

Etude physicochimique et électrochimique de la protection d'un acier au carbone par les monofluorophosphates.

II. Influence de l'application d'une couche de peinture sur les surfaces pre-traitées

A. BONNEL, M. DUPRAT, F. DABOSI

*Laboratoire de Métallurgie Physique Ecole Nationale Supérieure Chimie, ERA CNRS No. 263
118 Route de Narbonne, 31077 Toulouse Cedex, France*

J. DURAND, L. COT

*Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, Chimie des Matériaux Ecole Nationale Supérieure Chimie,
ERA CNRS No. 314–8, Rue de l'Ecole Normale, 34075 Montpellier Cedex, France*

Received 19 March 1982

A l'aide de méthodes électrochimiques stationnaires (relevé des courbes courant-tension, mesure de la résistance de polarisation) et transitoires (mesure de l'impédance électrochimique) nous avons étudié le comportement en milieu NaCl 3% d'un acier au carbone (XC 38) ayant subi divers pré-traitements avant l'application d'une couche de peinture glycérophthalique.

Les mesures d'impédance électrochimique ont permis la détermination de l'évolution au cours du temps des paramètres influant sur les performances de tenue à la corrosion des divers revêtements.

On a ainsi mis en évidence – pour de longs temps d'immersion dans le milieu agressif (> 50 h) – l'effet bénéfique des traitements avant peinture et en particulier celui des post-traitements à base de monofluorophosphates, des surfaces ayant subi une phosphatation cristalline.

XC 38 carbon steel samples pretreated in various ways have been coated with a glycerylphthalate-type paint. The behaviour of the painted samples in 3% NaCl solutions has been investigated by both steady-state (cathodic polarization curves and polarization resistance measurements) and transient (impedance measurements) electrochemical methods.

Impedance measurements allow us to follow the evolution, as a function of immersion time, of the parameters influencing the corrosion performance of the different coatings.

The favourable effects of prepaint surface treatments have been exhibited for long immersion times in aggressive media, particularly of those based on monofluorophosphate post-treatments applied on zinc phosphated carbon steel.

1. Introduction

Dans la première partie de ce travail [1] nous avons étudié l'influence d'un traitement de conversion chimique (phosphatation cristalline ou amorphe seule ou phosphatation suivie d'un post-traitement à l'aide du monofluorophosphate de zinc ou de potassium) sur la tenue à la corrosion d'un acier au carbone en solution de chlorure de

sodium à 3%. Nous avons réalisé par ailleurs une étude physicochimique de ces couches. Nous avons montré que tous les types de revêtement réduisaient la corrosion du substrat métallique mais à des degrés différents selon le type de traitement.

Les surfaces métalliques sont cependant rarement mises en service en tant que telles; le plus souvent on procède à l'application d'une couche de peinture sur les surfaces ainsi traitées.

Tableau 1. Caractéristiques de la résistance à la corrosion de l'acier, revêtu de peinture, après avoir subi divers traitements de surface

Type de revêtement	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$i_{(-1000)}$ ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R_p ($\text{K}\Omega \text{cm}^2$)
Acier nu + peinture	-525 ± 25	0.07 ± 0.01	0.56 ± 0.10	310 ± 70
Phosphatation au zinc + peinture	-510 ± 10	0.22 ± 0.12	1.5 ± 0.8	120 ± 10
Phosphatation au zinc + post-traitement $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$ + peinture	-620 ± 70	1.2 ± 0.6	2.9 ± 0.5	65 ± 35
Phosphatation au zinc + post-traitement $\text{ZnPO}_3\text{F} - 2.5 \text{H}_2\text{O}$ + peinture	-510 ± 10	0.18 ± 0.08	1.3 ± 0.2	200 ± 130

Dans la deuxième partie de ce travail nous avons étudié l'influence sur la tenue à la corrosion de l'application d'une couche de peinture dans le cas des traitements suivants:

- (a) phosphatation au zinc,
- (b) phosphatation au zinc + post-traitement par $\text{K}_2\text{PO}_3\text{F}$,
- (c) phosphatation au zinc + post-traitement par $\text{ZnPO}_3\text{F} - 2.5 \text{H}_2\text{O}$.

A titre comparatif nous avons également étudié le cas où la peinture est directement appliquée sur le métal nu. Pour ce faire nous avons mis en oeuvre des méthodes électrochimiques à la fois stationnaires (relevé des courbes courant-tension stationnaires, détermination de la résistance de polarisation) et transitoires (détermination de l'impédance électrochimique).

2. Conditions expérimentales

2.1. Matériaux et milieu

L'acier et le milieu sont identiques à ceux décrits dans la première partie de ce travail [1]

2.2. Modalités de traitement de phosphatation, de post-traitement et d'application de la peinture

Au vu des résultats obtenus dans la première partie de ce travail [1], le temps de phosphatation des échantillons est de 300 s alors que celui de post-traitement par les monofluorophosphates est de 60 s. La peinture est de type glycérophtalique et est appliquée par pulvérisation; l'épaisseur de la couche de peinture est alors comprise entre 40 et 50 μm .

2.3. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques stationnaires sont réalisées dans des conditions identiques à celles décrites dans la partie I de ce travail. Le dispositif expérimental de mesure de l'impédance électrochimique a été décrit par ailleurs [2].

Dans ce travail les mesures d'impédance sont effectuées à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert Schlumberger type 'Solartron 1174' en utilisant des signaux sinusoïdaux de faible amplitude (moins de 25 mV pic à pic environ) dans un domaine de fréquence s'étendant de 100 KHz à quelques mHz. Les diagrammes expérimentaux sont tracés dans le plan complexe ($R, -JG$) et paramétrés en fréquence.

3. Résultats et discussion

3.1. Mesures électrochimiques stationnaires

Comme dans le cas des échantillons uniquement pre-traités [1] nous avons évalué la résistance à la corrosion d'échantillons revêtus d'une couche de peinture, à partir de l'exploitation des courbes courant-tension stationnaires cathodiques [3]. Les valeurs du potentiel de corrosion E_{corr} , et de la densité de courant de corrosion i_{corr} , et de la densité de courant relevée au potentiel cathodique de -1000 mV/ECS ($i_{(-1000)}$) sont rapportées dans le Tableau 1.

Sur ce même tableau nous avons également rapporté les valeurs de la résistance de polarisation R_p dont la mesure a été utilisée par certains auteurs pour apprécier le pouvoir protecteur des peintures [4]. Notons dès à présent que les valeurs ainsi déterminées comprennent en fait la con-

tribution d'un terme ohmique R'_E relatif au film superficiel comme cela sera vu dans la suite de ce travail.

Au vu de ce tableau il apparaît une bonne corrélation dans tous les cas entre les valeurs de i_{corr} , $i_{(-1000)}$ et R_p ; en particulier il apparaît que la peinture directement appliquée sur le métal non traité procure la meilleure protection ce qui remet en cause l'intérêt généralement reconnu des traitements de surface avant peinture.

Nous proposons deux interprétations pour cette anomalie:

(a) D'une part, au niveau de la validité des méthodes d'évaluation mises en oeuvre: en effet, si ce type de méthodes électrochimiques a été largement utilisé avec succès dans l'étude de la corrosion métallique, leur application au cas des métaux peints et l'interprétation des résultats obtenus peut s'avérer délicate en particulier par suite de l'existence d'une importante contribution ohmique du film de peinture [5].

(b) D'autre part, au niveau de la représentativité du test effectué en comparaison des conditions réelles d'utilisation: en effet les mesures ont été obtenues à l'issue de faibles durées d'immersion (environ 1 h) de l'échantillon dans le milieu agressif.

Pour tenter de vérifier la validité de ces hypothèses nous avons eu recours à la mesure de l'impédance électrochimique.

3.2. Mesure de l'impédance électrochimique

3.2.1. Position du problème. Les mesures électrochimiques stationnaires ne nous fournissent des renseignements que sur l'étape la plus lente du processus global. Ce type de test — qui présente l'avantage d'être rapide et de ne pas nécessiter un appareillage très coûteux — nous a permis de comparer les performances de tenue à la corrosion de divers revêtements ayant différentes caractéristiques. Il ne permet pas pour autant d'appréhender les paramètres influant sur ces performances.

Pour cette raison on a assisté pratiquement dès le début de ce type de travaux [6] et plus récemment [7–10] à la mise en oeuvre de mesures électrochimiques transitoires qui présentent en outre l'avantage d'être répétitives et non destructives. Cependant ces mesures sont le plus

souvent limitées à une seule fréquence [7–9] ou à un domaine réduit de fréquences [10].

Par contre la mesure de l'impédance électrochimique de l'interface métal revêtu/milieu agressif dans un large domaine de fréquence (100 KHz — quelques mHz) peut nous fournir des renseignements relatifs aux étapes élémentaires, impliquées dans le processus global, sous forme de diverses constantes de temps. On peut alors déterminer les divers éléments du schéma électrique équivalent d'interface qui, au vu des diagrammes d'impédance expérimentaux, représente l'image la plus fidèle du comportement électrique de l'interface. Epelboin *et Coll.* [11, 12] ont entrepris les premiers, à notre connaissance, ce type de démarche. Dès lors l'intérêt porté à ce type de mesures n'a cessé de croître si l'on en juge par le nombre de publications parues récemment sur ce sujet [13–18].

Les éléments du schéma électrique équivalent — en particulier la résistance et la capacité du film — changent de valeur avec la durée d'immersion alors que se produit la pénétration rapide de la solution aggressive au niveau des discontinuités du film de peinture entraînant par là-même la corrosion du substrat métallique. L'analyse de l'évolution de ces paramètres en fonction du temps d'immersion dans le milieu agressif peut conduire à des informations sur les mécanismes impliqués dans la dégradation du métal revêtu.

3.2.2. Diagrammes expérimentaux d'impédance électrochimique. Les mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées en mode galvanostatique à densité de courant global nulle ($i = 0$) pour différentes durées d'immersion de l'échantillon dans le milieu agressif.

Les diagrammes obtenus, représentés dans le plan complexe, se caractérisent par deux parties plus ou moins bien séparées selon la durée d'immersion. La Fig. 1 montre l'allure caractéristique de la partie haute fréquence d'un diagramme tracé au bout de 45 min d'immersion dans le cas d'une couche de peinture appliquée après un post-traitement par K_2PO_3F . La valeur de la capacité associée à cette boucle est très basse — de l'ordre de 1 nF cm^{-2} — ce qui exclut la possibilité qu'elle représente le transfert de charge.

Comme cela peut être vu sur le diagramme de la Fig. 2 — obtenu dans le cas d'une couche de peinture appliquée sur une éprouvette post-

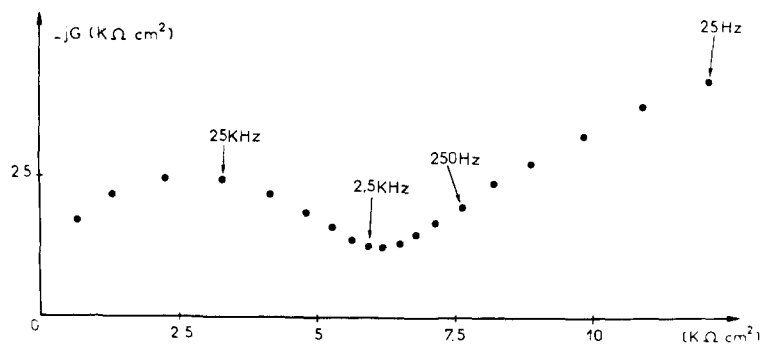


Fig. 1. Partie haute fréquence du diagramme d'impédance tracé en mode galvanostatique ($i = 0$) au potentiel libre de corrosion après 45 min d'immersion. Echantillon phosphaté au zinc et post-traité par K_2PO_3F recouvert d'une couche de peinture.

traitée par $Zn PO_3F - 2.5 H_2O$ et après 45 min d'immersion dans le milieu agressif — la partie basse fréquence est extrêmement déformée et décentrée et de ce fait ne peut être attribuée avec certitude à une seule constante de temps. Si l'on compare ce dernier diagramme avec celui obtenu dans les mêmes conditions mais dans le cas du métal nu (Fig. 3), on constate une certaine similitude dans leur forme. Dans le cas du métal nu, il a été en effet montré par ailleurs [19] que ce diagramme traduisait l'effet combiné du transfert de charge et de la diffusion à la fois en phase liquide et poreuse de produits de corrosion.

Si l'on considère que la très faible capacité relative à la boucle haute fréquence nous autorise à attribuer cette dernière au film de peinture, il semble donc que l'allure des diagrammes expérimentaux soit cohérente avec le schéma électrique équivalent proposée par Epelboin *et Coll.* [11] et qui est rappelé sur la Fig. 4.

Dans ce modèle C_p représente la capacité du film intact de peinture. Les discontinuités du film de peinture, représentées par R'_E résistance de l'électrolyte à travers celles-ci, peuvent soit être préexistantes (trous, pores et défauts dus à une mauvaise qualité du revêtement), soit apparaître ou se développer au cours du temps

lorsque la corrosion s'établit. Au fond de ces défauts, se créent localement des interfaces métal nu/solution de NaCl 3% responsables de la corrosion du substrat métallique. Celle-ci est représentée par la combinaison en parallèle de la capacité d'interface C et de l'impédance faradique Z_F . Comme nous l'avons montré par ailleurs [19], Z_F est constitué, au voisinage du potentiel de corrosion, par une résistance de transfert anodique R_1 en parallèle avec la combinaison d'une résistance de transfert R_2 et d'une impédance de diffusion Z_D cathodique. Enfin R_E représente la résistance de l'électrolyte.

Il convient de noter que dans ce modèle il a été omis une résistance en parallèle sur C_p ; celle-ci a une valeur très grande ce qui justifie le fait qu'elle n'ait pas été prise en compte.

Notons enfin, qu'en accord avec ce modèle d'interface, la limite haute fréquence de l'impédance du métal revêtu (Fig. 1) tend bien vers une valeur de la résistance de l'électrolyte R_E identique à celle obtenue sur le diagramme relatif au métal nu (Fig. 3).

3.2.3. *Evaluation de la résistance à la corrosion des divers revêtements.* La cohérence des diagrammes expérimentaux avec le schéma élec-

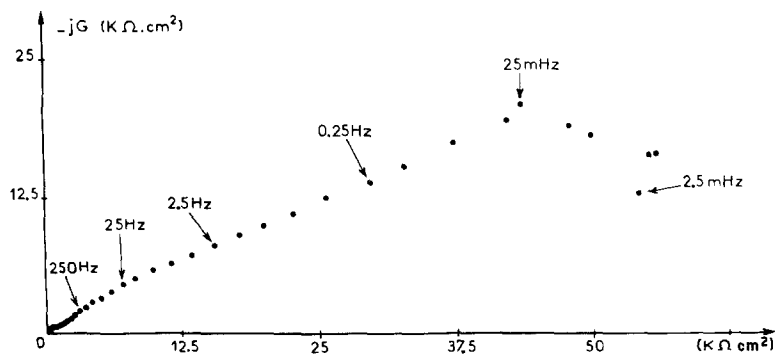


Fig. 2. Diagramme d'impédance tracé en mode galvanostatique ($i = 0$) au potentiel libre de corrosion après 45 min d'immersion. Echantillon phosphaté au zinc et post-traité par $ZnPO_3F - 2.5 H_2O$ recouvert d'une couche de peinture.

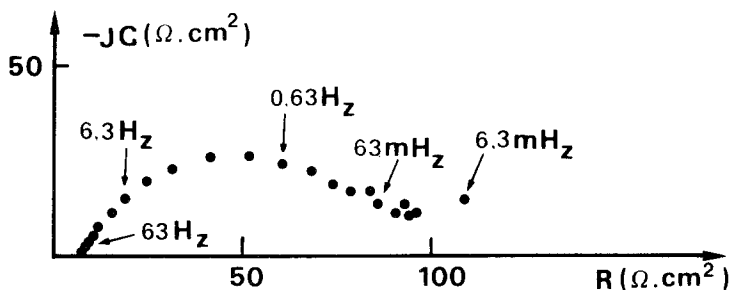


Fig. 3. Diagramme d'impédance tracé en mode galvanostatique au potentiel de corrosion libre ($i = 0$) après environ 45 min d'immersion. Echantillon de métal nu (XC 38).

trique équivalent d'interface nous a conduits à déterminer, en fonction du temps d'immersion dans le milieu agressif, la valeur des éléments de ce schéma influant sur la tenue vis à vis de la corrosion des divers revêtements; dans un but comparatif nous avons inclus dans cette étude les post-traitements à base de sels hexavalents de chrome qui sont largement utilisés dans l'industrie.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau 2 où les symboles sont identiques à ceux du schéma électrique équivalent de la Fig. 4. Nous avons rapporté également dans ce tableau la valeur de la résistance de polarisation R_p déterminée comme limite réelle de l'impédance extrapolée à fréquence nulle. Notons cependant que dès que le film se dégrade la boucle haute fréquence diminue d'importance tout en demeurant bien séparée mais devient de plus en plus dispersée. En conséquence, si nous avons pu déterminer R'_E dans tous les cas, il n'a pas toujours été possible d'évaluer C_p selon la relation:

$$C_p = \frac{1}{2\pi f_c R'_E}$$

à cause d'une trop grande incertitude sur la valeur de la fréquence caractéristique f_c .

A l'examen de ce tableau, nous constatons que la valeur de R'_E limite 'basse fréquence' de la boucle 'haute fréquence' décroît dans tous les cas dès les premiers instants de l'immersion. Cependant, dans le cas des post-traitements à base de monofluorophosphates, les valeurs de R'_E se stabilisent et même augmentent à nouveau au delà de 50 h environ.

La considération des valeurs de C_p , lorsqu'elles ont pu être déterminées, montre que, comparativement, la capacité du film de peinture varie beaucoup moins en fonction du temps. Ceci peut être expliqué par le fait qu'une fois réalisée la pénétration du liquide dans le film — principal facteur influant sur la valeur de sa capacité —, cette valeur reste ensuite sensiblement constante, du moins tant que le film n'est pas trop dégradé.

La valeur de R_p — qui correspond à la résistance de polarisation à l'interface métal nu/milieu agressif — varie globalement comme R'_E . Notons cependant que la seule considération de R_p pour évaluer la tenue à la corrosion est sujette à caution: en effet celle-ci ne peut être valablement prise en compte que dans le cas particulier où elle ne représente que le transfert de charge à l'interface [20]. Or il a été montré par ailleurs, dans le cas

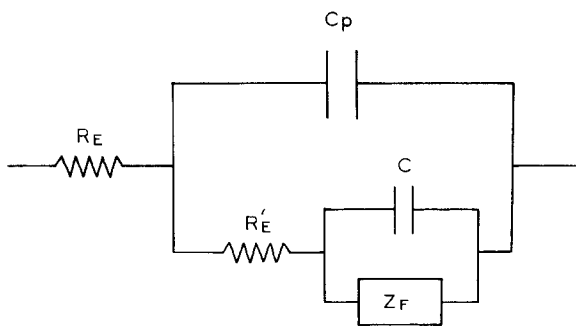


Fig. 4. Schéma électrique équivalent de l'interface métal revêtu/solution d'après [11]. R_E , résistance de l'électrolyte. C_p , capacité du film. R'_E , résistance de l'électrolyte à travers les discontinuités du film. C , capacité de la double couche électrochimique. Z_F , impédance faradique.

Tableau 2. Influence du temps d'immersion sur la tenue à la corrosion de l'acier peint, traité ou non traité superficiellement

Durée d'immersion dans le milieu agressif (h)	Acier nu + peinture				Phosphatation au Zn + peinture			
	R'_E (Ω cm ²)	C_p (nF cm ⁻²)	R_p (K Ω cm ²)	R'_E (Ω cm ²)	C_p (nF cm ⁻²)	R_p (K Ω cm ²)	R'_E (Ω cm ²)	R_p (K Ω cm ²)
0.5	4500 ± 500	0.3 ± 0.1	240 ± 20	2800 ± 300	1.15 ± 0.3	48 ± 5		
3	3800 ± 400	1.25 ± 0.3	45 ± 5	200 ± 30	—	20 ± 3		
8	2500 ± 300	1.0 ± 0.3	38 ± 5	150 ± 20	—	20 ± 3		
16	2000 ± 200	1.25 ± 0.3	28 ± 3	135 ± 20	—	22 ± 3		
31	1300 ± 150	1.22 ± 0.3	26 ± 3	120 ± 15	—	20 ± 3		
49	35 ± 5	—	10 ± 3	115 ± 15	—	17 ± 3		
72	30 ± 5	—	7.5 ± 1	115 ± 15	—	12 ± 2		
97	20 ± 5	—	2.4 ± 0.5	110 ± 15	—	17 ± 3		
121	20 ± 5	—	2.6 ± 0.5	95 ± 15	—	16 ± 3		
167	20 ± 5	—	1.8 ± 0.3	100 ± 15	—	17 ± 3		

R'_E (Ω cm ²)	Phosphatation au Zn + post-traitement K_2PO_3F + peinture				Phosphatation au Zn + post-traitement $ZnPO_3F - 2.5 H_2O$ + peinture				Phosphatation au Zn + post-traitement $Cr VI$ + peinture			
	C_p (nF cm ⁻²)	R_p (K Ω cm ²)	R'_E (Ω cm ²)	C_p (nF cm ⁻²)	R_p (K Ω cm ²)	R'_E (Ω cm ²)	C_p (nF cm ⁻²)	R_p (K Ω cm ²)	R'_E (Ω cm ²)	C_p (nF cm ⁻²)	R_p (K Ω cm ²)	
6000 ± 600	0.60 ± 0.2	45 ± 5	960 ± 150	1.7 ± 0.5	63 ± 8	4500 ± 500	2.2 ± 0.5	120 ± 20	4500 ± 500	2.2 ± 0.5	120 ± 20	
1000 ± 150	0.95 ± 0.3	50 ± 5	400 ± 100	—	55 ± 5	2000 ± 300	1.6 ± 0.4	95 ± 10	2000 ± 300	1.6 ± 0.4	95 ± 10	
750 ± 150	—	76 ± 8	210 ± 30	—	33 ± 5	900 ± 150	—	75 ± 10	900 ± 150	—	75 ± 10	
600 ± 100	—	70 ± 8	200 ± 30	—	37 ± 5	650 ± 100	—	60 ± 10	650 ± 100	—	60 ± 10	
550 ± 100	—	77 ± 8	160 ± 20	—	—	520 ± 100	—	40 ± 8	520 ± 100	—	40 ± 8	
2300 ± 300	1.1 ± 0.3	50 ± 5	160 ± 20	—	30 ± 5	400 ± 100	—	28 ± 6	400 ± 100	—	28 ± 6	
4000 ± 500	1.15 ± 0.3	46 ± 5	220 ± 30	—	24 ± 5	380 ± 50	—	21 ± 5	380 ± 50	—	21 ± 5	
2400 ± 300	1.4 ± 0.3	54 ± 5	210 ± 30	—	20 ± 4	40 ± 5	—	16 ± 3	40 ± 5	—	16 ± 3	
1600 ± 200	1.4 ± 0.3	28 ± 3	200 ± 30	—	19 ± 3	45 ± 5	—	8 ± 2	45 ± 5	—	8 ± 2	
1250 ± 150	1.3 ± 0.3	20 ± 3	280 ± 50	—	15 ± 3	40 ± 5	—	7 ± 2	40 ± 5	—	7 ± 2	

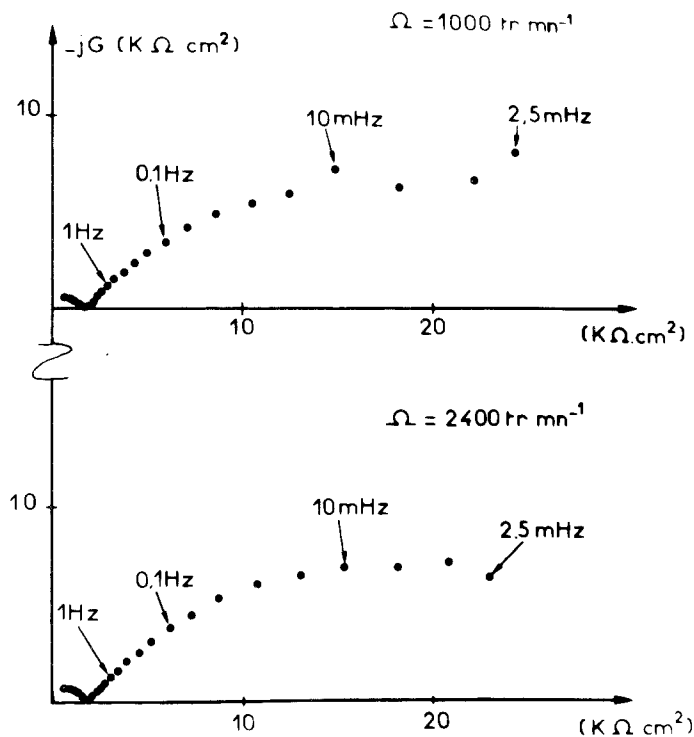


Fig. 5. Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en mode galvanostatique ($i = 0$) au potentiel libre de corrosion après 120 h d'immersion pour différentes vitesses de rotation de l'électrode. Echantillon phosphaté au zinc post-traité par K_2PO_3F recouvert d'une couche de peinture.

de l'interface acier au carbone/solution à 3% de chlorure de sodium [19], qu'au potentiel de corrosion, intervenait une contribution diffusionnelle relative au transport de l'oxygène dissous non seulement dans le liquide mais aussi à travers la couche poreuse de produits de corrosion. L'existence de cette dernière couche pourrait d'une part justifier l'allure déformée et décentrée des diagrammes d'impédance et d'autre part justifier le fait que la variation de la vitesse de rotation n'exerce qu'une influence limitée sur leur allure (Fig. 5). Au vu de ces diagrammes il n'apparaît pas possible de séparer clairement le transfert de charge de la diffusion; en conséquence la considération de R'_E pour évaluer la tenue à la corrosion nous paraît plus fiable surtout pour les longs temps d'immersion. A la fin des essais d'immersion de longue durée nous avons examiné visuellement l'aspect des divers revêtements et obtenu une bonne corrélation entre l'état de dégradation observé et la valeur de R'_E .

En prenant alors la valeur de R'_E comme critère d'évaluation de la tenue à la corrosion, nous constatons que les traitements avant peinture ont toujours un effet bénéfique sur la tenue à la corrosion. Les post-traitements à base de

monofluorophosphates, apparaissent supérieurs à ceux effectués à l'aide des sels de chrome hexavalent.

Sur le Tableau 3 nous avons porté les valeurs de R'_E , C_p et R_p tirées des diagrammes d'impédance tracés sur des échantillons non peints. A la vue de ce tableau, les performances vis à vis de la tenue à la corrosion sont, en toute logique, moins bonnes (valeurs de R'_E inférieures et de C_p supérieures) mais se classent initialement dans le même ordre, mettant déjà en évidence les meilleurs résultats obtenus avec les monofluorophosphates par rapport à ceux réalisés avec les sels de chrome VI. D'autre part, dans le cas du post-traitement par K_2PO_3F , il semblerait que l'on assiste pendant les 45 premières h d'immersion à une stabilisation et au colmatage du revêtement entraînant l'augmentation de R'_E observée en présence de peinture.

Il convient de remarquer qu'en l'absence de couche de peinture la boucle haute fréquence est en général très peu marquée sauf pour les faibles temps d'immersion. En particulier en ce qui concerne les surfaces post-traitées par les sels hexavalents de chrome, R'_E tend dès le début de l'immersion vers une valeur à peine

Tableau 3. Influence du temps d'immersion sur la tenue à la corrosion de l'acier non peint ayant subi différents traitements de surface

Durée d'immersion dans le milieu agressif (h)	Phosphatation au Zn			Phosphatation au Zn + + poste traitement par K_2PO_3F			Phosphatation au Zn + post-traitement par $ZnPO_3F$ – $2.5 H_2O$			Phosphatation au Zn + post-traitement par Cr VI		
	R_p (Ωcm^2)	C_p ($\mu F cm^{-2}$)	R_E (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	C_p ($\mu F cm^{-2}$)	R_E (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	C_p ($\mu F cm^{-2}$)	R_E (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)	C_p ($\mu F cm^{-2}$)	R_E (Ωcm^2)
0.5	45 ± 5	0.6 ± 0.1	7400 ± 800	60 ± 5	0.4 ± 0.1	6700 ± 700	60 ± 5	0.7 ± 0.1	8300 ± 800	12 ± 3	36 ± 5	240 ± 30
2	30 ± 3	1.4 ± 0.3	4200 ± 500	45 ± 5	1.1 ± 0.2	3800 ± 400	25 ± 3	1.3 ± 0.2	5000 ± 500	–	–	170 ± 20
5	20 ± 3	2.3 ± 0.4	3300 ± 400	35 ± 3	1.3 ± 0.3	2800 ± 300	17 ± 2	1.9 ± 0.4	3000 ± 300	–	–	–
10	18 ± 2	3.4 ± 0.4	2600 ± 300	35 ± 3	1.7 ± 0.4	2400 ± 300	14 ± 2	2.3 ± 0.4	1600 ± 200	–	–	240 ± 20
20	–	–	900 ± 100	30 ± 3	2.7 ± 0.5	2300 ± 200	–	–	850 ± 100	–	–	–
45	–	–	500 ± 50	30 ± 3	6.2 ± 0.6	2000 ± 200	–	–	700 ± 100	–	–	–

supérieure à R_E ce qui témoigne d'une extrême dégradation du film superficiel confirmée par l'examen visuel de la surface de l'échantillon. Au delà de 10 h d'immersion nous n'avons plus observé — sauf en ce qui concerne les surfaces post-traitées par K_2PO_3F — de boucle haute fréquence; ceci explique que dans de nombreux cas, les valeurs de C_p et R'_E ne figurent pas dans le Tableau 3.

3.3. Discussion des résultats et conclusions

Les mesures d'impédance électrochimique ont permis de mettre en évidence les faits suivants:

(a) Nous n'avons jamais pu observer un comportement purement capacitif de l'interface — même pour de faibles durées d'immersion — caractéristique d'un film pratiquement sans défaut.

(b) On assisté à une importante dégradation du film dès les premiers instants de l'immersion vraisemblablement initiée par les défauts pré-existants dans le revêtement. Par la suite, au delà de 50 h environ, l'effet bénéfique du traitement de surface avant peinture est très net et la qualité de celui-ci influe considérablement sur l'évolution de cette dégradation. La meilleure résistance à la corrosion est obtenue avec des revêtements à base de monofluorophosphates. A la lumière des résultats de cette étude, il ne nous apparaît pas que l'utilisation des méthodes électrochimiques stationnaires soit à remettre en cause dans leur principe, si l'on se fixe pour seul objectif un classement comparatif. Il convient seulement de constater que des mesures quasi-instantanées de vitesse de corrosion par ces méthodes ne sont pas représentatives et ne doivent en aucun cas aboutir à un classement définitif des valeurs de résistance à la corrosion.

(c) Le schéma équivalent d'interface proposé par d'autres auteurs [11] s'applique bien au cas étudié ici à savoir que le métal revêtu se corrode comme le métal nu au niveau des discontinuités du revêtement, donc sur une surface active considérablement réduite, la partie intacte du revêtement agissant comme isolant.

(d) Pour de faibles durées d'immersion, le fait que ces méthodes confirment que la peinture appliquée sur le métal non traité procure la

meilleure protection, peut se justifier par des différences d'épaisseur. En effet, l'épaisseur globale mesurée conduit à une même valeur que l'acier soit traité ou non. Il en résulte, dans le cas de l'acier non traité, une épaisseur plus importante de la couche de peinture qui peut justifier la meilleure tenue à la corrosion [11] de celui-ci pour les faibles durées d'immersion: en effet, dès le début de l'immersion l'épaisseur de la couche de peinture joue un rôle prépondérant dans la protection mais au fur et à mesure que le temps d'immersion augmente c'est l'adhérence qui contrôle la protection.

Cependant, force est de reconnaître que ce type de mesure ne nous a fourni des renseignements qu'à l'échelle globale (film intact + défauts) et ne nous permet aucune localisation précise des sites où les propriétés électriques du revêtement varient. Pour cette raison, certains auteurs [21, 22] ont récemment mis au point une sonde d'impédance qui permet la détermination d'une 'carte' représentant la variation des propriétés électrique en divers points du revêtement ce qui peut constituer une solution d'avenir pour ce genre d'étude.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier la DRET sans l'aide financière de laquelle l'ensemble de cette étude (Parties I et II) n'aurait pu être effectué.

Bibliographie

- [1] J. J. Robin, J. Durand, L. Cot, A. Bonnel, M. Duprat et F. Dabosi, *J. Appl. Electrochem.* **12** (1982) 701.
- [2] C. Gabrielli et M. Keddam, *Electrochem. Acta* **19** (1974) 355.
- [3] M. Duprat, N. Bui et F. Dabosi, *J. Appl. Electrochem.* **8** (1978) 455.
- [4] Vu Quang Kinh et J. C. Laout, *Met. Corr. Ind.* **612** (1977) 63.
- [5] J. Wolstenholme, *Corr. Sci.* **13** (1973) 521.
- [6] F. Wormwell et D. M. Brasher, *J. Iron Steel Inst.* **164** (1950) 141.
- [7] H. Leidheiser Jr et M. W. Kendig, *Corrosion* **32** (1976) 69.
- [8] G. W. Walter, *Proc. 7ème Cong. Int. Corr. Metall.* Rio de Janeiro (1978) p. 1744.
- [9] T. Szauer, Z. Klenowicz et Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion* **36** (1980) 400.

- [10] M. W. Kendig et H. Leidheiser Jr, *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 982.
- [11] L. Beaunier, I. Epelboin, J. C. Lestrade et H. Takenouti, *Surf. Technol.* **4** (1976) 237.
- [12] I. Epelboin, M. Keddiam, et H. Takenouti, *Extended Abstracts*, 144^e Meeting Electrochem. Soc. Boston (1973) pp. 168, 181.
- [13] G. W. Walter, *J. Electroanal. Chem.* **118** (1981) 259.
- [14] F. Mansfeld, M. W. Kendig et S. Tsai, *Extended Abstracts*, 160^e Meeting Electrochem. Soc. Denver (1981) pp. 373, 376.
- [15] J. Hubrecht, M. Piens et J. Vereecken, *ibid.* p. 369.
- [16] J. D. Scantlebury, K. V. Ho et D. A. Eden, dans 'Electrochemical Corrosion Testing' (edited by F. Mansfeld et U. Bertocci,) American Standards for Testing Materials STP 727 (1981) p. 187.
- [17] G. Reinhard et K. Hahn, *Neue Hütte*, **24** (1979) 299.
- [18] N. Celati, Mémoire CNAM Paris (1979).
- [19] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddiam et B. Tribollet, soumis à *J. Electrochem. Soc.*
- [20] I. Epelboin, M. Keddiam et H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.* **2** (1972) 71.
- [21] J. V. Standish et H. Leidheiser, Jr, *Corrosion* **36** (1980) 396.
- [22] H. S. Isaacs, M. W. Kendig, *ibid.* **36** (1980) 269.