

Elaboration d'une méthode d'évaluation des performances de revêtements époxydiques applicables en immersion

Hervé Barréda^a, Emmanuel Aragon^b, Marielle Eyraud^c, Lionel Pellon^a,
Florence Vacandio^c et Nicole Verrier^a

^a*CETMEF, 2, boulevard du Président Kennedy, BP 543, 13092 Aix-en-Provence cedex - tél. : 04 42 52 74 10 - 06 15 96 31 65 / fax : 04 42 52 74 01 - herve.barreda@equipement.gouv.fr*

^b*ISITV, Université de Toulon et du Var, EA 3834 «Matériaux à Finalités Spécifiques», Avenue G. Pompidou, BP 56, 83162 La Valette du Var cedex - tél. : 04 94 14 25 68 emmanuel.aragon@univ-tln.fr*

^c*Laboratoire MADIREL, UMR - CNRS, Université de Provence, Centre de St Jérôme Traverse Susini, 13397 Marseille Cedex 20 - tél. : 04 91 63 71 40 / fax : 04 91 63 71 11
m.eyraud@newsup.univ-mrs.fr et Florence.Vacandio@up.univ-mrs.fr*

Résumé

L'étude a pour objet l'élaboration d'une méthode de caractérisation expérimentale, essentiellement non destructive, destinée à évaluer l'efficacité anticorrosive de revêtements époxydiques applicables en immersion.

La méthode retenue comprend 6 essais adaptés et discriminants vis à vis des revêtements : vieillissement en brouillard salin, spectroscopie d'impédance électrochimique, tests d'arrachement, vieillissement en eau distillée, décollement cathodique et vieillissement sous ultra-violet artificiel. Ces essais sont réalisés sur un ensemble d'éprouvettes d'acier -préparées dans les règles de l'art et les normes en vigueur- revêtues de 8 revêtements époxydiques différents en adéquation avec l'étude.

Ces essais permettent de juger de la pertinence de la méthode utilisée, pour qualifier la résistance d'un revêtement vis à vis de la corrosion.

Les résultats obtenus permettent de retenir les essais les plus adaptés, d'en supprimer d'autres et de proposer des suppléments d'étude. Ces résultats sont précieux pour déterminer la protection anticorrosion des ouvrages métalliques fixes à la mer (quais, digues, pontons, wharfs, ducs d'Albe, tourelles, balises, espars, émissaires,...), notamment dans la mise en place de systèmes duplex (revêtement anticorrosion associé à une protection cathodique).

Summary

The purpose of the study is to develop a method of experimental characterization, primarily non-destructive, to evaluate the anticorrosive effectiveness of epoxy coatings applied by immersion.

The method adopted includes 6 suitable and discriminant tests with respect to the coatings: aging in salt spray; electrochemical impedance, grab tests, aging in distilled water; cathodic disbondment and aging under artificial ultraviolet. These

tests are carried out on a set of steel test tubes, prepared according to established practice and coated with 8 different epoxy coatings in accordance the study.

These tests make it possible to judge the relevance of the method used, in order to describe the corrosion resistance of a coating. The results obtained make it possible to retain the most suitable tests, to withdraw others and to propose additional studies.

These results are invaluable in determining the anticorrosive protection of metallic structures exposed to the sea (quays, dams, pontoons, wharves, pile clusters, turrets, beacons, spars, escapes, etc.), in particular, in the installation of duplex systems (anticorrosive coating combined with cathodic protection).

Mots-clés : peinture anticorrosion, application en immersion, eau de mer, SIE, adhérence, décollement cathodique.

1 . Introduction

La conservation des ouvrages à la mer représente un enjeu économique important. Cette étude s'inscrit dans le cadre général de la surveillance et de la maintenance des ouvrages métalliques fixes à la mer. Il convient, en effet, de protéger les ouvrages portuaires et maritimes des effets destructeurs de la corrosion. La protection de ces structures en environnement maritime utilise principalement deux modes de défense, souvent associés pour former un système duplex : des revêtements anticorrosion pour les parties aériennes et la protection cathodique pour les parties marnantes, immergées et fichées [1-3].

Dans le cas qui nous intéresse ici, on considère une protection cathodique (PC) par anodes sacrificielles associées à un revêtement. Cette technique est surtout utilisée pour les structures en service placées dans des mers à faible marnage (2,00 m maxi).

Il existe une zone intermédiaire, correspondant à la zone d'éclaboussures, qui nécessite une protection spécifique. Dans cette zone, la protection cathodique n'est pas opérante et la protection par revêtement est donc nécessaire. Cette zone, continuellement détrempée et mouillée par les vagues, pose des problèmes d'application des revêtements. Indiquons que le revêtement doit pouvoir être appliqué sur la zone d'éclaboussures et descendre jusqu'à environ 0,40 m sous le niveau des plus basses eaux (PBE).

L'efficacité du revêtement appliqué sous l'eau ne sera obtenue que s'il y a recouvrement parfaitement continu des surfaces, que le revêtement est aussi peu perméable à l'eau que possible et, surtout, que l'adhérence du revêtement sur le substrat est optimale. Par ailleurs, le revêtement appliqué sous l'eau doit pouvoir sécher correctement et les solvants doivent pouvoir s'évaporer.

Pour répondre à ces difficultés, il est possible d'utiliser des revêtements époxydiques qui réticulent sous l'eau. Ces résines sèchent par réaction chimique entre une base et un durcisseur. On obtient un réseau tridimensionnel, formé par réticulation après application qui conduit à d'excellentes propriétés barrières. Les résines époxydiques possèdent de faibles tensions superficielles leur permettant de déplacer les liquides moins mouillants par rapport à un support solide. Cette caractéristique, essentielle pour les applications en immersion, permet l'adhésion du feuil de résine sur le subjectile immergé. Mais cette caractéristique ne peut être

réellement exploitable que dans le cas où aucun autre liquide de basse tension superficielle n'est présent à la surface du métal (corps gras, voile biologique, oxydes, ...). Il est donc nécessaire d'accorder à la préparation de surface une importance beaucoup plus grande que dans le cas de surfaces non immergées. Ces revêtements ; très faiblement solvantés, utilisent des solvants solubles dans l'eau : leur séchage est donc possible.

La spécificité de ces produits fait qu'il y a très peu d'informations disponibles sur leurs performances. En effet, aujourd'hui il n'existe pas de revêtements anticorrosion applicables en immersion certifiés par l'ACQPA. Cette situation laisse le gestionnaire ou le bureau d'étude dans l'incertitude sur l'efficacité des revêtements anticorrosion présents sur le marché. L'absence de donnée sur les performances de ce type de revêtements, a donc conduit le CETMEF à mener l'étude présentée ici.

Les enjeux sont : la prolongation de la durée de vie des ouvrages métalliques fixes à la mer et la diminution des frais d'intervention ultérieurs.

2 . Conditions expérimentales

La première partie du travail a consisté à recenser les fabricants proposant des revêtements adaptés à l'étude. Une liste préalable, non exhaustive, de 48 formulateurs ou fournisseurs, a été dressée. Celle-ci a pour objectif de répertorier les produits proposés et de déterminer leurs adéquations à l'étude. In fine, 8 revêtements à base de résines époxydiques ont été sélectionnés pour cette étude.

2 . 1 . Préparation des éprouvettes

L'étude utilise des éprouvettes d'acier de 150 x 150 mm et de 5 mm d'épaisseur. La nuance d'acier (E24) est celle souvent utilisée dans la construction des ouvrages portuaires et maritimes (quais, digues, pontons, wharfs, ducs d'Albe, phares, tourelles, balises, espars, émissaires,...).

Afin d'assurer la reproductibilité et la validité des essais, la préparation de surface des éprouvettes est un élément capital. Cette préparation de surface a été effectuée conformément au protocole suivant [4-6] :

- rectification des arêtes et angles des éprouvettes ;
- dégraissage à l'acétone puis avec un détergent anionique du type liquide vaisselle ;
- décapage par projection d'abrasif A Sa 2^{1/2} selon la norme NF EN ISO 8501-1 [7] par des opérateurs certifiés ACQPA ;
- dépoussiérage à l'air comprimé ;
- dégraissage de finition à l'acétone.

Pour les besoins des essais, le verso et les chants des éprouvettes sont isolés par plusieurs couches d'un revêtement époxydique appliqué hors d'eau.

Afin de permettre la comparaison des résultats obtenus, l'épaisseur de la couche de revêtement doit être la même pour toutes les éprouvettes. Un moule de calibrage en alliage d'aluminium a donc été spécialement conçu pour l'étude. Les cotes ont été ajustées aux dimensions des éprouvettes, de façon à obtenir une épaisseur théorique de 400 µm.

L'application des résines est réalisée selon la fiche technique du produit. Le revêtement est appliqué après mélange mécanique des 2 composants (base et

durcisseur) et respect du temps de mûrissement spécifié par la fiche d'application, dans un bac d'eau de mer naturelle, à 17°C, en utilisant le moule de calibrage et une règle pour lisser la surface et ajuster l'épaisseur (Figure 1). Après application en immersion des revêtements, les éprouvettes sont conservées dans de l'eau de mer naturelle. Les revêtements ont tous été appliqués au gant, en une seule couche, sauf le revêtement n°6 qui a été appliqué à main nue.

2.2. Contrôle des épaisseurs sèches des revêtements

Les mesures d'épaisseurs ont été effectuées avec un appareil Métallex type minitest 100F. Les épaisseurs de revêtement obtenues sont présentées dans le Tableau 1.

n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
420	376	411	386	418
391	269	410	418	616
451	344	359	409	541

Tableau 1 : Epaisseurs (μm) des revêtements sur 3 éprouvettes différentes

Les revêtements ont une épaisseur moyenne de 400 μm . Cependant, les couches peuvent présenter, localement, des écarts par rapport à cette valeur. Les mesures se sont avérées impossibles sur le revêtement n°6 trop épais (mortier de résine).

2.3. Essais et méthodes de caractérisation

Le tableau 2, ci-après, recense les essais réalisés ainsi que les méthodes de caractérisations menées. Les différents référentiels normatifs associés sont également répertoriés.

Essais	Caractérisations
Essai au Brouillard Salin (BS) (ISO 9227 [8])	Enrouillement «pleine tôle»
	Propagation de la corrosion à partir de la scarification
Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) (ISO 16773-2 [9])	Evolution de l'impédance du revêtement au cours de l'immersion
Essai d'adhérence par arrachement (ISO 4624 [10])	Type de rupture et force à la rupture
Immersion en eau distillée (ISO 2812-2 [11] et ISO 3696 [12])	Cloquage osmotique
Décollement cathodique (ASTM G8-96 [13] et NF EN 12068 [14])	Décollement à l'interface revêtement/Substrat sous potentiel et évolution colorimétrique (ISO 7724 [15])
Exposition aux UVA (ISO 11507 [16])	Evolution de brillance (ISO 2813 [17])
	Evolution colorimétrique (ISO 7724 [15])

Tableau 2 : Essais et caractérisations réalisés au cours de l'étude

3. Résultats expérimentaux

Tous les essais ont été menés sur 2 séries d'éprouvettes afin de valider la reproductibilité des résultats.

3.1. Applicabilité des revêtements

La spécificité forte des revêtements applicables en immersion a imposé de valider, avant toute chose, leur applicabilité.

Le Tableau 3 présente un classement des revêtements en fonction de leur applicabilité.

Dans la suite de l'étude, il ne sera plus fait mention des résines n°7 et n°8 qui n'ont pas pu être appliquées.

Les figures 1 à 3 illustrent, à titre d'exemples, le principe de l'application ainsi que les problèmes rencontrés avec certains revêtements.

Classement	Revêtements	Observations
1	n°3	Ce revêtement est le plus facile à mettre en oeuvre. En effet, après mélange la viscosité de ce produit ne pose aucune difficulté à l'application. Le revêtement présente une excellente adhérence (mouille) au subjectile.
2	n°1	Après mélange, le revêtement est une pâte liquide visqueuse qui s'applique assez facilement sous l'eau, grâce à une bonne adhérence au subjectile. On observe une légère coloration rosée de l'eau à la fin de l'application (très légère solubilisation du produit dans l'eau).
3	n°4	La mise en œuvre de ce revêtement n'a présenté aucune difficulté. Son adhérence au support métallique est très bonne malgré son aspect très liquide. Il forme cependant de nombreuses gouttes de produit à la surface de l'eau lorsque qu'il est immergé (gouttelettes en suspension dans l'eau).
4	n°2	Le revêtement se sépare en gouttelettes et filaments qui flottent (trop de gouttes et filaments en suspension dans l'eau). Ceci rendrait son application délicate en condition réelle où le plongeur est entièrement immergé et le support vertical. Il mouille bien le subjectile.
5	n°5	L'application du produit est délicate. Il s'agit d'une pâte granuleuse très visqueuse qui s'arrache par plaques lorsqu'elle est appliquée au gant. Cependant, il donne un bon aspect final après passage de la règle (Figure 1)
6	n°6	Il s'agit d'une pâte solide difficile à mettre en œuvre car elle colle aux gants. L'application à la règle d'épaisseur ou à la spatule est exclue car le produit n'accroche pas assez le support. Il n'est applicable que par pression et lissage à mains nues. Il s'agit d'un mortier de résine essentiellement destiné au ragréage de structure en béton ou en maçonnerie.
néant	n°7	Cette pâte thixotrope n'a pu être appliquée par défaut d'homogénéité. (Figure 2).
néant	n°8	Cette résine destinée à l'injection n'a pas pu être utilisée. Trop liquide, elle ne présente aucune adhérence au subjectile (Figure 3).

Tableau 3 : Classement des revêtements en fonction de leur applicabilité



Figure 1 : L'application du revêtement n° 5 est délicate mais excellente adhérence



Figure 2 : L'application du revêtement n°7 est impossible



Figure 3 : L'application du revêtement n°8 est impossible

3.2 Validation des propriétés anticorrosion

3.2.1 Caractérisation des propriétés barrières

3.2.1.1 Essai au Brouillard salin (BS) : comportement «pleine tôle»

L'essai au BS, de type NSS (brouillard salin neutre), a été effectué suivant la norme NF ISO 9227 [8].

Après 168 heures de BS, l'examen visuel de l'état général de la surface des éprouvettes a permis de révéler d'importantes différences de tenue à la corrosion. On observe ici le comportement «pleine tôle» des plaques peintes, c'est à dire hors scarification. Ainsi, la Figure 4 présente l'aspect des 6 revêtements après 168 heures de BS.

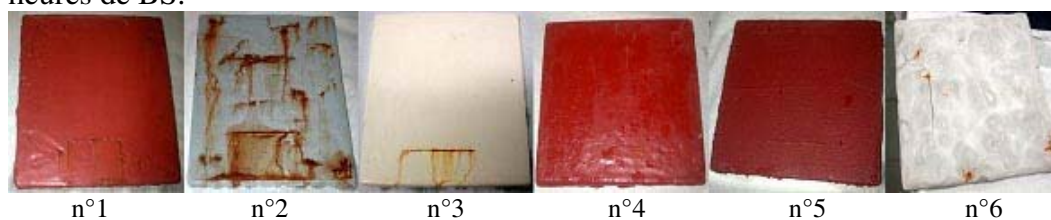


Figure 4 : Eprouvettes après 168 heures de BS

En fait, le comportement «pleine tôle» des échantillons au cours de cet essai révèle les problèmes éventuels de non-fermeture du film. Dans notre cas, l'essai est donc fondamental car nous travaillons sur des revêtements mono couche pour lesquels les risques de macro porosités sont plus importants que pour des systèmes multicouches.

On constate que les revêtements n°1, n°3, n°4 et n°5 ne présentent, de ce point de vue, aucun problème. Ce qui n'est pas le cas des revêtements n°2 et n°6. Ainsi, le revêtement n°2 est particulièrement dégradé. Par ailleurs, le revêtement n°6, appliqué en épaisseur beaucoup plus importante que les autres revêtements, présente, malgré cela, un enrouillement ponctuel.

Classement : $5 > 4 > 3 > 1 > 2$ le n°6 (mortier de résine) n'est pas classé.

3.2.1.2 Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

Tous les essais électrochimiques ont été effectués en utilisant le montage classique à trois électrodes (Figure 5) avec une contre-électrode de platine d'une surface totale d'environ 15 cm^2 , une électrode de référence au calomel saturée en KCl (ECS) et une électrode de travail constituée de l'éprouvette d'acier revêtue de résine époxy [18-21]. Un tube en PVC, collé à l'Araldite sur la face à tester de la plaque revêtue, constitue la cellule électrochimique (figure 5). La surface de l'électrode de travail est de $33,18 \text{ cm}^2$.

La cellule est placée dans une cage de Faraday pendant la mesure afin d'atteindre

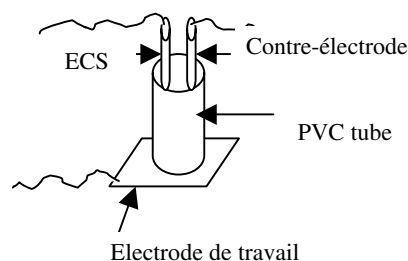


Figure 5 : cellule électrochimique

le maximum de résolution de l'appareillage. L'électrolyte utilisé est de l'eau de mer prélevée, au même endroit que celle utilisée pour l'application. Les électrodes sont reliées à un ensemble Potentiostat-Galvanostat SI 1287 Solartron, interfacé à un analyseur de fréquence SI 1260. Les mesures ont été réalisées au potentiel d'abandon de l'échantillon, en superposant une perturbation sinusoïdale en potentiel d'une amplitude de 20 mV. Le domaine de fréquence va de 100 kHz à 10 mHz.

L'immersion prolongée des revêtements dans l'eau de mer et le suivi régulier par impédance électrochimique a permis de classer les différents revêtements étudiés. Lorsque l'on immerge un métal revêtu d'un film de peinture organique, il se comporte comme un circuit électrique équivalant plus ou moins complexe en fonction du système et de l'étanchéité du revêtement étudié. Nous avons choisi de suivre comme paramètre d'étude le module de l'impédance ($|Z|$) à basse fréquence (10 mHz) de chaque échantillon, qui caractérise la somme des résistances électriques du système. Ainsi au plus le module de l'impédance est élevé, au plus le revêtement est résistant et donc étanche à l'eau de mer. Tous les résultats obtenus sont résumés dans la figure 6 suivante.

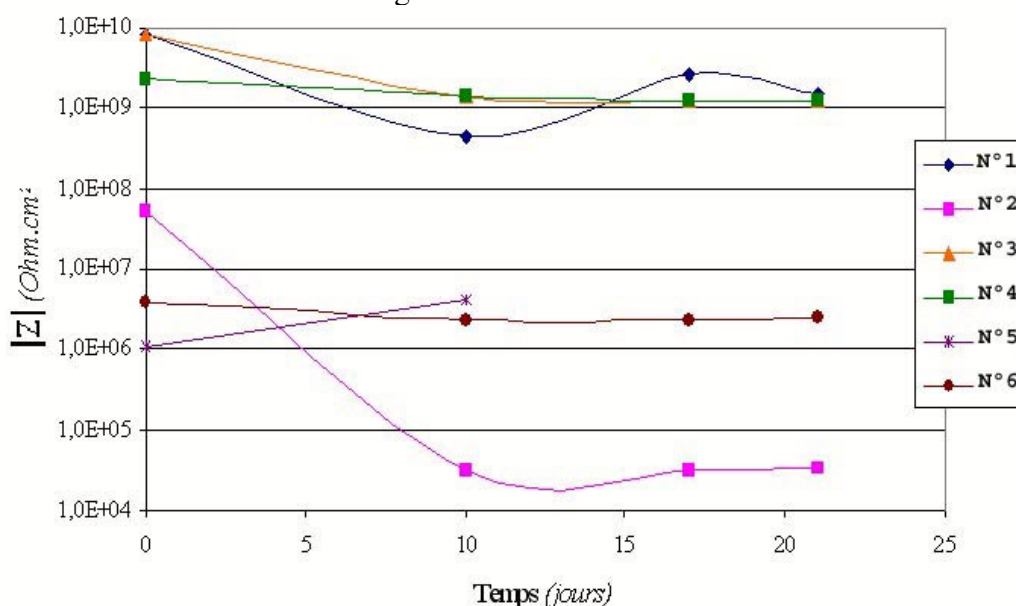


Figure 6 : Evolution du module de l'impédance à 10 mHz au cours du temps

Dès les premiers jours d'immersion, on peut nettement séparer les revêtements en deux groupes. Ainsi, les revêtements n°1, n°3 et n°4 présentent des valeurs d'impédance plus élevées (de l'ordre de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$), caractéristiques de revêtements organiques ayant de très bonnes propriétés barrières (Figure 6). Les revêtements n°2, n°5 et n°6 présentent, par contre, des impédances nettement plus faibles (comprises entre 10^6 et $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) même s'ils peuvent encore être considérés comme protecteurs.

Cette hiérarchie entre ces deux groupes de revêtements se retrouve même après 21 jours d'immersion. En effet les revêtements n°1, n°3 et n°4 conservent des valeurs d'impédance élevées (supérieures à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Ces valeurs élevées indiquent l'absence de défauts et un très bon effet barrière du revêtement. En revanche, on peut s'attendre pour les revêtements n°2 et n°6 à la présence de défauts, et donc à une rupture d'étanchéité rapide. Le revêtement n°2 est le moins résistant à la corrosion en milieu d'eau de mer. Dès 10 jours d'immersion, son impédance est inférieure à $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$: le revêtement n'est plus protecteur et de nombreux défauts mettent le substrat d'acier à découvert.

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique s'avère donc une méthode efficace pour comparer l'effet protecteur des différents échantillons. Elle permet le classement suivant des échantillons en terme de résistance à la corrosion :

$$1, 3, 4 > 5, 6 > 2$$

3.2.2 Caractérisation des propriétés d'adhérence

3.2.2.1 Essai d'arrachement

Cet essai a été effectué selon la norme NF EN ISO 4624 [10] à l'aide d'un appareil à traction MOD 6.3kN de chez Précision Adhesion Testing Equipment.

Les résultats obtenus au cours des essais d'arrachement sont présentés dans le tableau 4.

Classement	Revêtements	Résistance à la rupture (MPa)	Ecart type	Type de rupture	
1	n°4	12,8	2,4	100 % B/Y	Adhésive Peinture/Colle
2	n°2	8,4	2,9	100% A/B	Adhésive Substrat/Peinture
2	n°1	6,9	1,4	100% A/B	Adhésive Substrat/Peinture
2	n°5	5,6	1,8	100% A/B	Adhésive Substrat/Peinture
2	n°3	4,5	0,5	100% A/B	Adhésive Substrat/Peinture
6	n°6	4,3	2,4	100 %B	Cohésive dans la peinture

Tableau 4 : Résultats obtenus au cours de l'essai d'arrachement

Il apparaît que le revêtement n°4 est le plus performant, puisque malgré les valeurs de résistance à la rupture atteintes, nous n'avons pas pu l'arracher (rupture adhésive de la colle). Par ailleurs, les comportements des revêtements n°1, n°2, n°3 et n°5 peuvent être directement comparés puisqu'ils présentent le même type de rupture (rupture adhésive à l'interface substrat/peinture). Il serait donc possible de les classer sur la base des valeurs de résistance à la rupture mesurées. Les valeurs des écarts types associés rendent cependant ce classement délicat et limitent la sélectivité de l'essai. Enfin, le revêtement n°6, de nature très différente, présente une rupture de type cohésive pour une valeur de résistance à la rupture inférieure à toutes les autres. Il est donc nettement moins performant.

$$\text{Classement : } 4 > 2 > 1 > 5 > 3 > 6$$

3.2.2.2 Essai au Brouillard salin (BS) : comportement sur la scarification

Pour l'essai BS selon la norme NF ISO 9227 [8], les revêtements sont scarifiés [22-26] afin de simuler un endommagement accidentel. On évalue alors la propagation de la corrosion autour de la rayure sous le revêtement.

Après 168 heures de BS, une simple observation visuelle permet de mettre en évidence d'importantes différences de comportement des différents revêtements. Un premier classement qualitatif des résines a donc pu être effectué. La figure 4 présente l'aspect des 6 revêtements après 168 heures de BS.

L'examen visuel de l'état de surface des éprouvettes, selon l'ISO 12944-6 [24], permet d'établir le classement suivant, dans un ordre décroissant de tenue à la corrosion : 5>4>3>1>2

Cependant, on observe que, le revêtement n°6, qui est un mortier de résine, ne peut être comparé aux autres car, ayant été appliqué en épaisseur beaucoup plus importante, nous n'avons pas atteint le métal lors de la scarification. L'acier n'est donc que très peu altéré. Ce revêtement n'est donc pas pris en compte dans ce classement.

Par ailleurs, on note que la simple observation visuelle est pénalisante pour les revêtement n°2 et n°3. C'est pourquoi, pour évaluer plus précisément la propagation de la corrosion à partir de la scarification, une coupe des éprouvettes, perpendiculairement à la scarification, a été réalisée. La distance sur laquelle la rouille s'est propagée sous le revêtement a ainsi pu être observée en microscopie optique et mesurée grâce à un logiciel d'acquisition d'images [25, 26].

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau suivant :

Revêtements	n°5	n°4	n°1	n°2	n°3
Longueurs mesurées (µm)	165	220	666	1100	Non mesurable
	152	386	805	746	Non mesurable
	156	346	902	Non mesurable	Non mesurable
	Non mesurable	Non mesurable	940	Non mesurable /	Non mesurable
Moyenne (µm)	157	317	828	923	/
Classement	1	2	3	4	Non classé

Tableau 5 : Mesures de la propagation de la corrosion à partir de la scarification après BS

Dans le cas du revêtement n°3, la zone délaminée observée est très importante sans qu'aucune trace de corrosion soit observable. Nous avons donc supposé que la perte d'adhérence était due aux contraintes mécaniques exercées sur l'échantillon lors de la découpe nécessaire à l'observation sans pouvoir évaluer précisément une surface corrodée et classer ce revêtement.

Le classement obtenu valide et quantifie donc celui obtenu par observation visuelle de la surface des éprouvettes mais ne permet pas de statuer sur le comportement du revêtement n°3. Bilan de l'essai : 5>4>1>2

3.2.3 Résistance au cloquage osmotique

Les revêtements considérés ici étant appliqués dans l'eau de mer, la surface métallique est, par la force des choses, contaminée en espèces solubles au moment de l'application du revêtement. Même si le milieu extérieur au contact de ce revêtement est également de l'eau de mer et que le gradient osmotique potentiel est, a priori faible, il est apparu important de valider la tenue au cloquage osmotique par un essai d'immersion en eau distillée.

Nous avons réalisé ce test en immergeant les éprouvettes dans un bac d'eau distillée, à 25°C, selon la norme NF EN ISO 2812-2 [11] et en observant, qualitativement, la dégradation des revêtements dans le temps. De l'eau ultra pure, de qualité 2, est utilisée. Sa conductivité est d'environ 5 $\mu\text{S.cm}$. Avant immersion, les éprouvettes sont rincées abondamment à l'eau du robinet, puis à l'eau distillée, afin d'éliminer tous les sels pouvant être présents en surface.

Après 3 mois d'immersion en eau distillée les éprouvettes n'ont subi aucune transformation à l'exception du revêtement n°2. Celui-ci présente de nombreuses cloques circulaires d'environ 5 mm de diamètre. Nous comptons 2 à 3 cloques par cm^2 sur l'éprouvette. Ce cloquage, apparu dès 15 jours d'immersion, n'évolue plus ensuite.

On conclut donc à une bonne résistance de revêtements testés au cloquage osmotique. Le comportement du revêtement n°2 confirme sa mauvaise fermeture déjà révélée par l'essai au BS «pleine tôle» (cf. § 3. 2. 1. 1). Le cloquage se développe via les nombreuses macro porosités puis n'évolue plus. Cet essai de cloquage osmotique caractérise donc, ici, les propriétés barrières du revêtement.

3. 2. 4 Résistance au décollement cathodique

Les essais de décollement cathodique sont conduits conformément aux normes ASTM G8 - 96 [13] et NF EN 12068 [14] sur les revêtements n°1, n°3 et n°4. En effet, les performances des autres revêtements ont été jugées insuffisantes sur la base des autres essais.

Pour déterminer l'aire décollée, on procède comme indiqué par la norme : en fin d'essai, après 28 jours de polarisation à -1,5 V/ECS, la cellule électrochimique est démontée, l'éprouvette est lavée à l'eau et séchée. Puis, à l'aide d'une lame de cutter, 6 incisions radiales sont pratiquées, en s'éloignant d'au moins 30 mm des bords du défaut initial (trou de diamètre 6 mm percé jusqu'au substrat) et avec un angle d'environ 60° les unes des autres (Figure 7).

Chaque section ainsi formée est soulevée avec la pointe de la lame jusqu'à rencontrer une adhérence ferme. L'extension du décollement, à partir du bord du défaut initial, est ensuite mesurée.

On observe qu'après réalisation des incisions radiales, chaque section formée adhère parfaitement au substrat (Figure 7). Aucun décollement n'est mesurable. Ainsi, toutes les éprouvettes testées montrent une excellente résistance au décollement cathodique à l'issue de l'essai normalisé.



Figure 7 : Exemple de revêtement après essai de décollement cathodique

3.3 Evolution des propriétés d'aspect

Les ultraviolets (UV) sont un paramètre climatique important à l'origine de la détérioration des résines époxydiques [27, 28]. Il apparaît un farinage qui se traduit par un changement de couleur du revêtement, ainsi qu'une perte d'épaisseur du feuil à long terme par lessivage des produits de dégradation. Cette dégradation est importante dans le cas de notre étude puisque les revêtements sont destinés à être appliqués en zone des éclaboussures des structures métalliques à la mer. La surface est donc constamment «lavée» et le farinage continu. Par ailleurs, la couleur de la marque d'un ouvrage a une importance capitale, pour le navigateur, dès lors qu'il s'agit d'un établissement de signalisation maritime (phare, tourelle, feu, espar, balise,...). Pour les structures portuaires visibles du grand public, la stabilité colorimétrique est également une exigence.

C'est pourquoi des essais de vieillissement accéléré aux UV ont été effectués. On a choisi une exposition aux UVA. Elle a été menée suivant le protocole décrit dans la norme NF EN ISO 11507 [16]. La température de l'enceinte était de 60°C. Ces essais ont permis d'observer après 164 et 407 heures d'exposition les modifications subies par les revêtements.

3.3.1 Mesures de brillance après vieillissement UV

Les mesures de brillance sont réalisées avec un appareil de type Multi Gloss 268, selon la norme NF EN ISO 2813 [17]. Les résultats obtenus sont des moyennes faites sur 10 mesures. On les retrouve dans le Tableau 6 suivant :

Revêtements	Références non vieilles		168 h d'UVA		407 h d'UVA	
	Brillance	Ecart type	Brillance	Ecart type	Brillance	Ecart type
n°1	9	3,4	1	0,2	1	0,4
n°2	9	3,4	2	0,2	2	1,2
n°3	42	7,2	3	0,4	3	0,6
n°4	50	8,6	2	0,4	2	0,6
n°5	2	0,6	1	0,1	1	0,2
n°6	1	0,2	1	0,2	1	0,2

Tableau 6 : Mesures de brillance

On constate ici, que la brillance diminue dès 168 heures d'exposition et que les valeurs sont similaires après 407 heures d'exposition. Un essai de 168 heures est donc suffisant.

Les 2 revêtements les plus brillants initialement (n°3 et n°4) présentent une perte de brillance importante. Au contraire, les revêtements les moins brillants (n°5 et n°6) évoluent peu. Les revêtements n°1 et n°2, intermédiaires en terme de brillance initiale, évoluent vers les mêmes valeurs finales que les 4 autres. Ainsi, les évolutions de brillance sont marquées et le sont d'autant plus que la brillance initiale est forte. Sur cette base, on pourrait être tenté de privilégier des brillances initiales faibles.

3.3.2 Mesures de spectrocolorimétrie

3.3.2.1 Mesures de spectrocolorimétrie après vieillissement UVA

Afin de mieux quantifier l'effet du vieillissement UV, des mesures de spectrocolorimétrie sont réalisées.

Les mesures de spectrophotométrie ont été faites avec un spectrophotomètre type Minolta CM-508i sous un angle d'observation de 10°. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le Tableau 7 :

Revêtements	168 h d'UVA				407 h d'UVA			
	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	ΔE	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	ΔE
n°1	0,97	4,11	0,32	4,24	-1,17	-0,23	1,04	1,58
n°2	2,99	11,8	-7,17	14,13	2,38	9,32	-4,63	10,68
n°3	6,93	11,59	18,97	23,32	6,31	4,06	-13,59	15,52
n°4	1,34	2,75	-4,82	5,71	-0,29	0,45	-4,99	5,02
n°5	0,78	1,85	-1,62	2,58	-0,04	0,03	1,27	1,27
n°6	-0,44	0,49	8,21	8,24	-0,29	1,1	17,4	17,44

Tableau 7 : Mesures spectrophotométriques après exposition aux UVA

Les revêtements qui ont le mieux conservé leur couleur, suite à l'exposition aux UV, sont ceux pour lesquels la valeur de ΔE est la plus petite. Les revêtements peuvent donc être classés dans l'ordre des ΔE croissant. On obtient alors après 168 h d'UV :

$$5 < 1 < 4 < 6 < 2 < 3$$

Et après 407 h d'UV, la même tendance à l'exception du revêtement n°6 qui passe en dernière position :

$$5 < 1 < 4 < 2 < 3 < 6$$

3.3.2.2 Mesures de spectrophotométrie après essai de décollement cathodique

Après l'essai de délamination cathodique et séchage du revêtement époxy à l'ambient, la couleur de surface de certains revêtements est modifiée. Cette décoloration est due à la dégradation chimique du revêtement époxy très sensible au pH basique induit par le potentiel cathodique. Pour quantifier cette évolution de la couleur, des mesures de spectrophotométrie ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment.

Revêtements	Δa^*	Δb^*	ΔL^*	ΔE
n°1	0,41	2,16	12,79	12,97
n°3	-2,80	-8,36	2,12	9,06
n°4	-6,30	-7,21	16,9	19,40

Tableau 8 : Mesures de spectrophotométrie après essai de décollement cathodique

On note essentiellement un éclaircissement des revêtements rouges et plutôt sombres initialement (n°1 et n°4) et un jaunissement du revêtement n°3. Esthétiquement, les valeurs de ΔE mesurées indiquent une criticité plus forte sur la couleur rouge que sur la jaune.

4. Conclusions et perspectives

Deux types de conclusions peuvent être produites à l'issue de cette étude : l'une concerne la méthode de qualification de ce type spécifique de revêtement ; l'autre concerne les performances de ces revêtements.

En terme de méthodologie, le Tableau 9 dresse le bilan des différents essais mis en œuvre :

EVALUATION DES PROPRIETES ANTICORROSION		
Propriétés barrières	BS «pleine tôle»	Essai sélectif et reproductible.
	SIE	Essai adapté mais à prolonger au-delà de 21 jours pour améliorer sa sélectivité.
Adhérence	Arrachement	Simple et facile. Sélectivité liée au nombre de plots.
	BS sur scarification	Sélectif et rapide.
Cloquage osmotique		Long et peu sélectif. Information redondante avec l'essai BS «pleine tôle» pour le seul revêtement dégradé.
Décollement Cathodique		RAS. A compléter éventuellement par un essai de DC en température pour les applications correspondantes.
EVALUATION DES PROPRIETES D'ASPECT		
Brillance		Evolution fonction de la brillance initiale.
Colorimétrie	Après UVA	Sélectif et rapide.
	Après DC	Sélectif et rapide.

Tableau 9 : Bilan des essais - Intérêts et limites

Le Tableau 10 fait le bilan des performances des revêtements en les classant du meilleur (1) au moins bon (6) pour différentes propriétés :

Revêtements		n°1	n°2	n°3	n°4	n°5	n°6
APPLICABILITE		2	4	1	3	5	6
EVALUATION DES PROPRIETES ANTICORROSION							
Propriétés barrières	BS «pleine tôle»	1	6	1	1	1	5
	SIE	1	6	1	1	4	4
Adhérence	Arrachement	2	2	2	1	2	6
	BS sur scarification	3	4	/	2	1	/
Cloquage osmotique		1	6	1	1	1	1
Décollement Cathodique		1	/	1	1	/	/
EVALUATION DES PROPRIETES D'ASPECT							
Evolution de la brillance		3	3	5	5	1	1
Colorimétrie	Après UVA	2	4	5	3	1	6
	Après DC	2	/	1	3	/	/

Tableau 10 : Classement des revêtements en terme de performance

La méthode permet donc de sélectionner les revêtements testés en faisant la moyenne des notes associés à chaque paramètres. Ainsi, les revêtements n°1, n°3 et n°4 présentent la meilleure applicabilité associée aux meilleures performances. Cependant, les résultats présentés devront être complétés et comparés avec des résultats en vieillissement naturel. Ces résultats permettraient de vérifier le niveau de corrélation des essais de vieillissement artificiel avec le vieillissement en service et ainsi de valider la représentativité et donc la fiabilité des résultats obtenus.

5. Références

- [1] Barreda H., Fardella C., Hubert C., (2002). «Système de protection anticorrosion duplex de structures métalliques à la mer» - Colloque international CEFRACOR Aix en P^{ce} - EFC event nr 254. Pages 181-194.
- [2] Barreda H., Fardella C., Hubert C., (2004). «Système de protection anticorrosion duplex de structures métalliques à la mer» - VIII^{èmes} Journées Nationales Génie Côtier-Génie Civil - Compiègne. n° 63 pages 569-582.

- [3] Barreda H., Lazzeri L., (1991). «Principauté de Monaco - Inspections subaquatiques détaillées au port de la Condamine» - LRPC d'Aix en Provence CETE Méditerranée.
- [4] (1999). «Protection anticorrosion des structures métalliques par systèmes de peintures - Systèmes certifiées par l'ACQPA» - Secrétariat permanent LCPC Paris.
- [5] Barreda H., Lazzeri L., (1992). «Préconisation pour la mise en œuvre de formulations époxydiques en milieu subaquatique» - LRPC d'Aix en Provence - CETE Méditerranée.
- [6] (1997). Guide Technique «Mise en peinture des structures et équipements d'ouvrages galvanisés» - LCPC Paris.
- [7] ISO 8501-1 (2001). Préparation des subjectiles d'acier avant application de peintures et de produits assimilés - Evaluation visuelle de la propreté d'un subjectile - Partie 1 : degrés de rouille et degrés de préparation des subjectiles d'acier
- [8] ISO 9227 (1991). Essais de corrosion en atmosphères artificielles - Essais aux brouillards salins
- [9] PR NF EN ISO 16773-2 (2005). Peintures et vernis - Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) des échantillons revêtus à haute impédance - Partie 2 : modes opératoires expérimentaux et exigences pour le recueil de données
- [10] ISO 4624 (1992). Peintures et Vernis - Essai de traction.
- [11] ISO 2812-2 (1995). Peintures et Vernis - Détermination de la résistance aux liquides - Partie 2 : Méthode par immersion dans l'eau.
- [12] ISO 3696 - Septembre 1995. Eau pour laboratoire à usage analytique.
- [13] ASTM G8 - 96 - 2003. Standard Test Methods for Cathodic Disbonding of Pipeline Coatings.
- [14] ISO 12068 (1999). Revêtements organiques extérieurs pour la protection contre la corrosion de tubes en acier enterrés ou immergés en conjonction avec la protection cathodique.
- [15] ISO 7724 (1984). Peintures et vernis. Colorimétrie.
- [16] ISO 11507 (2001). Peintures et Vernis - Exposition des revêtements au vieillissement artificiel - Exposition au rayonnement UV fluorescent et à l'eau.
- [17] ISO 2813 (1999). Peintures et Vernis - Détermination de la réflexion spéculaire de feuil de peinture non métallisée à 20 degrés, 60 degrés et 85 degrés.
- [18] Vacandio F., (2000). «Comportement Electrochimique de revêtements de nitrure d'aluminium élaborés par pulvérisation cathodique réactive» - Thèse soutenue à l'Université de Provence.
- [19] Szauer T., (1982). «Electrical and electrochemical resistances for the evaluation of protective nonmetallic coatings» - Progress in Organic Coating, 10 157-170.
- [20] Massiani Y., Crousier J.P., (1994). «Protection de structures métalliques immergées par application subaquatique de résines époxy : Résistance à la corrosion et propriétés mécaniques des revêtements» - Matériaux & Techniques n°6-7.

- [21] Massiani Y., Crousier J.P. and Lazzeri A., (1993). «Studies of the corrosion protection of immersed metallic structures by sub-aquatic applications of epoxy coatings» - Corrosion Science, 34 1685-1696.
- [22] Beaunier L., Epelboin I., Lestrade J. C. et Takenouti H., (1976). «Etude électrochimique et par microscopie électronique à balayage du fer recouvert de peinture» - Surface Technology 237-254.
- [23] ISO 20340 (2003). Peintures et vernis - Exigences de performance relatives aux systèmes de peinture pour la protection des structures offshore et structures associées.
- [24].ISO 12944-6 (1998). Peintures et vernis - Anticorrosion des structures en acier par systèmes de peinture - Partie 6 : essais de performance en laboratoire.
- [25] Aragon E., Mathieu G., Merlatti C. et Perrin F.X., (2003). «Etude de la propagation de la corrosion à partir d'une scarification sur éprouvette peinte après vieillissement artificiel» - EUROCOAT 2003 - Lyon - Conférence n° 02, p.27-36.
- [26] Aragon E., Perrin F.X., Merlatti C., Chaignaud S., Margaillan A., Millot Y., Lacam J.M. and Sainte-Catherine M.C., (2004). «Evaluation of corrosion propagation around a scribe on a coated steel surface after ageing» - EUROCORR 2004 - Nice.
- [27] Bartolomé P., Irigoyen M., Aragon E., Frizzi M.A. and Perrin F.X., (2001)«Dynamic Mechanical Analysis and Vickers Micro Hardness correlation for polymer coating UV ageing characterisation» - Journal of Polymer Degradation and Stability - 72, 63-68
- [28] Irigoyen M., Bartolomé P., Perrin F.X., Aragon E. and Vernet J.L., (2001). «UV ageing characterisation of anticorrosion Organic Coating by DMA, Vickers Microhardness and Infra Red Analysis» - Journal of Polymer Degradation and Stability - 74, 59-67.

Remerciements

Merci à M. Jean Alain GOENVEC ex/Chef de la Subdivision des Phares & Balises (P&B) des Bouches du Rhône à Marseille, aujourd'hui Chargé de Mission au Bureau des P&B de la DGMT (Direction Générale de la Mer et des Transports à Paris), à M. Marc VALICELLE à toute l'équipe des peintres ainsi qu'à l'équipe de l'atelier de la Subdivision des P&B pour leurs conseils techniques, pour le matériel mis à notre disposition et surtout pour leur accueil chaleureux.

Merci également à M. André BOUTIN, ingénieur mathématicien, chercheur à l'Ecole Polytechnique à Paris pour la relecture de l'étude.