



HAL
open science

Avancées récentes sur l'analyse des données d'impédance globale et développement de l'impédance électrochimique locale : application aux revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024

Anh Son Nguyen

► **To cite this version:**

Anh Son Nguyen. Avancées récentes sur l'analyse des données d'impédance globale et développement de l'impédance électrochimique locale : application aux revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. Matériaux. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2016. Français. NNT : 2016TOU30326 . tel-01700997

HAL Id: tel-01700997

<https://theses.hal.science/tel-01700997>

Submitted on 5 Feb 2018

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : *l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)*

Discipline ou spécialité : *Science et génie des matériaux*

Présentée et soutenue le *15/12/2016* par :

Anh Son NGUYEN

Avancées récentes sur l'analyse des données d'impédance globale et développement de l'impédance électrochimique locale : application aux revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024

JURY

| | | |
|------------------------|---|---------------------|
| Régine BASSEGUY | Directrice de recherche CNRS / LGC, Toulouse | Présidente |
| Olivier DEVOS | Maître de conférence à l'Université de Bordeaux / I2M, Bordeaux | Rapporteur |
| François-Xavier PERRIN | Professeur à l'Université du Sud Toulon-Var / MAPIEM, Toulon | Rapporteur |
| Nadine PEBERE | Directrice de recherche CNRS / CIRIMAT, Toulouse | Directrice de thèse |
| Anh Truc TRINH | Directrice de recherche VAST / ITT, Hanoï, Vietnam | Examinatrice |
| Vincent VIVIER | Directeur de recherche CNRS / LISE, Paris | Examinateur |
| Marco MUSIANI | Directeur de recherche CNR / ICMATE, Padoue, Italie | Invité |
| Pauline COTE | Ingénieure / MAPAERO, Pamiers | Invitée |

École doctorale et spécialité :

Science de la Matière (SDM)

Unité de Recherche :

Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (UMR 5085)

Directeur(s) de Thèse :

Nadine PEBERE - Directrice de recherche / CIRIMAT-Toulouse

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux à Toulouse au sein de l'équipe "SURFaces : réactivité-protection".

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse Nadine Pébère, directrice de recherche CNRS au CIRIMAT, pour m'avoir fait confiance dès le premier jour, pour avoir mis à mon profit ses connaissances scientifiques mais aussi ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien mon travail durant ces trois années. Je souhaite souligner également son encadrement de très grande qualité et lui exprime toute ma reconnaissance et gratitude.

Je remercie sincèrement Régine Basseguy, directrice de recherche CNRS au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC), pour avoir accepté de présider le Jury de ma soutenance. Je remercie au même titre Olivier Devos, Maître de conférence à l'I2M (Bordeaux), et François-Xavier Perrin, Professeur au MAPIEM (Toulon), pour leur implication en tant que rapporteurs de ce mémoire.

J'adresse un remerciement tout particulier à Anh Truc Trinh, directrice de recherche VAST à l'Institut de Technologie Tropicale de Hanoï (Vietnam), qui m'a donné l'opportunité de réaliser la thèse au CIRIMAT, pour son soutien tout au long de la thèse et pour s'être déplacée afin de participer à mon jury de thèse.

J'exprime ma gratitude à Vincent Vivier, directeur de recherche CNRS au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques (Paris), pour sa participation au jury de thèse comme examinateur. Je le remercie pour son soutien scientifique et pour toutes les connaissances qu'il m'a apportées, notamment sur les mesures d'impédance dans des conditions sèches.

Remerciements

Je souhaite remercier vivement Marco Musiani, directeur de recherche CNR au ICMATE à Padoue (Italie), pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée au cours de ce travail et sa participation au jury.

Je remercie la société MAPAERO pour la préparation des revêtements utilisés dans ces travaux de thèse. Je tiens à remercier en particulier Pauline Côte pour avoir accepté d'être membre de mon jury de thèse. Je pense aussi à Pierre-Jean Lathière pour les échanges que nous avons eus au cours de ces trois années, et à l'ambiance à la fois amicale et professionnelle dans laquelle s'est déroulée notre collaboration.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Bernard Tribollet, directeur de recherche CNRS au LISE (Paris) et à Mark E. Orazem, Professeur à l'Université de Floride (Gainesville), pour leur implication, leurs conseils et leur dévouement sans relâche qui m'ont permis d'apprendre plus que je ne pouvais l'imaginer.

Je remercie également Nicolas Caussé, Maître de conférence à l'Ecole Nationale Supérieure des Arts Chimiques et Technologiques, pour son aide efficace, sa patience et sa constante bonne humeur, en particulier pour la préparation de ma présentation orale.

Je remercie bien entendu très chaleureusement mes collègues de bureau : Koenraad, Sheyla, Alexandre, Rawen et Manon pour leur amitié sans faille, leur soutien, et les formidables moments que nous avons passés ensemble.

Je remercie mes amis Sabrina, Cosmelina, Samuel, Emilie, Jordan, Lisa... Merci pour tout.

Un grand merci à tous les membres du CIRIMAT, qui ont été nombreux à me soutenir pendant la thèse, je pense en particulier à Alexandre Freulon, Yannick Thebault, Olivier Marsan et Christophe Drouet.

Je ne pourrais terminer sans remercier ma femme Hoai qui m'a toujours soutenue et fait confiance, ainsi que ma famille.

Table des matières

| | Page |
|---|-----------|
| Table des matières | 1 |
| Introduction | 3 |
| I Synthèse bibliographique | 7 |
| 1 Alliage d'aluminium 2024 | 9 |
| 1.1 Microstructure | 9 |
| 1.2 Comportement en corrosion | 11 |
| 1.2.1 Corrosion par piqûre | 13 |
| 1.2.2 Corrosion galvanique | 14 |
| 2 Protection contre la corrosion dans l'industrie aéronautique | 17 |
| 2.1 Systèmes de protection actuels | 17 |
| 2.2 Revêtements organiques | 18 |
| 2.2.1 Généralités | 18 |
| 2.2.2 Effet barrière | 20 |
| 2.2.3 Protection active | 23 |
| 2.2.4 Adhésion | 25 |
| 3 Techniques électrochimiques de caractérisation des revêtements | 26 |
| 3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle (SIE) | 27 |
| 3.1.1 Analyse des spectres d'impédance | 27 |
| 3.1.2 Modèle en loi de puissance et modèle de Young | 30 |
| 3.1.3 Représentation de la capacité complexe de Cole-Cole | 35 |
| 3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) | 37 |
| 3.2.1 Délamination des revêtements organiques | 37 |
| 3.2.2 Effet de cicatrisation | 38 |
| 4 Conclusions | 41 |
| II Matériaux, méthodes et conditions expérimentales | 43 |
| 1 Matériaux | 45 |
| 1.1 Substrat | 45 |
| 1.2 Revêtements organiques | 45 |
| 2 Méthodes et conditions expérimentales | 46 |

| | | |
|--|--|------------|
| 2.1 | Spectroscopie d'impédance (revêtements secs) | 46 |
| 2.2 | Spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE) | 47 |
| 2.3 | Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) | 48 |
| 2.4 | Microscopie optique | 51 |
| 2.5 | Microscopie électronique à balayage (MEB) | 52 |
| 2.6 | Analyse gravimétrique | 53 |
| 2.7 | Spectrométrie UV-visible | 53 |
| III Caractérisation des propriétés barrière des revêtements | | 55 |
| 1 | Etude des revêtements à l'état sec | 57 |
| 1.1 | Analyse du diagramme d'impédance du revêtement chromaté en condition sèche | 57 |
| 1.2 | Comparaison des systèmes à l'état sec avant et après vieillissement dans la solution agressive | 59 |
| 2 | Etude du comportement des revêtements dans la solution agressive | 64 |
| 2.1 | Diagrammes d'impédance obtenus pour les revêtements non-chromaté et chromaté | 64 |
| 2.2 | Analyse des diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion | 67 |
| 2.3 | Comparaison des revêtements non-chromaté et chromaté | 70 |
| 2.3.1 | Résistivité des revêtements | 70 |
| 2.3.2 | Mesure de la prise en eau des revêtements | 76 |
| 2.4 | Influence de la concentration de l'électrolyte | 81 |
| 3 | Conclusions | 83 |
| IV Caractérisation des propriétés actives des revêtements | | 85 |
| 1 | Étude du comportement des revêtements au niveau des blessures : spectres locaux | 87 |
| 1.1 | Potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion | 87 |
| 1.2 | Diagrammes d'impédance locale au-dessus des rayures | 88 |
| 1.2.1 | Reproductibilité des résultats | 88 |
| 1.2.2 | Evolution des diagrammes au cours du temps d'immersion | 90 |
| 2 | Étude des revêtements au niveau des blessures : cartographies à fréquence fixe | 95 |
| 2.1 | Influence de la fréquence appliquée | 95 |
| 2.2 | Suivi du processus d'auto-cicatrisation des revêtements | 98 |
| 3 | Conclusions | 101 |
| Conclusions générales | | 103 |
| Bibliographie | | 107 |

Introduction

L'alliage d'aluminium 2024 est un matériau qui occupe une place très importante dans l'industrie aéronautique. Il possède une faible masse volumique, ce qui constitue un atout pour la réduction de la masse des avions. En outre, il présente de hautes caractéristiques mécaniques ce qui permet son utilisation en tant que matériau de structure. En présence d'éléments d'alliage, tels que le cuivre et le magnésium, la microstructure de cet alliage devient très hétérogène. La présence de nombreuses phases intermétalliques riches en cuivre le rend très sensible aux phénomènes de corrosion localisée lorsqu'il est en contact avec un environnement agressif.

Afin de limiter la dégradation des alliages d'aluminium en service, des systèmes protecteurs sont appliqués sur la surface du matériau. Les systèmes actuels contiennent du chrome hexavalent sous forme de chromate de zinc (ZnCrO_4) ou de strontium (SrCrO_4). Ces espèces limitent le risque de corrosion et assurent une action biocide dans les réservoirs de carburant. Cependant, le chrome hexavalent a été reconnu cancérigène pour l'Homme et toxique pour l'environnement. L'utilisation de ce composé a été interdite ou restreinte dans de nombreuses applications par de multiples réglementations, dont la directive européenne REACH (Regulation, Evaluation Authorisation and Restriction of Chemicals). De nombreux travaux ont été réalisés ces dernières années pour remplacer les chromates mais, aujourd'hui, la plupart des solutions de substitution ne présentent pas le même niveau de performances que les revêtements contenant du chrome hexavalent. Une meilleure compréhension du rôle joué par les chromates dans la peinture sur l'effet barrière, l'adhérence et l'anticorrosion permettrait de proposer d'autres pigments inhibiteurs pour les remplacer. Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans cette thématique.

Ces travaux de thèse ont pour but d'obtenir une meilleure connaissance des mécanismes de dégradation en fonction du temps d'exposition à un milieu agressif de revêtements

commerciaux (peinture aqueuse époxy-polyamino amide) utilisés dans l'industrie aéronautique pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 à l'aide des techniques d'impédance globale et locale. En utilisant la peinture chromatée comme système de référence, une méthodologie d'évaluation de nouveaux revêtements pourra être ainsi proposée.

Pour ce faire, cette étude est basée sur l'analyse approfondie des données d'impédance globale obtenues pour la peinture formulée soit avec du chromate de strontium soit avec un mélange de pigments non-chromatés. Les mesures ont été réalisées d'une part dans des conditions sèches (en contact avec le mercure) par spectroscopie d'impédance (SI) et d'autre part, dans un environnement agressif (solution chlorurée) par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). Dans la littérature, des circuits électriques équivalents sont généralement utilisés pour traiter les résultats d'impédance obtenus pour des revêtements. Afin de prendre en compte le comportement non-idéal souvent observé sur les diagrammes, un élément à phase constante (EPC, ou CPE (constant phase element, en anglais)) est introduit pour remplacer les capacités et mieux ajuster les résultats d'impédance. Les valeurs des paramètres du CPE n'ont cependant pas de sens physique. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à des modèles, tels que le modèle en loi de puissance et le modèle de Young, pour extraire des paramètres liés aux propriétés physiques des revêtements à partir des données d'impédance. Cette thèse traite également des propriétés de protection active pour les revêtements contenant des chromates et des inhibiteurs non-chromatés à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL).

Ainsi, ce manuscrit s'articule autour de quatre chapitres :

Le chapitre I présente une synthèse bibliographique sur l'état des connaissances en relation avec les différents points abordés lors de ce travail. Tout d'abord, les problématiques de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 seront rappelées. Les systèmes de protection contre la corrosion couramment utilisés dans l'industrie aéronautique seront ensuite introduits. Les applications de la SIE pour caractériser les revêtements vis-à-vis de la protection contre la corrosion seront exposées en s'appuyant sur divers exemples de la littérature. À la suite de cet état de l'art, deux modèles qui permettent d'accéder à une analyse plus approfondie des données d'impédance seront présentés avec leurs ap-

plications récentes. La représentation de la capacité complexe de Cole-Cole à partir des données d'impédance de SIE sera également introduite. Pour clore ce chapitre, différentes applications de la SIEL pour des études de corrosion et de protection seront discutées.

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

Des mesures d'impédance dans des conditions sèches et humides pour les deux revêtements seront présentées dans le chapitre III. La pertinence des modèles adaptés aux comportements observés dans les diagrammes d'impédance sera ensuite démontrée pour extraire les paramètres associés aux propriétés physiques des revêtements (résistivité, ρ , et permittivité, ε). Cette étape permettra de suivre les variations des propriétés physiques du système chromaté et du système non-chromaté au cours du temps d'immersion. La fiabilité du modèle sera vérifiée par la comparaison des résultats de l'ajustement des diagrammes expérimentaux avec des mesures gravimétriques sur les films déposés sur des plaques minces d'aluminium. À la fin de ce chapitre, l'influence de la concentration en Cl^- sur les propriétés barrière des revêtements chromatés sera étudiée.

Le dernier chapitre présentera l'effet de protection active pour les revêtements chromaté et non-chromaté. Dans une première partie, les diagrammes d'impédance locale obtenus au-dessus d'une rayure artificielle des échantillons seront présentés afin d'étudier les effets des pigments incorporés dans les revêtements. Les cartographies d'admittance (2D ou 3D) réalisées pour diverses fréquences seront ensuite introduites pour visualiser les processus d'auto-cicatrisation et également les propriétés d'adhérence des deux revêtements. L'influence de la taille du défaut sur le phénomène d'auto-réparation du système chromaté sera présentée.

Des conclusions partielles sont données à la fin des différents chapitres. Enfin, tous les résultats importants obtenus au cours de ce travail sont rappelés en conclusion générale de ce mémoire.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

Sommaire

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Alliage d'aluminium 2024 | 9 |
| 1.1 | Microstructure | 9 |
| 1.2 | Comportement en corrosion | 11 |
| 1.2.1 | Corrosion par piqûre | 13 |
| 1.2.2 | Corrosion galvanique | 14 |
| 2 | Protection contre la corrosion dans l'industrie aéronautique | 17 |
| 2.1 | Systèmes de protection actuels | 17 |
| 2.2 | Revêtements organiques | 18 |
| 2.2.1 | Généralités | 18 |
| 2.2.2 | Effet barrière | 20 |
| 2.2.3 | Protection active | 23 |
| 2.2.4 | Adhésion | 25 |
| 3 | Techniques électrochimiques de caractérisation des revêtements | 26 |
| 3.1 | Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle (SIE) | 27 |
| 3.1.1 | Analyse des spectres d'impédance | 27 |
| 3.1.2 | Modèle en loi de puissance et modèle de Young | 30 |
| 3.1.3 | Représentation de la capacité complexe de Cole-Cole | 35 |
| 3.2 | Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) | 37 |
| 3.2.1 | Délamination des revêtements organiques | 37 |
| 3.2.2 | Effet de cicatrisation | 38 |
| 4 | Conclusions | 41 |

L'aluminium est un matériau remarquable qui arrive en seconde position dans l'utilisation des matériaux métalliques. Il possède des propriétés comme :

- Une faible densité.
- De bonnes conductivités thermique et électrique (proches de celles du cuivre).
- Une bonne résistance à la corrosion.
- Des facilités de mise en forme et de recyclage.

Par contre, comme les autres métaux pur, l'aluminium pur (99.5 % et plus) a de faibles propriétés mécaniques. Pour cette raison, dès la fin du XIX siècle, les métallurgistes ont cherché à améliorer ses propriétés en y ajoutant des éléments d'alliage. La découverte du durcissement structural des alliages d'aluminium au cuivre [1] constitue le démarrage de la métallurgie de l'aluminium. L'alliage d'aluminium 2024 est l'un des alliages le plus utilisé dans l'industrie aéronautique.

Ce chapitre est divisé en trois parties : tout d'abord, une description succincte de l'alliage d'aluminium 2024 permettra de le positionner dans le contexte de la protection contre la corrosion. Une deuxième partie sera consacrée aux méthodes de protection utilisées dans l'industrie aéronautique, notamment par les revêtements organiques. La dernière partie présentera la caractérisation des propriétés protectrices des revêtements organiques à l'aide des techniques électrochimiques.

1 Alliage d'aluminium 2024

1.1 Microstructure

L'alliage d'aluminium 2024 (AA2024) appartient à la famille de la série 2000 ; ses principaux éléments d'alliage sont le cuivre (4 %) et le magnésium (1,5 %). Les autres éléments (tels que le fer, le manganèse, le silicium ou le zinc) sont présents en faible quantité. Ce sont des alliages à durcissement structural. Les propriétés mécaniques de cet alliage sont déterminées par le traitement thermique, généralement effectué à la fin de la

gamme de transformation [2]. Ce traitement permet la formation de précipités appelés précipités durcissants. Les précipités formés sont localisés au sein de la matrice et au niveau des joints de grains du matériau. Deux classes de particules peuvent être distinguées en fonction de leur mode de formation [3] :

- Les particules intermétalliques grossières (jusqu'à 30 μm).
- Les particules dispersoïdes : 20 nm à 500 nm (zones Guignier-Preston).

Le durcissement structural est responsable de l'établissement d'une microstructure hétérogène.

De nombreuses études ont porté sur la caractérisation microstructurale de l'alliage 2024. La figure I.1 présente une micrographie de la microstructure obtenue au microscope électronique à balayage (MEB) [4]. Les différentes phases dans l'alliage et leur composition

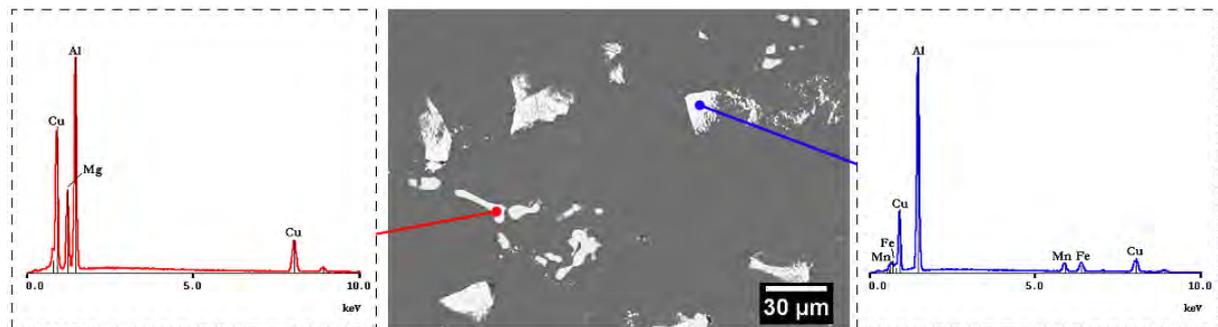


Figure I.1 : Micrographie obtenue au MEB en électrons rétrodiffusés montrant les différentes particules intermétalliques grossières de l'alliage 2024 et spectres EDS correspondant [4].

ont été caractérisées par analyse dispersive en énergie (EDS). La micrographie montre que certaines particules ont une forme arrondie et régulière avec une taille de 1 μm à 30 μm . Le spectre EDS de ces particules (à gauche de la micrographie) montre que les éléments d'alliage tels que Cu, Al, Mg sont importants dans leur composition, et ces particules correspondent à la phase S (Al_2CuMg) [3, 5, 6]. Les autres particules ont une forme plus irrégulière, et peuvent atteindre 40 μm . Elles contiennent principalement Al, Cu, Fe et Mn dans leur composition (spectre EDS à droite de la micrographie). Il est évident que les particules intermétalliques grossières auront un rôle primordial dans le comportement de l'alliage vis-à-vis de la corrosion. À cause de leur taille nanométrique, une analyse par MEB ne permet pas d'analyser toutes les petites particules (Figure I.2a). L'observation par microscopie électronique en transmission (MET) des précipités dispersoïdes montre

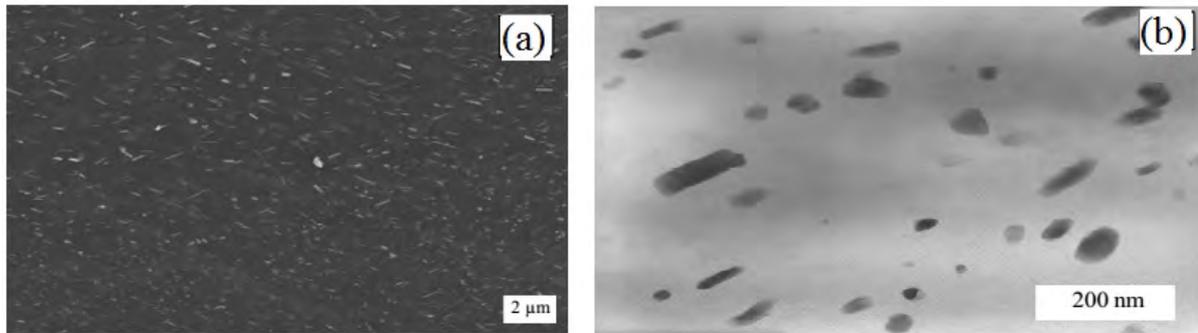


Figure I.2 : (a) Micrographies MEB et (b) MET de précipités et de dispersoïdes dans l'alliage d'aluminium 2024 [7].

des plaquettes ou baguettes dont la taille varie de quelque nm à 200 nm (Figure I.2b). La distribution spatiale de ces particules est hétérogène dans la matrice d'aluminium. Prieto a déterminé la composition de ce type de particules par EDS [7]. Les dispersoïdes sont constitués de 84 % d'Al, 8 % de Cu et 7 % de Mn avec des traces de Mg et Fe. Ces précipités sont connus dans la littérature et sont de formule chimique $\text{Al}_{20}\text{Mn}_3\text{Cu}_2$ [5, 8].

1.2 Comportement en corrosion

Généralement, l'aluminium possède une bonne résistance à la corrosion. Ces propriétés sont à l'origine du développement de l'aluminium dans de nombreuses applications industrielles (aéronautique, automobile, architecture,...). La figure I.3 présente le diagramme d'équilibre potentiel - pH de l'aluminium dans l'eau à 25 °C. Ce diagramme renseigne sur l'état de l'aluminium pur dans l'eau en fonction du pH et du potentiel auquel il se trouve.

L'aluminium apparaît comme un métal peu noble puisque le domaine d'immunité de l'aluminium se situe à des potentiels largement en dessous de la plage de potentiel du domaine de stabilité de l'eau, il ne peut être atteint naturellement en solution aqueuse. Selon le pH, trois cas peuvent se présenter. Pour des pH inférieurs à 4, l'acidité de la solution favorise la dissolution de l'aluminium sous forme d'ions Al^{3+} selon la réaction I.1 alors que pour des pH supérieurs à 8, il se dissout sous forme d'ions AlO_2^- selon la réaction I.2 [9]. Dans les deux cas, la dissolution du métal s'accompagne d'une décomposition de l'eau avec un dégagement gazeux d'hydrogène. Pour des pH proches de la neutralité, l'aluminium se recouvre d'une fine couche d'oxyde d' Al_2O_3 de l'ordre de quelques nm

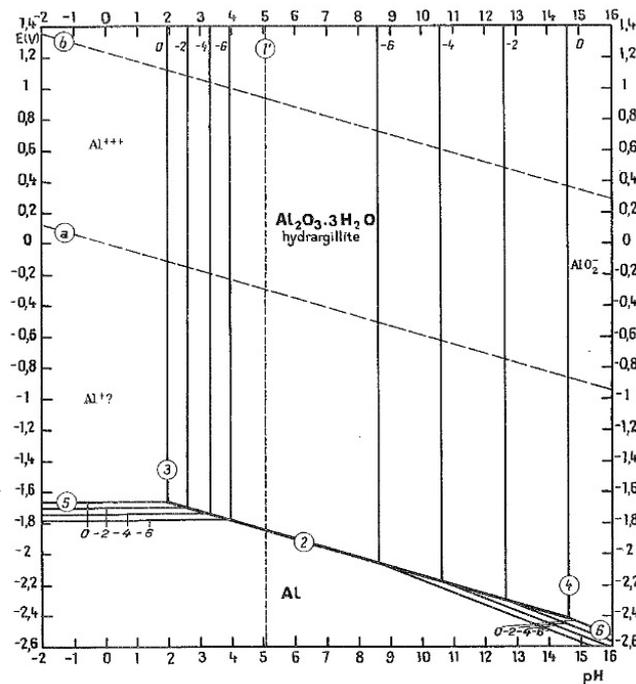
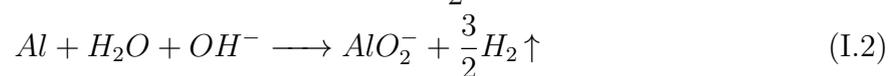
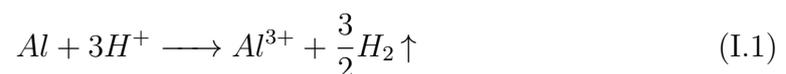


Figure I.3 : Diagramme d'équilibre potentiel - pH du système aluminium-eau à 25°C [9].

d'épaisseur. Cette couche confère au métal un caractère passif qui est à l'origine de l'excellente résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium. Toutefois, la nature et la protection apportée par cette couche passive est fortement liée aux conditions extérieures (temps d'immersion, pH et température). Exposée à l'air, elle est amorphe et n'est pas hydratée. Au contact de l'eau, elle peut se présenter sous deux formes : la boëhmite liée à une molécule d'eau ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlO}(\text{OH})$) et l'hydrargillite combinée à trois molécules d'eau ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Cette dernière se forme par vieillissement de la boëhmite au contact de l'eau et constituent les films les plus stables en solution aqueuse [9].



Néanmoins, le film d'oxyde contient naturellement un nombre important de défauts qui le rendent sensible à la corrosion par piqûre [10].

1.2.1 Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre est une forme de corrosion localisée qui se traduit par la création de cavités à la surface du métal pouvant progresser très rapidement en profondeur alors que le reste de la surface reste indemne. Le mécanisme de ce type de corrosion peut être décomposé en deux étapes : une phase d'amorçage et une phase de propagation (Figure I.4). Durant la phase d'amorçage, les ions Cl^- sont adsorbés sur le film passif, qui se rompt aux points faibles, avec la formation de microfissures de quelques nm de large. Un paramètre important qui contrôle l'adsorption des espèces agressives est le pH de charge nulle, pH_{pze} , pour lequel la surface n'est pas chargée [11, 12]. Pour le pH plus faible que le pH_{pze} , la charge de la surface devient positive et l'adsorption des ions Cl^- est favorisée grâce à une attraction électrostatique.

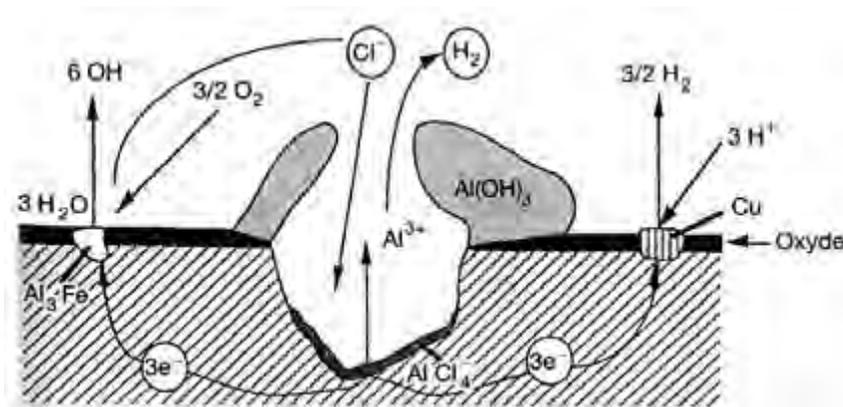
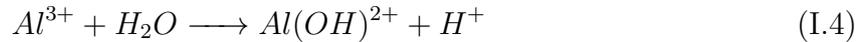


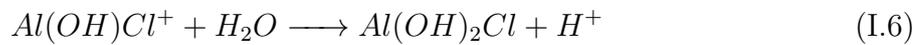
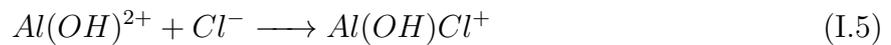
Figure I.4 : Représentation schématique du mécanisme de corrosion par piqûre de l'aluminium [1].

Sur le grand nombre de piqûres amorcées, seules quelque-unes vont se propager et donner des piqûres stables [13]. Les piqûres métastables sont de très petite taille et se repassivent dans les secondes qui suivent leur formation [14]. La propagation des piqûres stables suit une série de réactions électrochimiques avec deux parties : l'intérieur de la cavité à caractère anodique et l'extérieur de la cavité à caractère cathodique. Au fond de la cavité, l'aluminium s'oxyde selon la réaction I.3 [1], et les ions Al^{3+} formés s'hydrolysent

au contact de l'eau selon la réaction I.4 [14].



La présence d'ions Al^{3+} crée un champ électrique qui déplace les ions Cl^{-} vers le fond de la piqûre pour neutraliser chimiquement la solution [1]. Ces ions présents en grande quantité dans la cavité réagissent avec l'hydroxyde d'aluminium selon la réaction I.5. Enfin, le milieu s'acidifie selon la réaction I.6 et cause l'auto-propagation de la piqûre [14].



À la surface de la piqûre, la réaction cathodique principale est, en milieu neutre, la réduction de l'oxygène dissous [1] :



L'augmentation du pH à la surface de la piqûre entraîne la précipitation de l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$. L'accumulation des produits de corrosion au-dessus de la piqûre obstrue progressivement l'entrée gênant ainsi les échanges ioniques, en particulier ceux dans lesquels les ions Cl^{-} sont impliqués [1]. Cela peut, dans certains cas, entraîner le ralentissement, voire l'arrêt total de la propagation de la piqûre.

1.2.2 Corrosion galvanique

Le processus de corrosion galvanique s'initie lorsque deux matériaux ayant des potentiels électrochimiques différents sont en contact dans un électrolyte. Un équilibre s'établit et confère au plus noble des deux un rôle de cathode tandis que le second constitue l'anode. L'alliage d'aluminium 2024 qui est constitué de nombreuses particules intermétalliques comme Al_2CuMg est concerné par cette forme particulière de corrosion. Certains auteurs

ont mesuré les potentiels de corrosion des différentes particules intermétalliques (isolées de la matrice) de manière à établir les relations gouvernant les couplages galvaniques dans cet alliage. Ainsi, il s'avère que le potentiel de corrosion des particules de type Al_2CuMg se situe dans la gamme de potentiel allant de -0,94 à -0,88 V/ECS dans une solution contenant des ions Cl^- [15–18]. À même concentration en ions chlorure, le potentiel de corrosion de la matrice d'aluminium est généralement plus élevé, avec une valeur de -0,85 V/ECS [18] ou encore -0,82 V/ECS [17]. De ce fait, la différence de potentiel entre la matrice et les particules Al_2CuMg induit un couplage galvanique local où la particule Al_2CuMg est l'anode et la matrice est la cathode. Ce comportement a été vérifié par plusieurs auteurs en milieu neutre ou acide contenant des ions Cl^- [5, 6, 18]. La dissolution sévère et préférentielle du magnésium et de l'aluminium de la particule donne lieu à un enrichissement en cuivre de celle-ci [18]. Lorsque le temps d'immersion augmente, l'enrichissement en cuivre de la particule induit une augmentation de son potentiel de corrosion, qui devient alors supérieur à celui de la matrice [18]. Il y a inversion du couplage : les particules résiduelles deviennent alors des sites cathodiques et la matrice adjacente devient anodique (Figure I.5).

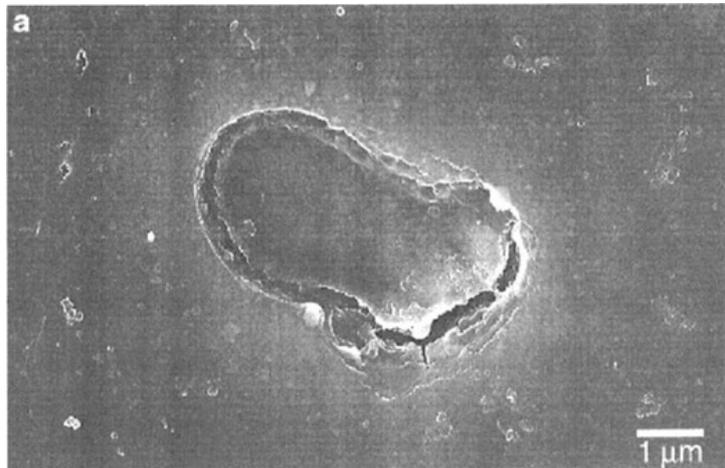


Figure I.5 : Micrographie MEB de la phase Al_2CuMg et de la crevasse périphérique formée pendant l'exposition à une solution de NaCl (pH = 4) [6].

Le comportement électrochimique des particules intermétalliques de type Al-Cu-Mn-Fe a suscité beaucoup moins d'intérêt que les phases Al_2CuMg . Néanmoins, il est noté dans la littérature que ce type de particules présente un potentiel électrochimique plus élevé que celui de la matrice. Par conséquent, elles vont réagir en tant que cathode, tandis que

la matrice adjacente constituera l'anode, conduisant ainsi à sa dissolution préférentielle au niveau de l'interface particule / matrice [5].

La propagation de la corrosion galvanique dans l'alliage 2024 entraîne une sévère dissolution de la matrice adjacente aux particules intermétalliques de type Al_2CuMg et Al-Cu-Mn-Fe . De plus, de nombreuses études ont mis en évidence la présence d'un dépôt de cuivre localisé à la périphérie des particules de type Al_2CuMg ayant subi une dissolution avancée [6, 19]. Le mécanisme de ce type de corrosion a été discuté par Jorcin et coll. [20]. À l'aide d'un couple modèle $\text{Al pur} / \text{Cu pur}$, les auteurs ont montré que les processus de corrosion étaient restreints à l'interface $\text{Al pur} / \text{Cu pur}$ (Figure I.6a). Les auteurs

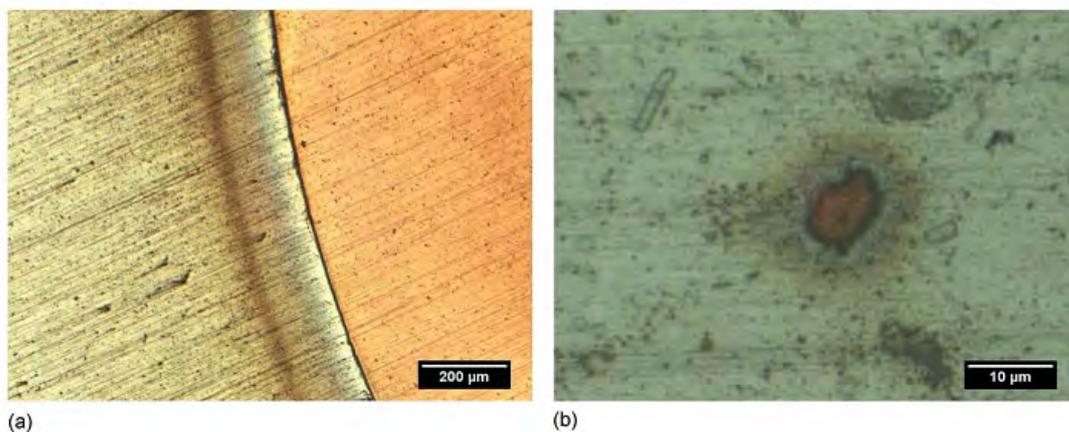


Figure I.6 : Micrographies (a) de l'interface du couple $\text{Al pur} / \text{Cu pur}$ et (b) d'une particule de cuivre incrustée dans l'aluminium pur après 24 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,001 M [20].

ont montré que l'interface Al/Cu est le siège d'une cinétique de réduction de l'oxygène très élevée. Cette dernière induit la formation d'ions OH^- qui engendre l'augmentation rapide du pH au niveau de l'interface et entraîne la dissolution de la matrice adjacente. Ceci donne lieu à la formation d'une crevasse à l'interface et à la re-déposition de cuivre en périphérie de la particule. Ce dépôt de cuivre a pour effet d'augmenter la surface cathodique et le nombre de sites potentiels de corrosion galvanique [21]. Un phénomène similaire est observé sur un cluster de cuivre de petite taille (de l'ordre de 10 µm) qui a été incrusté dans l'aluminium lors du polissage de l'échantillon (Figure I.6b). La particule et son environnement agissent comme un microcouple. On observe à nouveau la formation d'une crevasse à l'interface $\text{Al pur} / \text{Cu pur}$ et la re-deposition du cuivre sur l'aluminium à proximité de la particule de cuivre.

2 Protection contre la corrosion dans l'industrie aéronautique

2.1 Systèmes de protection actuels

Dans l'industrie aéronautique, l'utilisation d'alliages d'aluminium qui ont de bonnes propriétés, comme ceux de la série 2000, nécessite de mettre en œuvre des moyens de protection contre la corrosion efficaces pour assurer la durabilité de la structure. Plusieurs procédés sont en général couplés pour obtenir une protection optimale. Le système classique comprend trois couches successives : la conversion ou l'anodisation reposant sur le substrat, le primaire anti-corrosion et puis la couche de finition-décoration (Figure I.7).

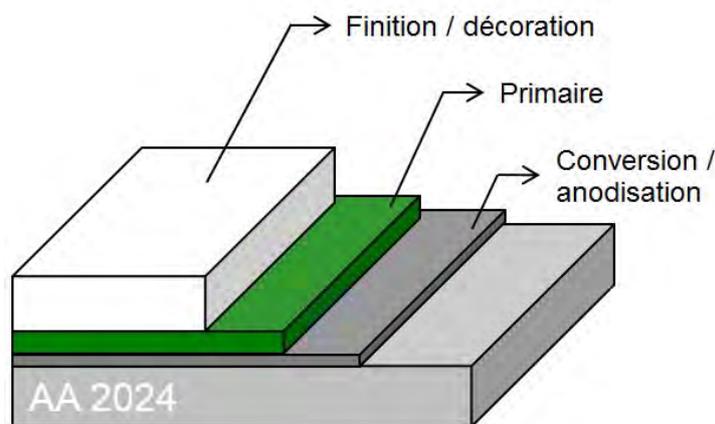


Figure I.7 : Représentation schématique d'un système de protection utilisé dans l'industrie aéronautique.

L'alliage d'aluminium avant la mise en peinture subit un traitement de surface de type "oxydation anodique chromique" (OAC) ou "oxydation anodique sulfo-tartrique" (OAST). Ce dernier est de plus en plus populaire car les bains de traitement ne contiennent pas d'espèces chromates qui sont très toxiques pour l'environnement et la santé. Ces traitements ont pour but de former à la surface du substrat une couche d'alumine (Al_2O_3) poreuse, de faible épaisseur (2 à 5 μm). Cette couche confère une bonne résistance à la corrosion au substrat et favorise l'accroche des revêtements organiques [22].

Par ailleurs, les pièces de structure peuvent aussi être traitées par un procédé de

conversion chimique. Cette étape permet de développer une couche protectrice à la surface de l'alliage. Le traitement Alodine[®] est un des procédés largement employé dans l'industrie aéronautique. Il fait intervenir des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, F^- et un pH acide, et permet de former une couche riche en Cr(VI) et Cr(III) à la surface du substrat et confère aussi une très bonne résistance à la corrosion [23, 24].

Après le traitement de surface, une couche de peinture, appelé "primaire", est déposée sur le substrat avec une épaisseur d'environ 20 μm . Elle offre une protection barrière importante contre l'environnement extérieur. L'efficacité est durable dans le temps lorsque une faible perméabilité du revêtement et l'adhérence avec le substrat sont conservées. Grâce à la présence de pigments inhibiteurs de corrosion incorporés dans le primaire, cette couche joue un rôle important dans la protection contre la corrosion du substrat métallique. Les peintures en phase aqueuse (hydrodiluable) sont de plus en plus utilisées pour des applications aéronautiques. Elles présentent l'avantage de substituer une partie des solvants organiques par de l'eau.

Le film de primaire est recouvert par les couches de finition et de décoration. Ces couches apportent la couleur et la brillance voulues et définitives à l'assemblage. Elles doivent résister aux agressions de l'environnement telles que l'humidité et les rayonnements UV.

2.2 Revêtements organiques

2.2.1 Généralités

Un revêtement organique est un composite de faible épaisseur qui, appliqué sur un support métallique, permet de le protéger contre la corrosion et/ou de le décorer. Pour remplir son rôle protecteur, le revêtement organique doit être adhérent sur le substrat, imperméable et durable dans le temps.

Afin de répondre aux exigences du cahier des charges fourni par les équipementiers aéronautiques (tenue à la corrosion, résistance aux UV, aux solvants et aux fluides agressifs), les revêtements sont des mélanges contenant différents composants qui leur confèrent les

propriétés désirées et une structure hétérogène. Il est possible de différencier, parmi ces différents composants, cinq familles de substances :

- Le liant constitue la matrice polymère qui, après séchage, aboutira à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel. Ce composant est responsable en grande partie non seulement des propriétés physico-chimiques du revêtement, mais aussi des propriétés d'adhérence sur le substrat. La nature chimique du liant polymère détermine la famille du revêtement : polyépoxy, polyalkyde, polyuréthane,... Le liant peut se présenter sous deux formes : monocomposant (un seul prépolymère contenant des groupements susceptibles de réagir entre eux) ou bicomposant (la base et le durcisseur qui réagissent entre eux).
- Les charges sont généralement sous forme de poudres insolubles qui renforcent les propriétés du film. Leur présence permet d'optimiser d'une part, la rhéologie du revêtement dans son état liquide pour une meilleure application (contrôle de la viscosité, limite d'écoulement, thixotropie) et d'autre part, plusieurs propriétés du film à l'état sec telles que la perméabilité, la souplesse, l'opacité, la brillance, et la résistance au frottement, à l'abrasion et au feu. De plus, l'ajout de charges permet de diminuer le coût d'un revêtement.
- Les pigments sont des substances minérales ou organiques qui apportent au revêtement sa couleur, son pouvoir couvrant et sa résistance à la corrosion. Il existe deux types de pigments : les colorants (insolubles et qui apportent la couleur) et les pigments anticorrosion (plus ou moins solubles selon les espèces et qui permettent d'inhiber les réactions de corrosion du substrat).
- Les adjuvants sont des substances utilisées en très faible quantité dans les peintures pour réaliser différentes fonctions : agents de mouillage, de dispersion, émulsifiants, anti-mousses, agents filmogènes, catalyseurs.
- Les solvants sont des substances volatiles qui permettent la mise en solution (suspension) du revêtement et son application sur le substrat. Les solvants s'évaporent lors de la réticulation permettant le séchage du film. Ils ne peuvent pas réagir chimiquement avec le liant polymère, et doivent améliorer la mouillabilité du revêtement sur le substrat afin d'obtenir un film homogène.

Malgré leur faible épaisseur, les revêtements organiques apportent une très bonne protection contre la corrosion. Il est possible de distinguer trois types de mécanismes mis en jeu par une peinture pour protéger un substrat métallique de la corrosion : l'effet barrière, l'effet électrochimique et l'adhérence.

2.2.2 Effet barrière

Un revêtement organique déposé sur un substrat métallique joue le rôle de barrière en ralentissant la diffusion des espèces agressives (Cl^- , O_2 , H_2O , ...) vers l'interface métallique où se déroulent les processus de corrosion. L'effet barrière est souvent considéré comme le mécanisme qui détermine la durée de vie d'un système peint. En effet, l'utilisation d'un revêtement entièrement étanche et sans défauts annihilerait tous les processus de corrosion du substrat métallique ainsi recouvert. Pourtant, le concept d'une peinture 100% imperméable est à exclure car l'ensemble liant/charge est un système plus ou moins perméable aux liquides et aux gaz. De ce fait, l'amélioration des propriétés barrière d'un revêtement reste une préoccupation importante.

Les propriétés barrière dépendent tout d'abord de paramètres intrinsèques aux revêtements comme la nature du polymère, la nature des charges, leur morphologie et leur concentration, ainsi que des interactions entre le liant et les charges. La nature chimique du liant conditionne son aptitude à absorber des diffusants polaires comme les chlorures (Cl^-) et les molécules d'eau (H_2O). Il est clairement établi que les liants polaires présentent de très bonnes propriétés barrière vis-à-vis des gaz, contrairement aux liants non polaires. Par contre, les liants apolaires présentent de bonnes propriétés barrière vis-à-vis de l'eau, contrairement aux liants polaires, très hydrophiles. Pour optimiser les propriétés barrière, il est donc nécessaire de trouver un compromis entre la diffusion des gaz et celle des fluides [25].

Par ailleurs, les charges qui sont contenues dans le revêtement jouent un rôle important sur les propriétés barrière d'un système réel de peinture. L'introduction de charges minérales insolubles dans une matrice polymère entraîne une évolution de la perméabilité du revêtement. Dans ce cas, la modification des propriétés barrière peut être optimisée en prenant en compte différents critères tels que la nature des charges, leur morphologie

et leur concentration dans la matrice du polymère. L'utilisation de charges ayant une morphologie de type lamellaire est préférable car la charge peut s'orienter parallèlement à la surface du substrat afin d'augmenter la longueur des chemins de diffusion [26] (Figure I.8). D'autre part, les charges peuvent également avoir des interactions fortes avec la

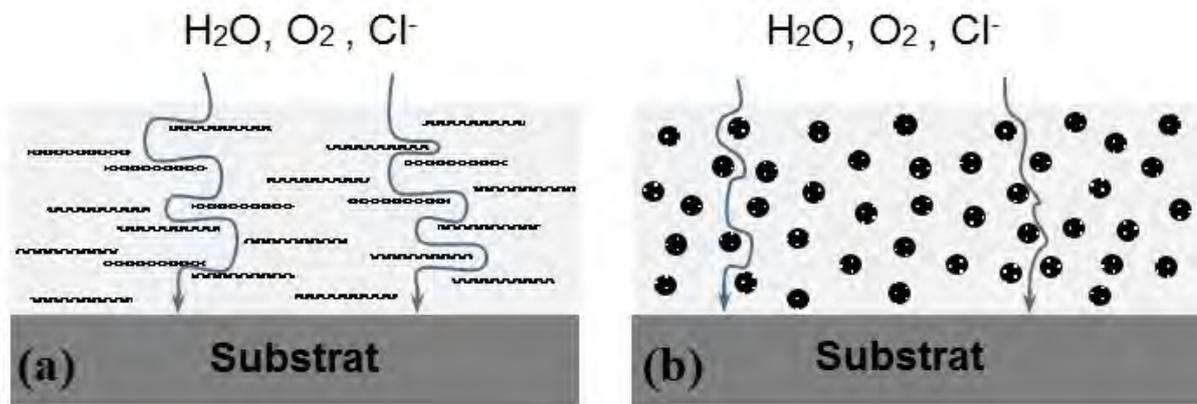


Figure I.8 : Influence de la morphologie des charges sur la distance des chemins de diffusion : (a) charges lamellaires, (b) charges sphériques.

matrice polymère comme cela a été montré notamment avec le chromate de strontium [27, 28]. La quantité de charges et de pigments influence aussi les propriétés barrière d'un revêtement chargé [29]. La concentration pigmentaire volumique (CPV) est définie comme le rapport volumique des charges et des pigments sur le volume total de la peinture sèche selon l'équation :

$$CPV(\%) = \frac{V_{pigments} + V_{charges}}{V_{pigments} + V_{charges} + V_{liants}} \times 100\% \quad (I.8)$$

Asbeck et Van Loo [29] ont mis en évidence l'existence d'une concentration pigmentaire volumique critique (CPVC) à partir de laquelle les propriétés de la peinture changent de manière brutale. Cette CPVC est associée à un seuil au-delà duquel la quantité de liant après séchage est insuffisante pour enrober correctement toutes les charges. Bierwagen [30] a proposé une méthode de calcul pour évaluer la valeur de la CPVC (équation I.9). Dans cette équation, la compacité moyenne des particules (ϕ) est calculée en utilisant l'algorithme développé par Lee [31] ; la quantité de liant absorbée par les particules est estimée en utilisant la norme ASTM D 281 définissant la quantité d'huile nécessaire (u_i^a) pour enrober 100 g du pigment i . Le nombre de pigments (p) et leur fraction volumique

(χ) sont également pris en compte.

$$CPVC = \phi_c = \frac{\phi}{\sum_{i=1}^p \chi_i (1 + u_i^a)} \quad (\text{I.9})$$

Ainsi, la concentration pigmentaire volumique réduite (notée Λ) définie comme le rapport de la CPV sur la CPVC sera un paramètre déterminant sur les propriétés barrière (équation I.10) [32].

$$\Lambda = \frac{CPV}{CPVC} \quad (\text{I.10})$$

Les paramètres extrinsèques liés à la morphologie et à la structure du film polymère (porosité, défaut, épaisseur,...) influencent également les propriétés barrière du revêtement. Les micro, macro ou mésopores sont toujours présents dans les systèmes réels, certains d'entre eux peuvent traverser le revêtement permettant aux espèces agressives d'atteindre le substrat plus facilement. La taille et le nombre de pores ont donc une influence directe sur les propriétés barrière.

Les propriétés barrière sont reconnues depuis longtemps comme un paramètre déterminant la tenue à la corrosion des revêtements. Cependant, au vu des constantes de diffusion reportées dans la littérature pour de nombreux systèmes chargés ou non, la quantité d'eau et d'oxygène présente à l'interface métal/revêtement est rapidement suffisante pour entretenir les réactions de corrosion [33]. Or, les phénomènes de corrosion sont différés dans le temps. C'est en faisant ce constat que Mayne suggère l'existence d'un autre mécanisme protecteur mis en jeu par une peinture [33]. Ce mécanisme est lié à la résistance ionique élevée d'un revêtement organique qui ralentit le mouvement des ions à travers le film. Ce ralentissement induit une diminution des courants de corrosion. Cette résistance vis-à-vis de la diffusion des ions est confirmée par les constantes de diffusion relevées dans la littérature qui sont plus faibles que celles de l'eau et de l'oxygène [33, 34]. De plus, la peinture étant isolante, elle sépare les zones anodiques et cathodiques nécessaires à l'établissement d'une cellule de corrosion.

2.2.3 Protection active

Un revêtement organique n'est jamais totalement imperméable. Au bout d'un certain temps, les espèces agressives atteignent l'interface métal/peinture en quantité suffisante pour provoquer la corrosion du substrat. Pour ralentir la corrosion, les revêtements organiques doivent contenir des pigments inhibiteurs de corrosion. Ces pigments sont des espèces plus ou moins solubles qui peuvent par diffusion atteindre l'interface métallique. Leur mode d'action varie selon la nature du pigment inhibiteur mais leur rôle est d'inhiber les réactions anodiques et/ou cathodiques [35] (Figure I.9). De ce fait, un inhibiteur de corrosion doit remplir les conditions suivantes [36, 37] :

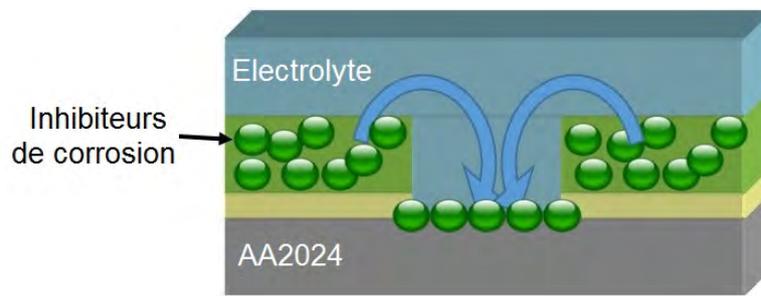
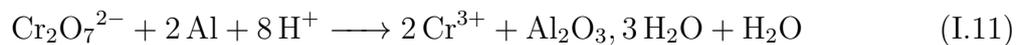


Figure I.9 : Représentation schématique du mécanisme de protection active en présence d'inhibiteurs dans le revêtement.

- Il doit être efficace dans un large domaine de pH.
- Il doit être capable de réagir avec la surface métallique pour former un composé moins soluble que l'inhibiteur seul et cela sans altérer l'adhérence métal/revêtement.
- Il doit être peu soluble mais suffisamment pour atteindre le substrat.
- Il doit aussi agir sur les réactions cathodiques et/ou anodiques.

Les mécanismes d'action d'un inhibiteur dans un revêtement sont complexes : adsorption à la surface métallique, oxydation, complexation, formation d'une couche passive,... De plus, il faut tenir compte de la solubilité de l'inhibiteur dans le revêtement qui dépend fortement des interactions polymère/charges, ainsi que de sa compatibilité avec le liant polymère.

Les inhibiteurs qui sont les plus utilisés dans l'industrie aéronautique sont les chromates. Ils sont très efficaces, agissent dès les faibles concentrations et sur de nombreux matériaux (aluminium, zinc, cuivre). L'action protectrice des chromates est généralement attribuée à leur aptitude à s'adsorber sur les surfaces métalliques pour éviter l'adsorption des espèces agressives et à leur pénétration à l'intérieur de la couche d'oxyde d'alumine. Les ions Cr(VI) peuvent alors se réduire pour former à la surface un film peu soluble, les ions incorporés dans le film passif servent de réservoir et agissent dans les défauts du film [38–40]. Breslin et coll. [41] ont montré que les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ possèdent un fort pouvoir oxydant. D'après ces auteurs, le mécanisme de passivation s'explique par une adsorption préalable des molécules et un processus d'oxydation-réduction dans lequel la réduction de l'anion passivant se fait au niveau des défauts localisés sur la surface de la couche d'oxyde hydratée, selon la réaction suivante :



La formation d'une nouvelle couche d'alumine qui incorpore de l'oxyde de chrome très protecteur est favorisée. Les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ n'empêchent pas la germination des piqûres mais stimulent la réparation des zones actives. Kolics et coll. [42] ont étudié l'interaction des ions CrO_4^{2-} avec les particules intermétalliques de l'alliage d'aluminium 2024-T3. Ils montrent que la présence de 0,01 M de Na_2CrO_4 en milieu neutre contenant 0,1 M de NaCl entraîne une forte et rapide adsorption des ions chromates sur toute la surface du matériau avec des proportions différentes selon la nature de la phase : $\alpha(\text{Al}) < \text{Al}_6(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe}) < \text{Al}_2\text{CuMg}$. Le film formé contient 60 % de Cr^{3+} signifiant une réduction partielle du Cr^{6+} . Cette couche d'oxyde riche en Cr^{3+} et Cr^{6+} stabilise le film d'alumine. Elle inhibe la dissolution partielle des particules Al_2CuMg ainsi que celle de la matrice adjacente. De même, la corrosion des particules $\text{Al}_6(\text{Cu}, \text{Mn}, \text{Fe})$ est minimale. Les auteurs expliquent que les ions CrO_4^{2-} s'adsorbent par un mécanisme de complexation de surface au niveau des groupements hydroxyles du magnésium et de l'aluminium. Cette adsorption engendre une baisse du pH de charge nulle (pH_{pze}) ce qui rend la charge du film de surface plus négative à pH neutre et par conséquent moins susceptible à l'adsorption d'espèces chargées négativement comme les ions Cl^- .

2.2.4 Adhésion

L'existence d'interactions fortes entre le liant polymère et le substrat métallique induit un ralentissement des phénomènes de cloquage et de délamination du revêtement [26]. Les mécanismes d'accrochage (d'adhésion) d'un film organique sur un substrat métallique se différencient par la nature et la force des interactions mises en jeu :

- L'adhésion mécanique fait intervenir la rugosité du substrat. Plus la rugosité augmente, plus le nombre de points d'ancrage est important. Ce mécanisme n'intervient que si le polymère mouille parfaitement la surface.
- L'adhésion électrique est liée à l'existence de charges de signes opposés à la surface du substrat et du polymère. La mise en contact des deux permet de mettre en œuvre des forces d'interactions entre les couches.
- L'adhésion chimique fait appel à plusieurs mécanismes qui varient selon la nature de la liaison chimique qui s'établit entre le polymère et le substrat. Les liaisons de type chimique peuvent être covalentes quand le substrat et le polymère possèdent des groupements susceptibles de réagir chimiquement entre eux et former une liaison covalente, ou de coordination. Dans ce cas, la liaison résulte du transfert électronique d'un doublet libre d'un atome donneur vers un atome accepteur (liaisons de type acide-base de Lewis).
- L'adhésion par diffusion qui intervient seulement pour les interfaces polymère/polymère. Dans ce cas, les macromolécules d'une couche peuvent diffuser dans l'autre couche et réciproquement introduisant l'apparition d'une interphase favorable à l'adhésion entre les deux couches (zone d'enchevêtrement des chaînes macromoléculaires).

Une perte d'adhésion peut être observée lorsque le revêtement est en contact avec l'eau. En effet, l'eau pénètre dans les revêtements du fait de sa polarité élevée et provoque dans certains cas une rupture des liaisons hydrogène responsable de l'ancrage du revêtement. Ce phénomène induit une délamination locale à l'interface métal/revêtement. Cette zone sera beaucoup plus sensible à l'établissement des réactions de corrosion et sera une zone d'amorçage pour les phénomènes de cloquage. L'adhésion humide est très importante sur la tenue à la corrosion d'un système peint [43].

L'adhérence et la corrosion sont deux concepts interconnectés. Il est difficile de définir si la perte d'adhérence induit le développement de la corrosion ou bien si le phénomène de corrosion provoque une perte des propriétés d'adhérence [44]. Quel que soit le sens de cette relation de cause à effet, il semble important de privilégier une bonne adhérence entre le métal et la peinture. Ceci passe par le choix d'un liant adapté et d'une préparation de surface adéquate.

3 Techniques électrochimiques de caractérisation des revêtements

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une des méthodes qui est utilisée fréquemment pour évaluer les performances des peintures. Dans le cadre de l'étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle (SIE) a été couplée à la spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) afin d'étudier les performances des revêtements organiques (effet barrière et action des inhibiteurs, en particulier).

La SIE repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. La non-linéarité de la plupart des systèmes électrochimiques nécessite une analyse autour d'un point de polarisation et l'utilisation d'un signal de perturbation de faible amplitude afin de s'assurer de travailler dans un domaine linéaire [45]. Cette technique permet de suivre non seulement la variation des propriétés barrière mais aussi d'obtenir des informations sur les processus qui se déroulent à l'interface substrat/revêtement au cours du temps d'immersion dans une solution agressive.

La SIEL permet d'étudier des phénomènes locaux se produisant sur un système macroscopique. Cette technique est basée sur la mesure du potentiel local s'établissant à la surface de l'électrode de travail. La résolution de la SIEL dépend donc de la nature et de la géométrie de l'échantillon. La taille des bi-électrodes sur la sonde et la distance entre la sonde et le substrat influencent également la résolution spatiale de la SIEL [46].

3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle (SIE)

3.1.1 Analyse des spectres d'impédance

Les résultats d'impédance peuvent être représentés selon deux modes : Nyquist et Bode. Ces deux modes donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées dans la représentation de Nyquist.

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique qui se déroule à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants pour constituer un circuit électrique équivalent. Ce circuit permet d'ajuster les données expérimentales et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques. La variation de ces paramètres avec le temps d'immersion permet d'obtenir des informations sur le comportement de l'interface métal/solution. Cependant, il est souvent observé que les circuits équivalents contenant seulement ces éléments ne décrivent pas correctement les données expérimentales d'impédance. Pour résoudre ce problème, des CPE (Constant-Phase-Element) sont utilisés à la place des capacités pour prendre en compte la non-idéalité du système. Cet élément est décrit comme une dispersion de capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence [8]. Dans la littérature, différentes définitions ont été proposées. La formule du CPE, souvent utilisée pour l'ajustement, est définie par l'équation [47] :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (\text{I.12})$$

avec $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ avec ω en rad/s , Q en $s^\alpha/\Omega cm^2$ ou $F s^{(\alpha-1)}/cm^2$ et $-1 \leq \alpha \leq 1$. En fonction de la valeur de l'exposant, le CPE présente un comportement analogue aux composants classiquement utilisés dans les circuits équivalents. En effet, quand α est proche de 1, 0 ou -1, le CPE représente un condensateur, une résistance ou une

inductance, respectivement. En plus, si $\alpha = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [48, 49]. Le CPE est un élément extrêmement flexible pour ajuster les diagrammes.

Les représentations traditionnelles en coordonnées de Nyquist ou de Bode ne peuvent pas être utilisées directement afin de déterminer graphiquement les paramètres du CPE (coefficient Q et valeur de α qui traduisent l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal). Orazem et coll. [50] ont montré qu'en traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur du paramètre α peut être extraite en mesurant la pente du diagramme dans le domaine de fréquence associée au comportement CPE (Figure I.10a). Puis, la valeur de Q_{eff} peut être calculée

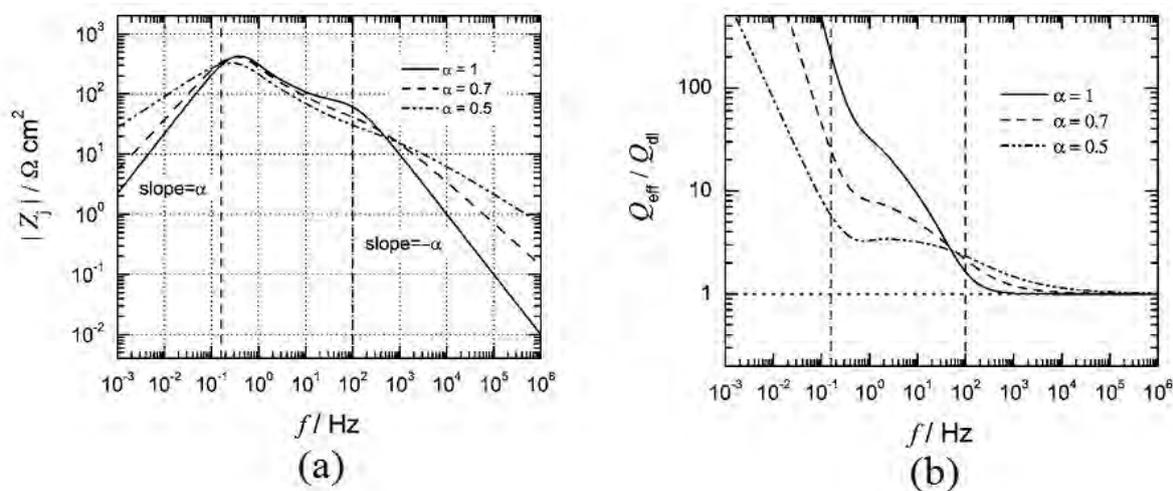


Figure I.10 : Détermination des paramètres du CPE : (a) α et (b) Q par la méthode graphique proposée par Orazem et coll. [50].

selon l'équation I.13 et tracée en fonction du logarithme de la fréquence (Figure I.10b). L'asymptote à cette courbe dans le domaine haute fréquence donne la valeur du coefficient CPE lié à la double couche Q_{dl} avec une erreur de 1% dans les conditions décrites pour l'équation I.13.

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_j(2\pi f)^\alpha} \quad (I.13)$$

Pour les peintures, l'analyse des résultats d'impédance est souvent basée sur l'utilisation du circuit électrique équivalent qui a été proposé par Beaunier et coll. [51] ou ses variantes. Le circuit (Figure I.11) est constitué d'une résistance d'électrolyte (R_e) en série avec une connexion parallèle de (i) la capacité du revêtement (C_p) et (ii) une branche comprenant

une résistance d'électrolyte à travers les pores (R'_e) en série avec une connexion parallèle d'une capacité de double couche à l'interface revêtement/substrat (C_d) et une impédance faradique (Z_F) qui représente le processus de la corrosion. Dans la variante la plus populaire

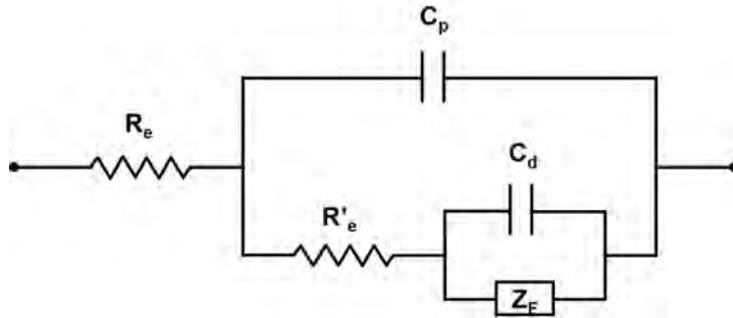


Figure I.11 : Schéma électrique équivalent d'après Beaunier et coll. [51].

du circuit de Beaunier, les capacités du revêtement et de la double couche sont remplacées par des CPEs. L'utilisation des CPEs permet d'améliorer la qualité de l'ajustement entre les données expérimentales et le circuit équivalent. Par contre, l'application de ce circuit crée une ambiguïté sur l'interprétation physique des résultats car le paramètre Q du CPE ne peut pas être simplement identifié à la capacité du revêtement (ou à la capacité de la double couche) et le calcul de la capacité effective à partir des paramètres du CPE nécessite de connaître le sens physique du comportement CPE [52].

Bien que l'origine physique du comportement CPE ne soit pas toujours identifiée, elle est généralement attribuée à une distribution inhomogène des propriétés physiques du système [53]. Sur la base de données expérimentales, Kittel et coll. [54, 55] ont montré des variations de l'impédance dans l'épaisseur de revêtements organiques, et ont conclu que pour le système substrat/revêtement, un modèle plus précis devrait intégrer un gradient des propriétés dans toute l'épaisseur du revêtement. Cependant, ces auteurs n'ont pas proposé de profils spécifiques de résistivité ou de permittivité. Des modèles basés sur la distribution de la résistivité dans toute l'épaisseur du revêtement ont été développés, tels que le modèle en loi de puissance [56, 57] ou le modèle de Young [58, 59].

3.1.2 Modèle en loi de puissance et modèle de Young

Le modèle en loi de puissance a été développé par Hirschorn et coll. [56, 57]. Selon les auteurs, l'origine du comportement CPE peut être due à une distribution normale de résistivité qui varie dans l'épaisseur d'un film suivant une loi de puissance. Ce modèle peut donc permettre d'analyser les revêtements afin d'obtenir des propriétés physiques, notamment le profil de résistivité et la permittivité du revêtement. L'une des hypothèses de départ du modèle est que la constante diélectrique du film est la même dans toute son épaisseur. Il a été montré que la variation de la permittivité locale, par un facteur de 10 à 100, donne un effet négligeable [56, 60]. L'impédance du film est décrite comme étant une succession de circuits RC branchés en série (Figure I.12).

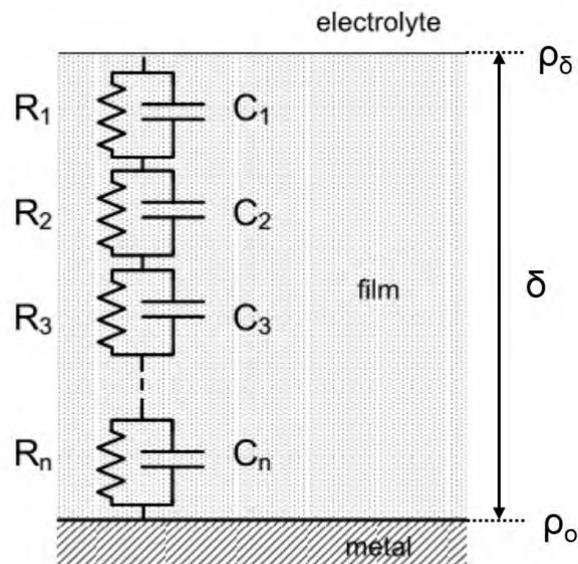


Figure I.12 : Représentation schématique d'une distribution normale de constantes de temps dans l'épaisseur d'un film [56].

Dans ce modèle, la variation de la résistivité (ρ) dans l'épaisseur du film (δ) suit une loi de puissance :

$$\frac{\rho}{\rho_{\delta}} = \left[\frac{\rho_{\delta}}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_{\delta}}{\rho_0} \right) \xi^{\gamma} \right]^{-1} \quad (\text{I.14})$$

où ρ_0 et ρ_{δ} sont les valeurs limites de la résistivité aux interfaces métal/revêtement et revêtement/électrolyte, respectivement ; $\xi = x/\delta$ représente la position adimensionnelle ; et $\gamma = 1/(1 - \alpha)$ qui illustre le degré de variation de la résistivité. D'après l'équation I.14, la connaissance des paramètres ρ_0 , ρ_{δ} , γ et ξ permet d'obtenir les valeurs de résistivité du

film dans l'épaisseur du revêtement. À l'aide des hypothèses de départ, l'impédance du film peut être écrite :

$$Z_f(\omega) = \int_0^\delta \frac{\rho(x)}{1 + j\omega\varepsilon\varepsilon_0\rho(x)} dx \quad (\text{I.15})$$

En appliquant l'équation I.14, l'équation I.15 devient :

$$Z_f(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{1}{\rho_0^{-1} + (\rho_\delta^{-1} - \rho_0^{-1})\xi^\gamma + j\omega\varepsilon\varepsilon_0} d\xi \quad (\text{I.16})$$

Pour les fréquences inférieures à la fréquence caractéristique f_δ , donnée par :

$$f_\delta = (2\pi\rho_\delta\varepsilon\varepsilon_0)^{-1} \quad (\text{I.17})$$

une expression analytique de l'impédance du film peut être proposée, donnée par l'équation I.18.

$$Z_f(\omega) = g \frac{\delta\rho_\delta^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\varepsilon\varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad (\text{I.18})$$

où g est une fonction de γ , proche de 1, définie par :

$$g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375} \quad (\text{I.19})$$

Une autre fréquence caractéristique (f_0) qui résulte de l'équation I.18, et pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale, est définie par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\rho_0\varepsilon\varepsilon_0} \quad (\text{I.20})$$

Aux basses fréquences ($f \ll f_0$), les capacités sont déconnectées du circuit, et il reste une succession de résistances dans l'expression de l'impédance du revêtement. La limite de l'impédance quand la fréquence tend vers zéro est donnée par :

$$Z_f(0) = g\rho_0^{(\gamma-1/\gamma)}\delta\rho_\delta^{1/\gamma} \quad (\text{I.21})$$

et pour $f \gg f_0$:

$$Z_f(\omega) = g \frac{\delta \rho_\delta^{1/\gamma}}{(j\omega \varepsilon \varepsilon_0)^{(\gamma-1)/\gamma}} \quad (\text{I.22})$$

Les paramètres du CPE (α, Q) sont alors donnés par :

$$\alpha = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad (\text{I.23})$$

$$Q = \frac{(\varepsilon \varepsilon_0)^\alpha}{g \delta \rho_\delta^{(1-\alpha)}} \quad (\text{I.24})$$

L'exposant α dépend uniquement de l'exposant de la loi de puissance, γ . Le coefficient Q du CPE dépend de g , de la constante diélectrique ε et du produit $\delta \rho_\delta^{(1-\alpha)}$. Ainsi, dans le cas d'un revêtement qui présente un comportement CPE, la connaissance de la constante diélectrique (ε), de la fréquence f_0 et des paramètres α et Q du CPE permet d'obtenir les valeurs de la résistivité dans l'épaisseur du revêtement. Les valeurs de la résistivité aux interfaces (ρ_0 et ρ_δ) peuvent être obtenues par les équations I.20 et I.24, respectivement. De plus, le paramètre γ est obtenu par la connaissance de α . Les profils de résistivité peuvent alors être déterminés à partir de l'équation I.14.

Dans la littérature, certains travaux ont utilisé ce modèle afin d'étudier le comportement de revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion. Amand et coll. [61] ont trouvé un bon accord entre l'ajustement par le modèle en loi de puissance et les diagrammes d'impédance expérimentaux pour un revêtement sol-gel hybride organique-inorganique. Les auteurs ont conclu que le comportement CPE est dû à la pénétration de l'électrolyte de manière hétérogène dans l'épaisseur du film pendant le temps d'exposition à la solution agressive. Musiani et coll. [62] ont montré que la qualité de l'ajustement n'est pas affectée par la valeur de la résistivité initiale du revêtement organique (ρ_c) même si cette valeur varie largement (de 1.10^{10} à 2.10^{11} $\Omega.cm$) (Figure I.13). Le modèle en loi de puissance a également été utilisé afin de déterminer l'épaisseur de film [63–68]. En comparaison avec des mesures réalisées par XPS, Mirhashemihaghighi et coll. [67] ont montré que l'épaisseur du film obtenue à l'aide du modèle en loi de puissance est plus en accord que celle obtenue avec la formule de Brug [47].

Les résultats d'impédance peuvent aussi être analysés par le modèle de Young [69].

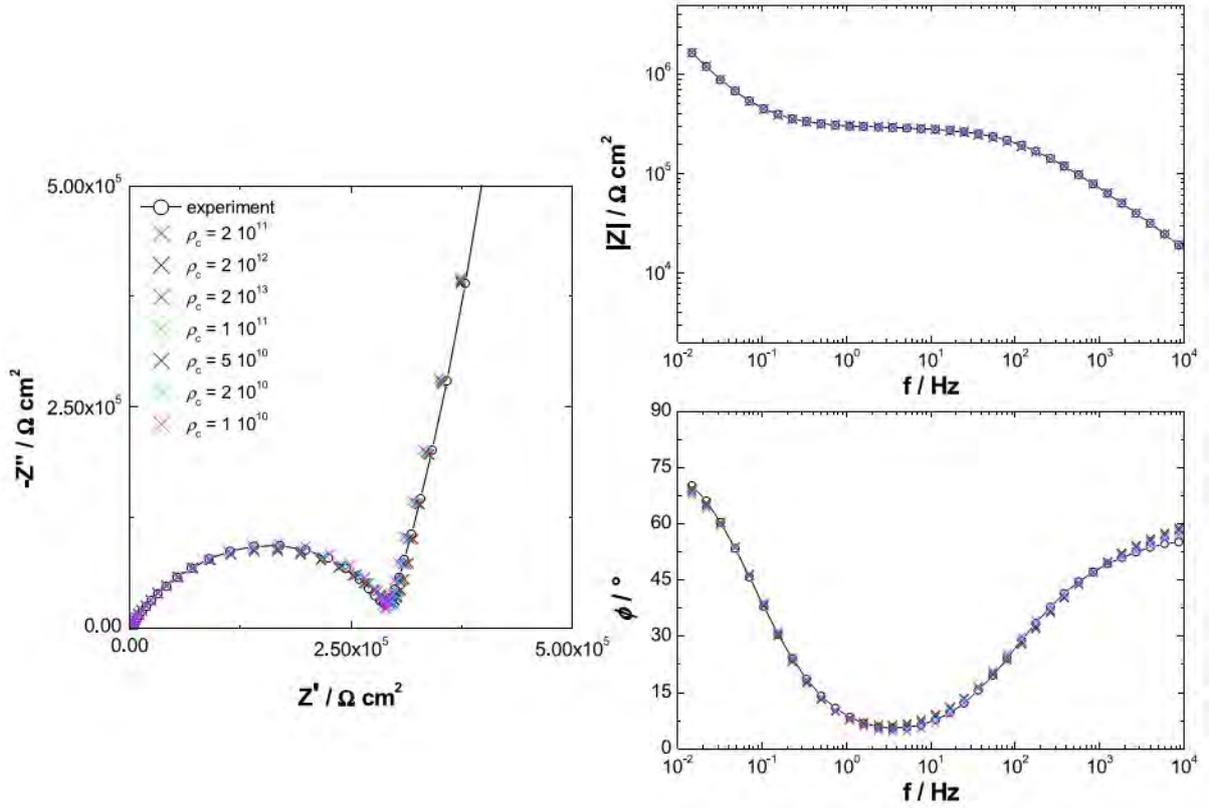


Figure I.13 : Diagramme d'impédance expérimental obtenu pour un revêtement sol-gel hybride après 48 h d'immersion dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M. Courbes d'ajustement obtenues avec le modèle en loi de puissance pour différentes valeurs de ρ_c [62].

Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle de la résistivité dans l'épaisseur du revêtement qui est définie par l'équation :

$$\rho(x) = \rho_0 \exp(-x/\lambda) \quad (\text{I.25})$$

où ρ_0 est la résistivité à l'interface métal/revêtement et λ est le coefficient de Young. L'impédance de Young peut être donnée sous la forme [58] :

$$Z_Y(\omega) = -\frac{\lambda}{j\omega\varepsilon\varepsilon_0} \ln \left[\frac{1 + j\omega\varepsilon\varepsilon_0 e^{-\delta/\lambda}}{1 + j\omega\varepsilon\varepsilon_0} \right] \quad (\text{I.26})$$

Cette équation est utilisée afin d'analyser les données d'impédance pour les revêtements qui présentent un angle de phase (coordonnées de Bode) qui dépend de la fréquence (Figure I.14). Cet effet est considéré comme un pseudo-CPE [52].

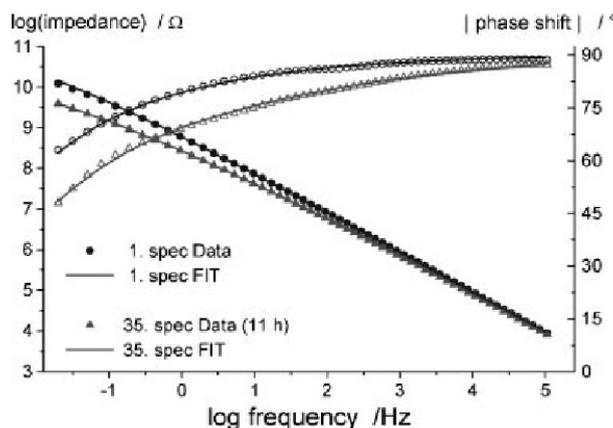


Figure I.14 : Comportement pseudo-CPE observé sur les diagrammes d'impédance d'un revêtement organique immergé dans la solution de KCl 0,5 M d'après Strunz et coll. [70].

Quand $f \longrightarrow 0$, la valeur de l'impédance peut être calculée par l'équation I.27

$$Z_f(0) = \lambda \rho_0 (1 - e^{-\delta/\lambda}) \quad (\text{I.27})$$

et pour $f \longrightarrow \infty$:

$$Z_f(\infty) = -j \frac{\delta}{\omega \varepsilon \varepsilon_0} \quad (\text{I.28})$$

Bouvet et coll. [71] ont utilisé ce modèle pour analyser les données d'impédance d'un revêtement organique ayant une épaisseur de 150 μm . Même si la vitesse de pénétration de l'eau est rapide, les auteurs considèrent qu'après quelques minutes d'immersion dans la solution agressive, l'eau n'a pas encore atteint le métal et ils supposent l'existence de deux parties dans l'épaisseur du revêtement : (i) la couche externe, située à l'interface revêtement/solution, est saturée par l'eau ; (ii) la couche interne, située à l'interface substrat/revêtement, présente une diffusion hétérogène de l'eau et est considérée quasiment sèche (Figure I.15a). D'après cette hypothèse, la partie externe présente une conductivité constante car elle est remplie totalement par l'eau. Dans la couche interne, à cause de la diffusion inhomogène de l'eau, la valeur de conductivité n'est pas constante. Elle présente une diminution exponentielle qui est donnée par la relation :

$$\kappa(x) = \kappa(d_h) \exp\left(\frac{x - d_h}{\delta}\right) \quad (\text{I.29})$$

où d_h est l'épaisseur de la couche interne, $\kappa(d_h)$ est la conductivité à la position $x = d_h$, δ

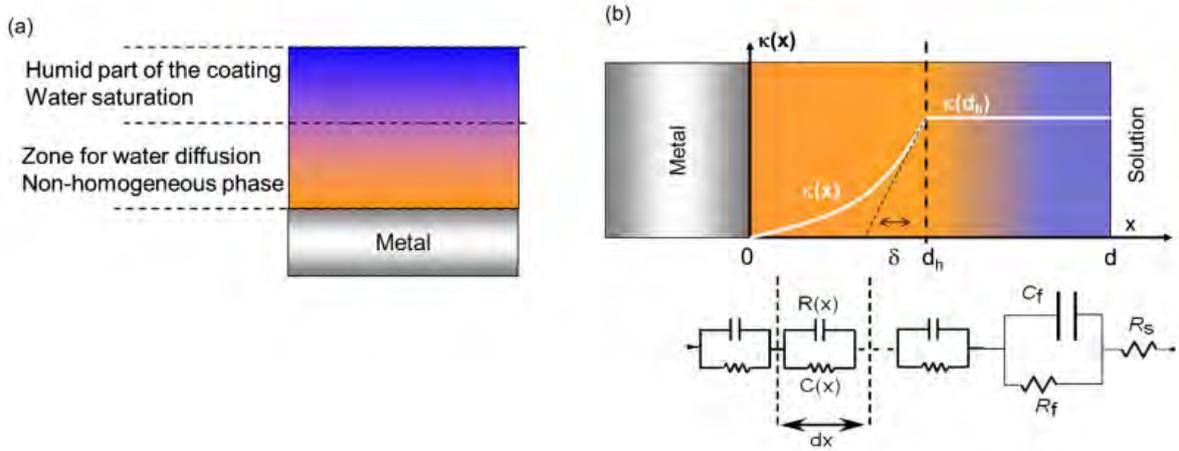


Figure I.15 : (a) Distribution de l'eau et (b) profils de la conductivité dans l'épaisseur du revêtement organique d'après Bouvet et coll. [71]

est une longueur caractéristique qui est liée à la tangente de l'angle $\kappa(d_h)/\delta$ (Figure I.15b). Dans ce modèle, l'impédance de Young est mise en série avec un film humide (RC). Les auteurs ont trouvé un bon accord entre les données d'impédance après 34 h d'immersion dans la solution de NaCl 3% et le modèle. Pour les données après 131 h d'immersion, ce modèle a donné des valeurs ajustées cohérentes, cependant la courbe d'ajustement n'est pas très bonne. En utilisant deux CPE dans le circuit électrique équivalent, l'ajustement sur ces données devient parfait.

3.1.3 Représentation de la capacité complexe de Cole-Cole

Ainsi, selon les cas, les diagrammes d'impédance obtenus sur un revêtement présentent soit un comportement CPE, soit un comportement pseudo-CPE. Ces phénomènes sont liés à un système non-idéal. La représentation en coordonnées complexes de Cole-Cole peut être utilisée afin d'extraire à haute fréquence la valeur de capacité du système [66, 72]. Pour l'obtention du diagramme de Cole-Cole, les données d'impédance sont transformées par l'équation suivante :

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega Z(\omega)} \quad (\text{I.30})$$

Quand $f \rightarrow \infty$, le diagramme de capacité complexe tend vers la valeur de capacité effective (C_{eff}) du revêtement :

$$C(\infty) = C_{eff} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{\delta} \quad (I.31)$$

où $\varepsilon, \varepsilon_0$ sont la permittivité du film et du vide, respectivement et δ est l'épaisseur du film.

Le diagramme d'impédance rend compte du système global : électrolyte/revêtement/substrat. L'influence de l'électrolyte est important pour $f > f_\delta$ et les données d'impédance doivent être corrigées de la chute ohmique (R_e) afin d'obtenir correctement la valeur de capacité du film (Équation I.32).

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega [Z(\omega) - R_e]} \quad (I.32)$$

Benoit et coll. [66] ont utilisé cette méthode afin de déterminer l'épaisseur de couches d'oxyde de zircon (ZrO₂). Le modèle en loi de puissance a été utilisé pour ajuster les données expérimentales afin d'obtenir la partie à très haute fréquence (Figure I.16). En

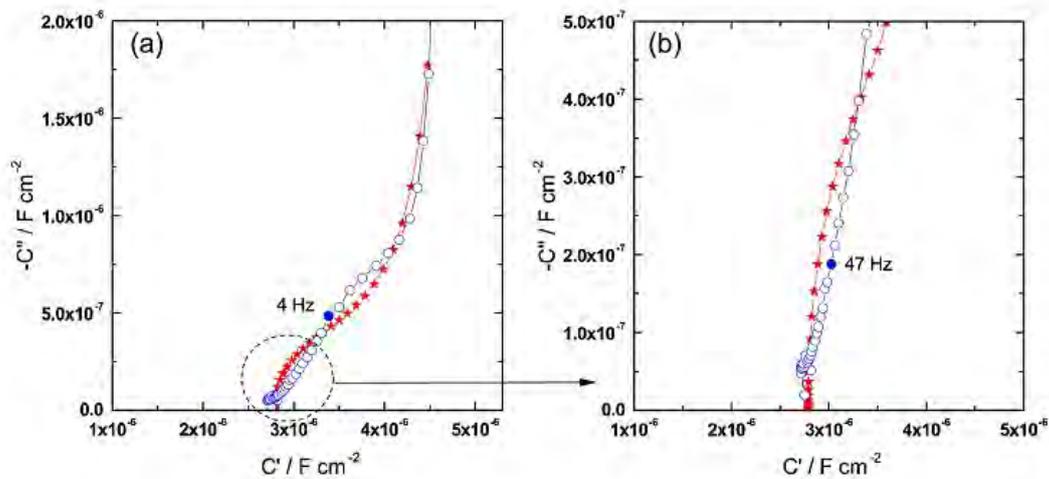


Figure I.16 : Représentation de Cole-Cole correspondant au diagramme d'impédance d'une couche de ZrO₂ formée dans une solution de HNO₃ 4 mol/l [66].

utilisant l'équation I.31, l'épaisseur de la couche d'oxyde a été calculée. L'épaisseur obtenue (6,9 nm) est comparable à celle déterminée par la mesure XPS (7,5 nm) sur le même échantillon. Cette méthodologie graphique permet d'extraire des propriétés du revêtement si la permittivité ou l'épaisseur du film sont connus.

3.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)

Les premières mesures électrochimiques locales en courant alternatif ont été réalisées au début des années 1980 par Isaac et Kendig [73]. Les premières mesures de SIEL à proprement parler datent du début des années 1990 ; elles ont été appliquées à l'étude des systèmes aluminium et aluminium/molybdène [74] et également à l'étude de revêtements organiques protecteurs [75].

3.2.1 Délamination des revêtements organiques

Une application intéressante de la SIEL pour l'étude des films de peinture est de caractériser l'apparition de défauts. Philippe et coll. [76] ont étudié un système peint déposé sur acier. Les auteurs ont confirmé que la mesure de SIE globale ne donnait qu'une réponse moyenne de l'ensemble de la surface alors que la SIEL permettait d'analyser uniquement les défauts du revêtement. Macedo et coll. [77] ont analysé plusieurs revêtements organiques, notamment alkyde et polyuréthane, déposés sur un acier carbone. Les auteurs ont mis en évidence l'hétérogénéité du revêtement alkyde, et ont estimé la taille des défauts présents dans le revêtement (Figure I.17). Une augmentation de l'admittance a été observée qui

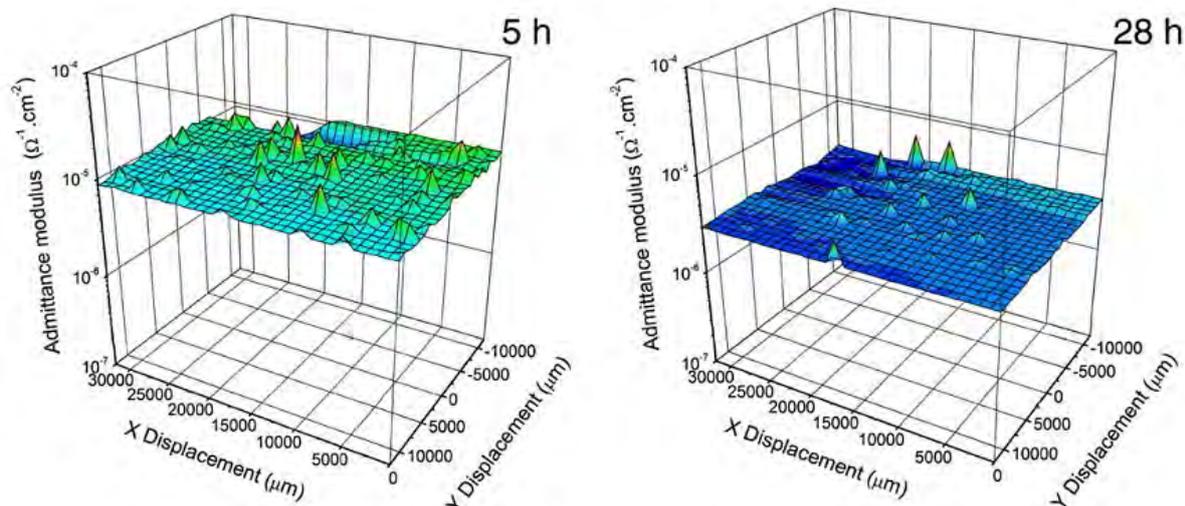


Figure I.17 : Cartographies d'admittance locale obtenues à 2 kHz pour un revêtement alkyde déposé sur un acier au carbone (208 μm) pour différents temps d'immersion dans une solution de NaCl 0,001 M [77].

correspond aux défauts (pics sur la figure I.17) et simultanément une diminution de

l'admittance du revêtement au cours du temps d'immersion.

La SIEL peut également être utilisée pour étudier le phénomène de délamination d'un primaire déposé sur un acier au carbone à partir d'un défaut créé artificiellement [78, 79]. Jorcin et coll. [78] ont montré que les diagrammes conventionnels ne permettaient pas d'analyser le processus de délamination du revêtement à proximité de la rayure. Ce résultat est en accord avec les conclusions obtenues par Weijde et coll. [80]. La figure I.18 montre qu'après 30 jours d'exposition au brouillard salin, la surface délaminée déterminée à partir des mesures d'impédance locale est plus grande que celle obtenue par l'observation visuelle. Ces auteurs ont supposé que le revêtement autour des produits de corrosion a une faible adhérence qui ne peut pas être observée visuellement. Ce travail a confirmé le

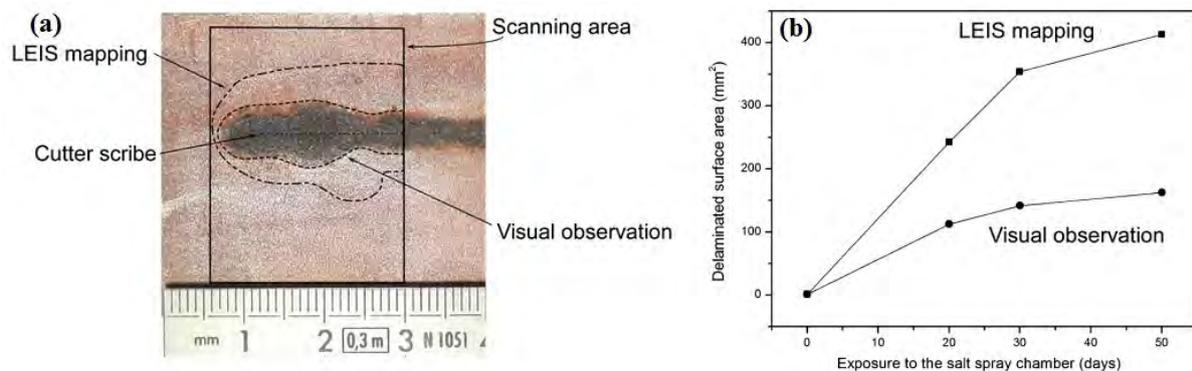


Figure I.18 : (a) Photographie de la zone délaminée après 30 jours d'exposition au brouillard salin et (b) comparaison de la surface délaminée obtenue par observation visuelle (●) ou par impédance locale (■) pour le primaire époxy-vinyle déposé sur un acier au carbone [78].

mécanisme de délamination du revêtement proposé par Funke [81]. Barranco et coll. [82] ont également utilisé la SIEL dans le cas d'un revêtement sol-gel pour montrer l'effet de l'inhibiteur sur les propriétés d'adhérence. Les auteurs ont conclu que la présence de Ce^{3+} dans le revêtement diminue la délamination cathodique.

3.2.2 Effet de cicatrisation

La SIEL est une des techniques qui permet d'étudier localement les mécanismes d'action des inhibiteurs en particulier sur l'alliage d'aluminium et aussi l'effet de cicatrisation des revêtements organiques. Un couple modèle Al pur / Cu pur a été utilisé par Jorcin et coll.

[20] afin d'observer le phénomène de corrosion qui est associé aux phases intermétalliques riches en cuivre dans l'alliage d'aluminium 2024. La boucle inductive observée sur les diagrammes d'impédance locale lors du couplage galvanique est attribué à l'impédance ohmique locale [83]. Boisier et coll. [84] ont caractérisé l'action du décanoate de sodium sur la corrosion de l'alliage d'aluminium par SIEL. Les auteurs ont également utilisé le couple modèle Al pur / Cu pur utilisé par Jorcin et coll. [20]. Ce couple a été immergé dans une solution aqueuse contenant 0,05 M de décanoate de sodium, et plusieurs cartographies en admittance ont été réalisées à différents temps d'immersion (Figure I.19). La diminution

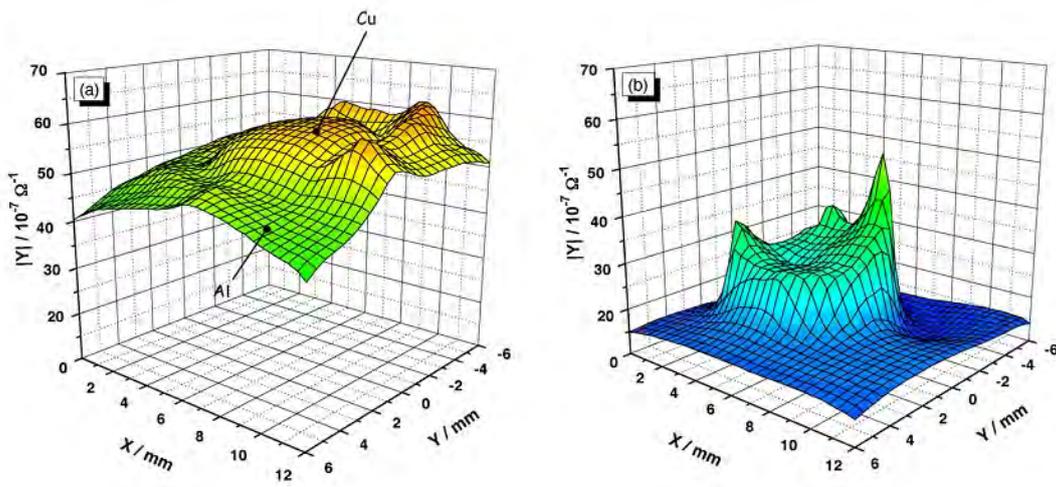


Figure I.19 : Cartographies d'admittance locale réalisées à 1 kHz du couplage Al/Cu après (a) 2 h et (b) 72 h d'immersion dans une solution contenant 0,05 M de décanoate de sodium [84].

importante du module d'admittance entre 2 h et 72 h d'immersion traduit une croissance du film organique à la surface des deux matériaux. Les cartographies indiquent également qu'après 72 h d'immersion, le module d'admittance pour l'aluminium est inférieur à celui du cuivre, car dans le couple, l'aluminium est l'anode et est dans un état passif. La polarisation imposée par le couplage galvanique entre les deux matériaux renforce la couche passive sur l'aluminium qui est favorable à l'adsorption du décanoate. À l'inverse, la réaction cathodique sur l'électrode de cuivre conduit à la formation d'ions hydroxydes susceptibles d'induire une répulsion électrostatique avec le décanoate.

De la même manière, Marcelin et coll. [85] ont utilisé la SIEL pour observer l'effet de la combinaison de deux inhibiteurs : la 8-hydroxyquinoléine (8HQ) et le benzotriazole (BTA) pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. À l'aide de

cette technique, les auteurs ont observé que l'action du BTA est principalement limitée aux particules intermétalliques riches en cuivre, alors que la 8-HQ agit sur la matrice d'aluminium grâce à ses propriétés chélatantes. En présence de ces deux inhibiteurs, le couplage galvanique responsable du processus de corrosion est fortement limité, alors que ce phénomène n'est pas observé avec la présence d'un seul inhibiteur.

Plusieurs travaux ont récemment utilisé la SIEL pour étudier les propriétés actives d'un revêtement. La présence d'inhibiteurs dans le système peint peut conduire à un effet d'auto-cicatrisation quand les défauts apparaissent. Mouanga et coll. [86] ont étudié le comportement d'un revêtement Zn-Ni/chromatation déposé sur un acier de carbone. En présence d'une large rayure (2 mm), le module de l'impédance locale, mesuré à 1 Hz après 21 jours d'immersion dans la solution agressive, est plus important au centre de la blessure que sur le revêtement. Cela démontre la performance de la couche chromagée pour les propriétés de protection contre la corrosion. Il existe plusieurs inhibiteurs qui peuvent apporter de bonnes propriétés actives dans un revêtement organique déposé sur l'alliage d'aluminium 2024 tels que la 8-HQ [87–90], l'acétylacétonate de cérium [82], le BTA [91] ou le molybdate de sodium [89]. Les inhibiteurs sont généralement encapsulés dans des réservoirs avant d'être incorporés dans le revêtement. Le phénomène de cicatrisation est généralement observé par SIEL. Snihirova et coll. [88] ont montré l'effet d'auto-cicatrisation de revêtements qui contiennent différents inhibiteurs (Figure I.20). Les auteurs ont trouvé que le revêtement contenant des hydroxydes doubles lamellaires dopés avec le mercaptobenzothiazole (LDH-MBT) confère rapidement un effet protecteur (après 17 h d'immersion), alors que le revêtement qui contient des halloysites tubulaires dopés avec la 8-hydroxyquinoléine (HS-8HQ) devient actif après l'apparition de la corrosion. En présence de chromates, la diminution de la valeur d'admittance traduit une augmentation de la protection au cours du temps d'immersion qui est due à l'action inhibitrice du chromate et à la formation d'une couche protectrice stable.

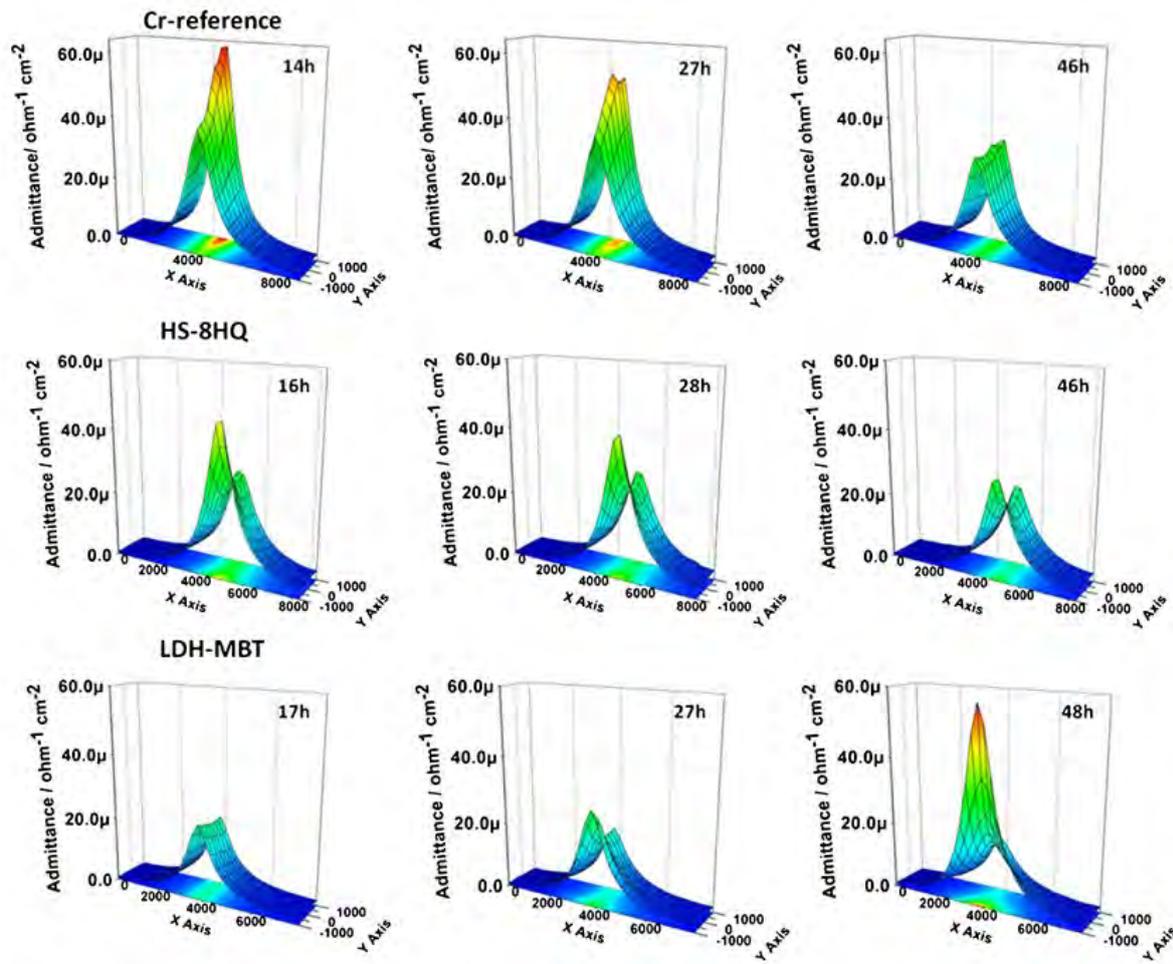


Figure I.20 : Cartographies d'admittance locale réalisées à 10 Hz après différents temps d'immersion (indiqués dans la figure) dans la solution de NaCl 0,001 M pour les revêtements contenant : Cr (référence), HS-8HQ et LDH-MBT et déposés sur l'alliage d'aluminium 2024 [88].

4 Conclusions

L'alliage d'aluminium 2024 est un matériau qui est très sensible à la corrosion localisée à cause de la présence de couplages galvaniques entre la matrice et les particules intermétalliques. Pour le protéger, un système constitué de trois couches est classiquement utilisé dans l'industrie aéronautique. Dans ce système, la couche de primaire joue un rôle important pour la protection contre la corrosion. Elle doit être adhérente au substrat, avoir des propriétés barrière suffisantes et apporter un effet cicatrisant en cas d'initiation de la corrosion grâce à l'incorporation d'inhibiteurs de corrosion.

La spectroscopie d'impédance électrochimique conventionnelle (SIE) est un des outils

fréquemment utilisé pour évaluer la performance des revêtements organiques vis-à-vis de la protection contre la corrosion. Elle permet d'obtenir des informations non seulement sur les propriétés barrière de la peinture mais aussi sur le comportement à l'interface substrat/revêtement. Dans la littérature, l'utilisation de circuits électriques équivalents est une méthode populaire pour l'analyse des données d'impédance. Le circuit de Beaunier et coll. [51] et ses variantes sont souvent appliqués. Pour un système non-idéal, l'introduction d'un CPE (Constant-Phase-Element) dans le circuit équivalent permet un bon ajustement des données expérimentales. Cependant, le sens physique des paramètres associés au CPE (α et Q) n'est pas clair. Les modèles en loi de puissance et de Young sont proposés respectivement pour expliquer un comportement CPE ou pseudo-CPE. Ils sont cependant peu utilisés. Ceci révèle un manque de connaissances sur les CPE et aussi sur l'évaluation des propriétés physiques des revêtements au cours du temps d'exposition à un environnement agressif.

La SIEL est une technique complémentaire de la SIE, qui permet une investigation à un niveau local. Elle permet de quantifier la performance des inhibiteurs dans une peinture et plus particulièrement l'effet de cicatrisation.

Dans ces travaux de thèse, un primaire de peinture chromaté commercial sera étudié à l'aide des spectroscopies d'impédance électrochimique globale et locale. Pour comparaison, un primaire sans chromate sera caractérisé avec la même méthodologie. Les approches expérimentales permettant de réaliser les mesures de SIE et SIEL sont décrites dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Matériaux, méthodes et conditions expérimentales

Sommaire

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Matériaux | 45 |
| 1.1 | Substrat | 45 |
| 1.2 | Revêtements organiques | 45 |
| 2 | Méthodes et conditions expérimentales | 46 |
| 2.1 | Spectroscopie d'impédance (revêtements secs) | 46 |
| 2.2 | Spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE) | 47 |
| 2.3 | Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) | 48 |
| 2.4 | Microscopie optique | 51 |
| 2.5 | Microscopie électronique à balayage (MEB) | 52 |
| 2.6 | Analyse gravimétrique | 53 |
| 2.7 | Spectrométrie UV-visible | 53 |

Ce deuxième chapitre est consacré tout d'abord à la présentation des matériaux de l'étude. L'alliage d'aluminium 2024 sera brièvement présenté ainsi que les produits qui composent les revêtements. Ensuite, les techniques expérimentales employées pour la caractérisation de surface des matériaux seront succinctement exposées suivies par la présentation des différentes techniques électrochimiques utilisées. Enfin, les méthodologies mise en œuvre pour étudier la prise en eau des revêtements ainsi que pour analyser le relargage du chromate seront décrites.

1 Matériaux

1.1 Substrat

Les éprouvettes utilisées sont des plaques d'alliage d'aluminium 2024 laminées de dimension 125 mm x 80 mm x 1 mm qui ont été fournies par la société KDI. La composition chimique de l'alliage 2024 est reportée dans le tableau II.1. Les plaques sont à l'état métallurgique T3, qui consiste en une mise en solution à 495 ± 5 °C , une trempe à l'eau et un écrouissage suivi d'une maturation de 4 jours.

Tableau II.1 : Composition chimique de l'alliage d'aluminium 2024 en % massique

| | Al | Cu | Mg | Mn | Si | Fe | Zn | Ti |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| AA2024 | base | 4,90 | 1,31 | 0,56 | 0,08 | 0,26 | 0,10 | 0,01 |

De l'aluminium pur (99,0 % en masse), sous forme de feuille mince de $50 \mu\text{m} \pm 15$ % d'épaisseur (Goodfellow), a également été utilisé afin d'étudier la prise en eau des revêtements organiques.

1.2 Revêtements organiques

Les primaires anticorrosion ont été préparés et appliqués par la société Mapaéro. Ce sont des peintures bi-composants en phase aqueuse. La base est un époxyde bisphénol A et le durcisseur est un polyaminoamide (Versamid®). Les revêtements contiennent différents

pigments tels que l'oxyde de titane (12 %m), le talc (11 %m) et la silice (1 %m). Deux types de revêtement ont été caractérisés. Du chromate de strontium, couramment utilisé comme pigment inhibiteur, a été ajouté dans l'un des revêtements (16 %m). Ce revêtement sera nommé CC dans la suite de l'étude. Pour le second revêtement (nommé NCC), le chromate est remplacé par un mélange d'oxyde de zinc et un phosphosilicate (10 %m). Le rapport de la CPV sur la CPVC pour les deux revêtements est égal à 0,61.

Avant l'application du primaire, les plaques d'aluminium ont subi une préparation de surface spécifique (Socosurf) qui vise à garantir un état de surface reproductible et favorable à une bonne adhérence du revêtement. La préparation consiste en un dégraissage dans un bain alcalin ($\text{pH} = 9$) à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 15 min, suivi de deux rinçages à l'eau distillée, puis d'un décapage acide à $52\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 min, suivi à nouveau d'un rinçage à l'eau distillée. Après le traitement de surface, les primaires de peinture ont été appliqués par pulvérisation avec une pression d'environ 2,5 bars. Les échantillons ont été laissés 15 min à température ambiante pour désolvatation et ensuite placés dans une étuve à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 heures. L'épaisseur des films de peinture après séchage est de $20 \pm 2\text{ }\mu\text{m}$.

Pour les mesures de prise en eau, les films d'aluminium pur ont été dégraissés à l'aide d'un chiffon. Pour des raisons pratiques, aucun traitement de surface n'a été appliqué avant le dépôt de la peinture. La méthode d'application des revêtements est toujours la même.

2 Méthodes et conditions expérimentales

2.1 Spectroscopie d'impédance (revêtements secs)

La spectroscopie d'impédance a été utilisée pour déterminer les paramètres physiques des revêtements avant mise en contact avec la solution agressive. Le montage expérimental pour les mesures d'impédance sur les revêtements secs se compose d'une cellule à deux électrodes. Les mesures ont été réalisées en collant un tube cylindrique en Plexiglass de 27,5 mm de diamètre ($S \approx 6\text{ cm}^2$) (Figure II.1). Le tube a été rempli avec du mercure (1 cm de hauteur) et le contact électrique réalisé en immergeant un fil de cuivre. Les

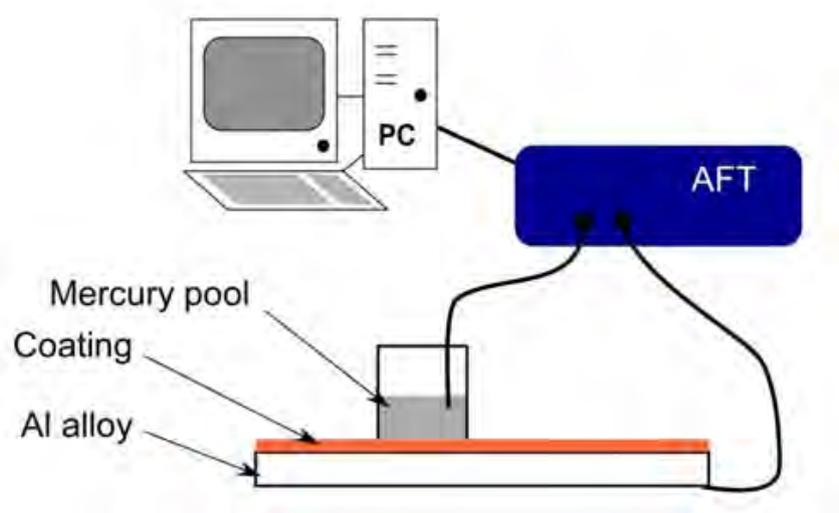


Figure II.1 : Schéma du montage utilisé pour les mesures d'impédance des revêtements déposés sur l'alliage d'aluminium 2024 en absence de la solution agressive (condition sèche). Cette mesure a été réalisée au LISE, Paris.

mesures d'impédance ont été réalisées avec un analyseur de fonction de transfert Solartron FRA 1255 équipé de l'interface diélectrique 1296. Les diagrammes d'impédance ont été obtenus au potentiel $E_{dc} = 0$ V sur une gamme de fréquence allant de 10^5 Hz à 1 Hz avec 10 points par décade. Une perturbation potentiostatique sinusoïdale d'amplitude 100 mV a été appliquée. Dans ces mesures, les valeurs d'impédance obtenues au-dessous de 1 Hz sont très élevées (> 1 G Ω), le bruit devient important par rapport au signal et la mesure ne peut pas être correctement réalisée. Pour cette raison, les fréquences inférieures à 1 Hz n'ont pas été considérées.

2.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique globale (SIE)

Pour la mesure de SIE, une cellule classique à trois électrodes a été utilisée. Elle est constituée d'une électrode de travail (éprouvette d'aluminium 2024 revêtue), une contre-électrode (en platine) et une électrode de référence (calomel saturé en KCl, $E = 0,241$ V vs. ENH) (Figure II.2). Un tube cylindrique en Plexiglass a été fixé sur l'électrode de travail à l'aide de quatre vis, et l'étanchéité du système est assurée par un joint torique en caoutchouc. La surface de travail résultante est un disque de 24 cm², cette forme permet d'éliminer la composante radiale du courant [92]. La contre-électrode et l'électrode de référence sont placées sur le haut du cylindre à l'aide d'un porte-électrode. La cellule

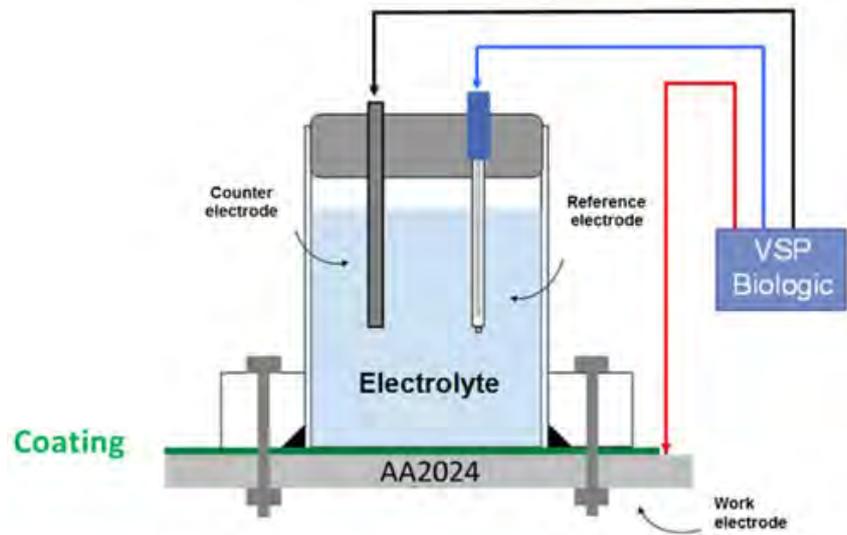


Figure II.2 : Schéma de la cellule utilisée pour les mesures d'impédance électrochimique sur les revêtements en contact avec une solution électrolytique.

électrochimique a été laissée à température ambiante pendant le test.

Les mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées au potentiel de corrosion à l'aide d'un système VSP Biologic. Les échantillons ont été caractérisés dans des solutions de NaCl 0,5 M et 0,05 M, pour des temps d'immersion allant de 2 h à 1000 h. La perturbation sinusoïdale appliquée est de 30 mV, sur une gamme de fréquence allant de 65 kHz à 0,1 Hz avec 8 points par décade. Pour vérifier la cohérence avec les relations de Kramers-Kronig, le modèle d'analyse des mesures décrit par Agarwal et coll. [93–95] a été utilisé. Dans la gamme de fréquence étudiée, toutes les données vérifient les relations de Kramers-Kronig.

2.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL)

La chaîne de mesure SIEL comprend un système à cinq électrodes : une électrode de travail, une contre-électrode, une électrode de référence et une bi-électrode qui est constituée d'une pointe de platine en guise d'électrode inférieure et d'un anneau en platine pour l'électrode supérieure (Figure II.3). Les trois premières sont reliées à une interface électrochimique Solartron 1287 et à un générateur de fréquences et analyseur de fonction de transfert Solartron 1255B. La bi-électrode est connectée à un système de déplacement suivant les trois dimensions qui permet le balayage de la surface de l'électrode de travail. Elle est également reliée à un électromètre connecté au Solartron 1255B (Figure II.3).

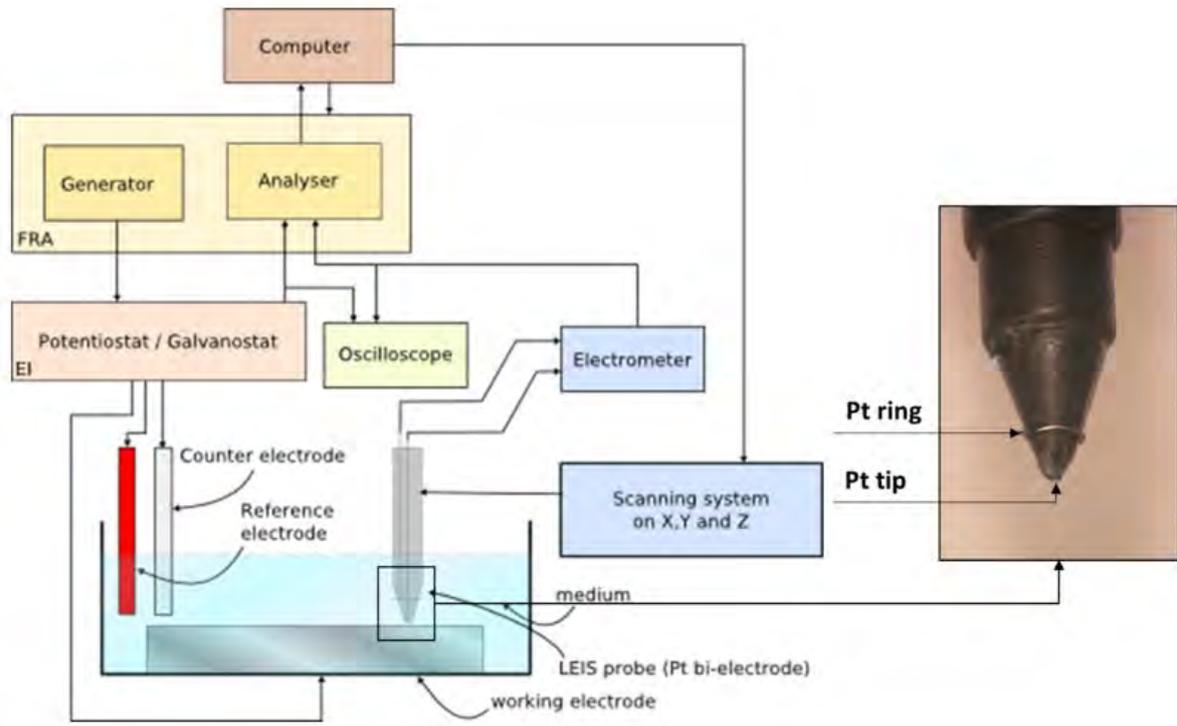


Figure II.3 : Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures d'impédance électrochimique locale, comprenant une contre-électrode, une électrode de référence, une électrode de travail et une bi-électrode.

L'ensemble du système est piloté par un ordinateur à l'aide du logiciel LEIS M370 développé par la société UNISCAN.

Dans la chaîne de mesure SIEL, la sonde qui contient la bi-électrode est un élément clé. Elle permet de mesurer la différence de potentiel ΔV_{local} en deux points grâce à l'anneau et la pointe en platine, ceci à proximité d'une source locale de courant provenant de l'électrode de travail (Figure II.4). La contribution normale du courant sera plus importante au-dessus de la source de courant, ce qui implique que plus de courant sera collecté et, par conséquent, l'impédance sera plus faible (équations II.1 et II.2).

$$I_{local}^*(\omega) = \frac{\Delta V_{local}^*(\omega)}{d} \sigma \quad (II.1)$$

$$Z_{local}^*(\omega) = \frac{\Delta E_{global}^*(\omega)}{I_{local}^*(\omega)} \quad (II.2)$$

où d est la distance entre les deux électrodes et σ est la conductivité de la solution.

Dans le cadre de l'étude, les mesures SIEL ont été réalisées dans une solution de

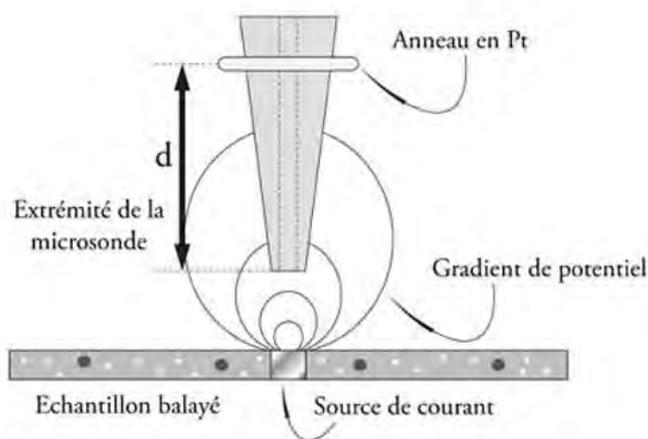


Figure II.4 : Schéma de l'extrémité de la bi-électrode au voisinage de la surface de l'électrode de travail.

NaCl 1 mM ($\sigma = 10^{-4}$ S/cm) au potentiel de corrosion avec une perturbation sinusoïdale d'amplitude 100 mV. Pour augmenter la précision et diminuer l'effet du facteur géométrique, la sonde commerciale a été modifiée [96]. La distance entre les deux parties en platine de la bi-électrode est de 2 mm. La gamme de fréquence utilisée est de 65 kHz à 100 mHz. Pour les cartographies, la sonde a été déplacée sur une surface délimitée par un carré de 16000 μm x 16000 μm avec un pas de 500 μm dans les directions X et Y (Figure II.5). Les

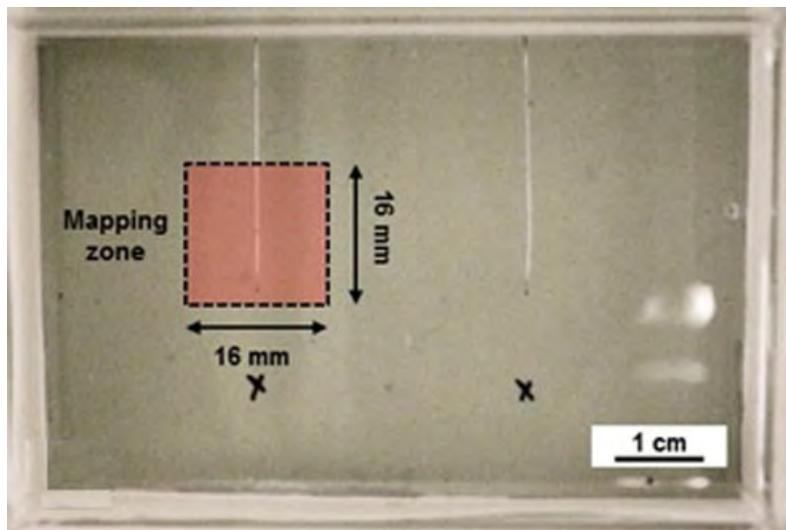


Figure II.5 : Photographie de l'échantillon pour les mesures d'impédance locale : position des rayures sur la plaque et zone cartographiée.

cartographies ont été obtenues pour trois fréquences : 1 kHz, 30 Hz et 3 Hz. Les rayures ont été créées par une lame de cutter ou par un Gravographe (système mécanique qui contrôle la largeur et la profondeur de la rayure). La taille des blessures est de l'ordre de

110 μm ou 1 mm avec une profondeur de 100 μm ou 200 μm , respectivement (Figure II.6). Au moins deux rayures par plaque ont été réalisées pour chaque système afin de vérifier la reproductibilité des mesures.

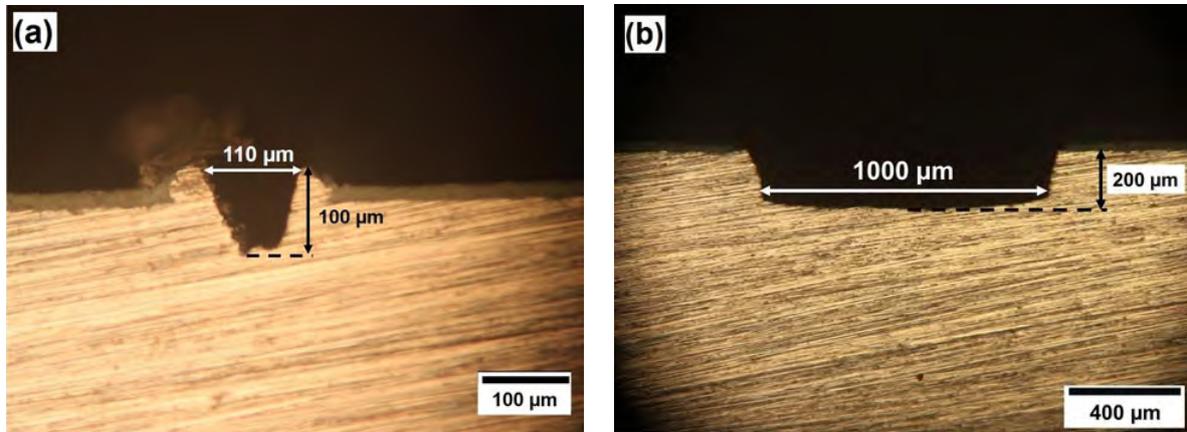


Figure II.6 : Micrographies en coupe des rayures effectuées : (a) par une lame de cutter ou (b) par le Gravographe sur une plaque d'alliage d'aluminium 2024 revêtue.

2.4 Microscopie optique

Afin d'observer les phénomènes de cicatrisation dans les rayures, deux microscopes optiques ont été utilisés :

- L'état initial de la rayure a été observé à l'aide du microscope optique Olympus PMG3. Les micrographies ont été acquises par l'intermédiaire du logiciel d'analyse d'images Aphélon. Ce type de microscope permet de vérifier la largeur et la profondeur des blessures avant de mettre l'échantillon en contact avec la solution agressive.
- L'évolution de la corrosion au niveau de la rayure pendant le test SIEL a été observée à l'aide d'une binoculaire de marque Zeiss Stemi 2000 C. L'observation permet de suivre *in situ* la formation des produits de corrosion et des photos ont été prises avec un appareil Nikon dont le grossissement est moins important que celui de l'Olympus PMG3.

2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au microscopie électronique à balayage ont été effectuées à l'aide d'un appareil LEO 435 VP (résolution spatiale théorique de l'ordre de 4 nm). Outre l'acquisition d'images en électrons secondaires ou rétrodiffusés, le MEB a permis d'observer la topographie de surface ou d'obtenir une image en contraste chimique.

Cette technique a été utilisée principalement pour observer l'état de surface et l'épaisseur des revêtements déposés sur les plaques d'aluminium 2024 (Figure II.7). Pour cela, des

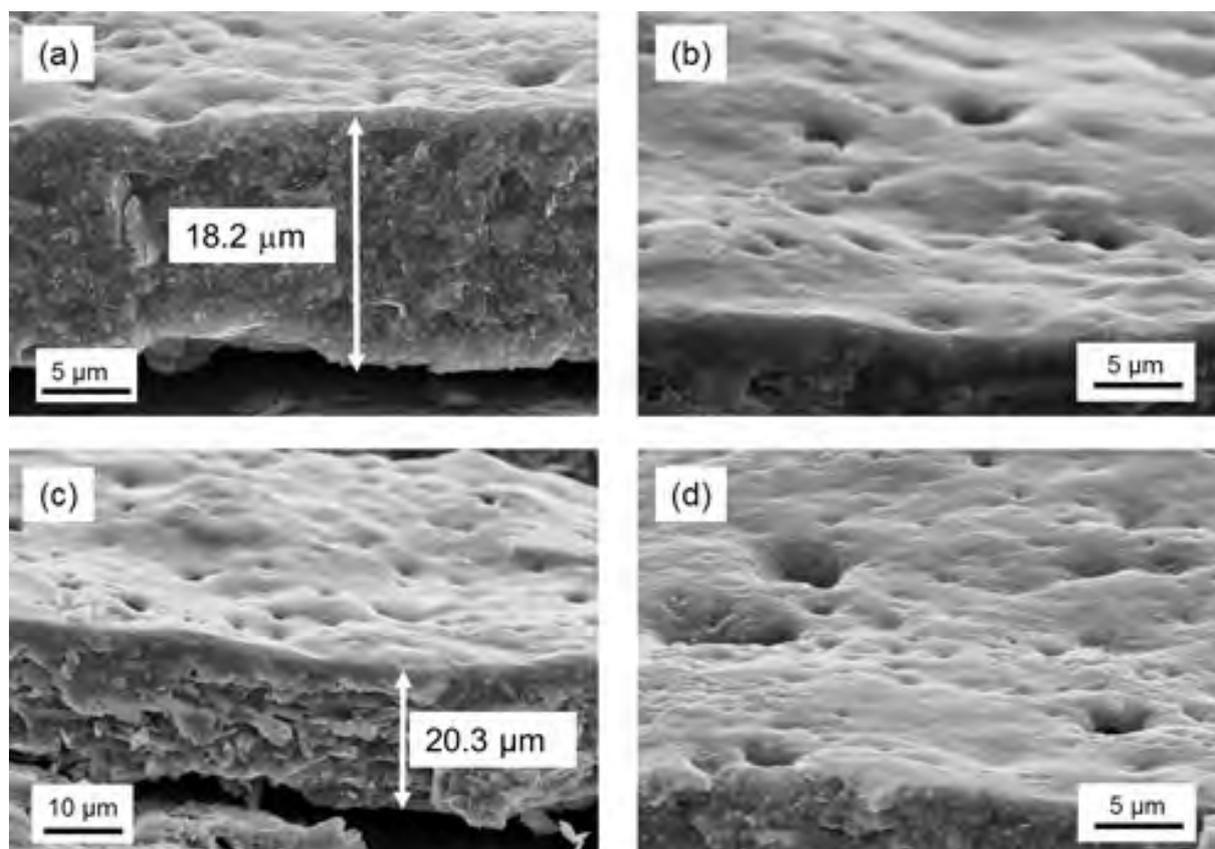


Figure II.7 : Clichés MEB de la section transverse et de la surface des revêtements appliqués sur l'alliage d'aluminium 2024 : (a, b) NCC et (c, d) CC.

échantillons de 10 mm x 50 mm ont été découpés, puis cassés dans l'azote liquide pour observer la tranche. Le revêtement organique étant isolant, les échantillons ont été métallisés par une fine couche d'argent afin de diminuer l'accumulation de charges électriques, ce qui améliore la qualité de l'image. Les clichés de la tranche des échantillons permettent d'observer l'épaisseur et également les pigments dans la peinture (Figure II.7a,c). Les particules de chromate de strontium (SrCrO_4) sont nettement visibles avec une forme

lamellaire. D'autre part, l'observation de la surface des échantillons révèle un aspect rugueux et la présence de défauts de surface (Figure II.7b,d).

2.6 Analyse gravimétrique

Cette méthode a été utilisée pour calculer la prise d'eau quand le revêtement est mis en contact avec la solution électrolytique. Pour diminuer la différence de masse entre la plaque d'aluminium et le revêtement, les revêtements testés ont été déposés sur des feuilles minces d'aluminium de 50 μm d'épaisseur. Les feuilles d'aluminium revêtues ont été découpées en carré d'environ 3 cm x 3 cm. Avant immersion dans 100 ml de la solution de NaCl 0,5 M, chaque morceau a été pesé (m_1). Puis, les échantillons ont été prélevés à intervalle régulier et séchés en surface avec du papier absorbant. Au moins cinq échantillons ont été pesés (m_2) pour chaque temps d'immersion. Les films de peinture ont été détachés de la feuille d'aluminium (plus ou moins facilement) et les feuilles d'aluminium ont été pesées (m_0). La prise en eau massique a été calculée selon l'équation II.3.

$$\%m = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_0} \times 100\% \quad (\text{II.3})$$

2.7 Spectrométrie UV-visible

La quantité de chromate relarguée du revêtement organique CC déposé sur la plaque d'aluminium 2024 a été déterminée par spectrométrie UV-visible. L'étude du relargage a été effectuée dans des conditions similaires à celles utilisées pour les mesures électrochimiques. Un tube cylindrique en Plexiglass a été fixé sur la plaque revêtue et 100 ml de la solution NaCl 0,5 M a été mis en contact avec le revêtement CC. 5 ml de la solution ont été prélevés pour le dosage du chromate, 5 ml de la solution de NaCl 0,5 M ont été ajoutés afin de maintenir le volume constant à 100 ml. Les tests ont été effectués pour les temps d'exposition allant de 2 h à 1000 h. La quantité d'ions chromates relargués a été déterminée par spectroscopie UV-visible avec un appareil de marque Shimadzu UV 1800. Le pic du chromate est observé à la longueur d'onde $\lambda = 371$ nm. À l'aide de la courbe d'étalonnage (Figure II.8), la quantité de chromate relarguée au cours du temps d'immersion peut être

déterminée.

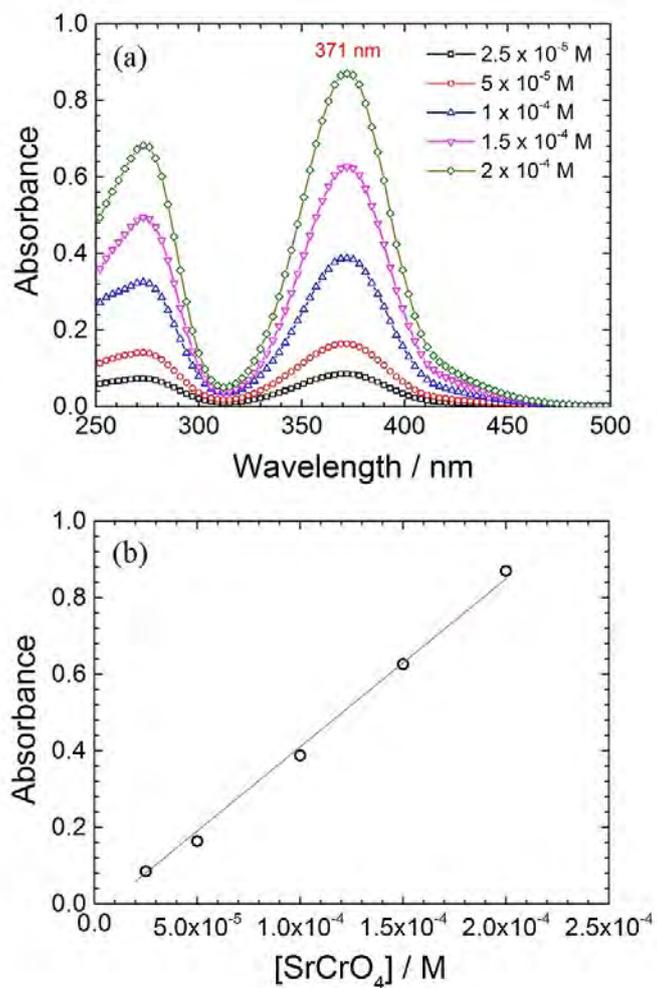


Figure II.8 : (a) Spectres UV-Visible obtenus pour différentes concentrations de SrCrO_4 dans une solution de NaCl 0,5 M et (b) courbe d'étalonnage correspondante. L'équation de la courbe est : $y = 4392x - 0,02$ ($R^2 = 0,995$).

Chapitre III

Caractérisation des propriétés barrière des revêtements

Sommaire

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Etude des revêtements à l'état sec | 57 |
| 1.1 | Analyse du diagramme d'impédance du revêtement chromaté en condition sèche | 57 |
| 1.2 | Comparaison des systèmes à l'état sec avant et après vieillissement dans la solution agressive | 59 |
| 2 | Etude du comportement des revêtements dans la solution agressive | 64 |
| 2.1 | Diagrammes d'impédance obtenus pour les revêtements non-chromaté et chromaté | 64 |
| 2.2 | Analyse des diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion | 67 |
| 2.3 | Comparaison des revêtements non-chromaté et chromaté | 70 |
| 2.3.1 | Résistivité des revêtements | 70 |
| 2.3.2 | Mesure de la prise en eau des revêtements | 76 |
| 2.4 | Influence de la concentration de l'électrolyte | 81 |
| 3 | Conclusions | 83 |

L'objectif de ce chapitre est de contribuer à une meilleure connaissance des processus de protection contre la corrosion des revêtements par l'analyse des données d'impédance dans des conditions différentes. Les résultats obtenus pour le revêtement contenant le chromate de strontium (CC) servent de référence et sont comparés à ceux obtenus pour le revêtement sans chromates (NCC). La première partie du chapitre présente les résultats d'impédance pour les deux types de peinture en condition sèche. L'analyse des données d'impédance sera réalisée en utilisant le modèle en loi de puissance afin d'extraire les paramètres physiques initiaux des primaires de peinture. La deuxième partie du chapitre se focalisera sur l'analyse du comportement des revêtements au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. À l'aide du modèle de Young, les paramètres physiques des revêtements seront déterminés. L'influence de la concentration de NaCl sur le comportement des revêtements sera discutée à la fin du chapitre.

1 Etude des revêtements à l'état sec

Des mesures d'impédance des revêtements CC et NCC en condition sèche ont été réalisées avant et après immersion dans la solution agressive afin d'obtenir d'une part, les paramètres physiques initiaux des primaires de peinture et d'autre part, d'étudier le vieillissement du revêtement organique lors de l'immersion dans la solution agressive. Pour cela, les modèles analytiques présentés au chapitre I ont été utilisés pour analyser les données expérimentales.

1.1 Analyse du diagramme d'impédance du revêtement chromaté en condition sèche

Le diagramme d'impédance du revêtement chromaté (CC) en condition sèche est présenté sur la figure III.1. Le diagramme est caractérisé par une seule constante de temps qui est attribuée aux propriétés diélectriques du revêtement et qui est très proche d'une capacité pure. Si les données expérimentales sont analysées avec une combinaison en parallèle d'une résistance de revêtement (R_c) et d'une capacité (C_c), le meilleur ajustement pour R_c et C_c donne des valeurs de $1,1 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $1,9 \times 10^{-10} \text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivement.

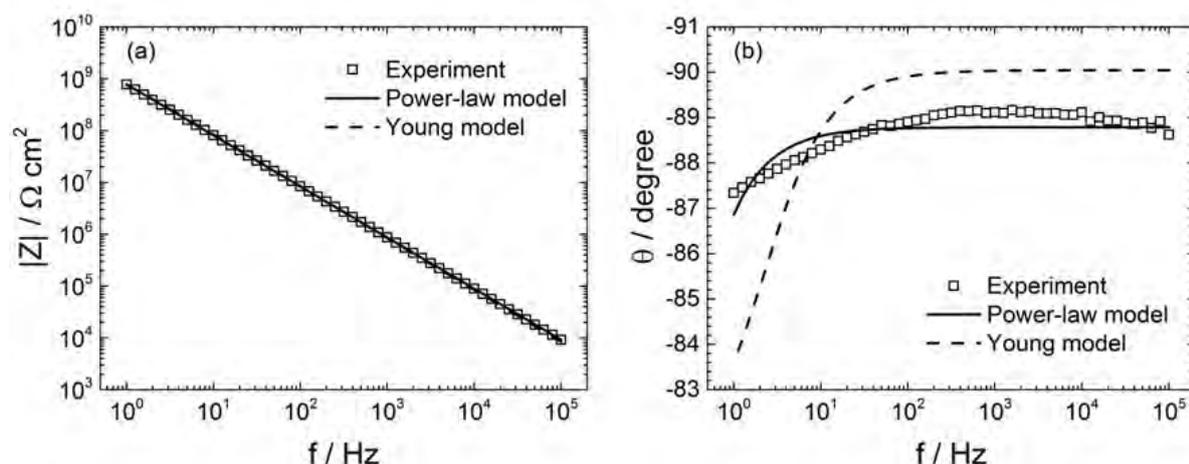


Figure III.1 : (a) Module de l'impédance et (b) angle de phase pour le revêtement CC. Comparaison entre les données expérimentales (\square) et les résultats de l'ajustement avec le modèle en loi de puissance (ligne continue) et le modèle de Young (ligne pointillée).

La valeur de la permittivité du revêtement peut être calculée par l'équation III.1 et est égale à 4,5.

$$\varepsilon_c = \frac{C_c d}{\varepsilon_0 A} \quad (\text{III.1})$$

Cependant, ces valeurs ne sont pas tout à fait exactes car la valeur de la phase (Figure III.1b) est légèrement inférieure à -90° (valeur attendue pour une capacité idéale), et varie légèrement entre -87 et -89° dans une large gamme de fréquence. De ce fait, le modèle en loi de puissance qui correspond à un comportement CPE, et le modèle de Young qui traduit un comportement pseudo-CPE, ont été utilisés pour ajuster les données d'impédance expérimentales.

La meilleure courbe d'ajustement avec le modèle en loi de puissance (Équation I.18) est montrée en ligne continue sur la figure III.1. Un bon accord est observé entre les données et le modèle. L'ajustement avec le modèle de Young (Équation I.26) donne la courbe en pointillé sur la figure III.1. Ce modèle ne conduit pas à un ajustement convenable des données expérimentales et cela est clairement visible sur la figure III.1b. Le modèle en loi de puissance est donc le plus approprié pour l'analyse du revêtement en condition sèche.

À l'aide du modèle en loi de puissance et l'équation III.1, la capacité du revêtement peut être calculée et est de $2,0 \times 10^{-10} \text{ F.cm}^{-2}$. Cette valeur est 5,3 % plus grande que celle obtenue par le circuit $R_c // C_c$. La valeur de permittivité déterminée est de 4,9 ;

valeur légèrement plus grande que celle obtenue par le circuit équivalent. Le tableau III.1 récapitule les paramètres (résistance, impédance à fréquence nulle, capacité et permittivité) qui peuvent être obtenus par l'analyse des résultats d'impédance du revêtement sec avec le circuit équivalent $R_c//C_c$ ou le modèle en loi de puissance. La résistance du film ($Z_f(0)$) correspond à la partie réelle de l'impédance quand la fréquence tend vers zéro. Les valeurs relativement similaires obtenues par les deux méthodes montrent que le revêtement sec se comporte quasiment comme un condensateur idéal.

Tableau III.1 : Valeurs de résistance, de capacité et de permittivité obtenues par l'analyse de la réponse en impédance du revêtement CC (condition sèche) en utilisant le circuit équivalent $R_c//C_c$ ou le modèle en loi de puissance.

| | α | R_c ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | $Z_f(0)^a$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) | C_c ($\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$) | ϵ_c |
|-----------------------------------|----------|---|--|--|--------------|
| $R_c//C_c$ | 1 | $1,1 \times 10^{10}$ | - | $1,9 \times 10^{-10}$ | 4,5 |
| Modèle en loi de puissance | 0,987 | - | $2,0 \times 10^{10}$ | $2,0 \times 10^{-10}$ | 4,9 |

^a $Z_f(0)$ est calculée à l'aide de l'équation : $Z_f(0) = g\delta^{\frac{(\gamma-1)}{\gamma}}\rho_0^{\frac{1}{\gamma}}$ avec $g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375}$

1.2 Comparaison des systèmes à l'état sec avant et après vieillissement dans la solution agressive

Les revêtements NCC et CC ont été immergés dans la solution de NaCl 0,5 M pendant 1000 h, puis retirés de la solution, rincés à l'eau distillée et laissés à l'air libre à température ambiante pendant 12 mois. Ces échantillons sont dénommés "vieillis" ("aged"). Les figures III.2 et III.3 comparent les diagrammes d'impédance des revêtements NCC et CC à l'état sec avant ("as-prepared") et après vieillissement, respectivement. Les figures montrent clairement que le vieillissement introduit des changements plus importants pour CC que pour NCC.

Pour le revêtement NCC, les courbes d'impédance avant vieillissement sont très proches de celle d'un condensateur idéal comme discuté ci-dessus pour le revêtement CC, et l'angle de phase est quasi constant sur cinq décades de fréquence (Figure III.2b). Comme le revêtement CC, le système NCC présente aussi un comportement CPE et peut donc

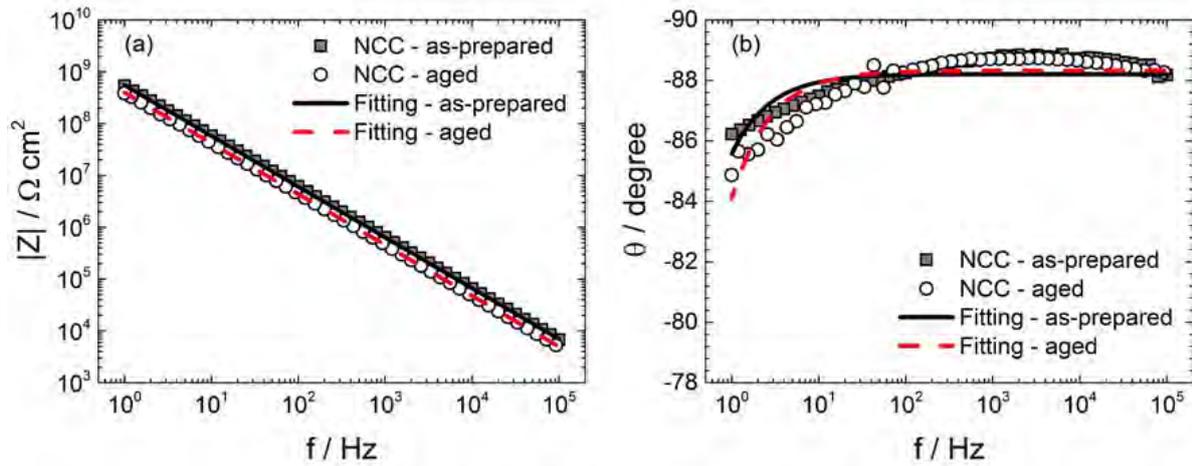


Figure III.2 : Diagrammes d'impédance obtenus pour le système non-chromaté (NCC) vieilli et non-vieilli mesurés en condition sèche. Les résultats expérimentaux sont comparés à l'ajustement obtenu avec le modèle en loi de puissance (Équation I.18).

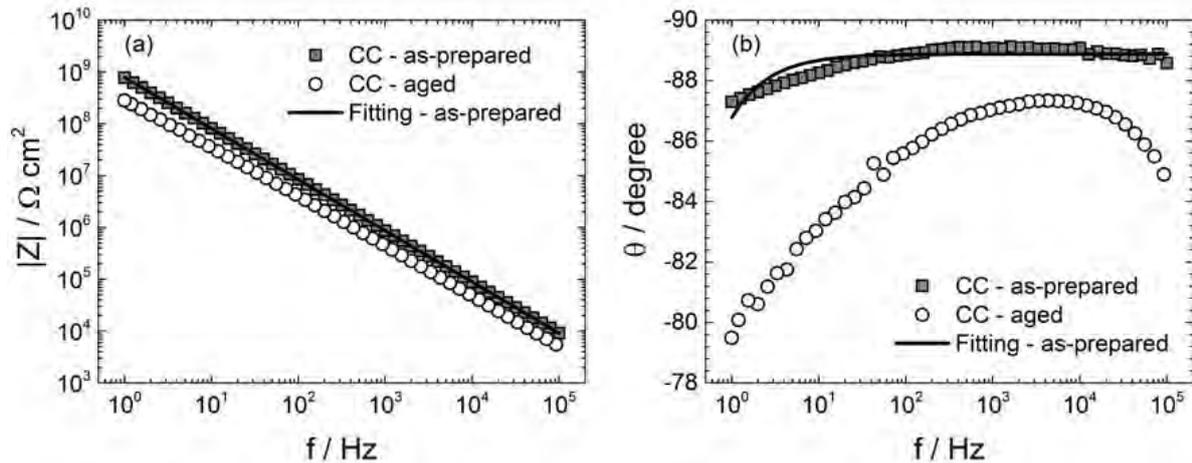


Figure III.3 : Diagrammes d'impédance obtenus pour le système chromaté (CC) vieilli et non-vieilli mesurés en condition sèche. Les résultats expérimentaux sont comparés à l'ajustement obtenu avec le modèle en loi de puissance (Équation I.18).

être ajusté à l'aide du modèle en loi de puissance. L'ajustement montre un bon accord entre le modèle et les données expérimentales. Le tableau III.2 reporte les valeurs des paramètres (α , résistivité aux deux interfaces du revêtement (ρ_c et ρ_δ), et permittivité (ε_c)) pour les deux revêtements. Ces valeurs ont été utilisées pour calculer les profils de résistivité des revêtements avant et après vieillissement (Équation I.14) qui sont présentés sur la figure III.4. Les résultats montrent une valeur constante de résistivité (environ deux fois plus grandes pour CC que pour NCC) dans toute l'épaisseur du revêtement et une diminution de résistivité à l'interface film/mercure qui représente environ 10 % de

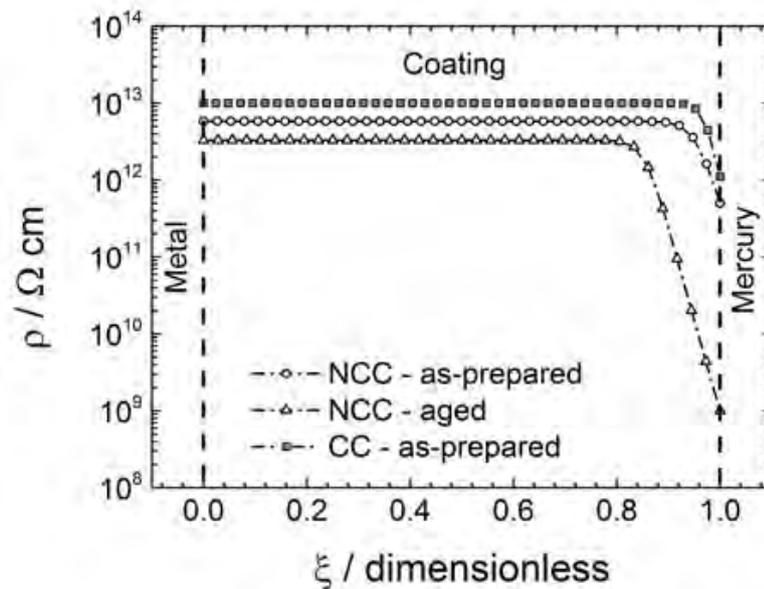


Figure III.4 : Profils de résistivité des revêtements NCC (non-vieilli et vieilli) et CC (non-vieilli) en fonction de l'épaisseur adimensionnelle.

l'épaisseur des revêtements CC et NCC. La différence de résistivité observée entre les revêtements peut être attribuée à la présence du chromate de strontium dans le revêtement CC. En effet, Corfiat et coll. [28] et Le Pen et coll. [27], à l'aide de la technique des courants thermostimulés, ont démontré que les chromates interagissent avec le liant de la matrice polymère, dû à leur polarité élevée, créant de fortes interactions électrostatiques. Ces interactions stabilisent la microstructure et augmentent la texturation du revêtement. Ceci entraîne une diminution de la mobilité moléculaire des groupes polaires. La modification de la microstructure n'a pas été observée avec des charges ou des pigments neutres [27]. La différence entre les profils de résistivité des revêtements NCC et CC non-vieillis (Figure III.4) peut être expliquée par l'absence ou la présence de chromates dans le film de peinture. Ainsi, la microstructure du revêtement CC pourra être responsable de l'augmentation globale de ses propriétés barrière (diminution de la vitesse de diffusion de l'électrolyte dans le revêtement). De ce fait, les propriétés barrière des deux peintures devraient être différentes lors de l'exposition à la solution de NaCl 0,5 M. Le tableau III.2 montre que la valeur de permittivité du CC est environ 20 % plus petite que celle du NCC. Ce résultat pourrait être attribué à la nature et à la quantité des pigments présents dans la peinture (16 % pour le CC et 10 % pour le NCC).

Après vieillissement, l'impédance du revêtement NCC est qualitativement similaire à

Tableau III.2 : Paramètres obtenus par l'ajustement des données expérimentales en utilisant le modèle en loi de puissance pour les revêtements NCC et CC en condition sèche avant et après vieillissement.

| | | α | ρ_c ($\Omega.cm$) | ρ_δ ($\Omega.cm$) | ϵ_c |
|-----|-------------|----------|-----------------------------|----------------------------------|--------------|
| NCC | non-vieilli | 0,981 | $5,8 \times 10^{12}$ | $5,0 \times 10^{11}$ | 6,1 |
| | vieilli | 0,981 | $3,3 \times 10^{12}$ | $1,0 \times 10^9$ | 7,3 |
| CC | non-vieilli | 0,987 | $1,0 \times 10^{13}$ | $1,1 \times 10^{12}$ | 4,9 |
| | vieilli(*) | nd | nd | nd | nd |

(*) Le modèle en loi de puissance ne permet pas un ajustement satisfaisant pour le système CC vieilli. Par conséquent, les paramètres n'ont pas été déterminés (nd).

celle du revêtement non-vieilli (Figure III.2). On note que le module a légèrement diminué mais l'angle de phase pour les deux échantillons est quasiment identique. Ce résultat montre que les propriétés physiques du NCC sont peu affectées par l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. La courbe d'ajustement en utilisant le modèle en loi de puissance est donnée sur la figure III.2, et les valeurs obtenues par l'ajustement sont reportées dans le tableau III.2. Après le vieillissement, la résistivité à l'interface métal/revêtement (ρ_c) a légèrement diminué (de $5,8 \times 10^{12} \Omega.cm$ à $3,3 \times 10^{12} \Omega.cm$) alors que la résistivité à l'interface revêtement/mercure (ρ_δ) est plus faible (de $5,0 \times 10^{11} \Omega.cm$ à $1,0 \times 10^9 \Omega.cm$). De plus, la valeur de permittivité (ϵ_c) pour le NCC vieilli est plus grande que celle du NCC non-vieilli ce qui suggère que de l'eau resterait, piégée dans le revêtement et l'échantillon ne serait pas totalement sec.

Pour le revêtement CC, l'impédance est fortement modifiée après le vieillissement (Figure III.3). Ce résultat prouve que ses propriétés ont été affectées de manière irréversible par l'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, probablement à cause de la dissolution du $SrCrO_4$ dans l'électrolyte. Le relargage du chromate pendant l'immersion est visible sur la partie du revêtement en contact avec l'électrolyte qui se caractérise par un ternissement (Figure III.5). La perte de chromate dans la matrice polymère induit des vides qui se remplissent d'électrolyte pendant l'immersion. Malgré l'évaporation de l'eau lors du séchage, il reste des zones moins résistives dans la peinture CC. De ce fait, le comportement

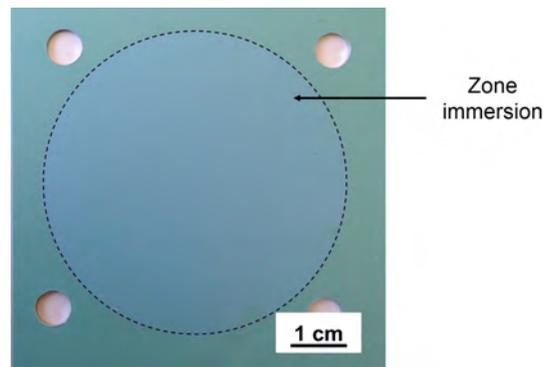


Figure III.5 : Photographie du revêtement CC obtenue après 1000 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

CPE mis en évidence sur le diagramme d'impédance du CC non-vieilli n'existe plus après le vieillissement. La figure III.3 montre une diminution importante du module et de l'angle de phase du CC vieilli par rapport au système non-vieilli et le modèle en loi de puissance ne peut plus être appliqué pour analyser les données expérimentales. La comparaison entre les courbes d'impédance de la figure III.3 souligne des modifications de la peinture et des paramètres associés (Tableau III.1) pendant l'immersion dans l'électrolyte.

Afin de déterminer la quantité de chromate relarguée, l'électrolyte en contact avec la peinture CC a été analysé par spectroscopie UV-visible après différents temps d'immersion (Figure III.6). Les données obtenues ont été tracées en fonction de la racine carrée du

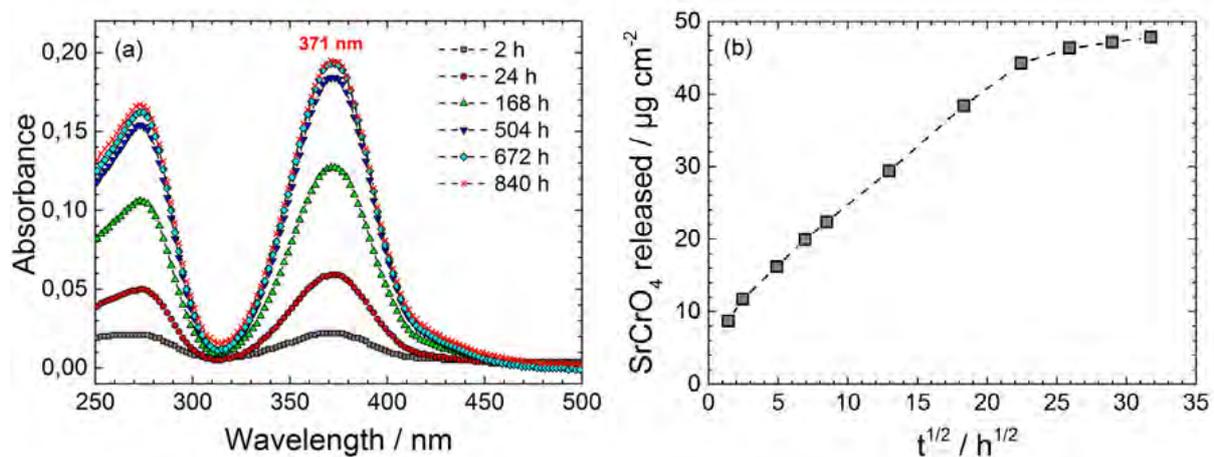


Figure III.6 : (a) Spectres UV-visible de la solution de NaCl 0,5 M en contact avec le revêtement CC pour différents temps d'immersion et (b) quantité de chromate relarguée au cours du temps d'immersion.

temps d'immersion. Entre 6 h et 500 h, une partie linéaire est observée ce qui indique que

le relargage des chromates est principalement contrôlé par la diffusion de l'inhibiteur dans le revêtement. L'extrapolation de cette courbe pour $t = 0$ donne une quantité initiale de chromate dans la solution d'environ $8 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ alors que cette valeur devrait être égale à 0. Ce résultat peut être expliqué par une dissolution rapide du chromate de strontium dès que le film est en contact avec l'électrolyte. Pour les temps longs ($t > 500$ h), le relargage des chromates diminue et la quantité relarguée atteint un plateau. À la fin du test, la quantité de chromate dans la solution est d'environ 4 - 5 % en masse par rapport à la quantité initiale soit environ 0,64 - 0,80 % de la masse du revêtement. La vitesse de relargage des chromates est élevée dans les premières heures d'immersion et est faible aux temps plus longs. Ce résultat est en bon accord avec les travaux de la littérature [97–103]. Il a été montré que la quantité de chromates relarguée est fortement affectée par les propriétés du liant polymère et dans une moindre mesure par la composition de la solution (pH, concentration en chlorure) et la température [97–101].

2 Etude du comportement des revêtements dans la solution agressive

L'analyse des diagrammes d'impédance des revêtements à l'état sec a permis d'obtenir des paramètres associés à leurs propriétés physiques initiales. Lors de l'immersion dans la solution de NaCl 0,5M, l'électrolyte va pénétrer dans le revêtement. En présence d'eau et d'ions, les propriétés des revêtements peuvent être modifiées et varier au cours du temps d'immersion. Dans cette partie, le modèle de Young sera utilisé pour analyser les données d'impédance obtenues pour différents temps d'immersion dans la solution électrolytique.

2.1 Diagrammes d'impédance obtenus pour les revêtements non-chromaté et chromaté

La figure III.7 illustre la variation du potentiel de corrosion (E_{corr}) dans la solution de NaCl 0,5 M pour les revêtements NCC et CC. La valeur de E_{corr} des deux échantillons devient mesurable après environ 2 h d'immersion, ce qui indique que l'eau a atteint le

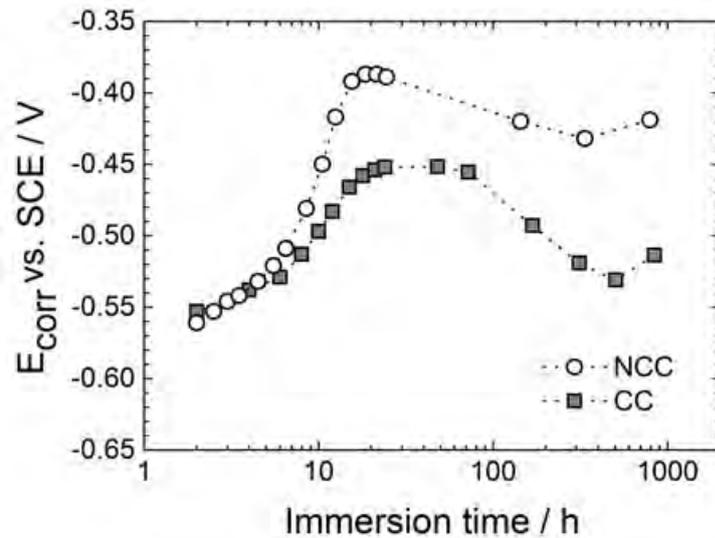


Figure III.7 : Suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M de l'alliage d'aluminium 2024 revêtu par les revêtements NCC ou CC.

substrat. La valeur de E_{corr} obtenue pour les deux revêtements après 2 h d'immersion est proche de celle de l'alliage d'aluminium 2024 (-0,63 V/ECS dans NaCl 0,5 M). Pendant les premières 24 h, E_{corr} se décale vers des valeurs plus positives et reste sensiblement constant entre 24 h et 80 h puis diminue lentement jusqu'à la fin du test. L'évolution observée sur la figure III.7 peut être expliquée par les étapes suivantes : (i) au début de l'immersion ($t < 2$ h), le revêtement ne possède pas de pores qui permettraient un contact immédiat entre le métal et la solution électrolytique (pores débouchants) ; (ii) l'eau pénètre rapidement dans le revêtement et un contact métal/solution est établi après 2 h d'immersion. Les ions Na^+ et Cl^- ne sont pas encore présents à l'interface métal/revêtement car ils ne diffusent pas à la même vitesse que l'eau [33, 34, 104–109] ; (iii) de 2 h à 24 h, la valeur de E_{corr} augmente progressivement probablement à cause d'une augmentation de la quantité d'ions Na^+ et Cl^- dans les pores ; (iv) Au-delà de 24 h d'immersion, les ions ont atteint le substrat.

Sur la figure III.7, on note que E_{corr} est toujours plus négatif pour CC que pour NCC. Ce phénomène serait lié à l'action des chromates à l'interface métal/peinture [38, 39, 42, 110–115]. Ces composés inhibent les deux réactions partielles anodique et cathodique lors de la corrosion de l'aluminium. La réaction cathodique de réduction de l'oxygène qui a lieu sur les particules intermétalliques est fortement limitée en présence de chromates, ce qui explique la différence observée pour les valeurs de E_{corr} des deux systèmes.

La figure III.8 compare l'évolution des diagrammes d'impédance des revêtements NCC et CC pour cinq temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Les valeurs du

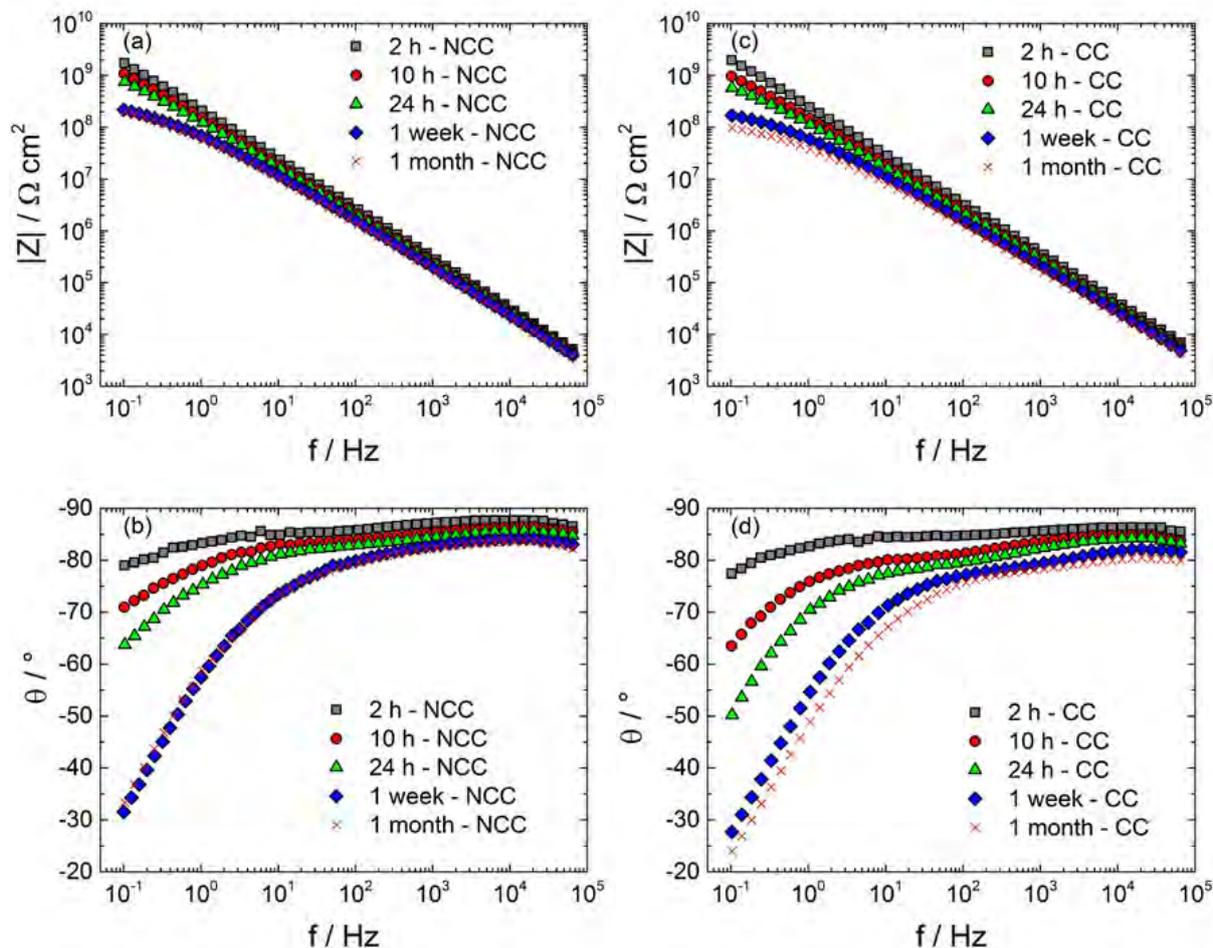


Figure III.8 : (a, b) Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus pour les revêtements NCC et (c, d) CC au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

module d'impédance des deux échantillons sont quasiment identiques, seule une faible différence peut être observée sur la phase de l'impédance (Figure III.8b et d). Au cours des premiers jours (une semaine), l'impédance des films diminue progressivement. Après cette période, l'impédance du revêtement NCC devient stable jusqu'à la fin du test (un mois d'immersion) et les diagrammes d'impédance sont quasiment superposés. Pour CC, la valeur du module d'impédance continue de diminuer avec le temps d'immersion. Cette diminution provient du relargage des chromates pendant le test. Pour les deux revêtements, la phase de l'impédance diminue progressivement au cours du temps d'immersion mais aucun comportement CPE n'est observé.

2.2 Analyse des diagrammes d'impédance au cours du temps d'immersion

La figure III.9a présente un agrandissement de la partie haute fréquence (de 65 kHz à 1 Hz) de la phase du diagramme d'impédance du revêtement CC au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Deux phénomènes sont observés : (i) l'angle de phase θ à haute fréquence diminue légèrement quand la fréquence diminue, c'est-à-dire que l'on n'observe pas un vrai comportement CPE, et (ii) les courbes θ en fonction de la fréquence se déplacent progressivement vers des valeurs plus faibles quand le temps d'immersion augmente (Figure III.9a). La figure III.9b montre l'évolution de θ , mesurée

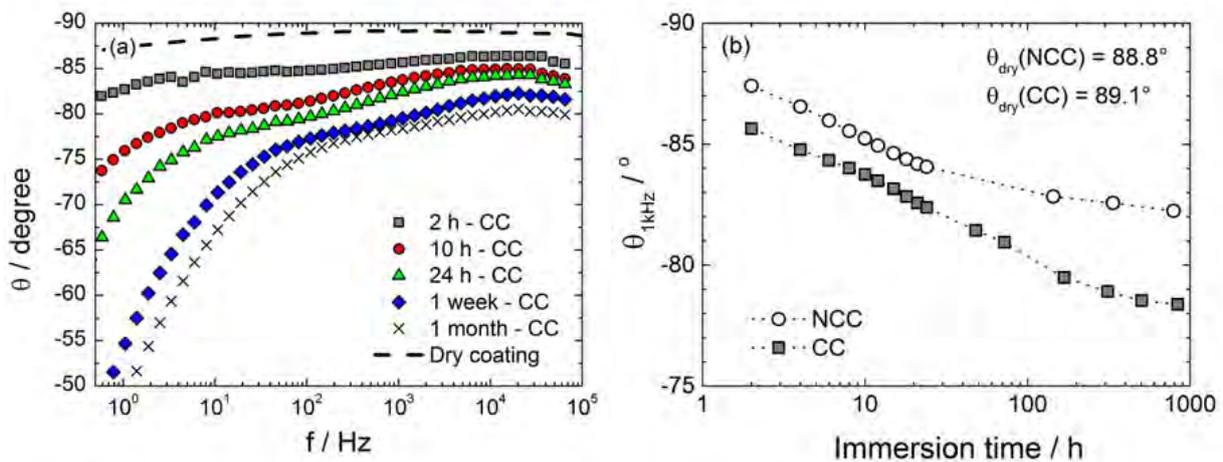


Figure III.9 : (a) Angle de phase du diagramme de Bode pour le revêtement CC et (b) variation de θ à 1 kHz pour les revêtements NCC et CC au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

à une fréquence choisie arbitrairement (1 kHz), au cours du temps d'immersion pour les deux échantillons. Les valeurs de θ obtenues pour les revêtements secs sont indiquées sur la figure. Notons que les valeurs sont quasiment identiques ($89,1^\circ$ et $88,8^\circ$ pour CC et NCC, respectivement). Pour les deux peintures, θ diminue de façon monotone au cours du temps d'immersion, mais quel que soit le temps d'immersion, les valeurs de θ pour le film NCC sont toujours plus élevées que celles du film CC. Cette différence est liée au relargage du chromate, comme discuté précédemment et comme cela sera confirmé plus loin par l'analyse des données d'impédance. La diminution de θ avec le temps d'immersion prouve que l'écart progressif du comportement quasi idéal observé pour les revêtements

secs est dû à la pénétration de la solution électrolytique dans le revêtement, qui induit une distribution des propriétés dans leurs épaisseurs. Comme les diagrammes montrent que des comportements CPE stricts ne sont pas observés, le modèle en loi de puissance ne peut pas être utilisé pour analyser les résultats d'impédance obtenus en condition humide. Les données d'impédance ont donc été analysées avec le modèle de Young.

Quand le revêtement organique est mis en contact avec la solution agressive, l'eau et les ions pénètrent progressivement. Comme la vitesse de diffusion de l'eau est plus grande que celle des ions [33, 34, 104–109], le film organique possède deux parties distinctes dans les premiers temps d'immersion. L'impédance de la peinture est présentée schématiquement sur la figure III.10. Elle est constituée : (i) d'une couche interne avec une épaisseur d ,

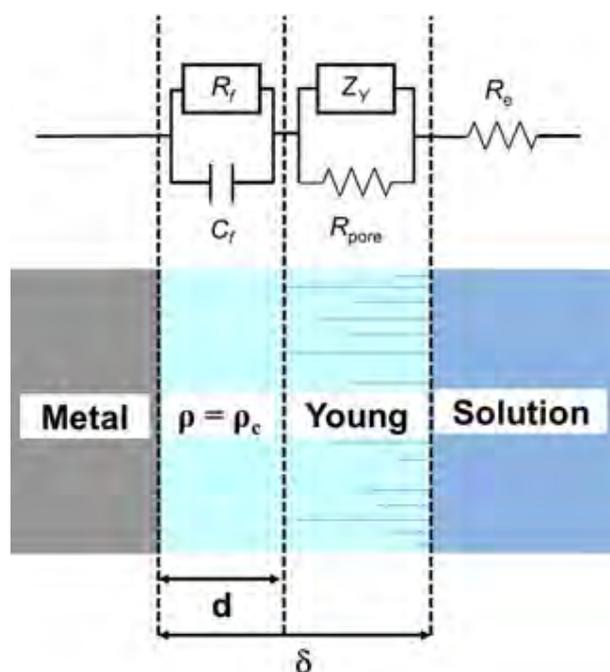


Figure III.10 : Représentation schématique du modèle de Young bicouche. Le revêtement est supposé être composé d'une couche interne avec une résistivité constante $\rho = \rho_c$ et une couche externe avec une combinaison en parallèle d'une résistance de pore (R_{pore}) et une partie qui présente une distribution exponentielle de résistivité en fonction de la position.

située à l'interface métal/revêtement, pour laquelle la résistivité ρ est constante dans toute l'épaisseur de la couche et est égale à celle du revêtement sec ($\rho = \rho_c$) car cette couche n'est pas encore affectée par la pénétration des ions en plus de l'eau. L'impédance de cette couche est donc décrite par une combinaison en parallèle $R_f // C_f$; (ii) d'une couche externe qui présente une distribution exponentielle de résistivité à cause de la pénétration

hétérogène des ions de l'électrolyte. L'impédance est représentée par l'impédance de Young. La résistance R_{pore} en parallèle avec l'impédance de Young rend compte des pores qui s'étendent de $\xi = d/\delta$ à $\xi = 1$, c'est-à-dire traversant toute la couche externe. D'autre part, la valeur de permittivité (ε_w) est supposée uniforme dans tout le revêtement mais différente de celle du revêtement sec. Cette hypothèse implique que l'eau soit distribuée uniformément dans l'épaisseur du film, ce qui n'est probablement qu'une approximation. Cependant, il a été montré qu'une variation de permittivité dans l'épaisseur de la peinture a un effet négligeable sur les données d'impédance [56].

Ce modèle bi-couche a déjà été utilisé par plusieurs auteurs [34, 71, 116, 117]. Dans la présente étude, la distinction entre les couches interne/externe provient du changement de résistivité liée à la pénétration progressive des ions Na^+ et Cl^- dans le revêtement. Lorsque le temps d'immersion augmente, l'épaisseur de la couche interne diminue progressivement jusqu'à disparaître. L'impédance globale du circuit présenté sur la figure III.10 est donné par la combinaison en série de l'impédance des deux couches et de la résistance d'électrolyte (R_e), à savoir :

$$Z = d \frac{\rho_c}{(1 + j\omega\varepsilon_w\varepsilon_0\rho_c)} + \left\{ \frac{1}{R_{pore}} - \left[\frac{\lambda}{j\omega\varepsilon_w\varepsilon_0} \ln \left(\frac{1 + j\omega\varepsilon_w\varepsilon_0\rho_0 e^{-(\delta-d)/\lambda}}{1 + j\omega\varepsilon_w\varepsilon_0\rho_0} \right) \right]^{-1} \right\}^{-1} + R_e \quad (\text{III.2})$$

Le premier terme, proportionnel à d , correspond à la couche interne et tend vers zéro quand la résistivité devient dépendante de la position dans toute l'épaisseur du revêtement. Le deuxième terme rend compte de la combinaison en parallèle de l'impédance de Young et de R_{pore} . Quand d est égal à zéro, ce terme représente l'impédance totale du revêtement. La résistivité à l'interface substrat/revêtement est notée ρ_0 , qui peut ou pas être égale à ρ_c .

La figure III.11 montre les meilleures courbes d'ajustement (lignes en pointillé) obtenues en utilisant l'équation III.2 pour trois temps d'immersion. Un très bon accord est observé entre les points expérimentaux et le modèle dans le domaine de fréquence étudié ($0,1 \text{ Hz} < f < 65 \text{ kHz}$). Aux basses fréquences ($f < 1 \text{ Hz}$) et pour les temps longs, on note cependant un léger écart. Ceci suggère qu'à l'interface métal/revêtement des phénomènes devront être pris en compte pour ajuster parfaitement les données expérimentales.

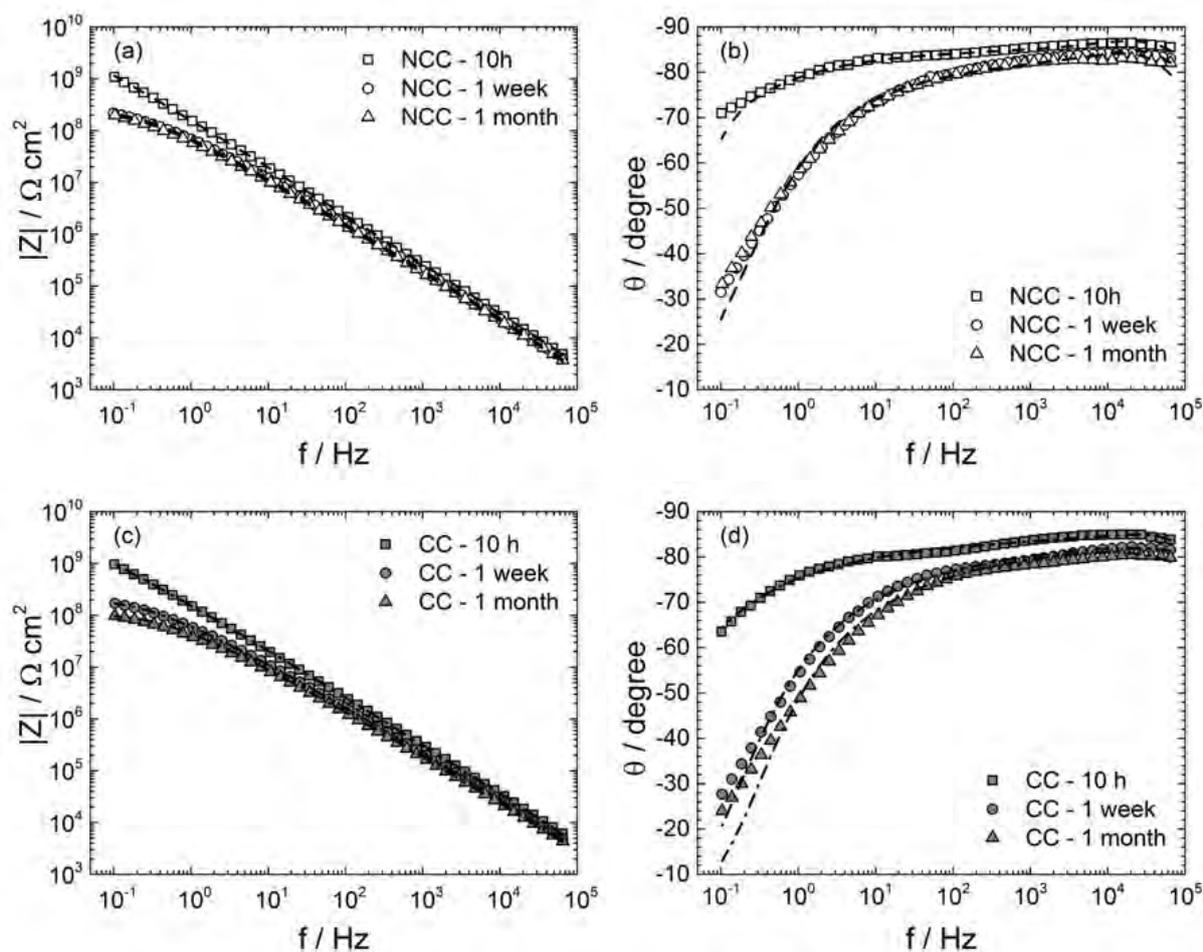


Figure III.11 : Vérification de l'ajustement des données expérimentales pour les revêtements : (a, b) NCC et (c, d) CC après 10 h, une semaine et un mois d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Les lignes en pointillé correspondent aux courbes calculées avec l'équation III.2 (modèle bi-couche).

2.3 Comparaison des revêtements non-chromaté et chromaté

Dans cette partie, le modèle de Young bi-couche a été utilisé pour analyser les diagrammes d'impédance afin de quantifier les modifications des propriétés physiques des revêtements (non-chromaté et chromaté) au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Les paramètres obtenus pour les deux revêtements ont été comparés.

2.3.1 Résistivité des revêtements

Les paramètres obtenus par l'ajustement (λ , ρ_0 et ρ_δ) ont été utilisés afin de calculer les profils de résistivité dans l'épaisseur des revêtements en utilisant l'équation I.25. Dans

les premiers temps d'immersion, la variation de la résistivité dans le film est calculée selon cette équation :

$$\begin{cases} 0 < x \leq d, & \rho(x) = \rho_c \\ d < x < \delta, & \rho(x) = \rho_c \exp\left(\frac{-(x-d)}{\lambda}\right) \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

La figure III.12 compare les profils de résistivité des deux revêtements pour quatre temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M. Pour le NCC, les profils montrent une

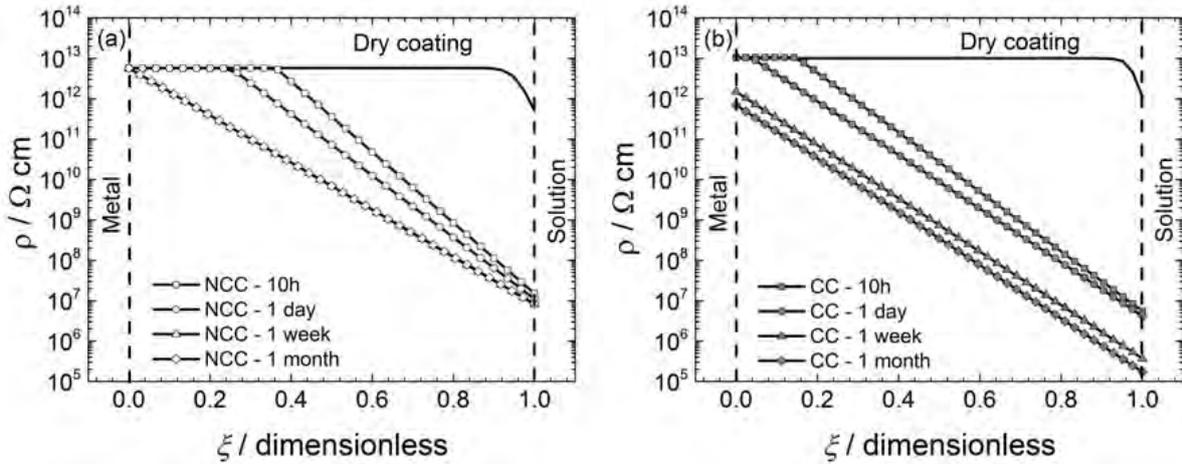


Figure III.12 : Profils de résistivité dans l'épaisseur du revêtement obtenus par analyse des données d'impédance après 10 h, un jour, une semaine et un mois d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour les deux revêtements : (a) NCC et (b) CC.

diminution significative de ρ_δ après 10 h d'immersion par rapport à la valeur obtenue pour le revêtement sec (environ cinq décades). Puis, progressivement l'épaisseur de la couche interne qui a une résistivité constante diminue à cause de la pénétration des ions Na^+ et Cl^- au cours du temps d'immersion. Après une semaine d'immersion, la couche interne n'existe plus et le profil de résistivité est stable jusqu'à la fin du test. On note que la résistance à l'interface revêtement/solution (ρ_δ) varie peu au cours du temps d'immersion.

Le profil de résistivité du revêtement CC présente les mêmes caractéristiques que celui du NCC. Toutefois, l'épaisseur de la partie interne tend vers zéro après seulement 24 h d'immersion. De plus, lorsque les ions Na^+ et Cl^- ont atteint le substrat, la résistivité du CC continue de décroître dans toute l'épaisseur du film jusqu'à la fin du test. La valeur de résistivité à l'interface métal/revêtement (ρ_0) après un mois d'immersion est dix fois plus faible que celle obtenue pour le revêtement sec (ρ_c). En tenant compte du résultat d'impédance obtenu à l'état sec pour le revêtement CC vieilli (Figure III.3) et

de l'analyse chimique de la solution électrolytique qui montre le processus de relargage des chromates pendant le test (Figure III.6), on peut conclure que le SrCrO_4 relargué affecte le profil de résistivité dans toute l'épaisseur du film (ρ_0 et ρ_δ). La dissolution du chromate de strontium conduit donc à une diminution de la résistivité du revêtement. Pour les deux peintures, les profils de résistivité obtenus à l'état humide sont plus marqués que ceux obtenus en condition sèche. Ceci est attribué à la pénétration hétérogène de la solution dans l'épaisseur des revêtements. En accord avec les travaux de la littérature [34, 107–109, 118], les résultats obtenus montrent que la pénétration de l'eau et des ions ne se fait pas de façon identique. La vitesse de pénétration de l'eau est plus rapide et celle-ci affecte plus fortement la permittivité que la résistivité, alors que la diffusion des ions Na^+ et Cl^- est plus lente et affecte exclusivement la résistivité du revêtement.

La figure III.13 présente les variations au cours du temps d'immersion du module de l'impédance de Young quand la fréquence tend vers zéro ($Z_Y(0)$) et de R_{pore} pour les revêtements NCC et CC. Lorsque le temps d'immersion augmente, la valeur de $Z_Y(0)$

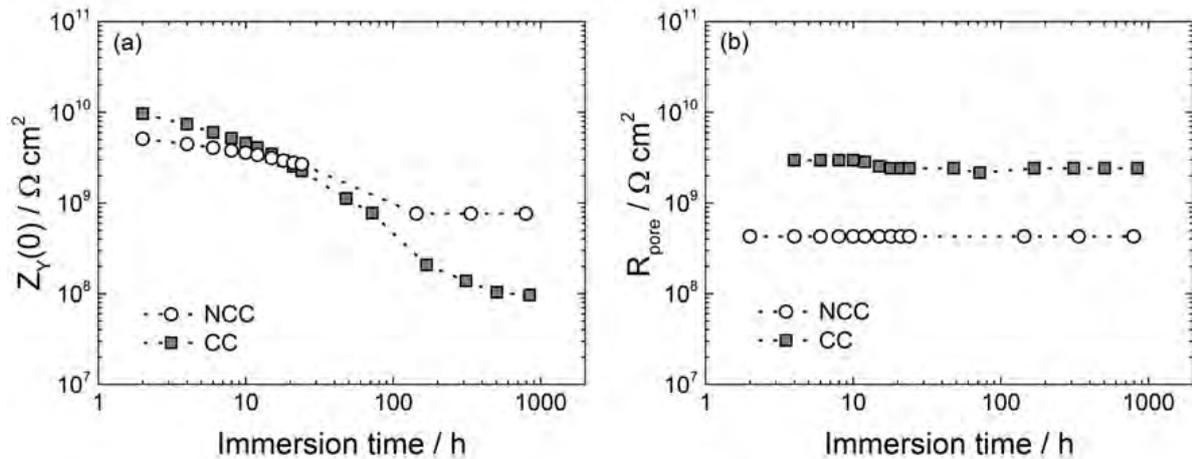


Figure III.13 : Comparaison de : (a) l'impédance de Young à $f \rightarrow 0$ ($Z_Y(0)$), calculée avec l'équation I.27, et (b) R_{pore} en fonction du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour les revêtements NCC et CC.

diminue progressivement pour les deux échantillons mais la décroissance est plus rapide pour le revêtement CC. À la fin de l'essai (après environ 1000 h immersion), l'impédance $Z_Y(0)$ du NCC est quasiment dix fois plus grande que celle du CC, pour lequel la valeur initiale de $Z_Y(0)$ était plus élevée que celle du revêtement NCC. La différence observée provient essentiellement de la lixiviation des chromates.

La figure III.13b montre que les valeurs de R_{pore} sont quasiment indépendantes du temps d'immersion. Les valeurs de R_{pore} du NCC sont plus petites que celles du CC. Après un mois d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M, les valeurs de R_{pore} sont de $4 \times 10^8 \Omega.cm^2$ et $2,5 \times 10^9 \Omega.cm^2$ pour les revêtements NCC et CC, respectivement. Ces résultats confirment que le chromate de strontium améliore les propriétés barrière du revêtement comparativement aux charges contenues dans le film NCC. Comme discuté précédemment pour les revêtements secs, la présence des chromates diminue la mobilité moléculaire grâce à leur polarité élevée qui augmente les interactions entre les chaînes polymères [27, 28]. Ainsi, les valeurs plus élevées de R_{pore} pour le revêtement CC comparé au NCC seraient attribuables à l'augmentation de la texturation du revêtement en présence des ions chromates.

La figure III.14 compare les profils $\rho - \xi$ calculés pour les revêtements NCC et CC après une semaine d'immersion. Pour chaque type de la peinture, trois courbes ont été tracées

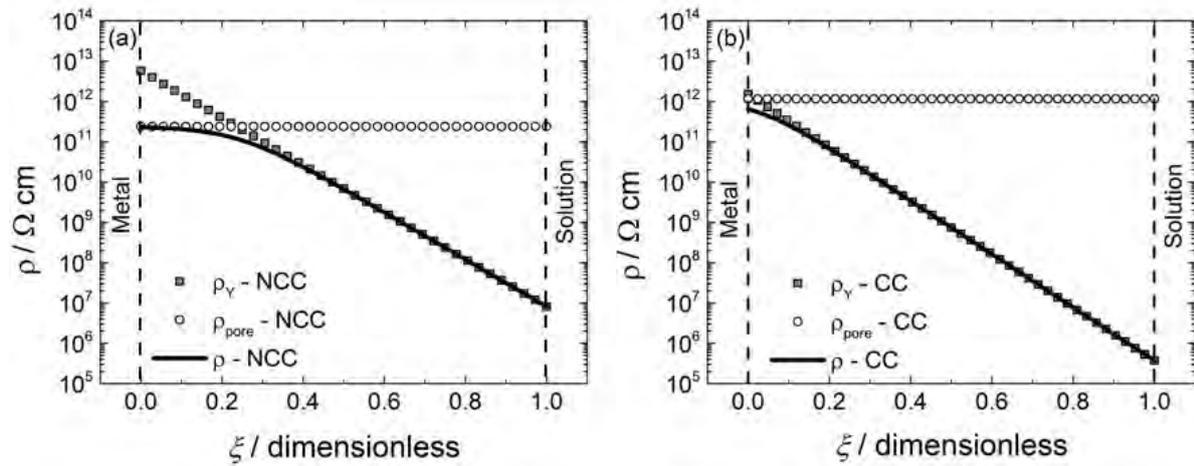


Figure III.14 : Variation de la résistivité en fonction de l'épaisseur adimensionnelle après 168 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour les revêtements : (a) NCC et (b) CC. Les contributions de l'impédance de Young et de R_{pore} sont comparées avec le profil de résistivité totale.

: (1) la résistivité associée de l'impédance de Young (ρ_Y) qui est due à la pénétration inhomogène de l'eau et des ions dans le revêtement ; (2) la résistivité des pores (ρ_{pore}) qui a été obtenue à l'aide de l'équation III.4 (R_{pore} est ramené à l'unité de surface et toute l'épaisseur du revêtement est considérée car d est réduit à zéro après une semaine d'immersion pour les deux peintures) ; (3) et la résistivité totale (ρ) qui a été calculée

selon l'équation III.5.

$$\rho_{pore} = \frac{R_{pore}}{\delta} \quad (III.4)$$

$$\rho = \left[\frac{1}{\rho_Y} + \frac{1}{\rho_{pore}} \right]^{-1} \quad (III.5)$$

Pour le revêtement NCC (Figure III.14a), les profils $\rho_Y - \xi$ et $\rho_{pore} - \xi$ se croisent. Par conséquent, le profil total $\rho - \xi$ est proche de la courbe $\rho_{pore} - \xi$ dans la partie interne (de $\xi = 0$ à $\xi = 0,25$), et est proche de la courbe $\rho_Y - \xi$ dans la partie externe du revêtement. Donc, à l'interface métal/revêtement, le profil total de résistivité est contrôlé par la présence de R_{pore} . Pour la peinture CC (Figure III.14b), ρ_Y est plus petit que ρ_{pore} dans quasiment toute l'épaisseur, il devient comparable à ρ_{pore} à proximité de l'interface métal/film. Par conséquent, le profil total $\rho - \xi$ est proche de $\rho_Y - \xi$. Cette comparaison montre que ρ_{pore} a un faible effet dans la résistivité du CC tandis qu'il affecte fortement le profil de résistivité du NCC.

La figure III.15 compare le profil de résistivité totale $\rho - \xi$ pour les deux peintures. Les

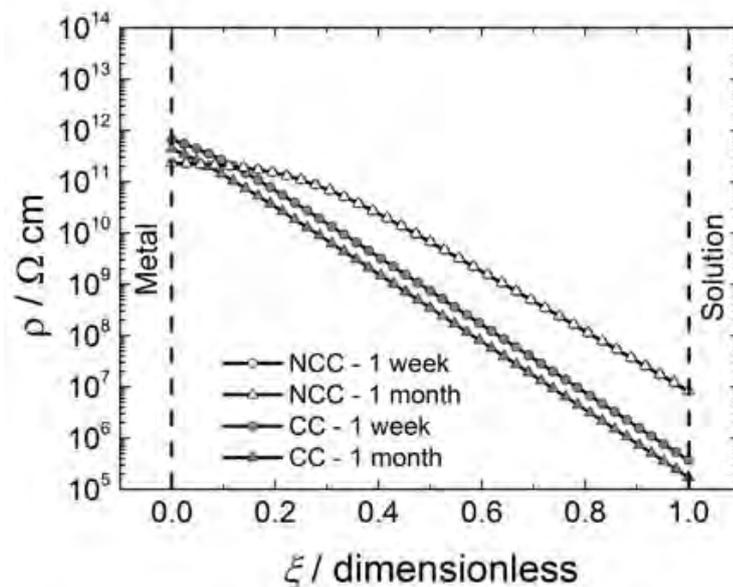


Figure III.15 : Variation du profil de résistivité totale des revêtements NCC et CC en fonction de l'épaisseur adimensionnelle pour 2 temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

résultats obtenus après un mois d'immersion ont été ajoutés aux courbes obtenues après une semaine d'immersion. Pour le film NCC, les courbes après une semaine et un mois

d'immersion se superposent. La résistivité du NCC est plus faible que celle du CC dans la partie interne pour laquelle les revêtements présentent la résistivité plus élevée. Cependant, les profils montrent que la résistivité du revêtement NCC est plus grande que celle du CC dans l'épaisseur restante (environ 80 %). Cela conduit à une valeur d'impédance globale du revêtement NCC qui est plus élevée que celle du CC.

Les figures III.13, III.14 et III.15 montrent que l'analyse des données expérimentales permet de décomposer l'impédance totale des revêtements NCC et CC avec des contributions qui sont significativement différentes entre les deux peintures. Alors que la figure III.8 montre des diagrammes expérimentaux comparables, on peut s'interroger sur la fiabilité du modèle qui donne des descriptions différentes pour des systèmes proches expérimentalement. Toutefois, les expériences réalisées sur les revêtements vieillis (dans des conditions sèches) ont montré que les propriétés du NCC ont été maintenues après 1000 h d'immersion dans la solution agressive (Figure III.2), alors que le revêtement CC est devenu moins résistif (Figure III.3). Ces résultats valident la variation de Z_Y en fonction du temps d'immersion (Figure III.13a) et les profils de résistivité dans l'épaisseur $\rho - \xi$ (Figure III.12).

La figure III.16 présente l'impédance totale (Z_{total}) des deux revêtements quand la fréquence tend vers à zéro (Equation III.6). Les deux courbes sont proches l'une de l'autre, bien qu'elles correspondent à des combinaisons différentes de l'impédance de Young ($Z_Y(0)$) et de R_{pore} . Pour des temps d'immersion supérieurs à une semaine, les valeurs de $Z_{total}(0)$ sont parfaitement en accord avec les valeurs du module de l'impédance à basse fréquence (Figure III.8). Donc, ces résultats mettent en évidence que des impédances globales similaires peuvent résulter de combinaison de différents éléments (impédances, résistances).

$$Z_{total}(0) = \left[\frac{1}{Z_Y(0)} + \frac{1}{R_{pore}} \right]^{-1} + d\rho_c \quad (III.6)$$

Finalement, il faut souligner que pour le revêtement CC, même si la lixiviation des chromates induit des changements dans la microstructure de la peinture (diminution de la résistivité), les propriétés barrière restent importantes grâce à l'effet structurant de cette espèce ($SrCrO_4$). Pour le NCC, les propriétés barrière sont également élevées et, après un mois immersion, le substrat n'est pas corrodé.

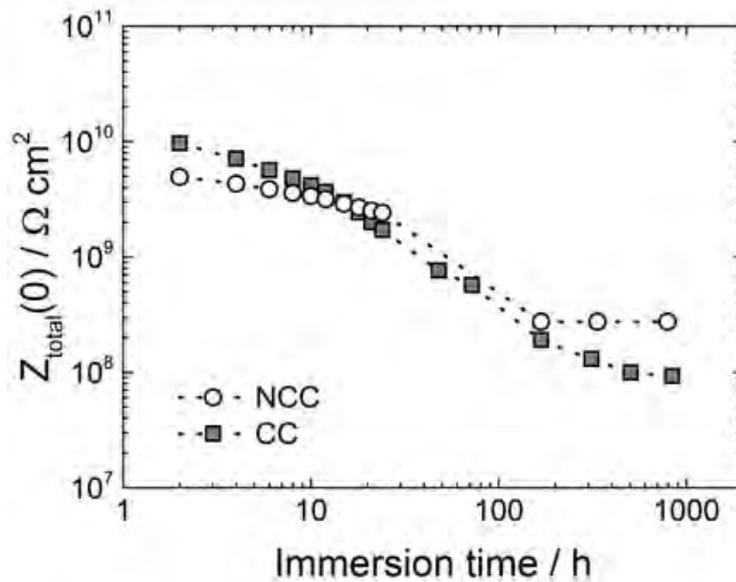


Figure III.16 : Variation du module de l'impédance à $f \rightarrow 0$ ($Z_{total}(0)$), calculé selon l'équation III.6 pour les revêtements NCC et CC au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

2.3.2 Mesure de la prise en eau des revêtements

Selon l'hypothèse mentionnée précédemment, l'eau pénètre rapidement dans le revêtement et n'affecte que la permittivité du film. Cette pénétration est supposée uniforme dans l'épaisseur de la peinture pour tous les temps d'immersion. Afin de déterminer la prise en eau des revêtements, l'extrapolation à très haute fréquence de la capacité complexe de Cole-Cole a été utilisée pour suivre la variation de la capacité au cours du temps d'immersion. La figure III.17 montre les tracés de Cole-Cole qui ont été obtenus à partir des diagrammes d'impédance présentés pour les deux revêtements sur la figure III.8 (Équation I.32).

La figure III.18a montre la variation des capacités des deux revêtements au cours du temps d'immersion. Pour les deux peintures, la capacité augmente significativement dès que les échantillons sont en contact avec l'électrolyte. Ce résultat traduit la pénétration rapide de l'eau dans le revêtement. Après 168 h d'immersion, la capacité du NCC tend à se stabiliser alors que celle du CC augmente probablement à cause de la perte des chromates qui modifie la microstructure du revêtement. La différence entre les capacités des deux systèmes peut être due à une différence de microstructure et à l'épaisseur (la capacité

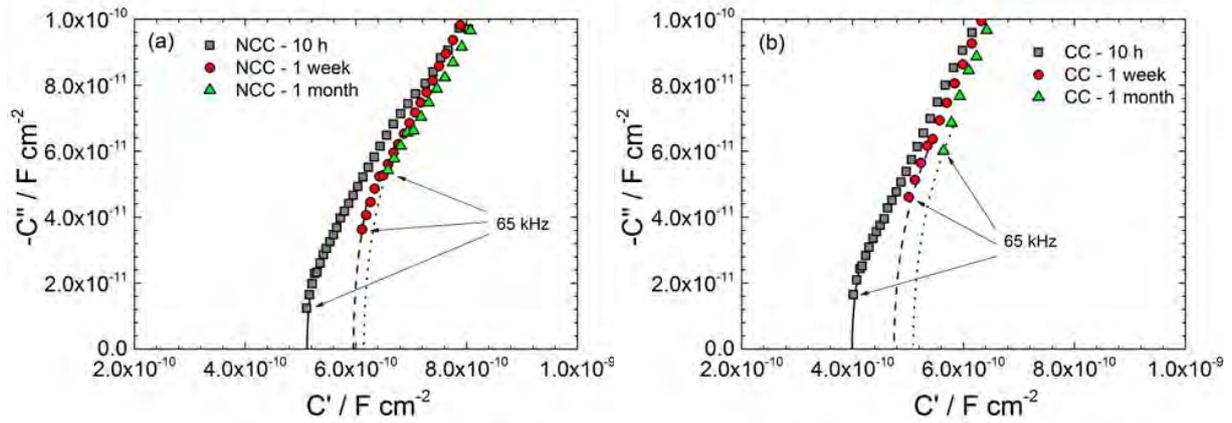


Figure III.17 : Extrapolation à haute fréquence des diagrammes de Cole-Cole pour les revêtements NCC (a) et CC (b) après 10 h, une semaine et un mois d’immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

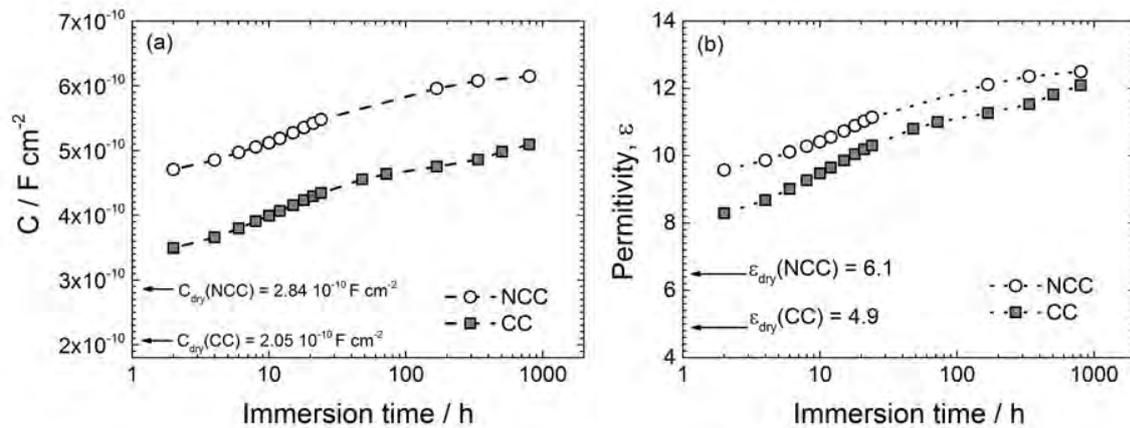


Figure III.18 : (a) Variation de la capacité, obtenue par l’extrapolation du diagramme de Cole-Cole et (b) de la permittivité, au cours du temps d’immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour les revêtements NCC et CC.

diminue quand l’épaisseur augmente). Les permittivités des deux revêtements ont été calculées en utilisant l’équation I.31. La figure III.18b montre la variation de permittivité au cours du temps d’immersion pour les deux peintures dans la solution de NaCl 0,5 M. Les deux courbes sont relativement proches, mais elles ne sont pas superposées. Cela confirme que la présence de charges différentes (nature, morphologie et quantité) dans le revêtement induit des différences dans leur microstructure.

La figure III.19 compare les variations de la permittivité au cours du temps d’immersion dans la solution de NaCl 0,5 M pour les deux échantillons. Les valeurs ont été obtenues soit par l’extrapolation du diagramme de Cole-Cole soit par ajustement en utilisant le

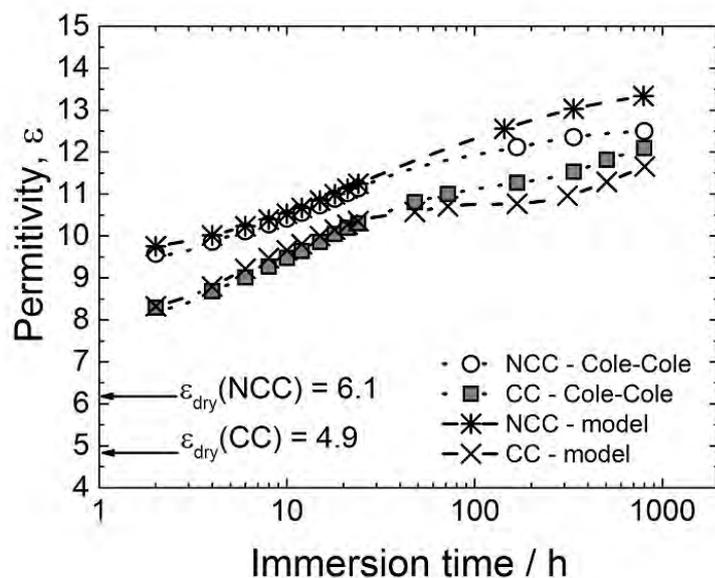


Figure III.19 : Comparaison de la permittivité des revêtements NCC et CC, obtenue par l'extrapolation du diagramme de Cole-Cole ou par l'ajustement avec le modèle de Young, au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

modèle de Young. Dans les premières 24 heures, les valeurs de permittivité obtenues par les deux méthodes sont quasiment similaires. Pour les temps plus longs (> 168 h), le système chromaté présente des valeurs de permittivité comparables avec le modèle ou l'extrapolation de Cole-Cole, alors que la différence des valeurs de permittivité obtenues avec les deux méthodes pour le NCC est plus marquée. La différence observée entre les deux méthodes peut s'expliquer par le fait que le modèle prend en compte tous les points expérimentaux en minimisant l'erreur. Cela conduit à une compensation dans l'ajustement et un changement de la valeur de permittivité. La figure III.20 montre que le changement de ε de 12,5 à 14,5 ne conduit pas à de grandes différences sur les courbes d'ajustement. À haute fréquence, la courbe expérimentale est quasiment superposée aux courbes d'ajustement. Les trois courbes s'écartent légèrement pour des fréquences inférieures à 1 Hz. La méthode de Cole-Cole est une méthode graphique. On peut considérer qu'elle donne des valeurs plus fiables car elle n'utilise pas de modèle. Les valeurs de permittivité obtenues par extrapolation du diagramme de Cole-Cole vont donc être utilisées afin de calculer la prise en eau des deux revêtements.

Dans la littérature, plusieurs relations sont proposées pour calculer la prise en eau à partir des permittivités. Les relations les plus utilisées dans l'analyse des données

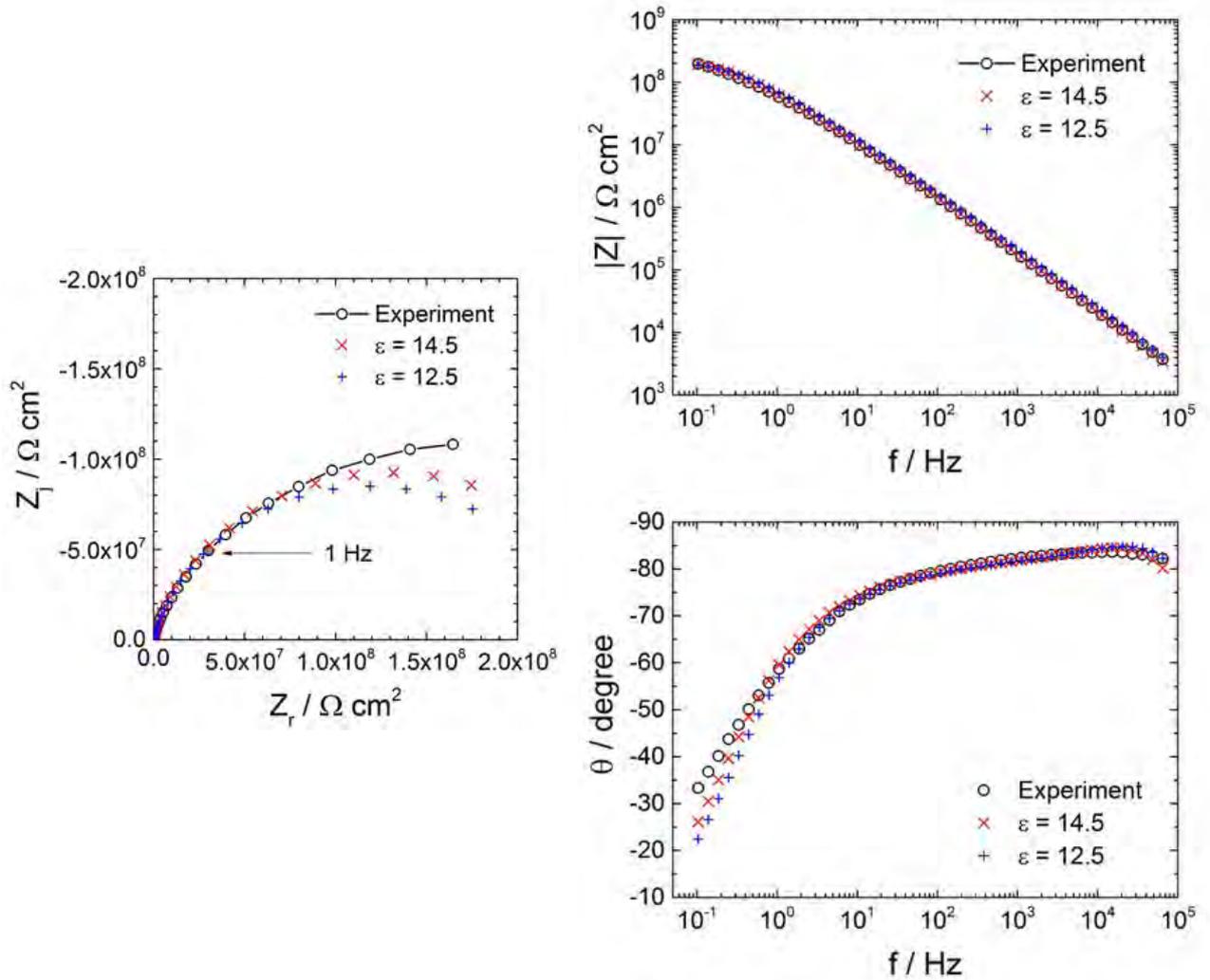


Figure III.20 : Comparaison du diagramme d'impédance du revêtement NCC après un mois d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M avec les meilleures courbes d'ajustement correspondant aux valeurs de ε indiquées.

d'impédance électrochimique sont la relation linéaire (Équation III.7), l'équation de Brasher-Kingsbury [119] (Équation III.8) et la variante de l'équation de Brasher-Kingsbury [120] (Équation III.9) :

$$\varepsilon = \varepsilon_c \cdot (1 - \phi) + \varepsilon_w \cdot \phi \quad (\text{III.7})$$

$$\log(\varepsilon) = \log(\varepsilon_c) + \log(\varepsilon_w) \cdot \phi \quad (\text{III.8})$$

$$\log(\varepsilon) = \log(\varepsilon_c) \cdot (1 - \phi) + \log(\varepsilon_w) \cdot \phi \quad (\text{III.9})$$

où ε , ε_c et ε_w sont les permittivités du revêtement après t h d'immersion dans la solution électrolytique, du revêtement à l'état sec et de l'eau, respectivement. ϕ est le pourcentage

volumique de l'eau dans le revêtement après t h d'immersion. Les prises en eau calculées par ces relations sont comparées avec la méthode gravimétrique. Le pourcentage volumique (ϕ) doit être converti en pourcentage massique (%m) selon l'équation suivante :

$$\%m = \frac{1}{1 + d_c \cdot \left(\frac{1}{\phi} - 1\right)} \quad (\text{III.10})$$

où d_c est la densité et est de 1,7. La figure III.21 compare les prises en eau obtenues par gravimétrie et par les différentes relations. Les résultats montrent que, pour les deux

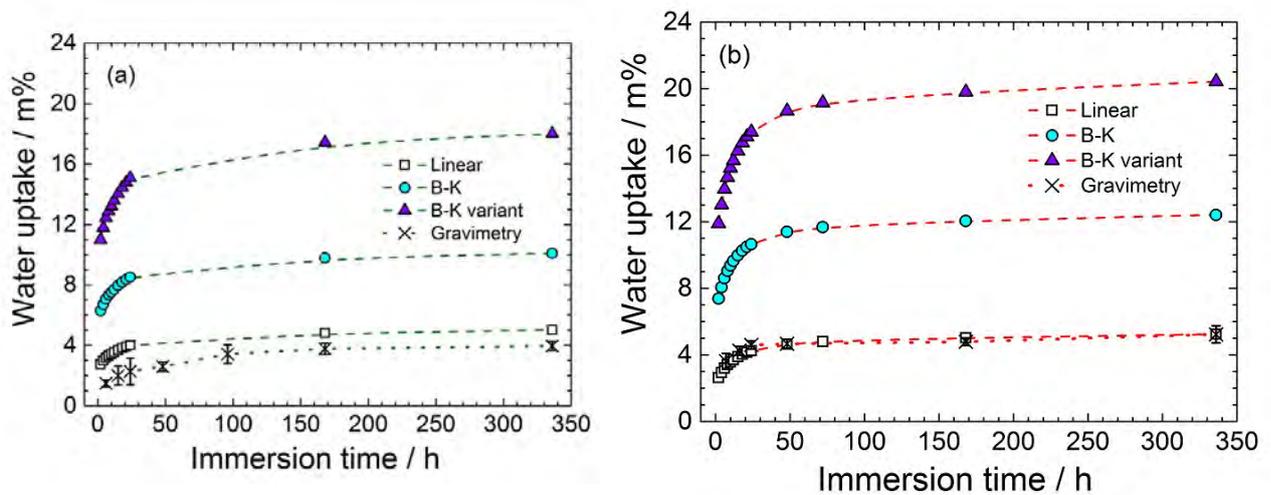


Figure III.21 : Comparaison de la prise en eau (%m) obtenue par la méthode gravimétrique et par les différentes relations : relation linéaire, Brasher-Kingsbury (B-K) et variante de Brasher-Kingsbury (B-K variant), pour les revêtements NCC (a) et CC (b) au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

revêtements, les valeurs obtenues par la relation linéaire sont les plus proches de celles obtenues expérimentalement par la méthode gravimétrique. Les relations B-K et variante de B-K donnent des valeurs de masse d'eau qui sont beaucoup plus grandes que par gravimétrie. Ce phénomène a également été observé par Brasher et Kingsbury [119].

La figure III.22 donne la variation de la prise en eau pour les deux peintures en prenant en compte une erreur sur l'épaisseur du revêtement (lignes pointillées). Les résultats montrent un bon accord entre les valeurs obtenues par l'extrapolation du diagramme de Cole-Cole et la gravimétrie, en particulier ceux du système CC. Dans les premiers temps d'immersion, l'eau pénètre rapidement dans le revêtement par les macro-pores qui sont présents à la surface de l'échantillon. La prise en eau des deux peintures est quasiment

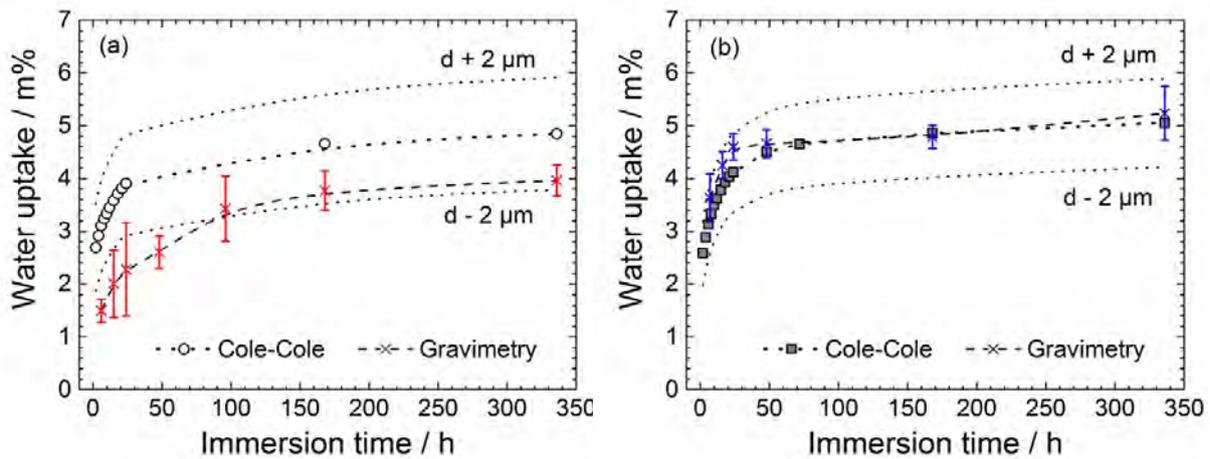


Figure III.22 : Comparaison des prises en eau (%m) obtenues par la méthode gravimétrique ou par le diagramme de Cole-Cole (Équation III.7) pour les revêtements : (a) NCC et (b) CC au cours du temps d’immersion dans la solution de NaCl 0,5 M.

similaires. Après un jour d’immersion, l’eau pénètre plus lentement dans le revêtement. Cela conduit à une légère augmentation de la prise en eau. A la fin du test (2 semaines), la prise en eau du CC est plus importante que celle du NCC (5,7 % comparée à 5,1 %, respectivement). Ce phénomène est relié à la lixiviation du chromate pendant le test. Après 2 semaines d’immersion, 4 - 5 % SrCrO_4 ont été relargués, ce qui correspond à 0,64 - 0,80 % de la masse du revêtement. Pour le système NCC, un écart entre les deux méthodes est observée. Ce phénomène pourrait être expliqué par la présence de pores plus gros et/ou plus nombreux (Figure III.13b) dans ce revêtement qui permettrait à l’eau de ressortir plus facilement lors de l’étape de séchage (papier absorbant) avant la pesée de l’échantillon. Un point intéressant est que les deux méthodes (gravimétrie et SIE) montrent bien que la prise en eau du CC est légèrement plus grande que celle du NCC mais la variation des valeurs au cours de temps d’immersion est similaire.

2.4 Influence de la concentration de l’électrolyte

Dans ce qui précède, il a été montré que la variation des propriétés dans l’épaisseur des revêtements est due à la pénétration de l’eau et des ions (Na^+ et Cl^-). L’effet de la concentration de NaCl a donc été étudié pour le revêtement CC uniquement. Les résultats d’impédance obtenus dans la solution de NaCl 0,5 M seront comparés à ceux obtenus dans

une solution de NaCl 0,05 M. La figure III.23 montre la variation du potentiel de corrosion (E_{corr}) du revêtement CC au cours du temps d'immersion pour les deux concentrations de NaCl. Après 2 h d'immersion, les valeurs de E_{corr} sont quasiment identiques pour les deux

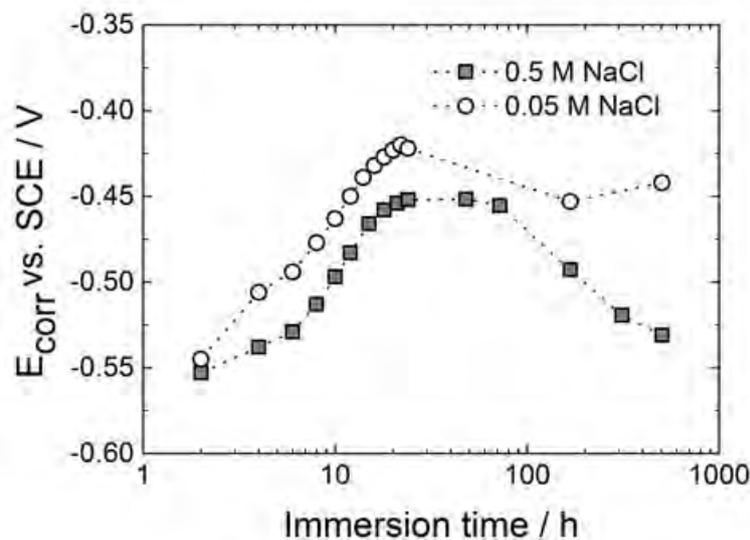


Figure III.23 : Suivi du potentiel de corrosion (E_{corr}) pour le revêtement CC au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M et de NaCl 0,05 M.

solutions de NaCl. Puis, ces valeurs deviennent plus positives. Après 24 h d'immersion, les ions ont atteint le substrat métallique pour les deux solutions. Les résultats d'impédance obtenus pour les deux solutions de NaCl sont quasiment identiques. La figure III.24 montre que les angles de phase, mesurés à 1 kHz pour les deux solutions, sont comparables, et ils diminuent de façon monotone au cours du temps d'immersion.

En appliquant le modèle de Young bi-couche, les données d'impédance obtenues pour les deux solutions de NaCl ont été ajustées afin d'observer les variations des propriétés physiques du revêtement. La figure III.25a montre la comparaison des profils de résistivité pour les deux concentrations de NaCl après 10 h et 504 h d'immersion. Les deux profils de résistivité présentent les mêmes phénomènes physiques. Pour les premiers temps d'immersion, les profils obtenus dans les deux solutions sont parfaitement superposés. Après 504 h d'immersion, la résistivité à l'interface métal/revêtement pour le revêtement en contact avec la solution de NaCl 0,5 M est légèrement plus faible que celle observée dans la solution qui est moins concentrée. Cela pourrait indiquer un léger effet de la concentration de $[Cl^-]$ sur le relargage du chromate de strontium dans l'électrolyte [97]. La figure III.25b montre la variation de permittivité du revêtement au cours du temps

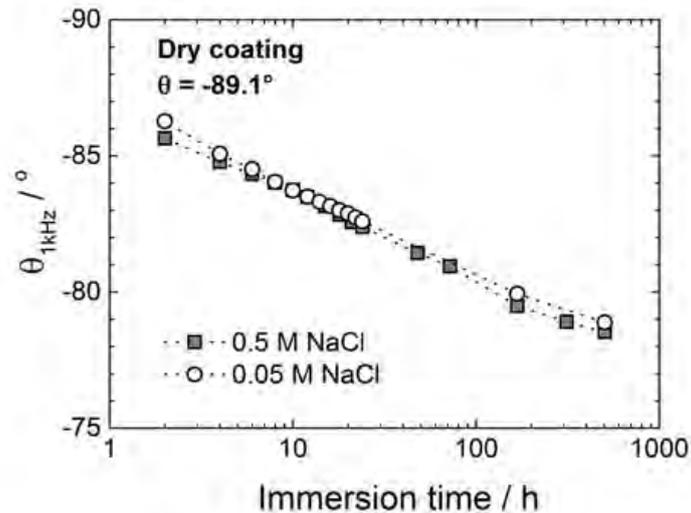


Figure III.24 : Variation de l'angle de phase mesuré à 1 kHz pour le revêtement CC au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 0,5 M et de NaCl 0,05 M.

d'immersion dans les deux électrolytes. L'allure des courbes est similaire pour les deux concentrations de NaCl. Toutefois, en accord avec des travaux antérieurs [104, 109], on note que la permittivité est légèrement plus grande dans la solution de 0,05 M NaCl que dans la solution 0,5 M. Ce résultat indique que la quantité d'eau qui pénètre dans le revêtement est légèrement plus grande dans la solution la moins concentrée de NaCl.

3 Conclusions

Dans ce chapitre, l'analyse des diagrammes d'impédance de revêtements organiques en phase aqueuse contenant ou non des chromates déposés sur l'alliage AA2024 a été présentée en utilisant des modèles différents. Les diagrammes d'impédance mesurés dans des conditions sèches pour les films non-vieillis ont révélé un comportement proche de celui d'une capacité pure. Ils ont donc été analysés à l'aide du modèle en loi de puissance qui correspond à un comportement CPE. Le même modèle a également été appliqué pour la peinture NCC après 1000 h de vieillissement dans la solution chlorurée mais pas pour le système CC vieilli dans les mêmes conditions.

Lors de l'immersion dans la solution agressive, le comportement des deux revêtements s'écarte progressivement de l'idéalité. La modélisation des données d'impédance

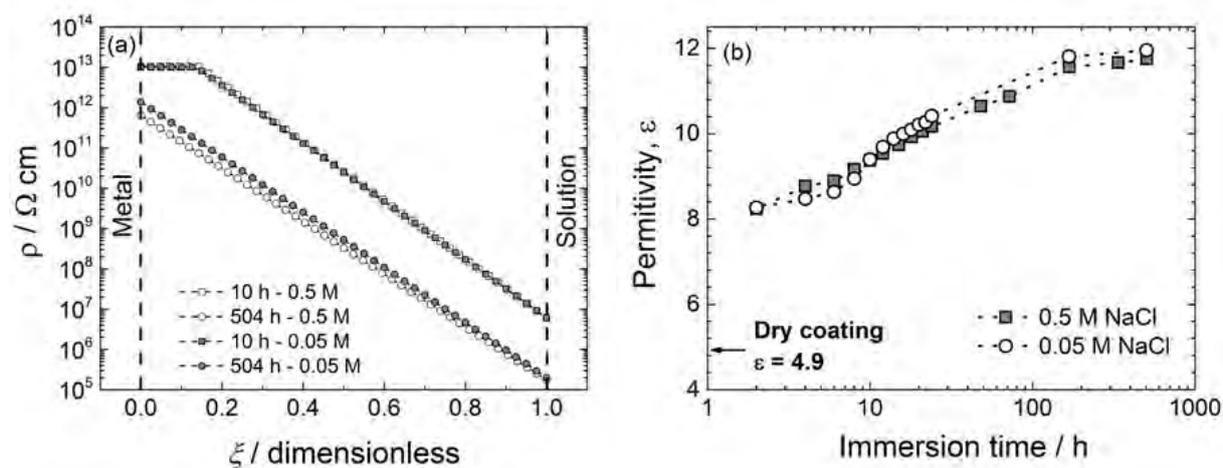


Figure III.25 : (a) Profils de résistivité dans l'épaisseur par analyse des données d'impédance après 10 h et 504 h d'immersion dans différentes concentrations de NaCl indiquées dans la figure, et (b) variation de la permittivité au cours du temps d'immersion pour le revêtement CC.

électrochimique obtenues pour différents temps d'immersion a pu être réalisée en faisant l'hypothèse que le revêtement se présente sous la forme de deux couches (système bi-couche) : (i) une couche interne avec une résistivité constante et (ii) une couche externe présentant une variation exponentielle de sa résistivité en fonction de la position (impédance de Young). L'analyse des données expérimentales a confirmé que la vitesse de pénétration de l'eau est plus rapide que celle des ions et celle-ci affecte plus fortement la permittivité que la résistivité, alors que la diffusion des ions est plus lente et affecte exclusivement la résistivité du revêtement. D'ailleurs, bien que les diagrammes d'impédance pour les peintures NCC et CC soient proches l'un de l'autre, l'ajustement des données d'impédance montre des contributions différentes. La prise en eau des revêtements a pu être déterminée par l'analyse des diagrammes d'impédance ou bien par l'extrapolation à très haute fréquence de la capacité complexe de Cole-Cole. Les valeurs obtenues par les deux méthodes sont quasiment similaires et elles sont en accord avec les mesures gravimétriques. Puisque la méthode de Cole-Cole est une méthode graphique, on peut considérer qu'elle donne des valeurs plus fiables que celles obtenues à l'aide du modèle. La variation de la concentration de Cl^- dans l'électrolyte n'a que peu l'influence sur l'effet barrière du système chromaté : la prise en eau est plus importante et la pénétration des ions est plus lente dans la solution de NaCl moins concentrée.

Chapitre IV

Caractérisation des propriétés actives des revêtements

Sommaire

| | | |
|----------|--|------------|
| 1 | Étude du comportement des revêtements au niveau des blessures : spectres locaux | 87 |
| 1.1 | Potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion | 87 |
| 1.2 | Diagrammes d'impédance locale au-dessus des rayures | 88 |
| 1.2.1 | Reproductibilité des résultats | 88 |
| 1.2.2 | Evolution des diagrammes au cours du temps d'immersion | 90 |
| 2 | Étude des revêtements au niveau des blessures : cartographies à fréquence fixe | 95 |
| 2.1 | Influence de la fréquence appliquée | 95 |
| 2.2 | Suivi du processus d'auto-cicatrisation des revêtements | 98 |
| 3 | Conclusions | 101 |

Dans le chapitre précédent, les propriétés barrière des deux revêtements (chromaté et non-chromaté) ont été principalement étudiées par caractérisation des diagrammes d'impédance. L'analyse des données d'impédance permet non seulement d'observer le profil de résistivité dans toute l'épaisseur du revêtement, mais aussi de déterminer la prise en eau de l'échantillon durant le test. Dans ce chapitre, l'action d'auto-cicatrisation des deux revêtements sera étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL). Dans un premier temps, les diagrammes d'impédance locale seront présentés afin d'étudier les phénomènes qui se produisent dans la rayure en contact avec une solution chlorurée. Des cartographies (2D et 3D) seront ensuite effectuées pour suivre le processus de cicatrisation ou le développement de la corrosion au cours du temps d'immersion dans l'environnement agressif.

1 Étude du comportement des revêtements au niveau des blessures : spectres locaux

En présence de blessures dans les revêtements, l'électrolyte sera directement en contact avec l'alliage d'aluminium 2024 et le processus de corrosion démarrera. Cependant, ce phénomène pourra être ralenti et les défauts protégés si les revêtements libèrent les inhibiteurs de corrosion en quantité suffisante (protection active). Dans cette partie, la SIEL a été utilisée afin de mesurer les impédances au-dessus de la rayure pour les revêtements NCC et CC. Les résultats obtenus permettront d'évaluer et de comprendre l'effet d'auto-cicatrisation des revêtements quand ils présentent un défaut.

1.1 Potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion

La figure IV.1 montre la variation du potentiel de corrosion (E_{corr}) pour les revêtements NCC et CC scarifiés au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM. Les valeurs de E_{corr} pour les deux peintures sont significativement différentes mais demeurent relativement constantes pendant le test. Pour le revêtement CC, E_{corr} est environ 0,35 V plus cathodique que pour le revêtement NCC. Cette différence était d'environ 0,1 V dans

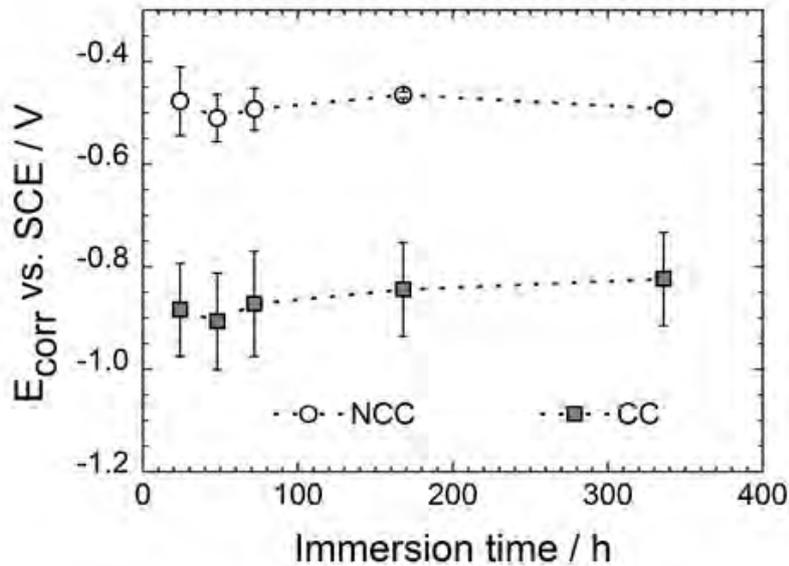


Figure IV.1 : Variation du potentiel de corrosion (E_{corr}) au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM pour les revêtements NCC et CC scarifiés (les barres d'erreur rendent compte des mesures réalisées pour deux échantillons et cinq rayures).

le cas des films intacts (Figure III.7). Le décalage des valeurs de E_{corr} vers des potentiels plus négatifs est attribuable à l'action inhibitrice du chromate de strontium [38, 39, 42, 100, 110, 112]. En effet, l'effet de l'inhibiteur sur la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 conduit à une diminution significative de la densité des courants cathodique et anodique. Les différences entre les valeurs de E_{corr} pour les deux revêtements confirment le rôle du chromate qui diminue fortement la réduction de l'oxygène sur les particules intermétalliques de l'alliage au niveau de la rayure, et également renforce le film d'oxyde avec la formation de l'oxyde de chrome (Réaction I.11).

1.2 Diagrammes d'impédance locale au-dessus des rayures

1.2.1 Reproductibilité des résultats

L'alliage d'aluminium 2024 se corrode principalement sous forme de corrosion localisée due à la présence des particules intermétalliques. Ce phénomène se produit dans la rayure quand la solution électrolytique est en contact avec le substrat métallique. Les diagrammes locaux caractérisent le système sur une petite zone, de l'ordre de 1 mm². Cette surface analysée est beaucoup plus petite comparativement à la longueur de la rayure (environ 3

1. Étude du comportement des revêtements au niveau des blessures : spectres locaux

cm). Des diagrammes d'impédance locale ont donc été réalisés pour différentes positions au-dessus des rayures afin de vérifier la reproductibilité des mesures, et d'observer de possibles hétérogénéités de la corrosion. La figure IV.2 montre six mesures différentes obtenues après 24 h d'immersion pour les revêtements NCC et CC. Les diagrammes locaux

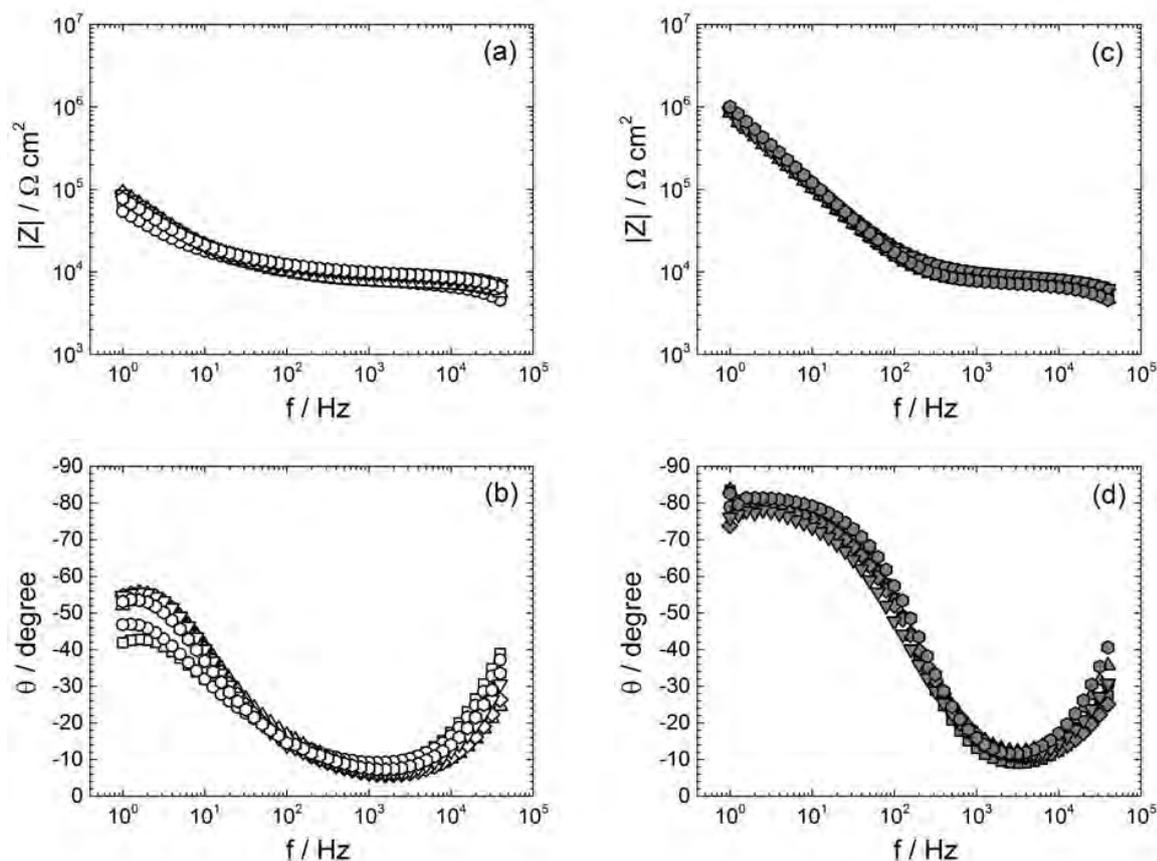


Figure IV.2 : Diagrammes d'impédance locale (coordonnées de Bode) obtenus au-dessus de la rayure pour les revêtements NCC (a, b) et CC (c, d) après 24 h d'exposition à la solution de NaCl 1 mM. Six mesures indépendantes sont reportées pour montrer la reproductibilité.

du CC sont quasiment superposés, ce qui traduit une bonne reproductibilité des résultats d'impédance. Cependant, les courbes d'impédance obtenues pour le NCC ne sont pas totalement identiques. Comme cela sera montré plus loin, la corrosion apparaît dans la rayure mais cette dégradation n'est pas homogène et cela conduit à une plus grande variation des réponses d'impédance locale (Figures IV.2a et b).

Les diagrammes d'impédance locale pour les deux revêtements présentent la même allure dans la partie à haute fréquence ($f > 1 \text{ kHz}$) avec la présence d'une constante de temps additionnelle qui est due à l'impédance ohmique locale [46, 121]. Ainsi, la partie à

très haute fréquence ne sera pas discutée car elle n'est pas représentative des processus interfaciaux. Pour la peinture CC, autour de 1 Hz, les points commencent à être dispersés (Figure IV.2d). Ceci indique que, dans la configuration du système utilisé, la plus grande valeur d'impédance qui peut être précisément mesurée est d'environ $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

1.2.2 Evolution des diagrammes au cours du temps d'immersion

La figure IV.3 montre les diagrammes d'impédance locale pour le revêtement CC obtenus au-dessus de la rayure pour différents temps d'immersion. Le module de l'impédance augmente significativement jusqu'à 336 h d'immersion puis se stabilise. En coordonnées

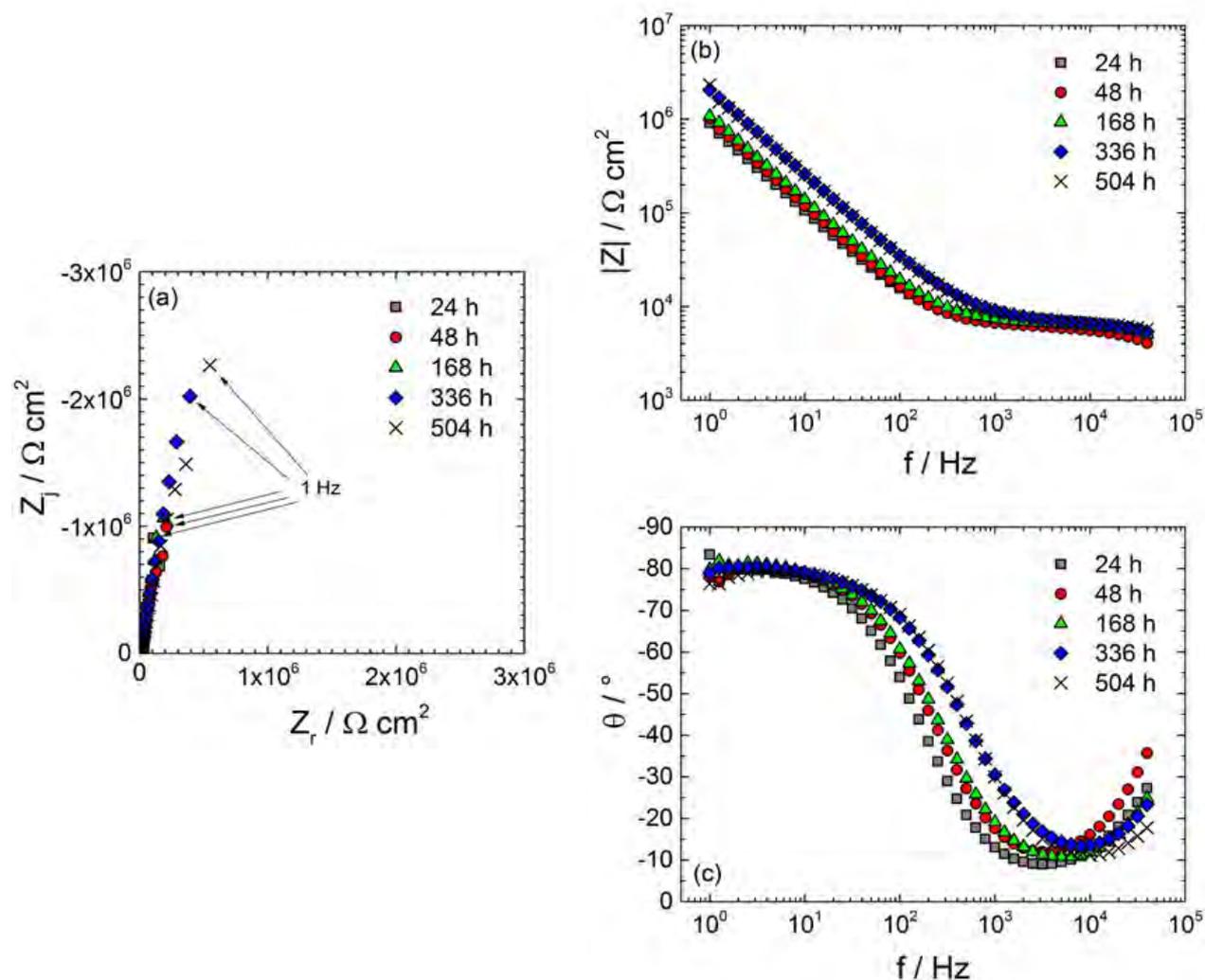


Figure IV.3 : Diagrammes d'impédance locale obtenus pour le revêtement CC au-dessus de la rayure pour différents temps d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM : (a) coordonnée de Nyquist et (b, c) coordonnées de Bode.

1. Étude du comportement des revêtements au niveau des blessures : spectres locaux

de Bode, on note que les valeurs de l'angle de phase à basse fréquence (< 30 Hz) sont parfaitement superposés pour les temps d'immersion les plus longs. Ces résultats montrent qu'une couche protectrice s'est formée durant la première semaine d'immersion.

Pour le système non-chromaté, deux zones différentes ont été observées dans la rayure (Figure IV.4) : (i) une zone avec un dépôt noir et (ii) une zone corrodée. Le spectre

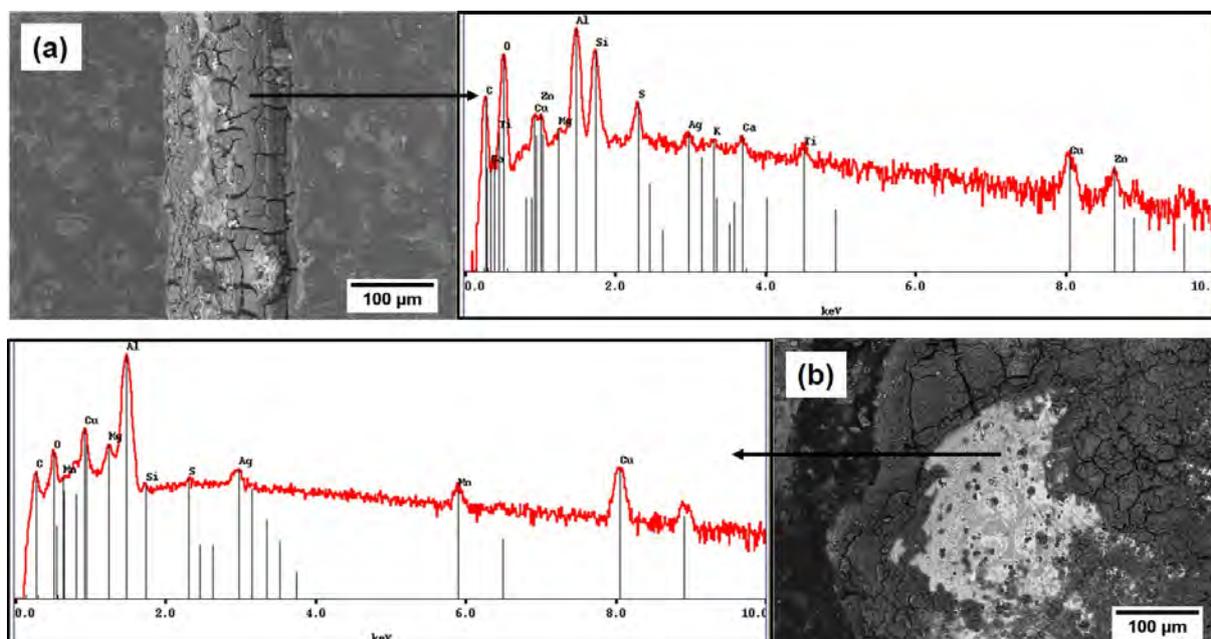


Figure IV.4 : Micrographies obtenues au MEB et spectres EDS correspondants pour le revêtement NCC après un mois d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM : (a) dépôt noir dans la rayure et (b) zone corrodée.

EDS des produits noirs formés dans la blessure montre la présence des pics du zinc, du silicium et du soufre qui indiqueraient la présence de l'oxyde de zinc et du phosphosilicate qui ont été incorporés dans le revêtement NCC pour remplacer les chromates. Pour la zone corrodée, les pics de l'aluminium, du cuivre et du magnésium qui caractérisent les particules intermétalliques (Al_2CuMg) sont nettement visibles. Les pics du zinc, du silicium et du soufre n'apparaissent pas dans cette zone, ce qui pourrait s'expliquer par le développement de la corrosion à ces endroits-là.

Les diagrammes d'impédance locale montrent des résultats différents au niveau de ces deux zones (Figure IV.5). Dans la zone avec les dépôts noirs, les diagrammes d'impédance locale sont caractérisés par une seule boucle capacitive et l'impédance mesurée au-dessus de cette partie augmente légèrement au cours du temps d'immersion (Figure IV.5a).

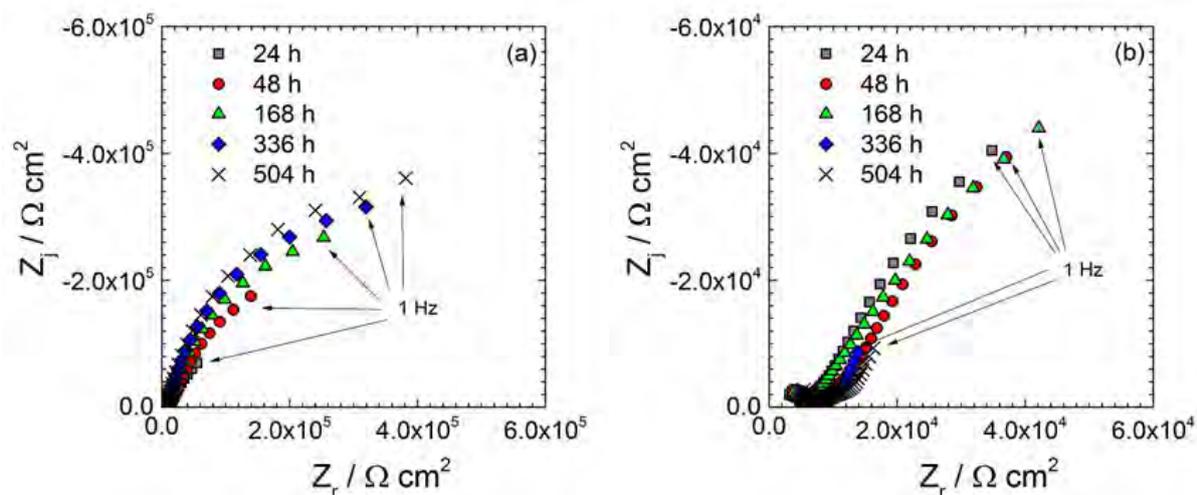


Figure IV.5 : Diagrammes d'impédance locale pour le revêtement NCC (coordonnées de Nyquist) obtenus au-dessus de la rayure au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM dans deux zones différentes : (a) point non-corrodé et (b) point corrodé.

Sur la zone dans laquelle des produits de corrosion ont été observés, les diagrammes d'impédance locale sont également constitués par une seule constante de temps mais la valeur d'impédance diminue progressivement avec le temps d'immersion (Figure IV.5b).

La figure IV.6 compare les diagrammes d'impédance locale obtenus au-dessus des deux zones après 24 h et 504 h d'immersion pour le revêtement NCC. En présence des produits

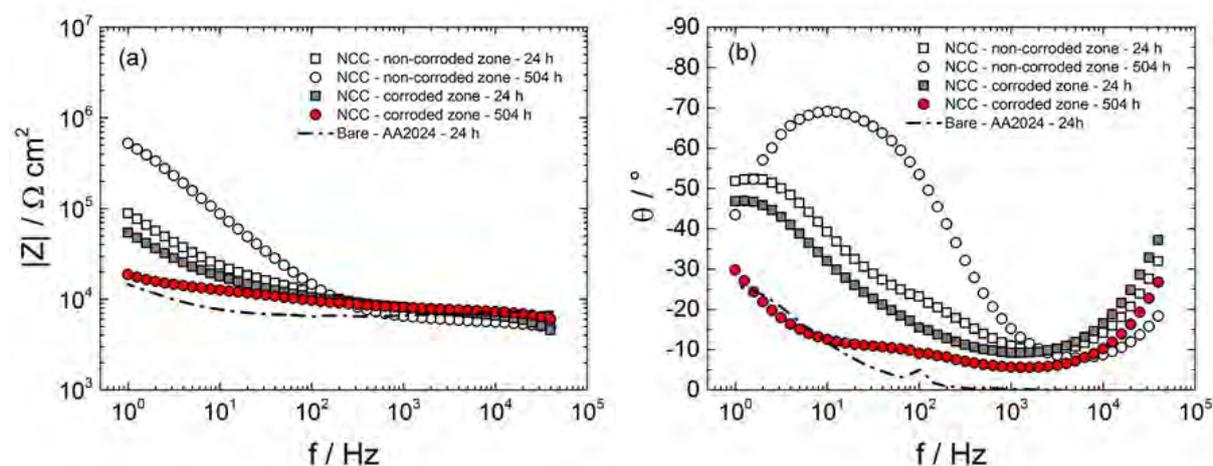


Figure IV.6 : Diagrammes d'impédance locale (coordonnées de Bode) obtenus pour le revêtement NCC au-dessus de la rayure après 24 h et 504 h d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM : point non-corrodé (symboles vides) et point corrodé (symboles pleins). La ligne pointillée correspond au diagramme d'impédance locale de l'alliage d'aluminium 2024 nu obtenu après 24 h d'immersion.

noirs (zone non corrodée), le module de l'impédance augmente légèrement entre 24 h et

504 h d'immersion (de 1.10^5 à $5.10^5 \Omega.cm^2$). Ce résultat s'expliquerait par une action protectrice des produits formés. En revanche, dans la zone corrodée, l'allure du diagramme d'impédance change quand le temps d'immersion augmente. Après 24 h d'immersion, le diagramme obtenu au-dessus de la zone corrodée à la même allure que celui obtenu dans l'autre zone, mais le module de l'impédance est légèrement plus faible. Après 504 h d'immersion, le module de l'impédance sur la zone corrodée diminue significativement de 6.10^4 à $2.10^4 \Omega.cm^2$, et le diagramme d'impédance est quasiment similaire à celui obtenu sur la plaque d'alliage d'aluminium 2024 non revêtue. Ce résultat confirme qu'il n'y a aucune protection dans cette zone, et la corrosion se développe rapidement.

À partir des diagrammes d'impédance locale obtenus pour les deux revêtements, il est possible d'extraire graphiquement trois paramètres : le module de l'impédance à basse fréquence (Z_{1Hz}) et les paramètres du CPE, α et Q , qui traduisent un comportement non-idéal (Figure IV.7). Pour la peinture CC, les valeurs de α et Q ont pu être déterminées graphiquement avec une bonne précision [122]. Dans le cas du revêtement NCC, ces valeurs ne peuvent pas être déterminées dans la zone corrodée. Pour cette raison, les figures IV.7b et IV.7c ne reportent pas les valeurs de α et Q pour les diagrammes obtenus au-dessus de la zone corrodée.

La figure IV.7a montre, pour le revêtement CC, une augmentation progressive du module Z_{1Hz} jusqu'à 72 h d'immersion puis, le module se stabilise jusqu'à la fin du test, autour de $2.10^6 \Omega.cm^2$. Pour le revêtement NCC, les modules à basse fréquence obtenus au-dessus de la blessure sont nettement plus faibles que ceux mesurés pour le revêtement CC. Pour les premiers temps d'immersion, les valeurs de Z_{1Hz} dans les deux zones (corrodée et non-corrodée) sont comparables et sont dix fois plus faibles que ceux obtenus au-dessus de la rayure du système chromaté. Après 72 h d'immersion, le module de l'impédance à 1 Hz pour la zone non-corrodée reste constant, alors qu'au niveau des zones corrodées, la valeur de Z_{1Hz} diminue progressivement au cours du temps d'immersion. Pour le NCC, ces résultats s'expliquent par le fait qu'au début de l'immersion, les produits noirs se forment dans toute la rayure et le module de l'impédance varie peu quelle que soit la zone analysée. Puis, lorsque le temps d'immersion augmente, la corrosion se développe dans certaines zones de la rayure et le module diminue fortement.

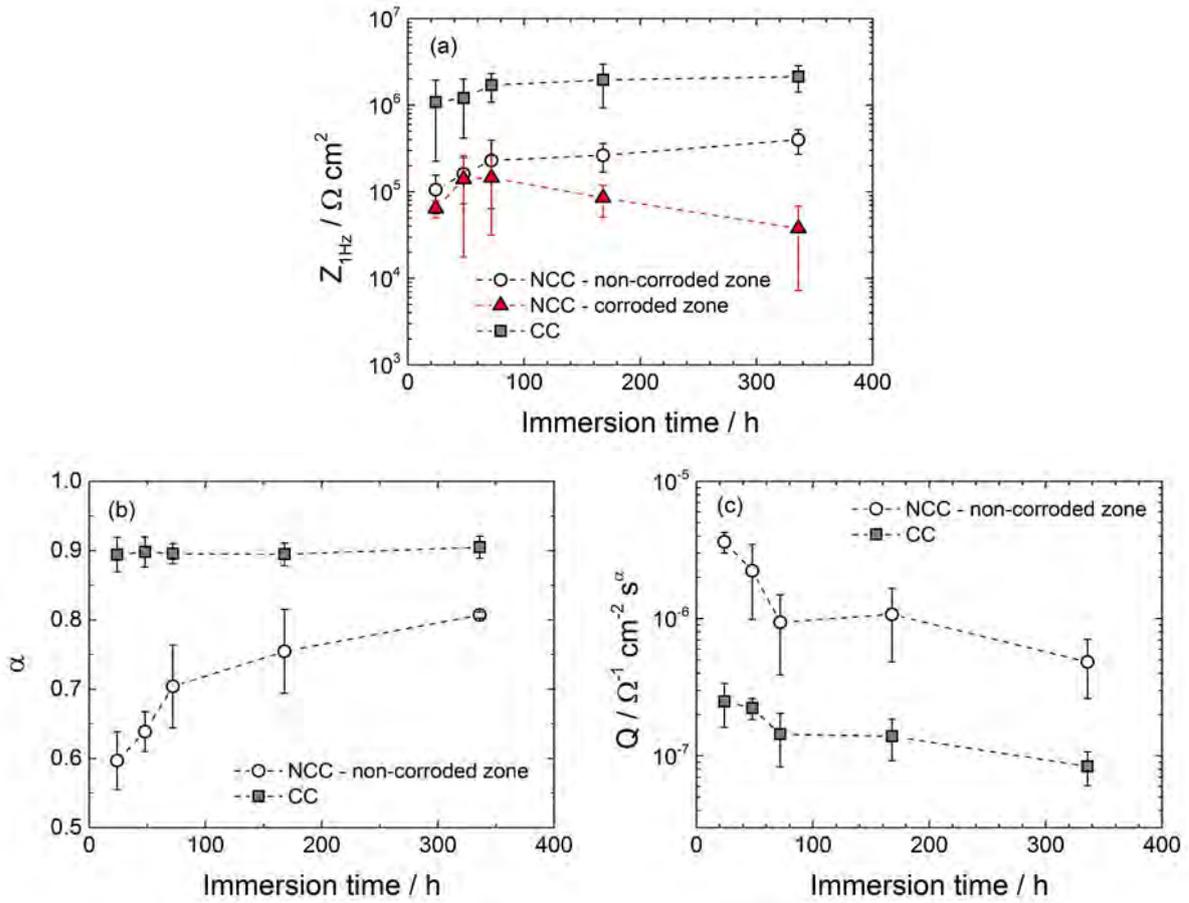


Figure IV.7 : Variation des paramètres extraits des diagrammes d'impédance locale au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM : (a) Module de l'impédance à basse fréquence (1 Hz), (b, c) paramètres du CPE (α et Q) pour les revêtements NCC et CC.

L'effet de protection est également observé par les évolutions des paramètres du CPE au cours du temps d'immersion dans la solution agressive de NaCl 1 mM. La figure IV.7b montre une valeur de α quasi-indépendante (autour de 0,9) du temps d'immersion pour le revêtement CC et des valeurs de Q faibles (de l'ordre de $10^{-7} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$) (Figure IV.7c). Cela est en accord avec l'existence d'une couche protectrice dans la blessure dès le début du test. De plus, les valeurs de Q diminuent légèrement au cours du temps d'immersion. Ce comportement, en accord avec l'augmentation de $Z_{1\text{Hz}}$, traduit un renforcement des propriétés protectrices de la couche d'oxyde au niveau de la rayure grâce à la présence de l'inhibiteur chromaté [38–41].

Pour le revêtement NCC, les valeurs de α augmentent avec l'augmentation du temps d'immersion, de 0,6 après 24 h à 0,8 après 336 h d'immersion, mais ces valeurs sont

2. Étude des revêtements au niveau des blessures : cartographies à fréquence fixe

toujours plus petites que celles obtenues pour le revêtement CC (Figure IV.7b). D'autre part, les valeurs de Q pour le film NCC diminuent quand le temps d'immersion augmente. Elles sont dix fois plus grandes que celles obtenues pour le CC. Dans ce cas, elles sont de l'ordre d'une capacité de double couche. À partir de ces résultats, on peut considérer que les propriétés de protection active du revêtement NCC ne sont pas performantes, en particulier pour la protection sur le long terme même si la présence des dépôts noirs limite le développement de la corrosion.

2 Étude des revêtements au niveau des blessures : cartographies à fréquence fixe

Les diagrammes d'impédance locale obtenus au-dessus des rayures ont montré l'effet de cicatrisation des inhibiteurs chromatisés pour le revêtement CC. Dans ce qui suit, des tracés en mode cartographie (2D et 3D) ont été utilisés afin de suivre plus visuellement cet effet de cicatrisation.

2.1 Influence de la fréquence appliquée

Les cartographies à fréquence fixe permettent de suivre l'évolution du module de l'impédance (ou de l'admittance) dans une zone choisie au-dessus et autour de la blessure. Le choix de fréquence est important. La figure IV.8 compare des modules de l'admittance au-dessus de la rayure pour les revêtements NCC et CC obtenus après 504 h d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM. A haute fréquence ($f > 1$ kHz), les courbes rendent compte de l'effet de la chute ohmique et des distributions de courant et potentiel [46, 83]. Autour de 1 kHz, les modules d'admittance dans la rayure pour les deux systèmes de peinture sont relativement proches, mais quand la fréquence diminue, la différence observée entre les revêtements devient plus marquée. En particulier à basse fréquence ($f = 1$ Hz), la valeur d'admittance mesurée au-dessus de la zone corrodée pour la peinture NCC est proche de celle obtenue pour la plaque de AA2024 nu. Au contraire, la valeur d'admittance obtenue au-dessus de la rayure pour le revêtement CC est similaire à celle obtenue au-dessus de

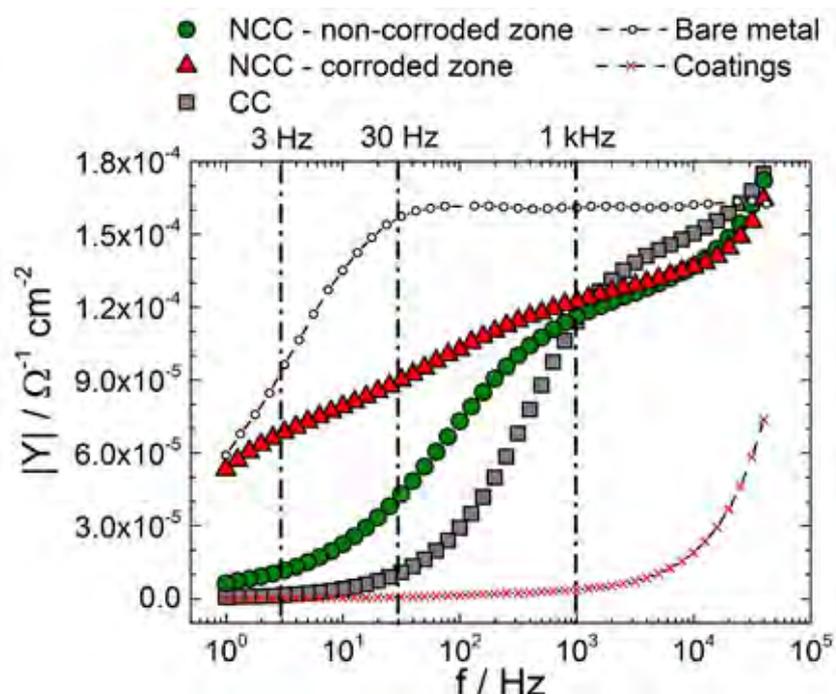


Figure IV.8 : Modules de l'admittance locale obtenus au-dessus de la rayure pour les revêtements NCC et CC après 504 h d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM. Comparaison avec les diagrammes locaux obtenus pour la plaque de AA2024 nu et au-dessus de la partie revêtue par le revêtement CC.

la partie revêtue. Ces résultats soulignent qu'en fonction de la fréquence utilisée des phénomènes différents pourront être observés.

Trois fréquences différentes (1 kHz, 30 Hz et 3 Hz) ont été choisies pour montrer l'effet de ce paramètre. La figure IV.9 montre les cartographies en 3D réalisées pour les trois valeurs de fréquence pour les revêtements NCC et CC après 1 mois d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM. Les cartographies réalisées à 1 kHz (Figure IV.9a et IV.9d) montrent que les rayures pour les deux revêtements sont clairement visibles et les valeurs d'admittance dans ces zones sont similaires. Il est important de souligner qu'après un mois d'immersion dans la solution électrolytique, aucun pic d'admittance associé au phénomène de délamination du revêtement [78] n'est présent sur les bords de la rayure pour les deux peintures. Ces résultats montrent des bonnes propriétés d'adhérence, quels que soit les pigments incorporés dans la peinture. La bonne adhérence serait principalement liée à la base polymère du revêtement et au pré-traitement de surface. Pour les fréquences de 30 Hz et 3 Hz, les cartographies montrent que les valeurs d'admittance dans la rayure du CC (Figure IV.9e et IV.9f) sont plus faibles que celles mesurées pour le NCC (Figure IV.9b

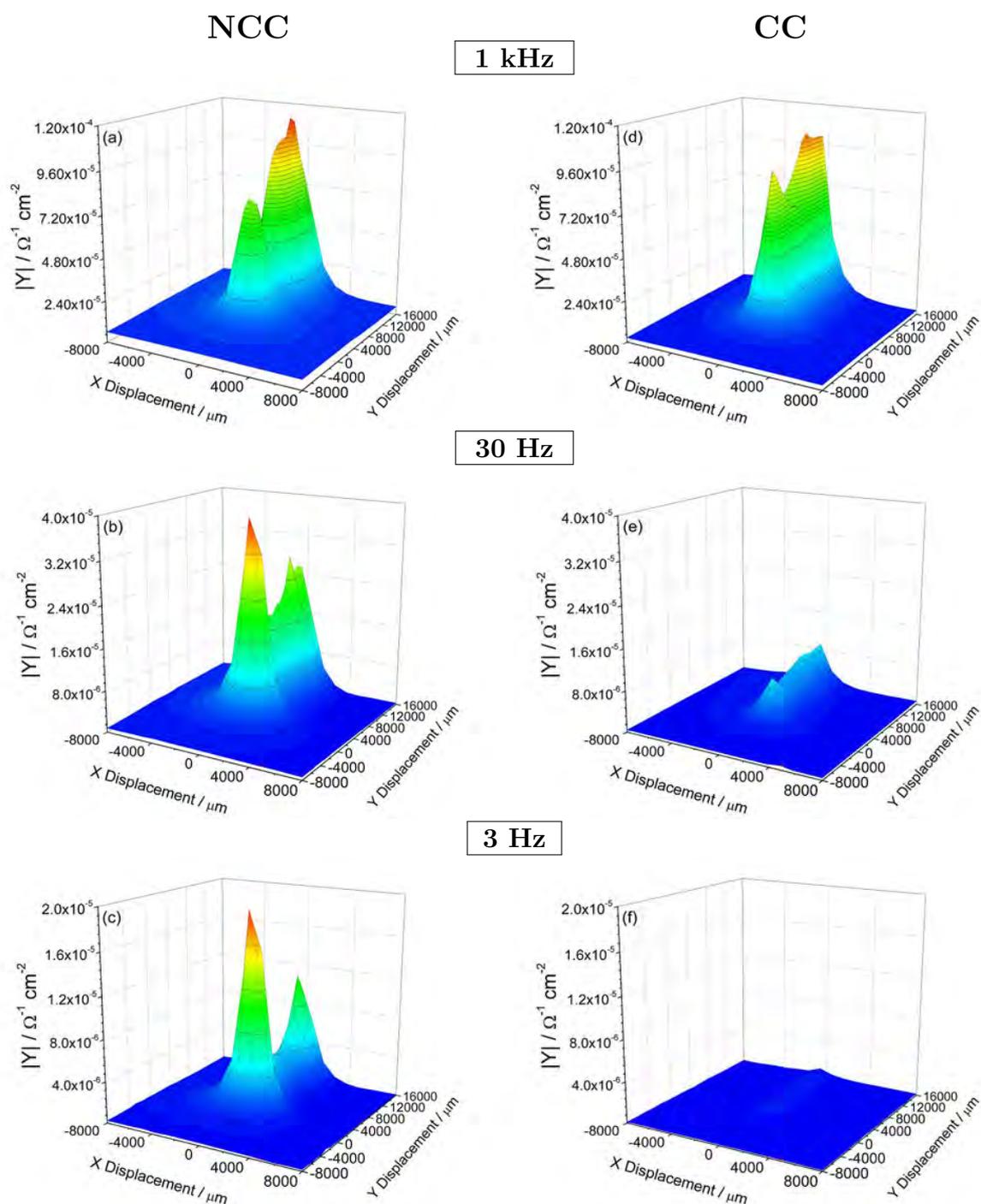


Figure IV.9 : Cartographies SIEL réalisées à 1 kHz, 30 Hz et 3 Hz pour les revêtements NCC (a, b, c) et CC (d, e, f) après un mois d’immersion dans la solution de NaCl 1 mM.

et IV.9c). Dans le cas du NCC, les zones corrodées et non-corrodées peuvent facilement être observées, en particulier à 3 Hz, où les deux zones sont bien séparées (deux pics d’admittance sont présents dans la rayure, qui correspondent à des points avec des produits de corrosion (Figure IV.9c)). Pour le revêtement CC, les valeurs d’admittance mesurées à 3 Hz dans la rayure sont du même ordre de grandeur que celles obtenues au-dessus de

la partie revêtue ; cela explique qu'à cette échelle, la rayure n'est plus visible dans la cartographie réalisée à 3 Hz (Figure IV.9f). On peut donc conclure qu'une faible valeur de fréquence est appropriée pour observer le processus d'auto-cicatrisation, dans ce cas, lié au relargage des chromates de la peinture CC dans la rayure.

2.2 Suivi du processus d'auto-cicatrisation des revêtements

Afin d'évaluer la protection active des inhibiteurs pour les deux revêtements, les mesures de SIEL ont été effectuées en mode cartographie 3D au-dessus de la zone possédant une blessure, à la fréquence de 3 Hz et au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM (Figure IV.10). Après 24 h d'immersion, l'admittance du CC est significativement plus faible que celle du NCC, ce qui montre que l'action d'auto-cicatrisation par les chromates est rapide et efficace. Pour le CC, les valeurs d'admittance dans la rayure diminuent progressivement au cours du temps d'immersion, cela indique une amélioration de la protection contre la corrosion dans la rayure. Ces résultats sont en bon accord avec les diagrammes d'impédance locale (Figure IV.3 et IV.7). Après 168 h d'immersion, la blessure devient quasiment invisible (à ces échelles) (Figure IV.10f). Pour la peinture NCC, une diminution de l'admittance est observée entre 24 h et 48 h d'immersion (Figures IV.10a et IV.10b) qui peut être expliquée par la présence d'un dépôt noir dans la rayure (Figure IV.4a). Après 168 h d'immersion, un pic d'admittance est présent sur la cartographie (Figure IV.10c), lié à l'apparition du phénomène de corrosion localisée (Figure IV.4b).

Finalement, il est intéressant d'étudier le processus d'auto-cicatrisation pour le revêtement chromaté avec une large blessure. La figure IV.11 compare les cartographies (en 2D) réalisées à 3 Hz au-dessus de la rayure de 110 μm et d'une rayure de 1000 μm de large pour le revêtement CC au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM. Après 3 h d'immersion, l'influence de la différence de taille des rayures peut être clairement observée. Les valeurs d'admittance sont similaires quelle que soit la position dans la rayure la plus fine (Figure IV.11a). Au contraire, au centre de la large blessure, le module d'admittance est plus élevé qu'au bord (Figure IV.11d). Ces résultats montrent que la quantité de chromates relargués est suffisante pour induire rapidement le phénomène d'auto-cicatrisation dans la rayure étroite, alors que pour la rayure large, les chromates

2. Étude des revêtements au niveau des blessures : cartographies à fréquence fixe

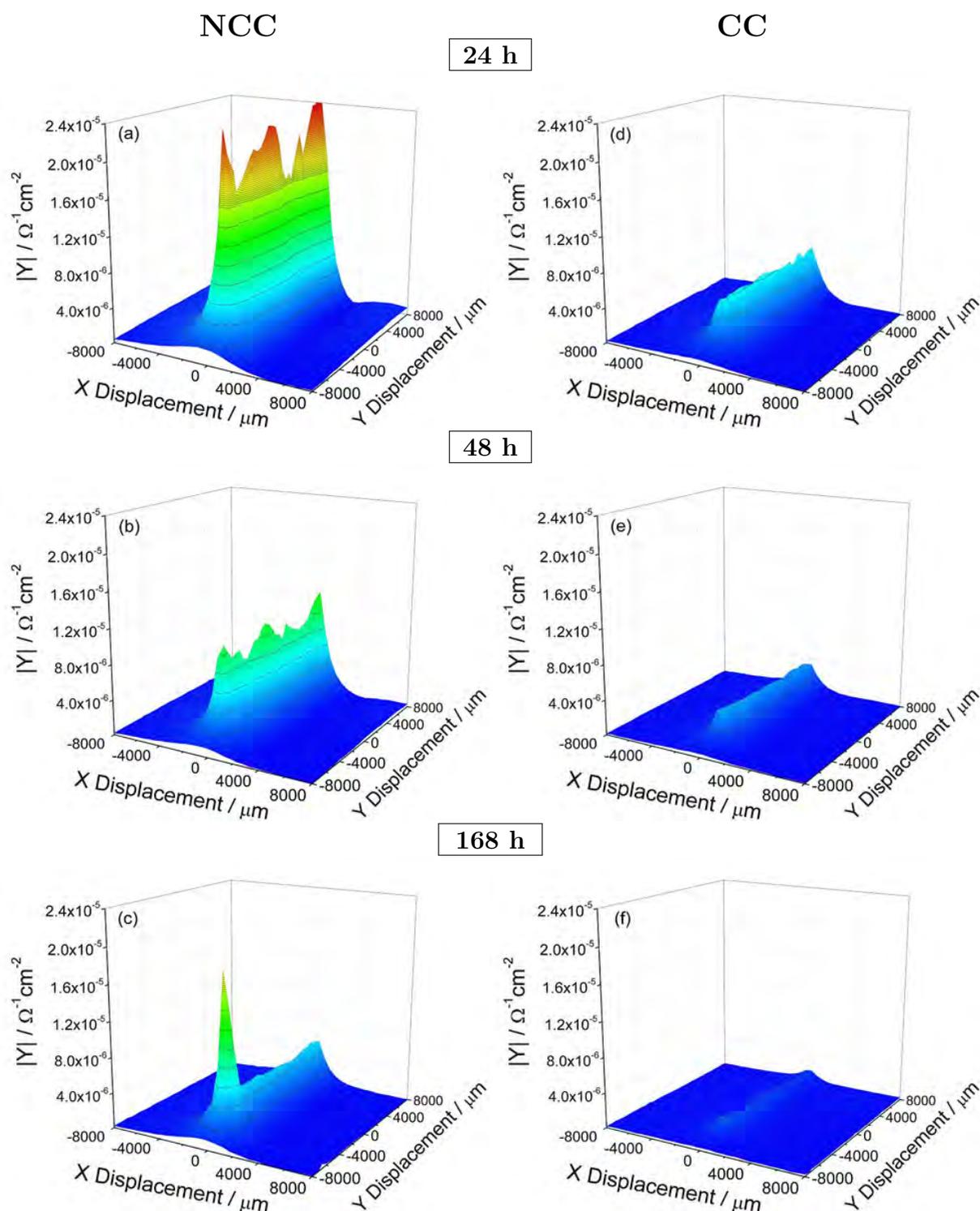


Figure IV.10 : Cartographies SIEL réalisées à 3 Hz après 24 h, 48 h et 168 h d'immersion dans la solution de NaCl 1 mM pour les revêtements NCC (a, b, c) et CC (d, e, f).

n'ont pas encore atteint le centre de la blessure. Après 72 h d'immersion, l'effet d'auto-cicatrisation est bien visible pour la rayure fine, qui se caractérise par la diminution des

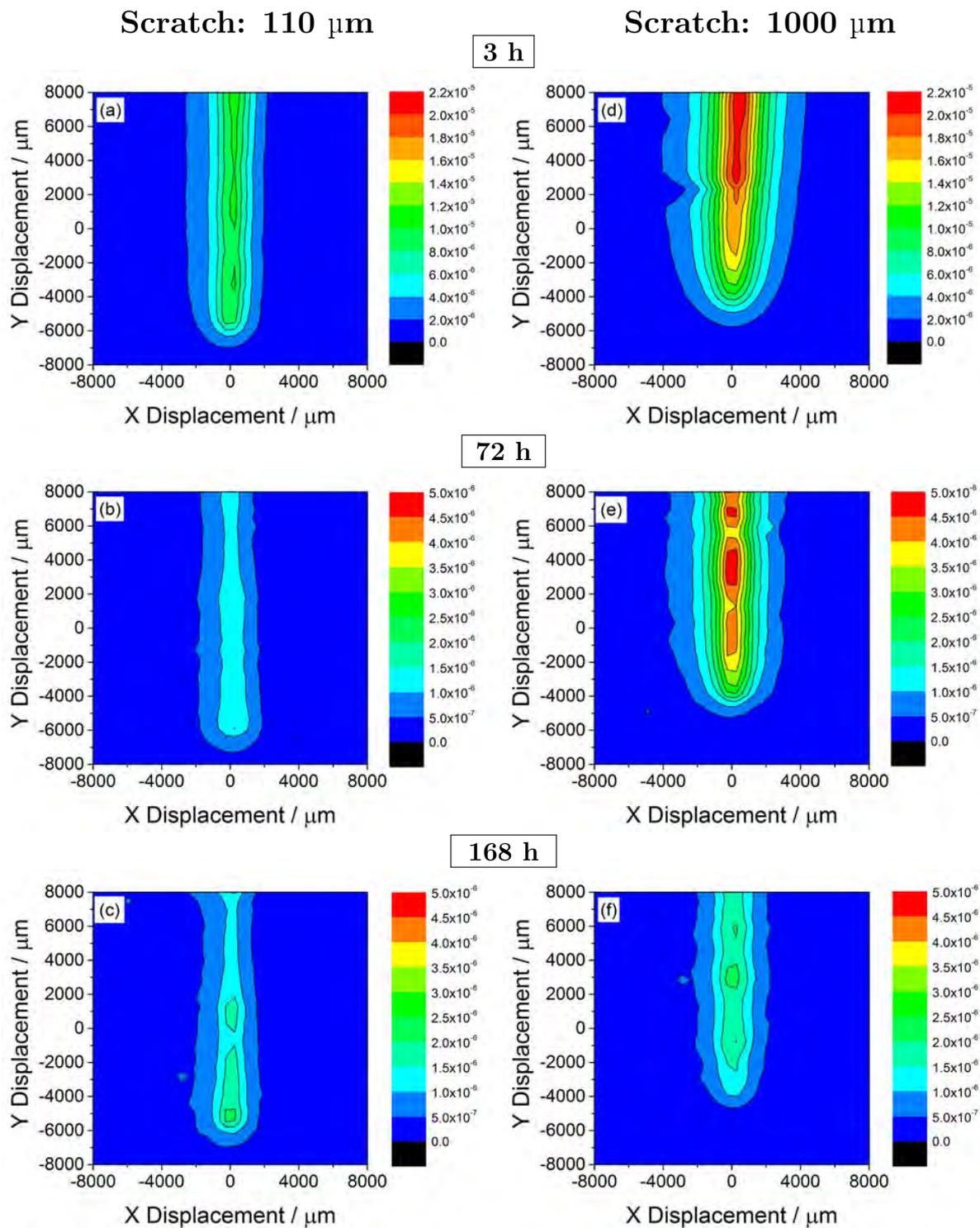


Figure IV.11 : Cartographies SIEL réalisées à 3 Hz après 3 h, 72 h et 168 h d’immersion dans la solution de NaCl 1 mM pour le revêtement CC : (a, b, c) largeur de la rayure 100 μm et (d, e, f) largeur de la rayure 1000 μm.

valeurs d’admittance dans la blessure (Figure IV.11b). Pour la large rayure, les modules d’admittance obtenus dans la blessure ont significativement diminué, mais les valeurs

déterminées au centre sont toujours plus élevées (Figure IV.11e). Le point intéressant est qu'après 168 h d'immersion, le phénomène d'auto-cicatrisation se poursuit dans la large rayure (Figure IV.11f). La diminution importante de l'admittance confirme l'action inhibitrice des chromates et la formation d'une couche protectrice dans la rayure. Après 168 h d'immersion, la différence de taille entre les deux blessures n'est plus discernable. Ces résultats montrent que l'inhibition de corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 est contrôlée par le relargage et le transport des espèces chromatées à partir de la peinture jusqu'au centre de la rayure. Cela confirme qu'au départ, la réaction cathodique sur les particules intermétalliques est limitée par la présence des chromates relargués dans l'électrolyte (déplacement de la valeur de E_{corr} vers la zone cathodique (Figure IV.1)). Pour des temps d'immersion plus longs, la quantité de chromates dans la rayure augmente progressivement, ce qui améliore la passivation anodique à la surface de l'alliage.

3 Conclusions

Dans ce chapitre, l'effet d'auto-cicatrisation apporté par les revêtements organiques en phase aqueuse contenant des inhibiteurs chromatés (CC) ou non-chromatés (NCC) a été étudié à l'aide de la technique d'impédance électrochimique locale (SIEL). Le rôle des chromates sur la protection active a d'abord été mis en évidence par des différences significatives entre les valeurs de E_{corr} pour les deux systèmes en fonction du temps d'immersion dans la solution chlorurée. L'action des chromates est homogène dans toute la blessure. L'évolution des diagrammes d'impédance locale pour le revêtement CC a montré l'effet d'auto-cicatrisation au niveau de la blessure dès le début du test et la formation d'une couche protectrice stabilisée après 336 h d'immersion. Au contraire, des différences sur les diagrammes locaux obtenus pour le revêtement NCC ont été observées à cause de l'action hétérogène des inhibiteurs incorporés dans ce système. Les résultats d'impédance obtenus après 168 h d'immersion ont montré qu'il n'y a aucune protection dans certaines zones de la rayure et la corrosion se développe rapidement. Les variations des paramètres tels que Z_{1Hz} , α et Q permettent de comparer l'efficacité des inhibiteurs. Plus les inhibiteurs sont performants, plus les valeurs de Z_{1Hz} et α sont élevées, et moins les valeurs de Q sont importantes.

Les phénomènes se déroulant dans la rayure pour les deux revêtements peuvent être aisément observés par des mesures en mode cartographie (2D et 3D). Les résultats obtenus ont montré que lorsque la fréquence analysée est petite (3 Hz), les phénomènes d'auto-cicatrisation pour le système chromaté ou le développement de la corrosion pour le système non-chromaté sont très visibles. La largeur de la rayure affecte seulement la vitesse de formation de la couche protectrice dans la blessure (revêtement CC). Pour une fréquence élevée (1 kHz), les cartographies obtenues ont prouvé que les deux systèmes présentent une bonne adhérence avec le substrat.

Tous les résultats obtenus sont des points importants afin d'évaluer les performances des inhibiteurs incorporés dans le système de peinture pour la protection active. La technique d'impédance locale a également permis d'observer l'adhérence du revêtement en présence d'un défaut.

Conclusions générales

L'objectif principal de cette thèse était d'utiliser les techniques d'impédance globale et locale pour mieux comprendre les mécanismes de dégradation lors de l'exposition à un environnement agressif, de primaires de peintures en phase aqueuse pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024. Ce travail a été orienté pour établir une méthodologie qui permettra d'évaluer de nouveaux revêtements contenant des inhibiteurs écologiques, en vue de remplacer des composés à base de chrome hexavalent.

Si l'on reprend le cheminement suivi au cours de ces travaux de thèse, les principales conclusions sont les suivantes :

Les mesures d'impédance dans des conditions sèches (en contact avec Hg) pour les revêtements non-vieillis montrent un comportement proche de celui d'un CPE. Le modèle en loi de puissance a donc été utilisé pour l'analyse des diagrammes d'impédance expérimentaux de ces revêtements afin de déterminer leurs propriétés physiques initiales. Après 1000 h de vieillissement dans une solution de NaCl 0,5 M, le résultat d'impédance du NCC vieilli présente toujours un comportement CPE, alors que celui du revêtement CC vieilli s'écarte fortement du comportement initial. Ce phénomène est dû au relargage progressif du chromate de strontium durant l'immersion, ce qui a été vérifié et quantifié par la spectroscopie UV-visible.

Lors de l'immersion dans les solutions de NaCl (condition humide), le comportement des deux revêtements s'écarte progressivement de l'idéalité. L'analyse des données d'impédance a été réalisée à l'aide d'un modèle bi-couche : une partie interne, à côté du métal, avec une résistivité constante, et une partie externe avec une variation exponentielle de la résistivité le long de l'épaisseur, qui résulte d'une pénétration inhomogène de la solution électrolytique

dans le revêtement. L'impédance de la couche externe correspond à la combinaison en parallèle de l'impédance de Young et de la résistivité des pores. Les résultats obtenus confirment que l'eau pénètre plus rapidement que les ions (Na^+ et Cl^-) de la solution. Le profil de résistivité est attribué à un gradient local en ions de la solution dans le revêtement. À cause de la présence d'ions dans le revêtement, la résistivité à l'interface revêtement/électrolyte (ρ_δ) obtenue dans des conditions humides diminue significativement par rapport à celle obtenue dans des conditions sèches (cinq décades). Pour le système chromaté, la lixiviation du chromate de strontium durant le test a conduit à une diminution en continu non seulement de ρ_δ , mais aussi de ρ_0 (à l'interface substrat/revêtement). Bien que les diagrammes d'impédance pour les deux peintures soient proches l'un de l'autre, l'analyse des données d'impédance montre qu'ils relèvent de contributions différentes : les valeurs de R_{pore} obtenues pour le NCC sont dix fois plus petites que celles obtenues pour le CC ; les valeurs de $Z_{total}(0)$ pour le NCC sont dix fois plus grandes que celles du CC. L'utilisation de ce modèle permet de déterminer la prise en eau des revêtements au cours du temps d'immersion, qui peut également être déterminée par l'extrapolation à très haute fréquence de la capacité complexe de Cole-Cole. Les deux méthodes conduisent à des résultats quasiment identiques et ceux-ci sont en accord avec les mesures gravimétriques. Puisque la méthode de Cole-Cole est une méthode graphique, on peut considérer qu'elle donne des valeurs de capacités plus fiables que celles du modèle. Une étude comparative avec le revêtement chromaté dans la solution de NaCl diluée (0,05 M) a montré que le changement de concentration en Cl^- ne conduit pas à des différences majeures sur l'effet barrière du revêtement chromaté. Ces résultats confirment que dans la solution moins concentrée de NaCl, les ions pénètrent plus lentement dans le revêtement mais la quantité d'eau prise durant l'immersion est plus élevée. Quel que soit le type d'inhibiteurs utilisés, les résultats d'impédance globale ne permettent pas, à eux seuls, d'évaluer la durabilité des revêtements.

Par la suite, des mesures électrochimiques locales visant à caractériser les mécanismes de protection active des deux revêtements ont été réalisées au-dessus d'un défaut artificiel. L'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) est le premier paramètre qui permet d'observer l'effet des inhibiteurs dans la rayure. La valeur de E_{corr} du revêtement chromaté est plus négative que celle du revêtement contenant le mélange des inhibiteurs non-chromatés dès le

début du test. Les diagrammes locaux montrent une augmentation progressive du module d'impédance au cours du temps d'immersion pour le système chromaté. Cependant, pour la peinture non-chromatée, après 168 h d'immersion, des produits de corrosion apparaissent, et les diagrammes locaux obtenus au-dessus de ces points sont proches de ceux obtenus sur le métal nu. L'efficacité des inhibiteurs est également mise en évidence par les variations de $Z_{1\text{Hz}}$, et des paramètres du CPE (α et Q). Des cartographies ont ensuite été réalisées afin de visualiser, d'une part à basse fréquence (3 Hz), l'effet d'auto-cicatrisation pour le système chromaté ou bien le développement de la corrosion pour le système non-chromaté, et d'autre part, à haute fréquence (1 kHz), l'adhérence des deux systèmes. Pour la peinture contenant des espèces SrCrO_4 , quand la largeur de la blessure augmente, la couche protectrice au centre de la rayure se forme plus lentement à cause de la diffusion des chromates mais après quelques jours, la protection est la même que celle obtenue pour une rayure de faible largeur est atteinte.

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis d'obtenir une meilleure connaissance des mécanismes de protection contre la corrosion des revêtements hydrodiluables contenant des pigments inhibiteurs tels que l'effet barrière, l'action d'auto-cicatrisation et l'adhérence autour d'une rayure artificielle dans une solution agressive. Les propriétés barrière du revêtement ont été caractérisées dans des conditions sèches et dans la solution chlorurée. L'application de modèles adaptés (en loi de puissance et Young) a permis d'accéder à la distribution de la résistivité dans l'épaisseur du revêtement. Par contre, ces modèles ne peuvent pas être utilisés pour l'analyse des données d'impédance pour le revêtement chromaté vieilli. Dans des travaux récents, Chen et coll. [123] ont utilisé le modèle de mesures de Voigt (Voigt measurement model, en anglais) qui permet également d'analyser des diagrammes d'impédance. Cette méthode représente une alternative pour traiter les résultats d'impédance qui ne peuvent pas être analysés par le modèle en loi de puissance ou le modèle de Young. Les diagrammes de Cole-Cole, utilisés dans cette thèse, ont ouvert une nouvelle voie pour déterminer la permittivité des revêtements et donc leur prise en eau au cours du temps d'immersion. Les essais réalisés par SIEL ont montré le rôle du Cr(VI) sur l'effet d'auto-cicatrisation dans une blessure artificielle et également le développement de la corrosion dans un défaut du système non-chromaté. Un suivi systématique, couplé à des mesures d'impédance globale et locale, permettra d'évaluer les performances de

Conclusions générales

peintures contenant des inhibiteurs écologiques pour la protection contre la corrosion en positionnant les résultats obtenus par rapport à ceux du système chromaté de référence.

Bibliographie

- [1] C. Vargel. Corrosion de l'aluminium. Dunod, 1999.
 - [2] B. Dubost et P. Sainfort. Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium. Techniques de l'Ingénieur. Matériaux métalliques, MB3, M240.1–M240–24, 1991.
 - [3] C. Baret-Blanc. Etude comparative de la sensibilité à la germination et à la propagation des piqûres des alliages d'aluminium 2024 et 6056. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1997.
 - [4] G. Boisier. Nouvelles voies d'inhibition de la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 plus respectueuses de l'environnement : application aux couches d'anodisation colmatées. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2008.
 - [5] V. Guillaumin et G. Mankowski. Localized corrosion of 2024 T351 aluminium alloy in chloride media. Corros. Sci., 41, 421–438, 1998.
 - [6] R.G. Buchheit, R.P. Grant, P.F. Hlava, B. Mckenzie et G.L. Zender. Local dissolution phenomena associated with s phase (Al_2CuMg) particles in aluminium alloy 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 144, 2621–2628, 1997.
 - [7] W. Prieto. Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7531 en milieu neutre de sulfate de sodium. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2012.
 - [8] H. Fricke. Theory of electrolytic polarization. Philos. Mag., 14, 318, 1932.
 - [9] M. Pourbaix. Atlas des équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars et Cie Ed, 1963.
-

- [10] G. Thompson, L. Zhang, C. Smith et P. Skeldon. Boric/sulfuric acid anodizing of aluminium alloys 2024 and 7075: Film growth and corrosion resistance. *Corros. Sci.*, 55, 1052–1061, 1982.
- [11] P. Natishan, E. McCafferty et G. Hubler. Surface charge considerations in the pitting of ion-implanted aluminium. *J. Electrochem. Soc.*, 135, 321–327, 1988.
- [12] E. McCafferty. The electrode kinetics of pit initiation on aluminium. *Corros. Sci.*, 37, 481–492, 1995.
- [13] O. Lunder et K. Nisancioglu. The effect of alkaline-etch pretreatment on the pitting corrosion of wrought aluminium. *Corrosion*, 44, 414–422, 1998.
- [14] Z. Szklarska-Smialowska. Pitting corrosion of aluminium. *Corros. Sci.*, 41, 1743–1767, 1999.
- [15] R.G. Buchheit. A compilation of corrosion potentials reported for intermetallic phases in aluminium alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 142, 3994–3996, 1995.
- [16] T. Suter et R. C. Alkire. Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 148, B36–B42, 2001.
- [17] N. Birbilis et R. G. Buchheit. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminium alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 152, B140–B151, 2005.
- [18] J. Li, Z. Ziqiao, J. Na et T. Chengyu. Localized corrosion mechanism of 2XXX-series Al alloy containing S(Al₂CuMg) and θ' (Al₂Cu) precipitates in 4.0% NaCl solution at pH 6.1. *Mater. Chem. Phys.*, 91, 325–329, 2005.
- [19] N. Dimitrov, J. Mann et K. Sieradzki. Copper redistribution during corrosion of aluminium alloys. *J. Electrochem. Soc.*, 146, 98–102, 1999.
- [20] J.B. Jorcin, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier. Galvanic coupling between pure copper and pure aluminium. *J. Electrochem. Soc.*, 155, C46–C51, 2008.
- [21] M.B. Vukmirovic, N. Dimitrov et K. Sieradzki. Dealloying and corrosion of Al alloy 2024-T3. *J. Electrochem. Soc.*, 149, B428–B439, 2002.

-
- [22] J. Safrany. Anodisation de l'aluminium et de ses alliages. Les Techniques de l'Ingénieur, COR2, M1630.1–M1630.26, 2001.
- [23] G.M. Brown et K. Kobayashi. Nucleation and growth of a chromate conversion coating on aluminium alloy AA 2024-T3. J. Electrochem. Soc., 148, B457–B466, 2001.
- [24] W. Zhang, B. Hurlet et R.G. Buchheit. Characterisation of chromate conversion coating formation and breakdown using electrode arrays. J. Electrochem. Soc., 149, B357–B365, 2002.
- [25] C.E. Roger. Permeation of gases and vapours in polymers. Polymer permeability, pages 11–73, 1985.
- [26] P. Marcus. Corrosion mechanisms in theory and practice. CRC Press, 2002.
- [27] C. Le Pen, C. Lacabanne et N. Pébère. Structure of waterborne coatings by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method: influence of fillers. Prog. Org. Coat., 39, 167–175, 2000.
- [28] C. Corfiás, N. Pébère et C. Lacabanne. Characterization of a thin protective coating on galvanized steel by electrochemical impedance spectroscopy and a thermostimulated current method. Corros. Sci., 4, 1539–1555, 1999.
- [29] W.K. Asbeck et M. Van Loo. Critical pigment volume relationships. Ind. Eng. Chem., 41, 1470–1475, 1947.
- [30] G.P. Bierwagen. CPVC calculations. J. Paint. Technol., 44, 45–55, 1972.
- [31] D.I. Lee. Packing of sphere and its effect on the viscosity of suspensions. J. Paint Technol., 42, 579–587, 1970.
- [32] G.P. Bierwagen et T.K. Hay. The reduced pigment volume concentration as an important parameter in interpreting and predicting the properties of organic coatings. Prog. Org. Coat., 3, 281–303, 1975.
- [33] J.O.E. Mayne. The mechanism of the protective action of paint. Ed. L.L. Sheir-Newnes-Butterworths-London, Corrosion control, 1976.
-

- [34] V.B. Mišković-stanković, D.M. Dražić et M.J. Teodorović. Electrolyte penetration through epoxy coatings electrodeposited on steel. Corros. Sci., 37, 241–252, 1995.
- [35] C. Fiaud. Inhibiteur de corrosion. Techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement, COR2, COR1005.1–COR1005.14, 1990.
- [36] H. Leidheiser. Mechanisms of corrosion inhibition with special attention to inhibitors in organic coatings. J. Coat. Technol., 53, 23–39, 1981.
- [37] H. Leidheiser. Towards a better understanding of corrosion beneath organic coatings. Corrosion, 39, 189–201, 1983.
- [38] M. Kendig, A. Davenport et H. Isaacs. The mechanism of corrosion inhibition by chromate conversion coatings from X-ray absorption near edge spectroscopy (Xanes). Corros. Sci., 34, 41–49, 1993.
- [39] M. Kendig, S. Jeanjaquet, R. Addison et J. Waldrop. Role of hexavalent chromium in the inhibition of corrosion of aluminium alloys. Surf. Coat. Technol., 140, 58–66, 2001.
- [40] J. Zhao, L. Xia, A. Sehgal, D. Lu, R. McCreery et G. Frankel. Effets of chromate and chromate conversion coatings on corrosion of aluminium alloy 2024-T3. Surf. Coat. Technol., 140, 51–57, 2001.
- [41] C.B. Breslin, G. Treacy et W.M. Carroll. Studies on the passivation of aluminium in chromate and molybdate solutions. Corros. Sci., 36, 1143–1154, 1994.
- [42] A. Kolics, A.S. Besing et A. Wieckowski. Interaction of chromate ions with surface intermetallics on aluminium alloy 2024-T3 in NaCl solution. J. Electrochem. Soc., 148, B322–B331, 2001.
- [43] W. Funke et H. Haagen. Empirical or scientific approach to evaluate the corrosion protective performance of organic coatings. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 17, 50–53, 1978.
- [44] E. Spengler, I.C.P. Margarit et O.R. Mattos. On the relation between adherence of a paint film and corrosion protection. Electrochim. Acta, 38, 1999–2003, 1993.

-
- [45] C. Gabrielli. Les 1001 utilisations des fonctions de transfert en électrochimie. Spectra 2000, 159, 24–34, 1991.
- [46] V.M. Huang, S.L. Wu, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier. Local electrochemical impedance spectroscopy: A review and some recent developments. Electrochim. Acta, 56, 8048–8057, 2011.
- [47] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach et J.H. Sluyters. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. J. Electroanal. Chem., 176, 275–295, 1984.
- [48] Z. Stoyanov et D. Vladikova. Differential impedance analysis. Marin Drinov academic publishing house, 2005.
- [49] P. Zoltowski. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behavior. J. Electroanal. Chem., 443, 149–154, 1998.
- [50] M.E. Orazem, N. Pébère et B. Tribollet. Enhanced graphical representation of electrochemical impedance data. J. Electrochem. Soc., 153, B129–B136, 2006.
- [51] L. Beaunier, I. Epelboin, J.C. Lestrade et H. Takenouti. Etude électrochimique et par microscope électronique à balayage du fer recouvert de peinture. Surface Technology, 4, 237–254, 1976.
- [52] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur et M. Musiani. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. Electrochim. Acta, 55, 6218–6227, 2010.
- [53] M.E. Orazem et B. Tribollet. Electrochemical Impedance Spectroscopy. John Wiley Son, Hoboken, NJ, 2008.
- [54] J. Kittel, N. Celati, M. Keddam et H. Takenouti. New methods for the study of organic coatings by EIS - New insights into attached and free film. Prog. Org. Coat., 41, 93–98, 2001.
- [55] J. Kittel, N. Celati, M. Keddam et H. Takenouti. Influence of the coatings-substrate interactions on the corrosion protection: characterization by impedance spectroscopy of the inner and outer parts of a coating. Prog. Org. Coat., 46, 135–147, 2003.

- [56] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur et M. Musiani. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films. J. Electrochem. Soc., 157, C452–C457, 2010.
- [57] B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur et M. Musiani. Constant-phase-element behavior caused by resistivity distributions in films. J. Electrochem. Soc., 157, C458–463, 2010.
- [58] L. Young. Anodic oxide films. Academic Press - New York, 1961.
- [59] C.A. Schiller et W. Strunz. The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. Electrochim. Acta, 46, 3619–3625, 2001.
- [60] M. Musiani, M. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier. Constant-phase-element behavior caused by coupled resistivity and permittivity distributions in films. J. Electrochem. Soc., 158, C424–C428, 2011.
- [61] S. Amand, M. Musiani, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier. Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings. Electrochim. Acta, 87, 693–700, 2013.
- [62] M. Musiani, M. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier. Determination of resistivity profiles in anti-corrosion coatings from constant-phase-element parameters. Prog. Org. Coat., 77, 2076–2083, 2014.
- [63] M. Bensalah, R. Sabot, E. Triki, L. Dhouibi, Ph. Refait et M. Jeannin. Passivity of Sanicro28 (UNS N-08028) stainless steel in polluted phosphoric acid at different temperatures studied by electrochemical impedance spectroscopy and Mott-Schottky analysis. Corros. Sci., 86, 61–70, 2014.
- [64] Y. Ben Amor, E. Sutter, H. Takenouti, B. Tribollet, M. Boinet, R. Faure, J. Balencie et G. Durieu. Electrochemical study of the tarnish layer of silver deposited on glass. Electrochim. Acta, 131, 89–95, 2014.
- [65] A. Alaoui Mouayd, M.E. Orazem, E.M.M. Sutter, B. Tribollet et A. Koltsov. Contribution of electrochemical dissolution during pickling of low carbon steel in acidic solutions. Corros. Sci., 82, 362–368, 2014.

-
- [66] M. Benoit, C. Bataillon, B. Gwinner, F. Miserque, M.E. Orazem, C.M. Sánchez-Sánchez, B. Tribollet et V. Vivier. Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals. *Electrochim. Acta*, 201, 340–347, 2016.
- [67] S. Mirhashemihaghighi, J. Światowska, V. Maurice, A. Seyeux, S. Zanna, E. Salmi, M. Ritala et P. Marcus. Corrosion protection of aluminium by ultra-thin atomic layer deposited alumina coatings. *Corros. Sci.*, 106, 16–24, 2016.
- [68] E. Tcharkhtchi-Gillard, M. Benoit, P. Clavier, B. Gwinner, F. Miserque et V. Vivier. Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domains. *Corros. Sci.*, 107, 182–192, 2016.
- [69] L. Young. Anodic oxide films. Part 4: the interpretation of impedance measurements on oxide coated electrodes on niobium. *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1250–1260, 1955.
- [70] W. Strunz, C.A. Schiller et J. Vogelsang. The change of dielectric properties of barrier coatings during the initial state of immersion. *Mater. Corros.*, 59, 159–166, 2008.
- [71] G. Bouvet, D.D. Nguyen, S. Mallarino et S. Touzain. Analysis of the non-ideal capacitive behaviour for high impedance organic coatings. *Prog. Org. Coat.*, 77, 2045–2053, 2014.
- [72] A.K. Jonscher. Dielectric characterisation of semiconductors. *Solid-State Electronics*, 33, 737–742, 1990.
- [73] H. Isaacs et M. Kendig. Determination of surface inhomogeneities using scanning probe impedance technique. *Corrosion*, 35, 269–274, 1980.
- [74] R.S. Lillard, P.J. Moran et H.S. Isaacs. A novel method for generating quantitative local electrochemical impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1007–1012, 1992.
- [75] R.S. Lillard, J. Kruger, W. Tait et P.J. Mogan. Using local electrochemical impedance spectroscopy to examine coating failure. *Corrosion*, 51, 251–259, 1995.
- [76] L.V.S. Philippe, G.W. Walter et S.B. Lyon. Investigating localized degradation of organic coatings. Comparison of electrochemical impedance spectroscopy with local

- electrochemical impedance spectroscopy. J. Electrochem. Soc., 150, B111–B119, 2003.
- [77] M.C.S.S. Macedo, I.C.P. Margarit-Mattos, F.L. Fragata, J.B. Jorcin, N. Pébère et O.R. Mattos. Contribution to a better understanding of different behaviour patterns observed with organic coatings evaluated by electrochemical impedance spectroscopy. Corros. Sci., 51, 1322–1327, 2009.
- [78] J.B. Jorcin, E. Aragon, C. Merlatti et N. Pébère. Delaminated areas beneath organic coating: A local electrochemical impedance approach. Corros. Sci., 48, 1779–1790, 2006.
- [79] T.X.H. To, A.T. Trinh, H.N. Truong, K.O. Vu, J.B. Jorcin et N. Pébère. Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay. Surf. Coat. Technol., 201, 7408–7415, 2007.
- [80] D.H. van der Weijde, E.P.M van Westing et J.H.W de Wit. EIS measurements on artificial blisters in organic coating. Electrochim. Acta, 41, 1103–1107, 1996.
- [81] W. Funke. Blistering of paint films and filiform corrosion. Prog. Org. Coat., 9, 29–46, 1981.
- [82] V. Barranco, N. Carmona, J.C. Galván, M. Grobelny, L. Kwiatkowski et M.A. Villegas. Electrochemical study of tailored sol-gel thin films as pre-treatment prior to organic coating for AZ91 magnesium alloy. Prog. Org. Coat., 68, 347–355, 2010.
- [83] C. Blanc, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier et S. Wu. The origin of the complex character of the Ohmic impedance. Electrochim. Acta, 55, 6313–6321, 2010.
- [84] G. Boisier, N. Portail et N. Pébère. Corrosion inhibition of 2024 aluminium alloy by sodium decanoate. Electrochim Acta, 55, 6182–6189, 2010.
- [85] S. Marcelin et N. Pébère. Synergistic effect between 8-hydroxyquinoline and benzotriazole for the corrosion protection of 2024 aluminium alloy: A local electrochemical impedance approach. Corros. Sci., 101, 66–74, 2015.

-
- [86] M. Mouanga, M. Puiggali et O. Devos. EIS and LEIS investigation of aging low carbon steel with Zn-Ni coating. Electrochim. Acta, 106, 82–90, 2013.
- [87] I. Kartsonakis, I. Daniilidis et G. Kordas. Encapsulation of corrosion inhibitor 8-hydroxyquinoline into ceria nanocontainers. J. Sol-Gel. Sci. Technol., 48, 24–31, 2008.
- [88] D. Snihirova, L. Liphardt, G. Grundmeier et F. Montemor. Electrochemical study of the corrosion inhibition ability of “smart” coatings applied on AA2024. J. Solid State Electrochem., 17, 2183–2192, 2013.
- [89] D. Snihirova, S.V. Lamaka, M.M. Cardoso, J.A.D. Condeço, H.E.C.S. Ferreira et M.F. Montemor. pH-sensitive polymeric particles with increased inhibitor-loading capacity as smart additives for corrosion protection coatings for AA2024. Electrochim. Acta, 145, 123–131, 2014.
- [90] I.A. Kartsonakis, E. Athanasopoulou, D. Snihirova, B. Martins, M.A. Koklioti, M.F. Montemor, G. Kordas et C.A. Charitidis. Multifunctional epoxy coatings combining a mixture of traps and inhibitor loaded nanocontainers for corrosion protection of AA2024-T3. Corros. Sci., 85, 147–159, 2014.
- [91] D. Fix, D.V. Andreeva, Y.M. Lvov, D.G. Shchukin et H. Möhwald. Application of inhibitor-loaded halloysite nanotubes in active anti-corrosion coatings. adv. Funct. Mater., 19, 1720–1727, 2009.
- [92] I. Frateur, V.M.W. Huang, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier. Local electrochemical impedance spectroscopy : Considerations about the cell geometry. Electrochim. Acta, 53, 7386–7395, 2008.
- [93] P. Agarwal, M.E. Orazem et L.H. García-Rubio. Measurement models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: 1. demonstration of applicability. J. Electrochem. Soc., 139, 1917–1927, 1992.
- [94] P. Agarwal, O.D. Crisalle, M.E. Orazem et L.H. García-Rubio. Application of measurement models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: 2. determination of the stochastic contribution to the error structure. J. Electrochem. Soc., 142, 4149–4158, 1995.

- [95] P. Agarwal, M.E. Orazem et L.H. García-Rubio. Application of measurement models for Electrochemical Impedance Spectroscopy: 3. evaluation of consistency with the Kramers-Kronig relations. J. Electrochem. Soc., 142, 4159–4168, 1995.
- [96] J.B. Jorcin. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2007.
- [97] T. Proseck et D. Thierry. A model for the release of chromate from organic coatings. Prog. Org. Coat., 49, 209–217, 2004.
- [98] E. Akiyama, A.J. Markworth, J.K. McCoy, G.S. Frankel, L. Xia et R.L. McCreery. Storage and release of soluble hexavalent chromium from chromate conversion coatings on Al alloys : Kinetics of release. J. Electrochem. Soc., 150, B83–B91, 2003.
- [99] F.H. Scholes, S.A. Furman, A.E. Hughes, T. Nikpour, N. Wright, P.R. Curtis, C.M. Macrae, S. Intem et A.J. Hill. Chromate leaching from inhibited primers - part I. Characterisation of leaching. Prog. Org. Coat., 56, 23–32, 2006.
- [100] S.A. Furman, F.H. Scholes, A.E. Hughes et D. Lau. Chromate leaching from inhibited primers - part II. Modelling of leaching. Prog. Org. Coat., 56, 33–38, 2006.
- [101] S. Sellaiyan, A.E. Hughes, S.V. Smith, A. Uedono, J. Sullivan et S. Buckman. Leaching properties of chromate-containing epoxy films using radiotracers, PALS and SEM. Prog. Org. Coat., 77, 257–267, 2014.
- [102] A.E. Hughes, A. Trinchi, F.F. Chen, Y.S. Yang, I.S. Cole, S. Sellaiyan, J. Carr, P.D. Lee, G.C. Thompson et T.Q. Xiao. The application of multiscale quasi 4D CT to the study of SrCrO₄ distributions and the development of porous networks in epoxy-based primers coatings. Prog. Org. Coat., 77, 1946–1956, 2014.
- [103] R. Oltra et F. Peltier. Influence of mass transport on the competition between corrosion and passivation by inhibitor release after coating breakdown. Prog. Org. Coat., 92, 44–53, 2016.

-
- [104] H. Leidheiser Jr., D.J. Mills et W. Bilder. The permeability of polybutadiene coating to ions, water and oxygen. in: M.W. Kendig, H. Leidheiser Jr. (Eds.), Corrosion protection by organic coatings. The electrochemical Society Inc, 87-2, 23–36, 1987.
- [105] J.R. Scully. Electrochemical impedance of organic-coated steel: correlation of impedance parameters with long-term coating deterioration. J. Electrochem. Soc., 136, 979–989, 1989.
- [106] B.N. Popov, M.A. Alwahaibi et R.E. White. Using electrochemical impedance spectroscopy as a tool for organic coating solute saturation monitoring. J. Electrochem. Soc., 140, 947–951, 1993.
- [107] V.B. Mišković-stanković, D.M. Dražić et Z. Kačarević-Popović. The sorption characteristics of epoxy coatings electrodeposited on steel during exposure to different corrosive agents. Corros. Sci., 38, 1513–1523, 1996.
- [108] J.M. Hu, J.Q. Zhang et C.N. Cao. Determination of water uptake and diffusion of Cl^- ion in epoxy primer on aluminum alloys in NaCl solution by electrochemical impedance spectroscopy. Prog. Org. Coat., 46, 273–279, 2003.
- [109] Q. Zhou et Y. Wang. Comparison of clear coating degradation in NaCl solution and pure water. Prog. Org. Coat., 76, 1674–1682, 2013.
- [110] J.D. Ramsey et R.L. McCreery. In situ Raman microscopy of chromate effects on corrosion pits in aluminum alloys. J. Electrochem. Soc., 146, 4076–4081, 1999.
- [111] J.D. Ramsey, L. Xia, M.W. Kendig et R.L. McCreery. Raman spectroscopic analysis of the speciation of dilute chromate solutions. Corros. Sci., 43, 1557–1572, 2001.
- [112] M.W. Kendig et R.G. Buchheit. Corrosion inhibition of aluminum and aluminum alloys by soluble chromates, chromate coatings and chromate-free coatings. Corrosion, 59, 379–400, 2003.
- [113] J.D. Ramsey et R.L. McCreery. Raman spectroscopy of chromate interactions with corroding aluminium alloy 2024-T3. Corros. Sci., 46, 1729–1739, 2004.

- [114] S.A. Furman, F.H. Scholes, A.E. Hughes, D.N. Jamieson, C.M. Macrae et A.M. Glenn. Corrosion in artificial defects. II. chromate reactions. *Corros. Sci.*, 48, 1827–1847, 2006.
- [115] A. Trueman, S. Knight, J. Colwell, T. Hashimoto, J. Carr, P. Skeldon et G. Thompson. 3-D tomography by automated in situ block face ultramicrotome imaging using an FEG-SEM to study complex corrosion protective paint coatings. *Corros. Sci.*, 75, 376–385, 2013.
- [116] U. Rammelt et G. Reinhard. Application of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) for characterizing the corrosion-protective performance of organic coatings on metals. *Prog. Org. Coat.*, 21, 205–226, 1992.
- [117] B.R. Hinderliter, S.G. Croll, D.E. Tallman, Q. Su et G.P. Bierwagen. Interpretation of EIS data from accelerated exposure of coated metals based on modeling of coating physical properties. *Electrochim. Acta*, 51, 4505–4515, 2006.
- [118] Y. Dong et Q. Zhou. Relationship between ion transport and the failure behaviour of epoxy resin coatings. *Corros. Sci.*, 78, 22–28, 2014.
- [119] D.M. Brasher et A.H. Kingsbury. Electrical measurements in the study of immersed paint coatings on metal. I. Comparison between capacitance and gravimetric methods of estimating water-uptake. *J. Appl. Chem.*, 4, 62–72, 1954.
- [120] J.M. Sykes. A variant of the brasher-kingsbury equation. *Corros. Sci.*, 46, 515–517, 2004.
- [121] L. Lacroix, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet et V. Vivier. Localized approach to galvanic coupling in an Aluminum–Magnesium system. *J. Electrochem. Soc.*, 156, C259–C265, 2009.
- [122] J.B. Jorcin, M. Orazem, N. Pébère et B. Tribollet. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 51, 1473–1479, 2006.
- [123] Y.M. Chen, A.S. Nguyen, M.E. Orazem, B. Tribollet, N. Pébère, M. Musiani et V. Vivier. Identification of resistivity distributions in dielectric layers by measurement model analysis of impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta*, 219, 312–320, 2016.

Titre : Avancées récentes sur l'analyse des données d'impédance globale et développement de l'impédance électrochimique locale : application aux revêtements utilisés pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024.

Résumé : Ces travaux de thèse ont pour but d'obtenir une meilleure connaissance des mécanismes de dégradation, lors de l'exposition à un milieu agressif, de primaires de peinture en phase aqueuse (époxy-polyamino amide) utilisés dans l'industrie aéronautique pour la protection contre la corrosion de l'alliage d'aluminium 2024 à l'aide des techniques d'impédances globale et locale. Deux revêtements formulés soit avec du chromate de strontium soit avec un mélange de pigments non-chromatés ont été comparés. Les diagrammes d'impédance des deux revêtements, mesurés dans des conditions sèches (en contact avec Hg), présentent un comportement proche de celui d'une capacité pure, et ont été analysés à l'aide du modèle en loi de puissance, qui correspond à un comportement CPE (Constant Phase Element). Lors de l'immersion dans une solution chlorurée, le comportement des revêtements s'écarte progressivement de l'idéalité. Les données d'impédance électrochimique obtenues pour différents temps d'immersion ont été analysées avec un modèle qui suppose une variation exponentielle de la résistivité le long de l'épaisseur du revêtement (modèle de Young). Cette analyse a confirmé que la pénétration de l'eau et des ions dans le revêtement ne se fait pas de façon identique. La vitesse de pénétration de l'eau est plus rapide et celle-ci affecte plus fortement la permittivité que la résistivité, alors que la diffusion des ions Na^+ et Cl^- est plus lente et affecte exclusivement la résistivité du revêtement. L'utilisation de ces modèles permet non seulement d'expliquer les comportements CPE et pseudo CPE observés sur les diagrammes d'impédance mais aussi de déterminer la prise en eau des revêtements durant le test. Celle-ci est en accord avec des mesures gravimétriques. L'effet d'auto-cicatrisation des deux revêtements en présence de blessures artificielles a ensuite été étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique locale. Les diagrammes locaux et les cartographies (2D ou 3D) ont permis de suivre les phénomènes d'auto-cicatrisation pour le système chromaté ou bien le développement de la corrosion pour le système non-chromaté.

Ce travail de thèse propose une méthodologie qui servira de référence pour développer et caractériser les performances de peintures contenant des inhibiteurs écologiques et en particulier leur processus d'auto-cicatrisation.

Title: Recent advances in the data analysis of global impedance and development of local electrochemical impedance: application to the corrosion protection of 2024 aluminium alloy by organic coatings.

Abstract: The aim of this work is to obtain a better understanding of the degradation mechanisms, as a function of exposition time in an aggressive environment, of commercial coatings (epoxy-polyaminoamide waterborne paint) used in aeronautical industry for corrosion protection of 2024 aluminium alloy by global and local impedance techniques. The coatings formulated with either strontium chromate (SrCrO_4) or Cr(VI)-free pigments were compared. The behavior of dry coatings (in contact with Hg) was close to that of an ideal capacitor and could be accurately modelled with the power-law model corresponding to a CPE (Constant Phase Element). Upon immersion in NaCl solution, the behavior of the wet coatings became progressively less ideal, i.e. farther from a capacitive behavior. The impedance data was analyzed with the Young model that take into account the exponential variation of the coating resistivity along its thickness. This analysis confirmed that penetration of water and ions occurs on different time scales. The former process is faster and affects permittivity more strongly than resistivity; the latter is slower and affects almost exclusively resistivity. The models allows to explain not only the CPE or pseudo-CPE behaviors observed on impedance diagrams but also to determine the coatings water uptake during the test which is in good agreement with gravimetric measurements. Then, the self-healing properties of artificially damaged coatings were studied by local electrochemical impedance spectroscopy (LEIS). The local diagrams and the mappings (2D or 3D) allowed self-healing processes for the chromated system or corrosion developments for the unchromated system to be observed.

The present work proposed a methodology to develop and to characterize coatings containing environmentally friendly inhibitors, and particularly the self-healing process.