Newsletter N°64 : FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE PROCEDES HYDROGENANT & « DEGAZAGES »

Nous savons que l'hydrogène, en s'introduisant dans le réseau cristallin de l'acier durci pendant la fabrication d'un produit ou en cours d'utilisation, peut affecter le comportement plastique de l'alliage et entraîner une rupture prématurée. Ce phénomène se manifeste par une rupture fragile d'un matériau métallique normalement ductile, pour des contraintes inférieures à sa limite d'élasticité apparente.

Tous les procédés susceptibles d'introduire des quantités significatives d'hydrogène dans les aciers durcis peuvent être à l'origine des phénomènes de rupture différée. Nous allons nous intéresser, avec cette news, à l'effet fragilisant de certains revêtements qu'ils soient électrolytiques, chimiques ou appartenant à la **famille des conversions comme la phosphatation.**

a) Les procédés hydrogénant.

Sur les lignes de production, les aciers sont amenés à subir un ensemble d'opérations de mise en forme, de traitements thermiques et de surface afin de conférer au produit des propriétés physico-chimiques et mécaniques spécifiques. La norme NF EN ISO 4042 stipule que l'hydrogène peut être notamment introduit lors des procédures de dégraissage, de décapage, de phosphatation ou de dépôt électrolytique. On peut également ajouter à cette liste les opérations d'austénitisation ou de cémentation. L'étude de Resiak and all. [Resiak 2008] montre l'importance de certains procédés de fabrication sur l'introduction d'hydrogène dans un acier destiné à la fabrication de vis (Cf. figure 1).

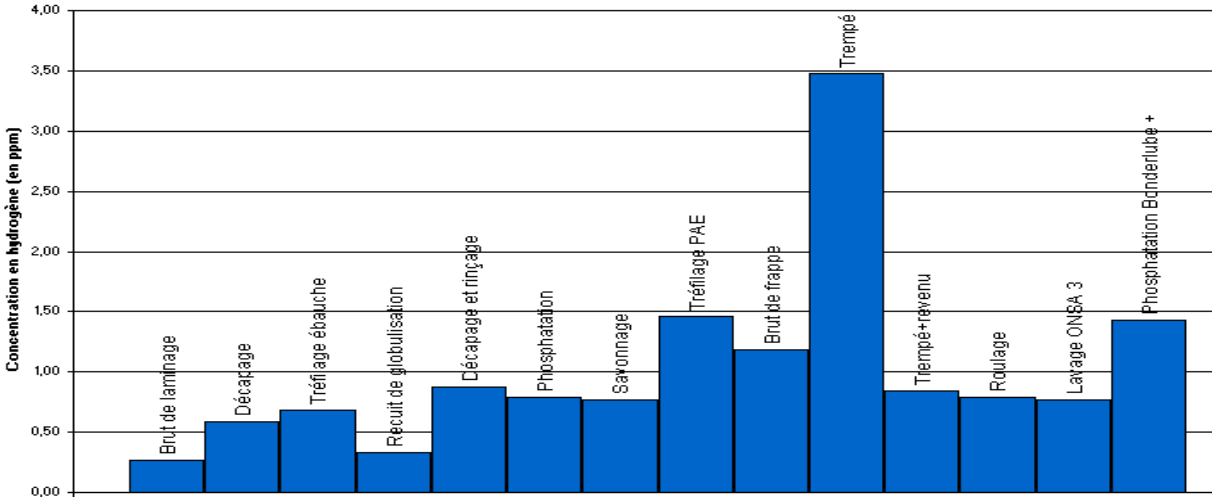

Figure 1 : Evolution de la teneur en H total dans l'acier au cours des différentes étapes de fabrication d'une pièce frappée à froid. [Resiak 2008]

Contact : alexandre.fleurentin@metallocorner.fr - 07.81.47.10.07 - www.metallocorner.com

Les opérations où l'on trouve le plus d'hydrogène total sont : l'austénitisation suivi d'une trempe (3,48 ppm d'hydrogène) et la phosphatation Mn (1,61 ppm d'hydrogène). On peut, bien entendu, remplacer la phosphatation par des traitements de surface par voie électrolytique (Zn, ZnNi, ZnFe, SnZn, ...) pour lesquels la teneur en hydrogène total mesurée à l'aide d'un catharomètre sera globalement supérieure à 5 ppm et pouvant atteindre plusieurs dizaines de ppm. Pour commencer à estimer le degré de sensibilité à la fragilisation via l'hydrogène mesuré, il est nécessaire de connaitre la part absorbée par le substrat et celle se trouvant dans le revêtement ou la calamine lorsque l'on étudie l'opération d'austénitisation. On parle « H-partioning ».

Les origines de l'hydrogène pour chacun des procédés hydrogénant sont assez variées :

- Durant l'austénitisation sous atmosphère protectrice, les hydrocarbures utilisés (méthanol, méthane, propane, …) vont libérer de l'hydrogène au cours du craquage de ces molécules.

- En ce qui concerne les opérations de décapages acides (HCl et H_2SO_4) réalisées pour préparer la surface en vue d'être revêtue, la teneur en hydrogène absorbé va dépendre de la nature de l'acide, du potentiel hydrogène de la solution (pH), de la présence ou pas des brillanteurs et des inhibiteurs de corrosion.

- Pour les traitements de surface du type phosphatation et nickel chimique, la teneur en hydrogène mesurée est associée à la présence d'acide phosphorique (H_3PO_4) pour la phosphatation et à la décomposition de l'hypophosphite ($3H_2PO^{-2}$), pour le nickel chimique :

$$3H_2PO^{-2} + Ni^{2+} + 3H_2O \rightarrow 3H_2PO^{-3} + Ni + 2H^+ + 2H_2.$$
$$H_2PO^{-2} + 2H^+ + e^- \rightarrow P + 2H_2O.$$

  Le proton H+ va permettre d'obtenir du phosphore dans le dépôt.

- Pour les traitements électrolytiques, on observe un dégagement d'hydrogène à la cathode où se trouve l'acier à revêtir : un exemple d'une opération de zingage est présenté en figure 2. La quantité de dihydrogène émis est important en début de réaction ; elle est liée étroitement au rendement faradique de la réaction électrochimique.

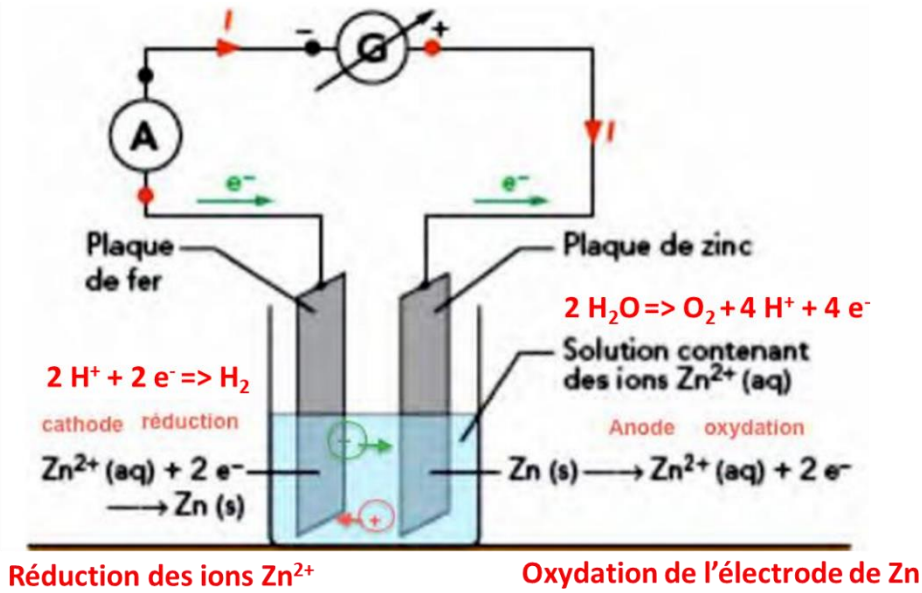

Figure 2 : Description d'un procédé de zingage électrolytique.

Nous aborderons dans notre prochaine newsletter l'importance des traitements de défragilisation que nous nous refusons d'appeler « traitement de dégazage » dans de nombreux cas. Pour comprendre cette subtilité, il va falloir attendre le mois juillet !

D'ici là, nous vous proposons d'étudier ensemble l'impact des revêtements de vos produits afin d'appréhender le niveau de risque face aux problématiques de fragilisation par l'hydrogène. Si vous êtes intéressés par l'ensemble de ces problématiques prenons le temps d'en discuter !

Alexandre FLEURENTIN
Matériaux Métalliques
Traitements thermiques & Traitements de surface

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Resiak 2008] B. Résiak, B. Starck, P. Perrin, M. Confente, R. Cathiard « Influence des traitements de surface sur les risques de rupture différée en frappe à froid à hautes caractéristiques mécanique. » – 33ème congrès de l'A3TS à Reims en 2005. »

Newsletter N°65 : FRAGILISATION PAR L'HYDROGENE PROCEDES HYDROGENANT & « DEGAZAGES »

Face aux procédés hydrogénants décrit dans la précédente newsletter, il est nécessaire de pouvoir réduire la fragilisation associée à l'absorption d'hydrogène. Depuis des décennies, il est pratiqué un traitement de « dégazage ». Mais comprend on vraiment ce qui se passe pendant cette opération indispensable à la mise en service de nombreuses pièces revêtues par voie chimique ou électrolytique ?

b) La nécessité d'un traitement de « dégazage ».

D'un point de vue des propriétés mécaniques de traction, on s'aperçoit que l'allongement (A%) et la striction (Z%) diminue fortement après un zingage électrolytique (configuration B de la figure 3) par rapport aux résultats obtenus sur le même ressort après les opérations de trempe revenu (configuration A de la figure 3).

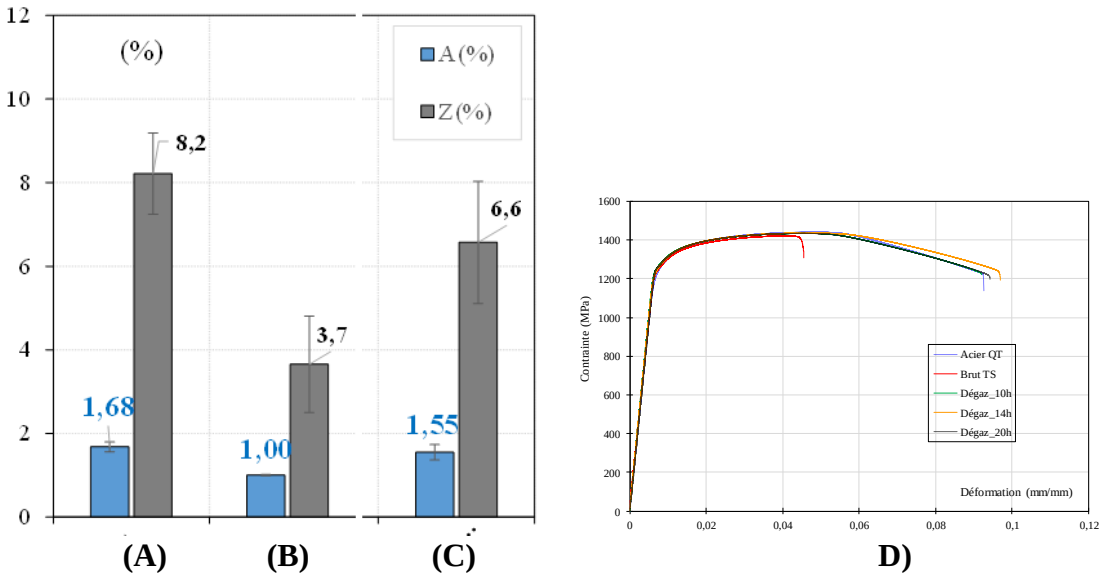

Figure 1 : Suivi de l'allongement et de la striction mesurées sur un acier à ressort trempé revenu (A), zingué (B) puis dégazé (C).

L'opération de dégazage (configuration C de la figure 1) qui suit le dépôt de zinc permet de regagner une partie de la plasticité perdu lié à la fragilisation par l'hydrogène absorbé pendant le revêtement électrolytique.

Le temps et la température du traitement de « défragilisation » sont fournis à titre indicatif par la norme ISO 9588 (Metallic and other inorganic coatings – Post coating treatments of iron or

steel to reduce the risk of H embrittlement). Ces paramètres sont uniquement fonction de la résistance mécanique à la rupture de l'acier traité qui doit être revêtu.

La norme ne prend donc pas en compte des paramètres tout aussi importants tels que la nature et l'épaisseur du revêtement, … On peut ajouter que le traitement de défragilisation est nécessaire uniquement pour les revêtements qui ne dégaze pas naturellement, cela dépend du « niveau d'étanchéité » du dépôt par rapport à l'hydrogène. Ce dernier point peut être déterminer par des essais de perméation électrochimique.

c) Le traitement de « dégazage » dégaze-t-il vraiment ?

Voici une question qui dans un premier temps parait stupide mais qui mérite d'être posée lorsque l'on étudie les résultats d'étude menée par Nexter qui mesure la teneur en hydrogène total après différents temps de dégazage réalisé à 200°C sur des pièces zinguées (Cf. Tableau 1).

Tableau 1 : Essai Nexter concernant l'évolution de l'hydrogène total après différents temps de « dégazage ». [Cholvy 2012]

Température de dégazage : 200° C

Temps d'attente entre dépôt et dégazage	Durée de dégazage					
	1h	3h	6h	8H	16 H	24 H
1h	14 ppm	15 ppm	14 ppm	13 ppm	14 ppm	15 ppm

Après une rapide analyse des teneurs en hydrogène mesurées, on s'aperçoit que le traitement n'a pas permis de dégazer les pièces. Par conséquent, dans ce cas précis, la défragilisation ou le regain de plasticité des pièces revêtues n'est pas activé par un phénomène de dégazage de l'hydrogène. Autrement dit, la quantité d'hydrogène contenu dans l'état (B) de la figure 3 est très proche de l'état C. Il n'est donc pas pertinent de vouloir fixer une teneur maximale d'hydrogène total pour s'assurer d'éviter le phénomène de fragilisation. Il faut plutôt chercher vers la capacité qu'à l'hydrogène a se mouvoir dans le revêtement et dans le substrat pour se retrouver ou pas dans une zone dite sensible (notion « H partitioning »).

Il faut donc voir, dans de nombreux cas, le traitement de « dégazage » plutôt comme un traitement de « piégeage » (ou de redistribution de l'hydrogène) qui va entraver le mouvement des atomes d'hydrogène. La redistribution de l'hydrogène sera d'autant plus importante que la température et le temps de traitement seront élevés (Cf. Figures 1D et 2) et variera également en fichier du revêtement.

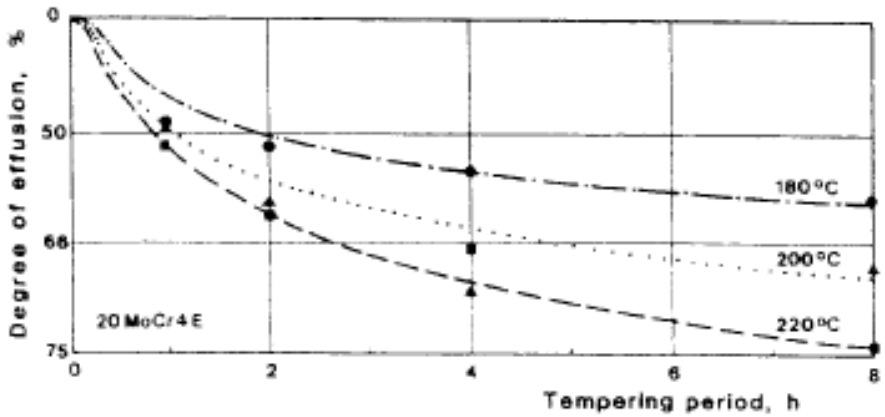

Figure 2 : Evolution de la teneur en H en fonction de la température de traitement de « dégazage ».

Le problème est très différent dans le cas où la source hydrogénante n'est pas associée à un revêtement plus ou moins étanche. Dans ce cas, il n'y a pas d'effet barrière et le dégazage peut avoir lieu à des températures proches de l'ambiante. (Cf. Figure 3)

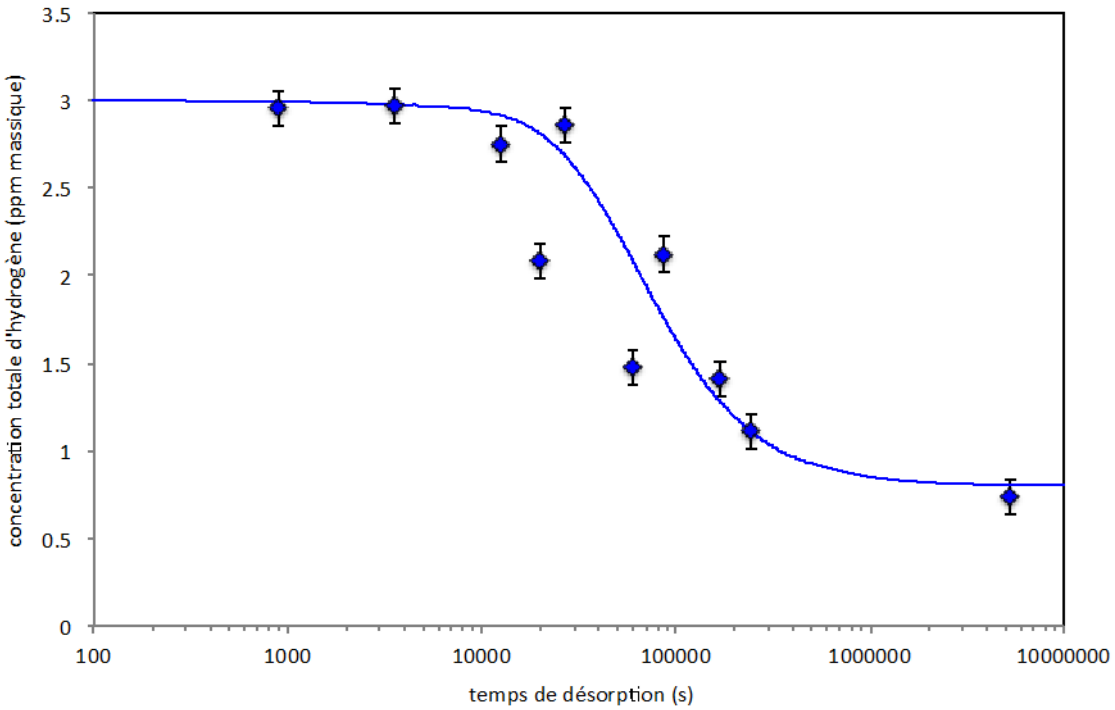

Figure 3 : Courbe de désorption d'un échantillon 37Cr4 chargé par voie électrolytique.

«Gestion des risques industriels » **NEWS 64/65 – 05-07 / 2023**

L'ensemble de ces informations, concernent l'effet hydrogénant de certaines opérations de la gamme de fabrication et les parades pour réduire l'effet nocif de l'absorption de l'hydrogène, nous permet de comprendre en partie les raisons pour lesquelles il est possible de rencontrer encore de nos jours des problèmes de fragilisation par l'hydrogène sur des pièces revêtues et que certains traitement de défragilisation sont loin d'être optimisés dans d'autres cas. Il est primordial d'avoir une vue d'ensemble produits, procédés et matériaux pour définir les actions à mettre en place pour éviter les ruptures différées associées à l'absorption d'hydrogène.

Nous vous proposons d'étudier ensemble l'impact du revêtement de vos produits afin d'appréhender le niveau de risque face aux problématiques de fragilisation par l'hydrogène. Si vous êtes intéressés par l'ensemble de ces problématiques prenons le temps d'en discuter !

Alexandre FLEURENTIN
Matériaux Métalliques
Traitements thermiques & Traitements de surface

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[Cholvy 2012] G. Cholvy, « Quand la corrosion s'invite dans la durabilité des structures, la fragilisation par l'hydrogène des aciers à hautes caractéristiques. Causes, contrôles et prévention », Séminaire SF2M du 29/03/2012. »