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

M. DHONDT^a, A.J. VASCONCELOS MOREIRA^a, V. SHUBINA HELBERT^a, S. ARBAB CHIRANI^b, S. CALLOCH^a

a. ENSTA Bretagne, UMR CNRS 6027, IRDL, F-29200 Brest, France, matthieu.dhondt@ensta-bretagne.fr
b. ENI Brest, UMR CNRS 6027, IRDL, F-29200 Brest, France

. . .

Résumé :

Les tiges de vérin en acier utilisées en environnement marin sont revêtues d'une bicouche électrodéposée de nickel-chrome afin de les protéger contre la corrosion. De plus, la couche extérieure de chrome permet d'assurer à la tige de vérins de bonnes propriétés tribologiques, ainsi que de hautes valeurs de dureté. Néanmoins, les dépôts de chrome présentent en surface un réseau uniforme de microfissures qui peut évoluer sous les sollicitations mécaniques que subissent les tiges de vérin en service, la propagation de ces microfissures est à l'origine de la corrosion prématurée du substrat d'acier. L'objectif de cette étude est d'évaluer les relations entre sollicitations mécaniques, évolution du réseau de microfissures de la couche de chrome et tenue à la corrosion des revêtements chromés et nickelés-chromés. Il a été démontré grâce à des mesures de déformation locale par corrélation d'images qu'un chargement en traction monotone provoquait l'ouverture et la propagation des microfissures dans la couche de chrome pour devenir traversantes dans toute l'épaisseur du revêtement. Le nombre de microfissures traversantes augmente avec le niveau de déformation puis se stabilise à environ 3% de déformation totale. Les essais de corrosion réalisés sur des échantillons prédéformés ont permis de mettre en évidence une augmentation de la densité de courant de corrosion et une augmentation du palier passif sur les échantillons chromés (sans sous-couche de nickel), ce qui traduit une cinétique de corrosion plus importante. En revanche, pour les échantillons nickeléschromés, les courbes de polarisation ne semblent pas impactées par le pré-chargement mécanique. Ce résultat confirme l'efficacité de la sous-couche de nickel dans la protection des tiges de vérins contre la corrosion.

Abstract: (16 gras)

Steel cylinder rods used in marine environment are coated with a nickel-chromium electro-plated bilayer to protect them against corrosion. In addition, the outer layer of chromium ensures the cylinder rod good tribological properties, as well as high hardness values. Nevertheless, the chromium deposits present on the surface a uniform network of microcracks, which can evolve under the mechanical stresses that the rods of actuator in service undergo, the propagation of these microcracks is at the origin of the premature corrosion of the steel substrate. The objective of this study is to evaluate the relationships between mechanical stresses, evolution of the microcrack network of the chromium layer and corrosion resistance of chromed and nickel-chromed coatings. It has been demonstrated by means of local strain measurements by digital image correlation that a monotonous tensile loading causes the opening and propagation of microcracks in the chromium layer to pass through the whole thickness of the coating. The number of through microcracks increases with the level of strain and then stabilizes at about 3% of total strain. Corrosion tests carried out on prestrained samples revealed an increase in the corrosion current density and a shift of the passive region toward the higher current densities for chromed samples (without nickel interlayer), which reflects kinetics greater corrosion. On the other hand, for the nickel-chromed samples, the polarization curves do not seem to be affected by the mechanical pre-loading. This result confirms the efficiency of the nickel interlayer in the protection of the cylinder rods against corrosion.

Mots clefs : Revêtement ; chrome ; microfissure ; corrosion.

1 Introduction

Depuis 1924 [1], le chromage électrolytique est un procédé bien établi dans un grand nombre de secteurs industriels [2] pour les revêtements de pièces métalliques du fait de ses bonnes propriétés en termes de dureté, résistance à l'usure ou à la corrosion [3-4]. Les propriétés de ces revêtements dépendent des paramètres procédés tels que la densité de courant, la température du bain, la concentration en espèces chimiques ou encore la durée du procédé. Par ailleurs, les revêtements de chrome dur électrodéposés sont caractérisés par la présence d'un réseau de fissures à l'état initial [3]. L'amorcage de ces fissures est dû à l'existence de contraintes résiduelles qui apparaissent lors de l'électrodéposition dès que la couche de revêtement dépasse 0.5 µm d'épaisseur [5]. Concernant les revêtements de chrome VI, on parlera de microfissures, c'est-à-dire que les fissures ne traversent pas toute l'épaisseur du revêtement [6]. En revanche pour le chrome III, on parlera plutôt de macrofissures car ces dernières traversent toute l'épaisseur du revêtement de façon quasi-systématique [7]. Cette dernière configuration est particulièrement néfaste pour la tenue à la corrosion. En effet il a déjà été démontré que les hétérogénéités présentes dans les revêtements de haute dureté facilitaient les chemins de propagation des agents agressifs, et donc la corrosion du substrat [8]. Huang et al. [7] ont par ailleurs montré qu'un recuit à une température supérieure à 350°C sur des revêtements riches en chrome trivalent (teneur de l'ordre de 90% en masse) provoquait l'ouverture des macrofissures, et donc une dégradation de la tenue à la corrosion marquée par la disparition du palier passif sur les courbes de polarisation. Par conséquent, les auteurs recommandent un revêtement bicouche constitué d'une couche en alliage riche en nickel, puis une couche extérieur riche en chrome. En effet, dans ce cas, la sous-couche de nickel fait office de barrière pour les agents agressifs. Cette configuration permet de combiner de bonnes propriétés en corrosion et de hautes valeurs de dureté.

Les revêtements de chrome hexavalent électrodéposé ne présentent pas de fissures traversantes à l'état initial, et sont donc de meilleure qualité. En effet, Huang *et al* ont montré que les microfissures affectaient peu la tenue à la corrosion d'aciers protégés par un revêtement de chrome VI [9]. Néanmoins ces microfissures peuvent se propager sous chargement mécanique. Nascimento *et al* ont d'ailleurs montré que la présence d'un revêtement de chrome VI électrodéposé réduisait la durée de vie en fatigue de la structure [10] et il a été montré que dans ce cas, la rupture en fatigue était gouverné par l'amorçage et la propagation des microfissures à partir du revêtement jusqu'au substrat [11]. Voorwald et al [12] ont confirmé ces résultats, et ont par ailleurs montré que l'insertion d'une souscouche de nickel électrodéposé avait pour effet d'augmenter la durée de vie en fatigue de la pièce revêtue. Les auteurs attribuent ce résultat à la ductilité de la couche de nickel, à sa haute valeur de

ténacité, et à la présence de contraintes résiduelles de compression dans la couche de revêtement qui aurait pour effet d'arrêter ou de retarder la propagation des fissures depuis la couche externe de chrome.

Deux types d'éprouvette seront considérés dans cette étude : des éprouvettes revêtues d'une couche de nickel électrodéposé et d'une couche extérieure de chrome VI électrodéposé et des éprouvettes revêtues uniquement d'une couche de chrome VI électrodéposé. On s'intéressera tout d'abord à l'effet d'un chargement mécanique de traction monotone sur l'évolution du réseau de microfissures de la couche de chrome. Pour ce faire, des essais de traction ont été réalisés *in-situ* sous microscope optique, et l'ouverture des microfissures a été mesurée par la technique de corrélation d'images. Nous montrerons ensuite l'effet du chargement mécanique sur la tenue à la corrosion de ces structures à partir de courbes de polarisation réalisées sur échantillons pré-chargés.

2 Matériau et méthodes

Les barres en acier chromé et nickelé-chromé utilisées dans cette étude ont été fournies par la société Ovako. 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. La couche de chrome a une épaisseur de 20 μ m et la sous-couche de nickel une épaisseur de 30 μ m, 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 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 présente pas de fissures traversantes, ce qui confirme les résultats de la littérature présentée en introduction. La longueur moyenne des fissures a été estimée à 4.75 μ m avec un écart-type de 1.78 μ m.

С	Si	Mn	S	V	Р	C.E.*			
0.18	0.35	1.55	0.025	0.11	≤0.02	0.55 max			
*C.E. = %C + %Mn/6 + (%Cu + %Ni)/15 + (%Cr + %M0 + %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.



- (a) Schéma de la section transverse
- (b) Vue en surface (image optique)



(c) Vue en coupe transverse (image MEB)

Figure 1 :	· Schéma et	micrographi	ies des	échantillons	étudiés
------------	-------------	-------------	---------	--------------	---------



Figure 2 : Dimension des éprouvettes de traction (épaisseur : 8mm)

Ces essais ont été réalisés *in-situ* sous microscope optique numérique Keyence VHX 5000 afin de mesurer la déformation locale. Pour ce faire, un mouchetis a été appliqué par dépôt de noir de carbone

en approchant la flamme d'une bougie à proximité de la surface. Il a été montré que les particules de noir de carbone ainsi déposées donnaient un mouchetis permettant la mesure de déformation locale par corrélation d'images à l'échelle des microfissures en utilisant le code Correli q4. Une image optique de ce mouchetis est montrée sur la Figure 3. La déformation macroscopique a été mesurée au moyen d'un extensomètre Epsilon, une image optique a été prise à chaque palier de $\Delta \epsilon$ =0.1% et les essais ont été conduits jusqu'à une déformation totale de 5%.



Figure 3 : Photo de l'éprouvette placée entre les mors et image optique du mouchetis

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide de 3 électrodes. L'électrode de travail était un échantillon en acier chromé ou nickelé-chromé prélevé sur la partie utile des éprouvettes de traction pré-chargées, dont l'aire de la surface exposée était de 1 cm². Un vernis Lacomit a été utilisé pour protéger la partie en acier de l'éprouvette, afin de n'exposer que la couche de chrome. La contre-électrode était une grille de platine de large surface et l'électrode de référence était une électrode au calomel saturé (ECS : 0.241V/ESH). Une solution de 50 g.L⁻¹ de NaCl a été utilisée comme électrolyte.

Le potentiel de corrosion (E_{corr}) a d'abord été mesuré pendant 1 heure 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 +300 mV (par rapport à E_{corr}) avec une vitesse de balayage de 0.6 V.h⁻¹. Toutes les données électrochimiques ont été obtenues pour au moins trois essais différents. Tous les essais électrochimiques ont été réalisés sur un potentiostat Origalys – Origaflex.

3 Résultats

3.1 Effet d'un chargement mécanique sur l'évolution du réseau de microfissures du revêtement de chrome

Cette section présente les résultats de mesures de déformation locale par corrélation d'images obtenus à partir des images optiques prises *in-situ* sur un essai de traction monotone. Etant donné que les résultats obtenus sur éprouvettes chromées et nickelées chromées donnent des résultats comparables, seuls les résultats obtenus sur éprouvettes chromées seront présentés par soucis de synthèse. L'objectif est de détecter l'ouverture des microfissures par localisation de la déformation locale afin d'en tirer des conclusions sur le nombre de microfissures propagées en fonction du niveau de déformation macroscopique.

La courbe de traction, l'image optique et la cartographie de la déformation locale (ε_{11}) pour 4 niveaux de déformation macroscopique sont montrées sur la Figure 4. A 0.2% (Figure 4.a), seul du bruit de mesure est observé, l'ouverture des microfissures n'est mise en évidence qu'à partir de 0.3% de déformation macroscopique (Figure 4.b). Il est important de noter que pour ce niveau de déformation, la contrainte est inférieure à la limite d'élasticité du substrat. A 1% (Figure 4.c), le substrat plastifie et la localisation de la déformation est prédominante par rapport au bruit de mesure sur la cartographie de ε_{11} . Finalement à 5% (Figure 4.d), la plupart des microfissures de la zone d'étude sont fortement ouvertes (ε_{11} locale de l'ordre de 75%). Pour ce niveau de déformation, on peut noter que la morphologie des microfissures observée sur l'image optique correspond bien à celle des zones de concentration de la cartographie de ε_{11} , ce qui signifie que l'ouverture des microfissures propagées ne sont pas parfaitement orthogonales à la direction de traction, ce qui prouve qu'il s'agit bien d'une évolution du réseau de microfissures initiales car celles-ci ne sont pas rectilignes à l'état initial (Figure 1.b).

La Figure 5 montre des images MEB prises sur la coupe transverse de deux éprouvettes ayant subies deux niveaux de déformation différents (1% et 5%). Ces images montrent que certaines microfissures initiales de la couche de chrome se sont propagées pour devenir traversantes sur toute l'épaisseur du revêtement. En revanche, les microfissures ne se propagent pas ensuite dans le substrat en acier. On peut donc en conclure que les ouvertures maximales de microfissures obtenues sur les résultats de la corrélation d'image correspondent aux ouvertures des microfissures qui se sont propagées à travers toute l'épaisseur du revêtement, c'est-à-dire à une profondeur de 20 μ m. La valeur de cette ouverture dépend donc uniquement du niveau de contrainte appliqué à l'éprouvette et du nombre de microfissures propagées. Cette valeur peut donc être exprimée en fonction du facteur d'intensité des contraintes (FIC) K_I dans la configuration schématisée sur la Figure 6. En effet, il s'agit ici d'un nombre N de fissures débouchantes, de même longueur (20 μ m) et toutes orthogonales à la direction de traction. Dans ce cas, le FIC peut s'exprimer par la relation suivante :

$$K_I = F_I \sigma \sqrt{\pi a} \quad (1)$$

Où σ est la contrainte macroscopique de traction appliquée, *a* est la longueur des fissures et F_l est une fonction qui dépend du rapport d/a et dont les valeurs sont données sur la Figure 6 (*d* étant la distance inter-fissure). Ainsi le FIC, et donc l'ouverture maximale des microfissures, dépend linéairement de la contrainte macroscopique et décroit avec la diminution de *d*. Ainsi, pour mettre en évidence l'évolution du nombre de microfissures traversantes par les mesures de corrélation d'image, la déformation $\epsilon_{11}^{fissure}$ maximale obtenue sur la zone de mesure a été calculée pour chaque niveau de déformation macroscopique ϵ_{11}^{macro} . L'évolution du rapport $\frac{\epsilon_{11}^{fissure}}{\epsilon_{11}^{macro}}$ en fonction de la déformation macroscopique jusqu'à $\varepsilon \approx 3\%$, ce qui traduit la propagation des microfissures initiales, et donc une augmentation de ce rapport. En effet, comme le nombre de microfissures traversantes est devenu trop important, la distance inter-fissures *d* est relativement faible, le FIC de l'ensemble des microfissures supplémentaires.



Figure 4 : Courbes de traction, images optiques et cartographies de ɛ11 mesuré par corrélation d'images sur la zone observée pour 4 niveaux de déformation macroscopique lors de l'essai de traction in-situ



(a) ε=1%

(b) ε=5%

Figure 5 : Image MEB de la coupe transverse du revêtement de chrome après 1 et 5% de déformation



Figure 6 : Valeurs de la fonction F_1 en fonction du rapport d/a dans le cas de N fissures parallèles débouchantes [13]



Figure 7 : Evolution du rapport $\frac{\varepsilon_{11}^{fissure}}{\varepsilon_{11}^{macro}}$ en fonction du niveau de déformation macroscopique

Ces essais ont permis de mettre en évidence la propagation des microfissures en fonction du niveau de déformation macroscopique. Dans la section suivante, nous montrerons les conséquences sur la tenue à la corrosion.

3.2 Effet d'un chargement mécanique sur la tenue à la corrosion des éprouvettes chromées et nickelées-chromées

Les essais de corrosion ont été réalisés sur des échantillons chromés et nickelés-chromés ayant subi différents niveaux de déformation totale (0, 0.5%, 1%, 3% et 5%). Une série de courbes de polarisation réalisées pour chaque configuration est montrée sur la Figure 8. Sur ces graphiques, on constate tout d'abord que le potentiel de corrosion (E_{corr}) semble peu affecté par le chargement mécanique. Dans le cas des éprouvettes chromées (Figure 8(a)), on constate que la déformation implique une légère augmentation de la densité de courant de corrosion (j_{corr}), et surtout un décalage très net du palier passif vers les hautes valeurs de densité de courant. En revanche, pour les éprouvettes nickelées-chromées (Figure 8(b)), on ne retrouve pas cette même tendance. En effet, ni j_{corr} , ni le palier passif ne semble affecté par le chargement mécanique.



(a) Acier chromé

(b) Acier nickelé-chromé

Figure 8 : Courbes de polarisation réalisées à une vitesse de balayage de 0.6 V.h⁻¹ en milieu NaCl 50 g.L⁻¹ pour les échantillons Fe-Cr et Fe-Ni-Cr et ayant subi différents niveaux de pré-déformation

Pour confirmer ces résultats, les valeurs moyennes et les écarts-types de E_{corr} et J_{corr} ont été calculés sur l'ensemble des essais réalisés pour chaque configuration. La Figure 9 montre l'évolution de ces valeurs en fonction du niveau de déformation appliqué à l'éprouvette. Ces résultats confirment les tendances qui ont été observées sur la Figure 8. En effet, la déformation affecte peu le potentiel de corrosion, aussi bien pour les éprouvettes chromées (Figure 9(a)) que pour les éprouvettes nickelées-chromées (Figure 9(c)). En revanche, on constate une augmentation de J_{corr} pour les niveaux de déformation totale supérieurs à 1% pour les éprouvettes chromées (Figure 9(b)). En effet, la valeur moyenne de J_{corr} passe d'environ 3.10^{-6} A.cm⁻² pour les échantillons non sollicités à plus de 1.10^{-5} A.cm⁻² pour les échantillons non sollicités à plus de 1.10^{-5} A.cm⁻² pour les mesures de corrélations d'images réalisées à la section 3.1. En effet, la déformation de l'éprouvette provoque l'ouverture et la propagation des microfissures dans la couche de chrome, et comme le chrome est un revêtement cathodique pour l'acier, cela entraîne une dissolution plus rapide du substrat. Pour les éprouvettes nickelées-chromées, on constate que J_{corr} est peu affecté par le

chargement mécanique (Figure 9(d)). De plus, les valeurs de J_{corr} restent toutes inférieures à 8.10⁻⁶ A.cm⁻². Le rôle de la sous-couche de nickel est clairement mis en évidence. En effet, les microfissures ne se propagent pas dans le revêtement de nickel, ce qui permet de maintenir la protection du substrat en acier. Le nickel étant un matériau noble, les cinétiques de corrosion restent ainsi très lentes.



Figure 9 : Valeurs de E_{corr} et de J_{corr} obtenues sur les éprouvettes chromées et nickelées-chromées en fonction du niveau de déformation appliqué à l'éprouvette

4 Conclusion

Les essais mécaniques réalisés ont permis de mettre en évidence l'ouverture et la propagation des microfissures sous chargement monotone. Le nombre de microfissures traversantes augmente avec le

niveau de déformation macroscopique appliquée à l'éprouvette et se stabilise à partir d'environ 3% de déformation. La propagation de ces microfissures a des conséquences sur la tenue à la corrosion des éprouvettes chromées. En effet, les courbes de polarisation ont montré que les valeurs de J_{corr} passaient 3.10^{-6} A.cm⁻² pour les éprouvettes non sollicitées à plus de 1.10^{-5} A.cm⁻² pour celles ayant subi au moins 3% de déformation totale, ce qui traduit une cinétique de corrosion plus élevée. Par ailleurs, on ne retrouve plus cet effet sur les éprouvettes nickelées-chromées, ce qui prouve l'efficacité de la sous-couche de nickel quant à la protection de la tige vis-à-vis de la corrosion.

Les barres en acier nickelées-chromées de cette étude sont destinées à être utilisées comme tiges de vérin hydraulique, celles-ci subissent en service des cycles de traction-compression. L'effet de ce chargement cyclique sur la tenue à la corrosion des tiges doit être étudié. Pour ce faire, des mesures d'impédance électrochimique sont en cours de réalisation afin de proposer un modèle électrochimique qui tient compte des différentes couches de revêtement du matériau lorsqu'il a subi des sollicitations mécaniques conduisant à la formation de microfissures traversantes ou non dans la couche de chrome.

Références

[1] G. Dubpernell, A history of chromium plating, Plat. Surf. Finish. 80(1) (1984) 589-615

[2] M. H. Sohi, A.A. Kashi, S.M.M. Hadavi, Comparative tribological study of hard and crack-free electrodeposited chromium coatings, Journal of materials processing technology 138 (2003) 219-222

[3] P. Benaben, Chromage, Techniques de l'Ingénieur Traitements des métaux M1615 V2, 1997

[4] B. Luo, J. Liu, S.C. Zhu, L. Yi, Chromium is proposed as an ideal metal to form contacts with monolayer MoS2 and WS2, Materials Research Express 2 (2015) 106501

[5] M.P. Do Nascimento, H.J.C. Voorwald, The significance and determination by image analysis of microcrack density in hard chromium plating, Plating and Surface Finishing 95 (2008) 36-42

[6] V. Helbert Shubina, M. Dhondt, R. Homette, S. Arbab Chirani, S. Calloch, Effect of mechanical pre-loadings on corrosion resistance of chromium-electroplated steel rods in marine environment, Materials Research Express 5(3) (2018) 036522

[7] C.A. Huang, C.K. Lin, C.Y. Chen, Hardness variation and corrosion behavior of as-plated and annealed Cr–Ni alloy deposits electroplated in a trivalent chromium-based bath, Surface and Coatings Technology 203(24) (2009) 3686-3691

[8] M. Fenker, M. Balzer, H. Kappl, Corrosion protection with hard coatings on steel: Past approaches and current research efforts, Surf. Coat. Technol. 257 (2014) 182–205

[9] C.A. Huang, W. Lin, M.J. Liao, The electrochemical behaviour of the bright chromium deposits plated with direct-and pulse-current in 1 M H2SO4, Corrosion science 48 (2006) 460-471

[10] M.P. Nascimento, R.C. Souza, I.M. Miguel, W.L. Pigatin, H.J. Voorwald, Effects of tungsten carbide thermal spray coating by HP/HVOF and hard chromium electroplating on AISI 4340 high strength steel, Surface and coatings technology 138 (2001) 113-124

[11] R.C. Souza, M.P. Nascimento, H.J. Voorwald, W.L. Pigatin, The effect of WC-17Co thermal spray coating by HVOF and hard chromium electroplating on the fatigue life and abrasive wear resistance of AISI 4340 high strength steel, Journal of the Mechanical Behavior of Materials 12 (2001) 121-140

[12] H.J.C. Voorwald, R. Padilha, M.Y.P. Costa, W.L. Pigatin, M.O.H. Cioffi, Effect of electroless nickel interlayer on the fatigue strength of chromium electroplated AISI 4340 steel, International journal of fatigue 29 (2007) 695-704.

[13] Y. Murakami, Stress intensity factors (1987)