

Méthodes d'évaluation du vieillissement des revêtements organiques

Journée : Résistance à la Corrosion
Méthodes d'investigation & Revêtements protecteurs

CRM, Liège, 22 mai 2008

CoRI-CRM-Materia Nova

Lic. C. de Lame



CoRI ? Coatings Research Institute (1957–2007)

- Private Belgian Research Institute
- Created to stimulate scientific & technological development in the coating industry
- Activities
 - R & D
 - Technical Assistance
 - Analysis & Testing
 - Well equipped laboratory (ISO 17025) able to determine most physical & chemical paint properties
 - Accredited for the determination of V.O.C.'s in paints

CoRI



Introduction (1)

- Corrosivité atmosphère
 - Saline (Brouillard salin)
 - Industrielle (Kesternich)
 - En absence de polluants
- Durabilité
 - Effet combiné lumière solaire, humidité et température
- Vieillissement naturel
 - Climat (tropical, tempéré, désertique)
 - Pollution atmosphérique (rural, industrielle, marine)
 - Avantage - information sur performances en service)
 - Désavantage – bcp temps pour établir classification, essais effectués sur des petites surfaces

CoRI



Introduction (2)

- Vieillissements accélérés donnent des résultats comparatifs plutôt que des résultats absous.
- Les essais en labo peuvent conduire à des prédictions erronées en conditions réelles.
- Sont généralement utilisés en combinaison avec des essais en exposition extérieure/réelle.

CoRI



Essais aux brouillards salins

ISO 9227

- Brouillard salin neutre (NSS)
- Brouillard salin acétique (AASS)
- Brouillard salin cupro-acétique (CASS)

Les essais **Brouillard salin** :

- protection contre la corrosion par une analyse rapide des discontinuités, des pores et des dommages de corrosion dans les revêtements
- ne donnent **pas** une **indication directe** de la résistance à la corrosion des matériaux métalliques
- **difficile** d'établir une **corrélation** des résultats BS entre le comportement à long terme

CoRI



Brouillard Salin Neutre (NSS)

- **Normes :** ISO 9227/Method NSS – ASTM B 117
- **Application :**
 - Métaux et leurs alliages
 - Revêtements métalliques (anodiques et cathodiques)
 - Couches de conversion
 - Revêtements d'oxyde anodique
 - Revêtements organiques sur matériaux métalliques

CoRI



Neutral salt spray test (NSS)

- **Standards :** ISO 9227/Method NSS – ASTM B 117
- **Experimental conditions**
 - T° in the test chamber : between 33,3°C & 36,1°C
 - NaCl-concentration : $50 \pm 5 \text{ g/l}$
 - collected V of salt solution / h : between 1 & 2 ml/80 cm²
 - pH of the solution : between 6,5 and 7,2
 - air pressure : 1 bar
 - Exposure time : determined by the client
 - Evaluations : 2h, 6h, 24h, 48h, 96h, 168h, 240h, 480h, 720h, and 1000h (ISO 4628)

CoRI



Neutral salt spray test (NSS)

- Method

- Dry thickness
- Panels can be scratched (vertical line, St. Andreascross.) – wide 0,5 or 1 mm (substrate)
- Borders and backside of the panels are normally covered by a tape
- 3 panels/test
- Angle to the vertical: 15° or 30°
- Rinsing and drying (0.5 to 1h) before observations

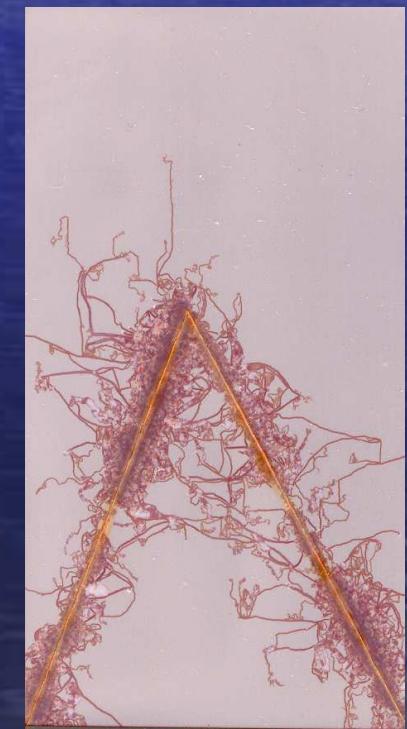


CoR1 observations



Brouillard salin acétique (AASS)

- Norme : ISO 9227 – Method ASS
- Application
 - Revêtements décoratifs de Cu + Ni + Cr
 - Revêtements décoratifs Ni + Cr
 - Revêtements anodiques sur **aluminium**



CoRI

SIS
SURF

Acetic acid salt spray test (AASS)

- **Standard:** ISO 9227 – Method ASS
- **Experimental conditions**
 - T° in the test chamber : between 33°C & 37 °C
 - NaCl-concentration : 50 ± 5 g/l
 - collected V of salt solution /h : between 1 and 2 ml/80 cm²
 - pH of the solution : between 3,1 and 3,3 (acetic acid)
 - air pressure : 1 bar
 - Exposure time : determined by the client
 - Evaluations : 2h, 6h, 24h, 48h, 96h, 168h, 240h, 480h, 720h, and 1000h (ISO 4628)

CoRI



Brouillard salin cupro-acétique (CASS)

- Norme : DIN 50021 – ISO 9227
- Méthode :
 - pH : 3.1 à 3.3
 - Concentration NaCl : 50 ± 5 g/l
 - $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0.26 ± 0.02 g/l
 - Température : $(50 \pm 2)^\circ\text{C}$
- Application :
 - Revêtements décoratifs de Cu + Ni + Cr
 - Revêtements décoratifs Ni + Cr
 - Revêtements anodiques sur aluminium

CoRI



Resistance to continuous condensation

- **Standards:** ISO 6270-2 – DIN 0017
- **Experimental conditions**
 - Dry thickness
 - Panels placed at an angle = 60 ° to the horizontal
 - Humidity: about 100 % (deionised H₂O)
 - T° : 40 ± 3 °C
 - Exposure time : fixed by the client
- **Remark:** other combinations of t° and RH are possible



CoRI



Resistance to continuous condensation with SO₂

- **Standards:** DIN 50018 – ISO 3231
 - **Experimental conditions**
 - Quantity of SO₂ introduced in the cabinet: 0.2 l, 1 l or 2 l
 - Exposure time : number of cycles determined by the client
 - Cycle
 - 8 h at 40 ± 3 °C with SO₂
 - 16 h at room conditions without SO₂
 - Evaluations:
 - Immediately: blistering, corrosion
(ISO 4628)
- CoRi** After 24h: loss of adherence, discoloration ...



Evaluation de la dégradation des revêtements

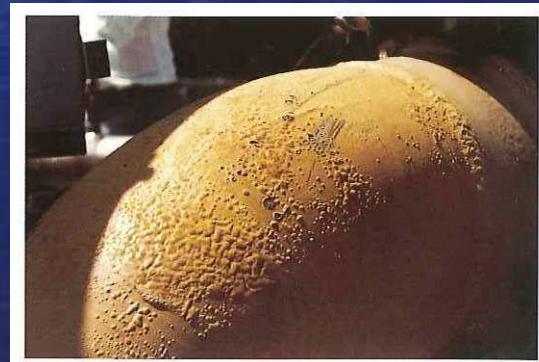
ISO 4628

- Designation de la quantité et de la dimension, et de l'intensité des changements uniformes d'aspect
 - Cloquage
 - Enrouillement
 - Craquelage
 - Ecaillage
 - Farinage
 - Décollement et corrosion autour d'une rayure
 - Corrosion Filiforme

CoRI



Cloquage (ISO 4628 – 2)



CORI



Cloquage (ISO 4628 – 2)

Evaluation de l'ordre de grandeur

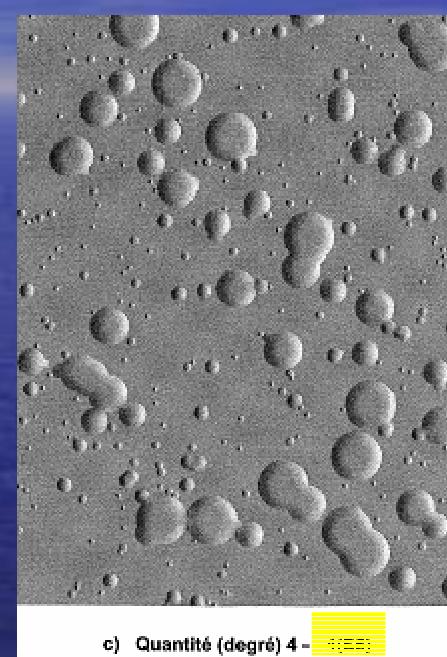
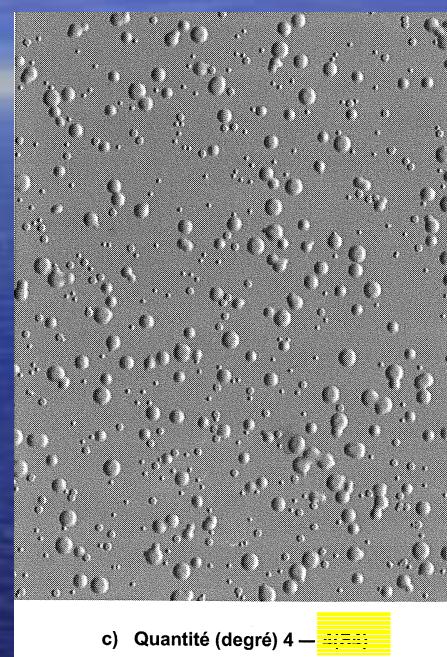
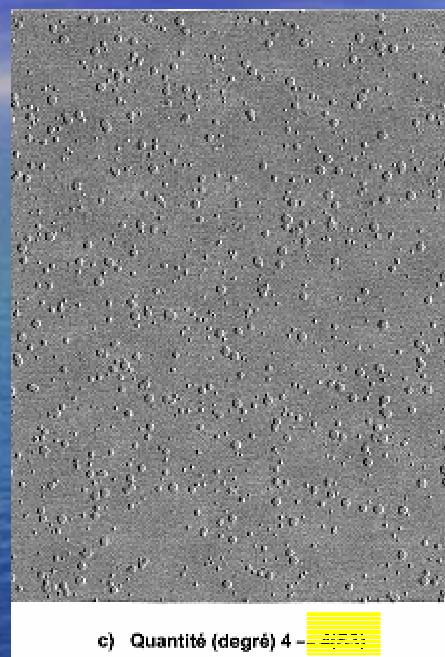
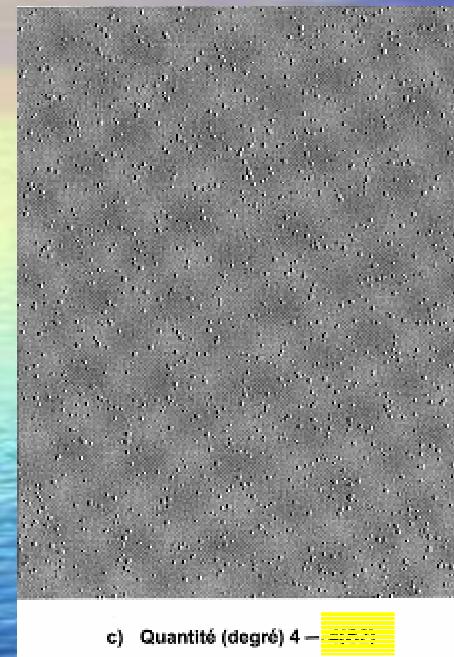


Tableau 3 — Mode de cotation pour la désignation de la dimension (ordre de grandeur) des défauts

Classe	Dimension des défauts
0	Invisible sous agrandissement de X 10
1	Juste visible sous agrandissement égal ou inférieur à X 10
2	Juste visible à l'œil nu
3	Clairement visible à l'œil nu (jusqu'à 0,5 mm)
4	De 0,5 à 5 mm
5	Supérieur à 5 mm

CoRI





Cloquage (ISO 4628 – 2)

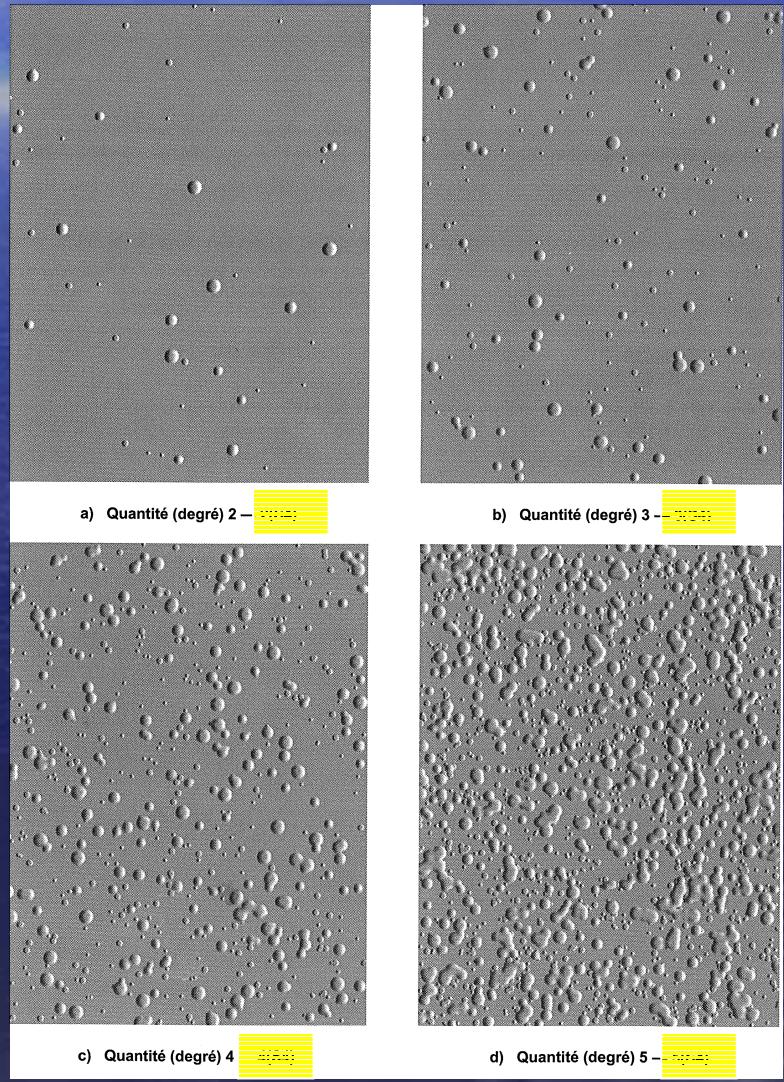
Evaluation de la quantité de défauts

Tableau 2 – Défauts dispersés – Mode de cotation pour l'évaluation de la quantité des défauts constitués de discontinuités ou d'autres imperfections locales du revêtement de peinture

Cotation	Quantité des défauts (se rapporte à une surface d'essai d'aire 1 à 2 dm ²)
0	Aucun, c'est-à-dire aucun défaut décelable
1	Très peu, c'est-à-dire quelques défauts juste significatifs
2	Peu, c'est-à-dire quantité de défauts faibles mais significative
3	Moyen, c'est-à-dire quantité moyenne de défauts
4	Fort, c'est-à-dire sérieuse quantité de défauts
5	Dense, c'est-à-dire dessin dense de défauts

Correspondance entre les systèmes d'évaluation ISO 4628-2 et ASTM D 714

Quantité (degré)		Dimension	
ASTM	ISO	ASTM	ISO
Aucun	0	—	1
—	1	—	1
En petit nombre	2	8	2
Moyen	3	6	3
Moyennement dense	4	4	4
Dense	5	2	5



CoRI



Enrouillement (ISO 4628 – 3)

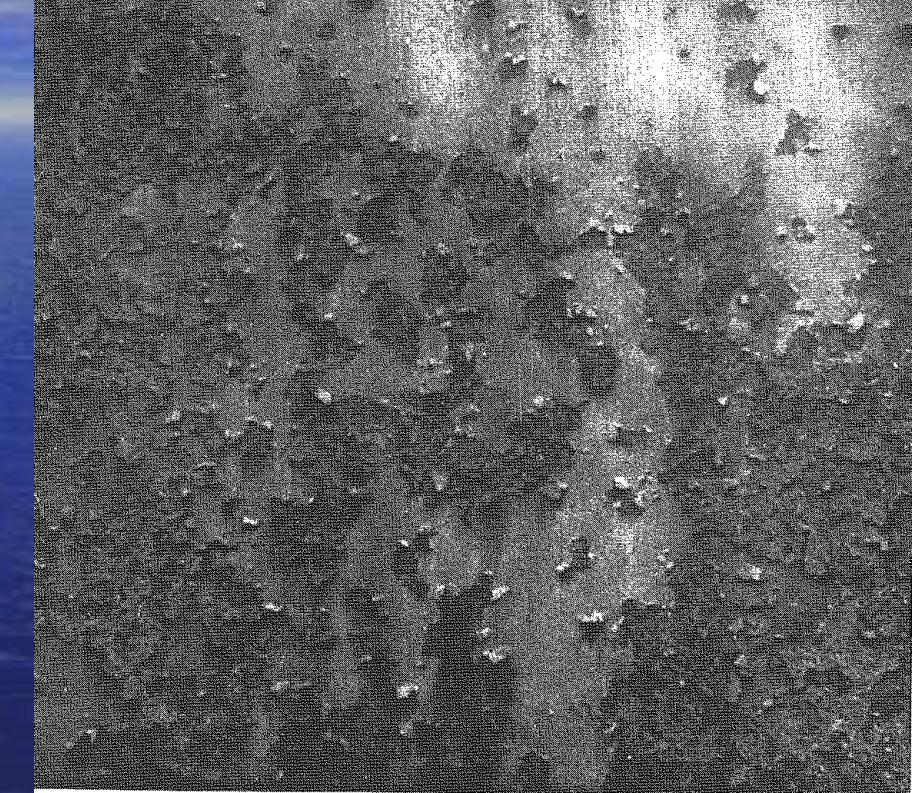


Figure 5 — Degré d'enrouillement Ri 5

CoRI



Enrouillement (ISO 4628 – 3)

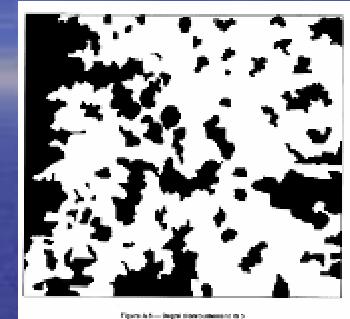
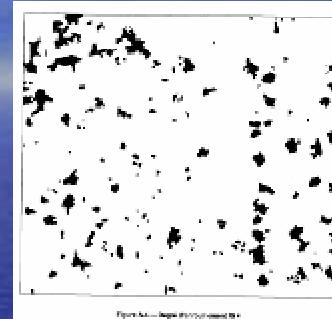
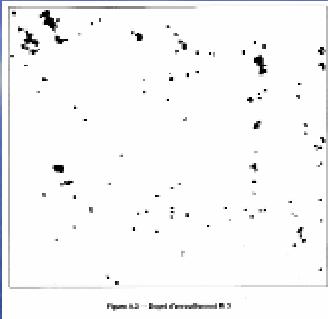
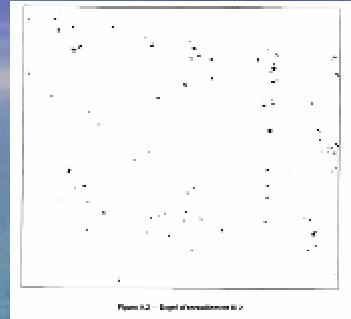
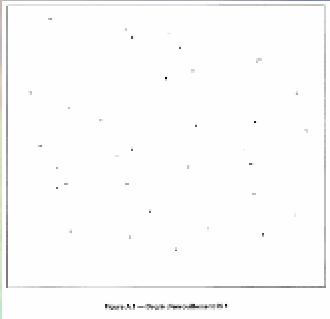


Tableau 1 — Degré d'enrouillement et aire rouillée

Degré d'enrouillement	Aire rouillée %
RI 0	0
RI 1	0,05
RI 2	0,5
RI 3	1
RI 4	8
RI 5	40 à 50

Tableau B.2 — Correspondance approximative entre le système d'évaluation ISO et l'échelle de rouille ASTM

Échelle de rouille ISO	Échelle de rouille ASTM (ASTM D 610)
RI 0	10
RI 1	9
RI 2	7
RI 3	6
RI 4	4
RI 5	1 à 2

CoRI



Décollement et corrosion autour d'une rayure (ISO 4628 – 8)

Corrosion :

Zone de produits de corrosion visible

Décollement :

Perte d'adhérence d'un revêtement

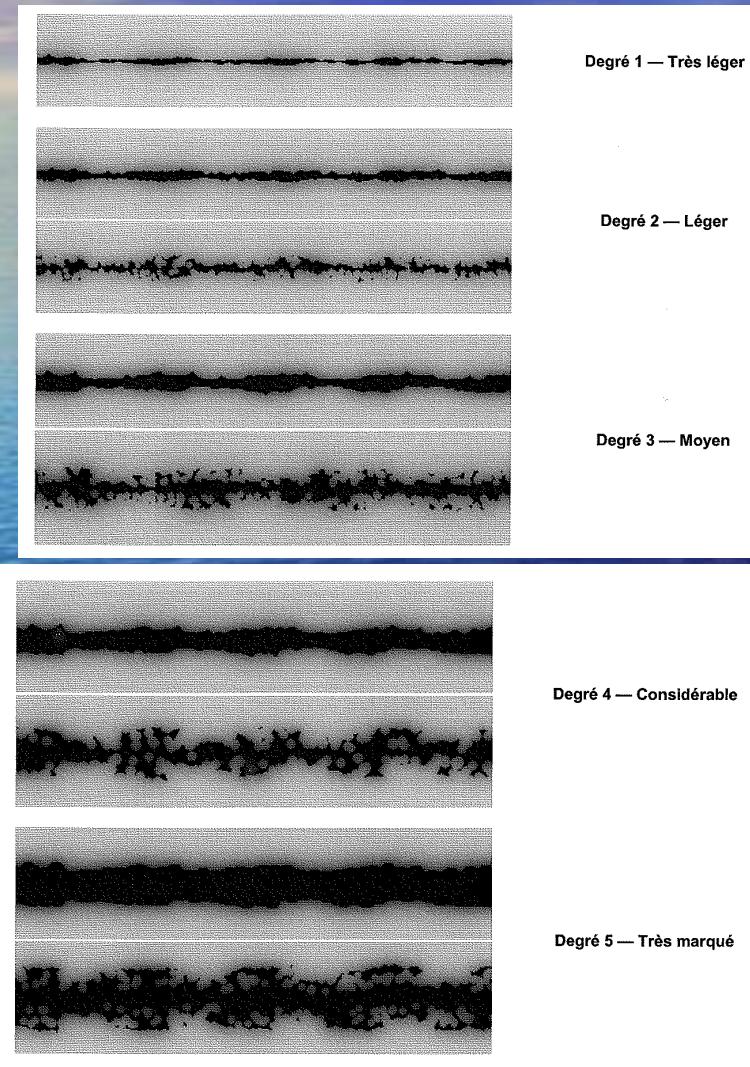
Evaluation

- Retirer complètement à l'aide d'une lame, ruban adhésif le revêtement décollé
- Mesurer la largeur totale de la zone de décollement

CoRI



Décollement et corrosion autour d'une rayure (ISO 4628 – 8)



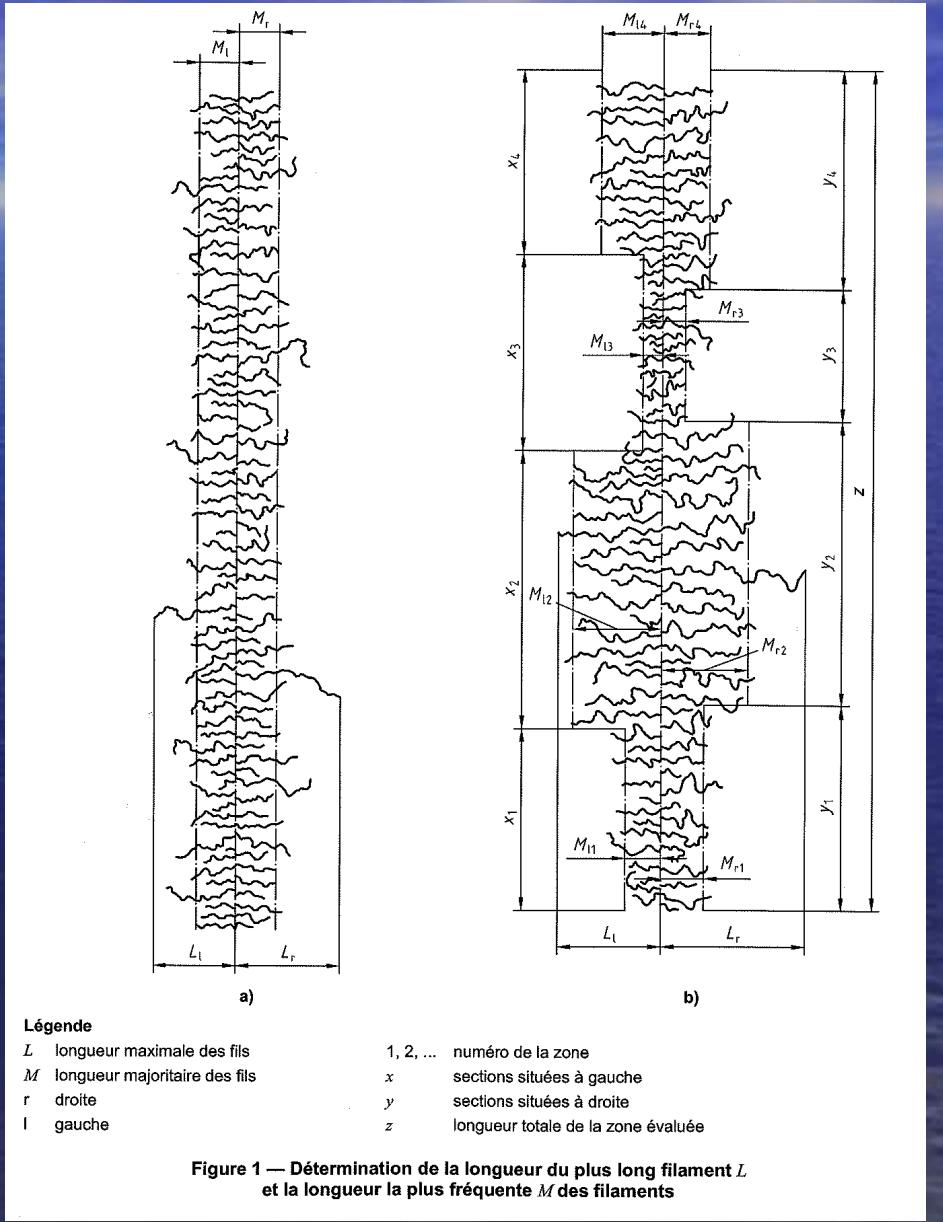
CoRI



Corrosion filiforme (ISO 4628 – 10)



CoRI



Resistance to fluorescent UV-lamps and water (QUV) – ISO 11507

- **NORME :** ISO 11507
- **PRINCIPE**
 - Resistance des revêtements organiques à l'exposition au rayonnement lampes à fluorescence UV et à l'eau.

Lampes

- ❖ Lampes UVB-313
- ❖ Lampes UVA-340
- ❖ Lampes UVA-351

Eau

- ❖ Méthode A : exposition incluant la condensation (refroidissement arrière éprouvettes)
 - 4h phase irradiation (sèche) $T^\circ = 60 \pm 3^\circ\text{C}$
 - 4h condensation $T^\circ = 50 \pm 3^\circ\text{C}$
- ❖ Méthode B : exposition incluant la pulvérisation d'eau
 - pulvérisation en remplacement ou en complément de la condensation



CoRI



Resistance to fluorescent UV-lamps and water (QUV) – ISO 11507

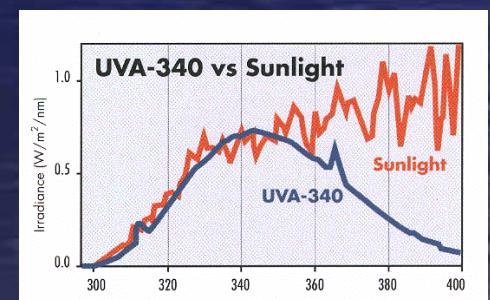
Type I :

- Quantité importante de rayonnement ? <300 nm qui n'existe pas dans le rayonnement solaire.
- Vieillissement photochimique inexistant lors du vieillissement naturel
- Accord préalable entre les parties

Tableau 1 — Éclairage énergétique ultraviolet relatif des lampes UVB-313 ^{a,b}

Bandé passante spectrale (λ = longueur d'onde en nm)	Minimum ^c %	CIE N° 85:1989, Tableau 4 ^{d,e}	Maximum ^c %
$\lambda < 290$	1,3	0	5,4
$290 \leq \lambda \leq 320$	47,8	5,4	65,9
$320 < \lambda \leq 360$	26,9	38,2	43,9
$360 < \lambda \leq 400$	1,7	56,4	7,2

CoRI



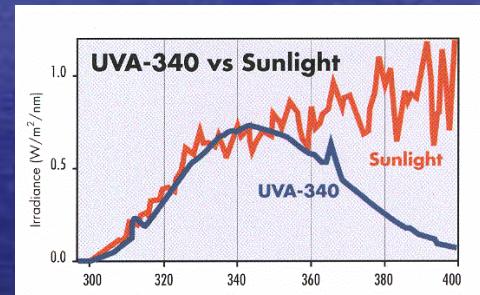
Resistance to fluorescent UV-lamps and water (QUV) – ISO 11507

Type II :

- correspond au rayonnement solaire dans le domaine des ondes courtes important pour la photochimie
- pic émission à 340 nm

Tableau 2 — Éclairement énergétique spectral ultraviolet relatif des lampes UVA-340^{a,b}

Bande passante spectrale (λ = longueur d'onde en nm)	Minimum ^c %	CIE N° 85:1989, Tableau 4 ^{d,e}	Maximum ^c %
$\lambda < 290$		0	0,01
$290 \leq \lambda \leq 320$	5,9	5,4	9,3
$320 < \lambda \leq 360$	60,9	38,2	65,5
$360 < \lambda \leq 400$	26,5	56,4	32,8



Type III :

- simulation du spectre UV du rayonnement solaire derrière une vitre
- pic émission à 351 nm

Tableau 3 — Éclairement énergétique spectral des lampes UVA-351 utilisées à la lumière solaire derrière un verre à vitres^{a,b}

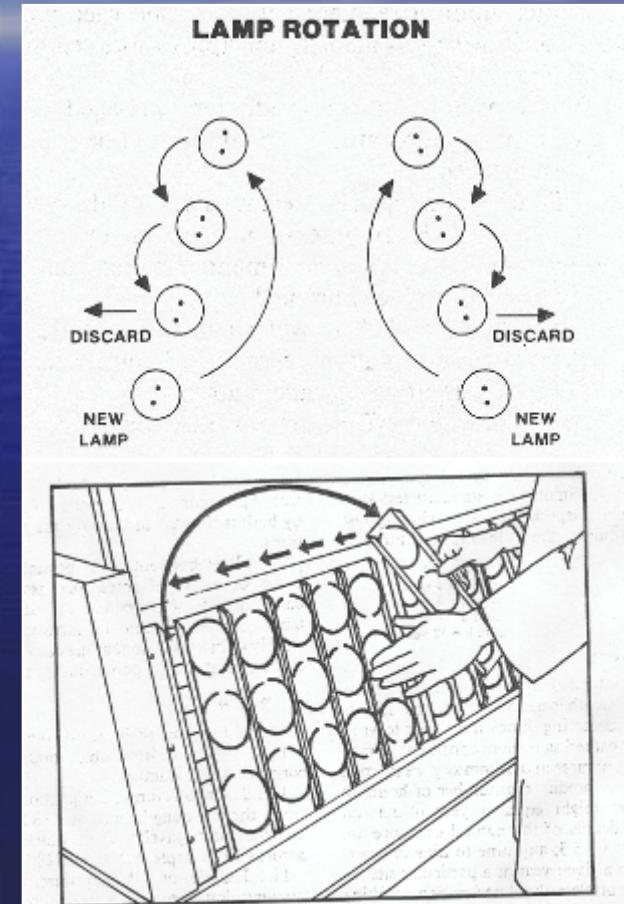
Bande passante spectrale (λ = longueur d'onde en nm)	Minimum ^c %	CIE N° 85:1989, Tableau 4, en plus de l'effet d'un verre à vitres ^{d,e}	Maximum ^c %
$\lambda < 300$		0	0,2
$300 \leq \lambda \leq 320$	1,1	< 1	3,3
$320 < \lambda \leq 360$	60,5	33,1	66,8
$360 < \lambda \leq 400$	30,0	66,0	38,0

CoRI



Resistance to fluorescent UV-lamps and water (QUV) – ISO 11507

- **Conditions experimentales :**
 - Substrats
Plâtre, bois, métal, matières plastiques (celui utilisé en pratique)
 - Cycles : 4 h UV à 60 ± 3 °C & 4 h condensation at 50 ± 3 °C
 - Exposition continue aux UV
 - Rotation des échantillons, rotation of the lampes
- **Evaluations :**
 - Visuelle
 - brillance (ISO 2813)
 - Mesure de la couleur (ISO 7724)
 - Farinage (ISO 4628-6)



CoRI



Resistance to filtered Xenon-arc radiation – ISO 11341

- **NORME : ISO 11341**
- **PRINCIPE**
 - Résistance des revêtements organiques à l'exposition au rayonnement d'une lampe à arc au xénon et de l'eau.
 - Simulation des dégradations causées par la lumière solaire (en direct ou au travers d'une vitre) et de la pluie.
 - Arc au xénon = approximation la + proche de la lumière solaire
 - ❖ Pic émission 360 nm < ? = 400 nm
 - Contrôles HR, T°C, radiation dose
 - Essai de vieillissement **très couteux**

CoRI



Resistance to filtered Xenon-arc radiation – ISO 11341

- **Conditions experimentales :**

- Température 38 ± 3 °C
- Exposition continue/discontinue arc Xénon avec/sans humidification
- Substrats

Plâtre, bois, métal, matières plastiques (celui utilisé en pratique)

Tableau 3 — Cycles d'humidification du panneau d'essai

Cycle	A	B	C	D
Mode opératoire	Exposition continue	Exposition discontinue	Exposition continue	Exposition discontinue
Période d'humidification, min	18	18	Derrière une vitre	
Période de séchage, min	102	102	sec en permanence	sec en permanence
Humidité relative pendant la période de séchage, %	40 à 60	40 à 60	40 à 60	40 à 60

- **Evaluations :**

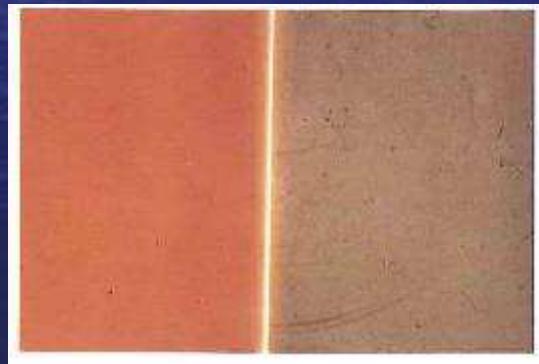
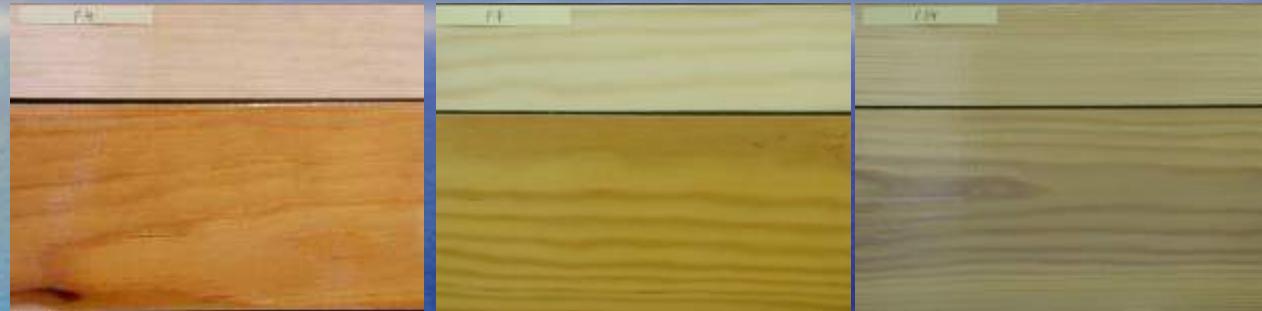
- Visuelle
- brillance (ISO 2813)
- Mesure de la couleur (ISO 7724)
- Farinage (ISO 4628-6)

CoRI



Resistance UV /arc au xénon

Evaluation - Couleur



CoRI



Resistance UV /arc au xénon

Evaluation - Brillance

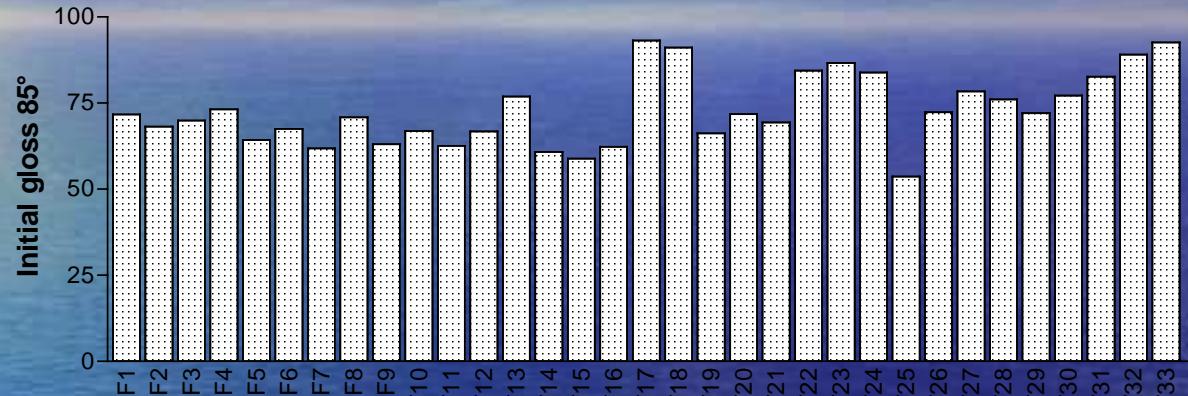


Figure 12: Initial gloss at 85°

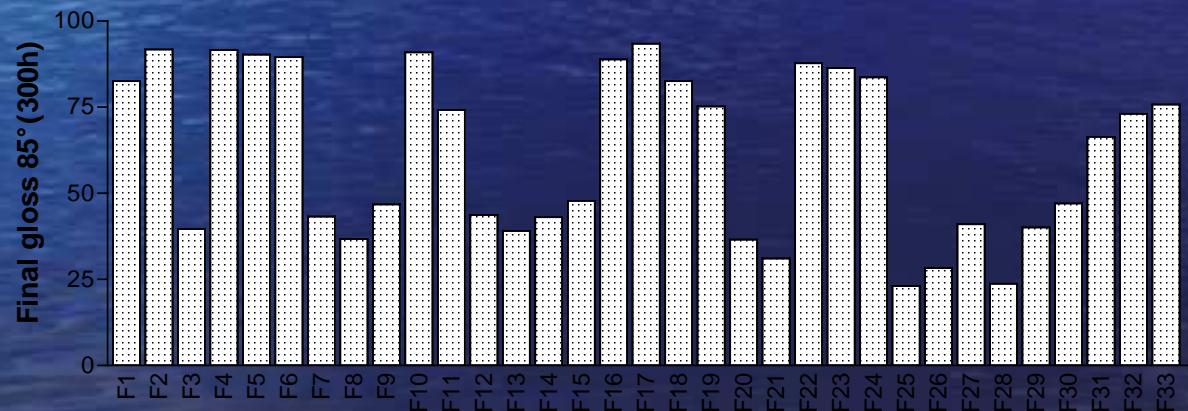


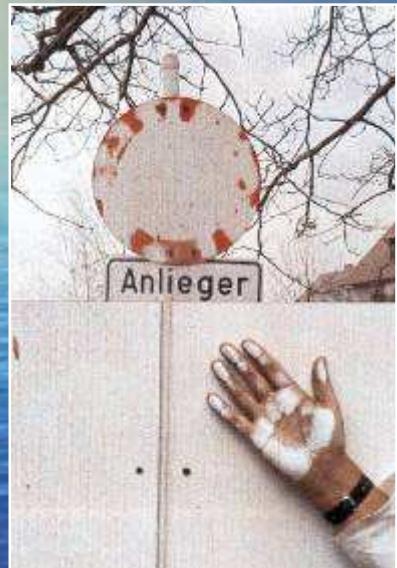
Figure 13: Gloss after 300 hours QUV ageing

CoRI



Resistance UV /arc au xénon

Evaluation – Farinage/moisissures

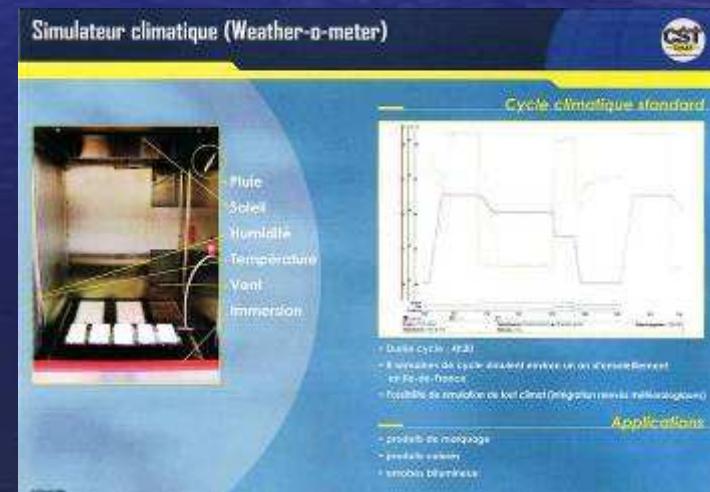


CoRI



Autres essais vieillissement

- Liste non exhaustive
- Weather-O-meter
- Essais cycliques de corrosion
 - Cycles et/ou combinaison
- Méthodes électrochimiques
 - EIS
 - Délamination cathodique



Conclusions

- La vitesse, les mécanismes de corrosion/dégradation dépendent du mode de vieillissement
- Les vieillissements accélérés ne permettent pas d'évaluer la protection à long terme d'un revêtement en exposition naturelle
- Brouillard salin est le plus utilisé

CoRI

