

7.4 Fragilisation par l'hydrogène

Fragilisation par l'hydrogène due à certains traitements de surface

Aussi bien au cours de son histoire métallurgique que durant son utilisation, un matériau métallique, tel l'acier, est soumis à différentes sources d'hydrogène.

L'interaction hydrogène-acier peut engendrer d'importantes détériorations du matériau dues à une perte de ses propriétés mécaniques et conduire ainsi à une rupture différée des pièces.

L'importance de ce phénomène et de ses conséquences justifie la multitude de travaux qui lui est dédiée.

Dans une gamme d'électrozingage, les traitements chimiques et/ou électrolytiques sont générateurs d'hydrogène. Si le volume d'hydrogène produit peut être réduit, il ne peut pas être totalement évité aussi bien durant la phase de dépôt qu'au cours des traitements chimiques et/ou électrolytiques antérieurs, dits «de préparation», tels que le dégraissage cathodique ou le décapage acide de l'acier. Une réflexion sur la séquence de préparation montre que lorsqu'il est effectué un dégraissage alcalin anodique entre le décapage acide et le zingage proprement dit, il se produit une «désensibilisation» de l'interface en oxydant l'hydrogène piégé à l'issue du décapage et donc une diminution de la sensibilité du métal avant électrozingage. L'interaction hydrogène-acier requiert donc une attention toute particulière si l'on considère son impact sur les propriétés d'usage des produits finis.

Jusqu'en 2000, les modèles interprétatifs de la décharge cathodique de l'hydrogène sur acier et des divers endommagements récurrents ont fait l'objet d'un consensus quasi général. Dans ce contexte, et quelle que soit la nature de l'électrolyte considéré, les mécanismes établis font intervenir une succession d'étapes élémentaires cathodiques électrochimiques et chimiques.

Le taux de recouvrement de l'acier par l'hydrogène est plus important en milieu acide qu'en milieu neutre ou basique, en raison de l'absence de molécules d'eau et d'ions HO^- adsorbés.

S'agissant des dommages récurrents, ils sont traités en termes d'hydrogène «interne» et «externe». Ainsi, la fragilisation et la décohésion interne de l'acier sont expliquées par l'hydrogène interne, c'est-à-dire l'hydrogène introduit avant la mise en service. Quant à la rupture différée sous contrainte, l'hydrogène externe, c'est-à-dire l'hydrogène introduit lors de la mise en service, permet de l'expliquer.

Depuis 2000, l'apport de la physique de la matière condensée a permis une meilleure perception de l'état de l'élément d'alliage hydrogène en solution solide dans l'acier et de l'ion H^+ en solution.

Précisons qu'en intégrant structure électronique et microstructure de l'acier, état physique de l'ion H^+ et mouvement des dislocations dans l'acier, le mécanisme cathodique protonique permet dans un schéma unifié de rendre compte du chargement de l'hydrogène dans l'acier et de tous les modes d'endommagements associés.

La littérature rapporte que la valeur de la vitesse de diffusion de l'hydrogène dans le zinc massif présente une forte dispersion, bien que l'on admette qu'elle est plus rapide que dans le fer. On peut donc s'attendre à ce que le zinc électrodéposé sur acier ne joue pas le rôle de barrière de diffusion de l'hydrogène. C'est ce qui ressort notamment des travaux sur l'électrozingage en milieu alcalin, qui montre que :

- durant la période dite «de temps de prise», période au cours de laquelle l'interface a un taux de recouvrement en zinc très faible, la décharge de l'hydrogène est effective ;
- les cinétiques de perméation électrochimique d'un dépôt de zinc non couvrant de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur sur acier permettent de conclure que le chargement en hydrogène perdure au cours de l'électrozingage ;
- pour des pièces de forme (vis en acier 38Cr4 traitées au tonneau), les quantités d'hydrogène désorbé varient notablement selon la nature de l'acier (trempé-revenu, carbonitruré-revenu, écroui) et, dans une moindre mesure, avec la densité de courant apparente et à quantité d'électricité dépensée, c'est-à-dire avec l'épaisseur de revêtement (3 à $11\mu\text{m}$).

| Technique de mesure | Zinc (99,99%) | Fer α | Fer γ |
|-----------------------------|----------------|--------------|--------------|
| Volumétrie à gaz | $5,25.10^{-4}$ | 7.10^{-5} | 5.10^{-12} |
| Perméation électrochimique | $5,25.10^{-5}$ | - | - |
| Perméation en phase gazeuse | $6,86.10^{-1}$ | - | - |

7.4-1 Coefficients de diffusion ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) du zinc et du fer (α et γ)

Quoi qu'il en soit, les caractéristiques aussi bien surfaciques que volumiques, donc les paramètres physico-chimique et métallurgiques de l'acier, sont essentielles pour la compréhension des phénomènes de fragilisation et de rupture différée sous contraintes de l'acier électrozingué. Afin de s'en affranchir, la solution industrielle adoptée consiste à optimiser la gamme de traitements

et à étuver les pièces en fin de gamme, suivant une procédure fondée sur un savoir-faire ou sur des recommandations générales. Il est à noter que la procédure industrielle ne tient pas compte des effets cumulatifs des différentes étapes du traitement, ni de la complexité des phénomènes mis en jeu qui dépassent les notions de chargement cathodique (phase de sensibilisation) et de dégazage thermique (désorption). En effet, une partie de l'hydrogène diffusé peut être absorbée dans le réseau métallique de façon irréversible. S'il parvient à se recombiner ultérieurement, la rupture peut être différée. Aussi, effectue-t-on une désorption thermique dans des conditions qui peuvent assurer une marge de sécurité, sans exclure toutefois les accidents dans certains cas particuliers.

Avec les dépôts électrolytiques à partir d'une solution aqueuse (zingage, cuivrage, nickelage, cadmiage, chromage...) ou à l'occasion du décapage ou du dégraissage chimique, ou de phosphatation, il est engendré un risque de rupture différé due à la fragilisation des aciers par l'hydrogène en particulier sur :

- les vis en acier allié ou non allié, de classe de qualité ≥ 10.9 ,
- les écrous en acier allié ou non allié, de classe de qualité ≥ 10 ,
- les rondelles de dureté ≥ 310 HV (Vickers),

Toutes les pièces comme les pièces fortement écrouies doivent faire l'objet d'un dégazage. Si l'hydrogène atomique (H^+) pénètre dans la matière, il peut

provoquer une diminution de la ductilité et de la résistance mécanique. Il peut également provoquer des micro-fissurations qui affaiblissent rapidement les matériaux d'une façon irréversible et imprévisible pouvant entraîner la rupture des pièces concernées.

Traitement thermique de dégazage

Les pièces qui ont subi un traitement électrolytique ou un décapage chimique et qui sont soumises à la fatigue ou à des efforts continus en service, les pièces en acier fortement écroui (vis à filetage roulé et après traitement thermique) avec résistances et duretés élevées ($R_m \geq 1000$ MPa, $HV \geq 310$) ou de classe ≥ 10 à 12.9 doivent subir un dégazage. Il est bon d'effectuer dans un laps de temps de 4h et de préférence dans l'heure qui suit le revêtement électrolytique, avant chromatation. La température de maintien pour les aciers doit être comprise entre 190 et 230°C.

- Le tableau 7.4-2 indique des durées de traitement qui peuvent servir de référence pour les dépôts à base de zinc en général (la norme NF EN ISO 4042 spécifie que «il n'a pas été possible de donner une durée exacte de dégazage»). Ces durées sont données à titre strictement indicatif et un traitement thermique de dégazage ne constitue pas une garantie d'élimination de tout risque de fragilisation par l'hydrogène.

7.4-2

| Résistance à la traction R_m (MPa) | Dureté (HV) | Classes équivalentes | Délai de réalisation (h) | Plage de température (°C) | Épaisseur des pièces (diamètre ou hauteur) | Durée du traitement (h) |
|--------------------------------------|-------------|--|--|---|--|-------------------------|
| $R_m < 1000$ | < 300 | 4 - 4.6 - 5 - 5.8 - 6 - 6.8 - 8 - 8.8 (B7) | | Traitement non obligatoire (si $R_m \leq 1000$ MPa) | | |
| $1000 \leq R_m \leq 1450$ | ≤ 300 | 10 - 10.9 - 12 - 12.9 - 33H | Dégazage dans les 4h maxi après réalisation du revêtement électrolytique | 190 à 230 | < 12 mm | 4 |
| | ≤ 400 | | | | de 12 à 25 mm | 12 |
| ≤ 440 | | > 25 mm | | | 24 | |
| | ≤ 545 | < 12 mm | | | 12 | |
| | | de 12 à 25 mm | | | 18 | |
| $R_m > 1800$ | ≤ 545 | 45 H (suivant dureté) | | | > 25 mm | 24 |
| | | | Autres dimensions | | 24 | |