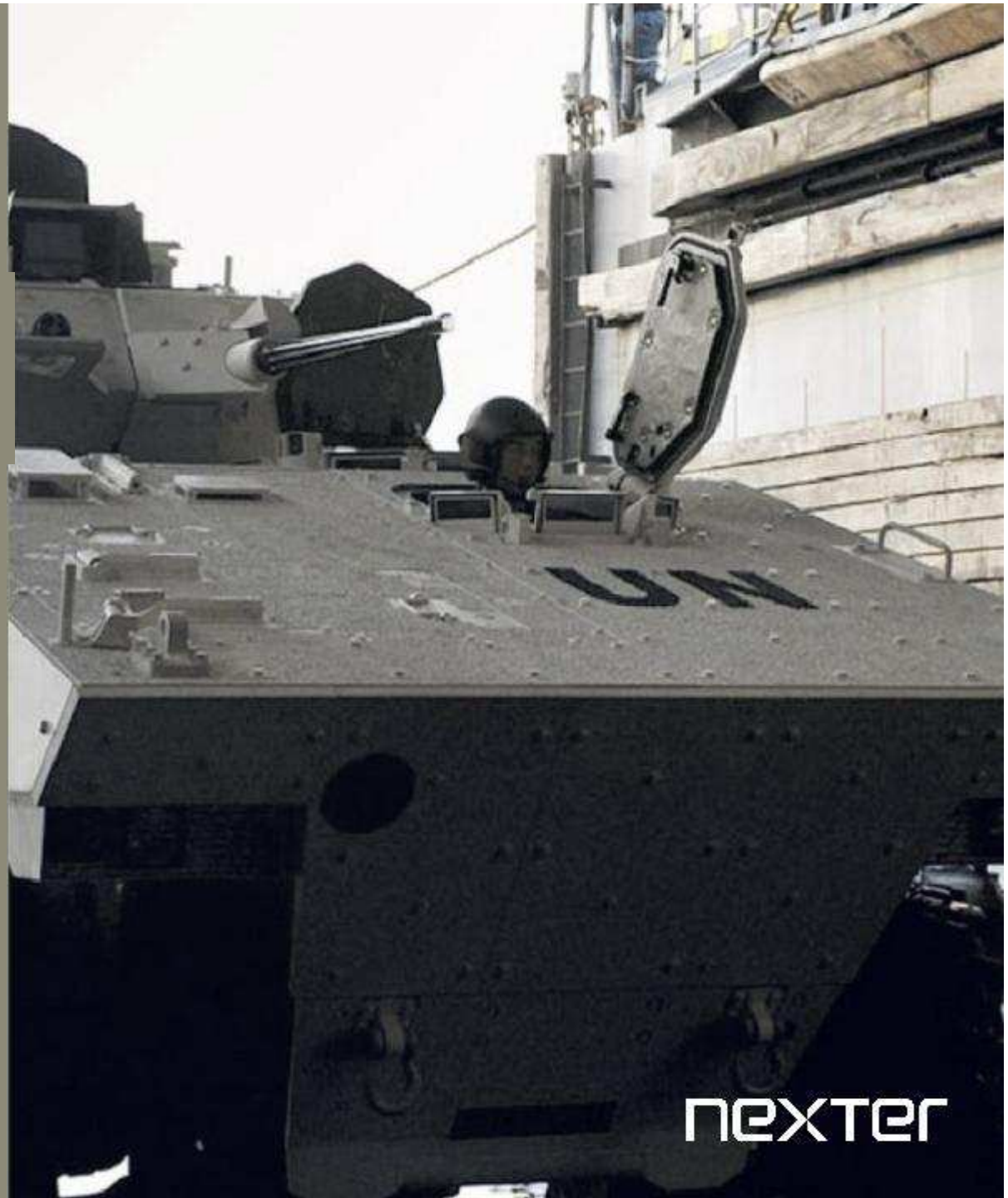


**Quand la corrosion  
s'invite dans la  
durabilité des structures**

**La fragilisation par  
Hydrogène des  
aciers à hautes  
caractéristiques**

-

**Causes, contrôles  
et prévention**



**nexter**

Le dimensionnement des structures et la prévision de la durabilité sont des éléments pilotables aujourd'hui au travers de modèles de conception et de calculs.



Cependant, en service, on constate parfois des ruptures ou des endommagements bien avant la durée de vie estimée pour la structure ou sous une contrainte anormalement basse.

L'objet de cet exposé est de présenter un facteur qui peut conduire à des incidents ou des ruptures en service pour des pièces correctement dimensionnées:

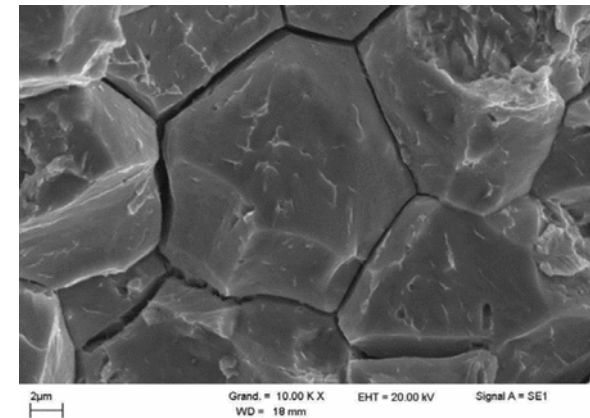
## La fragilisation par l'Hydrogène des aciers à hautes caractéristiques

# Partie 1

-

## Fragilisation par Hydrogène

### Origines et conséquences

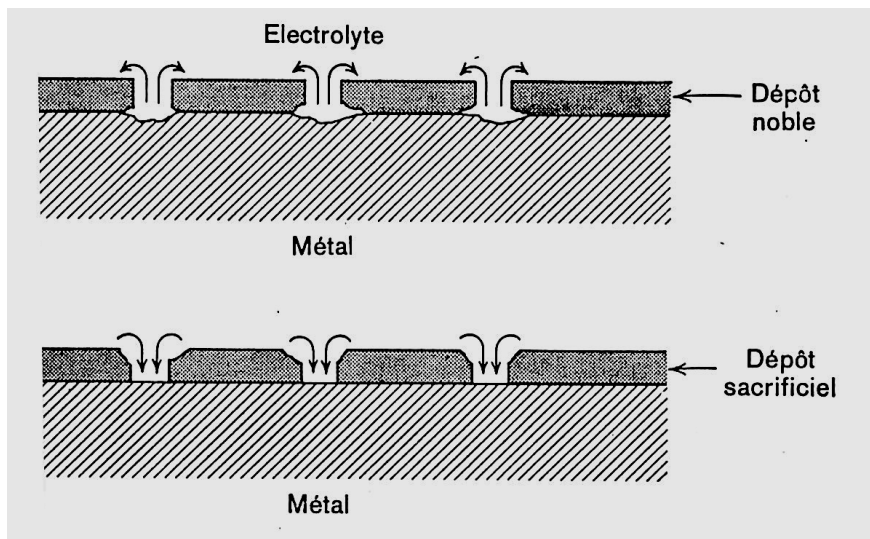


Source : Traitements et Matériaux

# 1.1 Généralités

La durabilité des structures en acier est aussi dépendante de leurs capacités à résister à la corrosion.

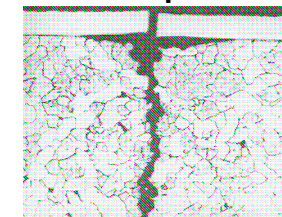
Généralement, les aciers sont protégés contre la corrosion par des traitements de surfaces avec ou sans peinture



Source : Corrosion and corrosion control – H.H.UHILIG & R.W.REVIE

Deux approches sont possibles:

- La protection avec un dépôt plus noble que l'acier (Ni, Cr) mais non sacrificiel, avec risque de perforation




- La protection par un dépôt sacrificiel (Cd, Zn, ZnNi, Zn+Al)

# 1.1 Généralités – Les revêtements sacrificiels

Les revêtements sacrificiels peuvent être obtenus par différentes techniques:

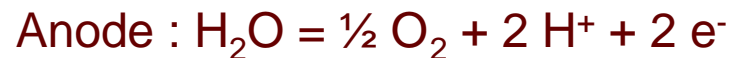
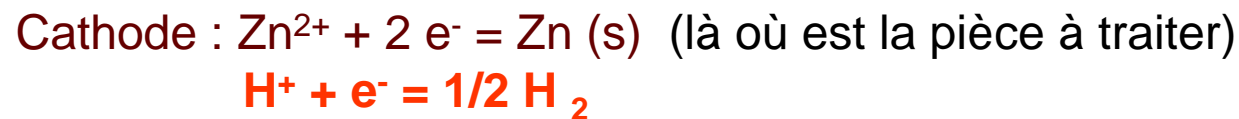
Matériau déposé	Technique disponible	+ / -
Cd	Electrolytique	Interdit depuis 2000
Zn	Shuppage	Fortes épaisseurs
	Galvanisation à chaud	Fortes épaisseurs
	Electrolytique	Fragilisant à l'Hydrogène
ZnNi	Electrolytique	Fragilisant à l'Hydrogène
Zn / Al – immersion à froid	Electrolytique	Peu utilisé sur structures massives

Pour les applications de mécanique fine, les revêtements électrolytiques de Zn et ZnNi sont majoritairement utilisés, en particulier en assemblage.

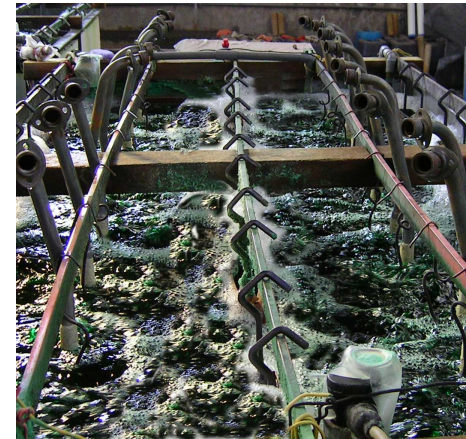
Zn électro	Zn shuppage	Zn galvanisation
		
Source: damafasteners	Source: LORRILLEUX	Source: GALVAZINC

# 1.1 Généralités – Les sources de fragilisation

1. Les dépôts électrolytiques, la source de fragilisation est une réduction à la cathode suivant la réaction:



2. Toutes les préparations de surface avant traitement (phosphatation, dépôts électrolytiques) qui ont une phase d'attaque acide sont potentiellement fragilisantes:



Source: nickel-plating electro chemicals

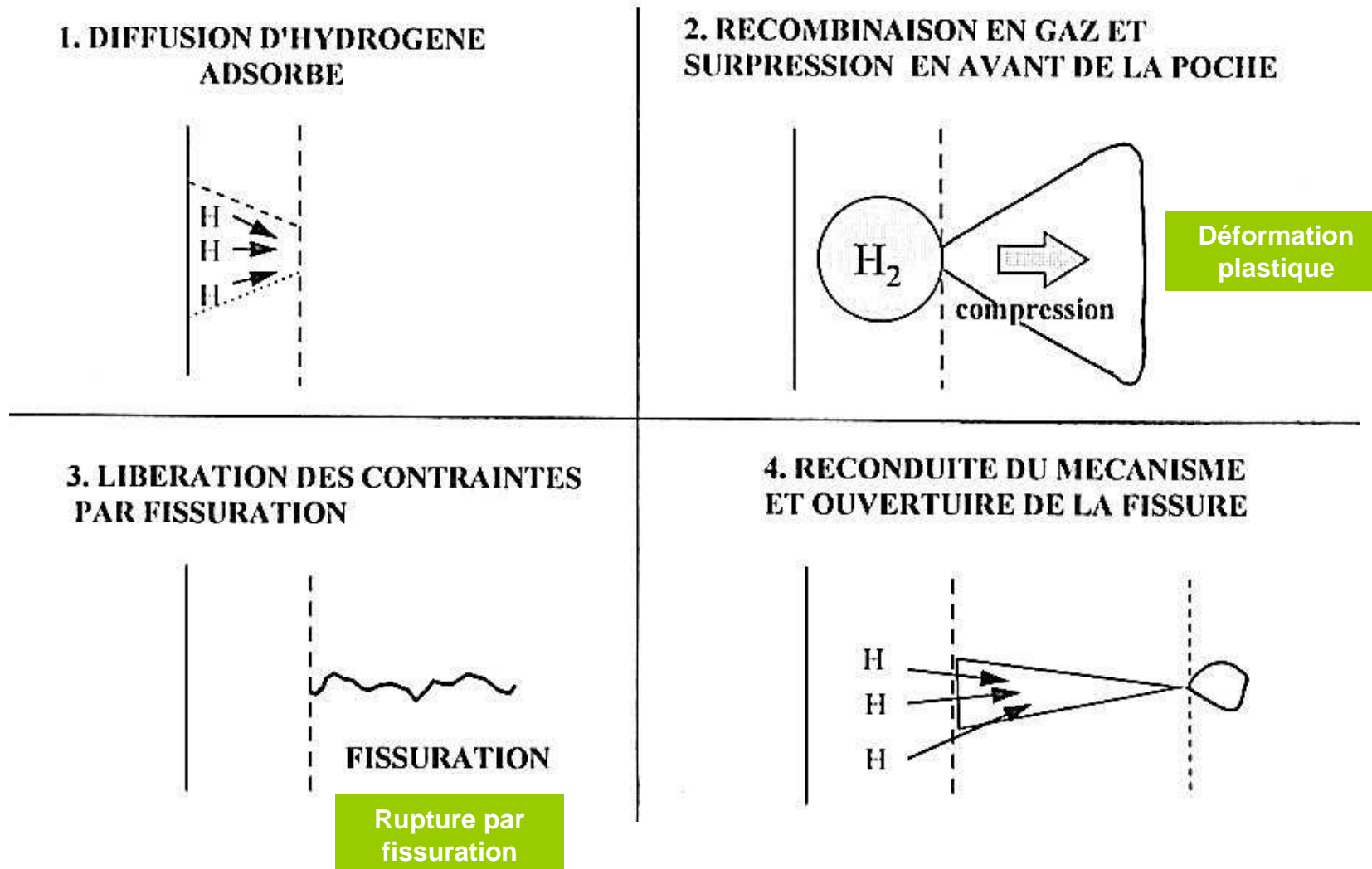
### 3 mécanismes principaux

- Précipitation sous forme d'hydrures fragilisants: c'est le cas du titane et de ses alliages et d'éléments d'alliage très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène (Ta, Zr, V )
- Recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y recombinaison. On peut alors atteindre des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursouffures, des cohésions en "marches d'escalier" ou même des éclatements (*hydrogen blistering*).
- Fragilisation (*hydrogen embrittlement*) : par interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation plastique du métal qui devient fragile

Source: INSA Lyon

# 1.2 Les mécanismes de fragilisation

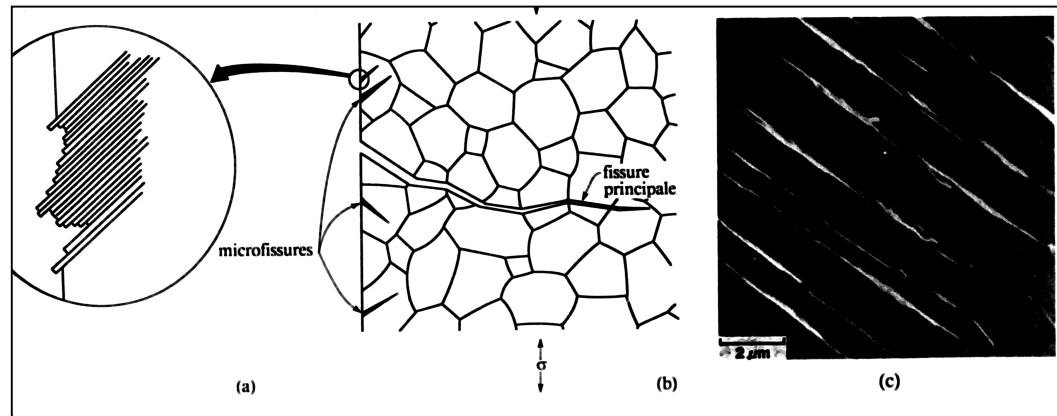
## Mécanisme de recombinaison



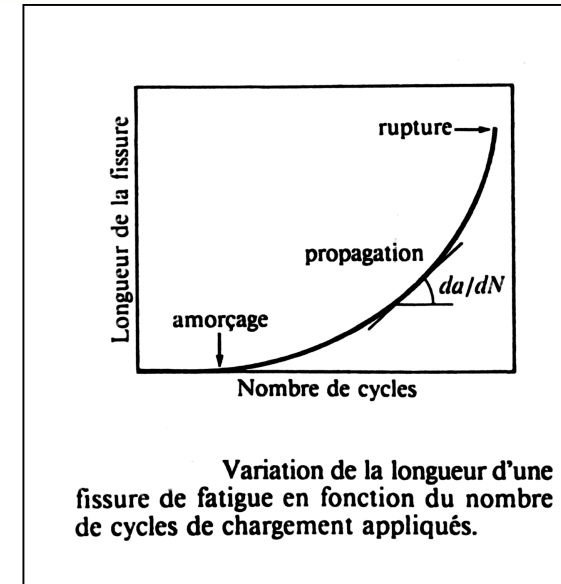


# 1.3 Les conséquences de la fragilisation

## Corrélation phénoménologique avec la tenue en fatigue



Mécanisme de création d'un rupture en fatigue :  
Microfissuration multiple et émergence d'une fissure principale



Mécanisme de rupture en fatigue :  
développement de la fissure jusqu'à rupture

Le mécanisme de recombinaison crée le même phénomène amorçage / propagation, mais en plus rapide, que la sollicitation mécanique.

Lorsque l'on couple les deux sollicitations, **la durabilité est affectée**

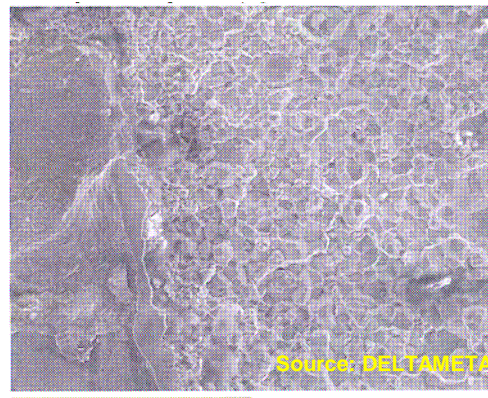
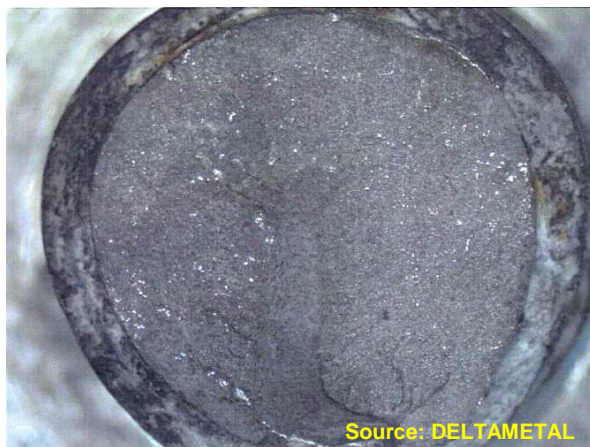
## 1.3 Les conséquences de la fragilisation

### Mécanisme de fragilisation

Passage d'un comportement ductile à un comportement fragile pour un acier normalement ductile.

Conséquence : Rupture mécanique pour une sollicitation inférieure la sollicitation maximale admissible

- instantanée au montage
- différée en cas de sollicitations dans la plage du coefficient de sécurité



**la tenue mécanique est affectée**

## Partie 2

-

### Les moyens de contrôle:

- La mesure du taux d'Hydrogène
- Les essais mécaniques



Source : metallugyfordummies

## 2.1 La mesure du taux d'Hydrogène

### Le dosage de l'Hydrogène

#### Leco Inc. - RH402 - Hydrogen Determinator

Principe:

Dosage de la quantité d'Hydrogène totale après fusion de l'échantillon et balayage sous azote.



Source: NEXTER Systems

## 2.1 La mesure du taux d'Hydrogène

### Mesure par catharométrie

Elle repose sur la variation de conductivité thermique du mélange gazeux qui entoure un capteur.

L'élément est chauffé par effet Joule. La température à laquelle il se stabilise dépend de la puissance fournie et des échanges thermiques avec le milieu gazeux. Le gaz vecteur utilisé est l'Azote.

Lorsque la composition du mélange varie (Azote + Hydrogène), sa conductivité thermique est modifiée.

Ce phénomène peut être mesuré sous forme de variations de la température et de la résistance électrique de l'élément.

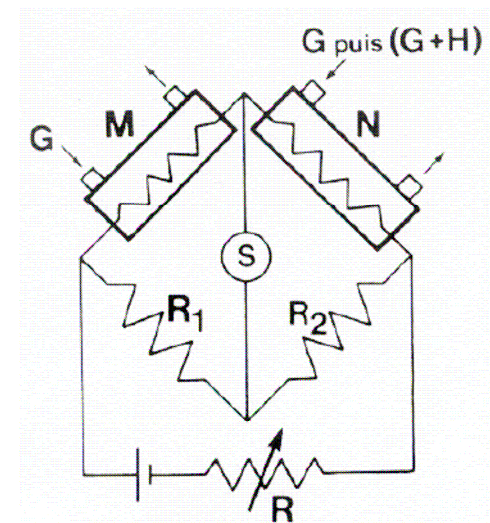


Figure 2 : schéma de principe d'un catharomètre

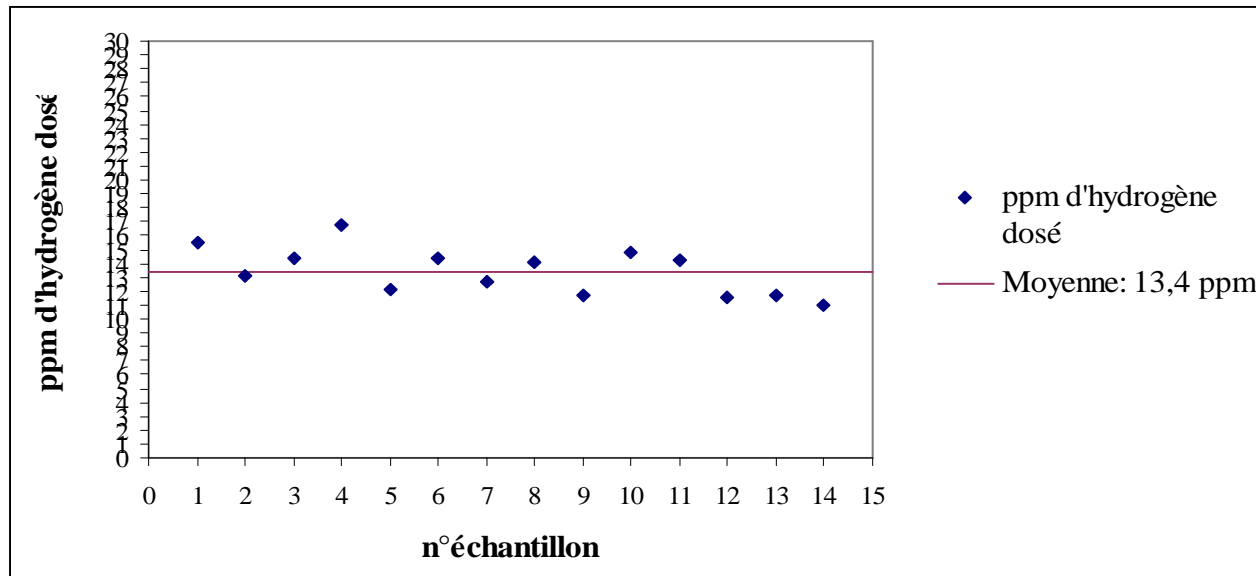
Source: INERIS

## 2.1 La mesure du taux d'Hydrogène

### Mode opératoire

1. Calibrage – Vérification sur étalons
2. Dosage au ppm de l'acier non traité
3. Dosage au ppm de l'acier traité

### Reproductibilité des mesures



## 2.2 Les essais mécaniques normalisés

ASTM F 1624 01/ 2009 - Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique

ASTM F1419 01/ 2006 - Standard Test Method for Determination of the Susceptibility of Metallic Materials to Hydrogen Gas Embrittlement (HGE)

ASTM F1940 - Standard Test Method for process control verification to prevent Hydrogen embrittlement in plated or coated fasteners

## Partie 3

-

# La prévention du risque de fragilisation à l'Hydrogène



Hydrogen Embrittlement of Valve Capscrew Fasteners – Source: The Hendrix Group

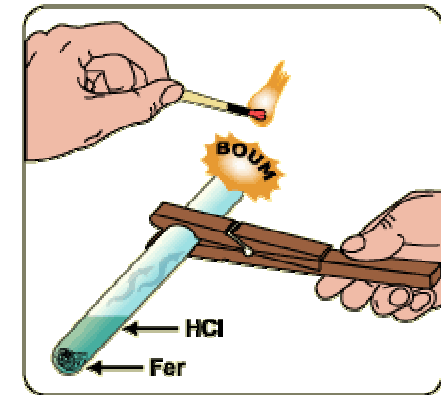


### 3. La prévention du risque de fragilisation

Pour mémoire, sont concernés par le risque de fragilisation :

Les aciers à  $R_m \geq 1000$  MpA traités

- Avec un revêtement de surface électrolytique : Zn, ZnNi, Cd, Cr, Ni, Ag, Sn ...
- Avec un traitement non électrolytique, mais avec une préparation de surface par attaque acide : phosphatation, brunissage ...
- Avec un revêtement de surface électrolytique et une préparation de surface par attaque acide



## 3.1 Le traitement de défragilisation

Spécifier un traitement thermique de diminution du risque de fragilisation par l'Hydrogène

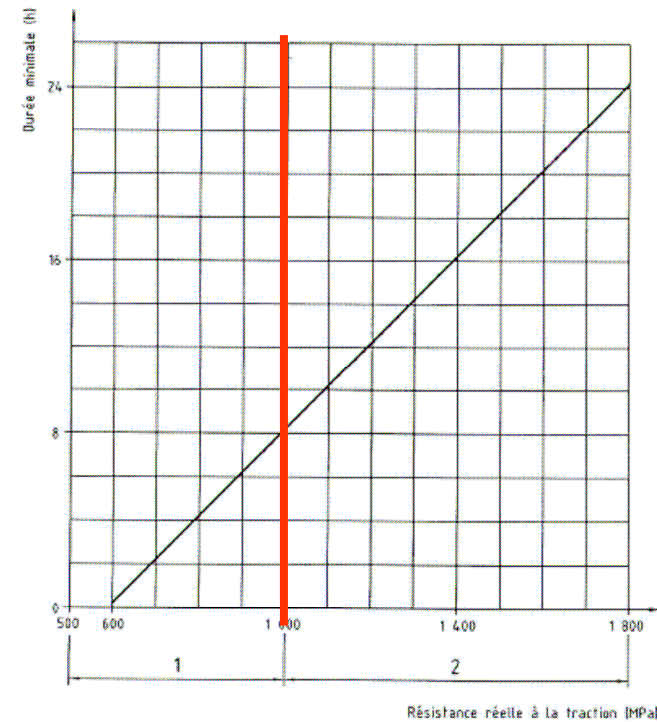
**Norme ISO 9588 11/1999 –  
Traitements après revêtements  
sur Fer ou acier pour diminuer  
le risque de fragilisation par  
l'Hydrogène**

Recommandations :

- Dégazage obligatoire pour aciers à  $R_m \geq 1000$  MPa
- Dégazage effectué de préférence 1 H, et au maximum 3H après traitement
- Spécificité pour pièces avec filetages et arrêtes vives

© ISO

ISO 9588:1999(F)



Légende  
1 Non obligatoire  
2 Obligatoire

Figure 1 — Relation entre le temps et la résistance à la traction pour un traitement de dégazage à une température comprise entre 190 °C et 220 °C

# 3.1 Le traitement de défragilisation

**Tableau 1 — Classes de dégazage pour les aciers à haute résistance**  
(voir articles 4, 5 et 6 pour obtenir de plus amples détails)

Classe	Aciers ayant une résistance à la traction $R_m$ MPa	Température °C	Temps minimal (voir article 4) h
ER-0	Sans objet (voir article 4, note 1)		
ER-1	$1\ 701 \leq R_m < 1\ 800$	190 à 220	22
ER-2	$1\ 601 \leq R_m < 1\ 700$	190 à 220	20
ER-3	$1\ 501 \leq R_m < 1\ 600$	190 à 220	18
ER-4	$1\ 401 \leq R_m < 1\ 500$	190 à 220	16
ER-5	$1\ 301 \leq R_m < 1\ 400$	190 à 220	14
ER-6	$1\ 201 \leq R_m < 1\ 300$	190 à 220	12
ER-7 <sup>a</sup>	$R_m \geq 1\ 525$	177 à 205	12
ER-8	$1\ 101 \leq R_m < 1\ 200$	190 à 220	10
ER-9	$1\ 000 \leq R_m < 1\ 100$	190 à 220	8
ER-10 <sup>a</sup>	$1\ 250 \leq R_m < 1\ 525$	177 à 205	8
ER-11 <sup>a</sup>	$1\ 450 \leq R_m < 1\ 800$	190 à 220	6
ER-12 <sup>a</sup>	$1\ 000 \leq R_m < 1\ 500$	177 à 205	4
ER-13	$1\ 000 \leq R_m < 1\ 800$ pour les articles non martelés et pour les articles revêtus de revêtements électrolytiques de chrome pour usages industriels	440 à 480	1
ER-14 <sup>a</sup>	Articles ayant subi une trempe superficielle de $R_m < 1\ 401$	130 à 160	8
ER-15 <sup>a</sup>	Articles ayant subi une trempe superficielle de $1\ 401 \leq R_m < 1\ 800$ revêtus d'un revêtement électrolytique de cadmium, d'étain, de zinc ou leurs alliages	130 à 160	8
ER-16	Articles ayant subi une trempe superficielle de $R_m < 1\ 400$ revêtus d'un revêtement électrolytique de cadmium, d'étain, de zinc ou leurs alliages	130 à 160	16
ER-17	Pièces ayant une épaisseur > 25 mm et articles présentant des filetages ou des entailles vives	190 à 220	24

<sup>a</sup> Traitements classiques mentionnés dans certaines normes nationales.

Norme ISO 9588 11/1999 – données couple Rm / temps de dégazage

## 3.1 Le traitement de défragilisation



Exemple 1 –  
Acier 35 NCD16 – 1450 MpA  
traité Zinc Nickel électrolytique 10 - 15µm

### Données d'entrée

Acier nu	0.7 – 1 ppm
----------	-------------

**Gamme 1 : décapage acide + dégraissage électrolytique + ZnNi électrolytique.**

Gamme 1	2.7 – 4.5 ppm
---------	---------------

**Gamme 2 : décapage acide + dégraissage électrolytique) renforcé // (décapage acide + dégraissage électrolytique + ZnNi électrolytique) standard**

Gamme 2	4.4 – 5.1 ppm
---------	---------------

# 3.1 Le traitement de défragilisation

Exemple 2 –  
Acier 35 NCD16 – 1400 MpA  
traité Zinc électrolytique bichromaté (12 µm)

Recommandations de la  
norme ISO 9588 :

T: 190-220 °C // 8H

### Données d'entrée

Acier nu	6.2 ppm
Acier revêtu sans dégazage	16.1 ppm

### 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
4h	16 ppm	16 ppm	15 ppm			
8h	14 ppm	12 ppm	14 ppm			

### Température de dégazage : 300°C

Temps d'attente entre dépôt et dégazage	Durée de dégazage		
	1h	3h	6h
1h	15 ppm	13 ppm	11 ppm
4h	13 ppm	11 ppm	10 ppm
8h	14 ppm	13 ppm	11 ppm

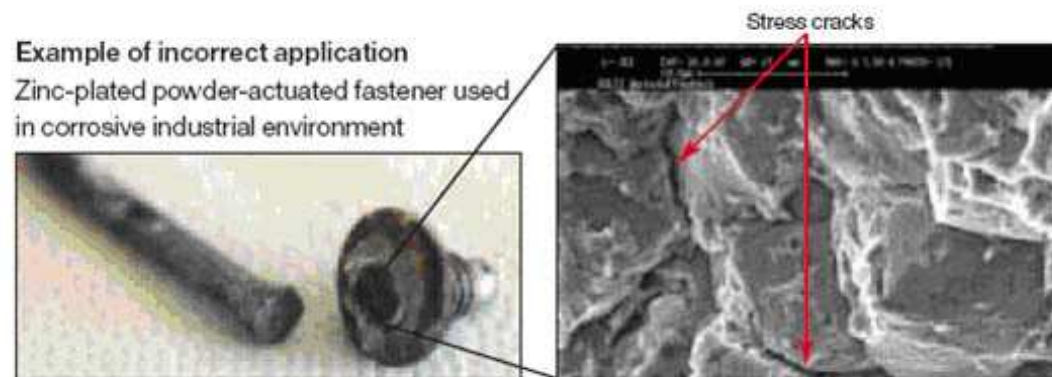


Source: NEXTER Systems

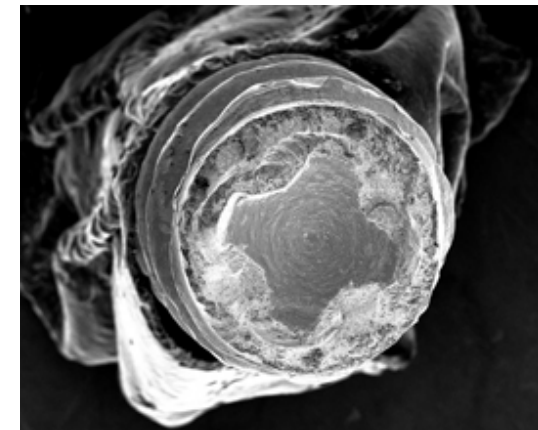
## 3.1 Le traitement de défragilisation

Bilan :

- A préconiser de toute façon pour les aciers à très hautes caractéristiques
- Ne garantit pas une totale défragilisation



Fragilisation par Hydrogène sur dépôt de Zinc – Source:HILTI



Fragilisation par Hydrogène – Source: IBECA

## 3.2 Autres moyens de prévention

### 1. Imposition des procédés à utiliser

Interdiction des préparations de surface par attaque acide avant le traitement de surface

Remplacement par un sablage (ne pas confondre avec grenailage)



Source:  
FORMATEC



Source:  
SOLYAP

### 2. Qualifier un procédé non fragilisant

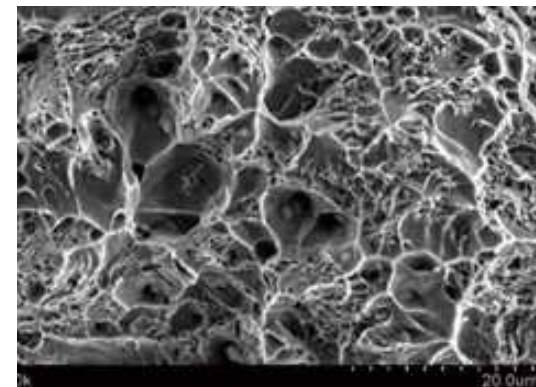
Partenariat donneur d'ordre / sous-traitant

Mise au point d'une gamme « peu fragilisante » en fonction de la nuance de l'acier, son Rm et son état de « propreté » à la livraison

Intégration d'un dégazage à paramètres optimisés (temps d'attente, Température de dégazage, temps de dégazage)

Validation par dosage à Hydrogène

Validation par essais de fatigue



Rupture ductile Source: KMB laboratory



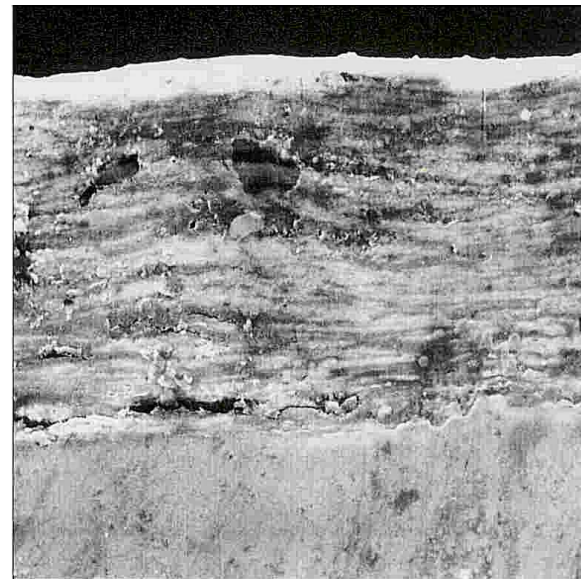
### 3. Autres choix dans les typologies de revêtements

Ne pas utiliser de dépôts électrolytiques (Zn, ZnNi)

Utiliser dépôts par immersion à froid (GEOMET, DELTAPROTECK)

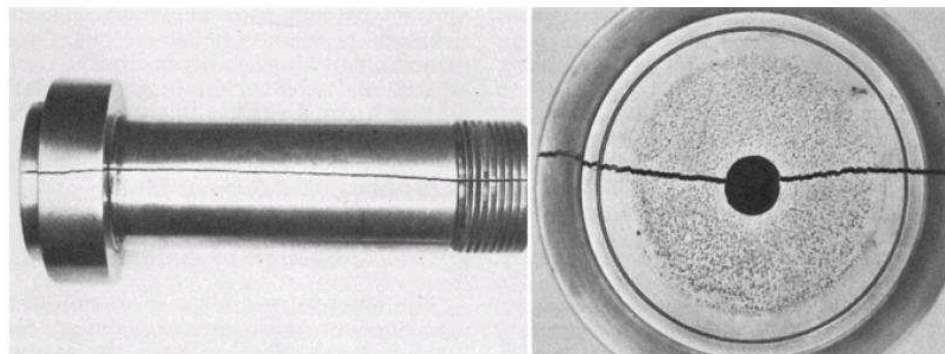


Source: STALMAX



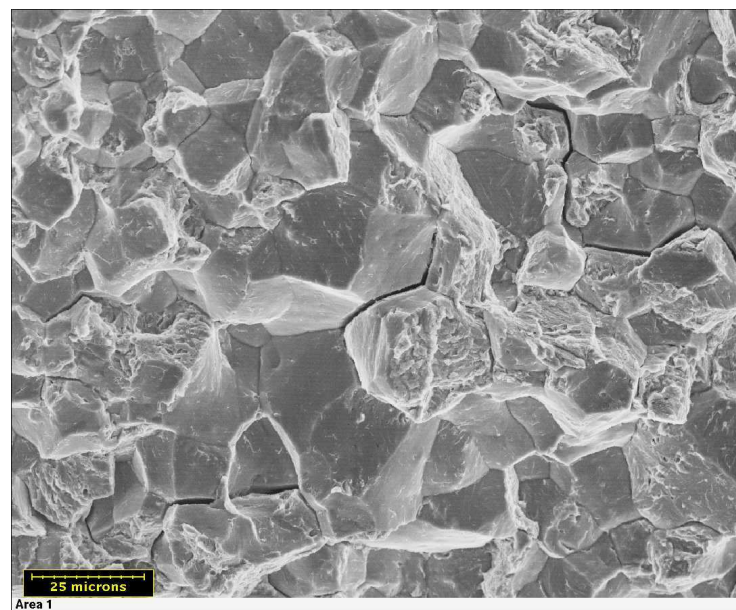
Coupe du revêtement DACROMET  
observée au Microscope Electronique à Balayage.

Source: NORDOLF



Source : integrity engineering

## Conclusions



Source : Embrittlement in carbon steel, zinc plated part. <http://www.atclabs.com/>

## 4. Conclusions

Une structure en acier à hautes caractéristiques peut avoir été correctement dimensionnée, mais présenter une rupture sous une contrainte inférieure à  $R_m$  ou une durabilité inférieure à celle calculée.

Une des causes possible de cette défaillance est **la fragilisation à l'Hydrogène**

- La fragilisation à l'Hydrogène est possible pour tous les aciers à  $R_m > 1000$  Mpa traité contre la corrosion.
- La fragilisation par Hydrogène est inhérente aux process de revêtements de protection des surfaces par dépôts électrolytiques (Zn, Cd, Cr, Ni, ZnNi, Ag, Sn ..).
- La fragilisation par Hydrogène peut être également induite par des décapages acides avant traitement de surface (phosphatation, brunissage).
- La prévention de la fragilisation par Hydrogène n'est pas qu'un problème de BE

La fragilisation à l'Hydrogène est un risque maîtrisable par :

- La connaissance des étapes industrielles qui peuvent induire le phénomène
- Une bonne corrélation entre BE, méthodes, placement industriel et assurance qualité
- Un contrôle des process des sous-traitants en amont et des pièces en aval
- Une orientation de choix de définition vers des solutions non fragilisantes.



Merci de votre attention ...

