HAL
open science

Effet d'une sollicitation mécanique sur la tenue à la corrosion de tiges en acier chromées

Matthieu Dhondt, Varvara Shubina Helbert, Rémi Homette, Shabnam Arbab-Chirani, Sylvain Calloch

To cite this version:

Matthieu Dhondt, Varvara Shubina Helbert, Rémi Homette, Shabnam Arbab-Chirani, Sylvain Calloch. Effet d'une sollicitation mécanique sur la tenue à la corrosion de tiges en acier chromées. 23ème Congrès Français de Mécanique, Aug 2017, Lille, France. hal-01711102

HAL Id: hal-01711102

https://ensta-bretagne.hal.science/hal-01711102

Submitted on 16 Feb 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Effet d'une sollicitation mécanique sur la tenue à la corrosion de tiges en acier chromées

M. DHONDT[a], V. SHUBINA[b], R. HOMETTE[a], S. ARBAB CHIRANI[b], S. CALLOCH[a]

a. ENSTA Bretagne, FRE CNRS 3744, IRDL, F-29200 Brest, France,
matthieu.dhondt@ensta-bretagne.fr
b. ENI Brest, FRE CNRS 3744, IRDL, F-29200 Brest, France, shubina@enib.fr

Résumé :

Les tiges de vérin en acier utilisées en environnement marin sont revêtues d'une fine couche de chrome (∼20 μm) afin de les protéger contre la corrosion. Cependant, les dépôts de chrome présentent en surface un réseau uniforme de microfissures qui peut évoluer sous chargement mécanique, la propagation de ces microfissures est à l'origine de la corrosion prématurée du substrat d'acier. Cette étude porte sur l'effet d'un chargement en traction monotone sur l'évolution du réseau de microfissures et sur la tenue à la corrosion des revêtements chromés. Il a été mis en évidence par des observations au microscope optique que les microfissures se propageaient pour des niveaux de contraintes supérieurs à la limite d'élasticité du substrat, celles-ci deviennent instantanément traversante sur toute l'épaisseur du revêtement. Le nombre de fissures propagées augmente avec le niveau de déformation du revêtement, la distance moyenne inter-fissures passe de 80 μm pour 1% de déformation totale à 45 μm pour 10%. Les courbes de polarisation réalisées sur des échantillons ayant subi différents niveaux de déformation ont montré la dégradation de la tenue des éprouvettes. Le potentiel de corrosion passe de -200 mV/ECS (potentiel de corrosion du revêtement non déformé) à -650 mV/ECS (potentiel de corrosion du substrat en acier) après 5 ou 10 % de déformation totale. Ces résultats montrent que le revêtement de chrome devient complètement inefficace lorsqu'il est déformé à au moins 5%.

Abstract :

Steel rods used for hydraulic cylinders in marine environment are protected against corrosion by a thin coating of chromium electroplated (∼20 μm). However, a uniform network of microcracks in chromium coating is evolving under mechanical loadings. The propagation of these microcracks is in the origin of the premature corrosion of the steel substrate. The aim of the study was to evaluate the effect of a tensile monotonic loading on the evolution of the microcracks network and the corrosion resistance of chromium coatings. After monotonic tests, it was demonstrated by microscopic observations that the microcracks propagation began only for stress levels higher than the yield stress of the substrat (520 MPa). Some of microcracks become effective ones, ie. they have passed instantly through the whole thickness of the coating and reached the steel substrate. The density of microcracks increases with the level of total strain, the inter-crack distance go from 80 μm at 1% of total strain to 45 μm at 10%. Electrochemical measurements have shown that the higher the level of plastic strain applied during the mechanical loading, the more the corrosion potential of the sample decreases until reaching that of

the steel substrate of approximately -0.65 V/ECS after 2 hours of immersion. The polarization curves also evidenced an increase in the corrosion current density with the strain level. Moreover, we note the absence of the characteristic passive region of the reference samples that have not undergone any loading.

Mots clefs : Revêtement de chrome, réseau de microfissures, essais mécaniques, essais électrochimiques

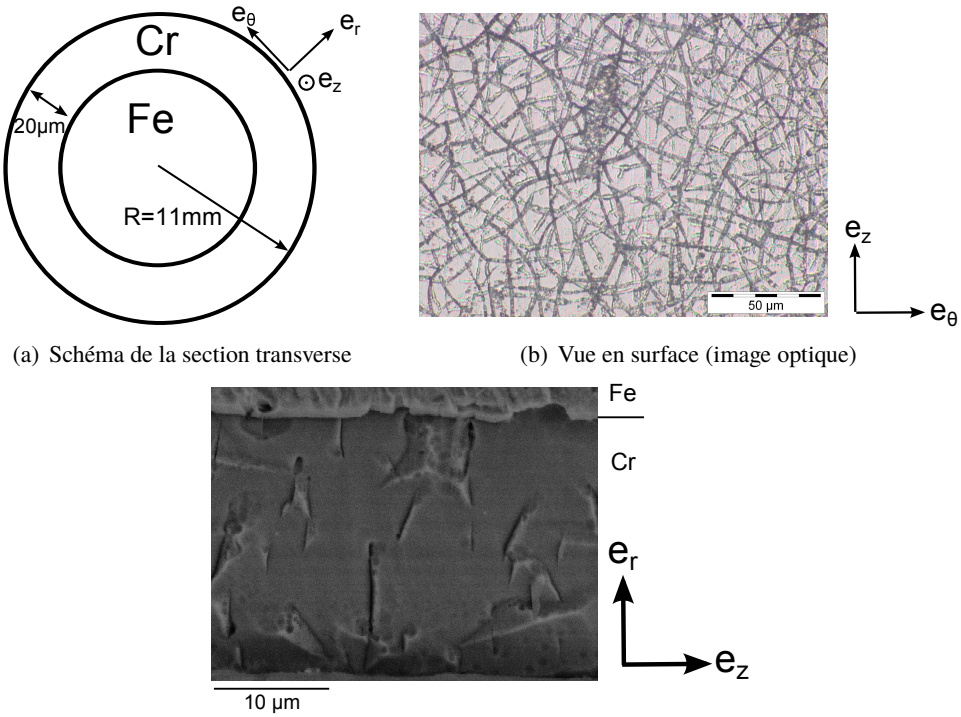
1 Introduction

Le chromage par dépôts électrolytiques s'est considérablement développé au 20ème siècle pour les revêtements de pièces métalliques du fait de ces bonnes propriétés en termes de dureté, résistance à l'usure ou à la corrosion. Les propriétés mécaniques de ce revêtement dépendent fortement des conditions d'électrolyse (température du bain, densité de courant ...) notamment à cause du réseau de microfissures qui apparaît naturellement durant l'électrodéposition [1]. Ces microfissures s'amorcent lorsque les contraintes résiduelles dépassent la limite à rupture du chrome, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur du revêtement dépasse 0.5 µm [2]. L'origine des contraintes résiduelles est encore mal connue, elles proviendraient de l'hydrogène atomique produit lors de l'électrodéposition qui serait piégé au cours du dépôt [1, 3]. Les microfissures du chrome affectent la tenue à la corrosion de la structure en offrant des chemins privilégiés pour les agents corrosifs, ce qui entrainent la dégradation du substrat en acier car le revêtement de chrome est cathodique [1, 3, 4]. De plus, le réseau de microfissures du chrome est susceptible d'évoluer à cause des sollicitations mécaniques que subissent les pièces en service, ce qui pourrait dégrader la tenue à la corrosion de la structure. Néanmoins, peu d'informations existent dans la littérature sur ce sujet. Agrawal et Raj [5] ont étudié la fissuration d'un revêtement fragile sur un substrat ductile sous chargement monotone en traction uniaxiale. Ils ont montré que des fissures traversant toute l'épaisseur de la couche de revêtement apparaissaient de manière périodique lorsque la contrainte appliquée était supérieure à la limite d'élasticité du substrat. La distance inter-fissure diminue avec l'augmentation de la contrainte appliquée.

Cette étude porte sur des barres en acier chromées destinée à servir de tiges de vérin. On s'intéressera à l'effet d'un chargement mécanique de traction monotone sur l'évolution du réseau de microfissures de la couche de chrome. Nous montrerons ensuite l'effet du chargement mécanique sur la tenue à la corrosion de ces structures.

2 Matériau et méthodes

Les barres en acier chromé utilisé dans cette étude ont été fournies par la société Ovako (Redon, France). Il s'agit de cylindres de 22mm de diamètre, le substrat est en acier microallié dont la composition chimique est donnée dans le tableau 1. Ce tableau révèle la présence possible de sulfures de manganèse dans l'acier qui peut favoriser les phénomènes de corrosion localisée [6]. On note également la présence de silice qui forme des carbures qui précipitent aux joints de grain, cela peut entrainer une sensibilité de l'acier à la corrosion intergranulaire [7]. La couche de chrome a une épaisseur de 20 µm comme schématisé sur la figure 1(a). Pour révéler le réseau de microfissures de la couche de chrome, celle-ci subit une attaque électrolytique de 1 à 2 min dans une solution contenant 50 g.L^{-1} de soude caustique et 65 g.L^{-1} de carbonate de sodium à une densité de courant de 5 à 6 A.dm^{-2}. Une image optique



(a) Schéma de la section transverse

(b) Vue en surface (image optique)

(c) Vue en coupe transverse (image MEB)

FIGURE 1 – Images du réseau de microfissures dans la couche de chrome

du réseau de microfissures observable sur la surface du chrome est montrée sur la figure 1(b). Sur ce type d'image, on peut déterminer la densité linéique de fissures en comptant le nombre de fissures interceptant un segment de longueur donnée. Sur le matériau de l'étude, la densité linéique de fissuration moyenne a été estimée à 1024 fissures par cm. Le réseau de microfissure a également été observé en coupe transverse (figure 1(c)). Ces images nous révèlent que la couche de chrome ne présentent pas de fissures traversantes, d'où l'efficacité du revêtement pour la protection contre la corrosion. La longueur moyenne des fissures a été estimée à 4.75 µm avec un écart-type de 1.78 µm.

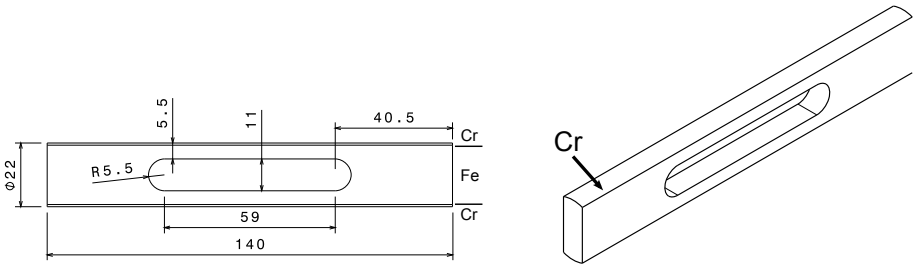
C	Si	Mn	S	V	P	C.E.*
0.18	0.35	1.55	0.025	0.11	$\leq$0.020	0.55 max

*C.E. = % C + % Mn/6 + (% Cu + % Ni)/15 + (% Cr + % Mo + % V)/5

Tableau 1 – Composition chimique de l'acier 280X (20MnV6 NE amélioré) % en masse.

Les essais de traction présentés dans cette étude ont été réalisés sur une machine hydraulique de traction-compression MTS d'une capacité de charge de 250kN. La dimension des éprouvettes utilisées pour les essais est donnée sur la figure 2. Comme montré sur la figure 2, la réduction de section est réalisée par la présence d'un trou oblong afin de concentrer les contraintes dans la partie utile de l'éprouvette tout en préservant le revêtement de chrome. Pour les essais, la vitesse de déformation totale imposée était de $\dot{\epsilon} = 3.10^{-4}$ s^{-1}, la déformation a été mesurée grâce à un extensomètre Epsilon.

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide de 3 électrodes. L'électrode de travail était un échantillon en acier chromé prélevé sur la partie utile des éprouvettes de traction pré-chargées, dont l'aire de la surface exposée était de 1.2 cm^2. Un vernis Lacomit (AGAR Scientific, UK) a été utilisé pour protéger la



(a) Vue de face (b) Vue isométrique

FIGURE 2 – Dimensions des éprouvettes de traction (épaisseur 8 mm)

partie en acier de l'éprouvette, afin de n'exposer que la couche de chrome. La contre-électrode était une grille de titane platiné de large surface et l'électrode de référence était une électrode au calomel saturé (ECS : 0.241V/ENH). Une solution agressive de 50 g.L^{-1} de NaCl a été utilisée comme électrolyte.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) a d'abord été mesuré pendant 2 heures d'immersion afin de se rapprocher des conditions d'état stationnaire. Ensuite, les courbes de polarisation ont été tracées pour des valeurs de potentiel comprises entre -300 et 2500 mV (par rapport à E_{corr}) avec une vitesse de balayage de 0.5 mV.s $^{-1}$.

Deux états de surface de référence ont également été étudiés : une éprouvette fer-carbone microallié sans revêtement de chrome (Fe-C) et une éprouvette fer-carbone microallié avec un revêtement de chrome (Fe-C/Cr état initial). Dans ces deux cas de référence, aucun pré-chargement mécanique n'a été appliqué.

Toutes les données électrochimiques ont été obtenues pour au moins deux essais différents. Tous les essais électrochimiques ont été réalisés sur un potentiostat AMEL 2551 (AMEL, Italie).

3 Résultats

3.1 Effet d'un chargement monotone sur l'évolution du réseau de microfissures

Trois essais de traction ont été réalisées pour trois niveaux de déformation totale différents. Les courbes contrainte-déformation correspondantes sont montrées sur la figure 3. Le réseau de microfissures après chargement mécanique a été observé dans le plan $(\vec{e_\theta}, \vec{e_z})$ et dans le plan $(\vec{e_z}, \vec{e_r})$ au microscope optique Keyence VHX5000 pour chaque niveau de déformation. Les images correspondantes sont montrées sur la figure 4. Selon la théorie de la mécanique linéaire de la rupture, on considère que dès lors que le facteur d'intensité de contrainte en pointe de fissure dépasse la ténacité du matériau, il y a propagation brutale de la fissure. Comme les microfissures n'ont pas été révélées à l'état initial, on fait l'hypothèse que les fissures observables sur les images optiques après déformation sont celles qui se sont propagées. La figure 4(a) montre qu'à 1% de déformation, les microfissures se sont essentiellement propagées dans la direction $\vec{e_r}$, celles-ci sont observables sur l'image prise dans le plan $(\vec{e_\theta}, \vec{e_z})$. La distance moyenne inter-fissures propagées est de 80 µm. En revanche aucune propagation n'est observée selon $\vec{e_\theta}$ (cf. plan $(\vec{e_z}, \vec{e_r})$). A 5% (figure 4(b)), on constate que les fissures se sont propagées à la fois dans la direction $\vec{e_r}$ et dans la direction $\vec{e_\theta}$, la distance moyenne inter-fissures propagées est de l'ordre de 60 µm. A 10% (figure 4(c)), le nombre de microfissures propagées dans la direction $\vec{e_r}$ devient difficile quantifiable. En

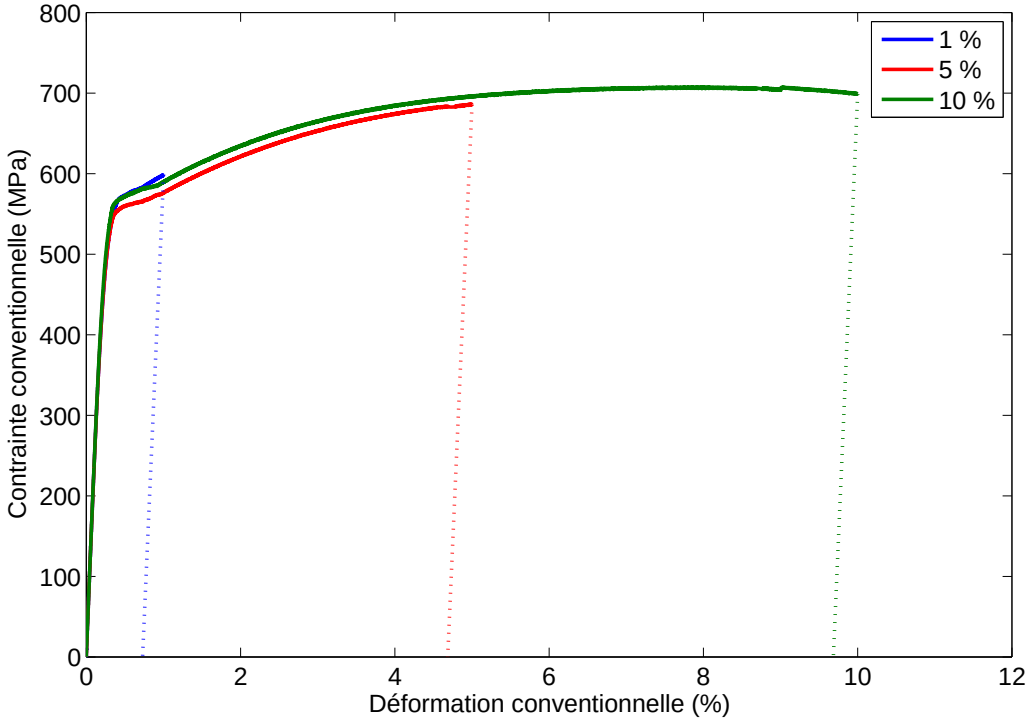
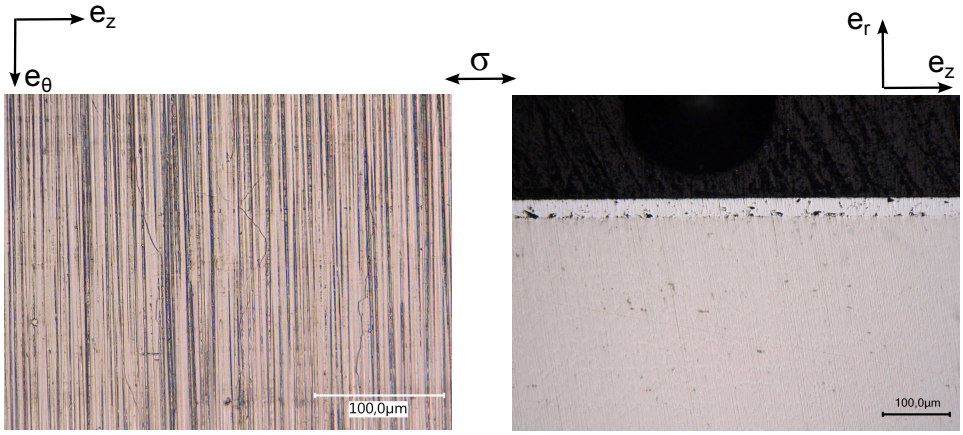


FIGURE 3 – Courbes de traction réalisées pour trois niveaux de déformation totale

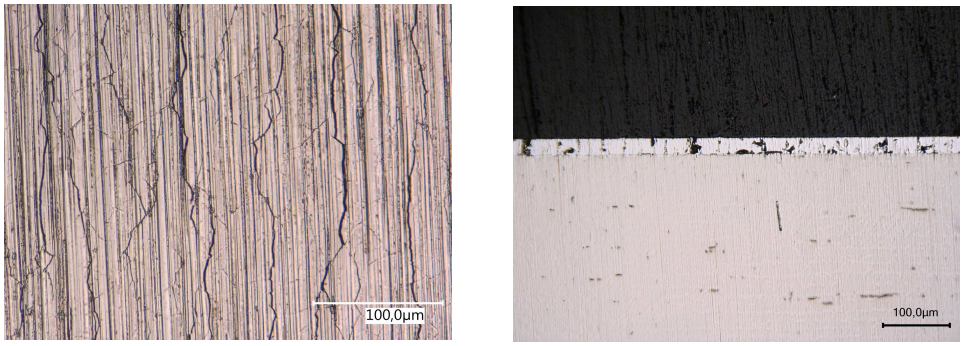
revanche, dans le plan $(\vec{e_z}, \vec{e_r})$, on mesure une distance inter-fissures propagées (dans la direction $\vec{e_\theta}$) de l'ordre de 45 µm. La direction critique vis-à-vis de la tenue à la corrosion pour la propagation des microfissures est la direction $\vec{e_r}$, car dans ce cas le revêtement devient perméable (les fissures sont alors traversantes). Dans la section suivante, l'effet du chargement mécanique (et donc de la propagation des microfissures) sur la tenue à la corrosion sera analysée.

3.2 Effet d'un chargement monotone sur la tenue à la corrosion

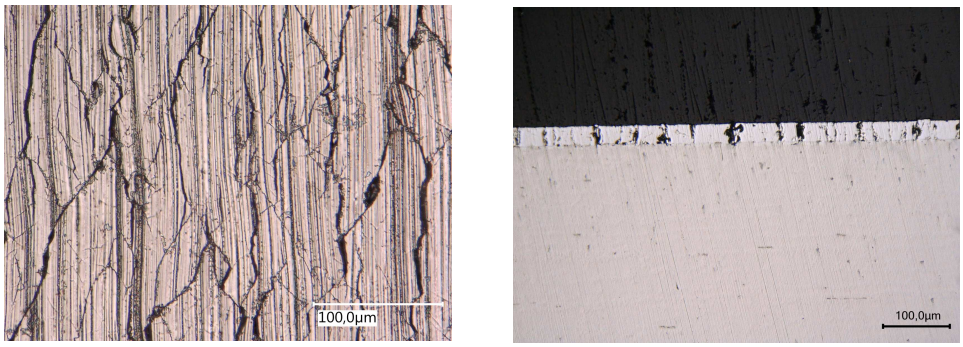
Les essais de corrosion ont été réalisés sur 5 types d'échantillons différents : des échantillons Fe-C non chargés mécaniquement, des échantillons Fe-C/Cr non chargés mécaniquement, et des éprouvettes Fe-C/Cr chargés mécaniquement pour des niveaux de déformation totale de 1, 5 et 10%. Les courbes caractéristiques d'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) pendant 2h d'immersion pour chaque échantillon sont montrées sur la figure 5. La comparaison des courbes « Fe-C » et « Fe-C /Cr état initial » montre bien le caractère cathodique du revêtement de chrome, son potentiel de corrosion est d'environ +100 mV par rapport à celui du Fe-C. Ces courbes montrent également l'effet néfaste du pré-chargement mécanique, plus le niveau de pré-déformation est élevé, plus le potentiel de corrosion du Fe-C/Cr est négatif. On constate que le potentiel de corrosion du Fe-C/Cr a tendance à revenir vers celui du Fe-C (-650 mV) sans revêtement de chrome avec l'augmentation du niveau de pré-déformation, c'est-à-dire que la protection du revêtement de chrome tend à devenir inefficace. Ces observations sont cohérentes avec les analyses de propagation de fissure réalisées à la section 3.1. En effet, plus le niveau de pré-déformation augmente, plus la couche de chrome présente des fissures traversantes. Le chrome étant un revêtement cathodique pour l'acier, cela entraîne l'existence de zones préférentielles pour l'amorçage de la corrosion.



(a) 1%



(b) 5%



(c) 10%

FIGURE 4 – Images optiques des éprouvettes déformées pour 3 niveaux de déformation

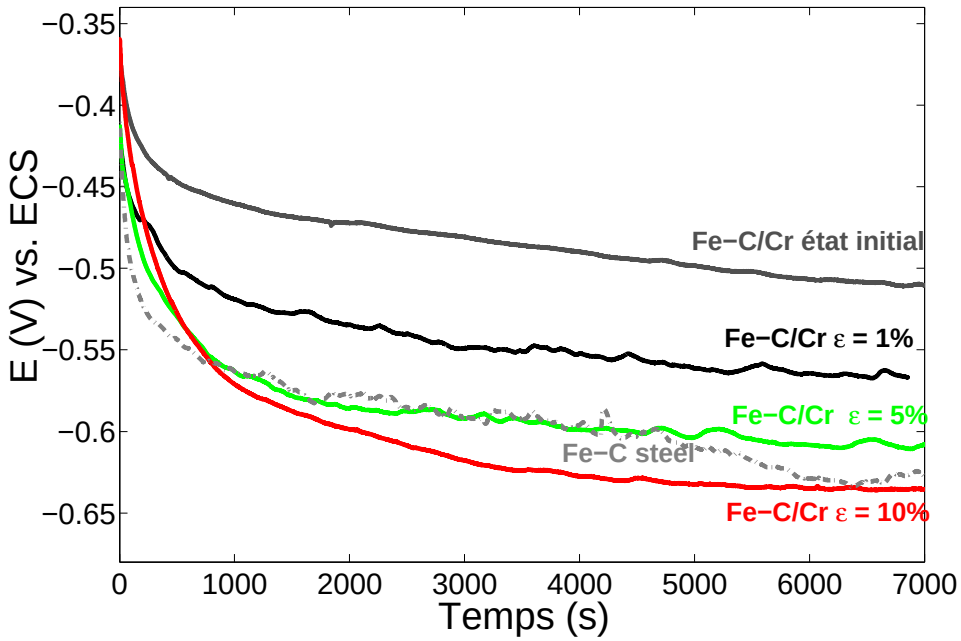


FIGURE 5 – Mesures de potentiel par rapport à l'ECS lors de l'immersion en milieu NaCl 50 g.L^{-1} pour les échantillons Fe-C et Fe-C/Cr ayant subi différents niveaux de pré-déformation

Les courbes de polarisation réalisées sur les mêmes échantillons sont montrées sur la figure 6. On remarque que la couche de chrome présente un palier passif ($j_{corr} = 0.6$ mA.cm^{-2}) pour les valeurs de potentiels supérieurs au potentiel de corrosion. Ce palier n'est pas présent sur les échantillons Fe-C et disparait après le pré-chargement pour des niveaux de déformation totale supérieurs ou égaux à 1%. On retrouve également les mêmes tendances que celles observées précédemment sur les valeurs de potentiel de corrosion. De plus, on constate une légère augmentation de la densité de courant de corrosion (j_{corr}) avec l'augmentation du niveau de déformation. Enfin, on observe que la couche de chrome est complètement dégradée à partir de 5% de déformation totale, on retrouve alors le comportement électrochimique du Fe-C sans revêtement.

4 Conclusions

Les essais réalisés montrent un effet significatif de la déformation de la couche de chrome sur la tenue à la corrosion de la structure. Cette dégradation est directement liée à la propagation des microfissures, les fissures traversant toute l'épaisseur de la couche sont des zones préférentielles pour l'amorçage de la corrosion. De ce fait, une corrélation directe peut être établie entre la densité de fissures traversantes et les caractéristiques électrochimiques (E_{corr} et j_{corr}) des échantillons. La quantification de cette densité de fissures est pour le moment réalisée uniquement par des observations optiques, d'autres techniques pourraient être utilisées afin de les fiabiliser (Corrélation d'images, ACPD, mesures acoustiques ...). Les barres en acier chromées de cette étude sont destinées à être utilisées comme tiges de vérin hydraulique, celles-ci subissent en service des cycles de traction-compression. Les mêmes techniques seront utilisées afin de quantifier l'effet d'un chargement cyclique sur la tenue à la corrosion de ces tiges.

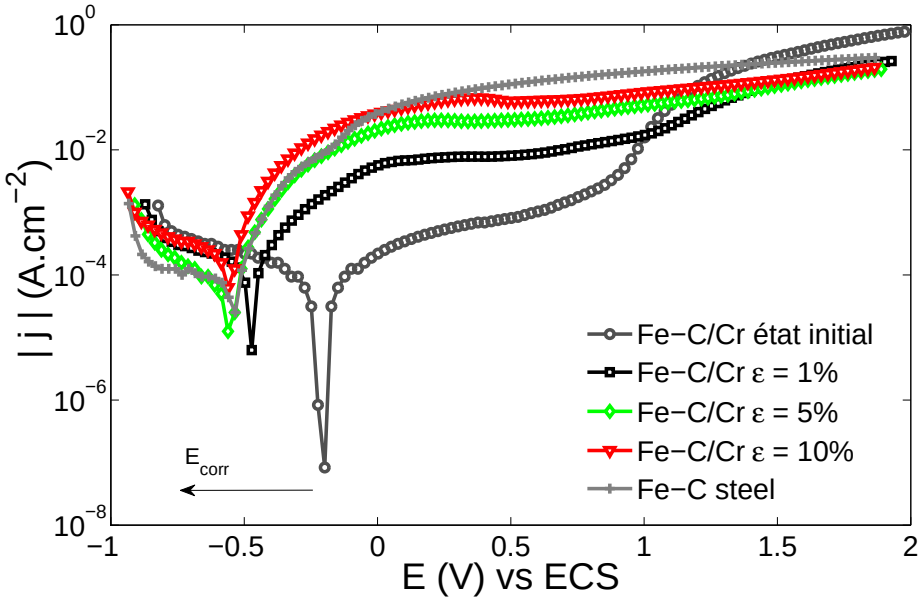


FIGURE 6 – Courbes de polarisation réalisées à une vitesse de balayage de 0.5 mV.s^{-1} en milieu NaCl 50 g.L^{-1} pour les échantillons Fe-C et Fe-C/Cr ayant subi différents niveaux de pré-déformation

Références

[1] P. Morisset, Chromage dur et décoratif, Cetim guide pratique (1993).

[2] M.P. do Nascimento, H.J.C. Voorwald, The significance and determination by image analysis of microcrack density in hard chromium plating, Journal of Applied Surface Finishing (2008).

[3] P. Benaben, Chromage, Techniques de l'Ingénieur (1997).

[4] M. Heydarzadeh Sohi, A.A. Kashia, S.M.M. Hadavi, Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings, Journal of Materials Processing Technology 138 (2003) 219–222.

[5] D. C. Agrawal, R. Raj, Measurement of the ultimate shear strength of a metal-ceramic interface, Acta Metallurgica 37 No 4 (1989) 1265–1270.

[6] V. Shubina, Évaluation d'inhibiteurs éco-respectueux (biosurfactants) vis-à-vis de la corrosion des armatures du béton armé, Thèse de doctorat, École Centrale de Nantes (2015).

[7] B. Normand, N. Pébère, C. Richard, M. Wery, Prévention et lutte contre la corrosion - Une approche scientifique et technique, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2004).