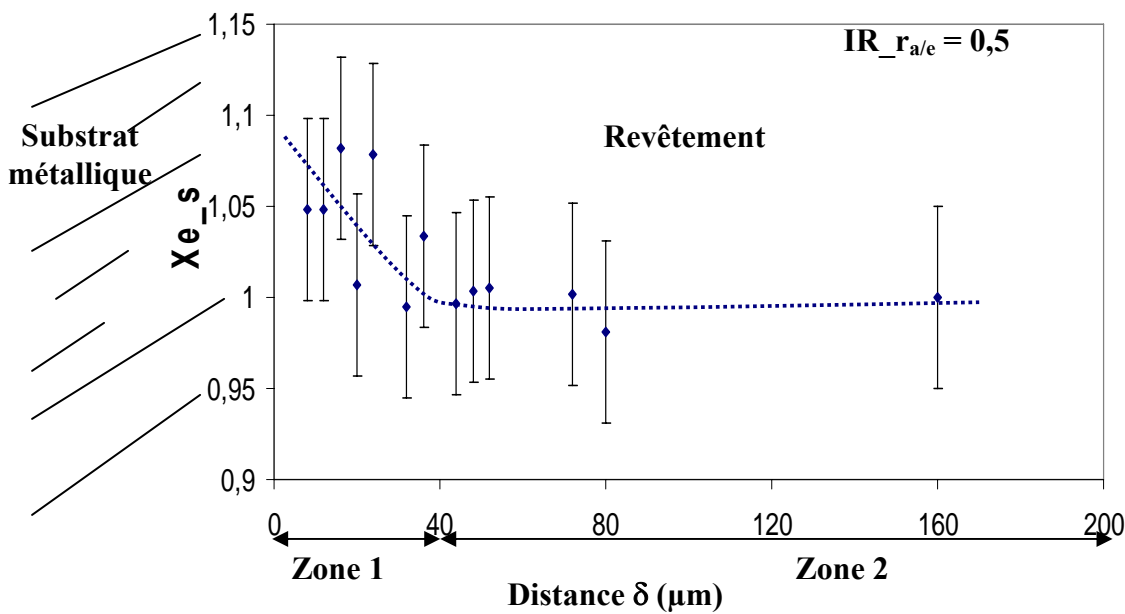


Figure III.13. Evolution de X_{e_s} , pour le système époxy/polyamidoamine (DV) $r_{a/e}=0,5$, en fonction de la distance δ .

Deux zones sont également observées comme dans le cas des évolutions de X_{a_s} (Figure III-11) : $\delta < 40\mu\text{m}$ et $\delta > 40\mu\text{m}$. De plus, la Figure III.13 montre clairement une diminution de X_{e_s} (ou X_e), donc une diminution de la quantité d'époxy lorsqu'on va de la surface métallique vers le revêtement massif.

Au § 2.1, nous avons fait l'hypothèse que la diminution de X_{a_s} (Figure III.11), lorsqu'on s'éloigne de la surface métallique, pouvait provenir d'une diminution des groupes hydroxyles, c'est-à-dire d'une diminution du taux de réticulation époxy/polyamidoamine, ou d'une ségrégation des amines à la surface du substrat (diminution de la concentration en amine en s'éloignant du substrat). En tenant compte de l'évolution des groupements oxirane dans le cas $r_{a/e} = 0,5$ (Figure III-12), ces deux hypothèses peuvent être résumées par la Figure III.14. L'hypothèse « b » qui correspond à la diminution du taux de réticulation et/ou à la ségrégation de l'amine vers l'interface métallique semble la plus probable. En effet, plusieurs auteurs ont déjà montré que le durcisseur amine pouvait s'adsorber à la surface métallique [22-25].

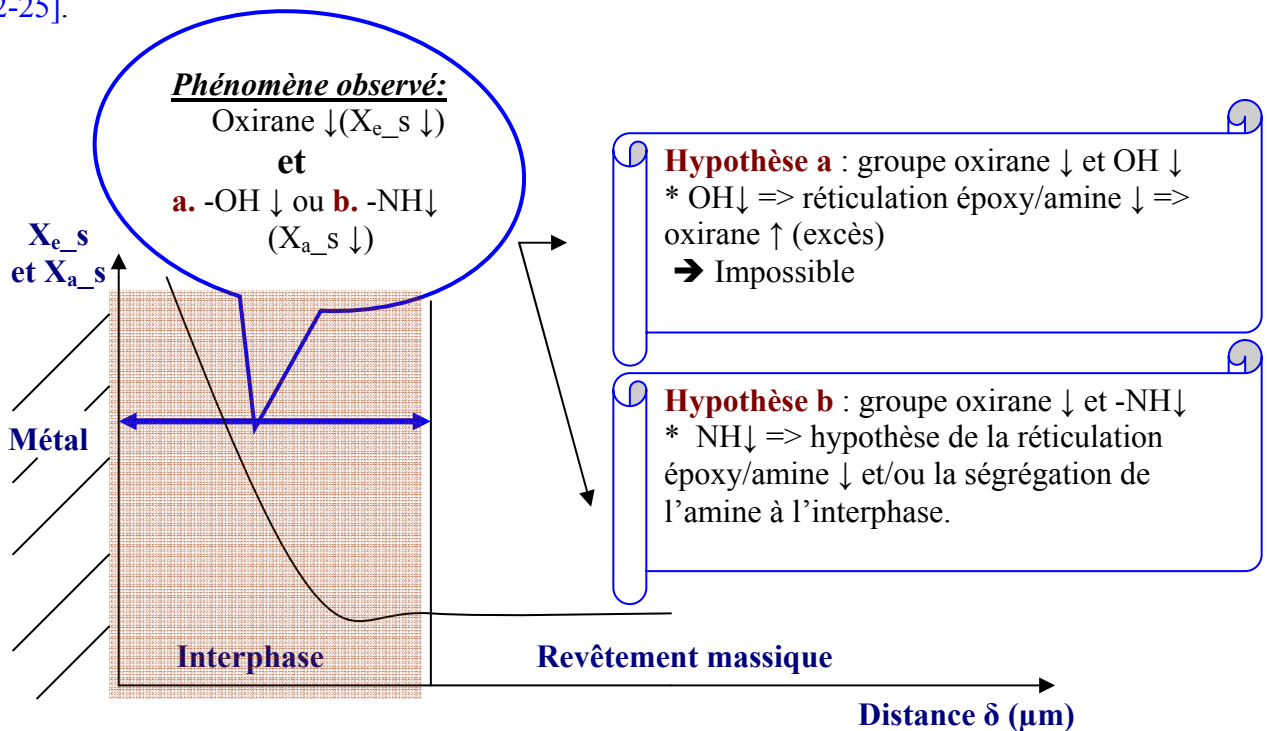


Figure III.14. Evolution de X_{e_s} et X_{a_s} en fonction de la distance δ montrant la ségrégation des groupements amine et oxirane dans la zone d'interphase.

En représentant les résultats de X_a d'une manière différente, nous pouvons mieux mettre en évidence la ségrégation des amines. Pour cela, nous avons défini ΔX_a tel que :

$$\Delta X_a = X_{a_s_max} - 1 \quad \text{(III-7)}$$

où $X_{a_s_max}$ est la valeur de X_{a_s} à l'interface revêtement/substrat,

$1 = X_{a_s}$ dans le revêtement massif = (X_a dans le revêtement massif / X_a dans le revêtement massif).

Si ΔX_a est tracé en fonction du rapport $r_{a/e}$ (Figure III.15), on voit qu'il est toujours supérieur à zéro, même lorsque on est en déficit d'amine dans le mélange initial ($r_{a/e} = 0,5$). Ceci montre bien que, dans la zone d'interphase ($\delta < 40\mu\text{m}$), la concentration en amine est toujours supérieure à celle de du revêtement massique.

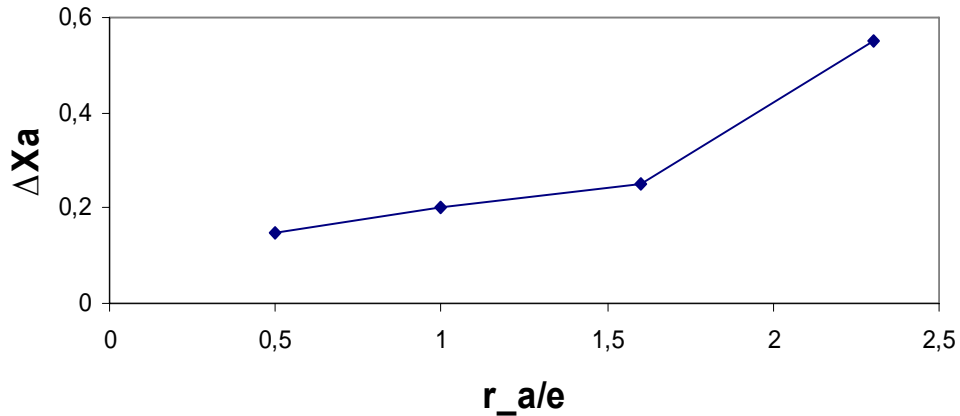


Figure III.15. Variation de ΔX_a du revêtement en fonction de $r_{a/e}$.

3.2.2. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses $\mu.T.A$

Afin de préciser et de confirmer ces différences de comportement dans l'interphase, nous avons suivi l'évolution de la température de transition vitreuse (T_g) en fonction de la distance δ , grâce à la $\mu.T.A$. Avant de procéder aux mesures de T_g , la région de l'interface revêtement polymère/substrat métallique est identifiée par un premier balayage de la sonde, (Figure III.16-a). Nous pouvons observer deux régions bien différentes grâce à la différence de conductivité thermique du substrat métallique et du revêtement polymère. La surface métallique (plus brillante) correspond à la partie la plus thermiquement conductrice.

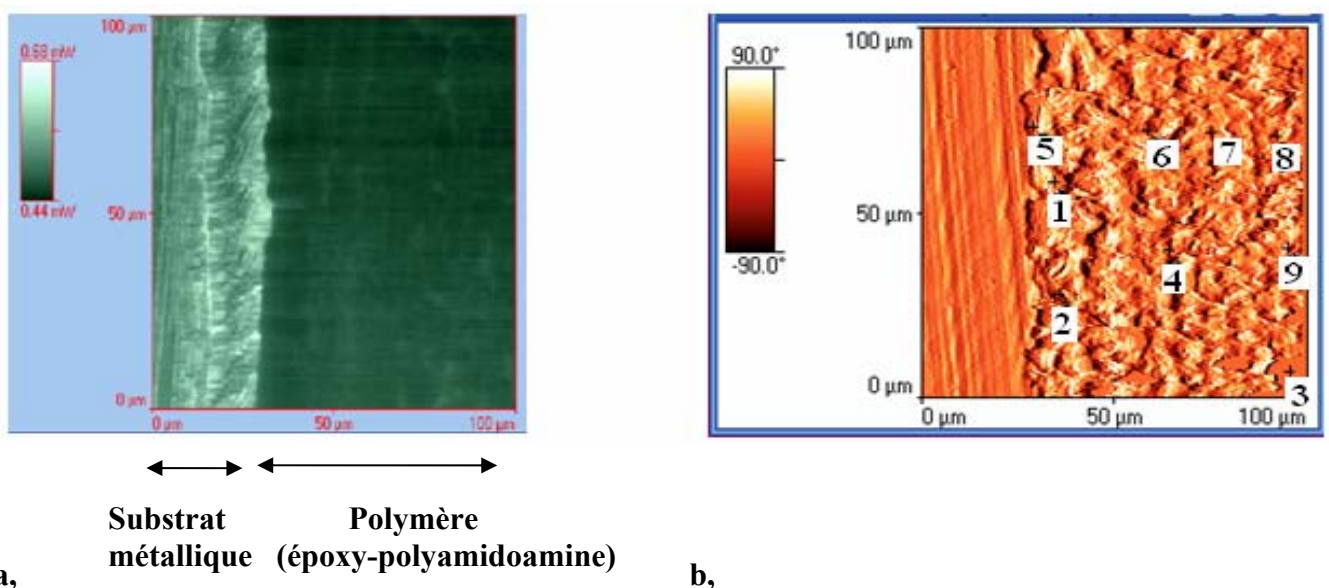


Figure III.16. Balayage en conductivité thermique par $\mu.T.A$ de la région à l'interface revêtement polymère/substrat métallique (ici $r_{a/e} = 2,3$).

A partir de cette image, des points de mesure sont positionnés pour réaliser les mesures de T_g (Figure III.16-b). Le résultat des mesures de T_g pour chaque rapport $r_{a/e}$ est résumé dans la Figure III.17. Chaque point représente la moyenne d'au moins 9 mesures.

La zone interphase est également observée : on note une diminution sensible de la température de transition vitreuse du revêtement quand on se rapproche de la surface métallique (quand δ diminue) à partir d'une distance δ comprise entre 40 et 80 μm . Cette diminution peut être reliée à la présence d'amine libre dans l'interphase qui pourrait agir par effet de plastification. Ce résultat va donc dans le sens de l'hypothèse, avancée précédemment, de la ségrégation d'amine à l'interface.

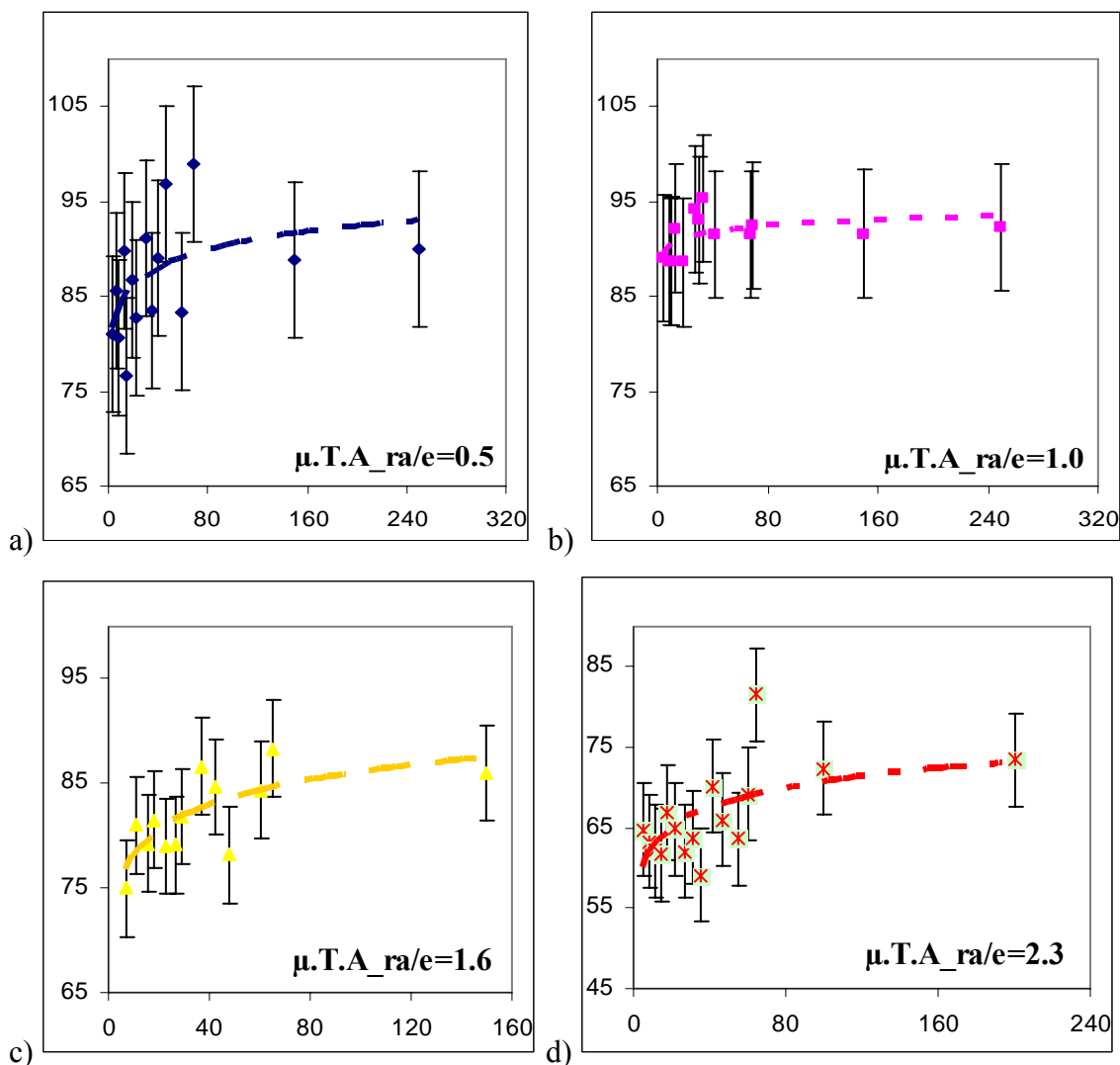


Figure III.17. Evolution de T_g du revêtement époxy/polyamidoamine (DV) en fonction de la distance δ par rapport à la surface métallique : a, $r_{a/e} = 0,5$; b, $r_{a/e} = 1,0$; c, $r_{a/e} = 1,6$; d, $r_{a/e} = 2,3$ (chaque point représente la moyenne d'au moins 9 mesures).

Dans le but de conforter notre hypothèse, nous avons examiné la variation de T_g en fonction du rapport X_{a_s} , autrement dit, en fonction de la quantité d'amine dans le revêtement polymère (Figure III.18).

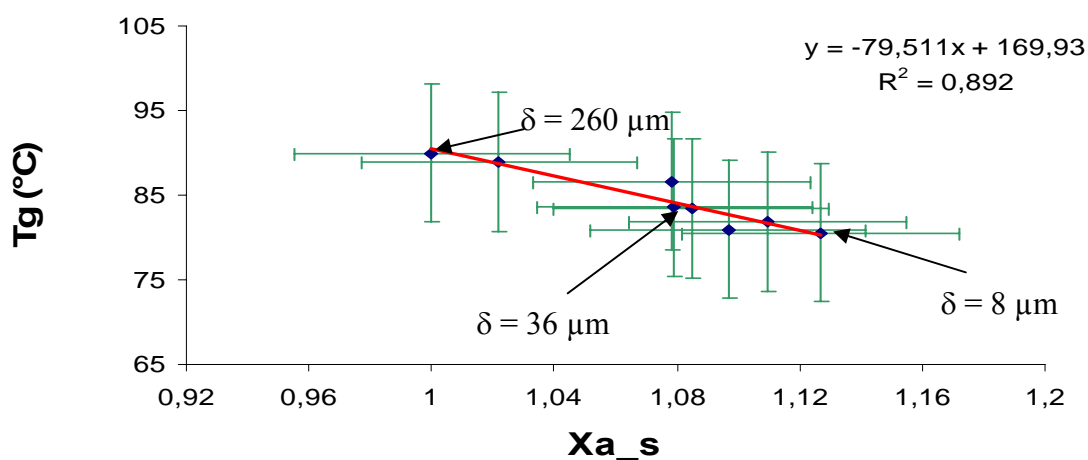


Figure III.18. Variation de T_g du revêtement époxy/polyamidoamine (DV) en fonction de X_{a_s} pour différentes distances δ (cas de $r_{a/e} = 0,5$).

On note clairement que la T_g décroît avec la valeur de X_{a_s} , c'est-à-dire avec l'excès d'amine dans le revêtement, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [26-28]. Comme observé pour $r_{a/e} = 0,5$, pour les 3 autres rapports $r_{a/e}$, la T_g varie dans une gamme d'environ 15°C de la surface du substrat métallique vers le revêtement massif.

Par contre, la valeur autour de laquelle T_g varie entre la surface métallique et le revêtement massif dépend du rapport époxy/amine dans le mélange initial (Figure III.19).

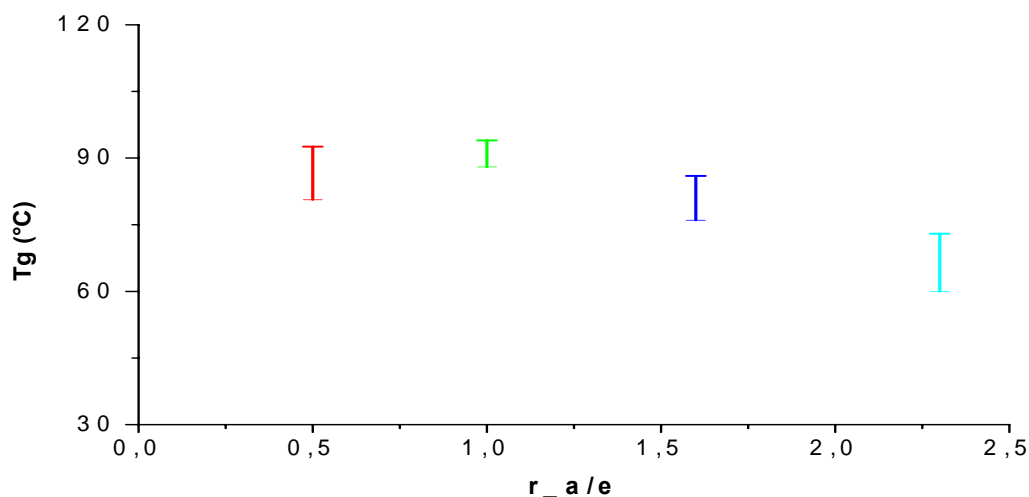


Figure III.19. Evolution de la valeur de T_g du revêtement en masse (hors de la zone influencée par la surface métallique) en fonction du rapport $r_{a/e}$.

En effet, lorsque l'amine (ou l'époxy) est en excès, les molécules excédentaires ne participent pas à la réaction de réticulation, ou occupent les extrémités du réseau. Cela induit donc une réticulation incomplète et laisse des fonctions chimiques (amines ou époxy) disponibles [27]. Cette sous réticulation entraîne une valeur de T_g inférieure à celle du réseau entièrement réticulé. Dans notre cas, avec $r_{a/e} \geq 1$, plus la quantité d'amine dans le mélange initial est élevée, c'est-à-dire plus $r_{a/e}$ augmente, plus la température de transition vitreuse du revêtement est basse. En effet, lorsque $r_{a/e} = 0,5$ (déficit en polyamidoamine ou excès d'époxy), la T_g est pratiquement aussi élevée ($81^\circ\text{C} - 93^\circ\text{C}$) que pour $r_{a/e}=1$, tandis que dans le cas des systèmes $r_{a/e} = 1,6$ ou $2,3$ (en excès d'amine), la T_g varie de 76 à 86°C et de 60 à 73°C respectivement, donc dans des gammes sensiblement plus basses que pour $r_{a/e}=1$.

Une explication possible à ce comportement est une homopolymérisation entre les groupes époxy, donc constitution d'un réseau, lorsque l'époxy est en excès [26]. Par contre, il ne peut y avoir d'homopolymérisation dans le cas d'un excès d'amines. La T_g obtenue dans le cas d'un excès en époxy (ou d'un déficit d'amine) est donc plus élevée que la T_g obtenue dans le cas d'un excès d'amine ($r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$).

La présence de polyamidoamine dans l'interphase ainsi que l'influence de la quantité d'amine en excès à l'interphase sur la T_g du revêtement polymère est clairement visible dans le cas de $r_{a/e} = 2,3$. Le ΔX_a atteint son maximum à $0,55$ (Figure III.15) et correspond à une température de transition vitreuse T_g minimale entre 60°C et 73°C (Figure III.17.d). A l'inverse, la T_g atteint son maximum (88°C à 94°C) avec un rapport $r_{a/e}$ stœchiométrique.

Nous pouvons donc supposer un schéma de la structure du réseau de réticulation de notre système, en fonction de la valeur de $r_{a/e}$, tel que proposé dans la Figure III.20.

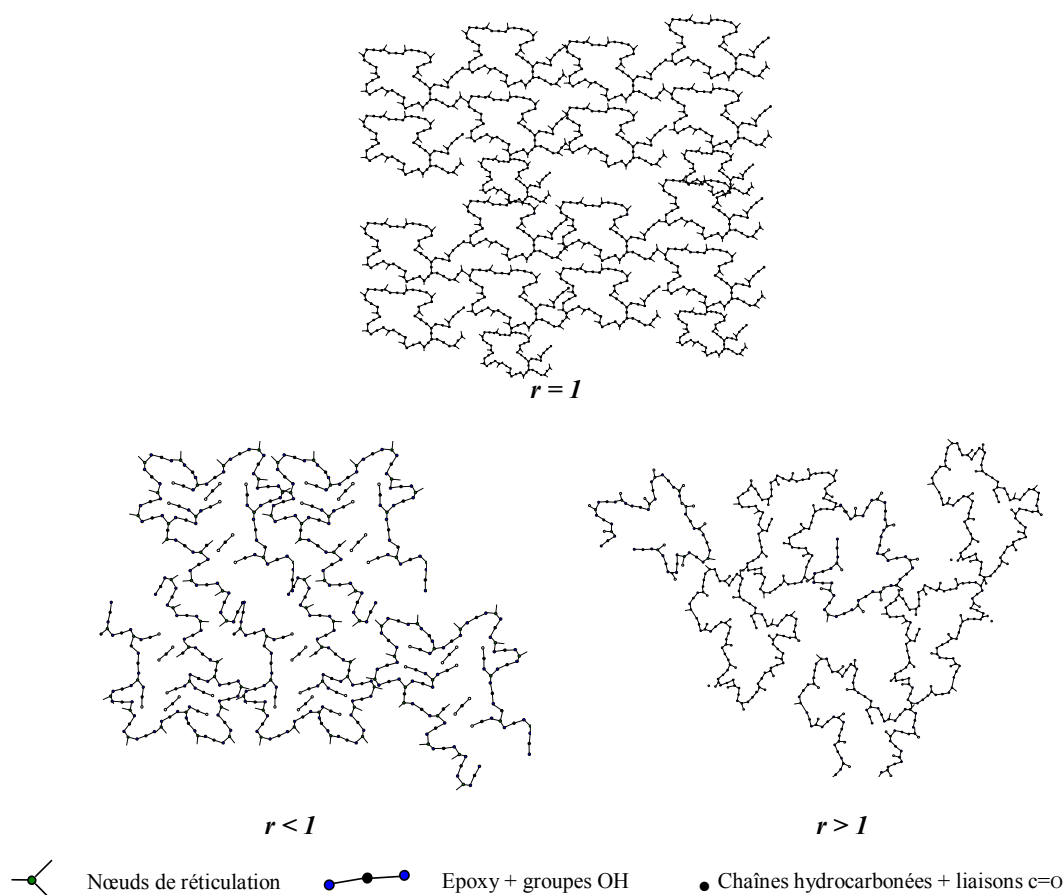


Figure III.20. Schématisation du réseau de notre système DGEBA-Polyamidoamine [29].

3.2.3. Bilan des analyses IRTF et μ . T.A sur les systèmes époxy/polyamidoamine (DV)

En spectroscopie IRTF et en micro-analyse thermique (μ . T.A), nous avons obtenu des résultats intéressants concernant la structure et l'organisation de l'interphase revêtement/substrat métallique.

Dans le cas des systèmes DV non vieillis, une ségrégation d'amine vers la surface métallique est observée. La quantité d'amine est plus élevée dans la région qui va de l'interface revêtement/substrat à une distance δ comprise entre 40 et 80 μm vers le revêtement massif, autrement dit, la zone d'interphase. Au-delà de cette distance, la quantité d'amine reste pratiquement constante. Cette ségrégation induit une diminution de la température de transition vitreuse T_g du revêtement. La différence de T_g entre l'interphase revêtement/substrat et le revêtement massif est comprise entre 10 et 20°C pour tous les systèmes DV ($r_{a/e} = 0,5 ; 1,0 ; 1,6$ et 2,3). Par ailleurs, la T_g dépend du rapport $r_{a/e}$: quand l'amine ou l'époxy est en excès ($r_{a/e} = 0,5 ; 1,6$ et 2,3), le réseau tri-dimensionnel n'est pas optimal, la mobilité macromoléculaire est plus élevée et la T_g plus basse. La T_g maximale est atteinte pour la stœchiométrie.

3.3. Caractérisation de l'interphase dans le cas du système FHemp

Pour le système FHemp, les deux rapports $r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$ ont été utilisés pour déterminer la présence d'une zone d'interphase. Le rapport $r_{a/e}=1,6$ est le rapport utilisé industriellement pour cette formulation. Le rapport $r_{a/e} = 2,3$ correspond donc à un excès d'amine.

En effet, travaillant sur le même système FHemp commercial (avec $r_{a/e} = 1,6$), A. Astruc [29] avait identifié par IRTF une zone d'interphase « chimique » grâce à la détection des fonctions OH et/ou amines près de l'interface métallique. Or, compte tenu de la sensibilité de la méthode, il avait également montré les difficultés pour identifier cette zone d'interphase «chimique». Dans notre travail, nous avons donc augmenté la quantité d'amine initiale pour faciliter la mise en évidence de cette zone. C'est pourquoi le rapport $r_{a/e}=2,3$ a été choisi pour mener le travail sur le système FHemp.

L'évolution des spectres IRTF dans la gamme 2000 à 4000 cm^{-1} , en fonction de la distance δ par rapport à la surface du substrat, pour le système FHemp ($r_{a/e} = 2,3$) est donnée par la Figure III.21.

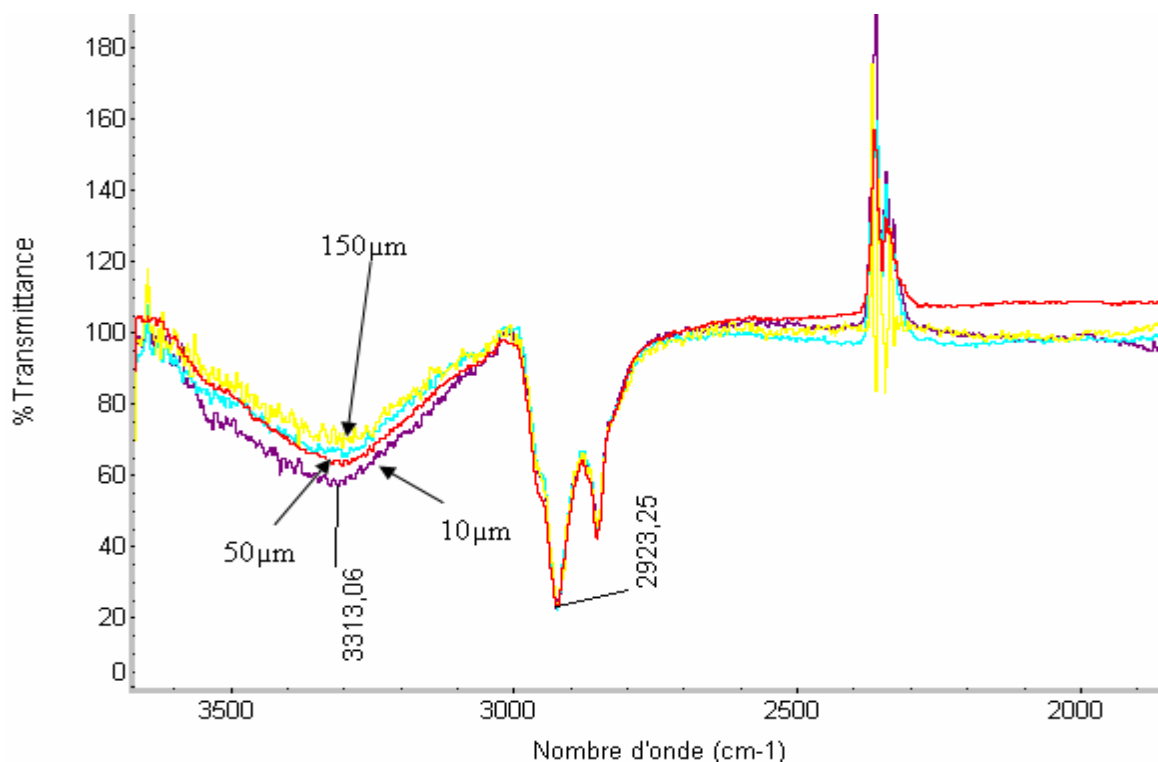


Figure III.21. Spectres IRTF dans la gamme 2000 à 4000 cm^{-1} pour le système commercial FHemp ($r_{a/e} = 2,3$) à différentes distance δ ($10\mu\text{m}$, $50\mu\text{m}$ et $150\mu\text{m}$) du substrat métallique.

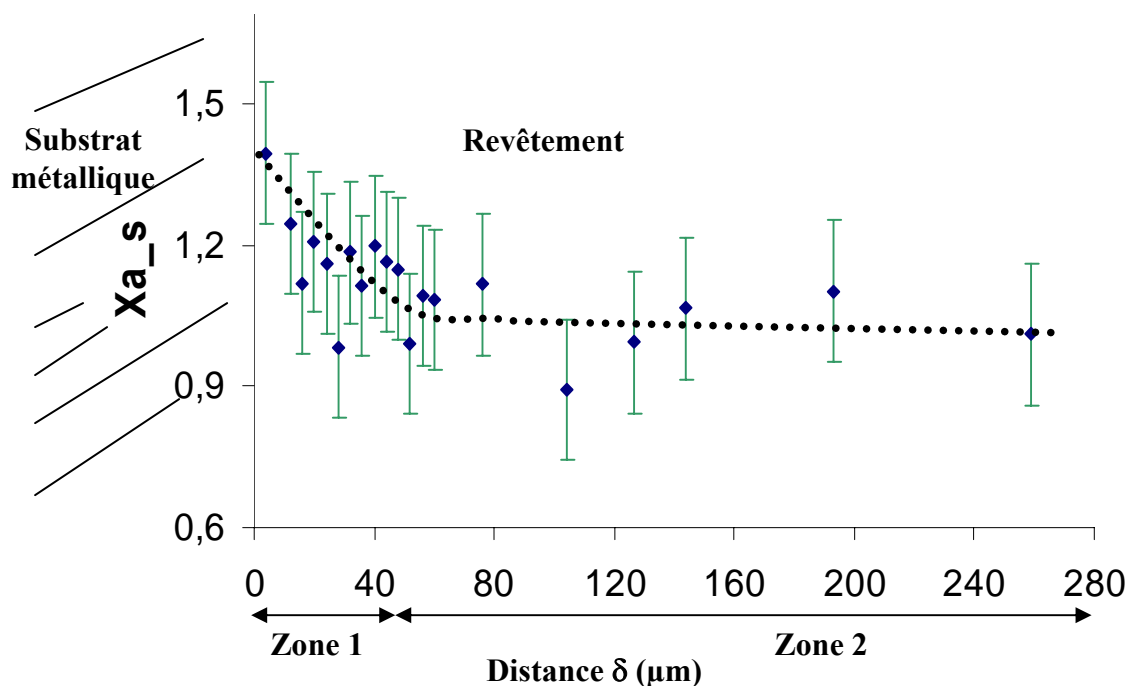


Figure III.22. Evolution de X_{a_s} pour le revêtement FHemp ($r_{a/e} = 2,3$) en fonction de la distance δ du substrat métallique.

Les valeurs de X_{a_s} et de ΔX_a sont calculées de la même manière que pour le système DV (équations III-5 et III-7) pour les 2 valeurs de $r_{a/e}$ étudiées ici. L'évolution de X_{a_s} , pour le système FHemp, en fonction de la distance δ est décrit par la Figure III.22 dans le cas du rapport $r_{a/e} = 2,3$. On note, comme pour les systèmes DV, une augmentation de la valeur de X_{a_s} dans une zone comprise entre la surface métallique et environ 40 μm , cette zone est analogue à la zone d'interphase définie précédemment.

Ce résultat supporte donc l'explication d'une ségrégation de l'amine vers l'interface métallique. Cependant, les écarts de ΔX_a (Tableau III.1) sont respectivement moins importants que pour les 2 systèmes DV ayant le même rapport $r_{a/e}$: 0 (d'après [29]) contre 0,25 pour $r_{a/e} = 1,6$ et 0,35 contre 0,53 pour $r_{a/e} = 2,3$. Ceci peut s'expliquer par la présence des charges et des pigments, mais aussi par celle du liant terpolymère VAOH dans la formulation FHemp. En effet, pour ce système, l'excès d'amine par rapport à la stoechiométrie peut être distribué autour des charges et pigments en raison d'une ségrégation à ces interfaces analogue à celle mise en évidence à l'interface substrat/polymère, voire participer aux liaisons avec le terpolymère vinylique. Comme décrit dans le chapitre II, le terpolymère contient des groupements polaires (Figure II.18) comme les groupements $-\text{OH}$ et $\text{C}=\text{O}$. Ceux-ci peuvent réagir ou créer des liaisons Hydrogène avec les groupes amines et contribuer à la consommation d'amine du système étudié.

Tableau III.1. Comparaison des valeurs de ΔX_a , pour les systèmes DV et FHemp, en fonction des valeurs de $r_{a/e}$.

$r_{a/e}$	ΔX_a	Système
0,5	0,15	DV
1	0,2	
1,6	0,25	
2,3	0,53	
1,6	< 0 [29]	FHemp
2,3	0,35	

Les échantillons analysés en IRTF ont également été caractérisés par μ .T.A. Avant d'effectuer les mesures de T_g , la région de l'interface revêtement polymère/substrat métallique est identifiée par un balayage de la sonde μ -TA. Cependant, la présence de charges et de pigments dont la nature chimique est partiellement métallique, influence la qualité de l'image et limite la qualité de cette détection. Les évolutions des valeurs de T_g mesurées, en fonction de la distance δ du substrat métallique, pour les 2 systèmes FHemp, sont décrites par la Figure III.23. Une zone avec une T_g plus basse que celle du revêtement massif y est observée, comme dans le cas des systèmes DV. Cependant, celle-ci semble ici beaucoup plus fine ($\sim 10 \mu\text{m}$) et, surtout, la dispersion sur les valeurs de T_g est très importante. Cette dispersion est montrée par le Tableau III.2 et comparée à celle des systèmes DV pour lesquels elle ne dépasse pas 8,2 ($r_{a/e} = 0,5$). Là encore, la présence des charges, des pigments ainsi que celle du terpolymère VAOH affectent directement la mesure de T_g du revêtement, mais également la valeur elle-même de T_g . En effet, plusieurs études montrent l'influence des charges ou des pigments sur la T_g du revêtement [29, 30]. Il se crée autour des charges et des pigments une interphase avec des propriétés différentes de celles du revêtement polymère en masse. Par ailleurs, les mesures de μ .T.A se font à l'échelle du micromètre, c'est-à-dire l'ordre de grandeur de la granulométrie des charges, ce qui pourrait expliquer la dispersion des résultats.

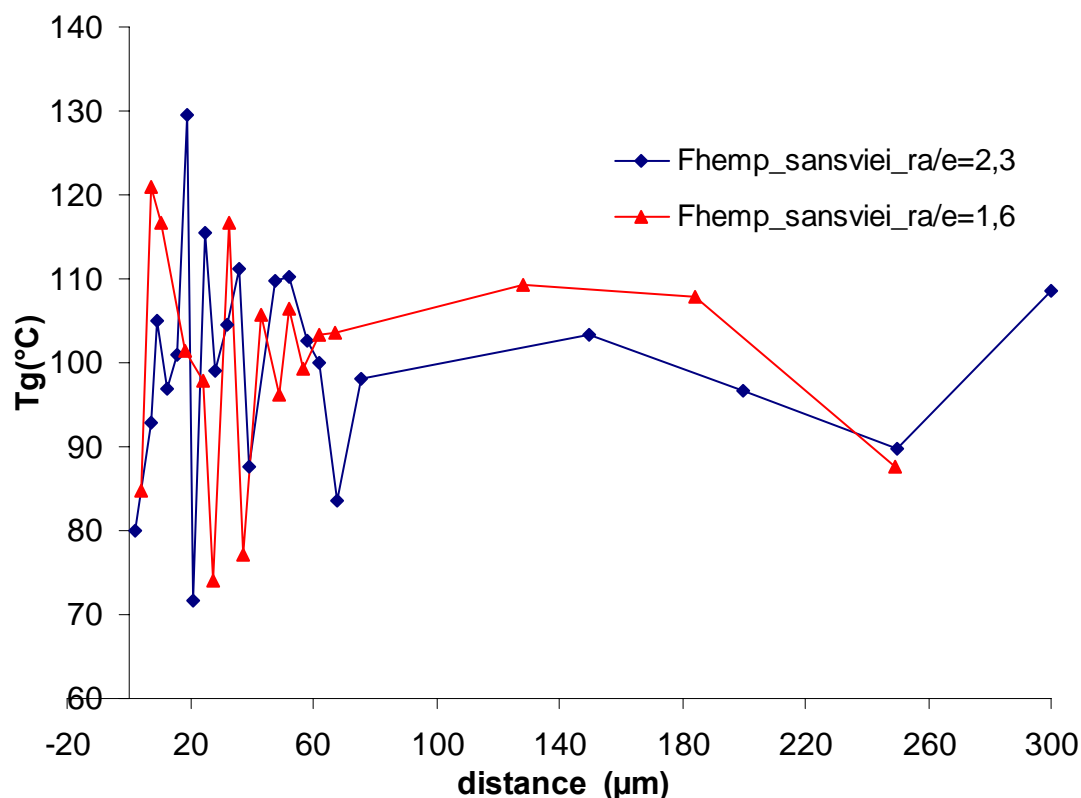


Figure III.23. Evolutions de T_g du revêtement FHemp en fonction de la distance δ : $r_{a/e}=1.6$ et $r_{a/e}=2.3$ (chaque point représente le moyenne d'au moins 9 mesures).

Tableau III.2. Dispersion des mesures de T_g par μ .T.A pour les systèmes DV et FHemp en fonction des valeurs de $r_{a/e}$.

$r_{a/e}$	Ecart-type des mesures de T_g par μ .T.A	Nom d'échantillon
0,5	8,2	DV
1	6,7	
1,6	4,6	
2,3	5,8	
1,6	21,1	FHemp
2,3	21,5	

Pour le système FHemp, une zone d'interface d'épaisseur environ $40 \mu\text{m}$ des revêtements avec $r_{a/e} = 2,3$ n'est observée clairement que par analyse IRTF. Les analyses par μ . T.A ne permettent pas une interprétation réaliste, probablement en raison de la présence des charges et des pigments qui engendre une grande dispersion sur les valeurs de T_g mesurées.

4. Caractérisation de la zone d'interphase entre le revêtement et la surface métallique après un vieillissement hygrothermique.

Afin de mieux comprendre le comportement de la zone d'interphase ainsi que l'évolution de l'adhérence revêtement/substrat, une étude de vieillissement a été menée. Dans cette partie, nous décrirons d'abord le cycle de vieillissement choisi avant de nous intéresser à l'étude de l'évolution de l'interphase au cours de ce vieillissement.

4.1. Descriptions de la contrainte hygroscopique dynamique imposée et de la démarche expérimentale

Les vieillissements naturels et artificiels en laboratoire sont nécessaires pour tester les performances d'un système de protection anticorrosion. Le vieillissement artificiel doit donc être le plus représentatif possible des contraintes imposées au revêtement dans un environnement naturel. Il doit ainsi permettre d'accéder le plus rapidement possible au meilleur niveau de corrélation avec un vieillissement en service [31-35].

Le cycle de vieillissements hygrothermique décrit dans la Figure III.24 a été choisi dans ce travail. Ce cycle de vieillissement innovant a été élaboré et testé dans de précédents travaux [29]. Les phases d'aspersion et de séchage des éprouvettes entraînent le développement de contraintes internes dues aux variations d'humidité relative et de température. Le cycle impose des contraintes hygroscopiques et thermiques S^{HT} simultanées, on parlera alors de contraintes hygrothermiques. Ce cycle générant des contraintes hygrothermiques a été mis en œuvre grâce à une enceinte climatique. On le note donc « EC ».

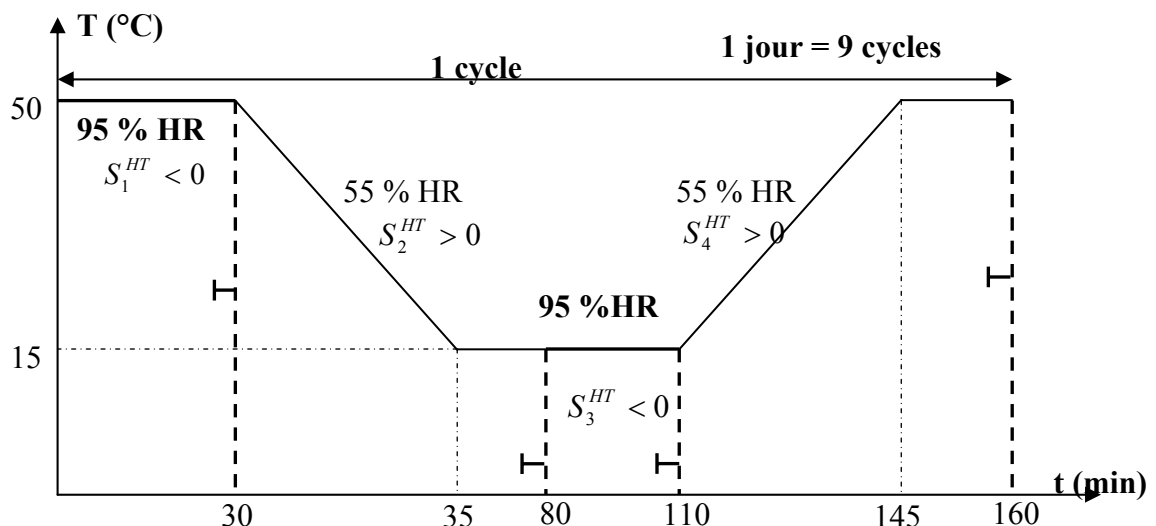


Figure III.24. Cycle hygrothermique (EC) imposé aux revêtements supportés DV et FHemp.

Perera et Eynde [36] ont étudié la variation des contraintes hygrothermiques en fonction de la température et du taux d'humidité relative (HR). Ils soulignent que la différence de

valeur des coefficients d'expansion thermique entre le revêtement et le substrat est à l'origine de ces contraintes hygrothermiques. Elles sont plus importantes lors des diminutions de température et du taux d'humidité relative, c'est à dire pour des contraintes en tension. Sur les schémas de la Figure III.24, nous avons ainsi précisé, pour chaque étape du cycle, le signe de ces contraintes [29]. Un signe positif signifie que le niveau de contrainte en tension augmente et que le film se rétracte sous l'effet de la diminution de température et/ou du taux d'humidité relative. Inversement, lorsqu'il est négatif, le niveau des contraintes en compression augmente. Le film a tendance à gonfler sous l'effet de l'augmentation de la température qui se rapproche de sa T_g et/ou de la plastification induite par la présence d'eau. L'objectif est ici de préciser quelle est l'influence de ces contraintes sur les deux propriétés principales des revêtements anticorrosion : ses propriétés barrières et son adhérence sur le substrat métallique.

Pour cette étude, les échantillons sont placés dans une enceinte climatique (EC) pendant 200, 2500 et 5000 heures. Ils sont ensuite retirés et analysés pour examiner les phénomènes intervenant dans l'interphase. Plus exactement, on va essayer de caractériser la présence de l'amine à l'interphase par μ .TA. La spectrométrie IRTF n'est pas utilisée dans ce cas car la présence d'eau influence trop fortement les résultats. Avant les mesures par μ .T.A, et afin d'éviter l'influence de l'eau sur ces mesures, les échantillons sont séchés à basse température (environ 35°C) pendant 3 jours.

Les échantillons analysés dans cette partie correspondent aux systèmes DV. Les résultats obtenus sur les systèmes FHemp ne sont pas rapportés en raison de la trop forte dispersion des valeurs de T_g mesurées.

4.2. Caractérisation de la zone d'interphase par analyses μ .T.A

Les évolutions de T_g des revêtements polymères (DV : $r_{a/e} = 0,5 ; 1,0 ; 1,6$ et $2,3$) en fonction de la distance δ , pour différentes durées de vieillissement (EC 0, 200, 2500 et 5000 heures) sont représentées dans les Figures III.25 et III.26. Les détails de ces évolutions de T_g , pour chaque rapport $r_{a/e}$ et pour chaque durée de vieillissement sont présentés en Annexe 5. Comparés aux résultats obtenus avant vieillissement, les échantillons ne montrent pas clairement une zone d'interphase caractérisée par une T_g plus basse. En revanche, on observe pour les rapports $r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$ et en particulier à 2500 et 5000 heures de vieillissement, une nette diminution de T_g dans toute l'épaisseur du revêtement. La « disparition » de la zone d'interphase dans les premiers temps de vieillissement peut avoir deux origines :

- la plus forte concentration en amine, à proximité de la surface métallique, s'estompe du fait de la présence d'eau dans le revêtement par un effet de dilution,
- l'eau entrant dans le revêtement plastifie d'abord préférentiellement la zone de revêtement en masse, éliminant ainsi la différence de T_g entre les deux zones.

Pour les durées de vieillissement supérieures, la baisse de T_g globale du revêtement peut s'expliquer par une plastification uniforme.

Il faut noter cependant que pour le système à la stœchiométrie ($r_{a/e}=1$), la baisse de T_g est pratiquement inexistante.

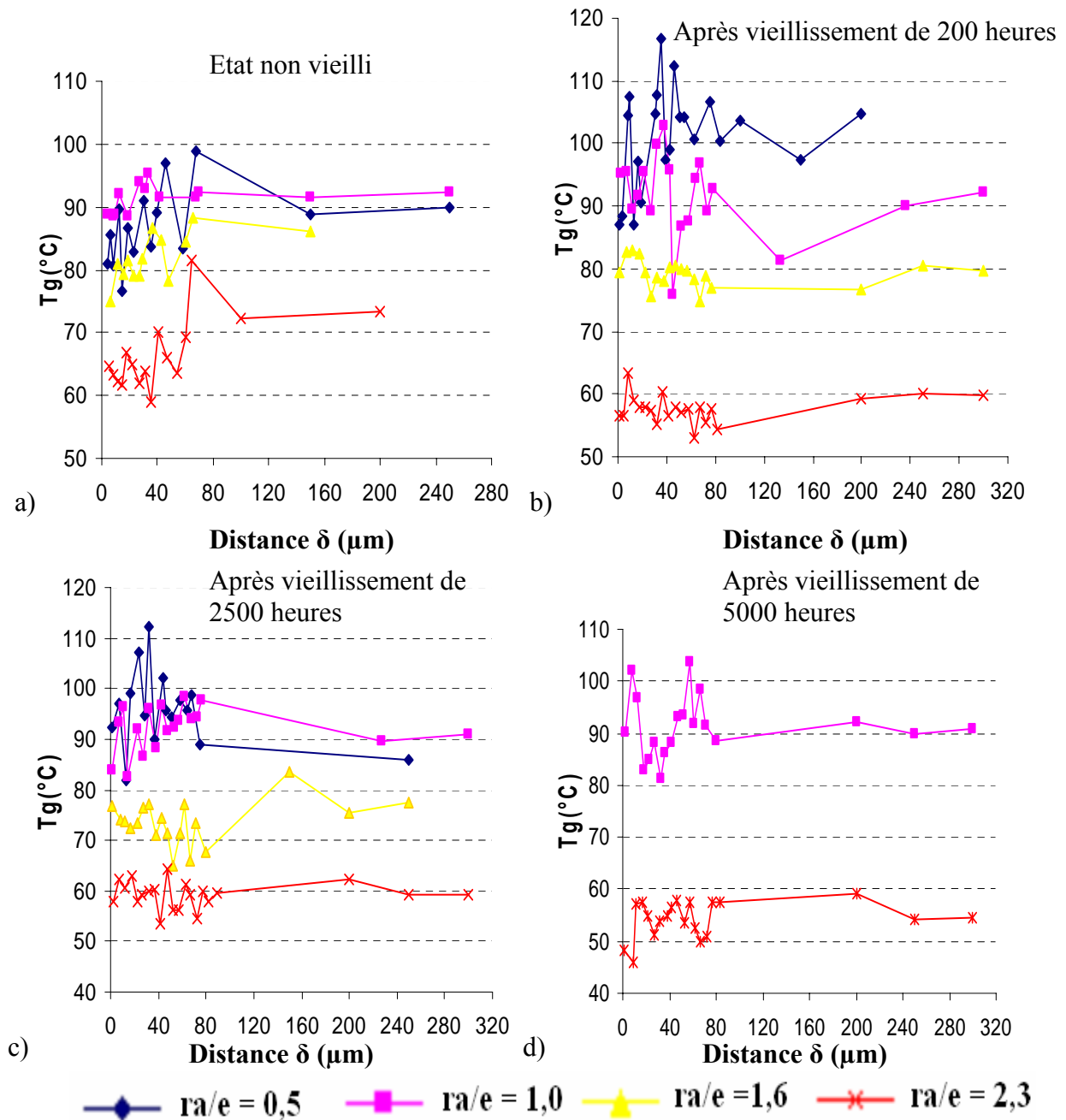


Figure III.25. Evolutions de T_g des revêtements époxy/polyamidoamine (DV $r_{a/e} = 0,5 ; 1,0 ; 1,6$ et $2,3$) en fonction de la distance δ : a, non vieilli, b, EC 200 heures, c, EC 2500 heures, d, EC 5000 heures (chaque point représente la moyenne d'au moins 9 mesures).

Grâce à une présentation différente des résultats (Figures III.26 et III.27), on distingue mieux le vieillissement sur chaque mélange DV ($r_{a/e} = 0,5 ; 1,0 ; 1,6$ et $2,3$) :

- Dans le cas du mélange avec un déficit d'amine ($r_{a/e} = 0,5$), on note nettement une augmentation de la température de transition vitreuse T_g à la suite des cycles de vieillissement. Cela pourrait s'expliquer par un phénomène de post-réticulation. En présence d'eau, la mobilité des molécules augmente, le mouvement des petites molécules est alors facilité et les molécules de pré-polymère n'ayant pas réagies parce que piégées dans le réseau vont pouvoir se combiner. Cette post-réticulation entraînant une densification du réseau, la T_g augmente [28, 37]. En effet, comme il a été observé dans le cas du système avant vieillissement (§ 3.2.1 et 3.2.2), il existe des amines libres à l'interphase revêtement/substrat ainsi qu'un excès époxy pour ce rapport a/e.
- Dans le cas du mélange stœchiométrique ($r_{a/e} = 1,0$), aucune tendance ne se manifeste clairement dans l'évolution de la température de transition vitreuse du revêtement. La T_g des échantillons après des vieillissements de 200, 2500 et même 5000 heures change peu. Le seul fait significatif pour ce rapport a/e est la « disparition » de la zone d'interphase discutée précédemment.
- Dans le cas du mélange en excès d'amine ($r_{a/e} = 1,6$), contrairement à ce qu'on a observé pour les deux cas précédents, il y a une diminution nette de la T_g avec la durée du vieillissement. Plusieurs auteurs ont déjà rapporté une chute de T_g lors de vieillissements humides pour de tels systèmes [38, 39]. Cette chute de T_g est expliquée par l'effet plastifiant de l'eau dans la matrice qui augmente la mobilité moléculaire et permet donc un changement de conformation des chaînes macromoléculaires à des températures inférieures à celles du matériau sec. Cependant, dans notre cas, les échantillons ont subi un séchage (35°C pendant 3 jours) avant les mesures. La chute de T_g pour cet échantillon peut alors être interprétée de la manière suivante : il y a interactions chimiques entre les molécules d'eau ou d'oxygène et la matrice au cours du vieillissement hygrothermique (phénomène hydrolyse ou d'oxydation). Comme nous l'avons écrit dans la partie § 4.2.4.2 du chapitre I, la chute de T_g n'est que partiellement réversible [40], c'est-à-dire, qu'après vieillissement et séchage, le réseau ne peut pas reprendre exactement sa configuration initiale (état sec avant vieillissement). Il y a donc eu dégradation du réseau réticulé. Cette dégradation chimique serait masquée par la rigidité due à la faible mobilité moléculaire aux températures inférieures à la T_g .
- Dans le cas du mélange en grand excès d'amine ($r_{a/e} = 2,3$), les phénomènes observés sont identiques à ceux du mélange $r_{a/e} = 1,6$, mais de façon plus marquée avec une chute de la T_g aussi bien dans l'interphase que dans le revêtement massique.

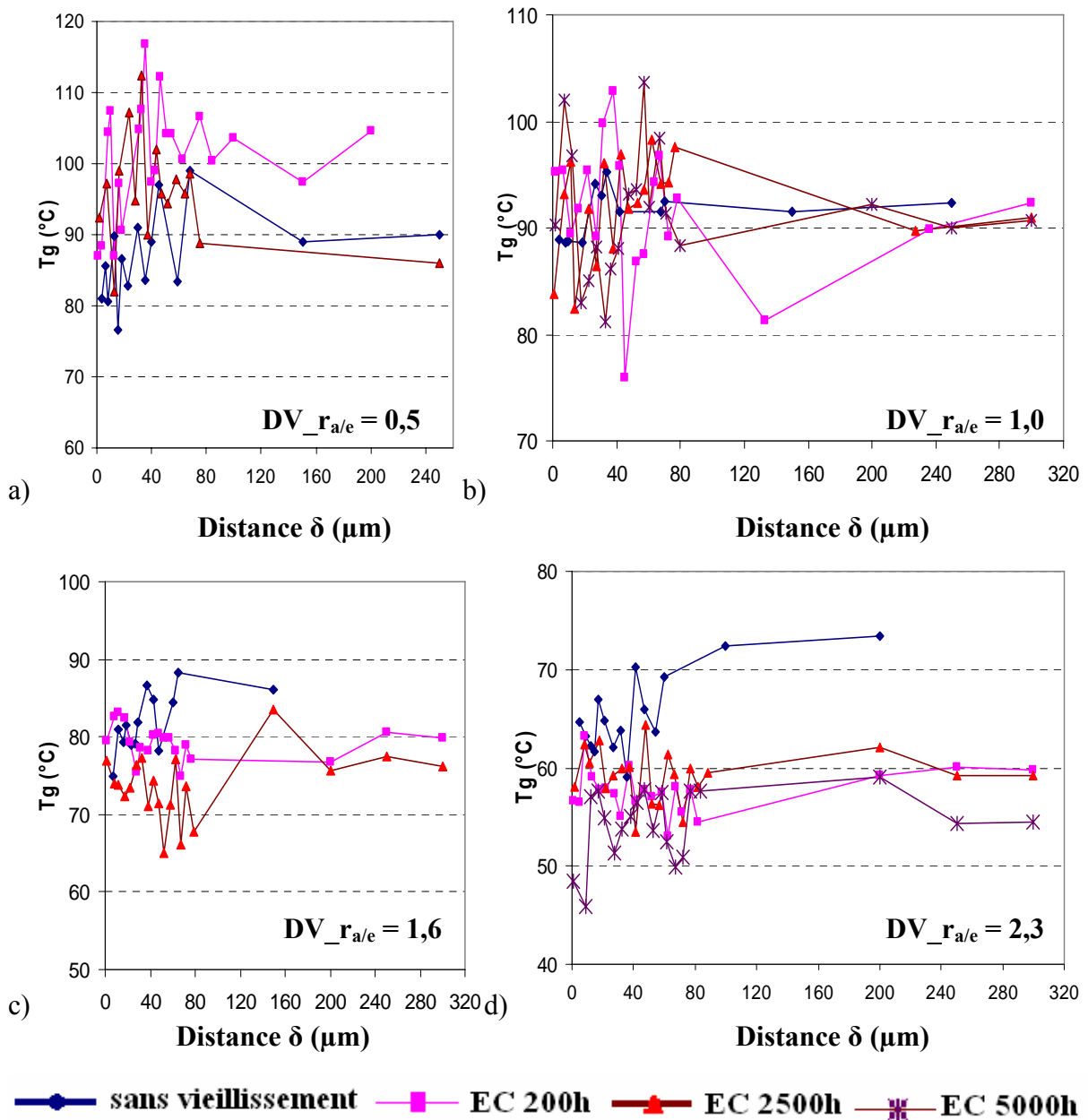


Figure III.26. Evolutions de T_g des revêtements époxy/polyamidoamine avant et après vieillissement pour les différentes formulations DV (chaque point représente la moyenne d'au moins 9 mesures).

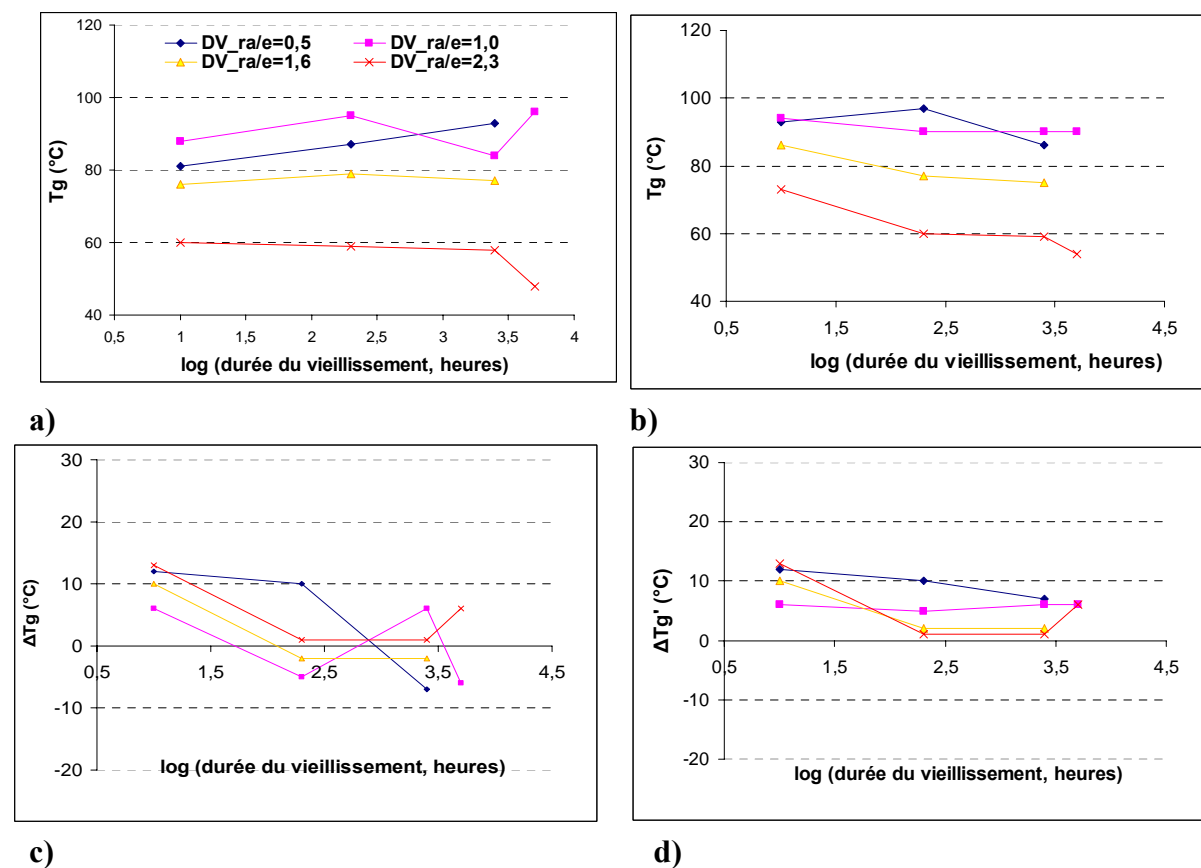


Figure III.27. Influence de la durée du vieillissement (*) : a) sur la T_g de l'interphase, b) sur la T_g du revêtement massif, c) sur le $\Delta T_g^{(**)}$, et d) sur le $\Delta T_g'^{(***)}$ entre le revêtement massif et l'interphase des différents systèmes DV.

(*) $\log(0)$ pour l'échantillon non vieilli est considéré égal à 1 pour faciliter la représentation.

(**) $\Delta T_g = T_g$ du revêtement massif - T_g du revêtement dans l'interphase (ΔT_g peut être < ou > ou = 0).

(***) $\Delta T_g' = |\Delta T_g|$ (toujours ≥ 0).

Dans la Figure III.27, on peut observer également une diminution de la différence de température de transition vitreuse T_g entre l'interphase et le revêtement massif, surtout dans le cas des systèmes $r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$. Avec ces deux systèmes, dès le début du vieillissement, la différence de T_g entre l'interphase et le revêtement massif se réduit considérablement et n'évolue plus. Autrement dit, la migration de l'amine dans le revêtement pendant le vieillissement fait presque disparaître totalement la zone d'interphase.

Sur la Figure III.27.c, on observe que le ΔT_g peut devenir négatif après un vieillissement (cas de $r_{a/e} = 0,5$ après 5000 heures, cas de $r_{a/e} = 1,6$ après 200 et 2500 heures). Dans le cas de $r_{a/e}=1,0$, la valeur de ΔT_g est successivement positive et négative. Cela pourrait s'expliquer par une présence de l'eau qui n'est pas homogène dans le revêtement au cours du vieillissement. Son influence fait alors varier la T_g du revêtement à l'interface et dans le revêtement massif de façon différente.

L'influence du vieillissement sur l'écart type des mesures de T_g par μ .T.A est représentée dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Influence du vieillissement sur l'écart type des mesures de T_g par μ . TA.

Type de vieillissement	Ecart type			
	$r_{a/e} = 0,5$	$r_{a/e} = 1,0$	$r_{a/e} = 1,6$	$r_{a/e} = 2,3$
Non vieilli	8,22	6,74	4,61	5,83
EC 200 heures	10,19	9,98	6,99	6,32
EC 2500 heures	11,28	7,77	6,52	6,16
EC 5000 heures		6,83		5,56

Dans ce Tableau, on peut noter une légère augmentation de l'écart type des mesures de T_g après vieillissement. Cela peut s'expliquer par l'influence de l'eau qui provoque probablement une augmentation de l'hétérogénéité du revêtement. Lorsque l'eau est absorbée au sein du revêtement, des liaisons sont formées entre des molécules d'eau et la matrice polymère. La nature de ces liaisons est probablement de deux types [41-43] :

- Type I : la molécule d'eau forme une liaison Hydrogène avec le réseau de la résine et a une énergie d'activation faible, elle est facilement désorbée ; elle jouera plutôt le rôle de plastifiant,
- Type II : la molécule d'eau forme plus d'une liaison Hydrogène et a une énergie plus élevée, elle se désorbe difficilement et on peut parler d'un pont entre segment de chaînes ayant pour résultat une réticulation secondaire.

En effet, lorsque la durée de vieillissement est suffisante, les deux types de liaisons peuvent se mettre en place. L'eau peut alors participer à l'hydrolyse de la matrice polymère et causer un vieillissement irréversible du polymère [28, 42]. Après désorption, les molécules d'eau laissent des zones affectées différemment : soit de manière réversible, c'est-à-dire que les propriétés du revêtement sont restituées ; soit de manière irréversible, c'est-à-dire qu'il y a perte de propriétés du revêtement. Des hétérogénéités apparaissent dans le revêtement, non seulement la T_g moyenne du film est influencée comme on l'a vu précédemment, mais l'homogénéité du revêtement est aussi affectée.

De plus, pour chaque durée de vieillissement, l'écart type des résultats de T_g diminue quand $r_{a/e}$ augmente. Dans le cas de $r_{a/e} = 0,5$ (déficit d'amine et excès d'époxy), les réactions d'homopolymérisation des époxy en excès (Equations I-4 et I-5) se produisent d'une manière localisée. Compte tenu du fait que la mesure de T_g par μ .T.A. est très localisée (de l'ordre du micromètre), l'écart type de ces mesures est donc important. Dans le cas d'un excès d'amine $r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$, il n'y a pas de réaction d'homopolymérisation, les molécules d'amine n'ayant pas réagi sont distribuées de façon plus homogène. L'écart type dans ces cas est moindre.

4.3. Bilan de la caractérisation de la zone d'interphase après vieillissement

Sous l'influence des contraintes hygrothermiques développées lors des cycles de vieillissement, deux phénomènes principaux ont été observés :

- Il n'apparaît plus de différence de T_g entre la zone d'interphase et le revêtement en masse, comme c'était le cas avant vieillissement. Cela pourrait laisser supposer que le phénomène de ségrégation d'amine vers la surface du substrat métallique n'existe plus. En réalité, il est plus probable que l'apparition de l'eau fait s'estomper la présence d'amine par dilution ou plastification du revêtement massique ce qui fait donc disparaître ce qui était à l'origine de la différence de T_g entre l'interphase et le revêtement massique,
- Différents modes de dégradation semblent intervenir en fonction de $r_{a/e}$. Avec $r_{a/e} = 0,5$ il y a une post-réticulation, ce qui fait augmenter la T_g , alors qu'avec $r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$ l'hydrolyse ou l'oxydation dues aux molécules d'eau et/ou à l'oxygène entraîne une dégradation irréversible qui fait diminuer la T_g . Ces derniers résultats sont tout à fait en accord avec les résultats de la littérature [40, 44].

5. Conclusion

La méthode de déflexion nous a permis de mettre en évidence une épaisseur caractéristique du revêtement supporté présentant des propriétés mécaniques différentes de la masse. Cette épaisseur caractéristique définit grossièrement l'interphase revêtement/substrat. Cette interphase a ensuite été étudiée plus finement par IRTF et μ .T.A.

L'épaisseur de cette zone est évaluée entre 40 et 80 μm . Une ségrégation d'amine vers la surface métallique est observée par IRTF et semble être à l'origine de la différence de propriétés physico-chimiques de l'interphase. La température de transition vitreuse T_g du revêtement évaluée par μ TA présente également des évolutions en cohérence avec la ségrégation de l'amine.

Dans le cas du système FHemp (formulation commerciale), une zone d'interphase chimique d'épaisseur d'environ 40 μm est observée pour le rapport $r_{a/e} = 2,3$, également expliquée par une ségrégation d'amine vers la surface métallique. Cependant, la zone d'interphase physique n'est pas observée à cause de la présence des charges et des pigments qui affectent les mesures de T_g locale.

Dans le but de comprendre le rôle de l'interphase ainsi que l'évolution de l'adhérence revêtement/substrat métallique, un cycle de vieillissement hygrothermique a été imposé aux différents systèmes. Les observations de la zone d'interphase des systèmes DV vieillies ne mettent pas en évidence la même tendance du changement de T_g de l'interface revêtement/

substrat métallique. Il semblerait que la zone d'interphase avec des propriétés physico-chimiques différentes de celle du revêtement massique ait disparue. En effet, dans les phases humides, les molécules d'eau ou d'oxygène adsorbées peuvent réagir avec le revêtement de manière irréversible, ou favoriser la mobilité des monomères n'ayant pas réagi et donc la post-réticulation.

Sous l'influence du vieillissement, l'adhérence revêtement/substrat métallique est fortement affectée. Les effets de la corrosion se produisent également au sein du revêtement, en particulier à l'interface acier/revêtement. Des études d'observation de ces phénomènes de corrosion au cours du temps et de la perte d'adhésion du substrat revêtu sont donc nécessaires, elles seront présentées dans le chapitre suivant.

Références:

1. **M. Brogly, M. Nardin, J. Schultz**, *Evidence of Acid-Base Interfacial Adducts in Various Polymer/Metal Systems by IRAS: Improvement of Adhesion*. The Journal of Adhesion, 1996. **Vol. 58**(3&4): p. 263-279.
2. **M. Gettings and A.J. Kinloch**, *Surface characterization and adhesive bonding of stainless steels: II - The Steel/Adhesive Interface*. Surface and Interface Analysis, 1979. **Vol. 1**(6): p. 189-195.
3. **G. Lothongkum, S. Chaikittisilp, A.W. Lothongkum**, *XPS investigation of surface films on high Cr-Ni ferritic and austenitic stainless steels*. Applied Surface Science, 2003. **Vol. 218**: p. 202-209.
4. **F. Gaillard, M. Romand**, *Surface characterization of AISI 304L stainless steel subjected to various prebonding treatments. Correlation with adhesion measurements*. Surface and Interface Analysis, 1988. **Vol. 12**(9): p. 491-496.
5. **M. Mantel, J.P. Wightman**, *Influence of the surface chemistry on the wettability of stainless steel*. Surface and Interface Analysis, 1994. **Vol. 21**(9): p. 595-605.
6. **H.M. Pollock and A. Hammiche**, *Micro-thermal analysis: techniques and applications*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2001. **Vol. 34**: p. R23-R53.
7. **K.L. Mittal**, *Adhesion Measurement of Thin Films, Thick Films and Bulk Coatings*. ASTM STP 640, K.L. Mittal, American Society for Testing and Materials, 1978: p. 5-7.
8. **J. Bouchet**, *Influence des propriétés d'interphase sur le comportement aux chocs d'éléments structuraux multi-matériaux époxy-aluminium: cas des absorbeurs d'énergie*. 2000, Thèse de l'Université de Lyon I: Villeurbanne. 263 p.
9. **A. Leng, H. Streckel, M. Stratmanne**, *The delamination of polymeric coatings from steel*. Corrosion Science, 1998. **Vol. 41**: p. 547-578.
10. **P. Scafidi and M. Ignat**, *Cracking and lost of adhesion of Si₃N₄ and SiO₂:P films deposited on Al substrates*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1998. **Vol.12**: p. 1219-1242.
11. **M. Benabdi**, *Etudes des propriétés mécaniques de l'interphase polymère/métal*. 1998, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1: Villeurbanne. 177 p.
12. **J. Bouchet, A.A. Roche, P. Hamelin**, *Internal stresses, Young's modulus and practical adhesion of organic coatings applied onto 5754 aluminium alloy*. Thin Solid Films, 1999. **vol. 355-356**: p. 270-276.
13. **A.A. Roche, J. Guillemenet**, *Mechanical and chemical properties of organic coatings applied to metallic sheet substrates*. Thin Solid Films, 1999. **Vol. 342**: p. 52-60.
14. **M. Benabdi, A.A. Roche**, *Mechanical properties of thin and thick coatings applied to various substrates. Part I. An elastic analysis of residual stresses within coating materials* Journal of Adhesion Science and Technology, 1997. **Vol. 11**(2): p. 281-299.
15. **I. Strawbridge and P.F. James**, *The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping* Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **Vol. 86**(3): p. 381-393.
16. **L.D. Landau and B.G. Levich**, *Dragging of a Liquid by a Moving Plate*. Acta Physicochim. USSR, 1942. **Vol. 17**: p. 42-54.
17. **H.W. Fang, K.Y. Li, T.L. Su, T.C.K. Yang, J.S. Chang, P.L. Lin, W.C. Chang**, *Dip coating assisted polylactic acid deposition on steel surface: Film thickness affected by drag force and gravity*. Materials Letters, 2008. **Vol. 62**: p. 3739-3741.
18. **C.J. Brinker, G.W. Scherer**, *Sol-Gel Science*. 1990, NewYork: The Physic and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc.

19. **Sachin P. Khedkar** and **S. Radhakrishnan**, *Application of dip-coating process for depositing conducting polypyrrole films*. Thin Solid Films, 1997. **Vol. 303**: p. 167-172.
20. **P.Yimsiri** and **M.R. Mackley**, *Spin and dip coating of light-emitting polymer solutions: Matching experiment with modelling*. Chemical Engineering Science, 2006. **Vol. 61**: p. 3496-3505.
21. **N. Barati**, **M.A. Faghihi Sani**, **H. Ghasemi**, **Z. Sadeghian**, **S.M.M. Mirhoseini**, *Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol-gel dip coating*. Applied Surface Science, 2009. **Vol. 255**: p. 8328-8333.
22. **S.G. Hong**, **N.G. Cave**, **F.J. Boerio**, *The modification of epoxy/metal interphases by adsorbed contaminants*. The Journal of Adhesion, 1992. **Vol. 36**: p. 265-279.
23. **J.E. De Vries**, **L.P. Haack**, **J.W. Holubka**, **R.A. Dickie**, *Interfacial chemistry of epoxy-modified poly(vinylchloride) adhesive on cold-rolled and galvanised steels*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1989. **Vol. 3**: p. 203-211.
24. **C. Fauquet**, **P. Dubot**, **L. Minel**, **M.-G. Barthés-Labrousse**, **M. Rei Vilar**, **M. Villatte**, *Adsorption of monoethanolamine on clean, oxidized and hydroxylated aluminium surfaces: a model for amine-cured epoxy/aluminium interfaces*. Applied Surface Science, 1994. **Vol. 81**: p. 435-441.
25. **H. Kollek**, *Some aspects of chemistry in adhesion on anodised aluminium*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 1985. **Vol. 5(2)**: p. 75-80.
26. **M. Aufray**, *Caractérisation physico-chimique des interphases époxy-amine/oxydes ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. 2005, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 183 p.
27. **S. Bentadjine**, *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interfaces époxy-diamine/métal*. 2000, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 150 p.
28. **S. Popineau**, *Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite*. 2005, Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris: Evry. 249 p.
29. **A. Astruc**, *Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion : influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases*. 2007, Université du Sud Toulon Var: La Garde. 249 p.
30. **D. Fragiadakis**, **P. Pissis**, **L. Bokobza**, *Glass transition and molecular dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites*. Polymer, 2005. **Vol. 46**: p. 6001-6008.
31. **C. Merlatti**, *Etude de la dégradation de matrices organiques et des interfaces dans des systèmes de peinture- contribution à la maîtrise de leur durabilité en environnement marin*. 2006, Thèse de l'Université du Sud Toulon Var: Toulon. 241p.
32. **C. Merlatti**, **F.X. Perrin**, **E. Aragon**, **A. Margaillan**, *Natural and artificial weathering characteristics of stabilized acrylic-urethane paints*. Polymer Degradation and Stability, 2008. **Vol. 93(5)**: p. 896-903.
33. **F.X. Perrin**, **C. Merlatti**, **E. Aragon**, **A. Margaillan**, *Degradation study of polymer coating: Improvement in coating weatherability testing and coating failure prediction*. Progress in Organic Coatings, 2009. **Vol. 64(4)**: p. 466-473.
34. **F.X. Perrin**, **M. Irigoyen**, **E. Aragon**, **J. L. Vernet**, *Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behaviour*. Polymer Degradation and Stability, 2001. **Vol. 72(1)**: p. 115-124.
35. **M. Irigoyen**, **E. Aragon**, **F.X. Perrin**, **J.L. Vernet**, *Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosion paint*. Progress in Organic Coatings, 2007. **Vol. 59(3)**: p. 259-264.

36. **D.Y. Perera, D.V. Eynde**, *Moisture and temperature induced stresses (hygrothermal stresses) in organic coatings*. Journal of Coatings Technology, 1987. **Vol. 59**(748): p. 55-63.
37. **A. Chateauinois, B. Chabert, J. P. Soulier, L. Vincent**, *Dynamic Mechanical Analysis of Epoxy Composites Plasticized by Water: Artifact and Reality*. Polymer Composites, 1995. **Vol. 16**(4): p. 288-296.
38. **P. Bonniau and A.R. Bunsell**, *A Comparative Study of Water Absorption Theories Applied to Glass Epoxy Composites*. Journal of Composite Materials, 1981. **Vol. 15**(3): p. 272-293.
39. **R. T. Fuller, R. E. Fornes, J. D. Memory**, *NMR study of water absorbed by epoxy resin*. Journal of Applied Polymer Science, 1979. **Vol. 23**(6): p. 1871-1874.
40. **L.R. Bao, A.F. Yee, C.Y.-C. Lee**, *Moisture absorption and hygrothermal aging in a bismaleimide resin*. Polymer, 2001. **Vol. 42**(17): p. 7327-7333.
41. **J. Zhou, J.P. Lucas**, *Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: The nature of water in epoxy*. Polymer, 1999. **Vol. 40**: p. 5505-5512.
42. **M.B. Heman**, *Contribution à l'étude des interphases et de leur comportement au vieillissement hygrothermique dans les systèmes à matrice thermodurcissable renforcés de fibres de verre*. 2008, Université du Sud Toulon Var: La Garde. 266 p.
43. **M.L. Costa, S.F.M. de Almeida, M.C. Rezende**, *Hygrothermal Effects on Dynamic Mechanical Analysis and Fracture Behavior of Polymeric Composites*. Materials Research, 2005. **Vol. 8**(3): p. 335-340.
44. **G. Z. Xiao and M.E.R. Shanahan**, *Irreversible Effects of Hygrothermal Aging on DGEBA/DDA Epoxy Resin*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **Vol. 69**(2): p. 363-369.

Chapitre IV

1. Evolution des propriétés barrières et des phénomènes à l'interface métallique après vieillissement	134
1.1. Techniques et protocoles expérimentaux	135
1.1.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)	135
1.1.1.1. <i>Présentation et principe général de la méthode</i>	135
1.1.1.2. <i>Protocole expérimental</i>	136
1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	137
1.2. Evaluation par SIE des propriétés barrières et de leurs évolutions au cours de l'immersion et en fonction d'un vieillissement hygrothermique préalable	137
1.2.1. <i>Différents circuits électriques équivalents utilisés</i>	137
1.2.2. <i>Evolution des spectres d'impédance</i>	140
1.2.3. <i>Evolution des propriétés barrières du revêtement : suivi de la résistance des pores</i>	142
1.2.4. <i>Evolution des propriétés barrières : suivi de la capacité C_c</i>	144
1.2.5. <i>Evolution des propriétés barrières : corrélations des informations données par les évolutions de la résistance R_p et de la capacité C_c</i>	146
1.3. Etude des phénomènes électrochimiques à l'interface métallique	151
1.3.1. <i>Analyse des Diagrammes de Nyquist</i>	152
1.3.2. <i>Evolutions des valeurs de R_{ct}, Q_{dl} et n_{dl}</i>	153
1.4. Observations visuelles et microscopiques des dégradations du revêtement	161
1.4.1. <i>Observations après vieillissement hygrothermique</i>	161
1.4.2. <i>Observations après vieillissement hygrothermique et immersion</i>	162
1.5. Bilan des mesures SIE	164
2. Caractérisations de l'adhérence du revêtement	164
2.1. Techniques et protocoles utilisés	164
2.1.1. <i>Essai d'arrachement</i>	164
2.1.2. <i>Essai de quadrillage au solvant NMP (N-Méthyl Pyrrolidone)</i>	166
2.2. Résultats	167
2.2.1. <i>Caractérisation de la perte d'adhérence par POT après vieillissement hygrothermique</i>	167
2.2.2. <i>Caractérisation de la reprise d'adhérence par POT après vieillissement hygrothermique puis séchage</i>	172
2.2.3. <i>Caractérisation de l'adhérence par essais de quadrillage au solvant « NMP »</i>	176
3. Conclusion	179

Chapitre IV : Suivis de l'évolution des phénomènes à l'interface métallique avec le vieillissement : mesures de SIE et caractérisations de l'adhérence du revêtement

Dans le chapitre précédent, nous avons montré l'influence d'un vieillissement hygrothermique, en particulier dans la zone d'interphase à proximité de l'interface revêtement/substrat métallique. Nous avons supposé que des modifications et des dégradations de la matrice polymère liées à la diffusion des molécules d'eau et d'oxygène dans le revêtement, jusqu'à cette interface, peuvent se produire. Leur influence sur les propriétés barrières de la peinture ainsi que sur son adhérence sur le substrat restent à caractériser. Dans ce chapitre, nous allons donc étudier les évolutions des propriétés barrières du revêtement et des phénomènes à l'interface métallique par la méthode de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE), lors du vieillissement.

Dans le chapitre III, nous avons également montré une ségrégation de l'amine au niveau de l'interface métallique. Qu'elle est l'influence de cette ségrégation sur l'adhérence revêtement/substrat ? Pour répondre à cette question, des tests de caractérisation de l'adhérence revêtement/substrat vont être menés. L'adhérence des revêtements sera évaluée par des essais d'arrachement de type « Pull-Off-Test » (POT) et par un essai dit « NMP » qui est basé sur un essai d'adhérence par quadrillage associé à l'immersion dans un solvant NMP.

1. Evolution des propriétés barrières et des phénomènes à l'interface métallique après vieillissement

Pour caractériser les propriétés barrières d'un revêtement appliqué sur son substrat métallique ainsi que les phénomènes à l'interface revêtement/substrat et suivre leurs évolutions avec le vieillissement, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique particulièrement pertinente. En complément à cette technique, des observations visuelles et par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) sont ici également utilisées.

Les principes des techniques utilisées ainsi que les protocoles expérimentaux sont présentés dans un premier temps. La présentation des résultats distingue ensuite l'évolution des propriétés barrières et les comportements à l'interface en fonction d'un vieillissement préalable avant de les corrélérer à des observations microscopique.

1.1. Techniques et protocoles expérimentaux

1.1.1. Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE)

1.1.1.1. Présentation et principe général de la méthode

A l'heure actuelle, pour l'évaluation des propriétés et performances d'un revêtement anticorrosion, il existe : (1) des tests d'observations visuelles, (2) des tests de colorimétrie et de brillance, (3) des tests d'adhérence, (4) des tests mécanique de résistance à l'abrasion, (5) des tests de corrosion accélérée, (6) des tests de résistance aux conditions climatiques, (7) et des tests électrochimiques. Parmi tous ces tests, les méthodes électrochimiques et en particulier la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique, sont particulièrement importantes [1]. La plupart des études actuelles sur les revêtements anticorrosion utilisent cette technique d'impédance [2-6]. Les spectres d'impédance obtenus sont modélisés par des Circuits Electriques Equivalents (CEE) et chaque élément du circuit peut être relié à un phénomène physique caractéristique du système. Cette méthode présente l'avantage d'être non destructive et l'analyse des spectres peut permettre de distinguer la contribution du film et des phénomènes de corrosion qui se produisent à la surface du substrat [7, 8].

Le spectre d'impédance électrochimique est obtenu en traçant les variations du module en fonction de la pulsation de la perturbation sinusoïdale. Les deux modes de représentation les plus courants sont les diagrammes de Nyquist et de Bode dont des illustrations sont données dans la Figure IV.1.

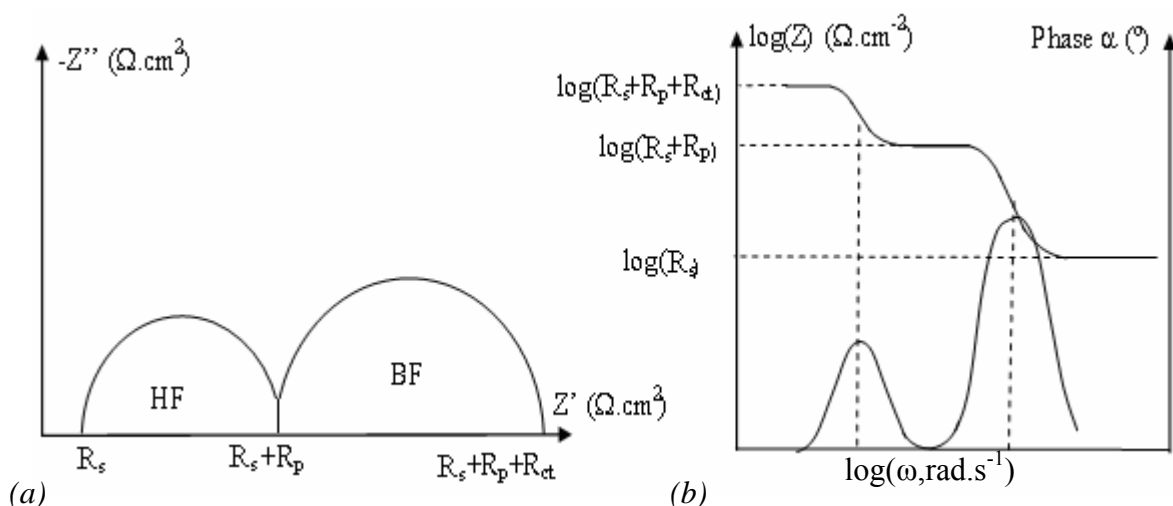


Figure IV.1. Illustrations des diagrammes de Nyquist (a) et de Bode (b) avec les grandeurs électriques décrites au § 4.5.2 du chapitre I et par le Circuit Electrique Equivalent (CEE) de la Figure I.19.

1.1.1.2. Protocole expérimental

Le schéma du montage expérimental SIE utilisé est représenté par la Figure IV.2. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat modèle 273A et d'un détecteur synchrone 1025 de Solartron. Un tube en PVC, collé sur le système plaque acier/revêtement, délimite la cellule de mesure dont l'aire est de 15,5 cm². La contre électrode en platine et l'électrode de référence (électrode au calomel à solution saturée de KCl - SCE) sont plongées dans une solution NaCl à 3 % en masse contenue dans le tube. L'amplitude du champ électrique est de 10 mV. Il est appliqué entre la contre électrode et l'électrode de travail de manière sinusoïdale. Le balayage en fréquence est appliqué sur la gamme comprise entre 100 kHz et 100 μHz et le potentiel est laissé à l'abandon. Pour certains échantillons, le signal n'est cependant mesurable que jusqu'à 1 mHz. Toutes les mesures sont effectuées à la température ambiante. Le logiciel Powersine est utilisé pour le pilotage et l'acquisition des données. Les données expérimentales sont analysées par le logiciel de ZSimpWin.

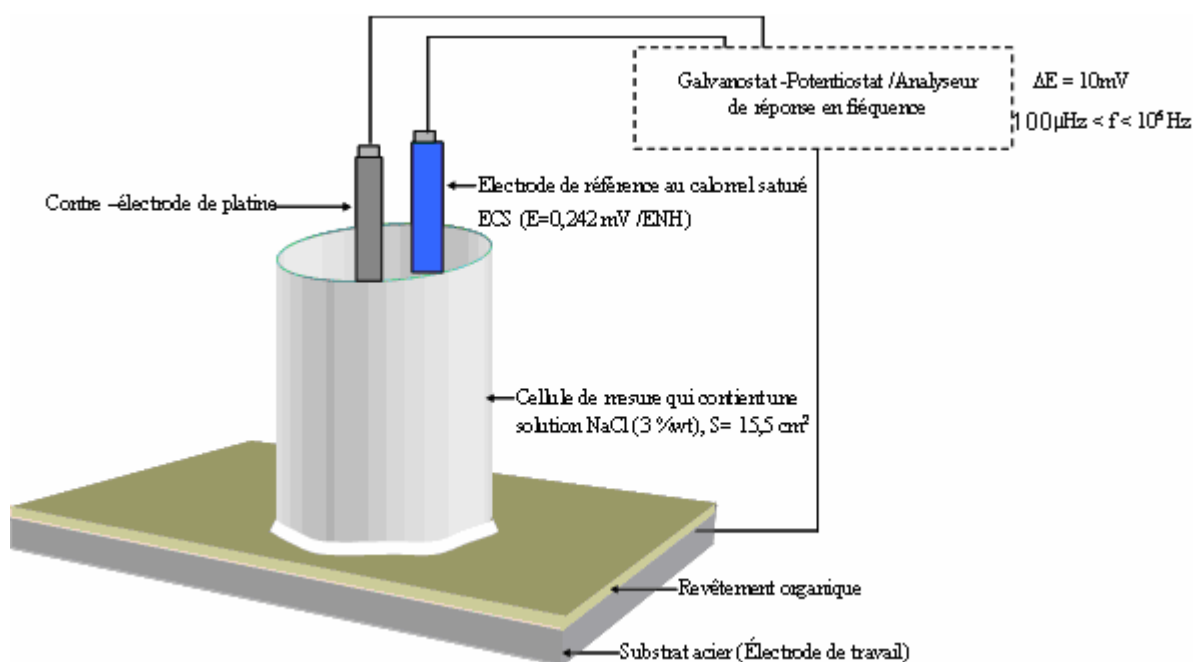


Figure IV.2. Schéma du dispositif expérimental de la cellule de mesure à trois électrodes pour l'essai de Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE).

Le substrat métallique est constitué par des plaques d'acier laminées à froid (Q-Panel) de dimension de 76 x 127 x 0.8 mm. Avant application du revêtement polymère, le support est dégraissé à l'éthanol et à l'acétone, puis séché.

Ces essais ont été effectués uniquement sur le primaire anticorrosion commercial fournie par la société Hempel (FHemp). En effet, des travaux antérieurs ont démontré

l'intérêt limité de la technique dans le cas de vernis [8]. Les processus d'application et de réticulation suivent le protocole défini au § 3.2 et § 3.4 du chapitre II. L'épaisseur sèche obtenue est d'environ 60 μm . Ensuite, les substrats revêtus subissent un vieillissement hygrothermique cyclique en enceinte climatique. Des échantillons vieillis sont prélevés après 200, 2500 et 5000 heures pour procéder à des mesures SIE. Ces mesures sont conduites en cours d'immersion dans la solution NaCl à 3% pour des durées totales d'immersion allant de 13 à 31 mois selon les échantillons.

1.1.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Depuis les années 60 cette technique s'est considérablement développée et le MEB est maintenant considéré comme un outil standard en sciences des matériaux.

Le principe de la méthode repose sur un faisceau très fin d'électrons (électrons primaires), monocinétique, qui balaie la surface d'un échantillon. Les interactions de ce faisceau électronique avec la matière se traduisent par l'émission d'électrons, détectés par un capteur spécifique relié à un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

Les interactions entre des électrons primaires et l'échantillon donnent 2 types de signaux différents. Deux détecteurs sont donc utilisés : un détecteur d'électrons secondaires (SE) et un détecteur d'électrons rétro diffusés (BSE).

Dans notre travail, un MEB Philips DX-4 est utilisé. Des échantillons d'environ 1cm^2 sont découpés, enrobés dans une résine et polis. La surface est ensuite métallisée à l'or. Selon le cas, les images sont obtenues en électrons secondaires (SE) ou en électrons rétro diffusés (BSE). L'analyse est réalisée avec une tension de 15kV.

1.2. Evaluation par SIE des propriétés barrières et de leurs évolutions au cours de l'immersion et en fonction d'un vieillissement hygrothermique préalable

1.2.1. Différents circuits électriques équivalents utilisés

La modélisation par des CEE des spectres de SIE est nécessaire pour permettre l'interprétation des informations relatives aux propriétés barrières du revêtement ou à la corrosion de la surface métallique.

Au temps **court d'immersion**, la réponse du système électrochimique correspond à un processus simple [9-11]. En effet, la résistance de la solution R_s apparaît en série avec un ensemble de 3 éléments en parallèles : une résistance R_p , une capacité C_c et un élément de diffusion de Warburg. Ce CEE indique un revêtement peu ou non dégradé présentant des

chemins de diffusion. S. Skale et al. [12, 13] ont présenté un circuit électrique équivalent (CEE) dans lequel l'élément de diffusion de Warburg est en parallèle avec R_p . Dans ce cas, la densité totale du flux d'ions est la somme du flux de diffusion par les micropores non encore remplis d'électrolyte et du flux de conduction des ions par les pores déjà remplis avec l'électrolyte. Cela signifie également que le courant à la surface de l'acier est la somme du courant dû à la diffusion et du courant dû à la conduction ionique.

Dans notre travail, le CEE permettant de modéliser de manière optimale les spectres d'impédance, pour les temps courts d'immersion, est donné par la Figure IV.3. Par la suite, ce CEE sera noté « CEE1 ».

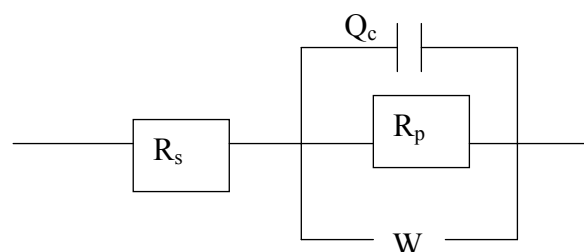


Figure IV.3. Circuit électrique équivalent pour les échantillons non vieillis et les temps courts d'immersion pour les échantillons vieillis (CEE1).

Lors de la modélisation, nous avons été amenés à remplacer, au cours de l'immersion, la capacité C_c par un élément de phase constante Q_c ($Z_{CPE} = (j\omega)^{-n}/Y_0$) afin d'obtenir une meilleure modélisation comme cela est souvent rapporté par la bibliographie [14-18].

Aux temps **d'immersion plus longs**, la réponse de la surface macroscopique consiste en un modèle d'impédance présentant 2 constantes de temps. Cela correspond à une surface revêtue défectueuse, associée à des processus électrochimiques à l'interface au niveau des défauts du revêtement [9] qui se traduisent par la prise en compte d'un second terme dans le CEE, formé par une résistance R_{ct} en parallèle avec une CPE. La présence de cette CPE notée Q_{dl} , au lieu d'une capacité de double couche, peut être expliquée par les hétérogénéités de la surface métallique [10, 17-20] : celles-ci proviennent de la formation de produits de corrosion ou de l'oxydation du métal et induisent une modification de la part active de la surface. L'expression Q_{dl} ($Z_{CPE} = (j\omega)^{-n}/Y_0$) peut rendre compte de différents phénomènes qui peuvent se produire en même temps ou à des moments différents. Si $n=1$, le CPE correspond à une capacité pure (C_{dl}). Si $n = 0,5$, le CPE correspond à une diffusion de Warburg (W) et si $n=0$, le CPE correspond à une résistance (R).

Pour modéliser correctement les spectres expérimentaux, il a parfois été également nécessaire de rajouter un élément de diffusion de Warburg en série avec R_{ct} tel que cela est souvent indiqué par la bibliographie [2, 10, 16].

Dans notre cas, les spectres d'impédance du substrat revêtu après vieillissement hydrothermiques et/ou pour des durées d'immersion longues correspondent donc au type de CEE donné par la Figure IV.4. Il sera noté « CEE2' » ou « CEE2 » par la suite selon que l'élément W' y apparaît ou non.

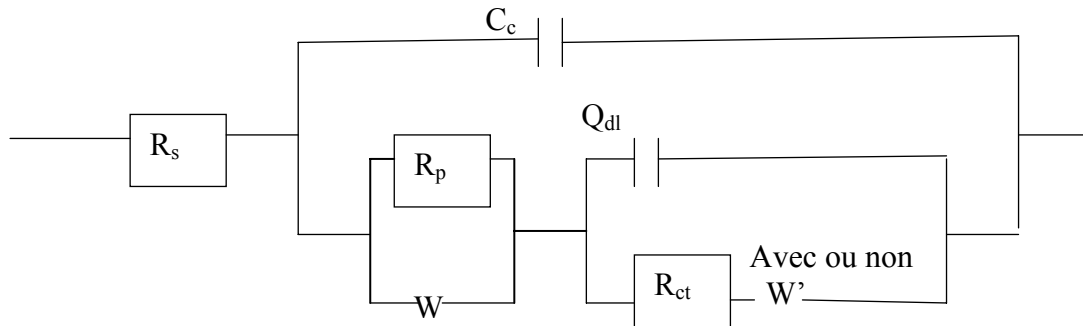


Figure IV.4. Circuit électrique équivalent après vieillissement hydrothermique et/ou aux temps d'immersion longs (CEE2 et CEE2').

Enfin, pour les durées de vieillissement hydrothermiques et **d'immersion les plus longues**, associées à l'observation d'une dégradation significative du revêtement, le CEE utilisé pour rendre compte des spectres expérimentaux est donné par la Figure IV.5.

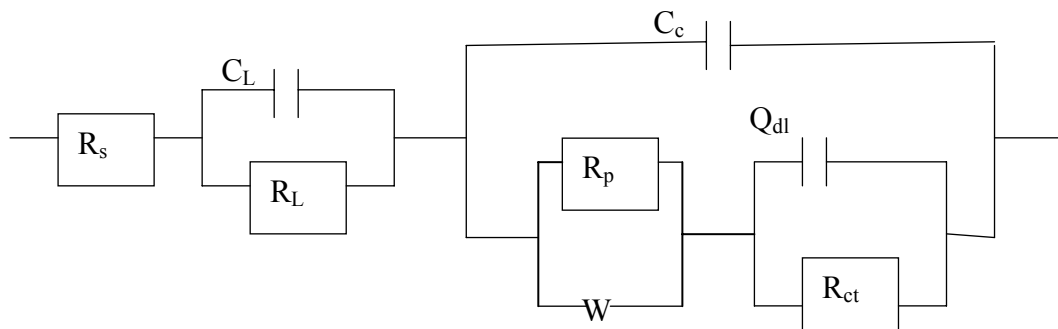
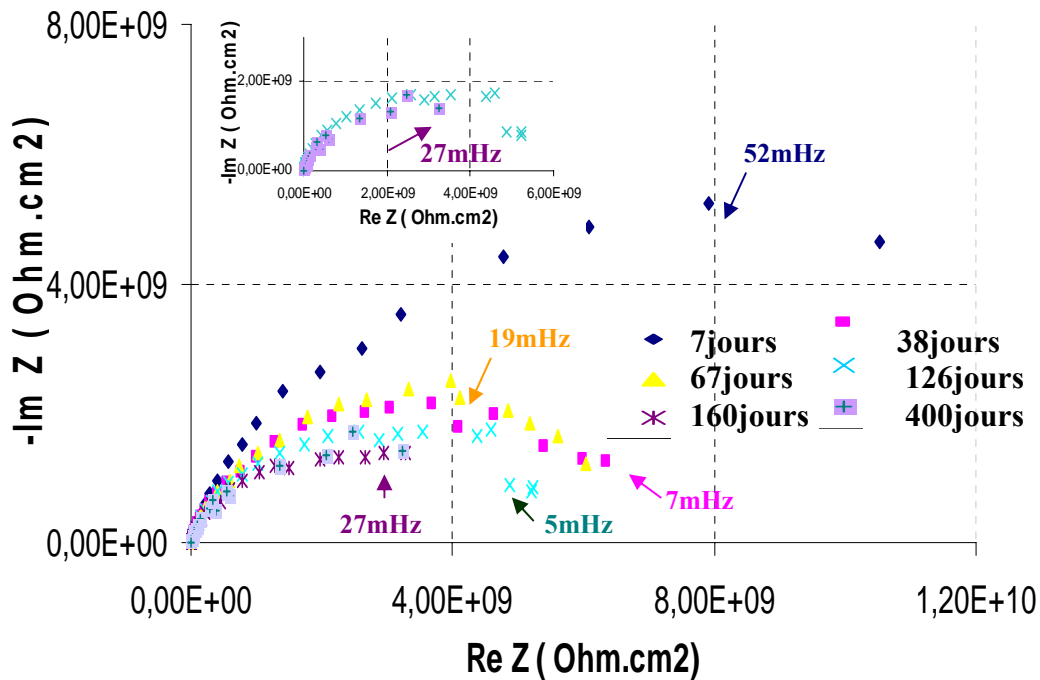


Figure IV.5. Circuit électrique équivalent des échantillons après vieillissement et au temps d'immersion très longs (CEE3).

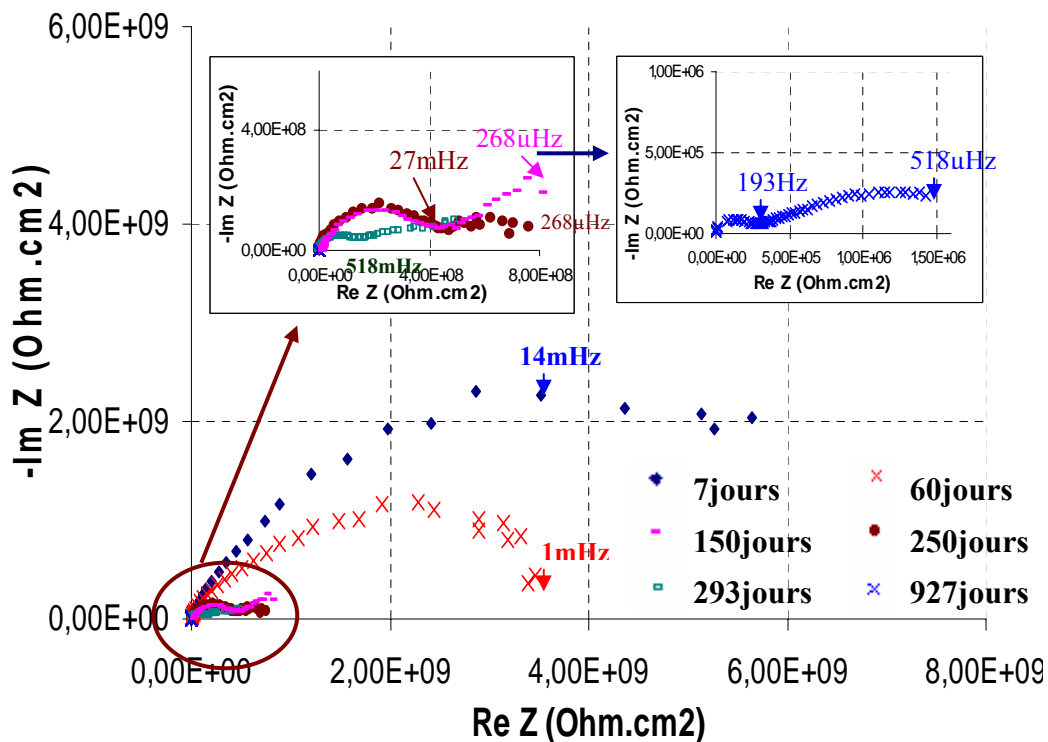
Ce type de CEE est lié, d'après la bibliographie [10], à la présence d'une petite boucle capacitive aux hautes fréquences que nous observons également (Figure IV.6-d)). D'après ces auteurs, cette boucle additionnelle aux hautes fréquences serait liée, sans que cela soit démontré, à la formation d'une « couche physique » à l'intérieur du revêtement polymère ou sur la surface métallique. Elle est associée à un circuit électrique équivalent simple composé d'une résistance R_L en parallèle avec une capacité C_L .

1.2.2. Evolution des spectres d'impédance

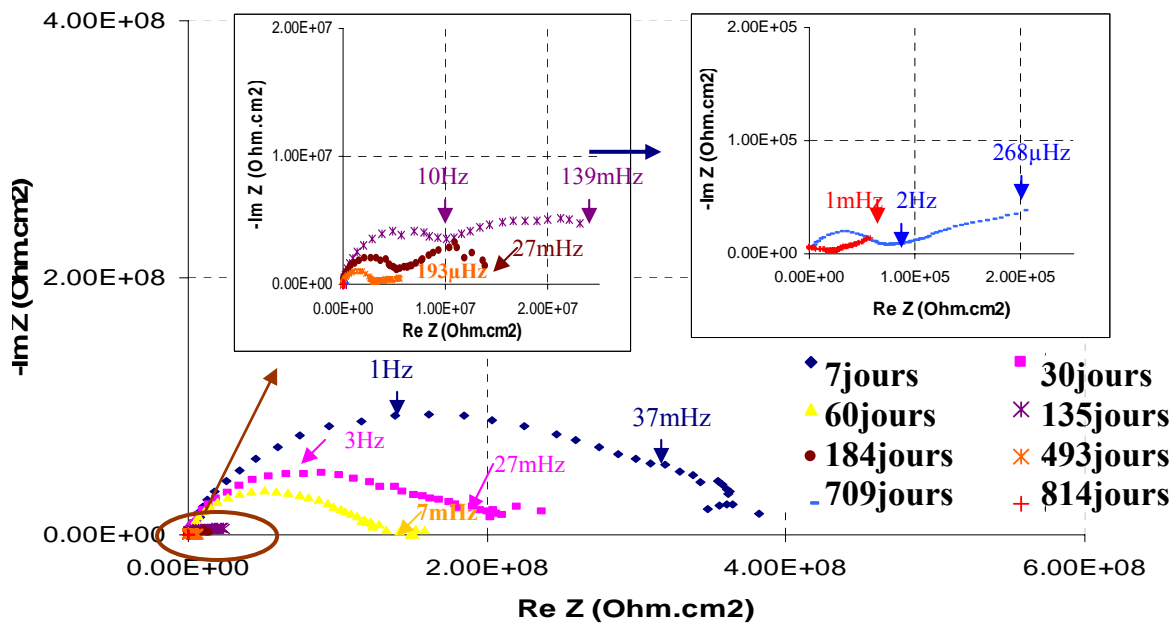
La Figure IV.6 montre l'évolution des spectres, en représentation de Nyquist, en fonction de la durée d'immersion, dans la solution NaCl 3% à 25 °C et de la durée de vieillissement en enceinte climatique.



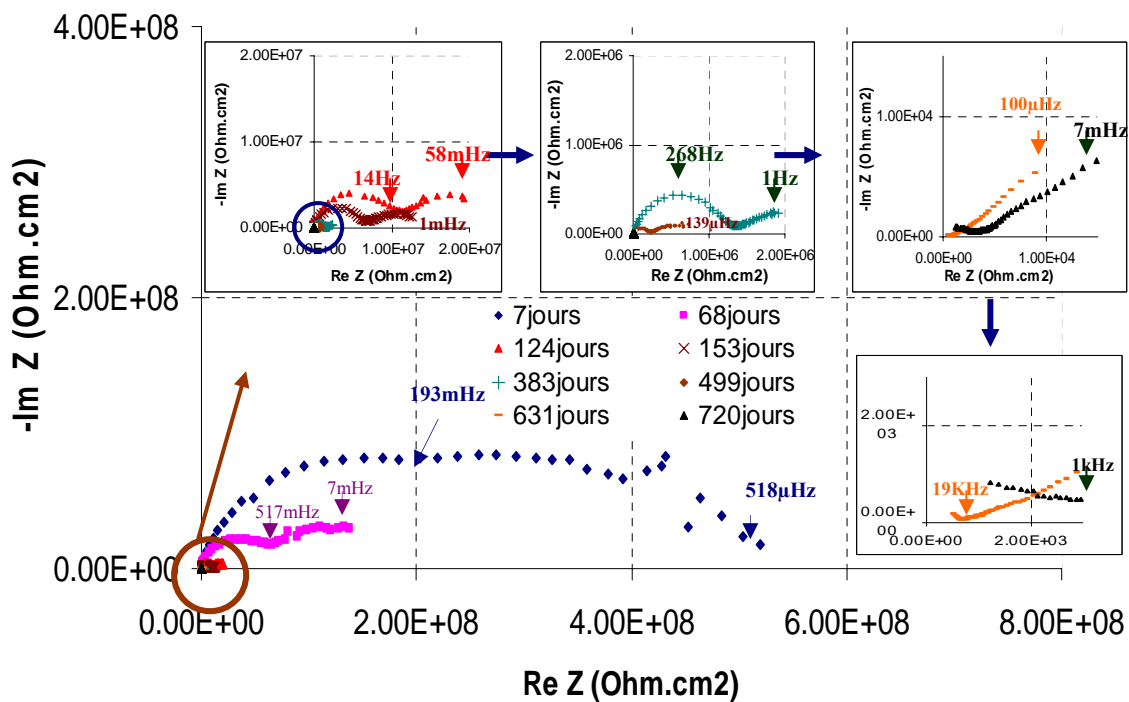
a) Sans vieillissement hydrothermique préalable



b) Après un vieillissement hydrothermique de 200 heures



c) Après un vieillissement hydrothermique de 2500 heures



d) Après un vieillissement hydrothermique de 5000 heures

Figure IV.6. Diagrammes de Nyquist en fonction de la durée d'immersion dans une solution NaCl 3% à 25 °C des revêtements : a) sans vieillissement, et vieillis en enceinte climatique pendant b) 200 heures, c) 2500 heures et d) 5000 heures.

1.2.3. Evolution des propriétés barrières du revêtement : suivi de la résistance des pores

Les évolutions des propriétés barrières du revêtement en cours d'immersion et après vieillissement peuvent être évaluées, dans un premier temps, grâce aux valeurs de résistance de pore R_p obtenues à partir de la modélisation des diagrammes d'impédance.

La résistance des pores nous indique la facilité avec laquelle l'électrolyte pénètre à l'intérieur du revêtement [21-24]. La diffusion d'électrolyte peut se produire à travers des porosités préexistantes ou formées par hydrolyse locale de la matrice polymère [25]. Mansfeld [26] attribue l'évolution de R_p , au cours de l'immersion des revêtements, à la pénétration de l'électrolyte dans leurs porosités. Nous avons donc suivi ses évolutions au cours de l'immersion afin d'évaluer les propriétés barrières des revêtements (Figure IV.7).

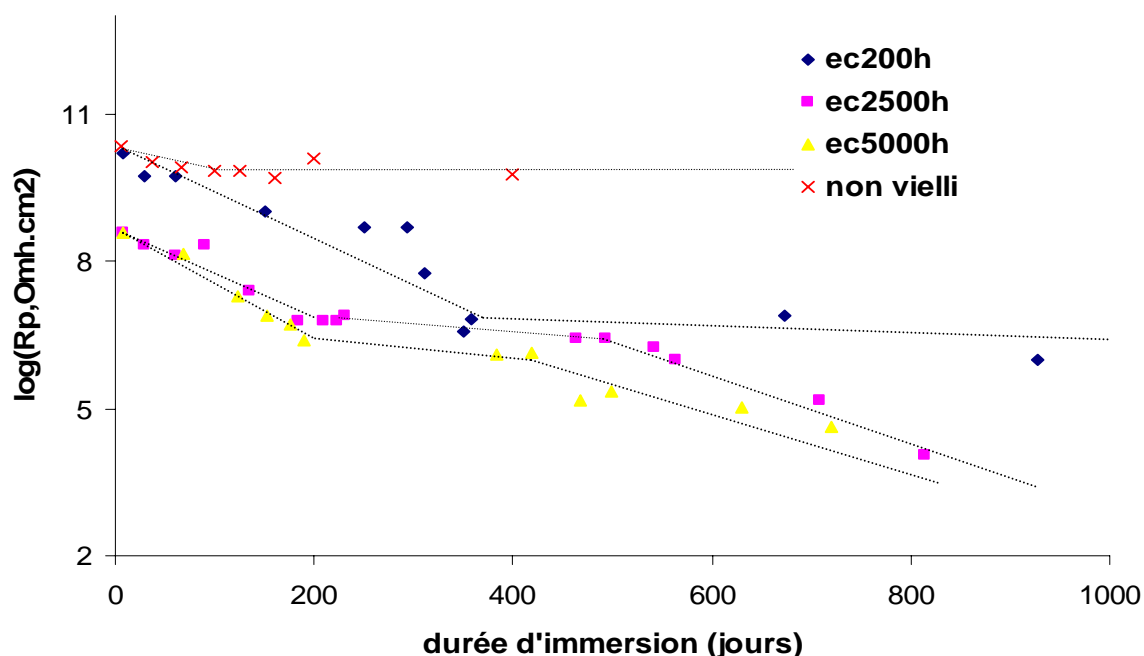


Figure IV.7. Evolutions de la résistance des pores R_p des revêtements au cours de leur immersion à 25 °C en fonction du vieillissement préalable en enceinte climatique (non vieilli, 200, 2500 et 5000 heures).

La Figure IV.7 montre que :

- Pour l'échantillon non vieilli, une diminution de R_p pendant les 100 premiers jours d'immersion est observée mais les valeurs de R_p restent toujours supérieures à 10^9 Ohm.cm² même après 400 jours d'immersion. Ce résultat indique un bon comportement du revêtement commercial FHemp en termes d'effet barrière à l'eau et aux ions [14, 27].
- Pour les échantillons vieillis, les valeurs de R_p chutent continuellement jusqu'à environ 10^6 Ohm.cm² après 350 jours, 220 jours et 180 jours d'immersion, respectivement pour les durées de vieillissement hygrothermique de 200 et 2500 et 5000 heures. On peut

donc observer une influence évidente de la durée de vieillissement sur les valeurs de R_p . Le cycle de vieillissement a généré des chemins de diffusion dont le nombre augmente avec la durée de vieillissement. Cela se traduit par des valeurs de R_p plus faibles en début d'immersion et par une stabilisation plus rapide pour les 2 temps de vieillissement les plus longs.

- De plus, dans le cas des échantillons vieillis 2500 et 5000 heures, à partir de 550 et 400 jours d'immersion respectivement, une forte diminution de R_p est observée après l'étape de stabilisation, ce qui n'est pas le cas pour un vieillissement de 200 heures.

La diminution de R_p au cours de la durée d'immersion a donc lieu en 2 ou 3 étapes. Différents auteurs observent cette même évolution [23, 25, 28, 29]. Initialement, ils notent une diminution rapide suivie d'une stabilisation puis, parfois, une nouvelle diminution rapide. Cependant, les explications avancées sont différentes selon les auteurs. Ainsi, Walter explique cette stabilisation en faisant l'hypothèse que le nombre de chemins de diffusion formés reste approximativement constant dans le temps. Un nouveau chemin de diffusion causera donc une légère diminution lorsqu'un grand nombre de chemins de diffusion existent déjà. Au contraire, il entraînera une diminution de R_p importante lorsqu'un petit nombre de chemins de diffusion préexistent [28].

Par ailleurs, Touhsaent et Leidheiser [30] attribuent les deux premières étapes à la diffusion dans deux types de porosités. La première forte diminution résulte de la pénétration de l'électrolyte dans des « pores microscopiques » [16], d'autres auteurs parlant de « pores capillaires » [31]. Ensuite, pour ces auteurs, l'étape de stabilisation résulte de la diffusion de l'électrolyte dans les « pores virtuels » de la matrice polymère, ce que Miskovic-Stankovic et al. [28], traduisent par une « diffusion à l'intérieur de la matrice polymère ». Il y aurait donc différents types de chemins de diffusion que les évolutions des valeurs de R_p permettraient d'identifier.

Alors que les valeurs de R_p sont, le plus souvent, simplement associées à la pénétration de l'électrolyte (eau et ions), Miskovic-Stankovic et al. distinguent celle-ci de celle de l'eau pure. Selon eux, la première partie de la courbe correspond à la pénétration et à la saturation du revêtement en eau et la deuxième correspond à la pénétration de l'électrolyte dans les macropores [31]. Hu et al. confirment cette affirmation [32].

En résumé, on peut dire que la chute de R_p , lors des deux premières étapes, serait le résultat de l'augmentation de la quantité d'électrolyte au sein du revêtement [1, 33-37]. La troisième étape serait due à la présence d'électrolyte à la surface métallique associée au décollement et à la dégradation du revêtement, entraînant le développement des processus électrochimiques et la corrosion du substrat [31, 35, 38].

Ainsi, dans le cas de vieillissements hygrothermiques préalables à l'immersion suffisamment longs, les trois étapes évoquées par la bibliographie sont observées. De plus, au-delà de 550 et 400 jours d'immersion pour, respectivement, des vieillissements préalables de 2500 et 5000 heures, la dégradation du revêtement correspondrait, d'après les données bibliographiques, à une perte d'adhérence et au développement de la corrosion du substrat. Nous tenterons de le vérifier par la suite.

1.2.4. Evolution des propriétés barrières : suivi de la capacité C_c

Dans notre travail, en raison de l'évolution du CEE au cours de l'immersion (cf. §1.2.1) marquée par la substitution de la capacité C_c par une CPE Q_c , nous avons choisi d'utiliser les valeurs de C_c calculées selon la formule I-24 du chapitre I. Les valeurs de C_c calculées à la fréquence de 20kHz seront donc utilisées [8].

Grâce à l'analyse de la capacité du revêtement organique, il est possible d'évaluer l'absorption d'eau au sein du revêtement organique immergé en milieu humide [16, 33] car l'absorption d'eau modifie la constante diélectrique du polymère, même si elle est présente en très petite quantité [35, 39].

En accord avec un modèle de diffusion fickien de l'eau au sein du revêtement organique, il est possible de définir une cinétique caractérisée par trois phases (Figure IV.8) [33-36, 40, 41].

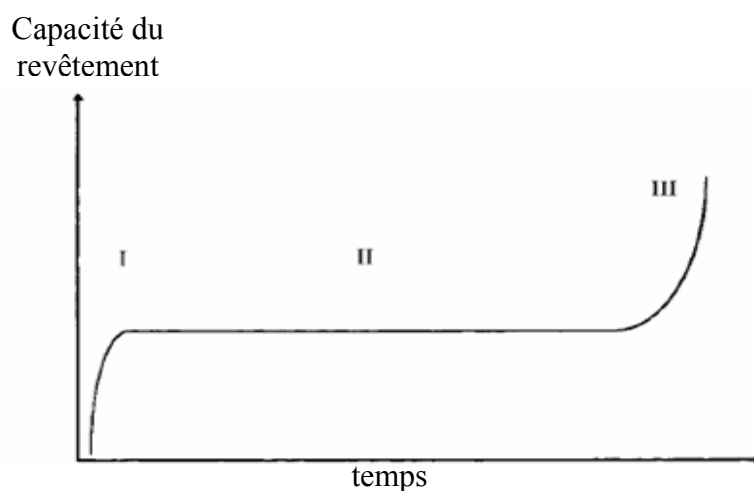


Figure IV.8. Evolution fickienne de la capacité d'un revêtement en fonction du temps d'immersion dans une solution aqueuse [41].

Initialement, on note une diffusion, qualifiée « d'homogène » par Deflorian et al. [41] de l'eau dans le revêtement (phase I). Cette phase est l'étape la plus étudiée du mécanisme d'absorption d'eau. Elle permet le calcul du coefficient de diffusion. Ensuite, on observe une

saturation de la matrice polymère marquée par une valeur de la capacité qui reste constante (phase II de la Figure IV.8). Enfin, une augmentation de l'eau adsorbée (phase III) est due à une accumulation d'eau plus importante dans le revêtement, « probablement de manière hétérogène » toujours d'après Deflorian et al. [41] sans que ces auteurs ne précisent le sens physique des termes « homogène » et « hétérogène ».

Souvent, l'évolution fickienne montrée par la Figure IV.8 n'est pas représentative de l'évolution réelle mesurée sur le revêtement. En particulier, la première ou la troisième phase est parfois absente [33]. Ainsi dans notre cas, l'évolution de la capacité du revêtement ne montre pas la première phase. En effet, nos premières mesures n'ayant pas été réalisées juste après mise en immersion, cette première étape relativement rapide, n'a pas pu être identifiée. On ne l'observe donc pas. Par contre, les deuxième et troisième phases qui se produisent pour des durées d'immersion plus longues peuvent être observées.

L'évolution de la capacité au cours de l'immersion dans une solution NaCl 3% est représentée en Figure IV.9.

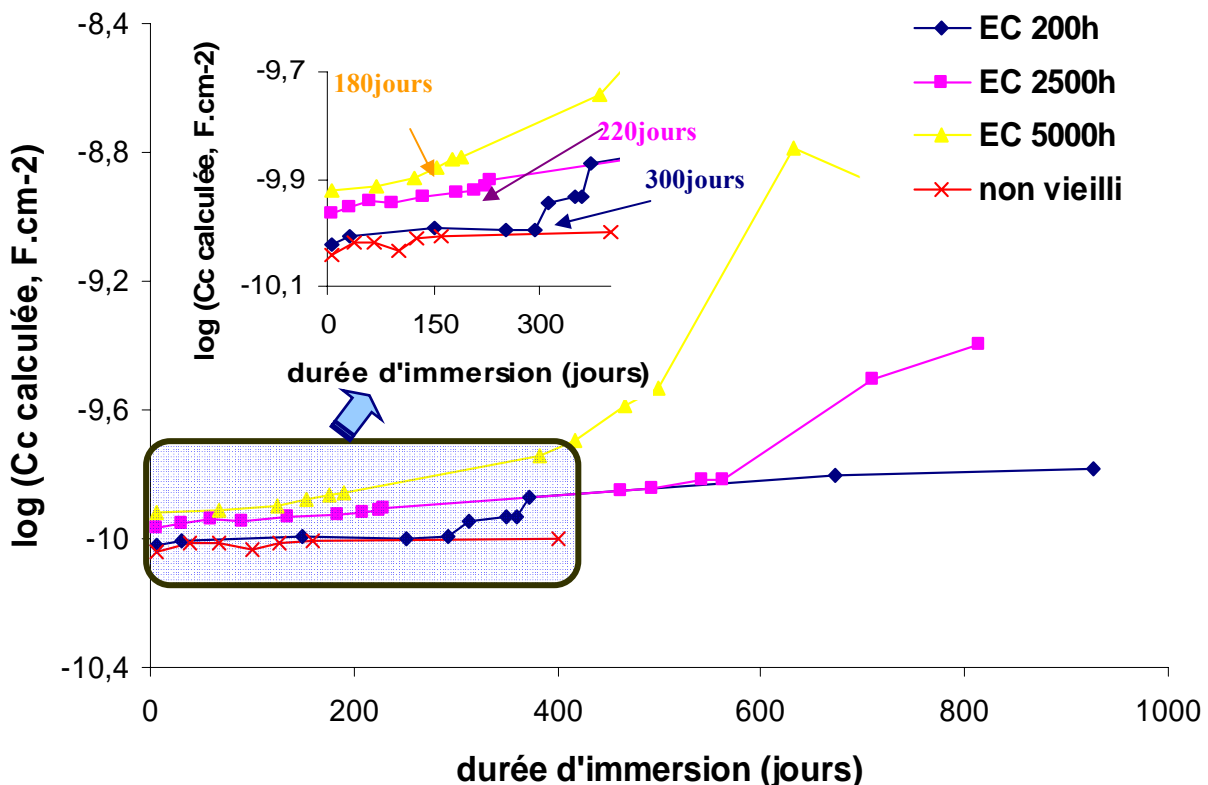


Figure IV.9. Evolution de la capacité calculée à la fréquence de 20 kHz au cours de l'immersion dans une solution NaCl 3% pour des échantillons non vieillis et vieillis préalablement en enceinte climatique 200, 2500 et 5000 heures.

Sur la Figure IV.9, on note une influence du vieillissement hygrothermique ainsi que de sa durée sur l'absorption d'eau au sein du revêtement, comme observée précédemment dans le cas des évolutions de R_p . Ainsi, avec l'augmentation de la durée de vieillissement, la valeur de capacité mesurée à saturation est plus importante. En effet, l'évolution de capacité peut être attribuée principalement à celle de l'épaisseur du film et/ou de la constante diélectrique du film [8, 34-36, 42]. Quand l'eau est absorbée dans le revêtement, sa constante diélectrique ϵ augmente car la constante diélectrique de l'eau est 20 fois supérieure à celle d'un revêtement typique [35, 43]. La capacité est reliée à la constante diélectrique selon la formule I-22 du chapitre I. Plus la quantité d'eau absorbée est importante, plus la valeur de C_c augmente.

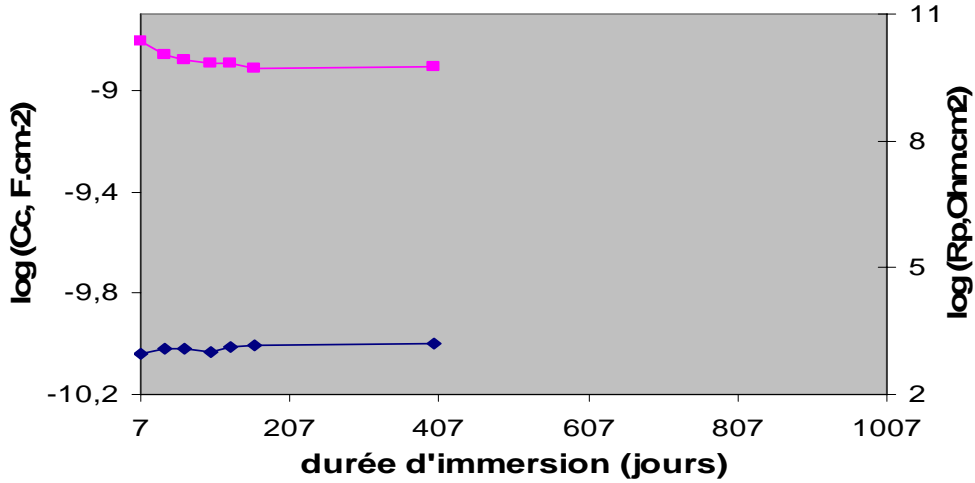
Plus précisément, on constate que :

- Le revêtement non vieilli montre, comme déjà constaté sur les valeurs de R_p , un bon comportement. Après 400 jours d'immersion dans une solution NaCl 3%, il n'y a aucun changement significatif des valeurs de capacités qui correspondent, de plus, à des quantités d'eau absorbées plus faibles que pour les échantillons vieillis.
- En ce qui concerne les échantillons vieillis, avant environ 350, 220 et 180 jours d'immersion pour ceux vieillis 200, 2500 et 5000 heures respectivement, les valeurs de C_c restent quasi-constantes. Ensuite, un changement significatif des valeurs de C_c est observé après les vieillissements de 2500 et 5000 heures. Ainsi, on peut observer une très grande augmentation de C_c après 550 jours et 400 jours d'immersion pour les échantillons vieillis respectivement 2500 et 5000 heures. Cette augmentation est, à la fois, plus précoce et plus marquée pour le vieillissement hygrothermique le plus long.
- En termes, d'influence du vieillissement hygrothermique préalable, les évolutions de capacités sont cohérentes avec celles de résistance R_p décrites précédemment.

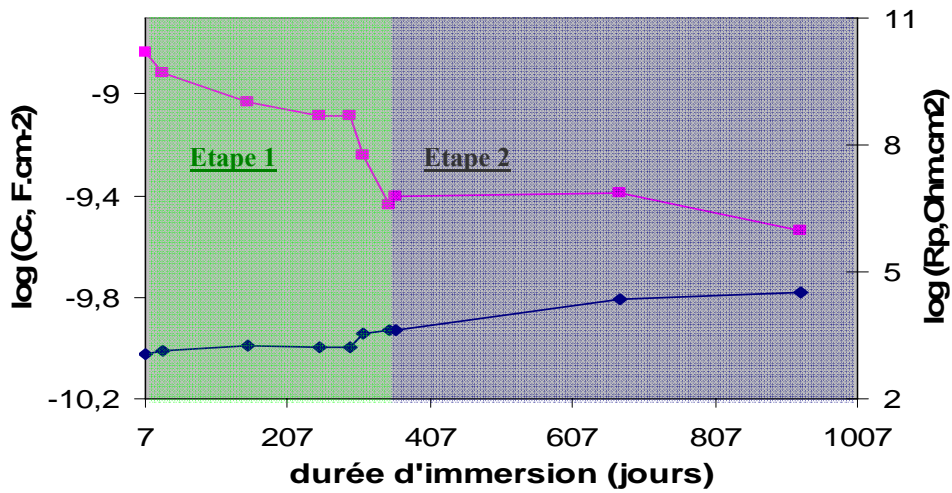
1.2.5. Evolution des propriétés barrières : corrélations des informations données par les évolutions de la résistance R_p et de la capacité C_c

La Figure IV.10 compare les évolutions, en fonction de la durée d'immersion dans la solution de NaCl 3%, de R_p et de C_c dans le cas du revêtement non vieilli et des vieillissements préalables en enceinte climatique de 200, 2500 et 5000 heures.

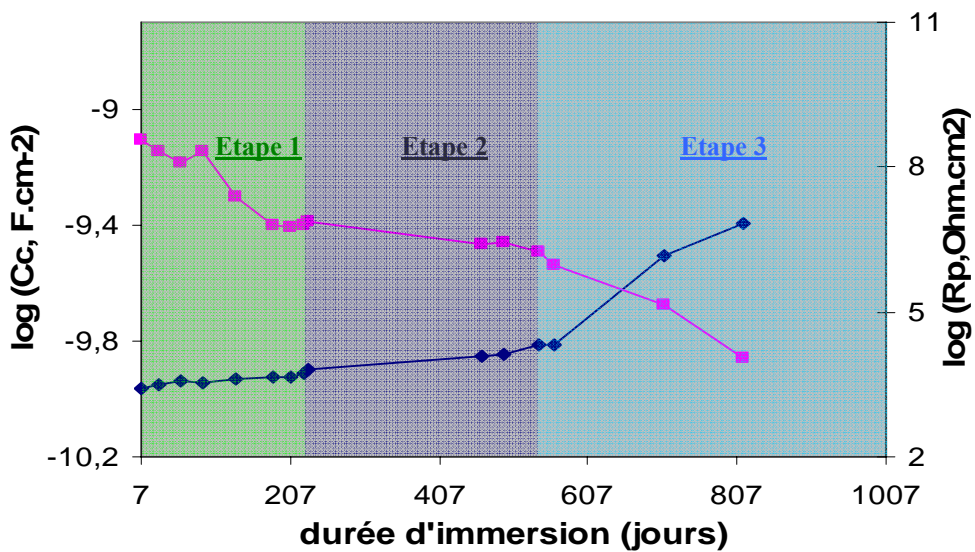
Cette comparaison permet d'identifier 3 étapes dans le processus de dégradation des propriétés de protection du revêtement étudié.



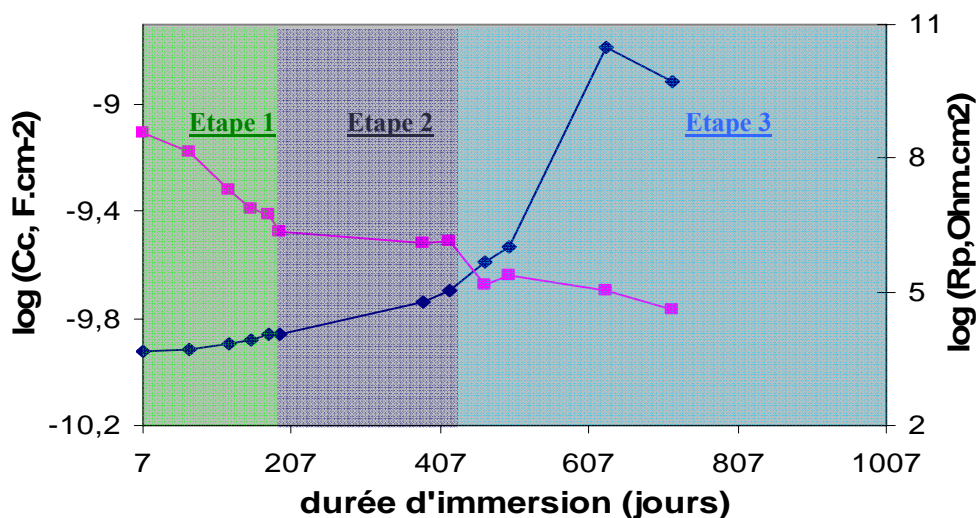
a) Sans vieillissement hygrothermique préalable



b) Après un vieillissement hygrothermique de 200 heures



c) Après un vieillissement hygrothermique de 2500 heures



d) Après un vieillissement hygrothermique de 5000 heures

Figure IV.10. Evolutions comparées de C_c et R_p au cours de la durée d'immersion en fonction du vieillissement préalable en enceinte climatique.

L'étape 1 est attribuée à la saturation de l'eau absorbée (C_c quasi-constante) et à la diffusion de l'électrolyte (diminution de R_p) dans le revêtement. Cette étape se déroule pendant les 350, 220 et 180 premiers jours d'immersion des échantillons vieillis respectivement en enceinte climatique 200, 2500 et 5000 heures. Nous faisons l'hypothèse que la fin de cette étape est associée à une fragilisation des interfaces charges/matrice polymère et/ou matrice polymère/substrat métallique entraînant un début d'adsorption d'eau à ces interfaces. En effet, un travail de thèse antérieur [44], réalisé sur ce primaire anticorrosion, avait démontré l'altération de ces interfaces due à ce même vieillissement hygrothermique cyclique. La fragilisation de ces interfaces se traduit par une chute brutale des valeurs de R_p , pour des durées d'immersion d'autant plus courtes que le vieillissement cyclique préalable est long, ce qui va dans le sens de l'hypothèse avancée. Notre hypothèse est consolidée par le fait que, pour l'échantillon non vieilli et dont les interfaces n'auraient donc pas été sollicitées, cette chute brutale de R_p n'est pas observée. Par contre, la fin de cette première étape, également visible sur l'évolution des capacités pour les mêmes durées d'immersion, est beaucoup moins marquée. Les évolutions de R_p sont donc plus sensibles pour identifier les phénomènes.

Cette sensibilité supérieure sur les évolutions de R_p est expliquée par la Figure IV.11. En effet, la fragilisation des interfaces charges/matrice entraîne une diminution brutale de R_p car les charges qui, préalablement, s'opposaient à la diffusion en bloquant un nombre important de chemins de diffusion, la favorisent au contraire dès lors que l'eau peut s'y adsorber en quantité suffisante. Comme le vieillissement hygrothermique fragilise les interfaces charges/matrice, le nombre de chemins de diffusion augmente donc brutalement pour des

durées d'immersion suffisantes pour laisser le temps à l'électrolyte de diffuser, mais d'autant plus courtes que ces interfaces ont été préalablement plus fragilisées. Ces explications sont cohérentes avec les hypothèses de Walter évoquées au § 1.2.3 [28].

Pour expliquer la faible évolution de capacité associée à la chute brutale de R_p , on peut supposer que :

- (i) cette accumulation d'eau aux interfaces charges/matrices est minime en comparaison de la totalité de l'eau absorbée par la matrice polymère au cours de l'étape 1.
- (ii) la mesure de capacité ne rend pas compte de cette eau accumulée aux interfaces mais seulement de l'eau dispersée dans la matrice polymère.
- (iii) sur la base des résultats de Miskovic-Stankovic et al. indiquant une absorption d'eau suivie d'une pénétration de l'électrolyte [31], la chute de R_p est associée à cette seconde phase de diffusion de l'électrolyte, plus sensible par une mesure de résistance ionique que par une mesure de capacité.

L'étape 2 est marquée par une accumulation croissante d'eau aux interfaces sans que les valeurs de R_p ne diminuent de manière importante puisque le nombre de chemins de diffusion n'a plus lieu d'augmenter significativement. Parallèlement, les valeurs de capacités augmentent légèrement avec une pente nettement plus forte après le vieillissement hygrothermique le plus long (Figure IV.10-d). Cela indiquerait que l'accumulation d'eau aux interfaces est bien identifiable par ces mesures de capacités en contredisant l'hypothèse (ii) précédente.

L'étape 3, uniquement visible pour les durées de vieillissement hygrothermique les plus longues (Figures IV.10-c et d), est marquée par une chute de R_p , simultanée à une forte augmentation de C_c . Ces évolutions sont associées à une importante dégradation du revêtement. De nombreux auteurs ayant observé cette étape, convergent pour l'attribuer au décollement et à la dégradation du revêtement [31, 35, 38]. En effet, lors d'une immersion de longue durée, les décohésions causées par l'accumulation d'eau aux interfaces charges/matrice d'une part et matrice/substrat métallique d'autre part se développent. A ce titre, les évolutions de résistance et de capacité peuvent rendre compte, sans que ces évolutions permettent de séparer leur influence respective, du comportement de ces 2 types d'interfaces. Ajoutons que les évolutions de capacité tiennent également compte de l'absorption d'eau par la matrice polymère et que cette contribution est fonction de son niveau de dégradation. La Figure IV.12 propose un schéma de principe résumant ces hypothèses et le Tableau IV.1 résume les phénomènes ayant lieu au cours de ces 3 étapes.

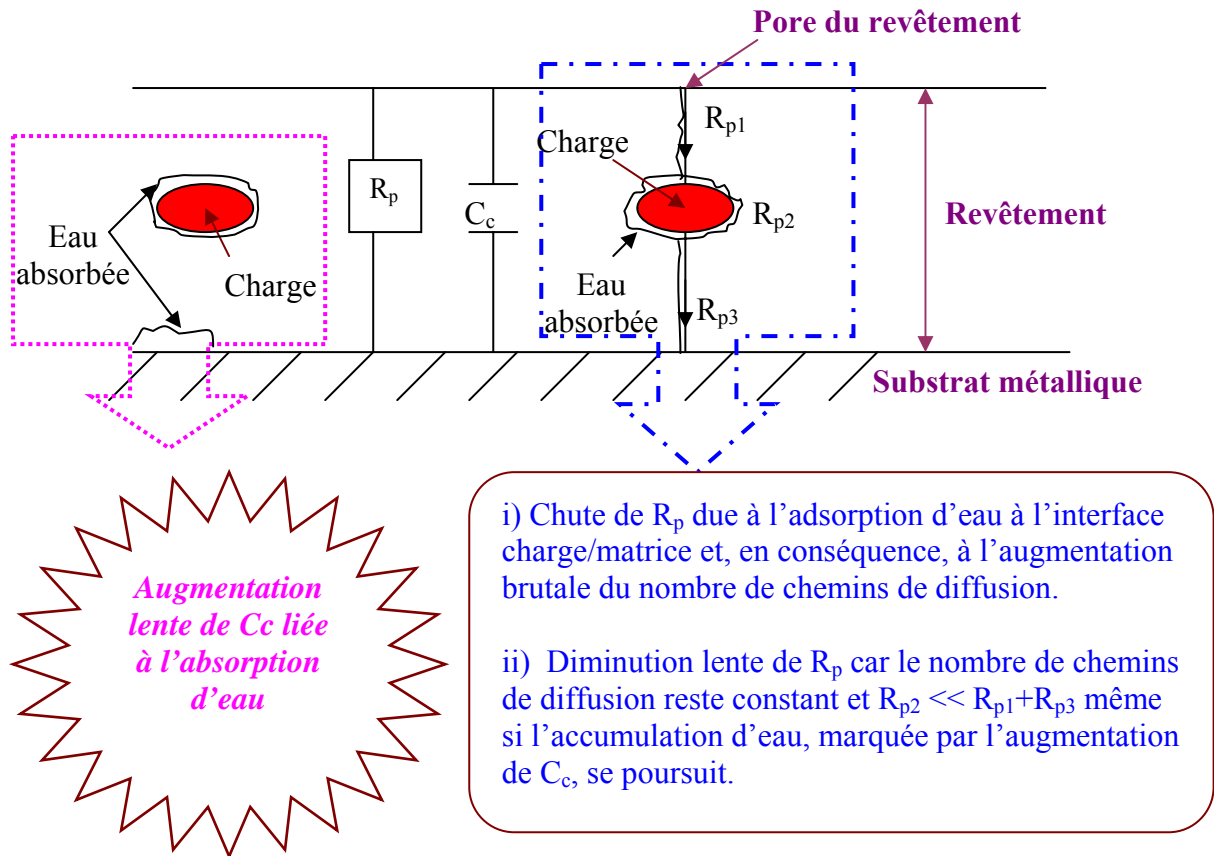


Figure IV.11. Illustration des phénomènes qui se produisent au sein du revêtement au début et au cours de l'étape 2.

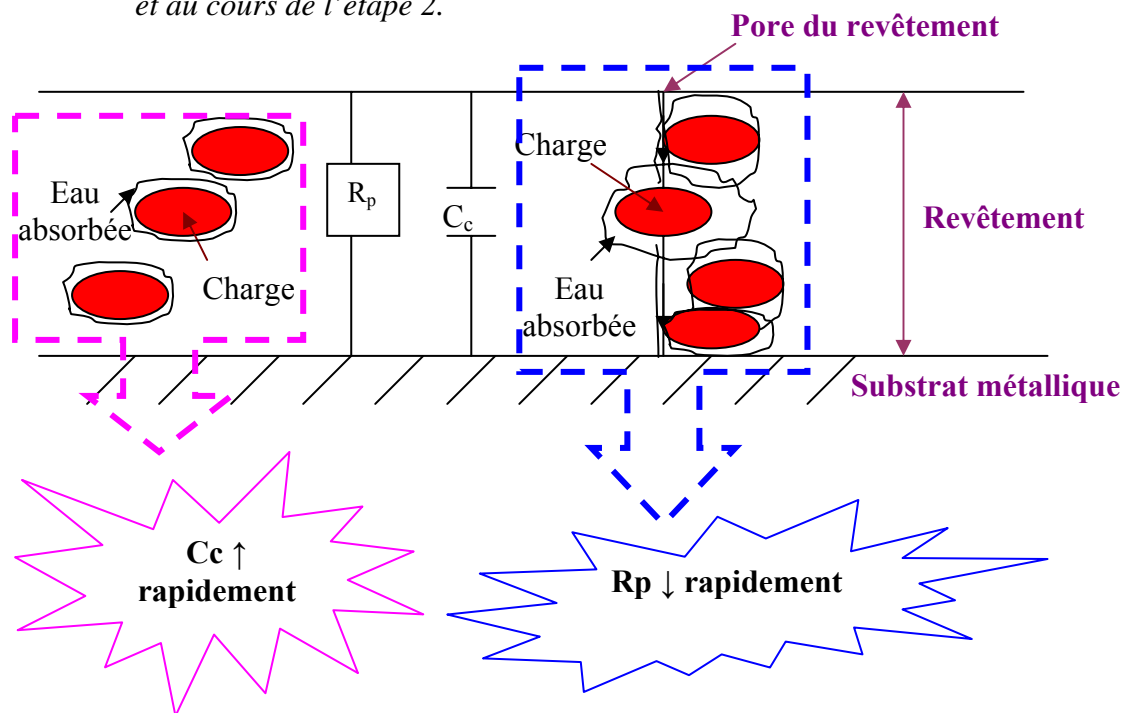


Figure IV.12. Illustration des phénomènes qui se produisent au sein du revêtement au cours de l'étape 3.

Tableau IV.1. Evolution de R_p , C_c et des phénomènes liés au vieillissement hygrothermique cyclique au cours de l'immersion.

	Etape 1 :	Etape 2 :	Etape 3 :
Durées caractéristiques	Avant 350, 220, et 180 jours d'immersion pour, respectivement, 200, 2500 et 5000 heures de vieillissement	- Après étape 1 - Avant de 550 et 400 jours d'immersion pour, respectivement, 2500 et 5000 heures de vieillissement	- Après étape 2
Evolution de R_p	Diminution rapide	Diminution lente	Diminution rapide
Evolution de C_c	Quasi constante ou augmentation très lente	Augmentation lente	Augmentation rapide
Hypothèses de mécanismes de dégradation	- Diffusion d'eau puis des ions jusqu'à saturation - Fragilisation des interfaces charges/matrice	- Diffusion et absorption de l'eau et des ions aux interfaces charges/matrice	- Diffusion et absorption de l'eau et des ions aux interfaces charges/matrice et matrice/substrat.

Les évolutions des deux paramètres R_p et C_c nous ont donc apporté des informations pertinentes pour suivre la dégradation du revêtement au cours d'une immersion dans un électrolyte, en fonction d'un vieillissement hygrothermique cyclique préalable destiné à solliciter les interfaces charges/matrices et matrice/substrat. Cependant, ces paramètres ne permettent pas de discriminer l'influence de ces 2 types d'interfaces lors des durées d'immersions les plus longues pour les revêtements les plus dégradés. De fait, la bibliographie considère que ces 2 paramètres ne donnent pas une information pertinente pour évaluer une perte d'adhérence d'un revêtement ou la corrosion du métal sous ce revêtement [16]. Pour cela, des grandeurs telles que la capacité de double couche et la résistance de transfert de charge sont potentiellement plus adaptées. L'étude des évolutions de ces 2 paramètres fait donc l'objet du paragraphe suivant.

1.3. Etude des phénomènes électrochimiques à l'interface métallique

Nous allons maintenant poursuivre l'analyse des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie d'impédance électrochimique, afin de compléter les interprétations précédentes, à partir de l'analyse des évolutions des paramètres Q_{dl} et R_{ct} .

1.3.1. Analyse des Diagrammes de Nyquist

La modélisation des diagrammes d'impédance représentés en Figure IV.6 est effectuée avec différents CEE définis au § 1.2.1 afin d'obtenir la meilleur adéquation possible avec les données expérimentales.

Le Tableau IV.2 présente les CEE utilisés pour les 3 durées de vieillissement hygrothermique et des durées différentes d'immersion dans une solution NaCl 3%.

Tableau IV.2. Différents CEE utilisés pour les différentes durées de vieillissement et d'immersion.

<u>Sans vieillissement préalable</u>		<u>EC 200h</u>	
Durée d'immersion (Jours)	CEE utilisé	Durée d'immersion (Jours)	CEE utilisé
7	CEE1	7	CEE1
38	CEE1	60	CEE1
67	CEE1	150	CEE2
126	CEE1	250	CEE2
160	CEE1	293	CEE2
400	CEE1	673	CEE2
		927	CEE2
<u>EC 2500h</u>		<u>EC 5000h</u>	
Durée d'immersion (Jours)	CEE utilisé	Durée d'immersion (Jours)	CEE utilisé
7	CEE1	7	CEE2
30	CEE1	68	CEE2
60	CEE1	124	CEE2
135	CEE2	153	CEE2
184	CEE2	180	CEE2
493	CEE2	383	CEE2
709	CEE2	499	CEE2
814	CEE2'	631	CEE3
		720	CEE3

L'apparition de la seconde boucle dans les diagrammes de Nyquist, pour des échantillons, sans et avec vieillissement hygrothermique, se manifeste pour des durées d'immersion différentes. Elle intervient, dans le CEE2 puis le CEE3, plus rapidement si l'échantillon a été vieilli plus longtemps (Tableau IV.2). L'apparition de cette seconde constante de temps permet de déterminer les valeurs de la résistance de transfert de charge R_{ct}

et de la CPE Q_{dl} correspondant à l'activité de la double couche. En effet, l'utilisation d'un élément purement capacitif dans les CEE ne permet pas de modéliser correctement les spectres expérimentaux. On vérifie, par ailleurs, que si on supprime cette seconde constante de temps dans le CEE 2, on retrouve le CEE1 utilisé pour les durées d'immersion et/ou les vieillissements plus courts.

D'après la bibliographie, ces deux grandeurs permettent de suivre l'activité électrochimique à l'interface métallique à l'origine du décollement du revêtement. La Figure IV.13 schématise la présence de ces 2 éléments dans un circuit électrique équivalent, en relation avec une perte d'adhérence locale associée à une cloque, telle que décrite par certains auteurs [9, 35, 45, 46].

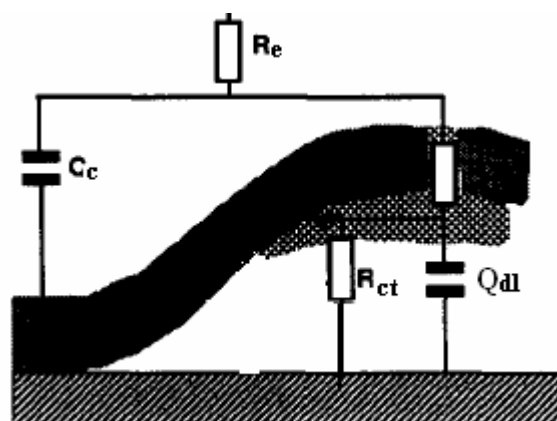


Figure IV.13. Illustration d'un CEE dans le cas d'un substrat d'acier revêtu, avec un défaut dans le film et une perte d'adhérence associée à une activité électrochimique d'interface.

Dans notre cas, la Figure IV.6 montre :

- Que pour l'échantillon non vieilli, après 400 jours d'immersion, il n'apparaît toujours pas de seconde boucle dans le diagramme Nyquist. Le revêtement conserve donc ses propriétés de protection.
- Qu'on observe l'apparition d'un second demi-cercle après environ 150, 135 et 7 jours d'immersion pour les échantillons vieillis respectivement 200, 2500 et 5000 heures en enceinte climatique. Soit d'autant plus rapidement que le vieillissement préalable est long.

1.3.2. Evolutions des valeurs de R_{ct} , Q_{dl} et n_{dl}

D'après Amirudin et al.[16], la résistance de transfert de charge est le seul paramètre électrochimique étroitement lié aux taux de corrosion du substrat métallique et donc, le meilleur moyen d'évaluation quantitative des propriétés de protection du revêtement [47-49].

On se propose donc d'étudier prioritairement ce paramètre. Ses évolutions, en fonction de la durée d'immersion dans une solution NaCl 3%, sont données par la Figure IV.14.

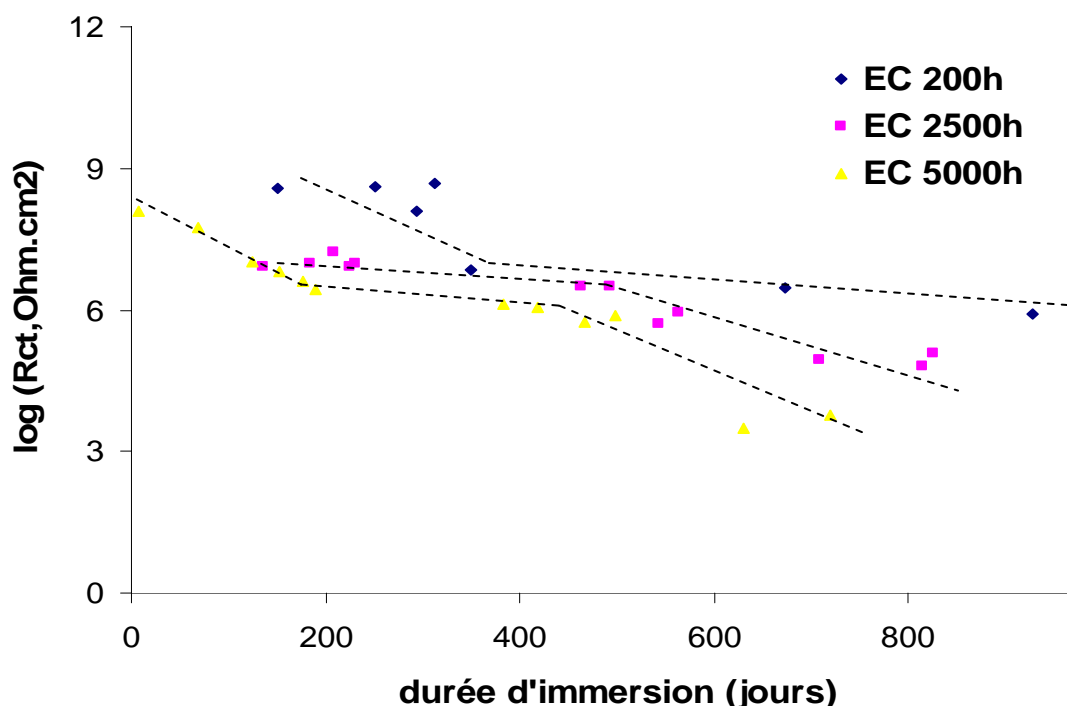


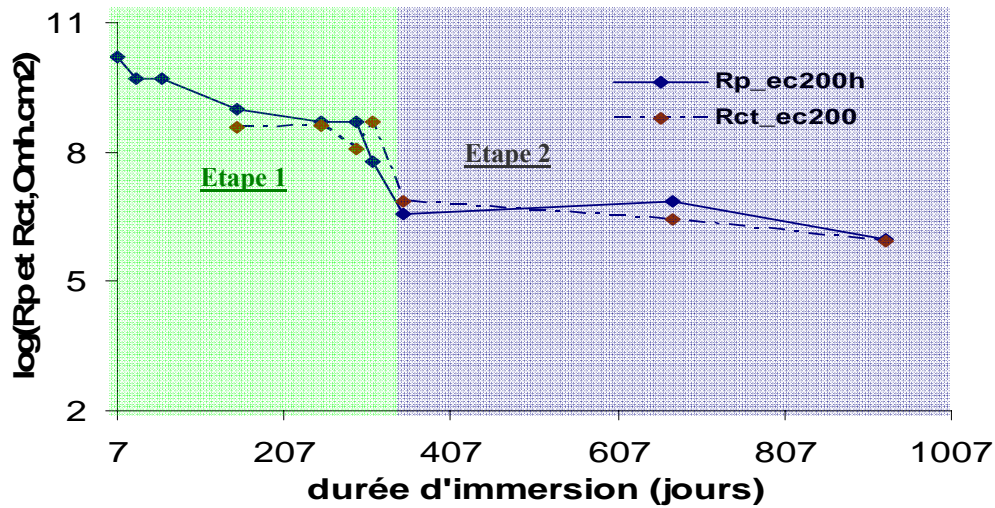
Figure IV.14. Evolutions de la résistance de transfert de charges R_{ct} au cours de l'immersion à 25 °C pour des échantillons vieillis 200, 2500 et 5000 heures en enceinte climatique.

L'évolution des valeurs de R_{ct} avec la durée d'immersion est similaire à celle de la résistance des porosités R_p décrite précédemment (Figure IV.7). Elle présente également 3 étapes dans le cas des vieillissements hygrothermiques préalables les plus longs de 2500 et 5000 heures. Ces 3 étapes ont déjà été observées sur l'évolution de ce paramètre par différents auteurs [50, 51]. Pour ces auteurs, la diminution des valeurs de R_{ct} correspond à une augmentation du taux de corrosion et à un développement de la surface corrodée sous le revêtement. Mais il n'est pas possible de distinguer si ce développement est associé à une surface délaminée plus importante, donc à une perte d'adhérence, ou à une augmentation du nombre de porosités permettant la mise en contact de l'électrolyte avec un nombre plus important de surfaces élémentaires au fond des porosités sans perte d'adhérence significative.

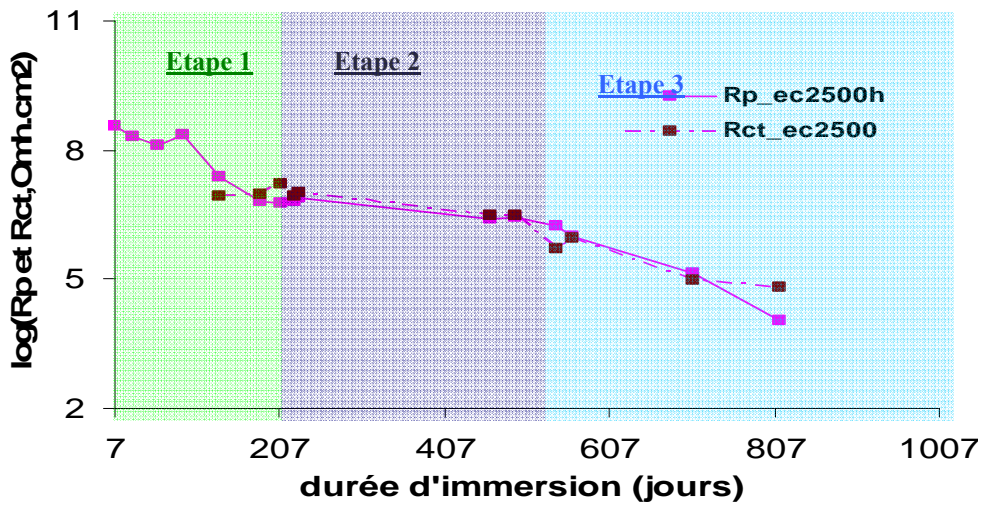
Pour l'échantillon « EC200h », une valeur de R_{ct} est mesurable dès 150 heures d'immersion, contre 135 heures pour l'échantillon vieilli 2500 heures. Dans ces 2 cas, ces durées se situent au cours de l'étape 1 identifiée en Figure IV.10. Pour l'échantillon « EC5000h », la seconde constante de temps est observable dès le début de l'immersion. L'effet du vieillissement hygrothermique préalable est donc flagrant.

Par ailleurs, en ce qui concerne le nombre d'étapes observées sur les évolutions de R_{ct} , on retrouve pour l'échantillon vieilli 200 heures, et comme pour les évolutions de R_p (Figure IV.10), les 2 premières étapes précédemment identifiées sans l'étape 3. En ce qui concerne, l'échantillon vieilli 2500 heures, on n'observe plus que les étapes 2 et 3 alors que les 3 étapes étaient visibles sur les évolutions de R_p . Par contre, pour l'échantillon vieilli 5000 heures, on visualise les 3 étapes déjà observées sur les évolutions de R_p .

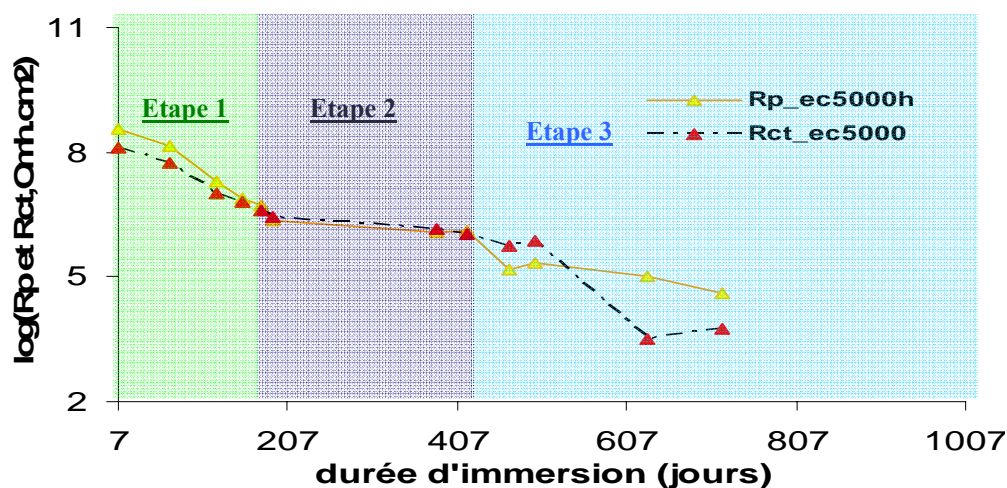
Sachant que le passage d'une étape à l'autre apparaît pour des durées d'immersion similaires sur les Figures IV.10 et IV.14, on peut en déduire qu'il s'agit bien des mêmes étapes identifiées dans les 2 cas. Cette observation est confirmée par les Figures IV.15 qui superposent les évolutions des résistances R_p et R_{ct} . Ces figures montrent également que les évolutions de ces 2 paramètres sont identiques, ce qui tendrait à montrer qu'en termes de critère de suivi de la dégradation du revêtement, le paramètre R_p pourrait suffire. Notre résultat diffère de celui observé dans la bibliographie pour lequel les 2 paramètres évoluaient différemment pour des durées d'immersions longues [51]. On note, cependant, dans le cas du vieillissement de 5000 heures (Figure IV.15-c), une diminution plus rapide des valeurs de R_{ct} que de R_p lors de l'étape 3.



a) Après un vieillissement hygrothermique de 200 heures



b) Après un vieillissement hygrothermique de 2500 heures



c) Après un vieillissement hygrothermique de 5000 heures

Figure IV.15. Evolutions comparées de R_p et de R_{ct} en fonction de la durée d'immersion, selon des étapes du vieillissement du revêtement vieilli en enceinte climatique a) 200 heures, b) 2500 heures et c) 5000 heures.

En recoupant les informations issues des évolutions de R_p , C_c et R_{ct} , nous en déduisons que :

- L'absence d'étape 3 (sans vieillissement et vieillissement 200 heures) indiquerait une interface métal/revêtement non altérée alors qu'au contraire, cette étape visible pour les vieillissements de 2500 et 5000 heures traduit une fragilisation de cette interface. Cette fragilisation est suffisamment importante après 5000 heures de vieillissement pour permettre une perte d'adhérence. Elle se traduit par la diminution plus rapide de R_{ct} par rapport à R_p pour des durées d'immersion suffisantes. Cela indique que ce n'est pas la seule augmentation des porosités qui pilote l'augmentation de la surface métallique en contact avec l'électrolyte, mais un décollement du revêtement [51]. De plus, du fait de cette perte d'adhérence, l'accumulation d'électrolyte à l'interface métal/revêtement pourrait donc expliquer l'augmentation importante de la capacité C_c observée lors de l'étape 3 après vieillissement de 5000 h (Figure IV.10-d). La mesure de cette capacité traduirait donc, à la fois l'accumulation d'eau aux interfaces charges/matrice et à l'interface substrat/ revêtement ainsi que l'absorption d'eau par la matrice polymère.
- Au cours des étapes 1 et 2, quel que soit le vieillissement, les évolutions de R_p et R_{ct} sont identiques : l'activité électrochimique a donc lieu au fond des porosités et, en conséquence, est directement contrôlée par l'augmentation des chemins de diffusion. Au cours de la première étape, les diminutions avec la durée d'immersion de ces 2 paramètres sont d'autant plus importantes que le vieillissement préalable est long et que les chemins de diffusion permettent une diffusion rapide de l'électrolyte. C'est donc cette cinétique de diffusion, elle-même conséquence des dégradations induites par le vieillissement hygrothermique, qui contrôle l'activité électrochimique à l'interface. En effet, pour 200 heures de ce vieillissement, l'activité électrochimique à l'interface se manifeste au cours de l'étape 1 (Figure IV.15-a) et reste limitée (valeurs de R_{ct} de l'ordre de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$) alors qu'elle est nettement plus importante (valeurs de R_{ct} de l'ordre de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) et intervient en début d'étape 2 après 2500 heures.
- L'absence d'étape 1 après le vieillissement de 2500 heures (Figure IV.15-b) traduirait la plus forte dégradation du revêtement avec des chemins de diffusion permettant une diffusion facilitée de l'eau et des ions dès lors que les interfaces charges/matrices sont fragilisées. Ainsi, dès que l'électrolyte atteint le substrat, une activité électrochimique révélée par l'apparition d'une seconde constante de temps, est identifiable. Pour un revêtement plus dégradé (5000 heures – Figure IV.15-c), l'eau et les ions accèdent dès le début de l'immersion au substrat à travers des chemins de diffusion importants.

L'analyse des évolutions de R_{ct} a donc complété notre compréhension des mécanismes de pertes de propriétés de protection. Nous allons maintenant nous intéresser à celle d'un

paramètre plus difficile à appréhender qui est la capacité de double couche. En effet, pour certains auteurs, la capacité de double couche serait une mesure de la surface de revêtement décollé [35] et pour d'autres, dépendrait plutôt de l'état électrochimique, passif ou actif, de cette surface [16, 52]. Par ailleurs, la compréhension physique de ce paramètre est, dans notre cas, encore plus compliquée car nous notons un écart à un comportement purement capacitif qui se traduit par la prise en compte d'un élément de phase constant (CPE) dans le CEE2, noté Q_{dl} .

Les évolutions de Y_0 associé à Q_{dl} sont données par la Figure IV.16. On y observe que, pour les 3 durées de vieillissement préalables, les valeurs augmentent avec la durée d'immersion et que cette augmentation est nettement marquée dans 2 cas (200 et 5000 heures), par une variation brusque. Ce type d'évolution est rapporté par différents auteurs [26, 35, 53, 54]. Si on distingue les courbes relatives aux 3 durées de vieillissement :

- **Vieillessement de 200 heures** : pour des temps courts d'immersion les valeurs mesurées, cohérentes avec celles mesurées dans la bibliographie [35, 54], sont de l'ordre de $10^{-9} \text{ F.cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$ avant d'augmenter jusqu'à des valeurs variant de 10^{-6} à $10^{-7} \text{ F.cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$ après environ 300 jours d'immersion. Cette durée d'immersion correspond au passage de l'étape 1 à l'étape 2 identifié précédemment sur les évolutions des paramètres R_p et R_{ct} . Les évolutions des 3 paramètres sont donc corrélables. Plusieurs auteurs [26, 35, 54] ont observé, comme dans notre cas, un saut de R_p et de C_{dl} pour une même durée d'immersion. Par contre, dans le cas d'un système incluant un primaire riche en zinc, Mansfeld et al. observent également ce saut pour R_p et Y_0 , mais pour des durées d'immersion différentes [53].
- **Vieillessement de 5000 heures** : on retrouve le même type d'évolution que pour le vieillissement de 200 heures mais l'augmentation des valeurs mesurées intervient pour des durées d'immersion plus longues, aux alentours de 400 jours d'immersion, durée correspondant au passage, non plus de l'étape 1 à l'étape 2, mais de l'étape 2 à l'étape 3 identifié précédemment. Autre différence notable, les valeurs mesurées pour les durées d'immersion longues sont beaucoup plus fortes, de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-3} \text{ F.cm}^{-2}.\text{s}^{n-1}$, pour lesquelles on peut considérer que le revêtement ne protège plus le substrat métallique [55].
- **Vieillessement de 2500 heures** : l'évolution enregistrée est beaucoup moins nette. L'augmentation initiale ainsi que la diminution qui la suit est difficilement corrélable avec des temps caractéristiques précédemment mis en évidence. Seule, l'augmentation observée vers 500 jours d'immersion pourrait être associée au passage de l'étape 2 à l'étape 3. Mais, cette transition serait alors identifiée pour des temps d'immersion plus longs que dans le cas du vieillissement de 5000 heures.

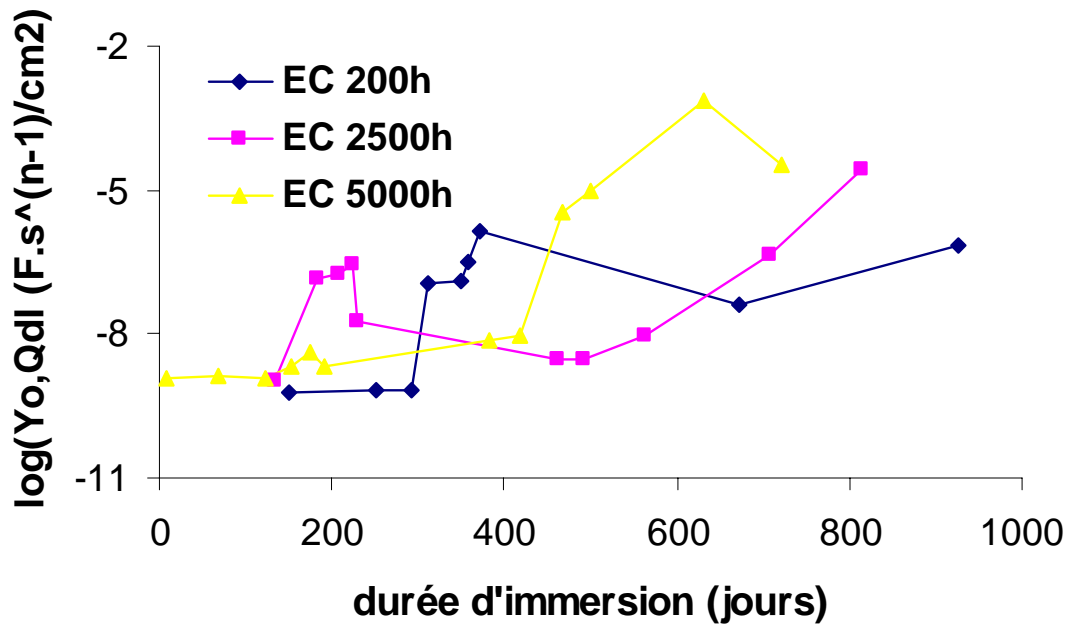


Figure IV.16. Evolutions de Q_{dl} au cours de l'immersion dans une solution NaCl 3% pour des échantillons vieillis 200, 2500 et 5000 heures.

Il est également possible de suivre les évolutions du paramètre n_{dl} qui sont très similaires à celles de Q_{dl} . Les valeurs de ce paramètre sont de l'ordre de 0,6 à 0,7 en début d'immersion et diminuent ensuite jusqu'à 0,2 voire 0,1. Des variations aussi importantes de n_{dl} sont rarement observées. Bastos et al. mesurent des valeurs jusqu'à 0,4 mais sur un échantillon scarifié qui met localement le substrat à nu [54]. Au moins dans le cas des vieillissements de 200 et 5000 heures, pour lesquels ce comportement est bien marqué, on note donc 2 phases séparées par un saut : lors de la première phase, aux temps d'immersion courts, l'écart à un comportement capacitif est déjà important ; lors de la seconde phase, la CPE tend à traduire un comportement résistif.

La diminution globale des valeurs de n_{dl} est attribuée par la bibliographie à la diminution de l'homogénéité de l'interface électrochimique [18, 19]. Sur la Figure IV.17, on observe à la fois des étapes de diminution et d'augmentation de n_{dl} . D'après la littérature [10], la diminution serait due à l'apparition continue de micro sites actifs anodiques et cathodiques séparés. Puis, l'augmentation de n_{dl} serait due au réarrangement de ces micros sites anodiques ou cathodiques en conduisant à une formation de macro sites actifs. Les variations d'évolutions montrent la complexité des phénomènes électrochimiques qui se produisent consécutivement au cours de l'immersion. Les phénomènes à l'interface métallique, telles que les paramètres Q_{dl} et de n_{dl} les décrivent et évoluent en permanence.

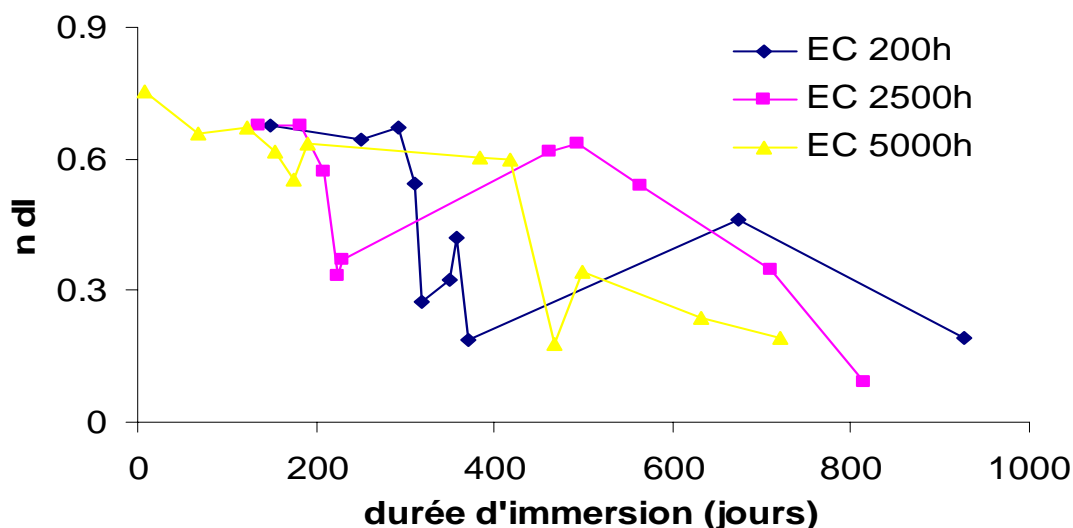


Figure IV.17. Evolutions de n_{dl} au cours de l'immersion dans une solution NaCl 3% pour des échantillons vieillis 200, 2500 et 5000 heures.

D'après la bibliographie [35, 54, 56] les évolutions de capacité de double couche subissent 2 types d'influence : d'une part, celle de la surface de revêtement décollé et d'autre part, celle du développement de produits de corrosion. Parfois, le développement des produits de corrosion est révélé par un phénomène de colmatage des porosités, caractérisé par une augmentation des valeurs de R_p corrélées à la mesure de R_{ct} . Nous n'observons pas ici ce phénomène de colmatage sur les évolutions de R_p .

Or, il faut noter que le primaire anticorrosion étudié incorpore un inhibiteur de corrosion de type phosphate de zinc. Il explique les très bonnes performances de ce primaire anticorrosion puisqu'il faut attendre des durées d'immersion de plusieurs mois, même après des vieillissements préalables, pour voir une dégradation de ses propriétés de protection. Il pourrait expliquer également l'absence du phénomène de colmatage. Mais, par ailleurs, sa présence complexifie les phénomènes électrochimiques à l'interface métal/revêtement. En effet, les CEE utilisés pour rendre compte des phénomènes associés à des inhibiteurs de corrosion sont beaucoup plus compliqués [57]. Ainsi, le paramètre Q_{dl} utilisé ici traduit des phénomènes complexes dont il ne rend pas compte physiquement, même s'il permet la modélisation des données expérimentales. L'interprétation des évolutions des Q_{dl} et n_{dl} est donc difficile même si elles correspondent à des évolutions constatées, par ailleurs, dans la bibliographie [35, 53, 54].

Ces différentes observations sur les évolutions de Q_{dl} et n_{dl} , nous amènent à conclure que :

- Elles ne peuvent pas être utilisées pour suivre la perte des propriétés de protection du revêtement dès lors qu'on ne peut les associer à des phénomènes bien identifiés.

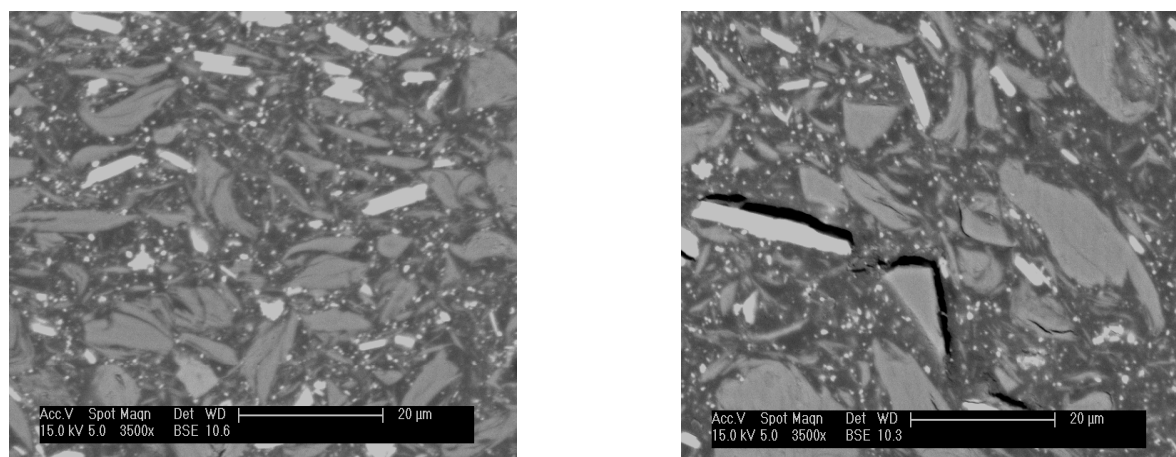
- En particulier, ces évolutions ne permettent pas de savoir si les diminutions de R_p correspondent à une surface délaminée plus importante, donc à une perte d'adhérence du revêtement, ou à une augmentation du nombre de porosités permettant la mise en contact de l'électrolyte avec un nombre plus important de surfaces élémentaires au fond des porosités sans perte d'adhérence significative même si la première hypothèse est souvent privilégiée par la bibliographie.
- Ces évolutions ne sont pas directement corrélables à celles de R_p , C_c et R_{ct} , cohérentes par ailleurs entre elles,
- Cependant, le saut sur les valeurs mesurées est particulièrement net après les vieillissements à 200 et 5000 heures. Par ailleurs, il correspond à des observations rapportées par la bibliographie. Il traduit donc un phénomène d'interface sur lequel le vieillissement hygrothermique a une influence évidente.
- Le passage entre des comportements à tendance capacitive puis résistive, nécessiterait des investigations plus poussées. En particulier, le rôle du phosphate de zinc serait à préciser.

1.4. Observations visuelles et microscopiques des dégradations du revêtement

1.4.1. Observations après vieillissement hygrothermique

Les mesures de SIE nous ont permis de mettre en évidence l'évolution des pertes des propriétés de protection du revêtement étudié en fonction du vieillissement hygrothermique préalable. Il avait été démontré dans un travail antérieur [44] que ce vieillissement hygrothermique cyclique, rappelé par la Figure III.24, entraîne des fragilisations et des décohésions charges/matrices. Par ailleurs, Perera et Eynde [6] ont étudié l'influence des contraintes hygrothermiques en fonction de la température et du taux d'humidité relative HR. Ils soulignent que la différence de valeur des coefficients d'expansion thermique entre le revêtement et le substrat est à l'origine de ces contraintes. Ils montrent notamment, qu'elles sont plus importantes lors des diminutions de température et du taux d'humidité relative, c'est à dire pour des contraintes en tension. Nous avons fait l'hypothèse, dans le paragraphe précédent, que ces fragilisations et décohésions expliquent les évolutions des paramètres mesurés en SIE, en particulier celles de la résistance des pores R_p . Ainsi, l'objectif est d'observer ici les décohésions charges/matrices que nos hypothèses et la bibliographie envisagent.

Les observations MEB montrent clairement des influences du cycle de vieillissement (Figure IV.18). En effet, suite au cycle de vieillissement, des fissurations aux interfaces charges/résine peuvent être observées.



a)

b)

Figure IV.18. Observations MEB du revêtement : a) sans vieillissement ; b) après un vieillissement de 2500 heures.

1.4.2. Observations après vieillissement hygrothermique et immersion

La Figure IV.19 montre des photographies d'échantillons vieillis 200 et 2500 heures à l'issue d'une immersion de 800 jours, ce qui correspond à l'étape 2 pour l'échantillon vieilli 200 heures et à l'étape 3 pour celui vieilli 2500 heures. Les valeurs de R_{ct} mesurées sont respectivement de $10^6 \Omega.cm^2$ et $10^5 \Omega.cm^2$. Dans les 2 cas, un enrroulement de la surface peinte est bien visible mais il est plus important pour l'échantillon vieilli plus longtemps en cohérence avec les valeurs de R_{ct} mesurées.

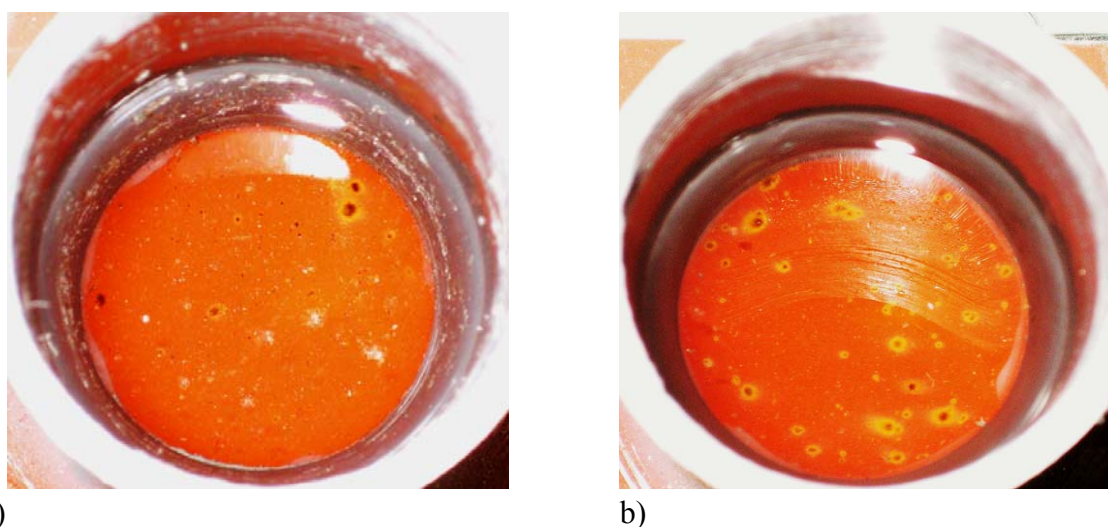


Figure IV.19. Observations visuelles des échantillons vieillis a) 200 heures et b) 2500 heures après 800 jours d'immersion.

La Figure IV.20 précise ces observations visuelles dans le cas d'un vieillissement de 5000 heures et pour la même durée d'immersion. Des points d'enrouillement de petites tailles (diamètres d'une dizaine de micromètres) ou plus gros (de l'ordre du millimètre de diamètre) sont observés. Le changement de couleur du film autour des points de rouille suggère une délamination qui se produit, sous le revêtement, à la suite du développement des produits de corrosion.

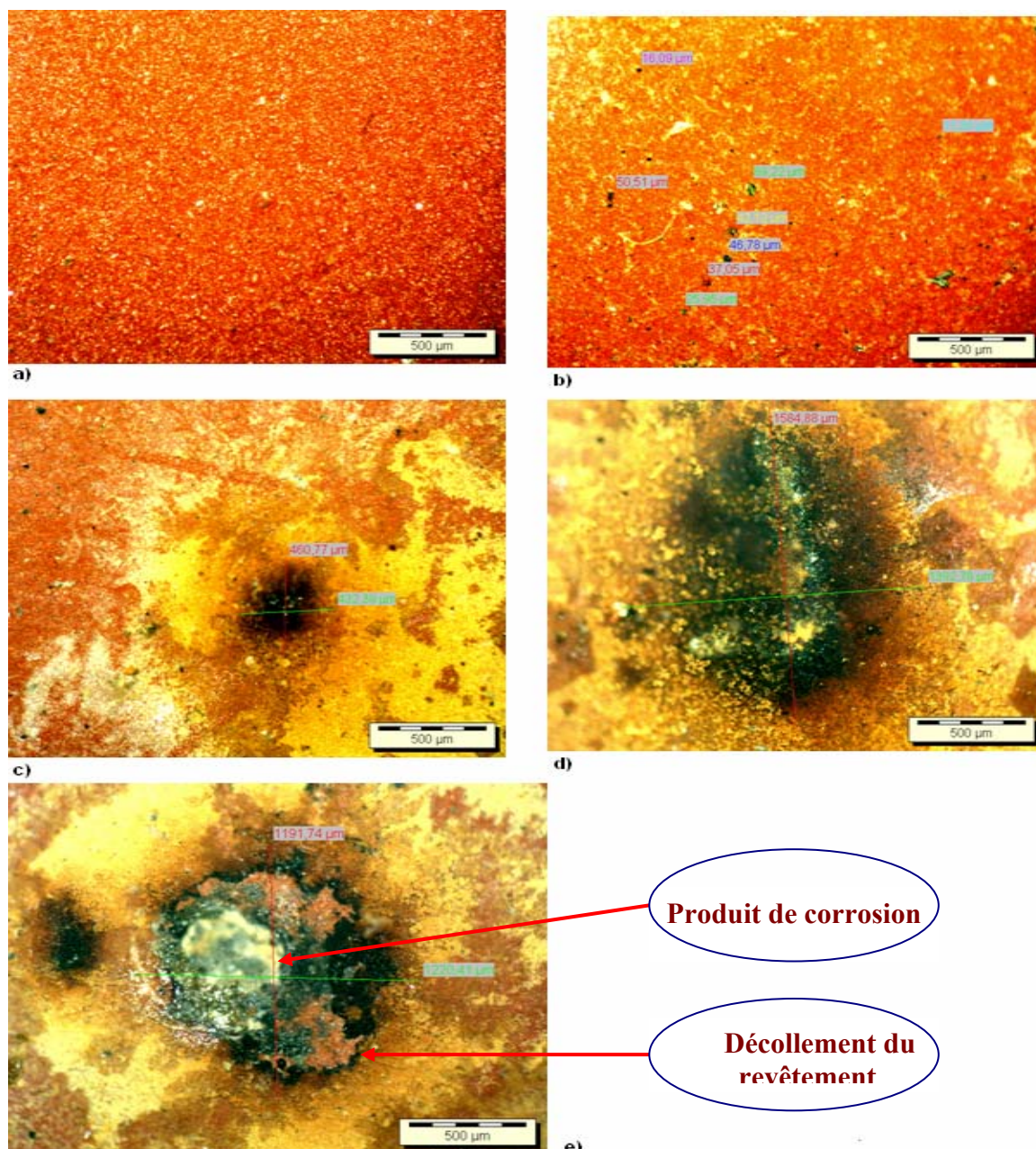


Figure IV.20. Observations microscopiques après vieillissement de 5000 heures : a) sans immersion ; b, c, d, et e) après 800 jours d'immersion.

1.5. Bilan des mesures SIE

Les mesures de SIE, complétées par des observations visuelles, nous ont donc donné des informations pertinentes sur l'évolution des propriétés de protection du revêtement. L'absorption de l'eau et des ions au sein du revêtement, ainsi que l'évolution de la corrosion à l'interface métal/revêtement sont caractérisées au cours de l'immersion et pour différentes durées de vieillissement hygrothermique préalable. Les paramètres R_p , C_c et R_{ct} , mesurés en SIE, procurent des informations cohérentes et complémentaires. Il apparaît cependant que le paramètre R_p est le plus intéressant en termes d'information produite et de sensibilité de mesure de cette information. Au contraire, le paramètre Q_{dl} s'avère très délicat à interpréter.

Par ailleurs, les hypothèses avancées sur l'influence des interfaces charges/matrice pour expliquer les évolutions de R_p sont confirmées par des observations microscopiques.

Restent les difficultés pour déterminer l'évolution de la perte d'adhérence à l'interface revêtement/métal. On sait que le cycle de vieillissement hygrothermique sollicite également cette interface mais les mesures de SIE ne permettent pas de caractériser de manière claire la fragilisation induite. Ceci en raison, en particulier, du rôle de protection active de l'inhibiteur de corrosion qui contribue à la réponse électrochimique et complique l'interprétation des mesures.

La maîtrise de l'adhérence étant un paramètre très important pour un primaire anticorrosion, il est donc nécessaire de compléter les investigations précédentes.

2. Caractérisations de l'adhérence du revêtement

Il existe différentes techniques, évoquées dans le chapitre I, pour mesurer l'adhérence d'un revêtement sur un substrat métallique. Dans notre travail, des mesures d'adhérence par arrachement de type « Pull Off Test » (POT) et un essai extrapolé de l'essai de quadrillage et utilisant un solvant organique (NMP) ont été mis en œuvre. Nous traiterons dans ce paragraphe, dans un premier temps de la description de ces techniques ainsi que des protocoles utilisées, et dans un second temps nous exposerons les résultats obtenus.

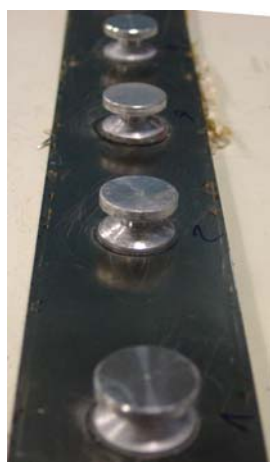
2.1. Techniques et protocoles utilisés

2.1.1. Essai d'arrachement

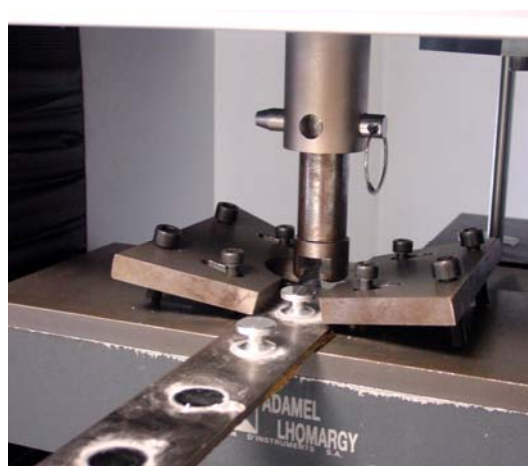
Cette technique consiste à coller des plots sur le revêtement et à les arracher à l'aide d'un dispositif de traction adapté, permettant de mesurer la force nécessaire (voir Figure I.7).

Malgré ses inconvénients, essentiellement la limite imposée par la résistance du collage du plot sur le revêtement et la difficulté pour différencier l'étape initiation de la rupture avec sa propagation [44, 58], cette méthode est très utilisée, même en situation d'adhésion humide [44, 59-61]. La référence pour cet essai est la norme NF EN ISO 4624 [62].

Les plaques testées sont des plaques d'acier E24 de dimensions 500 x 150 x 5 mm. Les plaques subissent un polissage miroir. Deux types de revêtements sont ensuite appliqués à l'aide d'un bar-coater : la résine notée DV et le primaire commercial noté FHemp (voir Figure II.15). Les épaisseurs sèches obtenues sont d'environ 100 μm . Un cycle thermique de réticulation est ensuite utilisé (voir § 3.2 du chapitre II).



Plots collés sur plaque revêtue



Montage expérimental sur la machine de traction

Figure IV.21. Mise en œuvre de l'essai d'adhérence par arrachement.

Les dimensions des plaques d'acier permettent de coller 5 plots dans la longueur de la plaque, en laissant 5 à 10 cm entre les plots pour positionner les mors. Les plots, d'un diamètre de 20 mm, sont abrasés et dégraissés à l'acétone. La surface du primaire est également abrasée pour améliorer l'adhérence du plot. Les plots sont ensuite collés avec une colle cyanoacrylate qui sèche rapidement pour éviter les phénomènes de désorption dans le cas des échantillons vieillis. L'essai est donc conduit très rapidement après prélèvement dans l'enceinte de vieillissement. L'excès d'adhésif autour du plot est retiré avant arrachement, par détournage jusqu'au substrat.

Les plots sont ensuite arrachés à l'aide d'un dispositif adapté à la machine de traction (Adamel Lhomargy DY35) munie d'un capteur de force soigneusement et régulièrement calibré, présentant une précision de 0,5%. Le déplacement de la traverse et le signal de la force ont été enregistrés grâce au logiciel TestWorks. La vitesse d'arrachement est fixée à 2 mm/min en accord avec la norme. L'appareil mesure la force nécessaire en fonction du déplacement et donne la valeur de la force appliquée à la rupture, ramenée à une contrainte

(MPa) en tenant compte de la surface du plot (diamètre 20 mm). Le capteur utilisé peut supporter des forces jusqu'à 20 kN, soit environ 63 MPa.

La Figure IV.22 montre un exemple de courbe donnant la contrainte en fonction du temps obtenue lors de l'arrachement d'un plot.

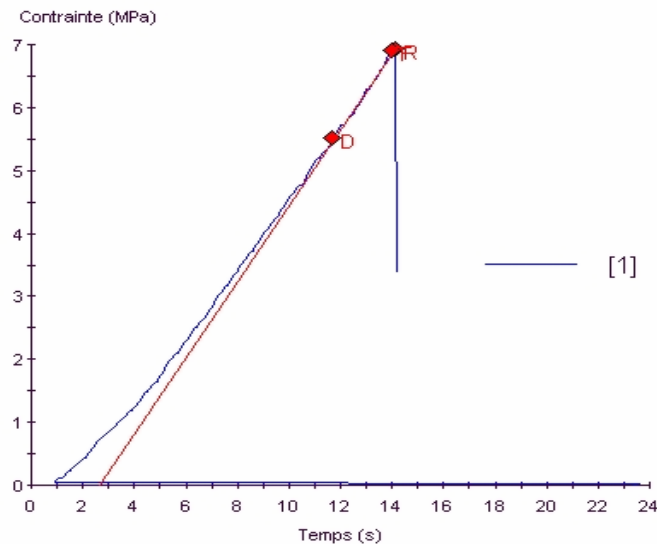


Figure IV.22. Exemple de courbe contrainte-temps obtenue par POT.

Le logiciel enregistre la force d'arrachement (kN), la contrainte d'arrachement (MPa) et la vitesse d'arrachement ($\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$). Il calcule également la moyenne et l'écart type pour chaque lot d'éprouvettes.

Les valeurs obtenues sont à corrélérer avec l'observation visuelle du type de rupture obtenue : rupture adhésive à l'interface époxy/acier (notée A), rupture cohésive dans le revêtement (noté C), rupture dans la colle (notée Y), rupture mixte (noté A/C), et pourcentage de chaque type de rupture en fonction de la surface relative concernée.

Après une durée de vieillissement donnée, les échantillons sont immédiatement testés. Puis, ces échantillons sont séchés à 35°C environ pendant 7 jours et une nouvelle série de mesure est conduite après séchage.

2.1.2. Essai de quadrillage au solvant NMP (N-Méthyl Pyrrolidone)

Le principe de la méthode est présenté au § 3.4.1.2 du chapitre I. On utilise un solvant très polaire pour provoquer un décollement adhésif de la peinture et on mesure le temps nécessaire pour que ce décollement se produise.

Nous avons travaillé sur la résine DV en faisant varier les rapports $r_{a/e}$ ainsi que sur le primaire commercial FHemp.

Les substrats métalliques utilisés sont des plaques d'acier laminé à froid (Q-Panel) de dimension de 40 x 50x 0.8 mm.

Sur les plaques revêtues et traitées thermiquement pour compléter la réticulation, sans ou après vieillissement, un quadrillage formé de 2 séries de 6 rayures perpendiculaires espacées de 2 mm, en accord avec l'ISO 2409, est réalisé sur les échantillons avec un cutter et un guide calibré permettant le contrôle et la maîtrise du parallélisme et de l'espacement des scarifications. L'échantillon est ensuite immergé dans le solvant NMP à 60°C. Le temps nécessaire pour que tous les carrés de 2 x 2 mm² se décollent est enregistré.

On note t_N , la moyenne du temps mesuré pour 4 échantillons identiques.

2.2. Résultats

2.2.1. Caractérisation de la perte d'adhérence par POT après vieillissement hygrothermique

La Figure IV.23 et le Tableau IV.3 montrent **les évolutions des faciès de rupture** en fonction de la durée du vieillissement cyclique.

Tous les échantillons DV **sans vieillissement** présentent des ruptures mixtes qui combinent ruptures adhésives (A/C), cohésives (C) et au niveau de la colle (Y). On note que le plus fort taux de rupture au niveau de la colle est obtenu pour $r_{a/e}=1,6$ (50% Y). Or, la rupture au niveau la colle Y intervient pour des contraintes de l'ordre de 10 à 12 MPa : c'est la contrainte limite que la colle peut supporter. Une forte proportion de rupture « Y » indique donc une adhérence revêtement/substrat et une cohésion du revêtement importante pour cette valeur de $r_{a/e}$. Par ailleurs, une rupture adhésive maximale est obtenue pour $r_{a/e}=0,5$ (50% A/C) : le déficit d'amine semble donc pénaliser l'adhérence. Ces observations seront confirmées par les mesures de contraintes à la rupture (Figure IV.24).

Tableau IV.3. *Faciès de rupture des échantillons DV et FHemp sans et avec vieillissement hygrothermique après essais d'arrachement.*

	Non vieilli	Faciès de rupture des revêtements après vieillissement hygrothermique					
		200 heures		2500 heures		5000 heures	
		Vieilli	Vieilli et séché	Vieilli	Vieilli et séché	Vieilli	Vieilli et séché
DV $r_{a/e}=0,5$	50% A/C 40% C 10% Y	100% A	<u>100% A</u>	100% A	<u>100% A</u>	100% A	<u>100% A</u>
DV $r_{a/e}=1,0$	25% A/C 45% C 30% Y	100% A	<u>50% A</u> <u>50% A/C</u>	100% A	<u>92% A</u> <u>8% A/C</u>	100% A	<u>100% A</u>
DV $r_{a/e}=1,6$	30% A/C 20% C 50% Y	50% A 50% A/C	<u>90% A/C</u> <u>10% C</u>	30% A 70% A/C 40% C	<u>100%A/C</u>	90% A 10% A/C	<u>100%A/C</u>
DV $r_{a/e}=2,3$	25% A/C 50% C 25% Y	60% A/C 40% C	<u>100%A/C</u>				
FHemp $r_{a/e}=1,6$	100% C	100% C	<u>100% C</u>	EC 900h 65%A/C 35% C			

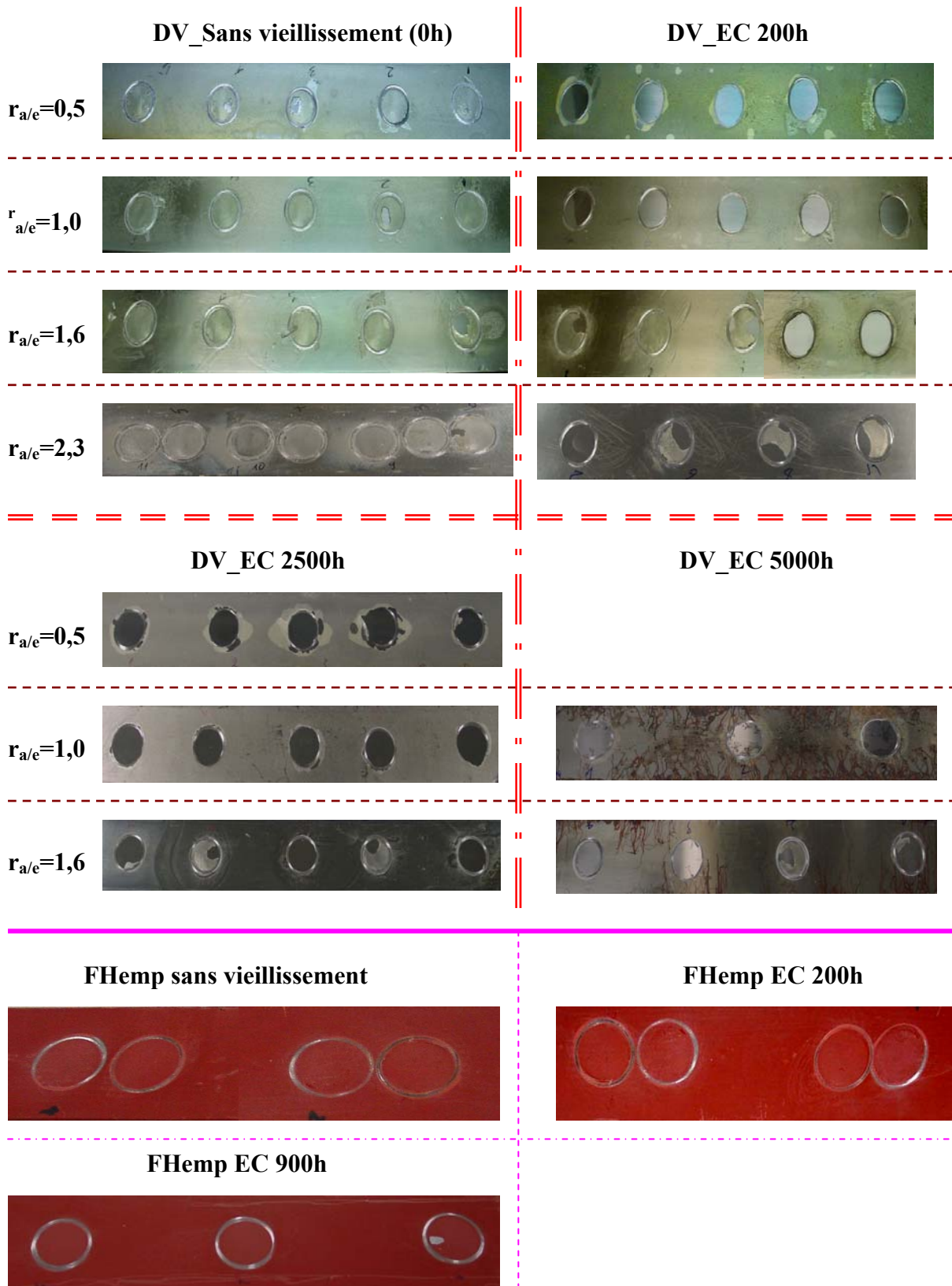


Figure IV.23. Evolution du faciès de rupture des revêtements DV et FHemp au cours du vieillissement hygrothermique.

Par ailleurs, il est intéressant d'analyser **les faciès de rupture des échantillons vieilliss** avant et après séchage en fonction du rapport $r_{a/e}$ pour la résine DV :

- **Cas de $r_{a/e} = 0,5$** (excès d'époxy) : la rupture est totalement adhésive dès 200 heures de vieillissement et le reste après séchage.
- **Cas de $r_{a/e} = 1,0$** (rapport stœchiométrique) : de même, la rupture est 100% adhésive dès 200 heures de vieillissement mais le séchage permet de restaurer une certaine adhérence, marqué par une rupture partiellement cohésive et d'autant plus forte que le vieillissement hygrothermique aura été plus court. On observe donc une légère reprise d'adhérence après séchage défavorisée par le vieillissement.
- **Cas de $r_{a/e} = 1,6$ et $r_{a/e} = 2,3$** (excès amine) : La rupture avant et après vieillissement est mixte. Il existe donc une adhérence résiduelle mais on observe une tendance à une augmentation des ruptures adhésives à l'interface lorsque la durée de vieillissement augmente. Le séchage, n'induit aucune reprise d'adhérence, ce qui se manifeste par un faciès mixte (100% A/C) moins net que dans le cas $r_{a/e}=1,0$ (100%A). Le séchage semble même faciliter la rupture adhésive.

En ce qui concerne le revêtement FHemp, la rupture est cohésive même après 200 heures de vieillissement. Il faut attendre 900 heures de vieillissement pour voir apparaître une rupture partiellement adhésive qui redevient cohésive après séchage. Contrairement au revêtement DV, la formulation commerciale FHemp ne présente donc pas de rupture totalement adhésive. Cela montre :

- Soit que la formulation améliore la qualité de l'adhérence du revêtement sur son substrat et la résistance aux contraintes générées par le vieillissement hygrothermique. En effet, cette formulation relaxe plus facilement les contraintes de cisaillement générées aux interfaces par les cycles hygrothermiques. Cela serait dû aux valeurs de température de transition vitreuses, plus faibles pour le revêtement FHemp (76°C contre 83°C pour DV $r_{a/e}=1,0$) qui traduisent sa plastification plus importante, essentiellement liée à la présence de la co-résine VAOH [44].
- Soit que les interfaces charges / matrice fragilisent le revêtement entraînant une rupture cohésive préférentiellement à une rupture adhésive sous l'effet de la sollicitation en traction.

En complément de l'analyse des faciès de rupture, **les valeurs de contraintes à la rupture** apportent une information quantitative (Figure IV.24). On peut observer que, pour la résine DV, l'adhérence diminue avec le vieillissement quelle que soit la valeur de $r_{a/e}$. Cette perte des propriétés d'adhérence peut être reliée à la disparition de la zone d'interphase mise en évidence au chapitre III (§ 4.2).

Par ailleurs, les contraintes à la rupture sont similaires pour les valeurs de $r_{a/e}$ égales à 0,5 et 1 d'une part et 1,6 et 2,3 d'autre part en étant plus élevée dans le cas d'un excès d'amine. Cette observation est surtout visible pour 200 heures de vieillissement. En effet, sans vieillissement, l'interface n'est pas fragilisée et l'essai de POT n'est pas suffisamment sensible. Pour des vieillissements plus longs, nous ne disposons pas de résultats pour toutes les stœchiométries. L'excès d'amine, mis en évidence au chapitre III, a donc une influence bénéfique sur l'adhérence au contraire d'un excès d'époxy.

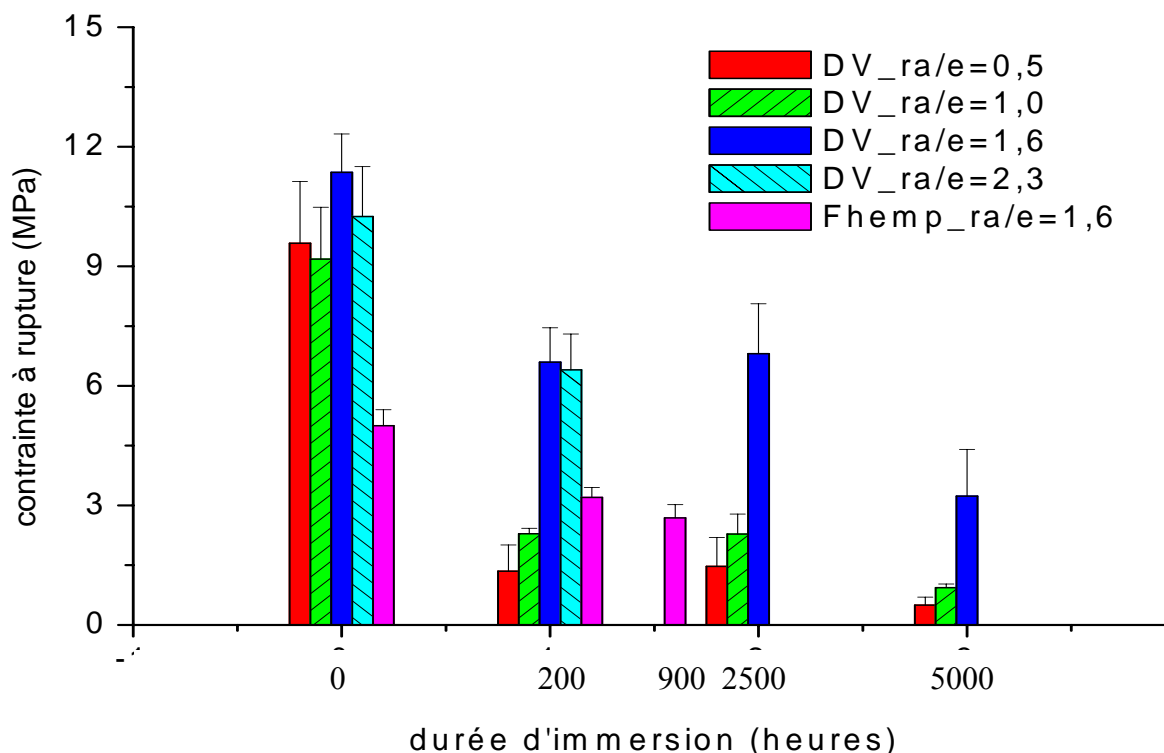


Figure IV.24. Evolutions de la contrainte à rupture des revêtements au cours de leurs vieillissements hygrothermique (EC).

On a vu que le revêtement FHemp, contrairement à la résine DV et quelle que soit sa stœchiométrie, présentait préférentiellement des ruptures cohésives. La Figure IV. 24 montre que ces ruptures cohésives interviennent pour des valeurs de contraintes plus faibles que celles obtenues pour la résine, en particulier avant vieillissement où celles-ci sont encore partiellement cohésives pour cette dernière. Après vieillissement hygrothermique, ces ruptures cohésives interviennent également pour des valeurs de contraintes plus faibles. On peut supposer l'influence des interfaces charges/matrice, pour expliquer la différence de contraintes mesurées entre le revêtement formulé et la résine ainsi que l'évolution décroissante de la cohésion de ce revêtement formulé due au vieillissement. L'influence de la durée de vieillissement (entre 200 et 900 heures) est ainsi imputable à la fragilisation des

interfaces charges/matrice telle que l'étude en SIE avait déjà permis de le supposer (voir § 1.2 – Figures IV.11 et IV.12).

Par ailleurs, le vieillissement induit également une fragilisation de l'interface revêtement/substrat dès lors qu'une rupture partiellement adhésive (65% A/C) est observée dès 900 heures en enceinte climatique (Tableau IV.3). Les mesures de SIE nous avait permis de révéler cette fragilisation à partir de 2500 heures mais nous ne disposons pas de l'information à 900 heures. Pour 200 heures, les 2 informations se recoupent en indiquant une interface non fragilisée.

2.2.2. Caractérisation de la reprise d'adhérence par POT après vieillissement hygrothermique puis séchage

Après vieillissement hygrothermique un séchage des échantillons a été réalisé. La Figure IV.25 montre un exemple de faciès de rupture avant et après séchage d'un échantillon DV $r_{a/e} = 1,6$ vieilli 2500 heures. Avant séchage, la rupture est essentiellement adhésive (« A ») et mixte (« A/C ») tandis qu'après séchage, elle est majoritairement mixte (« A/C ») et cohésive (« C »).

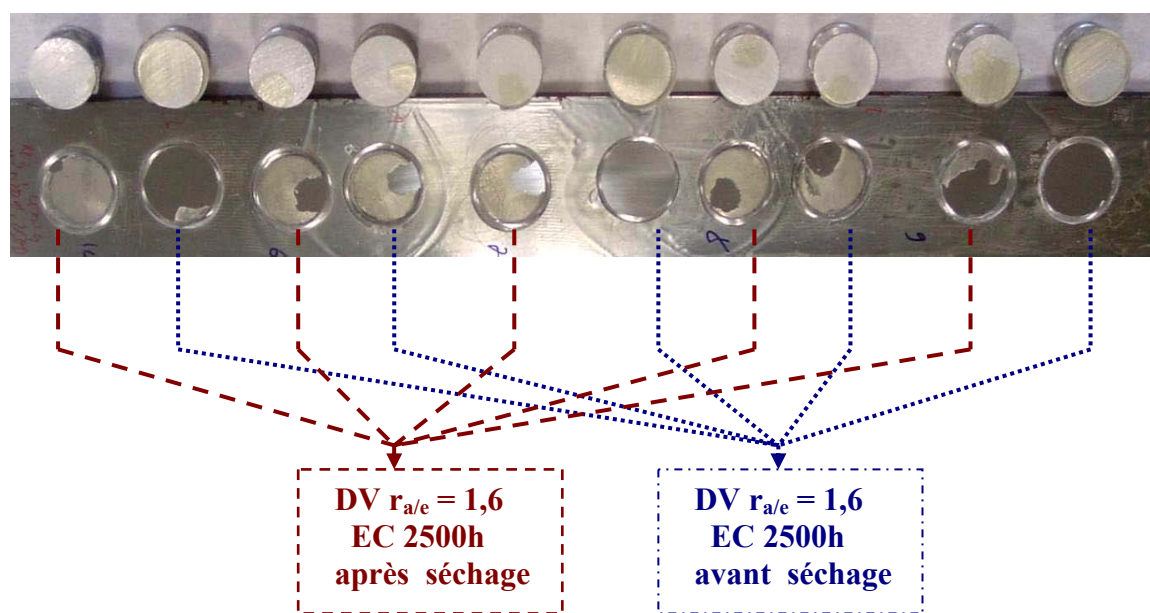


Figure IV.25. Exemples de faciès de rupture avant et après séchage d'un échantillon vieilli 2500 heures.

Le Tableau IV.4 et la Figure IV.26 quantifient les pourcentages de rupture après vieillissement et de reprise sur la contrainte à la rupture après séchage pour les échantillons DV et FHemp vieillis. Ces pourcentages sont définis sur les mesures de contraintes à la rupture.

On observe que :

- **Cas de DV $r_{a/e} = 0,5$** (déficit amine) : les ruptures étant systématiquement adhésives (Tableau IV.3), on mesure donc directement des pertes d'adhérence. Celle-ci sont importantes (85 à 100%). On observe une reprise d'adhérence faible après 200 heures et nulle après 2500 et 5000 heures. Cela montre une dégradation forte de l'interface revêtement/substrat métallique sous l'effet du vieillissement.
- **Cas de DV $r_{a/e} = 1,0$** (rapport stœchiométrique) : dans ce cas également, on a une perte d'adhérence après vieillissement. Elle est cependant moindre que précédemment mais reste importante et fortement influencée par le vieillissement. Par contre, la reprise d'adhérence est supérieure même si elle diminue également avec le vieillissement. Une dégradation de l'interface, quoique plus faible, est donc également mise en évidence.
- **Cas de DV $r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$** (excès amine) : la diminution de la contrainte à la rupture n'est que de 40% environ après 200 heures, même si elle diminue avec le vieillissement. Le plus marquant est qu'elle reste partiellement réversible même après 5000 heures. La réversibilité de l'adhérence est supérieure pour $r_{a/e} = 1,6$ (35%) par rapport à $r_{a/e} = 2,3$ (20%). Un important excès d'amine retient l'eau et limite donc la réversibilité.
- **Cas de FHemp** : la diminution de la contrainte à la rupture est du même ordre de grandeur que dans le cas précédent mais totalement cohésive et avec une réversibilité plus faible (15% contre 35% pour un DV avec le même rapport $r_{a/e} = 1,6$). Le phosphate de zinc, qui est un pigment hydrophile, limiterait donc la réversibilité.

Tableau IV.4. Pourcentages de perte sur les valeurs de contraintes à la rupture des échantillons vieillis, avant séchage par rapport à l'état non vieilli et après séchage par rapport à l'état vieilli.

(%)	Non vieilli.	200 heures (%)		2500 heures (%)		5000 heures (%)	
		Vieilli	Vieilli et séché	Vieilli	Vieilli et séché	Vieilli	Vieilli et séché
DV $r_{a/e}=0,5$	0	- 85	+ 10	-85	- 5	-100	0
DV $r_{a/e}=1,0$	0	- 75	+ 30	-75	+ 5	-90	+ 10
DV $r_{a/e}=1,6$	0	- 40	+ 35	-40	+ 35	-70	+ 30
DV $r_{a/e}=2,3$	0	- 40	+ 20	/	/	/	/
FHemp $r_{a/e}=1,6$	0	- 40	+ 15	EC 900h (%)		/	/
				-50	+ 10	/	/

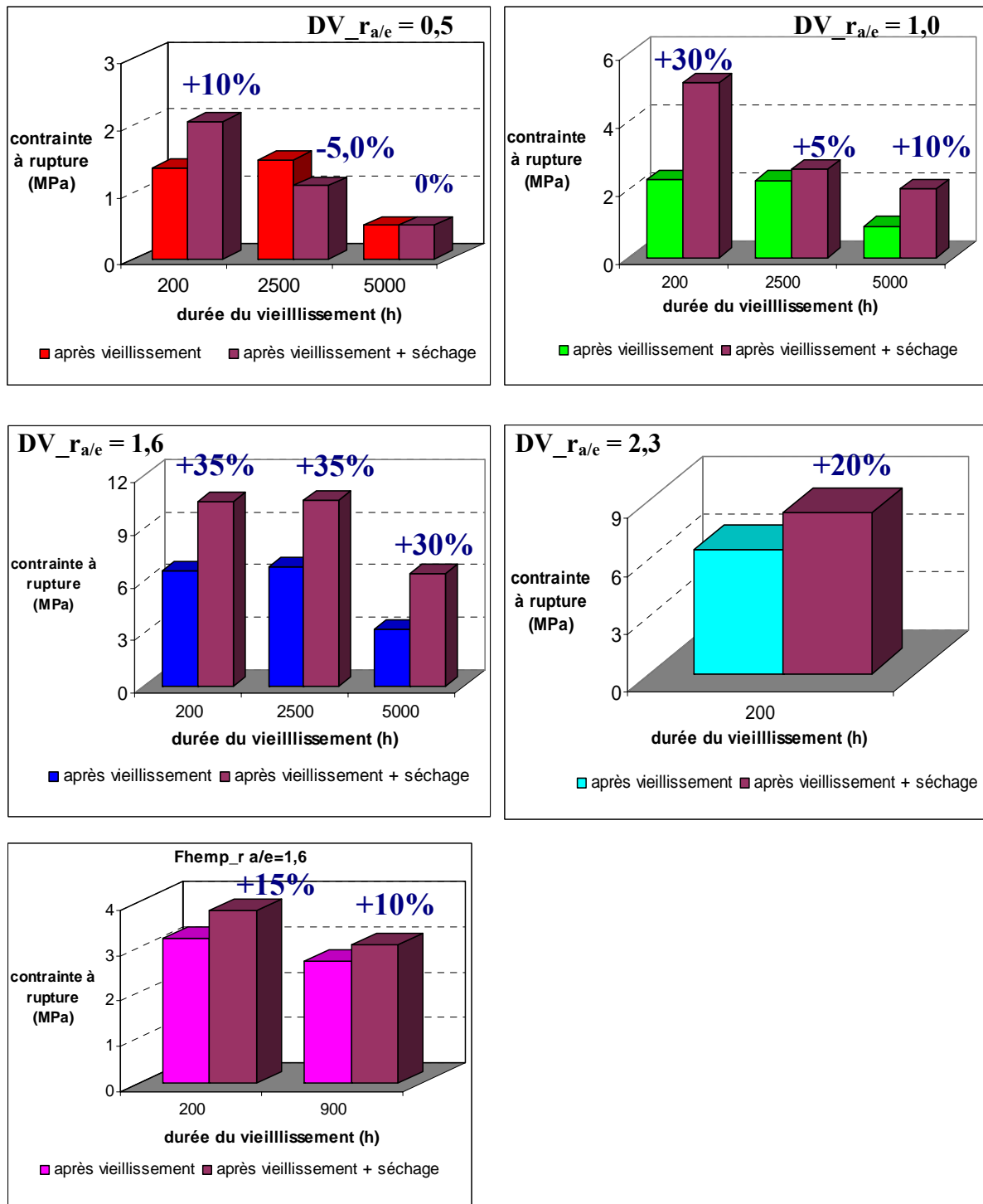


Figure IV.26. Comparaison des contraintes à la rupture, avant et après séchage, pour différentes durées de vieillissement et rapports de mélanges $r_{a/e}$.

La comparaison des échantillons avec des rapports $r_{a/e}$ différents montre que :

- l'adhérence augmente avec l'augmentation de $r_{a/e}$. Cela démontre le rôle de l'amine dans l'amélioration de l'adhérence d'un revêtement sur un substrat métallique [14, 63]. En effet, l'amine permet de créer des liaisons Hydrogène, des liaisons de coordination ou des liaisons chimiques avec la surface du métal [14, 58, 64, 65]. Ces liaisons permettent l'adhérence du revêtement sur le substrat métallique.
- Dans le cas d'un excès d'époxy ($r_{a/e} = 0,5$ et $1,0$), les T_g élevées, accentuées par une post réticulation en cours de vieillissement (voir Figure III.25), limitent les possibilités de relaxation des contraintes induites par le vieillissement cyclique : la fragilisation de l'interface revêtement/substrat est donc forte. La réversibilité est, par conséquent, faible.
- Cependant, si la quantité d'amine est trop importante ($r_{a/e} = 2,3$ dans notre cas), le réseau polymère du revêtement est dégradé par le vieillissement (comme mis en évidence au § 4.2 du chapitre III), on observe une diminution de sa cohésion. Celle-ci est partiellement réversible (Tableau IV.3), ce qui traduit un phénomène de plastification associé à un gonflement de la matrice (voir § 4 du chapitre I).
- Lorsque l'eau accède à l'interface, la perte d'adhérence se produit en raison du remplacement des liaisons revêtement/substrat par des liaisons eau/substrat. De plus, cette eau, en présence d'oxygène rend la corrosion possible et une perte d'adhésion totalement irréversible apparaît alors [66]. La dégradation peut donc venir, soit de l'affaiblissement de l'interphase à cause de l'hydratation, soit de la corrosion du substrat métallique [67-69]. De même, des phénomènes irréversibles interviennent lorsque des liaisons chimiques [70], ou une rugosité [71], sont mises en jeu. Au contraire, la réversibilité de cette perte d'adhérence indique que seules des liaisons Hydrogène et des liaisons de Van der Waals sont impliquées, l'eau interagissant avec ces liaisons à l'interface et permettant une reprise d'adhérence conséquence de la désorption lors du séchage [72, 73].
- Nos résultats montrent que la réversibilité de l'adhérence augmente avec le taux d'amine jusqu'à $r_{a/e} = 1,6$. En effet, l'amine augmente les possibilités de liaisons Hydrogène ou de liaisons de Van der Waals et si elle améliore l'adhérence du revêtement époxyde, elle augmente également les possibilités d'interactions avec l'eau et, par voie de conséquence, la réversibilité, mais jusqu'à un certain point. Ainsi, pour $r_{a/e} = 2,3$, l'hydrophilie excessive de la matrice diminue cette réversibilité.
- Dans le cas des échantillons FHemp, formulés en sur-stœchiométrie d'amine, la réversibilité est moins marquée (en raison de la présence du phosphate de zinc hydrophile) et on a prédominance des ruptures cohésives due à une fragilisation au niveau des interfaces charges/matrices. Celles-ci jouent un rôle supplémentaire, car l'influence de l'amine peut s'y exprimer de la même manière qu'au niveau de l'interface substrat/revêtement : à la fois, par un effet de plastification de l'interphase permettant de

mieux relaxer les contraintes induites par le vieillissement cyclique, mais également en y favorisant l'adsorption d'eau. Par contre, il est difficile d'évaluer l'effet du vieillissement sur le maintien de l'adhérence qui semble identique à celui de la résine pour le même rapport a/e, ce qui confirme l'intérêt d'une formulation en sur-stœchiométrie d'amine. Par rapport à la résine, une rupture cohésive plus facile, par un effet « fusible », présente l'intérêt de préserver l'interface revêtement/substrat.

2.2.3. Caractérisation de l'adhérence par essais de quadrillage au solvant « NMP »

Pour différentes durées de vieillissement hygrothermique, les échantillons sont testés immédiatement après prélèvement. La Figure IV.27 montre un exemple de l'influence du vieillissement sur des échantillons en fonction du rapport $r_{a/e}$. On peut observer visuellement l'apparition de la corrosion après un vieillissement de 5000 heures sur la surface métallique pour les échantillons $r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$. En effet, un excès d'amine s'accompagne d'une présence anormale de sites polaires hydrophiles [74, 75], l'absorption d'eau est donc facilitée [70, 76]. En conséquence, pour une même durée du vieillissement, les échantillons contenant plus d'amine ($r_{a/e} = 1,6$ et $2,3$) sont plus facilement corrodés.

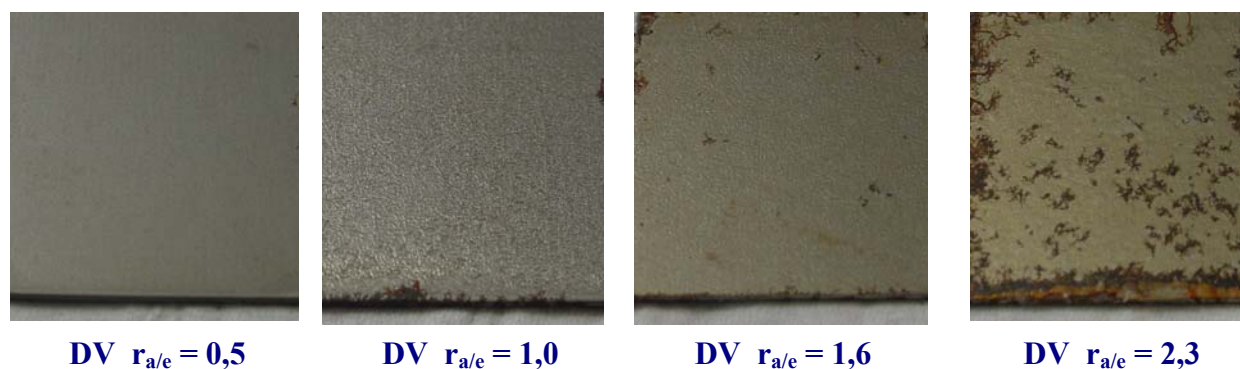


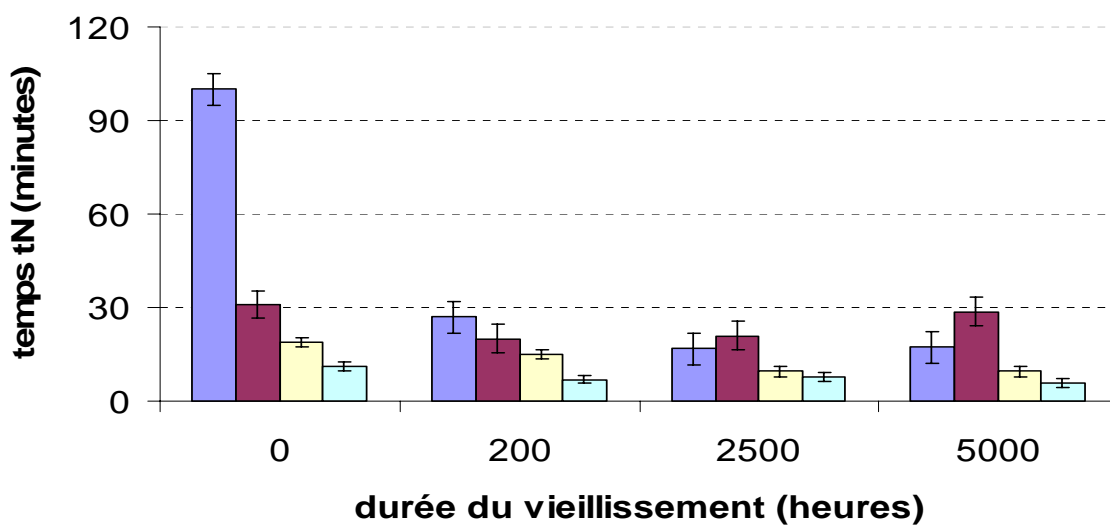
Figure IV.27. Echantillons de DV avec des rapports $r_{a/e}$ différents après un vieillissement hygrothermique de 5000 heures et avant réalisation du test NMP.

On rappelle (voir § 3.4.1.2 du chapitre I) que le solvant NMP est très polaire. Il est donc capable de diffuser rapidement dans le revêtement organique en provoquant un gonflement important. Ce gonflement induit des contraintes de cisaillement à l'interface métal/revêtement organique, qui elles-mêmes entraînent la perte d'adhérence du revêtement facilitée par le quadrillage préalable. On mesure, sur les différents revêtements, le temps nécessaire pour voir apparaître cette perte d'adhérence en fonction de la durée de vieillissement hygrothermique.

Le test « NMP » est effectué sur les systèmes DV avec différentes valeurs de rapports $r_{a/e}$ et sur le revêtement commercial FHemp pour lequel on a ici fait également varier la stoechiométrie. Les résultats sont résumés dans le Tableau IV.5 et la Figure IV.28.

Tableau IV.5. Récapitulatif des essais au solvant NMP.

	DV	DV	DV	DV	FHemp	FHemp
	$r_{a/e}=0,5$	$r_{a/e}=1,0$	$r_{a/e}=1,6$	$r_{a/e}=2,3$	$r_{a/e}=1,6$	$r_{a/e}=2,3$
Temps de délamination des revêtements t_N (min)						
Sans vieillissement	100	31	19	11	7200	3915
Vieillissement 200 heures	27	20	15	7	4700	/
Vieillissement 2500 heures	17	21	9,5	7,8	2940	/
Vieillissement 5000 heures	17	29	9,5	5,8	/	/



a) ■ DV_ $r_{a/e}=0.5$ ■ DV_ $r_{a/e}=1.0$ ■ DV_ $r_{a/e}=1.6$ ■ DV_ $r_{a/e}=2.3$

Figure IV.28. Evolutions de la durée (t_N) de résistance à la délamination des revêtements immergés dans le solvant NMP à 60°C en fonction du vieillissement préalable.

L'analyse de ces données expérimentales, recoupées avec celles obtenues précédemment par l'essai d'adhérence par arrachement (POT), permet de tirer les conclusions suivantes :

- le temps de rétention t_N du N Méthyle Pyrrolidone diminue avec l'augmentation du rapport $r_{a/e}$, c'est-à-dire avec la quantité d'amine et donc la quantité de groupements polaires qui augmente l'affinité du solvant pour le polymère. Le solvant NMP pénètre donc plus facilement et le temps t_N diminue. Même si la sollicitation est différente, nous

retrouvons la tendance révélée par POT qui s'avère être une méthode nettement moins sensible pour suivre l'influence du rapport $r_{a/e}$.

- Le temps t_N diminue également en fonction de la durée du vieillissement en raison de la fragilisation des revêtements par les cycles hygrothermiques. Nous retrouvons le résultat obtenu en POT.
- Pour la résine DV, la meilleure tenue est obtenue dans le cas de DV $r_{a/e} = 0,5$ pour l'échantillon non vieilli. En effet, le déficit d'amine diminue son caractère polaire. Par contre, le vieillissement, entraînant une absorption d'eau, modifie rapidement ce caractère et, après vieillissement, la valeur de t_N chute plus rapidement que pour les autres valeurs de $r_{a/e}$.
- Ces résultats montrent que l'effet des molécules d'eau, révélé par POT suite au vieillissement, est moins important que celui des molécules de NMP très polaires. Il est donc intéressant d'utiliser le test NMP car il donne une idée précise du rôle des amines lors d'un vieillissement humide. En effet, l'excès d'amine permet de créer des liaisons Hydrogène fortes qui sont moins facilement remplacées par l'eau.
- Dans le cas du revêtement formulé FHemp, nous avons travaillé sur deux valeurs du rapport $r_{a/e}$: 1,6 et 2,3. Nous constatons que, pour des échantillons non vieillis :

$$\frac{t_{N_FHemp_ra/e=1,6}}{t_{N_FHemp_ra/e=2,3}} = \frac{7200}{3915} \approx \frac{t_{N_DV_ra/e=1,6}}{t_{N_DV_ra/e=2,3}} = \frac{19}{11} \quad (\text{IV-1})$$

L'excès d'amine semble donc jouer le même rôle dans le système non formulé DV et dans la formulation commerciale FHemp.

- Par ailleurs, en comparant le non vieilli et les échantillons vieillis 200 et 2500 heures, on constate que :

$$\frac{t_{N_FHemp_ra/e=1,6_nonvieilli}}{t_{N_FHemp_ra/e=1,6_EC200h}} = \frac{7200}{4700} > \frac{t_{N_DV_ra/e=1,6_nonvieilli}}{t_{N_DV_ra/e=1,6_EC200h}} = \frac{19}{15} \quad (\text{IV-2})$$

et

$$\frac{t_{N_FHemp_ra/e=1,6_nonvieilli}}{t_{N_FHemp_ra/e=1,6_EC2500h}} = \frac{7200}{2940} > \frac{t_{N_DV_ra/e=1,6_nonvieilli}}{t_{N_DV_ra/e=1,6_EC2500h}} = \frac{19}{9,5} \quad (\text{IV-3})$$

L'évolution de la perte d'adhérence est donc plus rapide dans le cas du système non formulé DV que dans le cas du revêtement commercial FHemp. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu par l'essai d'arrachement.

- Par ailleurs, les temps t_N pour les échantillons FHemp sont beaucoup plus grands que pour les échantillons DV. L'essai d'adhérence par arrachement nous indiquait un résultat différent : cette divergence de conclusion est directement liée au mode de sollicitation différent dans les 2 cas. En effet, on observe l'influence des charges dans le

système commercial. Celles-ci améliorent la résistance aux solvants polaires ou à l'eau et limitent le phénomène de décollement en présence de ce type solvant.

En résumé, ces deux méthodes de caractérisation de l'adhérence produisent des résultats cohérents et complémentaires. Ils mettent en évidence le rôle fondamental de l'amine sur l'adhérence de notre revêtement époxy. En effet, l'amine contribue à l'amélioration de l'adhérence du système sur substrat acier, mais limite dans une certaine mesure cette adhérence en présence d'eau en raison de son hydrophilie.

3. Conclusion

L'objectif de ce chapitre était de suivre les propriétés anticorrosion du revêtement étudié en fonction d'un vieillissement hygrothermique. Pour cela, des mesures en spectroscopie d'impédance électrochimique et des mesures d'adhérence ont été menées.

Les mesures de SIE, à travers la corrélation des évolutions de R_p , C_c et R_{ct} avec la durée du vieillissement hygrothermique, ont permis de révéler 3 étapes de dégradation du primaire formulé, liées à l'adsorption d'eau aux interfaces au cours de l'immersion. Ainsi, les interfaces charges/matrice joueraient un rôle essentiel au cours des 2 premières étapes et l'interface revêtement/métal conditionnerait la troisième. Des observations MEB ont permis de visualiser l'altération des interfaces charges/matrice. Par contre, les mesures de capacité du revêtement, ne permettent pas de discriminer, à elles seules, la localisation de l'eau absorbée. Par ailleurs, les évolutions similaires de R_p et de R_{ct} tendent à montrer que le développement de l'activité électrochimique à la surface métallique est directement lié à celui des propriétés barrières. Cette conclusion est applicable aux 2 premières étapes mais ne le serait plus pour les durées de vieillissement et d'immersion les plus longues.

Les mesures d'adhérence, menées sur les résines en faisant varier leur stoechiométrie ainsi que sur le primaire formulé, montrent l'effet bénéfique d'un excès d'amine qui est utilisé dans le primaire commercial. Par contre, le caractère hydrophile de ce durcisseur limite l'adhérence humide et sa réversibilité. Par ailleurs, on note que les interfaces charges/matrice fragilisent le primaire formulé. En effet, celui-ci montre des ruptures cohésives préférentiellement à des ruptures adhésives, ce qui présente l'avantage de préserver la surface métallique. Cette fragilisation induit des contraintes à la rupture plus faibles mais la perte d'adhérence est moins rapide au cours du vieillissement que pour les résines non formulées.

Références

1. **I. Sekine**, *Recent evaluation of corrosion protective paint films by electrochemical methods*. Progress in Organic Coatings, 1997. **Vol. 31**: p. 73-80.
2. **J.N. Murray**, *Electrochemical test methods for evaluating organic coating on metals: an update. Part III: Multiple test parameter measurements*. Progress in Organic Coatings, 1997. **Vol. 31**: p. 375-391.
3. **C. Liu, Q. Bi, A. Leyland, A. Matthews**, *An EIS study of corrosion behaviour of PVD coated steel in 0.5N NaCl. Part1: etablissement et EIS modelling*. Corrosion Science, 2003. **Vol. 45**: p. 1243-1256.
4. **E.P.M. van Westing**, *Determination of coating performance with impedance measurements*, ed. TNO Centre for Coatings Research Delft. 1992, The Netherlands, Grootebroek.
5. **D. H. Van der Weijde**, *Impedance Spectroscopy and organic barrier coatings*. 1996, Rotterdam.
6. **I.M. Zin, S.B. Lyon, A. Hussain**, *Under-film corrosion of epoxy-coated galvanised steel An EIS and SVET study of the effect of inhibition at defects*. Progress in Organic Coatings, 2005. **Vol. 52**: p. 126-135.
7. **D. Loveday, P. Peterson, B. Rodgers**, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance spectroscopy:Part 3: Protocols for testing Coatings with EIS*. Journal of Coatings Technology (JCT Coatings Tech), February 2005: p. 22-27.
8. **J. Kittel**, *Nouvelles données sur l'origine du pouvoir protecteur anticorrosion de revêtements organiques et sur sa dégradation*. 2001, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) Paris. 129p.
9. **L.V.S. Philippe, G.W. Walter, S.B. Lyon**, *Investigating Localized Degradation of Organic Coatings: Comparison of Electrochemical Impedance Spectroscopy with Local Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Journal of The Electrochemical Society, 2003. **Vol. 150**(4): p. B111-B119.
10. **J.M. Hu, J.T. Zhang, J.Q. Zhang, C.N. Cao**, *Corrosion electrochemical characteristics of red iron oxide pigmented epoxy coatings on aluminum alloys*. Corrosion Science, 2005. **Vol. 47**: p. 2607-2618.
11. **J.T. Zhang, J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao**, *Studies of impedance models and water transport behaviors of polypropylene coated metals in NaCl solution*. Progress in Organic Coatings, 2004. **Vol. 49**: p. 293-301.
12. **S. Skale, V. Doleček, M. Slemnik**, *Electrochemical impedance studies of corrosion protected surfaces covered by epoxy polyamide coating systems*. Progress in Organic Coatings, 2008. **vol. 62**: p. 387-392.
13. **S. Skale, V. Doleček, M. Slemnik**, *Substitution of the constant phase element by Warburg impedance for protective coatings*. Corrosion Science, 2007. **vol. 49**: p. 1045-1055.
14. **E. Potvin, L. Brossard, G. Larochelle**, *Corrosion protective performances of commercial lox-VOC epoxy/polyurethane coatings on hot – rolled 1010 mild steel*. Progress in Organic Coatings, 1997. **Vol. 31**: p. 363-373.
15. **L. Fedrizzi, F. Deflorian, S. Rossi, L. Fambri, P.L. Bonora**, *Study of the corrosion behaviour of phosphatized and painted industrial water heaters*. Progress in Organic Coatings, 2001. **Vol. 42**: p. 65-74.
16. **A. Amirudin and D. Thierry**, *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer coated metals*. Progress in Organic Coatings, 1995. **Vol. 26**: p. 1-28.

17. **D.A. Koleva, J. H. W. De Wit, K. Van Breugel, L. P. Veleva, E. Van Westing, O. Copuroglu, A. L. A. Fraaij**, *Correlation of microstructure, electrical properties and electrochemical phenomena in reinforced mortar. Breakdown to multi-phase interface structure. PartII: Pore network, electrical properties and electrochemical response*. Materials characterization, 2008. **Vol. 59**: p. 801-815.
18. **K. F. Khaled, K. Babic'-Samardz'ija, N. Hackerman**, *Cobalt(III) complexes of macrocyclic-bidentate type as a new group of corrosion inhibitors for iron in perchloric acid*. Corrosion Science, 2006. **Vol. 48**: p. 3014-3034.
19. **I. Felhosi, E. Ka'lma'n**, *Corrosion protection of iron by α,α -diphosphonic acid layers*. Corrosion Science, 2005. **Vol. 47**: p. 695-708.
20. **J.B. Jorcin, M.E. Orazem, Nadine P'eb'ere, B. Tribollet**, *CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2006. **Vol. 51**: p. 1473-1479.
21. **G.W. Walter**, *Application of impedance measurements to study performance of painted metals in aggressive solutions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1981. **Vol. 118**: p. 259-273.
22. **B. Fastrup and A. Saarnak**, *AC impedance of painted and scribed steel panels under atmospheric exposure*. Progress in Organic Coatings, 1988. **Vol. 16**: p. 277-290.
23. **M. Kendig, F. Mansfeld, S. Tsai**, *Determination of the long term corrosion behavior of coated steel with A.C. impedance measurements*. Corrosion Science, 1983. **Vol. 23**: p. 317-329.
24. **T.A. Truc, N. Pébère*, T.T.X. Hang, Y. Hervaud, B. Boutevin**, *Evaluation of corrosion performance of a UV-cured polyurethane coating in the presence of organic phosphorous compounds*. Progress in Organic Coatings, 2004. **Vol. 49**: p. 130-136.
25. **M. Kendig and H. Leidheiser**, *The electrical properties of protective polymer coatings as related to corrosion of the substrate*. Journal of The Electrochemical Society, 1976. **Vol. 123** (7): p. 982-989.
26. **F. Mansfeld**, *Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings*. Journal of Applied Electrochemistry, 1995. **Vol. 25**(3): p. 187-202.
27. **O. Ferraz, E. Cavalcanti, A.R. Di Sarli**, *The characterization of protective properties for some naval steel/polimeric coating/ 3% NaCl solution systems by EIS and visual assessment*. Corrosion Science, 1995. **Vol. 37**(8): p. 1267-1280.
28. **G.W. Walter**, *The application of impedance methods to study the effects of water uptake and chloride ion concentration on the degradation of paint films—I. Attached films*. Corrosion Science, 1991. **Vol. 32**(10): p. 1059-1084.
29. **M.D. Maksimović, V.B. Mišković-Stanković**, *The corrosion behaviour of epoxy-resin electrocoated steel*. Corrosion Science, 1992. **Vol. 33**(2): p. 271-279.
30. **R.E. Touhsaent and H. Leidheiser Jr.**, *Capacitance-resistance study of polybutadiene coatings on steel*. Corrosion, 1972. **Vol. 28**: p. 435.
31. **V.B. Miskovic-Stankovic, D.M. Drazic, M.J. Teodorovic**, *Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel*. Corrosion Science, 1995. **Vol. 37**(2): p. 241-252.
32. **J.M. Hu, J.Q. Zhang, C.N. Cao**, *Determination of water uptake and diffusion of Cl⁻ ion in epoxy primer on aluminium alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 2003. **Vol. 1269**: p. 1-7.
33. **S. Gonzalez, M. A. Gil, J.O. Hernandez, V. Fox, R.M. Souto**, *Resistance to corrosion of galvanized steel covered with an epoxy-polyamide primer coating*. Progress in Organic Coatings, 2001. **Vol. 41**: p. 167-170.

34. **A. Guenbour, A. Benbachir, A. Kacemi**, *Evaluation of the corrosion performance of zinc-phosphated painted carbon steel*. Surface and Coatings Technology, 1999. **Vol. 113**: p. 36-43.
35. **J. J. Suay, M. T. Rodriguez, K. A. Razzaq, J. J. Carpio, J. J. Saura**, *The evaluation of anticorrosive automotive epoxy coatings by means of electrochemical impedance spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 2003. **Vol. 46**: p. 121-129.
36. **K. Saravanan, S. Sathiyarayanan, S. Muralidharan, S. Syed Azim, G. Venkatachari**, *Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment*. Progress in Organic Coatings, 2007. **Vol. 59**: p. 160-167.
37. **L.F. Vesga, E. Vera, J.H. Panqueva**, *Use of the electrochemical impedance spectroscopy to evaluate the performance of a primer applied under different surface preparation methods*. Progress in Organic Coatings, 2000. **Vol. 39**: p. 61-65.
38. **B.N. Popov, M.A.A., R. E. White**, *Using Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Tool for Organic Coating Solute Saturation Monitoring*. Journal of The Electrochemical Society, 1993. **Vol. 140(4)**: p. 947-951.
39. **E.P.M. van Westing, G.M. Ferrari, J.H.W. de Wit**, *The determination of coating performance with impedance measurements-II. Water uptake of coatings*. Corrosion Science, 1994. **Vol. 36(6)**: p. 957-977.
40. **Z. Kolek**, *Characterization of water penetration inside organic coatings by capacitance measurements*. Progress in Organic Coatings, 1997. **Vol. 30**: p. 287-292.
41. **F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P.L. Bonora**, *Organic coating capacitance measurement by EIS: ideal and actual trends*. Electrochimica Acta, 1999. **Vol. 44**: p. 4243-4249.
42. **W. G. Ji, J. M. Hu, L. Liu, J. Q. Zhang, C. N. Cao**, *Improving the corrosion performance of epoxy coatings by chemical modification with silane monomers*. Surface & Coatings Technology, 2007. **Vol. 201**: p. 4789-4795.
43. **C.L. Pen, C. Lacabanne, Nadine Pébère**, *Characterisation of water-based coatings by electrochemical impedance spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 2003. **Vol. 46**: p. 77-83.
44. **A. Astruc**, *Microstructure et perméabilité de revêtements anticorrosion : influence des contraintes hygrothermiques et rôle des interphases*. 2007, Université du Sud Toulon Var: La Garde. 249 p.
45. **L. Fedrizzi, F. Deforian, P. Bonora**, *Evaluation of the protective properties of organic coatings on copper pipes for refrigerator cooling circuit*. Electrochimica Acta, 1999. **Vol. 44**: p. 4251-4258.
46. **F.M. Geenen, J.H.W. De Wit, E.P.M. Van Westing**, *An impedance spectroscopy study of the degradation mechanism for a model epoxy coating on mild steel*. Progress in Organic Coatings, 1990. **Vol. 18**: p. 299-312.
47. **G.W. Walter**, *A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals*. Corrosion Science, 1986. **Vol. 26(9)**: p. 681-703.
48. **G.W. Walter**, *The application of impedance spectroscopy to study the uptake of sodium chloride solution in painted metals*. Corrosion Science, 1991. **Vol. 32(10)**: p. 1041-1058.
49. **R.D. Armstrong and J.D. Wright**, *Impedance studies of poly ethylmethacrylate coatings formed upon tin-free steel*. Corrosion Science, 1992. **Vol. 33(10)**: p. 1529-1539.
50. **F. Deflorian, L. Fedrizzi, P.L. Bonora**, *Influence of water uptake on corrosion protection properties of fluopolymer coatings*. British Corrosion Journal, 1997. **Vol. 32(2)**: p. 145-149.

51. **F. Deflorian** and **L. Fedrizzi**, *Adhesion characterization of protective organic coatings by electrochemical impedance spectroscopy*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1999. **Vol. 13(5)**: p. 629-645.
52. **A. Amirudin** and **D. Thierry**, *Application of electrochemical impedance spectroscopy to study efficiency of anticorrosive pigments in epoxy-polyamide resin*. British Corrosion Journal, 1995. **Vol. 30(2)**: p. 128-134.
53. **F. Mansfeld**, **L.T. Han**, **C.C. Lee**, **C. Chen**, **G. Zhang**, **H. Xiao**, *Analysis of electrochemical impedance and noise data for polymer coated metal*. Corrosion Science, 1997. **Vol. 39(2)**: p. 255-279.
54. **A.C. Bastos**, **M.G.S. Ferreira**, **A.M. Simoes**, *Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc*. Progress in Organic Coatings, 2005. **Vol. 52**: p. 339-350.
55. **M. Hernandez**, **J. Genesca**, **J. Uruchurtu** , **F. Galliano**, **D. Landolt**, *Effect of an inhibitive pigment zinc-aluminium-phosphate (ZAP) on the corrosion mechanisms of steel in waterborne coatings*. Progress in Organic Coatings, 2006. **Vol. 56**: p. 199-206.
56. **N. Tang**, **W.J. van Ooij**, **G. Gorecki**, *Comparative EIS study of pretreatment performance in coated metals*. Progress in Organic Coatings, 1997. **Vol. 30**: p. 255-263.
57. **P. Campestrini**, **E.P.M. van Westing**, **J.H.W. de Wit**, *Influence of surface preparation on performance of chromate conversion coating on Alcad 2024 aluminium alloy*. Electrochimica Acta, 2001. **Vol. 46**: p. 2631-2647.
58. **A.A. Roche**, **P. Dole**, **M. Bouzziri**, *Measurement of the practical adhesion of paint coatings to metallic sheets by the pull-off and three-point flexure tests*. Journal of Adhesion Science and Technology, 1994. **Vol. 8(6)**: p. 587-609.
59. **J. Marsh**, **J.D. Scantlebury**, **S.B. Lyon**, *The effect of surface/primer treatments on the performance of alkyl coated steel*. Corrosion Science, 2001. **Vol. 43**: p. 829-852.
60. **M.K. Harun**, **J. Marsh**, **S.B. Lyon**, *The effect of surface modification on the cathodic disbondment rate of epoxy and alkyd coatings*. Progress in Organic Coatings, 2005. **Vol. 54**: p. 317-321.
61. **S.M. Mirabedinia**, **J.D. Scantlebury**, **G.E. Thompson**, **S. Moradian**, *Adhesive strength of powder coated aluminium substrates*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 2005. **Vol. 25**: p. 484-494.
62. *Essai de traction*. 2003, Standard NF EN ISO 4624.
63. **Z.W. Wicks Jr.**, *Corrosion Protection by Coatings*, ed. FSCT. 1987, Philadelphia, PA.
64. **S. Bentadjine**, *Mécanismes de formation et propriétés physico-chimiques et mécaniques des interfaces époxy-diamine/métal*. 2000, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 150 p.
65. **M. Aufray**, *Caractérisation physico-chimique des interphases époxy-amine/oxydes ou hydroxyde métallique, et de leurs constituants*. 2005, Thèse de l'INSA de Lyon: Villeurbanne. 183 p.
66. **M.R. Bowditch**, *The durability of adhesive joints in the presence of water*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1996. **Vol. 16**: p. 73-79.
67. **E. H. Andrews** and **A. Stevenson**, *Adhesive Failure of Epoxy-Titanium Bonds in Aqueous Environments*. The Journal of Adhesion, 1980. **vol. 11(1)**: p. 17-40.
68. **J.W. Holubka** and **W. Chun**, *in Adhesives, Sealants and Coatings for Space and Harsh Environment Proceedings*. 1987, Denver. 213-225.
69. **W.K. Loh**, **A.D. Crocombe**, **M.M. Abdel Wahab**, **J.F. Watts**, **I.A. Ashcroft**, *The effect of moisture on the failure locus and fracture energy of an epoxy—steel*

- interface*. Journal of Adhesion Science and Technology, 2002. **vol. 16**(11): p. 1407-1429.
70. **S. Popineau**, *Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux collés type aluminium/composite*. 2005, Centre des Matériaux P.M. Fourt de l'Ecole des Mines de Paris: Evry. 249 p.
71. **Legghe, E.**, *Etude des paramètres et des mécanismes conditionnant l'adhérence entre un primaire époxy et un substrat acier: Cas des revêtement tricouches de pipelines*. 2009, Université du Sud Toulon Var: La Garde. 292 p.
72. **B.M. Parker**, *Adhesive bonding of fibre-reinforced composites*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1994. **Vol. 14**(2): p. 137-143.
73. **J. F. Watts, R. A. Blunden, T. J. Hall**, *The failure mode of adhesively bonded aluminium following aqueous exposure*. Surface and Interface Analysis, 1990. **Vol. 16**(1-12): p. 227-235.
74. **J. Klotz, W. Brostow, M. Hess, W. S. Veeman**, *Epoxy and Glass Composites in Water Studied With ²H-NMR*. Polymer Engineering and Science, 1996. **Vol. 36**(8): p. 1129-1133.
75. **C. Carfagna, A. Apicella, L. Nicolais**, *The effect of the prepolymer composition of amino-hardened epoxy resins on the water sorption behavior and plasticization*. Journal of Applied Polymer Science, 1982. **Vol. 27**(1): p. 105-112.
76. **S. Bistac, M.F. Vallat, J. Schultz**, *Durability of steel/polymer adhesion in an aqueous environment*. International Journal of Adhesion & Adhesives, 1998. **Vol. 18**(5): p. 365-369.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La durabilité des revêtements anticorrosion constitue une problématique industrielle et scientifique importante, surtout en environnement tropical humide et/ou marin. Or, souvent, la durée de vie des revêtements est abordée de manière très empirique grâce à un retour sur expérience accumulé par de nombreuses années d'utilisation des mêmes produits.

La nature et l'intensité des interactions qu'un revêtement organique anticorrosion établit avec un substrat métallique sont déterminantes vis-à-vis de ses propriétés de protection. On décrit ces interactions au travers des notions d'adhérence et/ou d'adhésion. La connaissance des mécanismes de formation ainsi que la caractérisation de la zone d'interphase créée lors de l'application d'une couche de protection sur un substrat métallique sont essentielles pour la compréhension des phénomènes d'adhérence. De plus, le suivi de ces propriétés et de leurs évolutions au cours du fonctionnement en service est critique pour la compréhension des mécanismes de dégradation et, en conséquence, pour l'évaluation de la durabilité des revêtements. Il était donc nécessaire d'intégrer l'étude de ces propriétés à notre démarche expérimentale.

Afin de répondre à ces objectifs, nous avons choisi d'aborder des aspects plus théoriques qui portent sur la structure des revêtements, sur les propriétés des polymères, sur la formation de l'interphase revêtement/substrat métallique et sur les influences du vieillissement sur les propriétés des polymères ainsi que sur l'adhérence revêtement/substrat. Ces travaux se sont donc articulés autour de l'observation, de la caractérisation de l'interphase revêtement/acier et de la conséquence d'un vieillissement hygrothermique cyclique sur l'adhérence et sur les propriétés anticorrosion de notre revêtement.

Le premier objectif était d'étudier sa structure afin d'aider à la compréhension de la formation d'une interphase revêtement/substrat et, en conséquence, des mécanismes d'adhésion entre ces deux matériaux. Après vérification de la structure des réactifs principaux, à savoir la résine DGEBA et le durcisseur Polyamidoamine, la fonction active de ce durcisseur qui contient des groupes $-NH$ complexes, a été déterminée par spectroscopie IRTF et DSC. Parallèlement au système polymère non-chargé, nous avons également étudié le revêtement anticorrosion commercial (FHemp).

Le deuxième objectif de ce travail était d'étudier et de caractériser la zone d'interphase créée lors de l'application du système polymère sur un substrat métallique. Différentes

méthodes sont employées pour cela : la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la micro analyse thermique (μ TA) et une méthode basée sur des mesures de déflexion. Nous observons des différences de comportement entre les propriétés d'interphase et celles du revêtement massique. Nous en déduisons l'épaisseur de l'interphase. Les limites inhérentes à la méthode basée sur les mesures de déflexion conduisent à une surestimation de l'épaisseur de l'interphase. Les caractérisations par IR et par μ TA ont permis d'observer l'interphase à une échelle plus faible. De plus, l'analyse IRTF nous donne des informations sur des propriétés de nature chimique (accumulation des groupes amines à l'interphase), tandis que l'analyse μ .T.A nous donne des informations sur des propriétés plus physiques comme la mobilité des chaînes du réseau, caractérisée par la température de transition vitreuse. On observe, en particulier, une diminution de T_g dans l'interphase. Le fait de faire varier la stoechiométrie des mélanges étudiés a permis ces observations en exacerbant les phénomènes.

Nous avons également mené un vieillissement hygrothermique cyclique en enceinte climatique et étudié son influence sur l'interphase. Ce vieillissement se traduit par une disparition de la zone d'interphase et par une plastification, voire une dégradation, du reste de la matrice.

Le troisième objectif de ce travail était de contribuer à la définition de moyens de suivi des propriétés anticorrosion du revêtement par spectroscopie d'impédance électrochimique. La dégradation des propriétés barrières du revêtement ainsi que le développement de l'activité électrochimique à l'interface métallique au cours d'une immersion dans un électrolyte, en fonction d'un vieillissement hygrothermique cyclique préalable, est suivi à travers les évolutions de trois paramètres : la résistance de pore (R_p), la capacité du revêtement (C_c) et la résistance de transfert de charge (R_{ct}). La dégradation commence par la diffusion de l'électrolyte dans les défauts du revêtement, diffusion qui augmente avec la durée du vieillissement et se poursuit par l'adsorption d'eau aux interfaces charges/matrice puis matrice/surface métallique. L'activité électrochimique à l'interface métallique est caractérisée par le suivi des évolutions du paramètre R_{ct} . Les évolutions du paramètre Q_{cdl} n'ont pas pu être interprétées. A l'exception des durées de vieillissement et d'immersion très longues, les évolutions de R_{ct} sont directement corrélables à celles de R_p . Ce résultat a deux conséquences : le développement de la corrosion est directement lié à la dégradation des propriétés barrières et, en conséquence, R_p s'avère le principal paramètre pour le suivi de la perte des propriétés de protection. Ce second point est confirmé par la moindre sensibilité obtenue sur les évolutions de C_c qui, si elles rendent compte de l'adsorption d'eau par le revêtement supporté, ne permettent pas de préciser où et comment cette eau est absorbée.

Enfin, **le dernier objectif** de ces travaux était de caractériser l'adhérence revêtement/substrat. Pour cela, des mesures d'adhérence par arrachement et un test au solvant

« NMP » ont été mis en oeuvre. Ces mesures ont contribué à confirmer l'influence du vieillissement sur la zone interphase mais aussi sur la dégradation du revêtement, en particulier à l'interface avec le substrat métallique. Ainsi, l'adhérence à ce niveau est fortement affectée par le vieillissement. Cependant, il est intéressant d'observer une réversibilité de l'adhérence qui augmente avec la proportion d'amine contenue dans le revêtement. Le rôle de l'amine en tant qu'agent améliorant l'adhérence de revêtement à base d'époxy sur un substrat métallique est ainsi mis en évidence. Enfin, le rôle des interfaces charges/matrice est confirmé : pour le primaire formulé, elles induisent des ruptures cohésives préférentielles qui préservent la surface métallique.

Ce travail, lui-même dans la continuité de différents travaux conduits au laboratoire, ouvre de **nouvelles perspectives**. Différentes questions restent à préciser :

- Quelle est la nature des interactions de l'eau absorbée avec la matrice polymère (eau « libre » et eau « liée ») et quelle est son rôle dans l'évolution des propriétés barrières par rapport à la contribution de l'eau adsorbée aux interfaces charges/matrice et revêtement/substrat ?
- En relation avec la question précédente, de quel type d'eau absorbée rend compte une mesure de capacité de revêtement en SIE ?
- L'évolution de R_{ct} n'est-elle liée qu'à celle de R_p et non pas, même pour des temps courts d'immersion, à une évolution de la surface délaminée et/ou corrodée à l'interface métallique ?
- Les évolutions de Q_{dl} sont-elles exploitables ?
- La plastification de la zone d'interphase (plus faibles T_g mesurées dans l'interphase sans vieillissement) permet-elle une relaxation plus facile des contraintes de cisaillement à l'interface lors d'un vieillissement cyclique, donc une meilleure adhérence ? La disparition de cette zone d'interphase est-elle pénalisante de ce point de vue ou est-ce l'interaction de l'eau avec les liaisons assurant l'adhésion qui constitue le principal paramètre responsable de la perte d'adhérence ?

Annexe 1

Pyrogrammes Py-CG/SM du prépolymère DGEBA (Epikote 828)

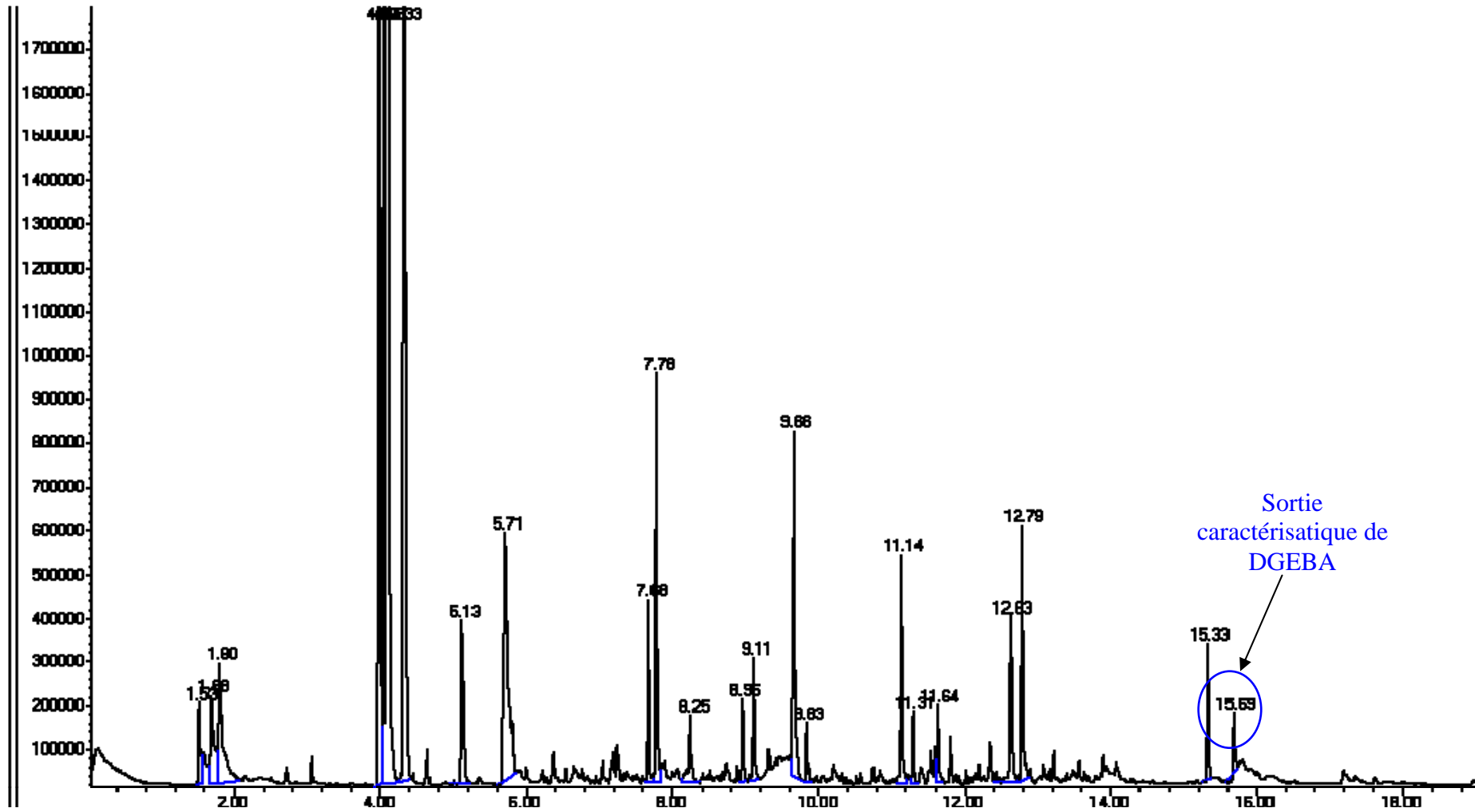


Figure A1. Pyrogramme du prépolymère DGEBA (Py-CG/SM).

Annexe 2

Calcul des masses de charges et de pigments contenus dans le film libre du produit commercial Fhemp (époxy formulée + Versamid 115)

Tableau A2.1. Composition massique du revêtement anticorrosion (FHemp) fournis par la société Hempel.

Composant	
Solvant (Xylène)	32.2
DGEBA (Epikote 828)	7.9
amine (Versamid 115)	10.8
Co-résine VAOH	5.3
Agent dispersant	1.5
Talc	31.7
Oxyde de fer	4.3
Phosphate de Zinc	6.3
TOTAL	100

Pour 100 g initiaux du système Fhemp :

- la masse de solvant qui s'évaporerait après le traitement thermique vaut :

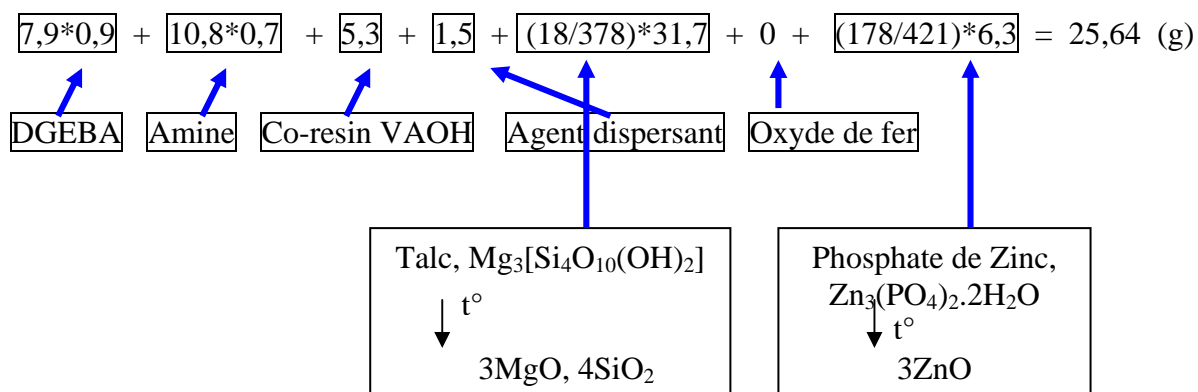
$$32,2 + 7,9 \cdot 0,1 + 10,8 \cdot 0,3 = 36,23 \text{ (g)}$$

└───┘
└───┘
 Solvant contenu dans l'épikote 828 Solvant contenu dans Versamid 115

- la masse résiduelle attendue après le traitement thermique est la somme des masses de : DGEBA, Polyamidoamine, Corésine VAOH, Agent dispersant, Talc, Oxyde de fer, Phosphate de Zinc = $100 - 36,23 = 63,77 \text{ (g)}$.

La perte de masse du film libre qu'on a observé sur la figure II.20 entre 200°C et 600°C est attribuée à la pyrolyse des composés organiques et aux pertes de masses issues des transformations thermiques du talc et du phosphate de Zinc. On calcule donc le pourcentage théorique de ces pertes de la manière suivante :

- i) la masse de ces composés est calculée ci-dessous :



ii) pourcentage de la perte de masse est donc :

$$25,64 \text{ (g)} / 63,77 \text{ (g)} = 40,21 \%$$

En résumé, le film libre du produit commercial contient environ 40% de matière qui est perdu pendant l'analyse thermogravimétrique, et environ 60% de charges ou de pigments (plus exactement, des oxydes métalliques des charges ou des pigments) qui sont stables.

Annexe 3

Principe générale de l'appareille de la Micro Analyse Thermique (μ .T.A_Micro Thermal Analysis)

Le Micro-TA est basé sur le principe du Microscope à Force Atomique (AFM). Un diagramme schématique d'un AFM est présenté dans la figure A3.1. L'appareil est constitué d'une sonde (probe) reliée à un ensemble de transducteurs piézoélectriques capables de le déplacer dans les plans x, y et z. Un faisceau laser se réfléchissant au dos du cantilever permet, par l'intermédiaire d'un photodétecteur, de détecter la position de la sonde. Dans un premier temps, la sonde est abaissée sur l'échantillon jusqu'à ce que le cantilever se courbe légèrement, exerçant donc une force sur la surface. Les transducteurs piézoélectriques permettent de déplacer la sonde sur la surface de l'échantillon pour obtenir une image. Pendant le déplacement de la sonde sur la surface de l'échantillon, une boucle de rétroaction (feedback loop) du photodétecteur maintient le rayon de courbure du cantilever, et assure donc une force exercée constante sur la surface.

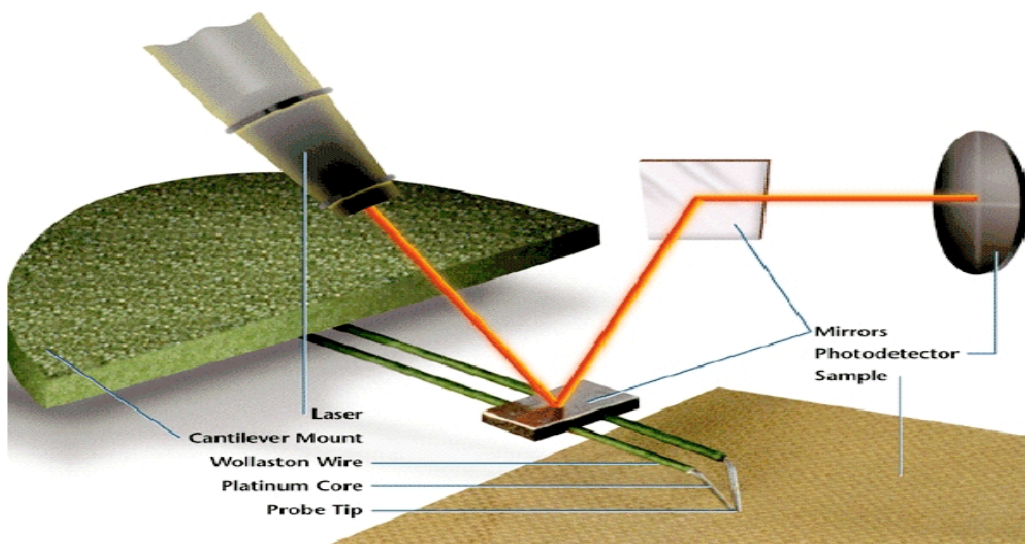


Figure A3.1. Schémas d'une partie de l'appareil micro T. A.

De cette manière, en suivant le piézo de l'axe z pendant le déplacement de la sonde, une image de la topographie de la surface est créée. Ce mode d'opération est appelée la mode contact AFM parce que la sonde touche à tous moments la surface de l'échantillon.

Pour les mesures thermiques, la sonde d'abord est déplacée sur le point sélectionné et placé sur la surface de l'échantillon. La pointe est alors chauffée selon un programme de chauffe linéaire. La sonde est utilisée conjointement avec une sonde de référence suivant un procédé très semblable à l'analyse Thermique Différentielle conventionnelle; donc un signal « calorimétrique » peut être obtenu. En même temps, le rayon de courbure du cantilever est mesuré. De ce fait, quand la matière sous la pointe se ramollit et que la sonde pénètre dans l'échantillon, cela fournit l'équivalent microscopique d'une analyse expérimentale thermo-mécanique. Ceci est illustré dans la figure III.4. La température de transition vitreuse (T_g) de l'échantillon est déduite de ce phénomène.

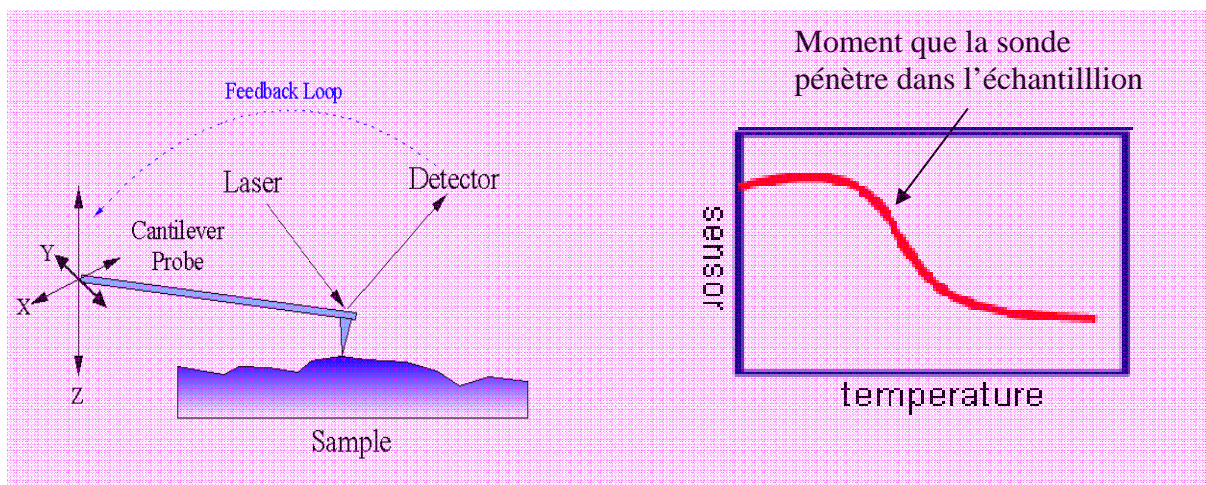


Figure A3.2. Illustration d'une mesure de T_g par $\mu.T.A.$

Une étude de Van Assches et al. [1] a montré que la microanalyse thermique peut être utilisée afin de caractériser des interphases dans des composites à base de polymères thermodurcissables, (époxy/billes de verre ou époxy/ particules de silice). Il est argumenté que les résultats avec ces matériaux pourraient fournir un guide utile : comment des propriétés des interphases dans des composites comprenant des polymères renforcés par des fibres, des systèmes multicouches,... peuvent être mesurées. Généralement, la densité du réseau du polymère est corrélée par deux paramètres : la température de transition vitreuse T_g , et la conductivité thermique. La microanalyse thermique a également été utilisé avantageusement pour étudier les variations des propriétés d'un système époxy/amine en fonction de la distance des fibres de verre [2, 3].

Références

1. **G. Van Assche, B. Volckaerts, B. Van Mele** *Application of micro-TA to composite materials.* in *Presented at 2nd Int. Micro-TA Symp.* 2000. Western Kentucky University, USA, 8/9 May 2000. pp. 223-230.
2. **R. Haessler.** in *Presented at Highlights of Thermal Analysis: Applications Seminar* 2000. Würtzburg, Germany, 28/29 September 2000.
3. **R. Häßler and E.z. Mühlen,** *An introduction to mTATM and its application to the study of interfaces.* *Thermochimica Acta*, 2000. **vol. 361:** p. 113-120.

Annexe 4

Relation entre la contrainte interne et le rayon de la courbure R_1

Dans de récents travaux, Benabdi [1, 2] a développé des équations permettant d'évaluer les contraintes résiduelles à l'interface revêtement /substrat. Ces modèles nécessitent la connaissance des différences d'élongation à l'interface entre le métal et l'interphase, et à l'interface entre l'interphase et le revêtement. Les différences d'élongation sont fonction du rayon de courbure. Dans le cas d'un revêtement tricouche, la détermination des contraintes résiduelles à l'interface interphase/métal passe par la résolution d'équation à deux inconnues. Dès lors, deux équations sont nécessaires : il faut considérer 2 systèmes A et B (figure A4.1), dont les épaisseurs totales des revêtements (interphase/revêtement) sont différentes. R_1' et R_1 sont alors mesurés pour les systèmes A et B. Ces contraintes résiduelles à l'interface ou au revêtement massique sont calculées grâce aux équations A4-1 dans le cas de bicouche et A4-2 dans le cas de tricouche.

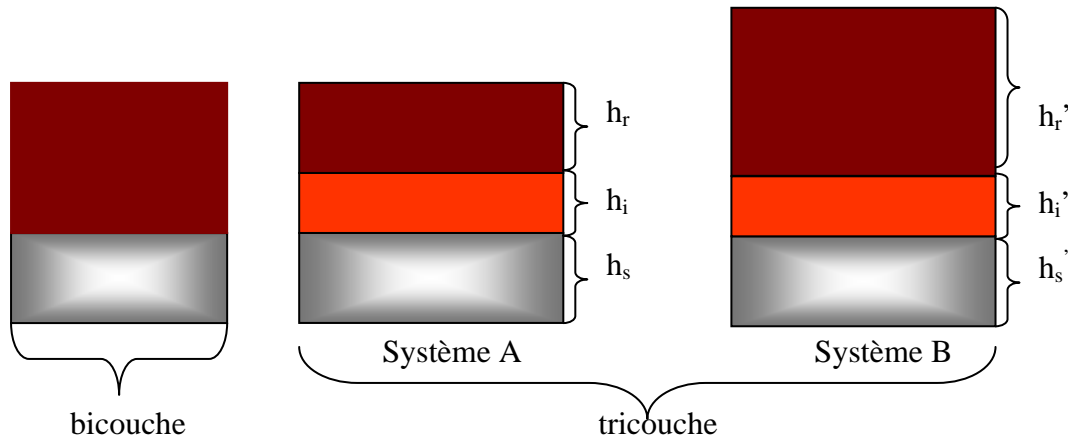


Figure A4.1. Représentation des systèmes bicouches et des systèmes tricouches

$$\sigma^{**} = -\frac{E_s h_s^2}{6h_r R_1} \times \frac{1}{1 + \alpha\beta} \times \left\{ 1 + \beta(4\alpha - 1) + \beta^2 \left[\alpha^2(\beta - 1) + 4\alpha + \frac{(1 - \alpha)^2}{\beta + 1} \right] \right\} \quad (\text{A4-1})$$

$$\sigma^{***} = -\frac{E_i}{6R_1 R_1' (d_{ir}' d_{is}' - d_{ir}' d_{is}')} \times \frac{A_{sir}' R_1 (E_s h_s d_{is}' + E_r h_r d_{ir}') - A_{sir}' R_1' (E_s h_s d_{is}' + E_r h_r d_{ir}')}{E_s h_s + E_i h_i + E_r h_r} \quad (\text{A4-2})$$

Avec

$E_{s,i,r}$: module d'Young du substrat, de l'interphase et du revêtement, respectivement

$h_{s,i,r}$: épaisseur du substrat, de l'interphase et du revêtement, respectivement

h : épaisseur totale du système ($h = h_s + h_i + h_r$)

R_1 : rayon de courbure

$$\alpha = E_r/E_s$$

$$\beta = h_r/h_s$$

$$K'_{is} = \frac{h_s^2}{3} + \frac{h_s h_i'}{2} + \frac{h_i'^2}{3}$$

$$K'_{ir} = \frac{h_i'^2}{3} + \frac{h_i' h_r'}{2} + \frac{h_r'^2}{3}$$

$$K'_{sr} = \frac{h_s^2}{3} + \frac{h_s h_r'}{2} + \frac{h_r'^2}{3} + h_i' h_r'$$

$$d'_{ir} = E_s h_s [E_i h_i' (h_s + h_i') + E_r h_r' (h_i' + h_r')]$$

$$d'_{is} = E_r h_r' [E_i h_i' (h_i' + h_r') + E_s h_s (h_i' + h_s)]$$

$$d_{ir} = E_s h_s [E_i h_i (h_s + h_i) + E_r h_r (h + h_i)]$$

$$d_{is} = E_r h_r [E_i h_i (h_i + h_r) + E_s h_s (h + h_i)]$$

$$A'_{sir} = E_s^2 h_s^4 + E_i^2 h_i'^4 + E_r^2 h_r'^4 + 12E_s h_s E_i h_i' K'_{is} + 12E_i h_i' E_r h_r' K'_{ir} + 12E_s h_s E_r h_r' K'_{sr}$$

$$A_{sir} = E_s^2 h_s^4 + E_i^2 h_i^4 + E_r^2 h_r^4 + 12E_s h_s E_i h_i K_{is} + 12E_i h_i E_r h_r K_{ir} + 12E_s h_s E_r h_r K_{sr}$$

Références

1. **M. Benabdi**, *Etudes des propriétés mécaniques de l'interphase polymère/métal*. 1998, Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1: Villeurbanne. 177 p.
2. **M. Benabdi, A.A. Roche**, *Mechanical properties of thin and thick coatings applied to various substrates. Part I. An elastic analysis of residual stresses within coating materials* Journal of Adhesion Science and Technology, 1997. **Vol. 11(2)**: p. 281-299.

Annexe 5

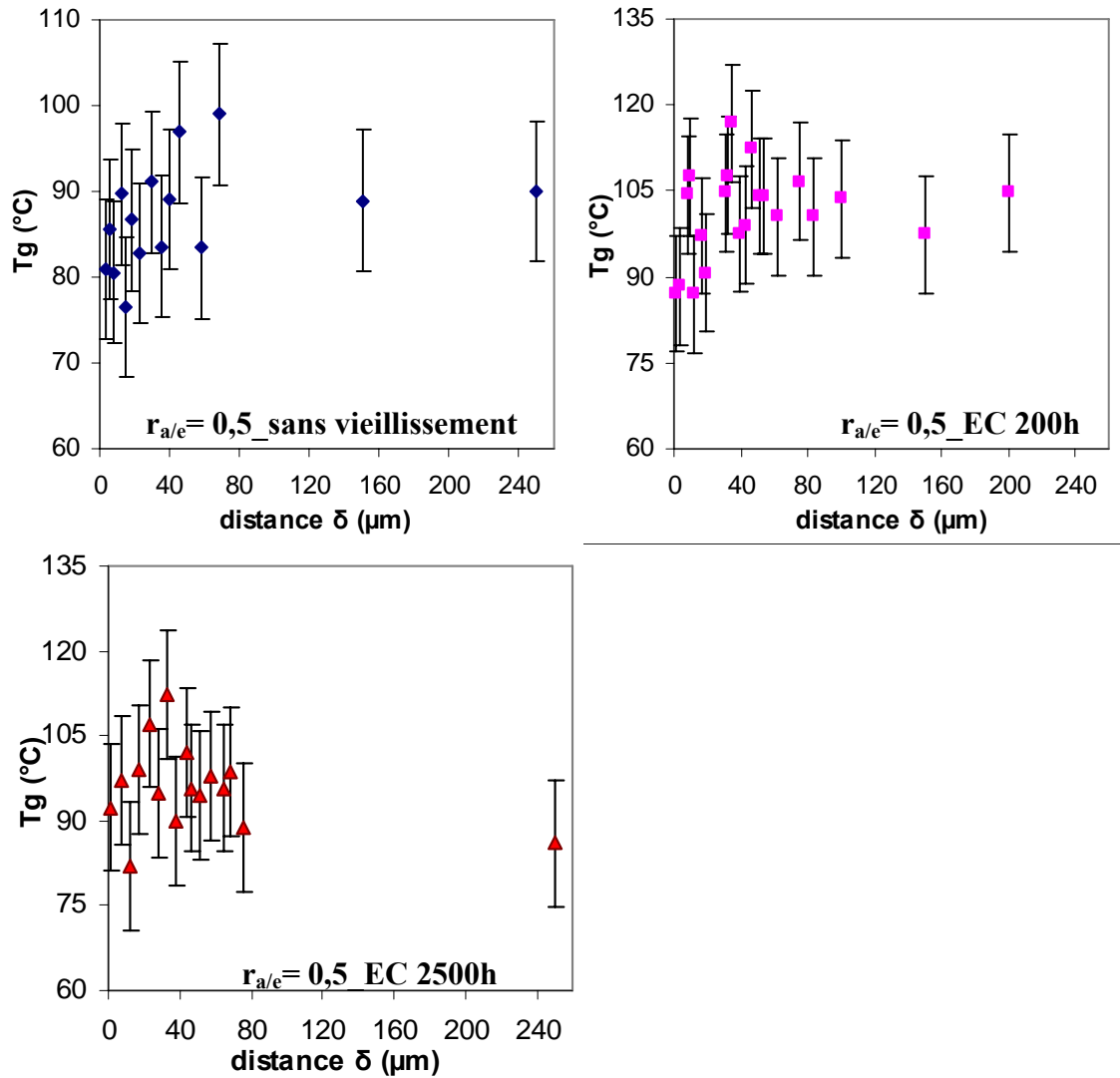
Evolution de Tg du revêtement en fonction de la distance δ 

Figure A5.1. Evolution de Tg du revêtement non vieilli et vieilli en fonction de la distance δ : cas de $r_{a/e} = 0,5$.

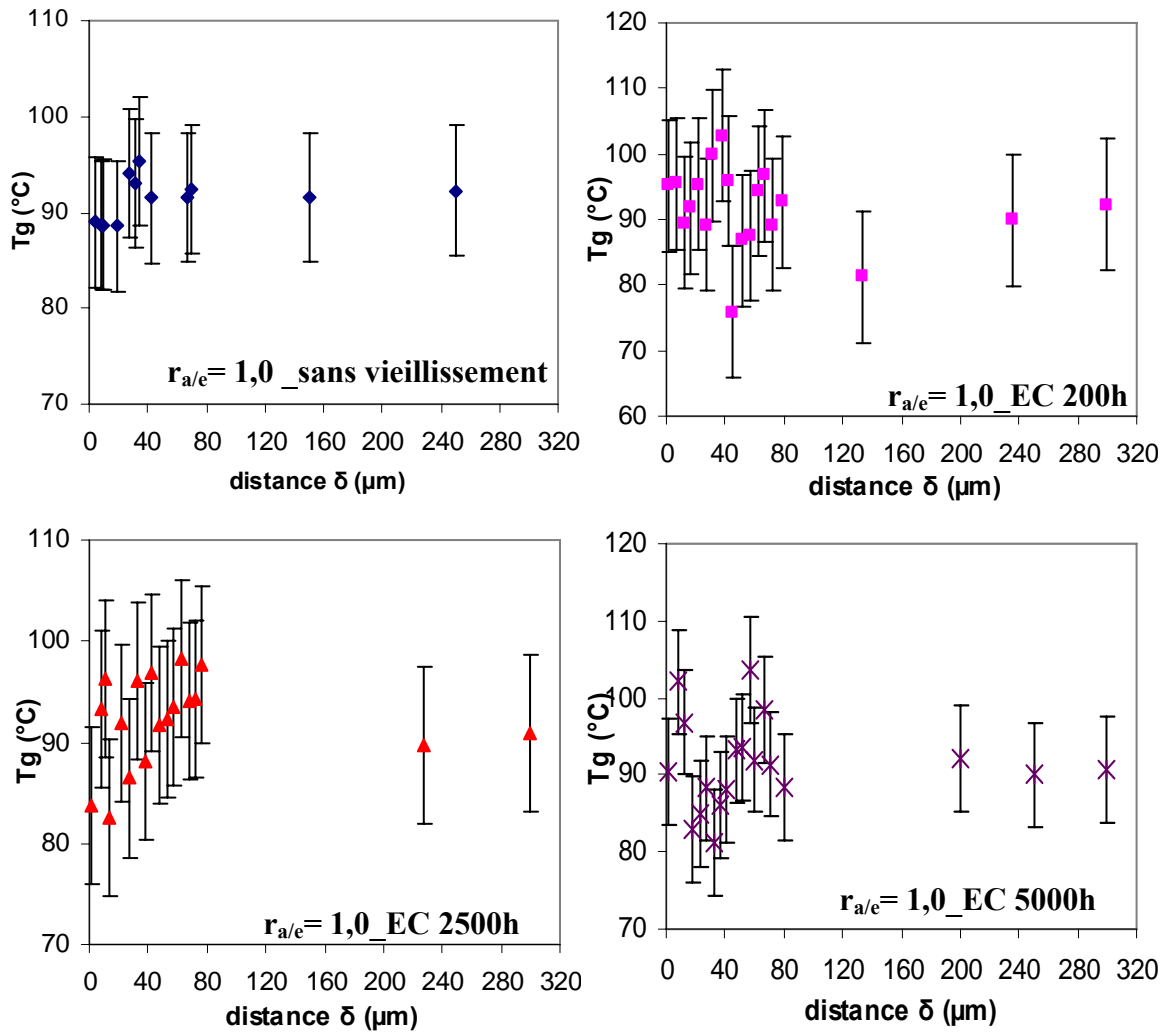


Figure A5.2. Evolution de T_g du revêtement non vieilli et vieilli en fonction de la distance δ : cas de $r_{a/e} = 1,0$.

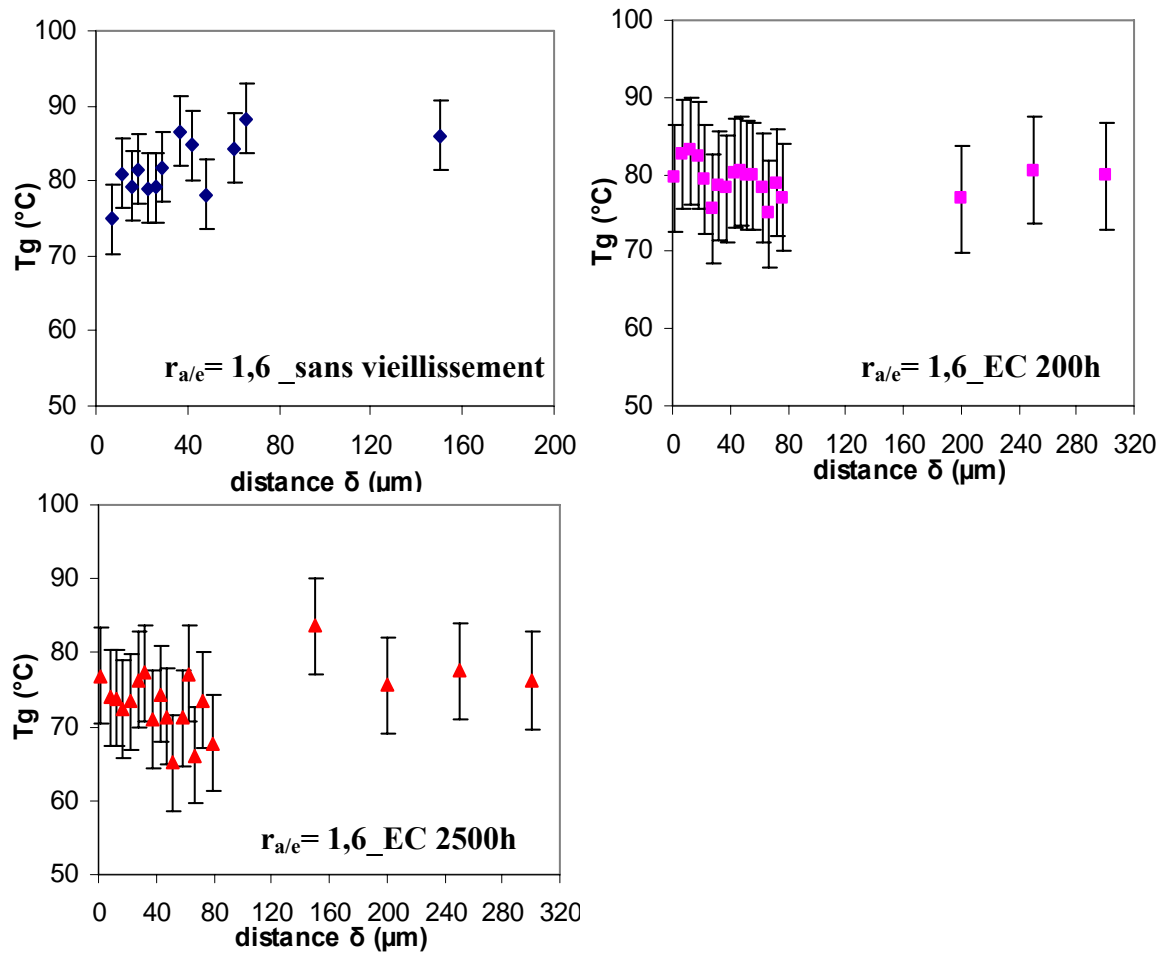


Figure A5.3. Evolution de T_g du revêtement non vieilli et vieilli en fonction de la distance δ : cas de $r_{a/e} = 1,6$.

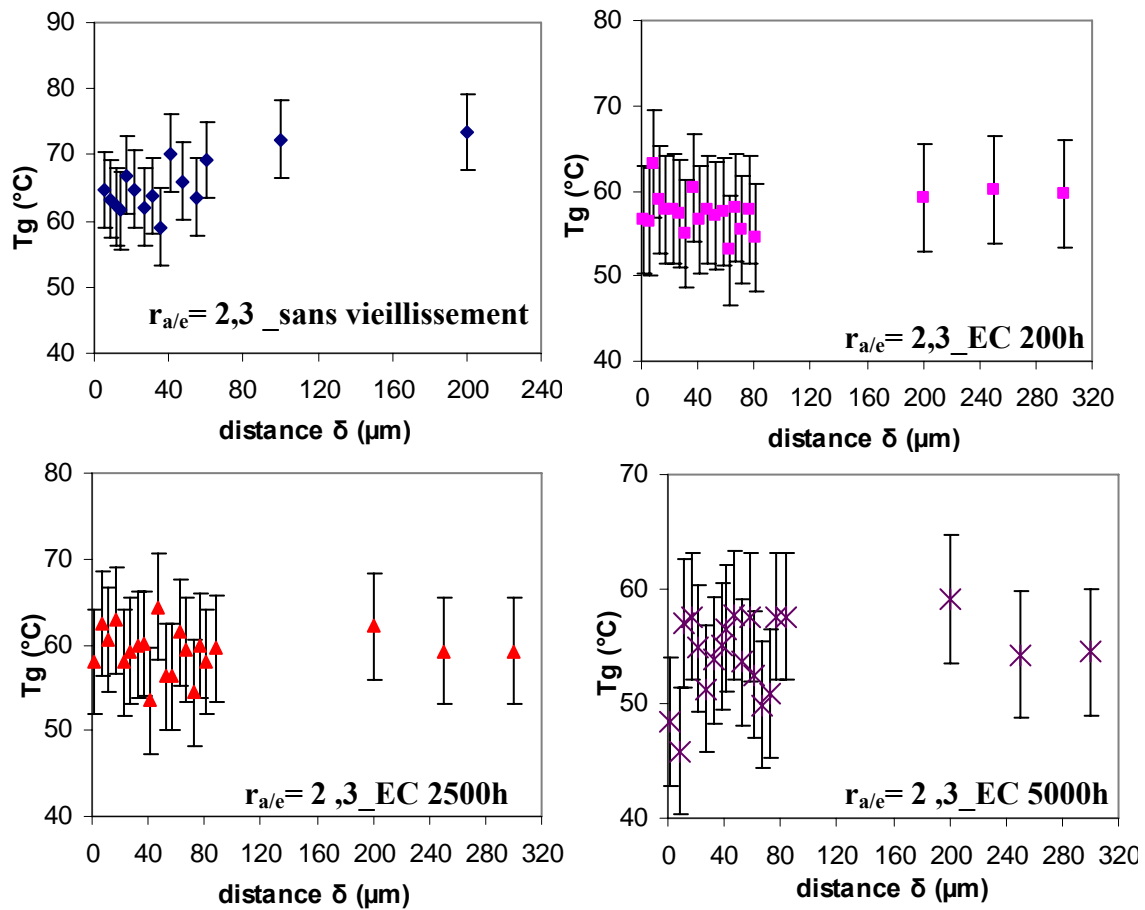


Figure A5.4. Evolution de T_g du revêtement non vieilli et vieilli en fonction de la distance δ : cas de $r_{a/e} = 2,3$.

Résumé

La durabilité des revêtements organiques constitue une problématique industrielle et scientifique importante. La durée de vie d'un revêtement dépend en grande partie de son adhérence sur son substrat.

L'objectif de ce travail consiste à comprendre les phénomènes d'interphase et d'adhérence entre un revêtement anticorrosion et un substrat métallique. Nous chercherons également à valider des traceurs de la dégradation du revêtement et du développement d'une délamination et/ou d'une corrosion à l'interface métallique.

Ce travail expérimental est mené, à la fois, sur un revêtement non-chargé, dont on fait varier la stœchiométrie, et sur un primaire anticorrosion commercial. Tout deux sont formés par le même liant polymère DGEBA-Polyamidoamine. Le revêtement anticorrosion incorpore dans sa formulation un terpolymère vinylique ainsi que deux pigments anticorrosion : l'oxyde de fer et le phosphate de zinc. Le talc constitue sa charge principale.

Différentes méthodes sont employées pour caractériser l'interphase des systèmes DGEBA/ Polyamidoamine appliqués sur acier : l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la micro analyse thermique (μ TA) et une méthode basée sur des mesures de déflexion. Nous observons des différences de comportement entre les propriétés d'interphase et celles du revêtement massique. Les limites inhérentes à la méthode de caractérisation par les mesures de déflexion conduisent à une surestimation de l'épaisseur de l'interphase. Les caractérisations par IR et par μ TA ont permis d'observer l'interphase à une échelle plus faible. Nous observons ainsi par IR une forte présence d'amine sur une épaisseur 40 μ m correspondant à la zone d'interphase. Cet excès d'amine est également confirmé par les résultats de μ TA qui montrent une diminution de la T_g du revêtement massique à proximité de l'interface métallique. Suite à un vieillissement hygrothermique cyclique, on observe la disparition de la zone d'interphase.

Par ailleurs, une étude en spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) permet de suivre les évolutions des propriétés de protection du revêtement. Pour cela, des mesures de résistances des pores et de transfert de charge ainsi que de la capacité du revêtement sont conduites en fonction de la durée d'immersion et du vieillissement hygrothermique préalable. Ces évolutions mettent en évidence 3 étapes pour la perte des propriétés de protection ainsi que le contrôle des phénomènes à l'interface métallique par les propriétés barrières.

Enfin, des mesures d'adhérence (POT et test au solvant NMP) complètent et confirment les résultats précédents en précisant le rôle bénéfique des amines sur l'adhérence et sur sa réversibilité après séchage.

Mots-clés : revêtements organiques - durabilité – interphases - adhérence – vieillissement hygrothermiques - SIE

Abstract

The organic coatings durability is an important industrial and scientific topic. The life time of an anticorrosion coating depends mainly on its adhesion on the metallic substrate.

The aim of this work consists in indentifying the interphase area and understanding its influence on adhesion between an anticorrosion coating and a metallic substrate. We try also to validate experimental parameters for following coating deterioration, as well as the development of corrosion or delamination at the metallic interface during immersion. These protocols may be use to predict the coatings durability.

A no filled coating with different stoichiometries and a commercial primer are studied. Both are based on the same polymer binder DGEBA-Polyamidoamide. The anticorrosion coating is formulated with a vinyl terpolymer, ferrous oxide and zinc phosphate as anticorrosion pigments and talc as main filler.

Different methods are used to characterize the interphase area in the DGEBA / Polyamidoamine systems applied onto steel: the Fourier Transformed Infra Red spectroscopy (FTIR), the Micro Thermal Analysis (μ TA) and a method based on deflexion measurements. We have observed differences of behaviour between the properties of the interphase and those of the bulk one. The inherent limits of the characterization by deflexion measurements drive to overestimate the thickness of the interphase. The characterizations by IR and μ TA have allowed observing the interphase to a smaller scale. We have then observed by IR a strong presence of amine in an interphase area which thickness is about 40 μ m. This strong concentration of amine is also confirmed by μ TA results, that drive to a reduction of T_g from the bulk to the metallic interface. Different samples have suffered a hygrothermal artificial ageing test, which involved modifications of the interphase.

Moreover, a study by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) is performed in order to characterize evolutions of protection properties. For that, measurements of pore and charge transfer resistances as coating capacitance have been carried out as a function of immersion and hygrothermal ageing times. Their evolutions have shown 3 stages for loss of protection properties, and also the control of phenomena at the metallic interface by barrier properties.

Finally, adhesion measurements of the coatings on the metallic substrate complete and confirm previous results. They precise the beneficial effect of the amine on the adhesion and also on the reversibility of that adhesion after drying.

Key words: organic coatings – durability – interphase – adhesion – hygrothermal ageing – EIS.