
**Corrosion des métaux et alliages —
Méthode d'essai pour la corrosion
des matériaux par des mesures
électrochimiques d'impédance**

*Corrosion of metals and alloys — Test method for corrosion of
materials by electrochemical impedance measurements*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO/TR 16208:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860e41685030/iso-tr-16208-2014)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860e41685030/iso-tr-16208-2014>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO/TR 16208:2014
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860e41685030/iso-tr-16208-2014>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2014

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes et définitions	1
4 Principes	3
4.1 Système de corrosion simple.....	3
4.2 Représentation de l'impédance par un nombre complexe.....	6
4.3 Spectres d'impédance des éléments du circuit.....	7
4.4 Représentation d'un système de corrosion simple.....	8
5 Appareillage	10
5.1 Généralités.....	10
5.2 Cellule test.....	11
5.3 Support d'électrode.....	12
5.4 Matériau des électrodes.....	12
5.5 Électrode de référence.....	12
5.6 Électrolyte.....	12
6 Préparation de l'éprouvette	12
7 Préparation des solutions	12
8 Cellule test	12
9 Mode opératoire	13
10 Analyse des données	13
11 Rapport d'essai	15
Annexe A (informative) Cellule test	16
Annexe B (informative) Analyse des données	18
Bibliographie	23

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/CEI, Partie 1. Il convient en particulier de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou sur la liste ISO des déclarations de brevets reçues (voir www.iso.org/patents).

Les éventuelles appellations commerciales utilisées dans le présent document sont données pour information à l'intention des utilisateurs et ne constituent pas une approbation ou une recommandation.

Pour plus d'explications sur la signification des termes et expressions spécifiques employés par l'ISO pour l'évaluation de la conformité, et pour plus d'informations au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC relatifs aux obstacles techniques au commerce (OTC), voir l'URL suivante : Foreword - Supplementary information
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860a41685030/iso-tr-16208-2014>

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 156, *Corrosion des métaux et alliages*.

Corrosion des métaux et alliages — Méthode d'essai pour la corrosion des matériaux par des mesures électrochimiques d'impédance

1 Domaine d'application

Le présent Rapport technique décrit les principes fondamentaux de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE), en se concentrant spécifiquement sur la corrosion des matériaux métalliques. Il traite également de la façon d'utiliser l'appareillage électrochimique, de monter et connecter les instruments électriques, de présenter les données mesurées et d'analyser les résultats. Toutefois, une description plus détaillée de cette méthodologie est fournie dans l'ISO 16773-1 et l'ISO 16773-2.

2 Références normatives

Les documents suivants, en tout ou partie, sont référencés de façon normative dans le présent document et sont indispensables à son application. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 16773-1, *Peintures et vernis — Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes revêtues de haute impédance — Partie 1: Termes et définitions*

ISO 16773-2, *Peintures et vernis — Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes revêtues de haute impédance — Partie 2: Recueil des données*

ISO 16773-3, *Peintures et vernis — Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des éprouvettes revêtues de haute impédance — Partie 3: Traitement et analyse des données obtenues à partir de cellules test*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 16773-1 ainsi que les suivants s'appliquent.

3.1 diagramme de Bode

représentation de l'angle de phase et du logarithme de l'amplitude de l'impédance $|Z|$ en fonction du logarithme de la fréquence appliquée

3.2 élément à phase constante CPE

composant du circuit équivalent qui modélise le comportement d'un condensateur non idéal présentant un déphasage constant sur la totalité de la gamme de fréquences

Note 1 à l'article: à l'article : Un condensateur a un déphasage de -90° ; pour un CPE, la valeur absolue est plus faible.

3.3 contre-électrode

électrode inerte de la cellule électrochimique à travers laquelle le courant passe vers l'électrode de travail ou en provenance de celle-ci

Note 1 à l'article: à l'article : La contre-électrode est également appelée électrode auxiliaire.

**3.4
cellule test**

carte de circuits imprimés comportant des composants électriques montés selon le circuit équivalent avec des points de connexion à l'instrument de mesure

**3.5
capacité de double couche**

C_{dl}
valeurs de capacité du circuit équivalent représentant les caractéristiques de l'interface métal-électrolyte

**3.6
impédance**

facteur de proportionnalité complexe $\Delta E/\Delta I$, fonction de la fréquence, entre le potentiel (ou courant) appliqué et le courant (ou potentiel) de réponse d'une cellule électrochimique

Note 1 à l'article: à l'article : Ce facteur devient l'impédance lorsque la perturbation et la réponse sont liées de façon linéaire (la valeur du facteur est indépendante de l'intensité de la perturbation) et lorsque la réponse est uniquement provoquée par la perturbation. La valeur peut être liée à la vitesse de corrosion lorsque le mesurage est effectué au potentiel de corrosion.

**3.7
amplitude de l'impédance**

$|Z|$
module de l'amplitude
racine carrée de la somme des carrés des composantes réelle et imaginaire de l'impédance

Note 1 à l'article: à l'article : Elle est donnée par la formule suivante :

$$|Z| = \left[(Z')^2 + (Z'')^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

où

- Z est l'impédance complexe ;
- Z' est la partie réelle de l'impédance ;
- Z'' est la partie imaginaire de l'impédance.

**3.8
diagramme de Nyquist**

représentation de la composante réelle de l'impédance, Z' , en fonction de l'opposée de la composante imaginaire de l'impédance Z'' dans un système de coordonnées orthogonales

**3.9
angle de phase**

différence de phase entre une tension périodique et un courant de même fréquence, exprimée en valeur d'angle

**3.10
résistance de polarisation**

R_p
pente (d_e/d_i) au potentiel de corrosion d'une courbe du potentiel (e) en fonction de la densité de courant (i)

Note 1 à l'article: à l'article : Pour un système de corrosion simple, la résistance de transfert de charge, R_{ct} , est utilisée.

3.11**potentiostat**

instrument électronique permettant de maintenir automatiquement l'électrode de travail dans un électrolyte à un potentiel contrôlé par rapport à une électrode de référence et de mesurer le courant résultant entre l'électrode de travail et la contre-électrode

3.12**électrode de référence**

électrode permettant de mesurer le potentiel d'une électrode

Note 1 à l'article: à l'article : Cette électrode doit présenter un potentiel stable du point de vue thermodynamique par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

3.13**résistance de solution**

R_s

résistance de la solution entre l'électrode de travail et l'extrémité du capillaire de Luggin connecté à l'électrode de référence

Note 1 à l'article: à l'article : Ce terme n'est pas défini dans l'ISO 16773-1.

3.14**électrode de travail**

électrode d'essai ou éprouvette dans une cellule électrochimique

Note 1 à l'article: à l'article : Cette définition est différente de celle donnée dans l'ISO 16773-1.

3.15**relation de Kramers-Kronig (standards.iteh.ai)**

relation mathématique entre les parties réelle et imaginaire de toute fonction complexe qui est analytique dans le demi-plan supérieur

ISO/TR 16208:2014

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-800c41003030/iso-tr-16208-2014>

Note 1 à l'article: à l'article : Ces relations sont souvent utilisées pour relier les parties réelle et imaginaire de fonctions de réponse dans des systèmes physiques parce que la causalité implique que la condition d'analyticité soit remplie et, inversement, l'analyticité implique la causalité du système physique correspondant.

4 Principes**4.1 Système de corrosion simple**

Les systèmes de corrosion simples, qui sont régis par un transfert de charges aboutissant à une corrosion uniforme d'une surface homogène, peuvent être décrits par un circuit équivalent simple illustré à la [Figure 1](#). L'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur des métaux soumis à la corrosion exige que le système mesuré ne réagisse pas de telle manière qu'il varie pendant le temps de mesurage ; il convient de maintenir un état stationnaire. Un métal immergé dans la solution peut se corroder par des réactions anodiques et cathodiques au niveau de l'interface métal/solution, comme illustré à la [Figure 1](#).

Un système de corrosion simple dans un électrolyte est représenté par une réaction anodique et cathodique :

Anode : $Me_1 \rightarrow Me_1^{n+} + ne^-$

Cathode : $Me_2^{n+} + ne^- \rightarrow Me_2$

où

n est le nombre d'électrons e^- ;

Me est le métal.

Le métal 1 est moins noble que le métal 2.

Le circuit équivalent représente l'interface métal/solution de la surface métallique qui consiste en une résistance de polarisation, R_p , également désignée couramment en tant que résistance de transfert de charge, R_{ct} , en parallèle avec une capacité de double couche électrique, C_{dl} , en série avec une résistance de solution, R_s .

Un échantillon de métal en immersion développe une double couche électrique au niveau de l'interface. La double couche est représentée par une capacité en SIE. Il ne s'agit pas d'une valeur capacitive vraie mesurée par SIE et la double couche est donc représentée par un élément à phase constante (CPE) pour compenser l'écart par rapport à la valeur capacitive vraie. Les éléments CPE et R_p ne dépendent pas toujours de la résistance à la corrosion, mais peuvent refléter la résistance électrique globale et les propriétés diélectriques des films passifs d'oxydes. Par exemple, le développement d'un film passif dépend du transport de cations et d'anions ou de leurs lacunes dans le film d'oxyde. Lorsque des défauts tels que pores, canaux ou fissures sont présents dans le film passif, l'électrolyte pénètre dans le film et altère sa résistance. De plus, un film superficiel d'oxyde peut présenter un comportement capacitif en raison de la nature diélectrique de l'oxyde.

Le CPE est un composant du circuit équivalent permettant de modéliser le comportement d'une double couche électrique, c'est-à-dire un condensateur non idéal. L'impédance d'un CPE est donnée par $1/Z_{CPE} = Q^\circ(j\omega)^n$. Q° est la constante correspondant qualitativement à la capacité de la double couche électrique. Le facteur n varie de 0 à 1 comme suit :

- $n = 1$ représente un condensateur idéal ; [ISO/TR 16208:2014](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860e41685030/iso-tr-16208-2014)
- $n = 0$ représente une résistance pure. <https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860e41685030/iso-tr-16208-2014>

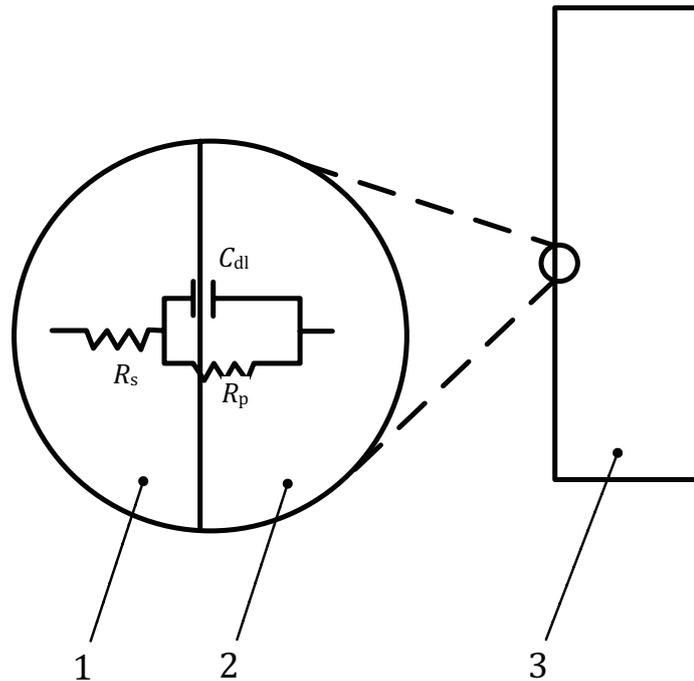


Figure 1 — Représentation schématique d'un métal en solution et du circuit équivalent représentant l'interface métal/solution

Légende	https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/1985bbca-9781-4a97-8113-860e41685030/iso-tr-16208-2014
R_s résistance de la solution	1 solution
C_{dl} capacité de double couche	2 métal
R_p résistance de polarisation	3 métal soumis à la corrosion

Pour un métal soumis à une corrosion simple, la valeur de C_{dl} est généralement proportionnelle à la superficie réelle de l'électrode de travail. Lorsque les réactions anodiques et cathodiques sont contrôlées par l'étape de transfert de charges autour du potentiel de corrosion, le courant circulant dans l'électrode de travail, I_w , est représenté par la Formule (1).

$$I_w = I_{cor} \left\{ \exp \left[\frac{2,303(E - E_{cor})}{\beta_a} \right] - \exp \left[\frac{-2,303(E - E_{cor})}{\beta_c} \right] \right\} \quad (1)$$

où

I_{cor} est le courant de corrosion ;

β_a et β_c sont les constantes de Tafel (V/décade) dans les régions anodique et cathodique, respectivement.

R_p et I_{cor} sont liés par la relation suivante :

$$R_p = \frac{K}{I_{cor}} \quad (2)$$

où

$$K = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (3)$$

La valeur de K dépend du type de matériau de l'éprouvette et de l'environnement, et la valeur de I_{cor} peut théoriquement être obtenue à partir de R_p .

Lorsqu'un demi-cercle de l'impédance est écrasé, indiquant une capacité erronée dans le diagramme de Nyquist, l'élément à phase constante (CPE) peut être incorporé dans le circuit équivalent à la place de C_{dl} . Un aperçu du CPE est donné à l'Annexe B. La relation théorique de la Formule (3) peut ne pas s'appliquer pour le système de corrosion avec un CPE parce que des réactions électrochimiques autres qu'une simple corrosion métallique peuvent être impliquées dans le système. Pour déterminer les valeurs de K , il est recommandé d'utiliser la corrélation entre les valeurs de R_p et les valeurs de I_{cor} obtenues à partir de mesures de la perte de masse.

4.2 Représentation de l'impédance par un nombre complexe

L'impédance Z est représentée par le nombre complexe ayant la partie réelle Z' et la partie imaginaire Z'' .

$$Z = Z' - j Z'' \quad (4)$$

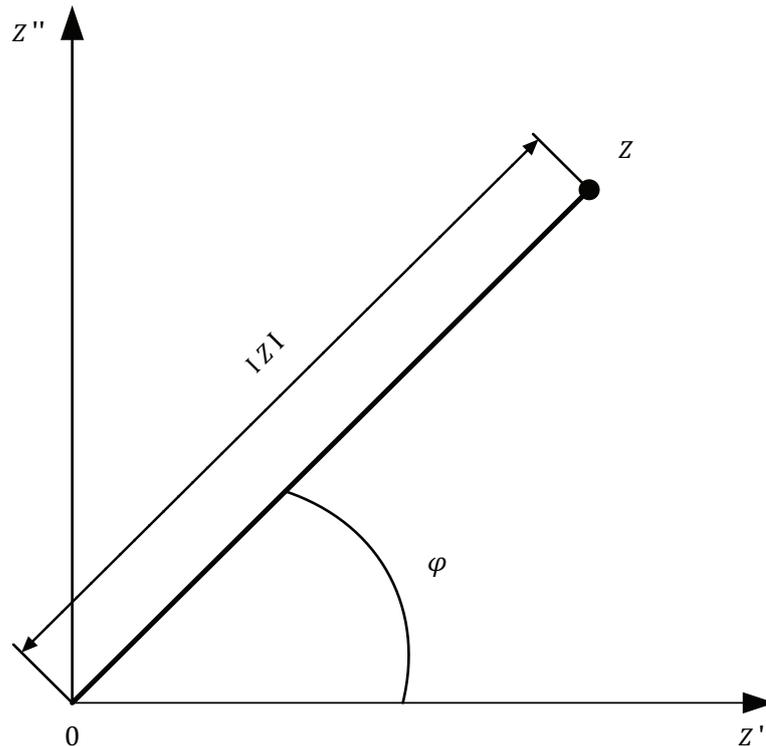
La relation de Z' et Z'' dans le plan complexe est illustrée à la Figure 2. L'amplitude d'impédance, $|Z|$, et le déphasage φ (en degrés) ou θ (en radians) de Z sont liés par :

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (5)$$

$$\varphi = \arctan\left(\frac{-Z''}{Z'}\right) \quad (6)$$

$$\theta = \frac{180}{\pi} \varphi \quad (7)$$

L'angle de phase du vecteur Z est présenté en φ (degrés) dans le plan complexe, comme à la Figure 2.



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Figure 2 — Impédance Z présentée dans le plan complexe

ISO/TR 16208:2014

4.3 Spectres d'impédance des éléments du circuit

4.3.1 Les spectres d'impédance des éléments du circuit, R et C , et leurs combinaisons peuvent être présentés sous forme de diagrammes de Bode et de Nyquist. Les diagrammes de Bode correspondant aux spectres d'impédance de chaque élément du circuit et de leur combinaison sont illustrés à la [Figure 3](#).

4.3.2 L'impédance d'une résistance R est représentée par une formule simple $Z = R$. L'amplitude $|Z|$ et le déphasage φ ont une valeur constante de R et zéro, respectivement, sur la totalité de la gamme de fréquences, comme illustré à la [Figure 3 a](#)).

4.3.3 L'impédance d'un condensateur C est représentée par la formule $Z = 1/j\omega C$. L'amplitude de $\log |Z|$ décroît lorsque $\log f$ augmente, selon une pente de -1 , comme représenté par la relation : $\log |Z| = -\log f - \log (2\omega C)$. Le déphasage φ est égal à -90° pour un condensateur et la valeur de $\log |Z|$ est égale à $\log (1/C)$ à $f = 1/2\omega$ (Hertz), comme illustré à la [Figure 3 b](#)).

4.3.4 Pour un circuit RC en série, l'amplitude de $\log |Z|$ décroît lorsque $\log f$ augmente et la pente est de -1 dans la gamme des basses fréquences parce que $R \ll 1/\omega C$, et φ est égal à -90° dans la gamme des basses fréquences. L'amplitude de $\log |Z|$ prend une valeur constante dans la gamme des hautes fréquences parce que $R \gg 1/\omega C$, et φ est égal à 0° dans la gamme des hautes fréquences, comme illustré à la [Figure 3 c](#)).

4.3.5 Pour un circuit RC en parallèle, $\log |Z|$ prend une valeur constante, et φ est égal à 0° dans la gamme des basses fréquences parce que $R \ll 1/\omega C$ lorsque le courant circule dans la résistance. L'amplitude de $\log |Z|$ décroît lorsque $\log f$ augmente, selon une pente de -1 , et φ est égal à -90° dans la gamme des hautes fréquences, parce que $R \gg 1/\omega C$ lorsque le courant circule dans le condensateur, comme illustré à la [Figure 3 d](#)).

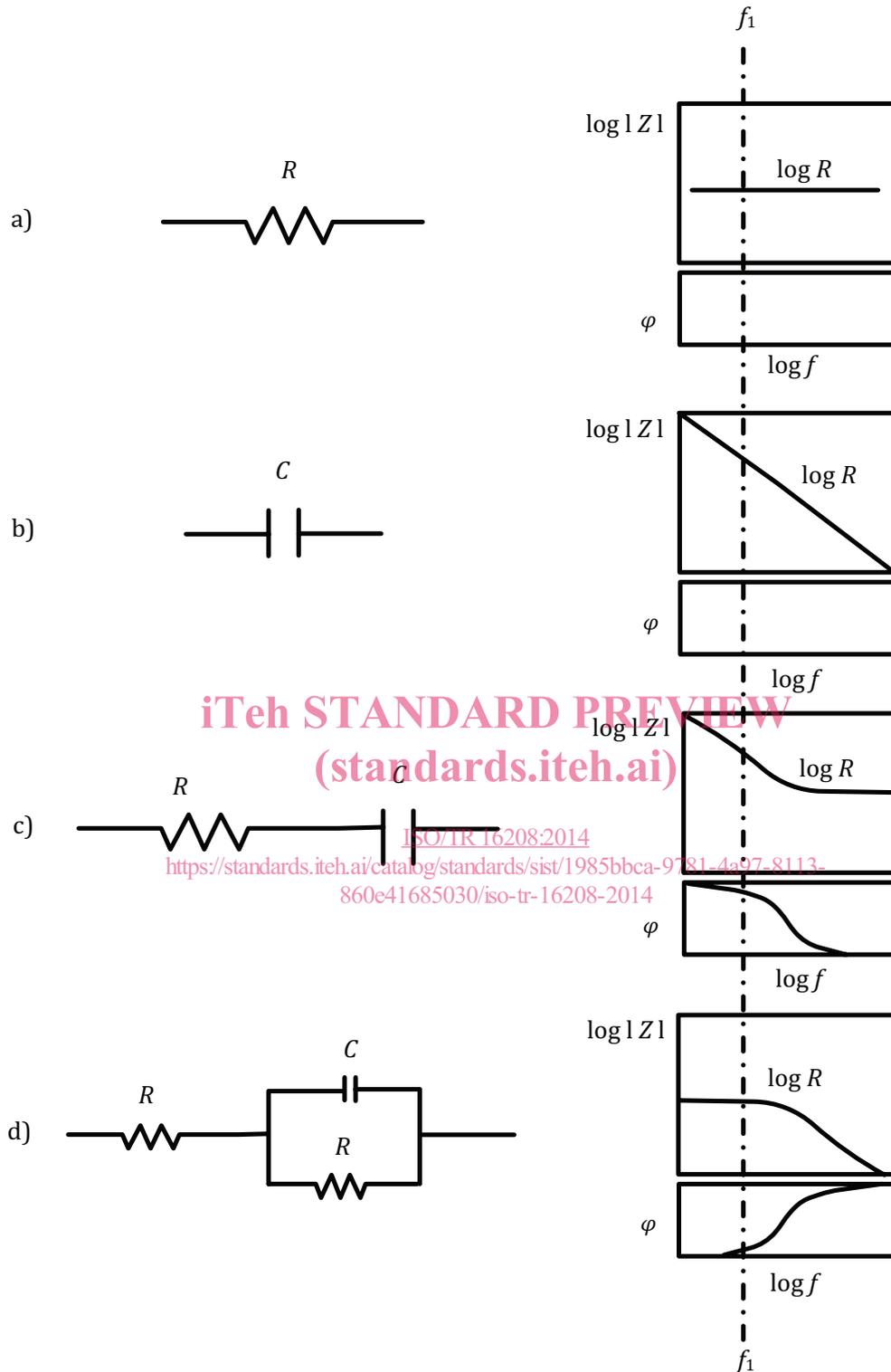


Figure 3 — Éléments du circuit et diagrammes de Bode correspondants

4.4 Représentation d'un système de corrosion simple

Le diagramme de Bode correspondant au circuit équivalent d'un système de corrosion simple de la Figure 4 a) est illustré à la Figure 4 b). Dans la gamme des basses fréquences, $\log |Z|$ a une valeur constante qui est approximativement égale à $R_s + R_p$ avec φ égal à 0° parce que $1/\omega C_{dl}$ a une valeur