

## Analyse de la prise en eau de revêtements polymères par mesures d'impédance électrochimique en température

**Nicolas CAUSSÉ<sup>a</sup>, Aurélien ROGGERO<sup>a,b</sup>, Éric DANTRAS<sup>a</sup>, Nadine PÉBÈRE<sup>a</sup>,**

*<sup>a</sup> Université de Toulouse, Physique des Polymères, CIRIMAT, Toulouse, France*

*<sup>b</sup> Université de Lyon, INSA Lyon, UCBL, CNRS, IMP, Villeurbanne, France*

*Collaboration*

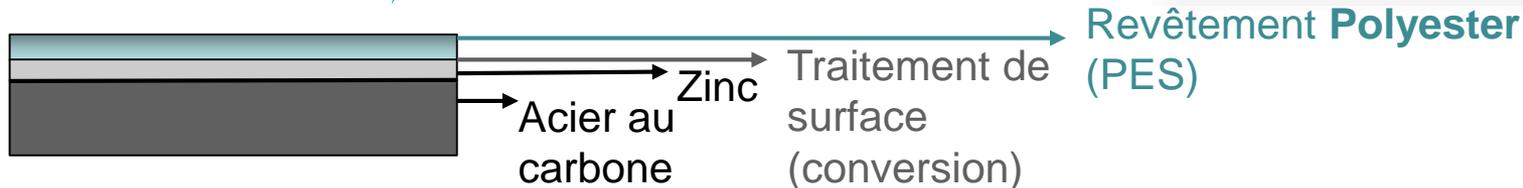
*Institut de la Corrosion, Brest, France*

(Pierre BONIN, Nathalie LE BOZEC, Dominique THIERRY)



## TÔLES PRÉLAQUÉES EN CONTINU SUR UN SUPPORT GALVANISÉ

**Protection contre la corrosion**

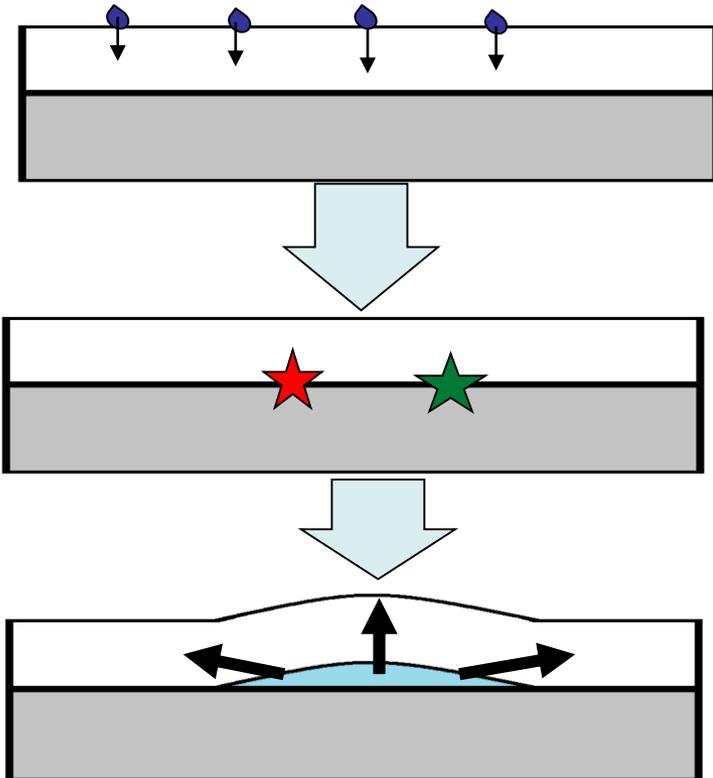


**Evaluation des performances et de la durabilité des tôles prélaquées :  
simulation et accélération du vieillissement**

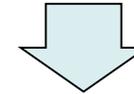


### **Objectifs :**

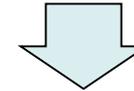
- ✓ Valider la représentativité
- ✓ Identifier des marqueurs du vieillissement
- ✓ Evaluer l'accélération des phénomènes mis en jeu



Prise en eau / pénétration d'espèces agressives

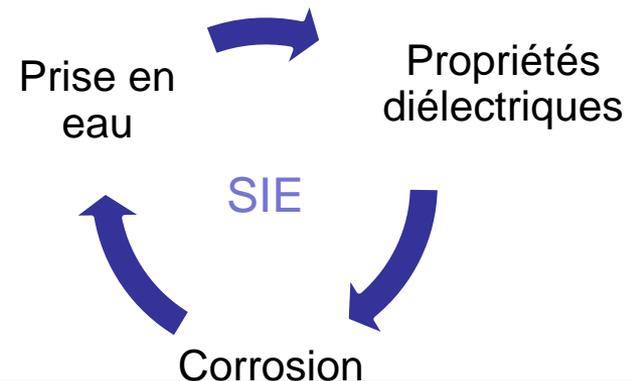


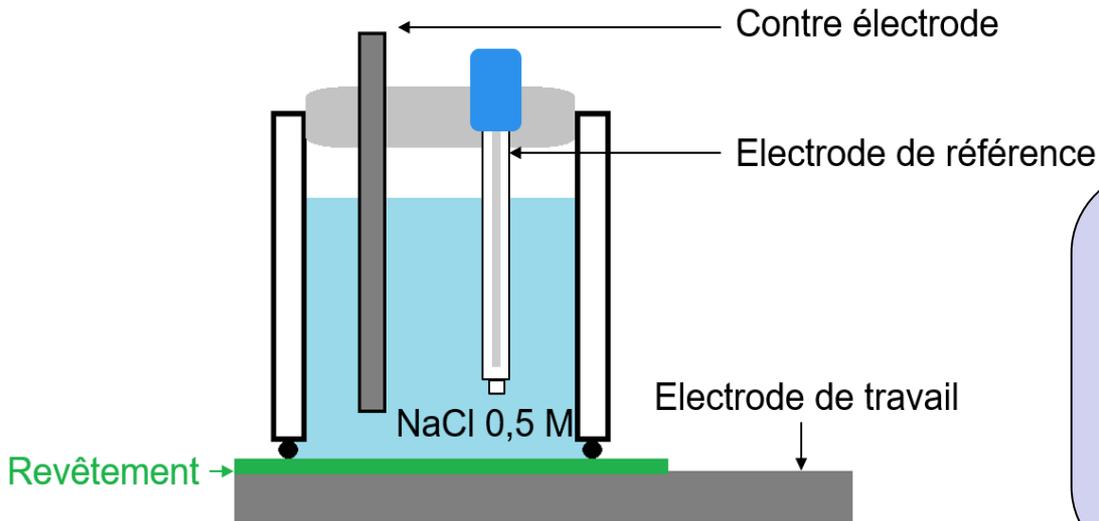
Initiation de la corrosion  
et / ou  
Perte d'adhérence



Expansion des cloques :  
Mécanismes osmotiques, gonflement, corrosion

P. A. Sorensen et al. *J. Coatings Technol. Res.* 6 (2009) 135-176  
G. K. Van Der Wel et al. *Prog. Org.Coat.* 37 (1999) 1-14





## Produits industriels complexes

Polyesters aromatiques  
réticulés par mélamines

- Primaire anticorrosion : **5  $\mu\text{m}$**
- Finition : **20  $\mu\text{m}$**

Surface de la cellule: 14,6 cm<sup>2</sup>

Gamme de fréquences : 200 kHz à 10 mHz

Amplitude : 200 mV<sub>rms</sub>

8 points par décade

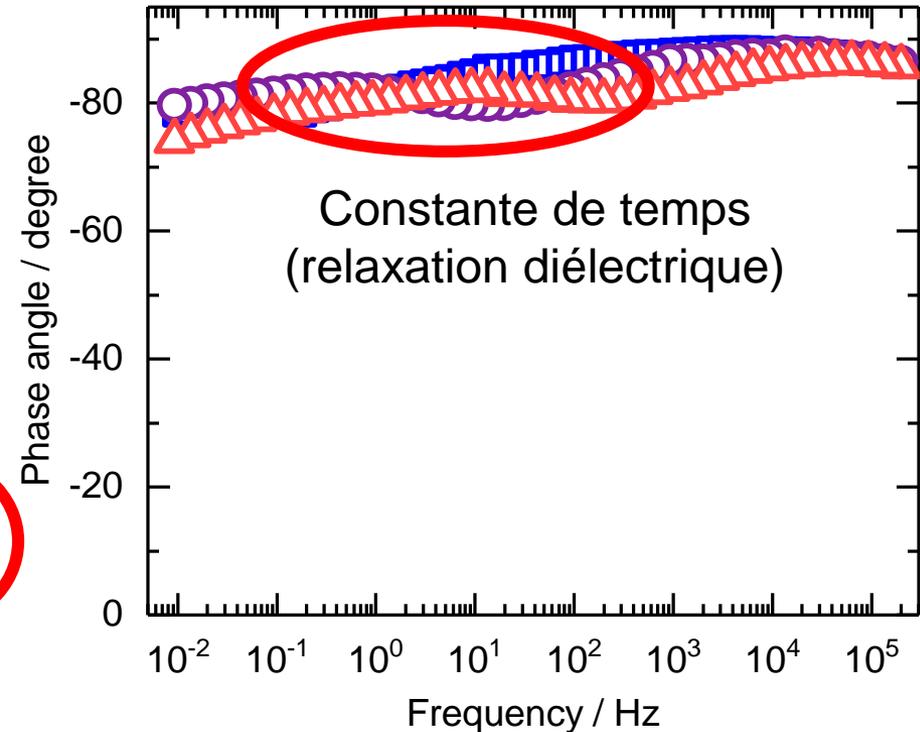
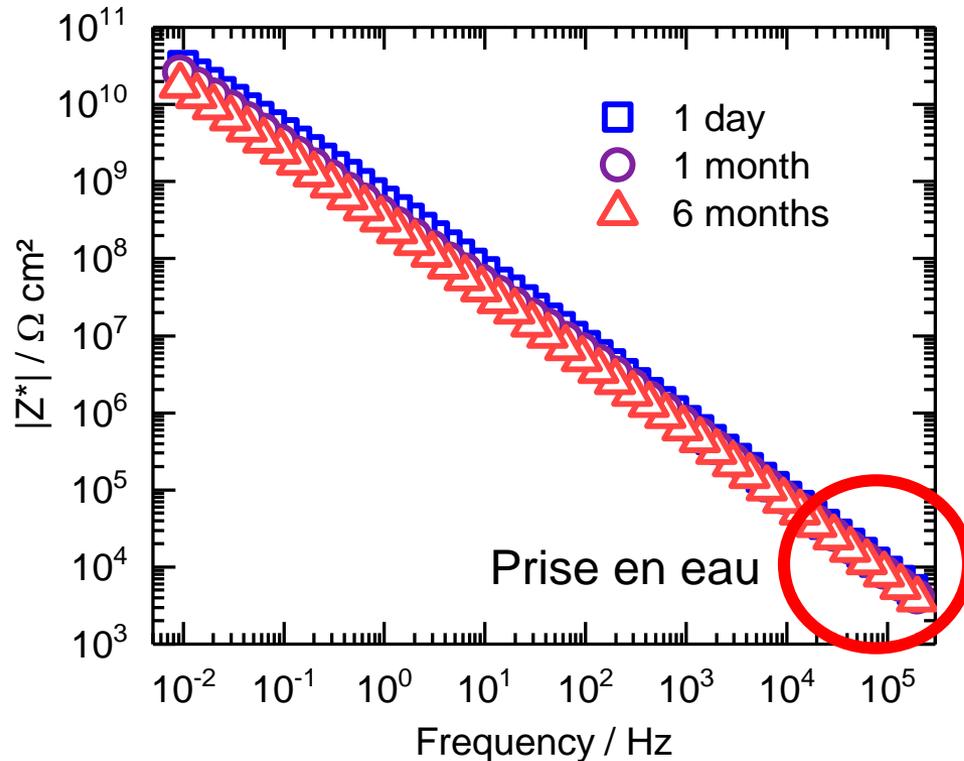
0 V vs ref

$T_g$  "as-received" = 21 ± 1 °C

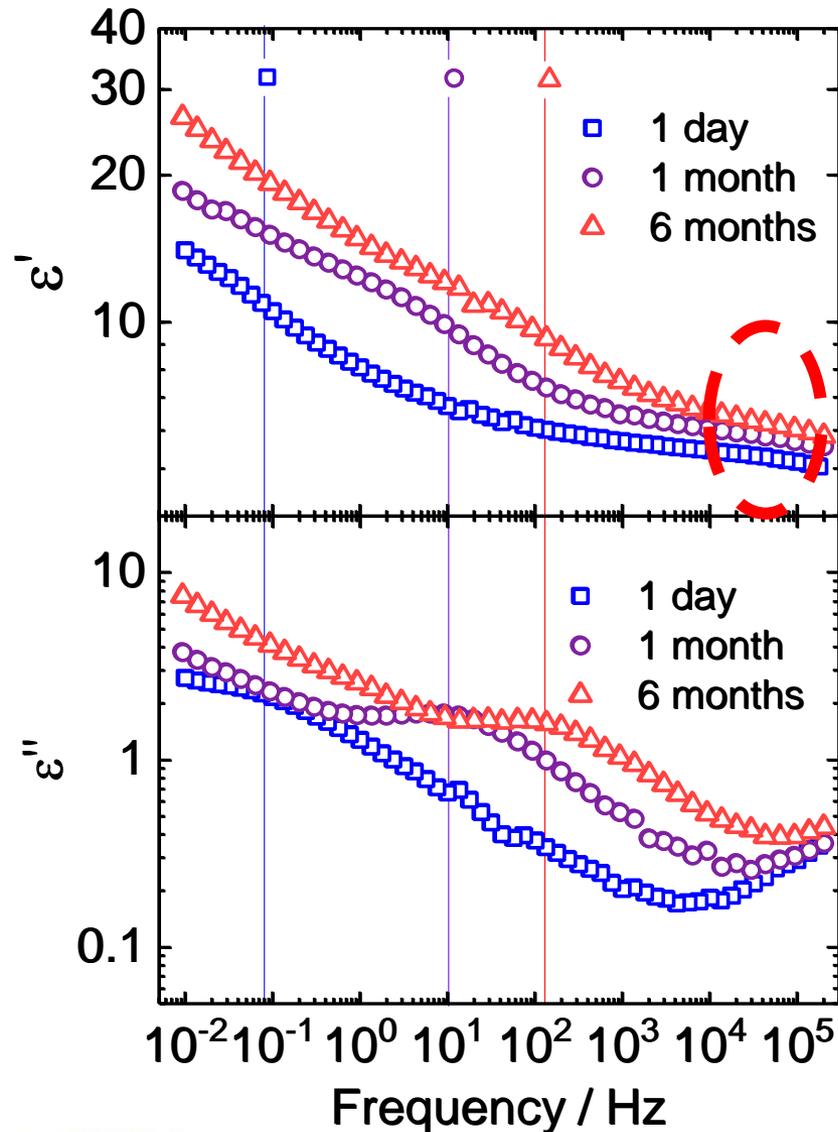
$T_g$  "séché" = 25 ± 1 °C

1 - Expériences réalisées à température ambiante « as received »

2 - Expériences réalisées à 30°C, 40°C, 50°C et 60°C  
(échantillons séchés 16 h à 60 °C)



- Comportement capacitif du système et peu d'évolution au cours du temps d'immersion
- Pas de cloquage après 6 mois d'immersion continue à température ambiante



$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) + i \varepsilon''(f)$$

$$\varepsilon'(f) = \frac{-Z''(f)}{2\pi f C_v |Z_{(f)}^*|^2} \quad \varepsilon''(f) = \frac{Z'(f)}{2\pi f C_v |Z_{(f)}^*|^2}$$

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

➤ Extraction de la permittivité réelle à haute fréquence

➤ Mise en évidence des relaxations diélectriques et utilisation des équations paramétriques (Cole-Cole, Havriliak Negami)

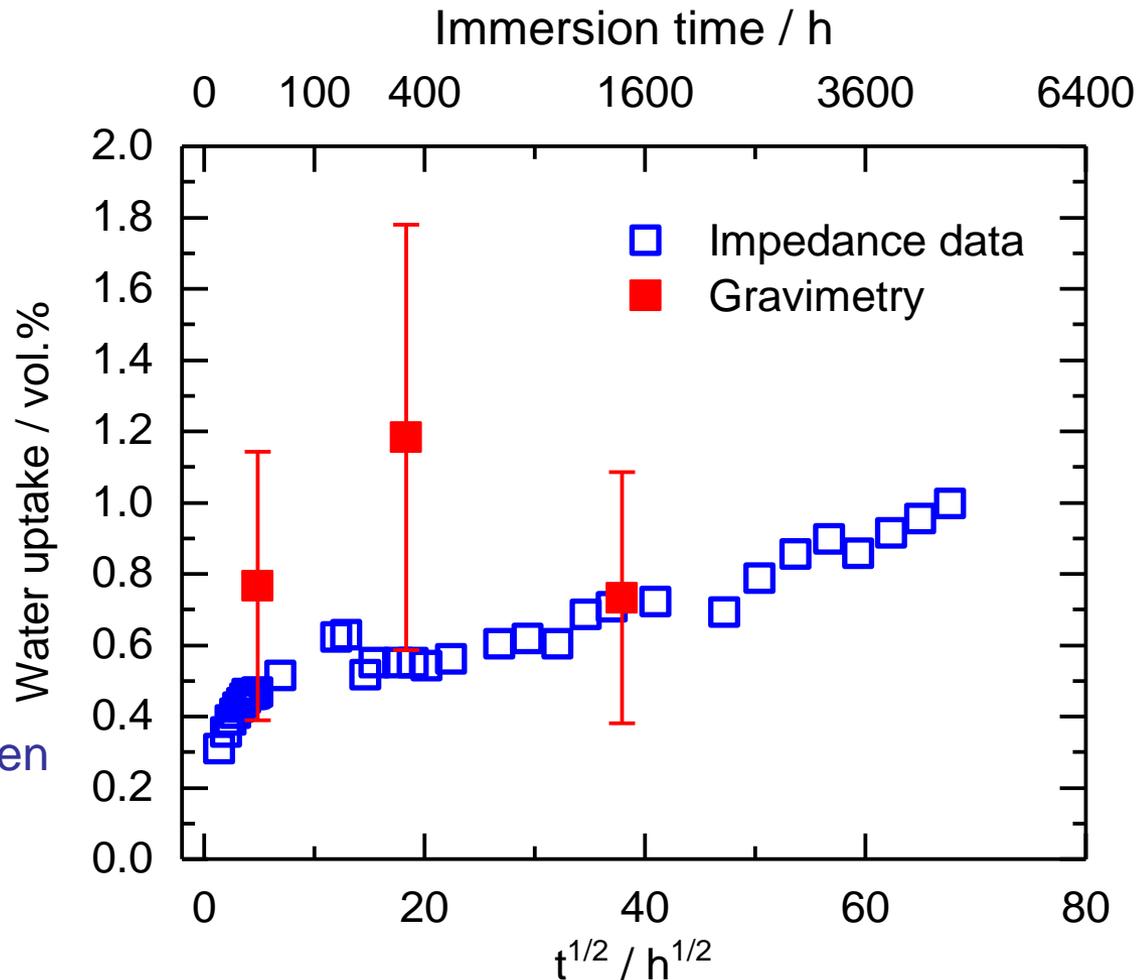
Loi de mélange linéaire :

$$\varphi(t) = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_{t=0}}{\varepsilon_{eau} - \varepsilon_{t=0}}$$

A. S. Castella et al. *Corros. Sci.* 45 (2003) 1647-1660  
A. S. Nguyen et al. *Prog. Org. Coat.* 112 (2017) 93-100  
A. Roggero et al. *Prog. Org. Coat.* 146 (2020) 105729

✓ *Accord satisfaisant  
avec la gravimétrie*

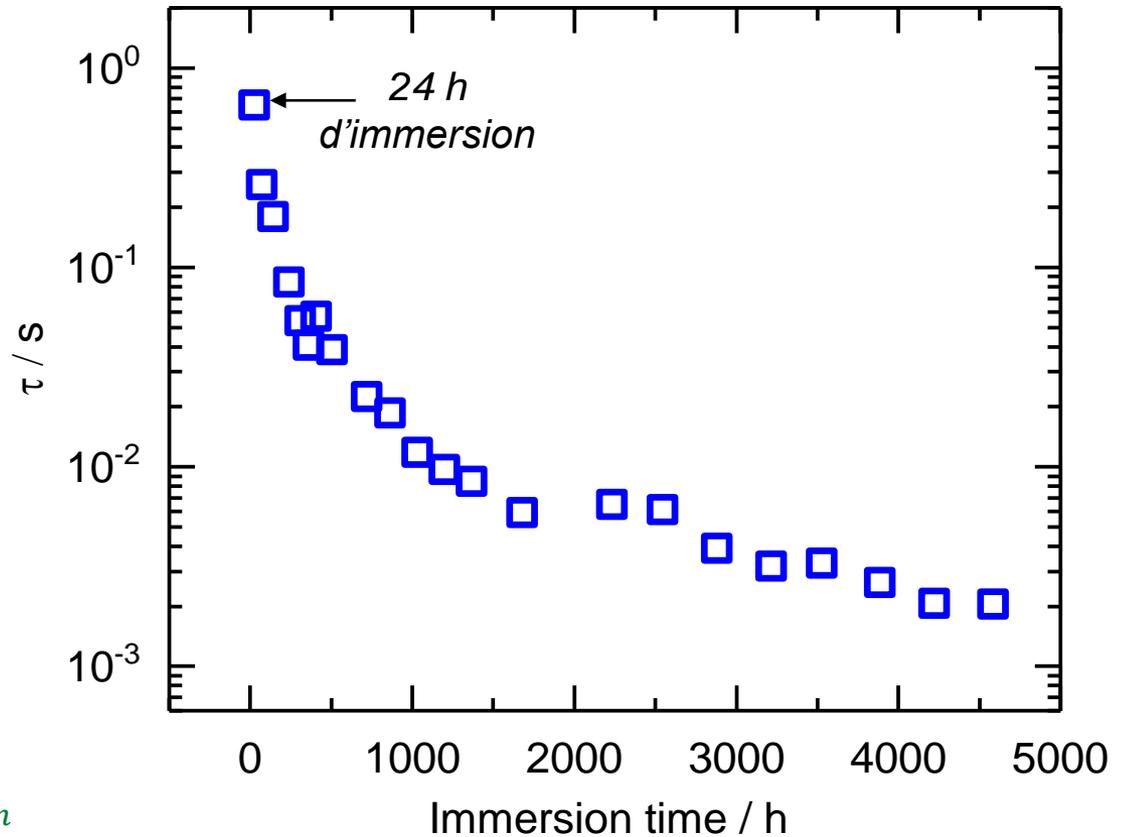
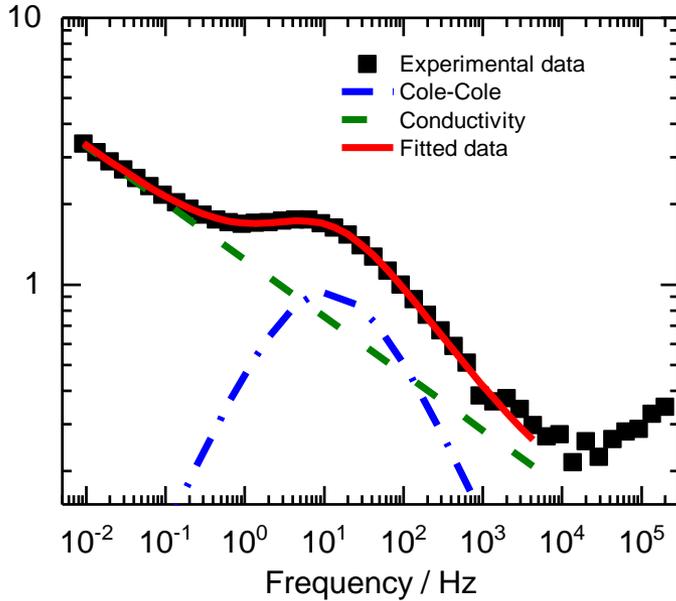
➤ Méthode non destructive, suivi en immersion continue



✓ Prise en eau faible : « propriétés barrière »

➤ Absence de stabilisation : 2 régimes de prises en eau  
 temps courts [0-24] heures  
 temps longs [1-150] jours

1 month



Ajustement par une convolution de l'équation de **Cole-Cole**<sup>[1]</sup> et de la **conductivité**<sup>[2]</sup>

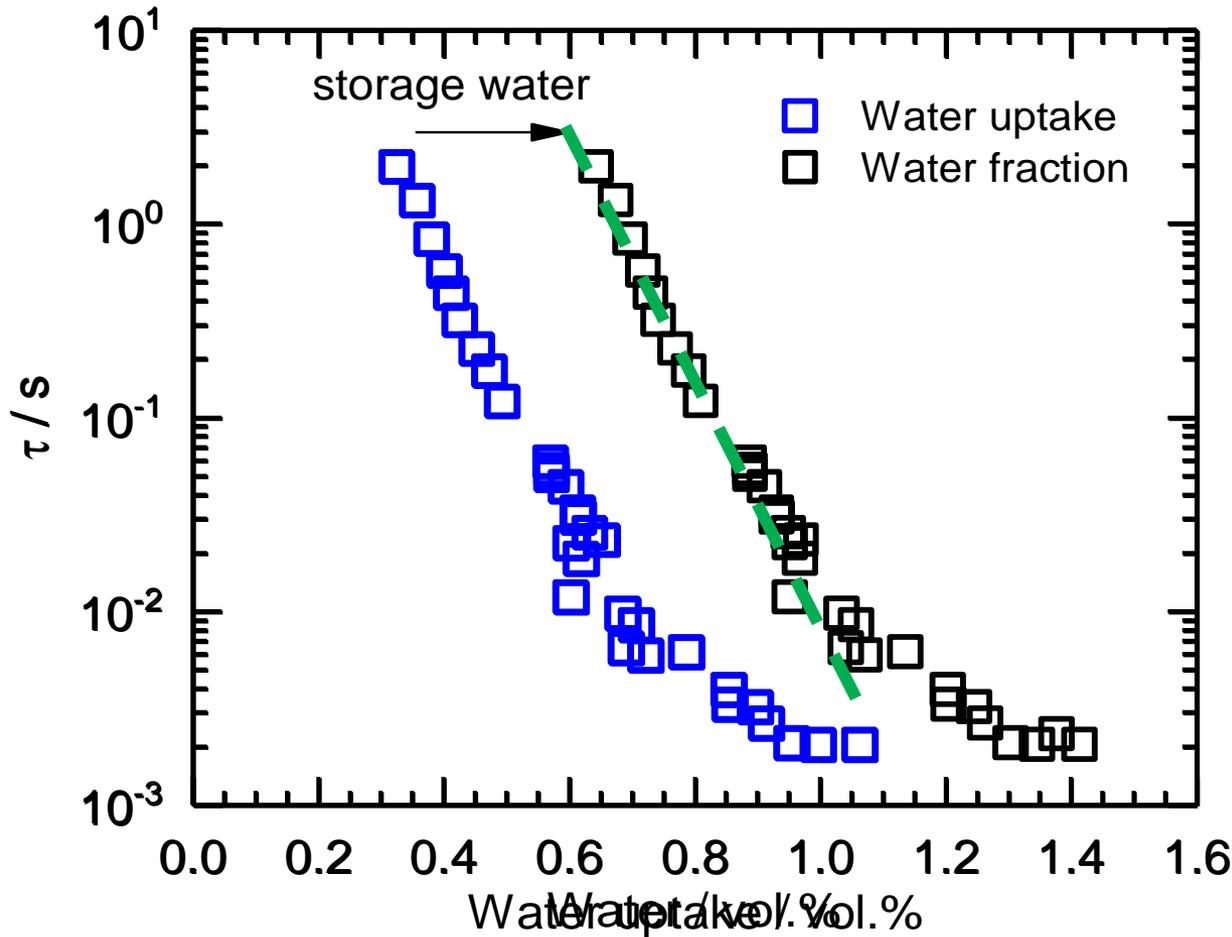
$$\epsilon^*(f) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (j2\pi f\tau)^{\alpha}} - j \left( \frac{\sigma_{dc}}{2\pi f} \right)^n$$

[1]K. Cole, R. Cole, *J. Chem. Phys.* 9 (1941) 341-351

[2]A. K. Jonscher, *Nature* 267 (1977) 673-679

Manifestation diélectrique de la transition vitreuse

# Temps de relaxation et prise en eau

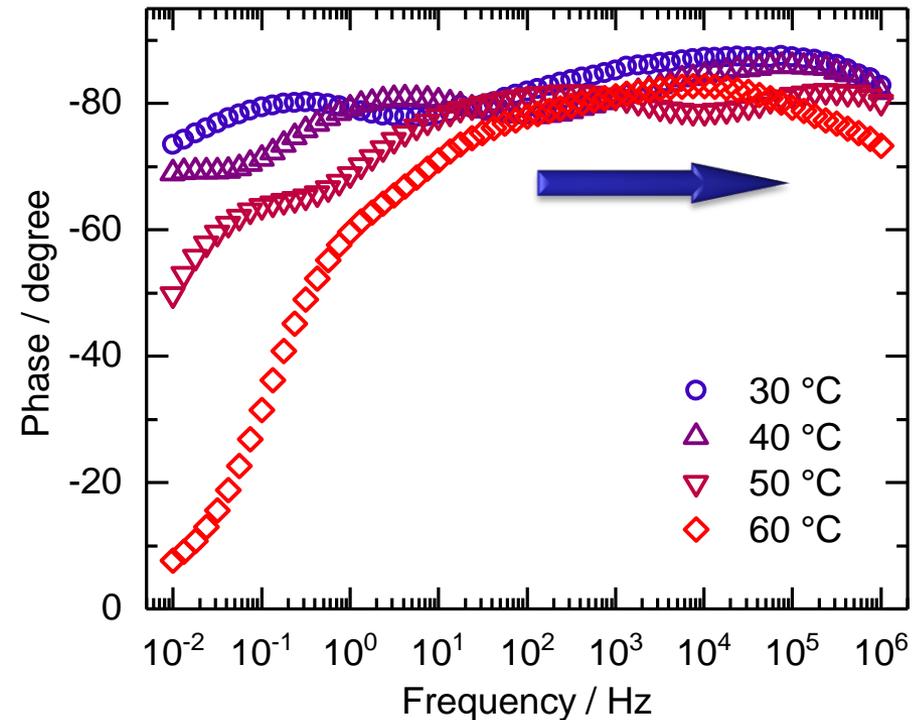
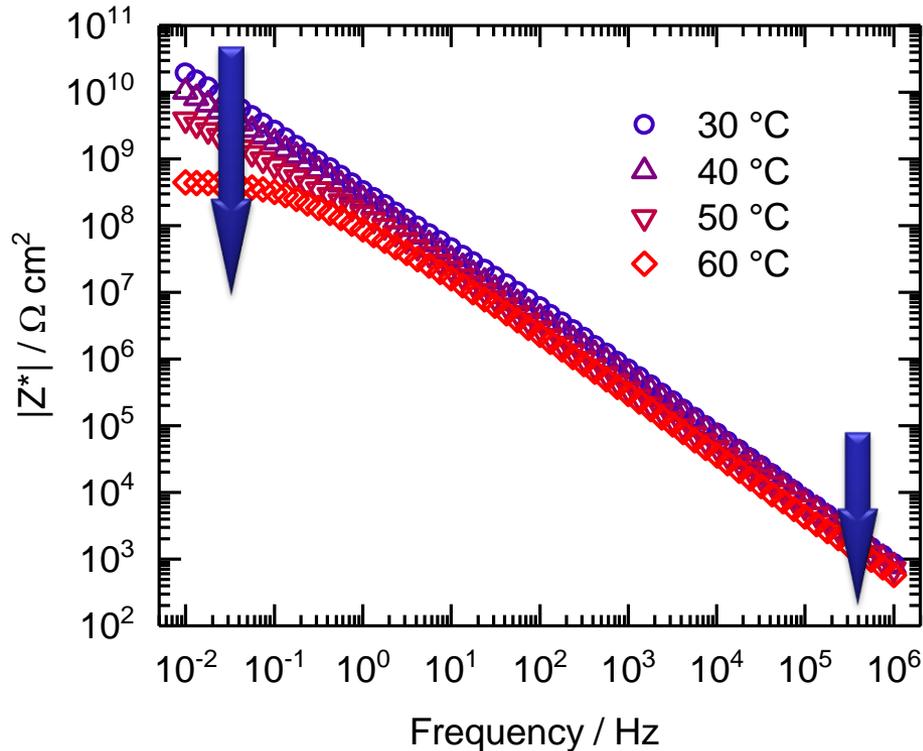


Etat « as-received » :  
eau contenue dans  
l'échantillon à l'état initial

Séchage  
↓  
Prise en eau  
≠  
Fraction volumique

Augmentation de la quantité d'eau dans le revêtement  
→ Phénomène de **plastification**

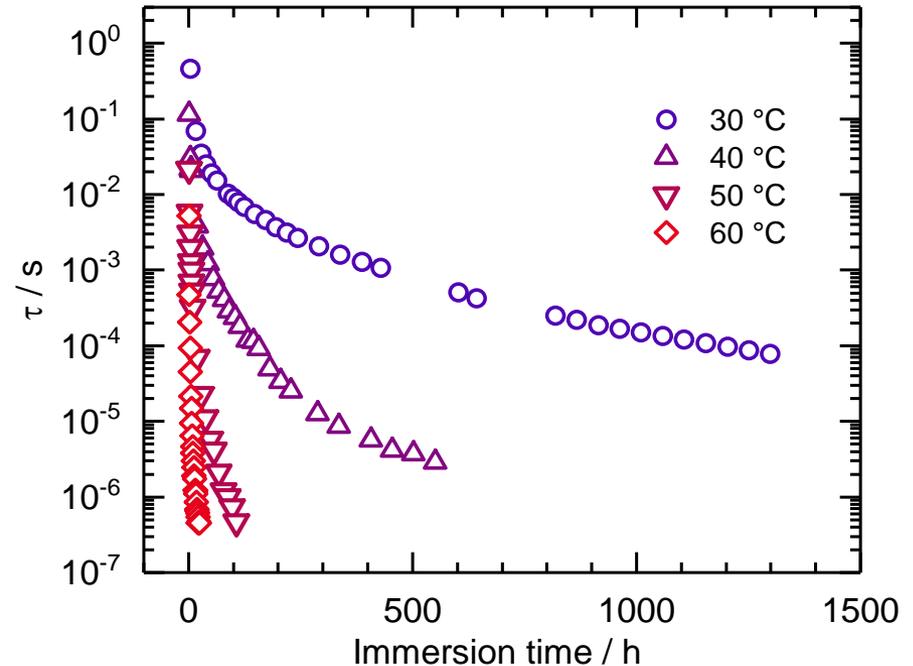
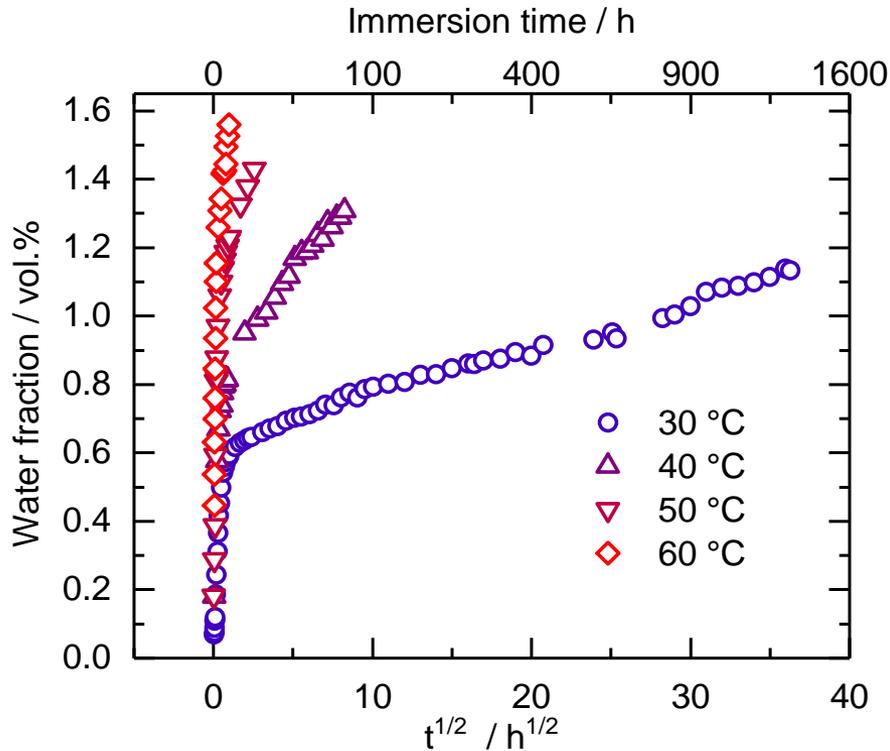
24 h d'immersion



**Accélération** des phénomènes observés à température ambiante  
(prise en eau + plastification)

+ comportement **résistif** dans la gamme de fréquence de mesure

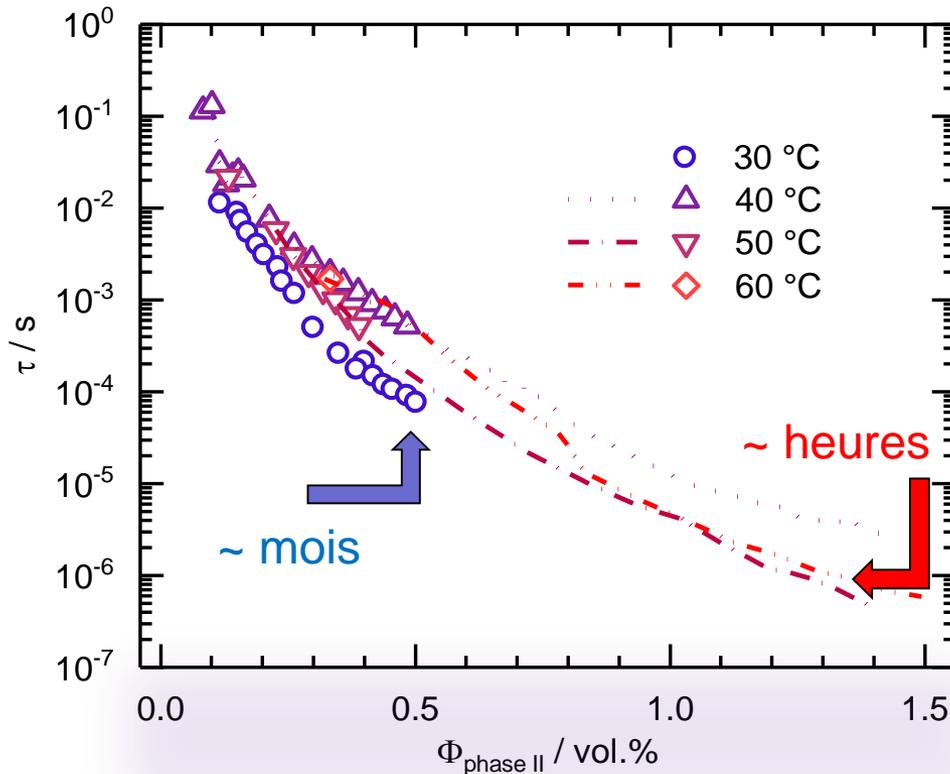
# Influence de la température sur la plastification



Etats de vieillissement jamais atteints à température ambiante

➤ Marqueurs de vieillissement : quantification de l'accélération de la plastification

# Loi d'accélération du vieillissement



Accélération des phénomènes par la température

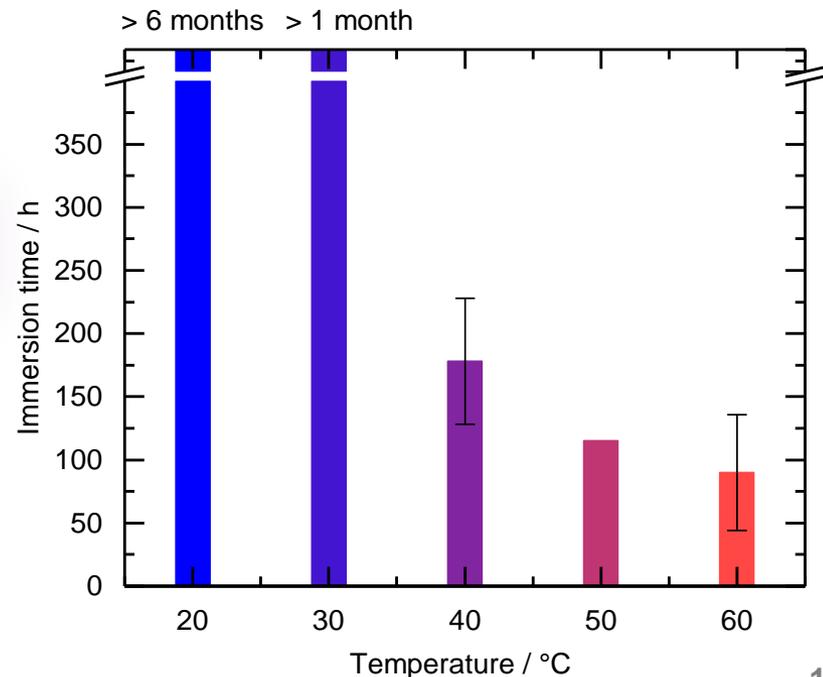
+

Conservation de la loi de comportement en immersion

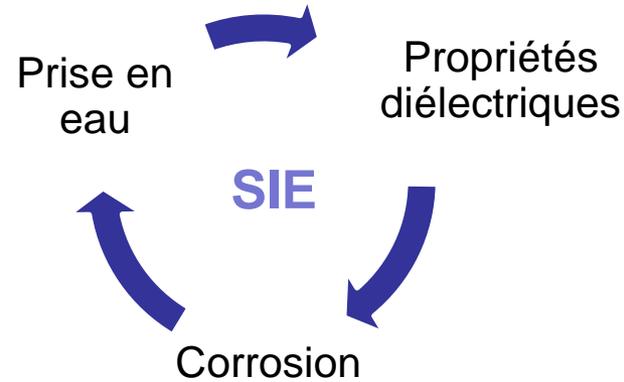
Régime de prise en eau lent et continu :  
eau en interaction avec la matrice polymère (plastification)

=> Vieillessement à long terme

*Temps avant cloquage*

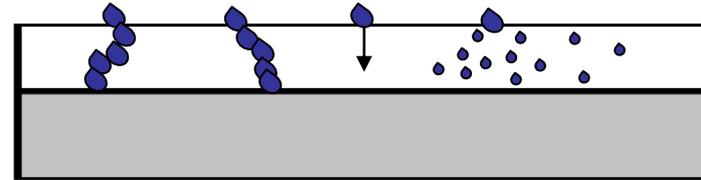


# Conclusion



Régime de prise en eau  
diffusionnel **rapide**

Régime de prise en eau  
**lent** et continu

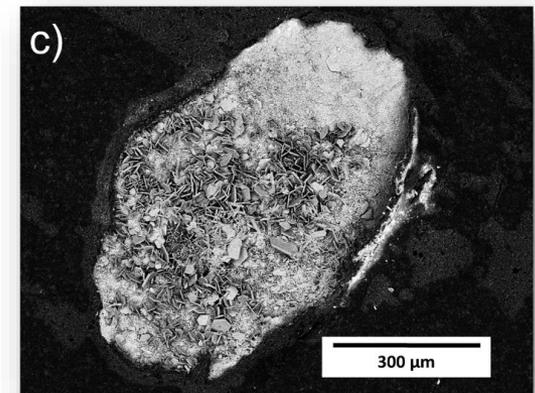


Identification de marqueurs du vieillissement du polymère  
+  
Accélération des phénomènes par la température  
+  
Conservation de la loi de comportement en immersion



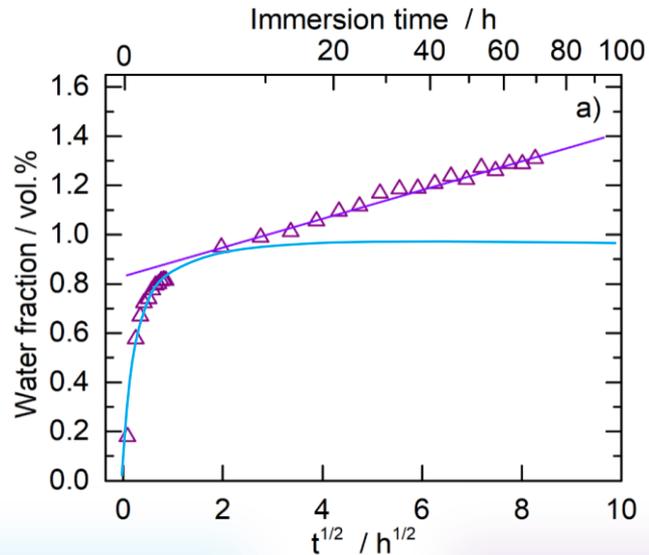
...

Analyse locale du  
déclenchement de la  
corrosion et/ou désadhésion



Merci pour votre attention

Régime de prise en eau  
diffusionnel **rapide**



Régime de prise en eau  
**lent et continu**

