
**Corrosion des métaux et alliages —
Lignes directrices pour essais de
corrosion par mesures de bruit
électrochimique**

*Corrosion of metals and alloys — Guidelines for corrosion test by
electrochemical noise measurements*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 17093:2015](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb252da3-7c05-46bb-bcf0-136fbe6c1402/iso-17093-2015)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb252da3-7c05-46bb-bcf0-136fbe6c1402/iso-17093-2015>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 17093:2015

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb252da3-7c05-46bb-bcf0-136fbe6c1402/iso-17093-2015>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2015

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	2
5 Appareils et méthodes de mesure	3
5.1 Instrumentation.....	3
5.2 Configurations de mesure.....	4
5.2.1 Mesure du bruit de courant en condition potentiostatique.....	4
5.2.2 Mesure du bruit galvanostatique de potentiel.....	4
5.2.3 Mesure du bruit au potentiel en circuit ouvert.....	5
5.2.4 Mesure du bruit de courant à potentiel en circuit ouvert.....	5
5.2.5 Mesure simultanée du bruit de courant et de potentiel.....	5
5.3 Traitement et enregistrement des signaux.....	5
6 Cellule d'essai	5
7 Mode opératoire de mesure	6
8 Évaluation du bruit de l'instrument	6
9 Rapport d'essai	8
Annexe A (informative) Analyse des données	9
Annexe B (informative) Exemples de mesures simultanées du bruit de courant et de potentiel sur une corrosion par piqûre de l'aluminium	12
Annexe C (informative) Exemple de mesures simultanées du courant et du potentiel sur de l'acier au carbone avec revêtement organique	16
Bibliographie	20

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour l'élaboration du présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, 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/IEC, 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'attention des utilisateurs et ne constituent pas une approbation ou une recommandation.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité et pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](http://www.iso.org/standards/information)

Le présent document a été élaboré par le Comité technique ISO/TC 156, *Corrosion des métaux et alliages*, en collaboration avec ECG-COMON (Groupe Européen de Coopération sur le Suivi de la Corrosion des Matériaux Nucléaires), <http://www.ecg-comon.org>.

Corrosion des métaux et alliages — Lignes directrices pour essais de corrosion par mesures de bruit électrochimique

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale est destinée à faciliter l'essai de corrosion par mesure du bruit électrochimique (BE). Elle traite de modes opératoires d'essai et de méthodes d'analyses pour une mesure fiable du bruit électrochimique dans le cas de métal nu et de métal avec revêtement organique.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives indispensables à l'application du présent document. 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 8044, *Corrosion des métaux et alliages — Termes et définitions*

ISO 17475, *Corrosion des métaux et alliages — Méthodes d'essais électrochimiques — Lignes directrices pour la réalisation de mesures de polarisations potentiostatique et potentiodynamique*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions fournis dans l'ISO 8044 ainsi que les suivants s'appliquent.

3.1

bruit électrochimique

BE

fluctuation généralement à basse fréquence (≤ 1 Hz) et de faible amplitude de courant et de potentiel, générée par des réactions électrochimiques et autres processus en surface, par exemple la formation de bulles

3.2

bruit électrochimique de potentiel

fluctuation de potentiel (généralement de l'ordre du μV jusqu'au mV) d'une électrode par rapport à une électrode de référence ou fluctuation de potentiel entre deux électrodes similaires

3.3

bruit électrochimique de courant

fluctuation de courant (généralement de l'ordre du nA jusqu'au μA) sur une électrode ou entre deux électrodes

3.4

résistance du bruit électrochimique

résistance obtenue en divisant l'écart-type du bruit de potentiel par l'écart-type du bruit de courant d'un enregistrement temporel

3.5

densité spectrale de puissance de potentiel

PSD_E

puissance présente dans le bruit de potentiel en fonction de la fréquence

3.6
densité spectrale de puissance de courant

PSD_I

puissance présente dans le bruit de courant en fonction de la fréquence

3.7
impédance du bruit électrochimique

Z_n
impédance déterminée par $Z_n = \sqrt{PSD_E / PSD_I}$, où tous les termes sont fonction de la fréquence

Note 1 à l'article: L'impédance du bruit est un nombre réel positif

3.8
électrode de travail

conducteur électronique en contact avec l'électrolyte, constitué du matériau étudié

Note 1 à l'article: Cette définition diffère de celle du même terme donné dans ISO 8044:2015, 6.1.46, «électrode d'essai dans une cellule électrochimique conçue pour des essais de polarisation».

3.9
électrode auxiliaire

électrode couramment utilisée lors de l'application d'une polarisation pour équilibrer le courant passant par l'électrode de travail

Note 1 à l'article: Elle est généralement constituée de matériau résistant à la corrosion.

3.10
fréquence de Nyquist

fréquence égale à la moitié de la fréquence d'échantillonnage ($f_s/2$); fréquence maximale à laquelle des informations peuvent être obtenues à partir des données échantillonnées

3.11
bruit thermique

bruit résultant des vibrations thermiques des électrons et des porteurs de charge

Note 1 à l'article: Le bruit thermique est la valeur minimale absolue du bruit auquel on peut s'attendre; il est également appelé «bruit de Johnson».

3.12
bruit de grenaille

bruit dû à la nature quantique des porteurs de charge qui se déplacent sur des temps très courts, produisant des crêtes de courant

3.13
cellule fictive

cellule non électrochimique avec un niveau de bruit bien défini, qui ne génère habituellement pas volontairement de bruit supérieur aux niveaux de bruit thermique normaux

4 Principes

4.1 La source de BE de corrosion peut provenir de courants de Faraday partiels, de processus d'adsorption/désorption, de recouvrement de surface et, dans le cas d'une corrosion localisée, de l'amorçage de piqûres, d'une corrosion par effet de crevasse et des effets mécaniques de la fissuration et de plusieurs autres processus. Des précautions particulières doivent être prises, car diverses autres sources qui ne sont pas liées à la corrosion peuvent produire des fluctuations de courant et de potentiel.

4.2 Le bruit électrochimique peut être mesuré de manière potentiostatique, galvanostatique ou au potentiel de corrosion libre (les diverses méthodes sont décrites à l'Article 5). On peut trouver dans les

[Annexes B et C](#) des exemples de deux essais simples de mesure de BE sur de l'aluminium lors d'une corrosion par piqûres et sur de l'acier au carbone avec revêtement organique.

4.3 Les données de bruit électrochimique peuvent être analysées dans les domaines temporel et/ou fréquentiel. Des détails concernant l'analyse des données sont décrits à l'[Annexe A](#).

5 Appareils et méthodes de mesure

5.1 Instrumentation

5.1.1 Une mesure exacte du potentiel et du courant nécessite des instruments ayant une impédance d'entrée appropriée (beaucoup plus élevée que celle du système mesuré dans le cas du potentiel, et beaucoup plus faible dans le cas du courant) ainsi qu'une sensibilité appropriée (suffisante pour réduire au minimum le bruit de quantification). Des suggestions sont données dans les articles suivants, mais celles-ci sont insuffisantes pour certains systèmes.

5.1.2 Instruments de mesure de potentiel

Il convient que l'instrument ait une impédance d'entrée d'au moins 10^9 ohm pour les métaux nus et de 10^{11} ohm pour les métaux revêtus, en vue de réduire au minimum le courant soutiré par le système pendant la mesure. L'impédance d'entrée supérieure peut s'avérer nécessaire pour des systèmes à très haute impédance (par exemple, pour des mesures de BE avec des métaux revêtus). Il convient que la sensibilité et l'exactitude de l'instrument soient suffisantes pour détecter une variation de $10 \mu\text{V}$ ou moins, pour un ordre de grandeur type de 1 V.

5.1.3 Instruments de mesure du courant

Il convient que l'instrument soit capable de mesurer un courant avec une résolution de 10^{-9} A ou plus, avec une charge de tension (tension entre les bornes, appelée également chute de tension ou tension de charge) inférieure à 1 mV (la faible charge de tension n'est exigée que lorsque la mesure du courant est effectuée entre deux électrodes de travail se corrodant). Un ampèremètre de faible charge de tension est souvent appelé ampèremètre de résistance nulle (ZRA) dans les articles traitant de la corrosion.

5.1.4 Potentiostat

Certaines configurations de mesure utilisent un potentiostat pour contrôler le potentiel d'une électrode. Le potentiostat doit avoir des caractéristiques de faible bruit qu'il convient de vérifier en utilisant une cellule fictive ayant des propriétés comparables à celles du système étudié (voir [Article 8](#) ou Référence^[1]).

5.1.5 Galvanostat

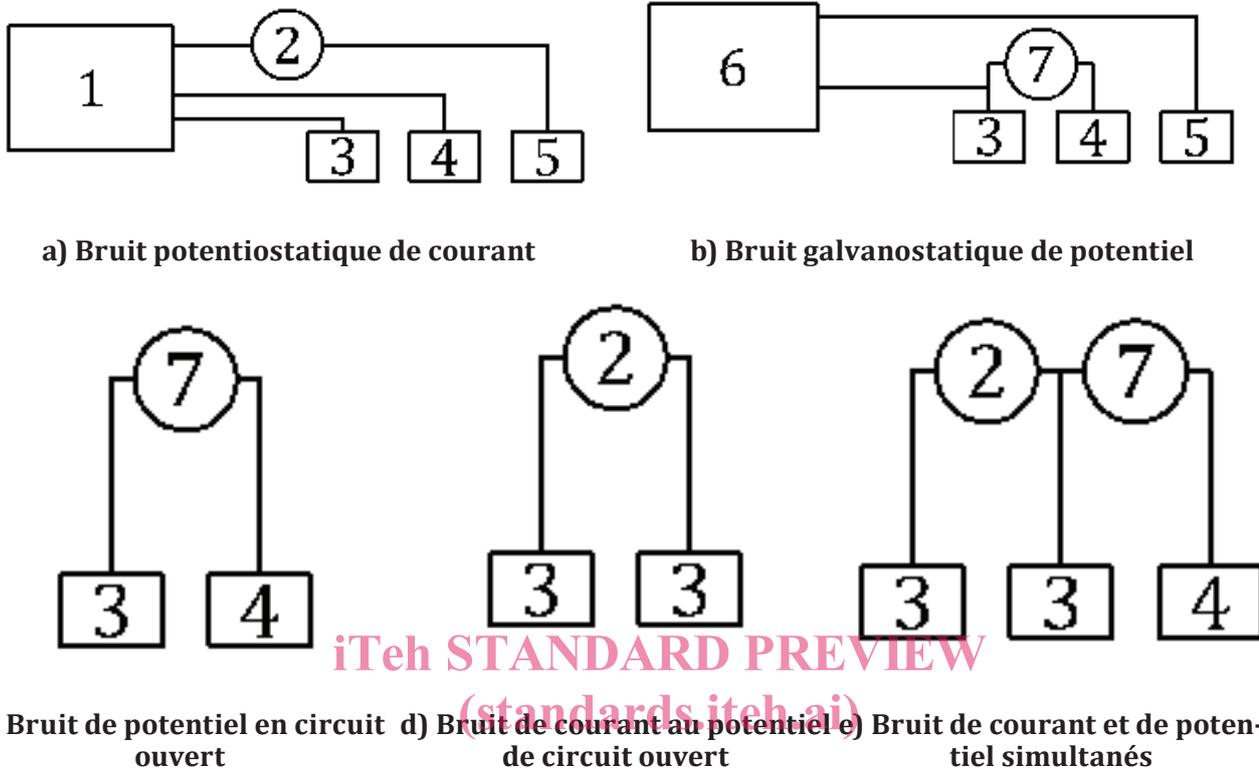
Certaines configurations de mesure utilisent un galvanostat pour appliquer un courant à une électrode. Le galvanostat doit avoir des caractéristiques de faible bruit qu'il convient de vérifier en utilisant une cellule fictive ayant des propriétés comparables à celles du système étudié (voir [Article 8](#) ou Référence^[1]).

5.1.6 Mise à la terre, blindage et isolation

Il est très important d'assurer une mise à la terre et un blindage corrects du système de mesure. Il convient en particulier qu'il existe une connexion à la terre unique et bien définie pour éviter les boucles de terre et pour réduire au minimum les perturbations induites. Il est généralement exigé des dispositifs isolés ou à mesure différentielle afin d'éviter les connexions de court-circuit à la terre et les boucles de terre, en particulier dans des conditions de surveillance des installations.

5.2 Configurations de mesure

La [Figure 1](#) présente des schémas des configurations de mesure de BE les plus importantes.



Légende

- 1 potentiostat (VOIR [5.1.4](#))
- 2 dispositif de mesure du courant (voir [5.1.3](#), nécessite un raccordement à un PC ou à un autre dispositif d'enregistrement ou d'analyse)
- 3 électrode de travail (WE)
- 4 électrode de référence (RE)
- 5 électrode auxiliaire (AE)
- 6 galvanostat (voir [5.1.5](#))
- 7 dispositif de mesure de potentiel (voir [5.1.2](#), nécessite un raccordement à un PC ou à un autre dispositif d'enregistrement ou d'analyse)

Figure 1 — Configurations de mesure

5.2.1 Mesure du bruit de courant en condition potentiostatique

C'est la mesure du courant sur une électrode de travail qui est contrôlée de manière potentiostatique en utilisant une contre-électrode inerte. Ceci est habituellement utilisé pour étudier les transitoires de courant individuels en corrosion localisée, car le contrôle du potentiel réduit au minimum la fluctuation de courant sur la surface passive et permet de maintenir le potentiel à une valeur à laquelle se produit le processus de corrosion localisée. Le courant peut être mesuré sur le conducteur de la contre-électrode, comme représenté à la [Figure 1a](#), ou en utilisant un amplificateur de courant interne au potentiostat.

5.2.2 Mesure du bruit galvanostatique de potentiel

C'est la mesure du potentiel d'une électrode de travail contrôlée de manière galvanostatique par rapport à une référence à faible bruit. Ceci est également utilisé pour étudier les transitoires de potentiel

individuels en corrosion localisée. Si l'on utilise un courant alternatif, ceci peut également permettre l'estimation simultanée de l'impédance.

5.2.3 Mesure du bruit au potentiel en circuit ouvert

C'est la mesure du potentiel d'une électrode de travail par rapport à une électrode de référence à faible bruit ou la différence de potentiel entre deux électrodes de travail identiques en circuit ouvert. L'utilisation de deux électrodes de travail diminue généralement la composante en courant continu du bruit mesuré et permet d'obtenir une plus grande sensibilité sans utiliser des convertisseurs analogique-numérique à très haute résolution. Toutefois, des informations concernant le potentiel en courant continu sont perdues, informations pouvant être utiles. Ceci peut être utilisé pour le suivi en ligne de la corrosion.

5.2.4 Mesure du bruit de courant à potentiel en circuit ouvert

C'est le suivi du bruit de courant entre deux électrodes de travail identiques.

5.2.5 Mesure simultanée du bruit de courant et de potentiel

Deux électrodes de travail identiques sont connectées au moyen d'un ampèremètre de faible charge de tension, qui enregistre le courant fluctuant entre deux électrodes. Les fluctuations de potentiel de cette paire d'électrodes couplées sont enregistrées au moyen d'un voltmètre. Il s'agit de la méthode de mesure la plus courante pour les substrats revêtus.

5.3 Traitement et enregistrement des signaux

5.3.1 Dans la plupart des mesures de BE, on utilise des techniques numériques, en raison des limitations liées à l'exactitude des enregistrements temporels et à l'analyse des données avec des méthodes analogiques. On utilise des amplificateurs pour convertir le courant en une tension et pour mettre en forme le potentiel mesuré. Les sorties de courant et/ou de potentiel des amplificateurs sont filtrées et converties sous une forme numérique pour enregistrement ou analyse.

5.3.2 On utilise des filtres pour empêcher le repliement qui se produit lors de la conversion de données analogiques continues en signaux discrets. Pour éviter le repliement, il est nécessaire de supprimer les fréquences supérieures à la fréquence de Nyquist, qui réapparaissent sous forme d'indications erronées à basse fréquence. Dans la plupart des mesures de BE, le bruit de fréquence des lignes d'alimentation est un exemple type de repliement à basse fréquence. On peut utiliser de manière facultative des filtres passe-haut pour éliminer la composante continue du signal. Ceux-ci doivent avoir une très basse fréquence de coude (ou de coupure) (inférieure ou égale à 0,01 Hz) pour éviter d'éliminer des informations significatives, et il convient d'être conscient que cela entraîne un long temps de stabilisation lorsque la cellule est connectée pour la première fois.

5.3.3 Des erreurs ou du bruit de quantification sont présents en raison de la résolution finie des convertisseurs analogique-numérique; on peut les réduire en augmentant la résolution du convertisseur.

5.3.4 Un autre bruit inévitable provient des processus physiques fondamentaux des dispositifs électroniques. Deux formes de bruit, le bruit de grenaille et le bruit thermique, sont présentes dans les dispositifs de mesure du bruit électrochimique. De plus, les dispositifs électroniques produisent un bruit en $1/f$ à basse fréquence.

6 Cellule d'essai

Il convient de préparer la cellule d'essai conformément aux exigences générales données dans l'ISO 17475.

7 Mode opératoire de mesure

7.1 Les mesures de bruit électrochimique peuvent être utilisées dans un large domaine d'applications, et le mode opératoire optimum varie d'un cas à l'autre. Toutefois, il convient de tenir compte de certains facteurs indiqués ci-dessous.

7.2 Dans le cas où l'on utilise une électrode de référence à capillaire classique, évaluer l'électrode conformément à l'ISO 17475 et vérifier le bruit produit par l'électrode de référence en mesurant le bruit de potentiel entre deux électrodes de référence. Il convient que le niveau de bruit des électrodes de référence produise une PSD (densité spectrale de puissance) au moins dix fois plus faible que la PSD du système étudié à toutes les fréquences.

7.3 Mesurer la surface exposée de l'électrode de travail.

7.4 Assembler la cellule avec la ou les électrodes de travail, l'électrode de référence et la contre-électrode (si celle-ci est utilisée).

7.5 Ajouter la solution d'essai à la cellule (après préconditionnement si nécessaire). Réguler la température à ± 1 °C en plongeant la cellule d'essai dans un bain d'eau à température régulée ou par un autre moyen approprié.

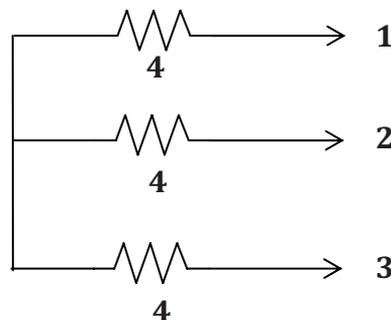
7.6 Enregistrer le potentiel en circuit ouvert de l'éprouvette, c'est-à-dire le potentiel de corrosion libre. La durée d'exposition en circuit ouvert qui précède la mesure du bruit dépendra du but de l'expérience. La mesure peut également démarrer juste au moment de l'exposition, mais il convient de garder à l'esprit que les analyses nécessitant un système stationnaire ne sont pas valides au commencement.

7.7 Obtenir et enregistrer le BE à une fréquence d'échantillonnage prédéterminée.

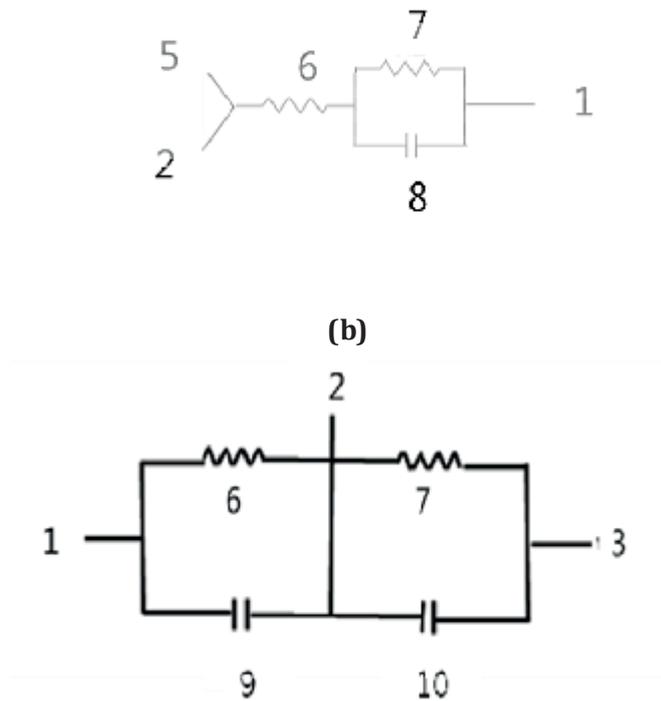
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/eb252da3-7c05-46bb-bcf0-136fbc6c1402/iso-17093-2015>

8 Évaluation du bruit de l'instrument

8.1 Il convient d'évaluer le bruit de fond et la fidélité du signal du système de mesure de BE en utilisant des cellules fictives, telles que celles qui sont représentées à la [Figure 2](#) (voir aussi Référence[1]). Il convient de choisir des valeurs de résistance et de capacité similaires à celles de la résistance de la solution, de la résistance de polarisation et de la capacité de double-couche prévues dans le système de corrosion à étudier. L'objectif des mesures avec une cellule fictive « passive » (c'est-à-dire une cellule qui ne génère pas volontairement de bruit au-dessus des niveaux de bruit thermique normaux) est de contrôler le niveau de bruit de l'instrument avec une source à faible bruit, de façon à pouvoir les comparer au bruit mesuré. L'étalonnage de la précision de mesure des instruments nécessite un appareillage spécialisé et ne relève pas du domaine d'application de la présente norme.



(a)



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Légende

1 et 3	électrode de travail	5	électrode de travail ou électrode auxiliaire
2	électrode de référence	8, 9 et 10	condensateurs
4, 6 et 7	résistances		

Figure 2 — Cellules fictives pour l'évaluation du bruit de l'instrument

8.2 Il convient que la durée de la mesure de l'évaluation du bruit de l'instrument soit au moins deux fois plus longue que la période de la plus basse fréquence d'intérêt, et il convient que la fréquence d'échantillonnage soit au moins deux fois plus grande que la fréquence d'intérêt la plus haute, en utilisant au moins deux fréquences d'échantillonnage différentes.

8.3 Il convient de choisir le paramétrage de la plage afin d'augmenter la sensibilité au maximum. Éviter d'utiliser le réglage automatique des paramètres de mesure (sensibilité, gain, correction de décalage, etc.), tel que «sélection automatique de gamme», ou l'utiliser initialement pour trouver la gamme sélectionnée par l'instrument, puis désactiver «sélection automatique de gamme» et utiliser cette gamme ou la gamme supérieure suivante (pour tenir compte des dérives) pour les mesures de BE (avec certains instruments, le paramétrage «sélection automatique de gamme» peut produire des artefacts dans les signaux de BE lors des commutations automatiques de gammes).

8.4 Pour la cellule fictive illustrée à la [Figure 2a](#), la validation des données de BE peut être effectuée dans le domaine fréquentiel en calculant la PSD du potentiel et les fluctuations de courant pour les enregistrements temporels échantillonnés à des fréquences d'échantillonnage différentes f_s : premièrement, pour vérifier si un filtre anti-repliement a été inclus dans le système d'acquisition de données en amont du convertisseur analogique-numérique; deuxièmement, pour vérifier le bon recouvrement des PSD enregistrées avec des fréquences d'échantillonnage différentes; et troisièmement, pour comparer la PSD expérimentale à la PSD théorique du bruit thermique, respectivement, $6 kT R$ pour le bruit thermique de potentiel et $2 kT/R$ pour le bruit thermique de courant, généré par la cellule fictive avec trois résistances de valeur R . Les détails des calculs de PSD sont décrits dans la Référence.[1]