

Titre: Fragilisation par hydrogène de l'acier 4340 électroplqué: tests non destructifs électromagnétiques et analyses avancées de mesures de spectroscopie à désorption thermique
Title:

Auteur: Jonathan Bellemare
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Bellemare, J. (2019). Fragilisation par hydrogène de l'acier 4340 électroplqué: tests non destructifs électromagnétiques et analyses avancées de mesures de spectroscopie à désorption thermique [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/4159/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/4159/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Frédéric Sirois, & David Ménard
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Fragilisation par hydrogène de l'acier 4340 électroplqué: tests non destructifs
électromagnétiques et analyses avancées de mesures de spectroscopie à
désorption thermique**

JONATHAN BELLEMARE

Département de génie électrique

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
Génie physique

Décembre 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Fragilisation par hydrogène de l'acier 4340 électroplqué: tests non destructifs
électromagnétiques et analyses avancées de mesures de spectroscopie à
désorption thermique**

présentée par **Jonathan BELLEMARE**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*
a été dûment acceptée par le jury d'examen constitué de :

Clara SANTATO, présidente

Frédéric SIROIS, membre et directeur de recherche

David MÉNARD, membre et codirecteur de recherche

Philippe BOCHER, membre

Jacques HUOT, membre externe

DÉDICACE

*À Armand et Denise,
vous me manquez beaucoup. . .*

REMERCIEMENTS

Le succès d'un projet de doctorat passe bien sûr par le travail du doctorant, mais ne serait possible sans le soutien inestimable de la famille. Sophie Lapointe, ma chérie, merci pour tout le soutien malgré tout ce que nous avons traversé pendant ces 4 années et 8 mois de doctorat. Notre vie a bien changé depuis et pour le mieux ! Jacques Bellemare, papa, et Denise Mélançon, maman, je ne vous remercierai assez jamais pour tout ce que vous avez fait pour moi, pendant le doctorat, mais aussi depuis le début. Tous les sacrifices que vous avez fait pour moi au cours des années expliquent en grande partie les succès d'hier et aujourd'hui. Vous êtes assurément les meilleurs parents au monde ! Johanny Bellemare, ma soeur, et Alexandre Bellemare, mon frère, merci de me soutenir et d'être là quand j'en ai besoin. Armand Bellemare, grand-papa, et Denise St-Onge, grand-maman, vous êtes partis pendant cette grande étape de ma vie. Vous êtes certainement responsables pour l'accomplissement de ce travail et merci de votre soutien pendant toutes ces années. Vous me manquez beaucoup ! Merci à tous les autres membres de ma famille pour le soutien.

Le succès d'un projet de doctorat passe aussi par le soutien du directeur de recherche. Merci Frédéric d'avoir été autant présent malgré l'enseignement, les demandes de subventions, la gestion du laboratoire et enfin le travail de chercheur avec tous tes étudiants. Quand je dis présent, c'est de recevoir des réponses à mes courriels dans les minutes suivantes la majorité du temps. Le thèse présentée propose des nouvelles idées novatrices et différentes dans un domaine particulier de la fragilisation par hydrogène. Ces idées sont parfois difficiles à faire accepter. Merci Frédéric d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir poussé à mener ces idées à terme. Je suis certain que ce sera important pour ce domaine. Merci aussi de m'avoir fait confiance pour tous les achats d'équipements et de matériels, sans lesquels je n'aurais pas autant de résultats. Merci aussi à mon codirecteur David pour son soutien lors de l'examen prédoctoral et pour les modèles électromagnétiques qui ont permis de boucler ce projet. Merci aussi pour ta confiance dans l'achat d'équipements aussi pour mon projet.

La validation de cette thèse passe par vous, chers/chère membres du jury. À chacun d'entre vous, Clara Santato, présidente, Sylvain Turenne, membre, Philippe Bocher, membre, et Jacques Huot, membre externe, merci d'avoir accepté d'être membre de mon jury et d'avoir pris le temps de lire ma thèse, malgré toutes vos obligations de professeur/chercheur.

Cette thèse résulte d'un projet CRIAQ regroupant plusieurs équipes, dont 4 académiques et 3 industrielles. Tout d'abord, merci à Simon Laliberté-Riverin, candidat au doctorat en génie mécanique, tu as vraiment lancé le projet en faisant produire les premiers échantillons

fragilisés. Merci aussi pour toutes les discussions que nous avons eu sur le projet, toutes les mesures que tu as faites pour mon projet, et pour l'aide avec les différents montage dans les laboratoires mécaniques. Ce fut un plaisir de travailler avec toi et j'espère que nous aurons l'occasion de retravailler ensemble. Merci à Myriam Brochu, professeur de génie mécanique à Polytechnique, pour m'avoir donné accès à l'équipement des laboratoires de mécanique et pour les révisions critiques de mes articles. Merci à Sjoerd Roorda, professeur en physique à l'UdeM, de m'avoir donnée accès à l'équipement du « bunker », qui fut au centre de ma thèse.

Du côté des partenaires industriels, merci à Martin Salameh de Bell Helicopter, pour sa coopération dans la production des éprouvettes plaquées au cadmium, et merci à Martin Miller et Cristina Del Vasto de Héroux-Devtek, pour leur coopération dans la production des éprouvettes plaquées au chrome. Merci à Alan Caceres de Safran, qui s'est toujours montré réceptif à nos demandes. Enfin, j'aimerais aussi remercier les autres membres du projet avec qui j'ai collaboré, Arnaud Divialle, Antonio Barbosa, Alexandre Désilets-Benoit, Jean-Simon Larochelle, Martin Viens, Ehsan Mohseni et Hamidreza Shahmiri.

Merci à mes amis/collègues de bureau Lucile Moret et Jean-Hughes Fournier. Ce fut 4 belles années de soirées mémorables passées avec vous. Merci pour votre soutien durant ces 4 années, et surtout, merci d'avoir enduré mes mauvaises blagues, d'où le pot à 25 cents! J'aimerais aussi remercier mes amis/collègues de bureau Amanda Hébert, qui a organisé mes fins de semaine de sport durant la dernière année, Alexandre Arsenault, merci pour la révision de mon anglais, Christian Lacroix, Olivier Lavergne, Mathieu Masse, David Fecteau, Simon Richard, Yan Chevalier St-Jean et Bruno De Sousa. Un merci particulier aux stagiaires, Julien Lemieux, Nicolas Bouchard et Julien Tétreault, qui ont participé activement à mon projet. Un dernier merci à mes amis hors Polytechnique, Jeffrey Boulanger et Éric Couture, pour leur soutien dans tout.

Ce projet n'aurait été possible sans l'aide de Louis Godbout, technicien au pavillon René J.A. Lévesque, qui m'a grandement aidé avec les montages TDS et PCT. Louis connaît tellement tout du « bunker » qu'il pouvait me diriger vers la bonne méthode, résoudre mes problèmes, ou me trouver de l'équipement en quelques minutes/heures, qui autrement m'auraient pris des jours, voir des semaines. J'ai eu bien du plaisir à démonter ma première pompe turbomoléculaire sous ta supervision. Un grand merci à Jean Soucy et Tomy Arial, machinistes au pavillon René J.A. Lévesque, pour leur aide dans tous mes montages. Sérieusement, je passais vous voir dans la journée et ce n'est pas rare que vous aviez répondu à ma demande la journée-même ou le lendemain! Merci à Jean-Paul Lévesque, que je passais voir périodiquement pour du matériel qu'il avait soit en stock, ou sinon il m'indiquait où me le procurer.

Un merci particulier à Alain Simard, spécialiste en technologie chez Bell Helicopter, qui a passé deux jours complets avec moi pour produire les échantillons plaqués au cadmium du second article. Enfin, merci à Jean-David Grenon et Marc Choquet de Tecnar, pour avoir rendu possible les mesures LIBS sur les échantillons plaqués au cadmium et au nickel.

Enfin, j'ai fait mon possible pour remercier tout le monde m'ayant aidé durant ce projet. Si je vous ai oublié, j'espère que vous n'aurez pas la chance de lire ces pages de remerciements, mais sachez que l'oubli n'était pas intentionnel.

RÉSUMÉ

Dans la première moitié du 19e siècle, la révolution industrielle fait exploser la demande mondiale en acier. Dès 1850, l'électrodéposition de nickel, laiton, étain et zinc débute pour prévenir les problèmes de corrosion de l'acier. Toutefois, cette solution provoque un autre problème : les pièces d'acier plaquées deviennent plus fragiles. En 1875, Johnson met en évidence l'élément problématique : l'hydrogène diffusant dans l'acier lors de l'électrodéposition [1]. Par ses expériences simples, Johnson établit les bases du phénomène que l'on nomme aujourd'hui Fragilisation Par Hydrogène (FPH), étudié dans plus de 38 000 articles en date de 2016 [2].

D'un point de vue industriel, il existe plusieurs normes pour tester la FPH de l'acier plaqué d'un revêtement métallique. Dans le cadre de ce travail, le test décrit dans les normes ASTM F-519 [3] et AMS-QQ-P-416E [4] est utilisé pour évaluer la FPH de plus de 200 échantillons. Dans ce test, quatre éprouvettes plaquées sont chargées en série à 75 % de leur résistance mécanique maximale ("Notch Fracture Strength (NFS)") pendant 200 heures. Si deux éprouvettes se rompent avant 200 heures, le revêtement est alors considéré comme fragilisant. Toujours selon les normes ASTM F-519 et AMS-QQ-P-416E, un recuit doit être effectué en moins de 4 heures après le placage, sans quoi les pièces sont aussi considérées comme fragilisées. Lorsqu'une des deux conditions n'est pas remplie, les pièces plaquées sont placées en quarantaine ou envoyées aux rebuts. Cela peut mener à des pertes financières importantes pouvant atteindre $\sim 100\,000$ \$ pour une seule pièce. Cette problématique a conduit à la définition de l'objectif principal de cette thèse, soit d'évaluer *si une méthode non destructive ÉlectroMagnétique (EM) pourrait permettre de déterminer si une pièce d'acier haute résistance plaquée est fragilisée par hydrogène ou non*. L'hypothèse permettant de formuler cet objectif principal est la suivante : la concentration en hydrogène dans un métal affecte ses propriétés électrique et/ou magnétiques.

Pour atteindre l'objectif principal, il faut d'abord connaître l'ordre de grandeur de la concentration en hydrogène produisant la FPH, nommé "seuil critique de concentration en hydrogène". Cette valeur déterminera la sensibilité que l'on recherche pour la méthode non destructive EM. Pour ce faire, le test de traction à charge soutenue de 200 heures ("Sustained-Load Test (SLT)") et la spectroscopie de désorption thermique ("Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)") sont utilisés pour déterminer le degré de FPH et le contenu en hydrogène d'éprouvettes d'acier 4340 avec entaille plaquées de cadmium ou de chrome. Les concentrations en hydrogène mesurées par TDS se situent entre 1 à 20 ppma (ppm atomique) pour les placages de cadmium, et à ~ 1000 ppma pour les placages de chrome. Ces concentrations

mènent à des ruptures surprenantes à seulement 20 % de la NFS pour les placages de chrome, tandis que les placages de cadmium atteignent généralement la charge de 75 % de la NFS et se rompent entre 0 et 200 heures de SLT. Par conséquent, les placages de cadmium sont idéaux pour évaluer le seuil critique de concentration en hydrogène menant à la FPH. Dans le 1^{er} article présenté dans cette thèse, l'investigation des placages de cadmium permet de démontrer que le seuil critique se trouve à ~ 1 ppma. De plus, une méthode pour discriminer l'hydrogène se trouvant dans l'acier de l'hydrogène se trouvant dans le revêtement y est aussi développée. Enfin, l'article 1 s'attaque à l'impact du délai de recuit après le placage, qui doit être de moins de 4 heures selon les normes. Sans arriver à une conclusion claire sur ce sujet, l'investigation mène à deux autres conclusions : (i) une petite variation de la température de recuit (< 10 °C) peut faire la différence entre un échantillon fragilisé ou non fragilisé, et (ii) la densité du placage de cadmium change énormément en fonction des conditions de placage, et cela affecte le degré de fragilisation résultant. Ces conclusions ont mené au sujet du second article.

La méthodologie de l'article 2 est semblable à celle du 1^{er} article, à la différence que plusieurs densités de placage sont produites et que des recuits à différentes températures sont faits sur les placages les plus denses. Les résultats montrent que les éprouvettes avec les revêtements les plus denses contiennent plus d'hydrogène et sont plus fragilisées. De plus, les recuits autorisés dans les normes, soit à 190 ± 15 °C pendant 23 heures, n'arrivent pas à défragiliser les éprouvettes avec placage dense. Lorsque le placage produit est très poreux, les éprouvettes ne sont pas fragilisées même en absence de recuit. La conclusion principale de l'article 2 est que la densité du placage est le facteur clé derrière la FPH de l'acier 4340 plaqué au cadmium. Cette conclusion est supportée par une analyse avancée des courbes TDS qui permet de (i) distinguer l'hydrogène dans l'acier de l'hydrogène dans le revêtement sur la courbe TDS, et (ii) visualiser la désorption de l'hydrogène contenu dans l'acier, ce qui permet d'estimer la perméabilité du revêtement de cadmium à l'hydrogène et du même coup sa densité. Cette analyse avancée est validée par la méthode de gravure partielle utilisée et les résultats du 1^{er} article.

La dernière étape de cette thèse est de vérifier si l'hydrogène produit un effet mesurable sur les propriétés EM de l'acier. Pour ce faire, l'utilisation d'éprouvettes plaquées au chrome est un choix logique puisque leur concentration en hydrogène est de l'ordre de ~ 1000 ppma. Dans la première partie de l'article 3, la méthodologie des articles 1 et 2 est réutilisée. Cela permet de démontrer que les placages de chrome sont très fragilisants, ce qui est cohérent avec les concentrations en hydrogène mesurées (~ 1000 ppma). Toutefois, un simple recuit à 190 °C pendant 23 heures permet de défragiliser facilement les éprouvettes, même si le placage de chrome est dense et épais (180 μm , comparativement à 15 μm pour le cadmium).

Il devient alors clair que les causes de la FPH sont différentes en fonction du métal de placage utilisé.

La seconde partie du troisième article investigate l'effet de la concentration en hydrogène sur les propriétés EM des éprouvettes d'acier plaquées au chrome. La méthodologie utilisée dans ce cas consiste à créer des variations de concentration en hydrogène en effectuant plusieurs recuits rapides sur les éprouvettes. Après chaque recuit, l'impédance de l'éprouvette en fonction de la fréquence est mesurée, et un modèle éléments finis permet d'extraire les variations des propriétés électriques et magnétiques de l'acier et du placage. Les résultats démontrent que l'hydrogène, même avec les hauts niveaux de concentration en hydrogène des éprouvettes plaquées au chrome, ne produit aucun effet mesurable sur les propriétés EM des matériaux. Toutefois, la mesure non destructive, combinée au modèle éléments finis, met en évidence des variations de propriétés EM pour les recuits à haute température. Ces dernières sont associées à des changements dans la microstructure produits par les recuits, et non aux changements de concentration en hydrogène.

La discussion générale reprend les principaux résultats et les principales conclusions pour revoir en détail l'impact du délai de recuit après placage et les causes des bris se produisant après 100 heures sur le SLT. Des hypothèses sur la redistribution de l'hydrogène et les dommages irréversibles qui pourraient (souvent mentionnés mais rarement bien appuyés quantitativement) se produire pendant le délai de recuit sont discutés. La probabilité que ces dommages irréversibles se produisent est aussi discutée en fonction des résultats obtenus sur les éprouvettes plaquées au chrome. Pour les bris tardifs sur le SLT, l'hypothèse d'un profil d'hydrogène non uniforme pour de faibles concentrations en hydrogène est discutée à l'aide de résultats récents de la littérature. Enfin, l'atteinte de l'objectif principal est analysé en fonction des conclusions obtenues sur le seuil critique de concentration en hydrogène menant à la FPH et sur la sensibilité de la méthode non destructive EM.

Deux méthodes développées dans le cadre de cette thèse ont un potentiel d'application réel en industrie. La première méthode est l'analyse avancée des courbes TDS. Celle-ci, combinée au SLT, permettrait de déterminer s'il y a eu une déviation des paramètres de placage résultant en un placage trop dense et fragilisant, et difficile à défragiliser. La seconde est la méthode non destructive EM et le modèle éléments finis. Même si cette méthode ne s'est pas avérée applicable à la détection de la FPH due à sa sensibilité, d'autres applications sont envisageables. On peut penser à l'évaluation de la corrosion/dégradation des pièces métalliques plaquées pendant leur vie utile, ou à l'investigation in situ des changements microstructuraux pendant des procédés de recuit.

ABSTRACT

In the first half of the 19th century, the world demand for steel increase rapidly due to industrial revolution. As early as 1850, the electroplating of nickel, brass, tin and zinc is developed in order to prevent corrosion problems of steel. However, the electroplating lead to another problem: the steel parts become more fragile. In 1875, Johnson finds that hydrogen diffusing into the steel during the electroplating is the cause of the problem [1]. With simple experiments, Johnson lays the foundation for the phenomenon called Hydrogen Embrittlement (HE), which has been studied in over 38,000 articles as of 2016 [2].

In the industry, there are several standards used to test HE of electroplated steel. In this work, the test described in the standards ASTM F-519 [3] and AMS-QQ-P-416E [4] is used to evaluate HE of more than 200 samples. In this test, four plated notched bars are loaded in series at 75 % of their Notch Fracture Strength (NFS) for 200 hours. If two specimens break before 200 hours, the plating is considered to be embrittling. As prescribed in ASTM F-519 and AMS-QQ-P-416E, a baking must be carried out in less than 4 hours after plating, otherwise the parts are also considered as embrittled. When one of the two conditions is not fulfilled, the plated parts are placed in quarantine or sent to scrap. This can lead to significant financial losses up to 100 000 \$ for the most expensive parts. This problem led to the definition of the main objective of this thesis: to evaluate if an ElectroMagnetic (EM) non-destructive testing procedure could establish whether a part of an electroplated high-strength steel is embrittled or not. The hypothesis behind that main objective is that: the hydrogen concentration in metals affects its electrical or magnetic properties or both.

In order to address the main objective, the level of the hydrogen concentration producing HE, called "critical hydrogen concentration threshold", was determined. This value fixes the sensitivity required for the non-destructive EM method. The critical level was inferred using 200-hour Sustained-Load Test (SLT) and Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) on cadmium or chromium-plated 4340 steel notched bars, enabling us to assess their degree embrittlement and their hydrogen content. The hydrogen concentrations measured by TDS are between 1 to 20 ppma (atomic ppm) for cadmium platings, and about 1000 ppma for chromium platings. These concentrations lead to surprising failure at only 20 % of the NFS for chromium platings, whereas cadmium platings generally reach 75 % of the NFS and fracture between 0 and 200 hours of SLT. Therefore, the critical hydrogen concentration threshold is addressed using cadmium-plated samples, as they lead to HE in nearly 200 hours of SLT, i.e. the mechanical threshold for HE in the standards.

In the first paper, investigations on cadmium platings demonstrate that the critical threshold is on the order of 1 ppma. In addition, a method to discriminate the hydrogen present in the steel body from that in cadmium coating is developed. Finally, the impact of the baking delay after plating, which must be less than 4 hours according to the standards is tested. Without reaching a definitive conclusion on the impact of baking delay, the results led to two other important conclusions: (i) a small variation in the baking temperature ($< 10\text{ }^{\circ}\text{C}$) is critical for HE relief, and (ii) the density of the cadmium coating varies greatly depending on plating conditions. This affects the resulting embrittlement of plated samples. These conclusions led to the second paper.

The second paper uses a similar methodology as that of the first paper, except that more coating densities are produced and that the effectiveness of the baking is tested at several temperatures on samples with densest coatings. The results show that specimens with dense coatings are more embrittled and contain more hydrogen. In addition, it is shown that standard bakings, i.e. at $190 \pm 15\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 23 hours, cannot relieve HE in specimens with a dense coating. In contrast, i.e. when the coating is very porous, the specimens are not embrittled, even those without baking. The main conclusion of the second paper is that: the coating density is the key factor behind HE of cadmium-plated 4340 steel. This conclusion is supported by an advanced analysis of the TDS curves analysis allowing us (i) to distinguish the hydrogen captured in steel from that in the coating, and (ii) to visualize the desorption of the hydrogen contained in the steel. This permitted us to estimate the hydrogen permeability of the cadmium coating and therefore its density. This advanced analysis is validated by the partial stripping technique used in the first paper.

The final step of the thesis is to verify if hydrogen causes measurable effects on the EM properties of steel. In order to achieve this, chrome-plated specimens represent a logical choice since their hydrogen concentration is really high, that is, on the order of 1000 ppma. The first half of the third paper exploits the methodology developed in the first and second papers to demonstrate that chromium-plated specimens are very embrittled, which is expected from their high hydrogen concentrations ($\sim 1000\text{ ppma}$). Nevertheless, HE can still be relieved with a baking at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 23 hours, even if the chromium coating is dense and thick ($180\text{ }\mu\text{m}$, compared to $15\text{ }\mu\text{m}$ for cadmium). Based on these observation, it becomes clear that the causes of HE are different depending on the type of metal used for the plating.

The second half of the third paper addresses the effect of hydrogen concentration on EM properties of the materials. To create variations of hydrogen concentration, several bakings are carried on the same chromium-plated 4340 steel specimen. After each baking, the impedance as function of the frequency is measured. A finite element model is then used

to extract the variations of electrical and magnetic properties of steel and chromium. The results demonstrate that even high hydrogen concentrations of chromium-plated specimens produce no measurable effects on the EM parameters of the materials. However, the EM non-destructive measurement, combined with the finite element model, highlights variations of EM parameters for high-baking temperatures. These variations are associated with changes in the microstructure induced by baking, and not with changes in hydrogen concentration.

A general discussion is proposed to review in detail the impact of the baking delay after the plating and the causes of failures occurring after 100 hours of SLT. Assumptions on the redistribution of hydrogen and irreversible damages (often uses to justify short baking delay, but rarely supported quantitatively) that could occur during the baking delay are discussed. The probability that these irreversible damages occur is also discussed relatively to the results obtained on chrome-plated specimens. For late failures on SLT, the assumption of a non-uniform profile for low hydrogen concentrations is discussed using recent results from the literature. Finally, the main objective is reviewed based on the conclusions on critical hydrogen concentration threshold leading to HE and on the sensitivity of our EM non-destructive method.

Two methods developed in the context of this thesis have a potential for real applications in industry. The first method is the advanced analysis of TDS curves. This, combined with SLT, enables one to determine if there was a deviation of the plating parameters producing a dense coating making the baking ineffective. The second is the EM non-destructive method coupled with the finite element model. Even though this method did not achieve enough sensitivity for the detection of HE, other applications are possible, such as: (i) the evaluation of corrosion/degradation of coated parts during their service life, or (ii) in-situ monitoring of microstructural changes during industrial baking processes.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE	iii
REMERCIEMENTS	iv
RÉSUMÉ	vii
ABSTRACT	x
TABLE DES MATIÈRES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvii
LISTE DES FIGURES	xviii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxi
LISTE DES ANNEXES	xxvi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Problématique	2
1.3 Hypothèse principale du projet	3
1.4 Les objectifs du projet	3
1.4.1 Objectif principal	3
1.4.2 Objectifs secondaires	4
1.5 Partenaires industriels et académiques	5
1.5.1 Partenaires industriels	5
1.5.2 Partenaires académiques	5
1.6 Organisation de la thèse	6
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	7
2.1 La fragilisation par hydrogène	7
2.1.1 Effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux	7
2.1.2 Mécanismes microscopiques et atomiques responsables de la FPH	10
2.1.3 Explication de différents faciès de rupture par les mécanismes HELP, HEDE et AIDE	14

2.1.4	Importance du transport de l'hydrogène dans la FPH	16
2.1.5	Chargement des échantillons en hydrogène	18
2.2	Méthodes de détection directe de l'hydrogène	21
2.2.1	Perméation électrochimique	22
2.2.2	Spectroscopie à désorption thermique	24
2.2.3	SIMS et NERDA	27
2.3	Méthodes de détection non destructive de l'hydrogène	28
2.3.1	Détecteur à base de palladium	28
2.3.2	Mesures par courants de Foucault	30
2.3.3	Mesures acoustiques	31
2.4	Contexte particulier de la recherche présentée	32
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE		33
3.1	Méthodologie utilisée pour les articles 1 et 2	33
3.1.1	Choix des éprouvettes de traction	33
3.1.2	Évaluation de la FPH	35
3.2	Méthodologie utilisée pour l'article 3	35
3.3	Présentation des montages expérimentaux	37
3.3.1	Chargement par électrolyse	37
3.3.2	Chargement par électrodéposition	38
3.3.3	Montage de traction à charge soutenue	40
3.3.4	Montage de spectroscopie à désorption thermique	41
3.3.5	Montage de pression composition température	43
3.3.6	Montage de mesure non destructive électromagnétique	46
3.4	Cohérence des articles avec les objectifs de recherche	47
CHAPITRE 4 ARTICLE 1 - SUBTLETIES BEHIND HYDROGEN EMBRITTLE- MENT OF CADMIUM-PLATED 4340 STEEL REVEALED BY THERMAL DE- SORPTION SPECTROSCOPY AND SUSTAINED-LOAD TESTS		50
4.1	Abstract	50
4.2	Introduction	50
4.3	Theory	52
4.4	Materials and methods	56
4.5	Results	59
4.5.1	Sustained-load tests	59
4.5.2	TDS measurements	61
4.6	Discussion	65

4.7	Conclusion	68
4.8	Acknowledgments	69

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 - COATING DENSITY AS THE KEY FACTOR BEHIND HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF CADMIUM-PLATED 4340 STEEL **70**

5.1	Abstract	70
5.2	Introduction	70
5.3	Materials and methods	72
5.4	Results	76
5.4.1	Hydrogen trapping in 4340 steel	76
5.4.2	Effect of coating density on HE	77
5.4.3	Effect of the baking temperature on HE	80
5.4.4	Discriminating hydrogen in steel from hydrogen in cadmium	81
5.5	Discussion	81
5.5.1	Desorption of hydrogen in presence of a cadmium coating	81
5.5.2	Advanced analysis of TDS curves using the Hertz-Knudsen equation	84
5.6	Conclusion	89
5.7	Acknowledgments	90

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 - DETECTION OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT IN PLATED HIGH-STRENGTH STEELS WITH EDDY CURRENTS : IS THE SENSITIVITY SUFFICIENT? **91**

6.1	Abstract	91
6.2	Introduction	92
6.3	General considerations	93
6.3.1	Hydrogen in metals	93
6.3.2	Characterization of hydrogen embrittlement and hydrogen content	94
6.4	Materials and methods	95
6.5	Finite element modeling of impedance measurements	100
6.6	Results and discussion	105
6.6.1	Characterization of coating	105
6.6.2	Sustained-load Tests (SLT)	106
6.6.3	Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)	107
6.6.4	Impedance measurements on chromium-plated samples with various hydrogen concentrations	110
6.6.5	Effect of hydrogen concentration on EM material properties	112
6.7	Conclusion	114

6.8 Acknowledgments	115
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE	116
7.1 Synthèse des objectifs	116
7.1.1 Aux limites de la FPH	116
7.1.2 Impact du délai de recuit sur la FPH	118
7.1.3 Discussion sur l'atteinte de l'objectif principal	119
7.2 Contributions	120
7.2.1 Contributions scientifiques originales	120
7.2.2 Contributions au laboratoire de recherche	122
CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	123
8.1 Synthèse des travaux	123
8.2 Limitations de la solution proposée et améliorations futures	125
RÉFÉRENCES	127
ANNEXES	135

LISTE DES TABLEAUX

Table 4.1	Spectrochemical analysis (weight %) performed by the supplier on AISI 4340 steel	55
Table 4.2	Results obtained from SLT and TDS for the different plating and baking delays	59
Table 5.1	Spectrochemical analysis (weight %) performed by the supplier on AISI 4340 steel	73
Table 5.2	The plating conditions of the notched bars	75
Table 5.3	The five type of concentrations used in the paper	76
Table 5.4	Coating parameters and the results of the SLT and TDS	78
Table 5.5	Vapor pressure of cadmium versus temperature [5]. (1 Torr = 133.33 Pa)	85
Table 5.6	Parameters obtained by fitting the Hertz-Knudsen equation	86
Table 6.1	Spectrochemical analysis (weight %) provided by the supplier	96
Table 6.2	Geometric parameters of the notched bar samples	102
Table 6.3	Geometric parameters of the solenoid coil	102
Table 6.4	Reference values of the EM material properties	102
Table 6.5	Frequency ranges at which the maximum variations of R_{Diff} and X_{Diff} are observed	104
Table 6.6	Time to failure, load at failure and hydrogen concentration in chromium-plated samples	107
Table 6.7	Baking temperatures and baking times used to desorb approximately 200 ppma of hydrogen per baking	111

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Courbes de traction d'acier X100 chargé en hydrogène par électrolyse	8
Figure 2.2	Courbes de traction effectuées à différents taux d'élongation	9
Figure 2.3	Mouvement des dislocations sous l'effet d'une pression d'hydrogène et d'une contrainte mécanique	11
Figure 2.4	Simulation de la dynamique de l'hydrogène avec les dislocations . . .	11
Figure 2.5	Déformation plastique en tête de fissure en absence et en présence d'hydrogène (mécanisme AIDE)	13
Figure 2.6	Faciès de rupture en présence et en absence d'hydrogène pour l'acier D6aC	13
Figure 2.7	Différents types de faciès de rupture de base	14
Figure 2.8	Rupture intergranulaire en présence d'hydrogène	15
Figure 2.9	Observation de la quantité de dislocations après une rupture intergra- nulaire	15
Figure 2.10	Décohésion entre deux interfaces résultant du mécanisme microscopique HEDE	16
Figure 2.11	Représentation schématique de l'électrodéposition d'un revêtement mé- tallique	20
Figure 2.12	La perméation électrochimique pour mesurer le coefficient de diffusion	22
Figure 2.13	Montage de la mesure TDS et données obtenues	24
Figure 2.14	Évaluation des énergies d'activation des pièges à hydrogène par TDS	25
Figure 2.15	Mesures SIMS et NERDA de l'hydrogène en surface pour des échan- tillons plaqués au cadmium	28
Figure 2.16	Effet de la concentration en hydrogène sur la résistivité du palladium	29
Figure 2.17	Mesures par courants de Foucault sur des échantillons chargés en hy- drogène	30
Figure 3.1	Schéma complet de la méthodologie utilisée pour réaliser les articles 1 et 2	34
Figure 3.2	Schéma complet de la méthodologie utilisée pour réaliser la seconde partie de l'article 3	36
Figure 3.3	Cellule électrochimique utilisée pour le chargement en hydrogène par électrolyse	38
Figure 3.4	Montage de traction à charge soutenue	40
Figure 3.5	Montage de spectroscopie à désorption thermique	41

Figure 3.6	Porte-échantillon et bouteille de calibration pour le montage TDS . . .	42
Figure 3.7	Montage PCT	45
Figure 3.8	Montage de mesure non destructive électromagnétique	46
Figure 4.1	Images of the microstructure of AISI 4340 steel	56
Figure 4.2	Appearance of the notch bars after plating	57
Figure 4.3	Illustration of the "stripping technique"	58
Figure 4.4	Fracture surfaces obtained after the failure of ES1-NB-2 on SLT . . .	60
Figure 4.5	Coatings morphology of representative NES and ES	61
Figure 4.6	Average TDS curves of NES baked after 0 hours (NES-B0) and not baked (NES-NB)	62
Figure 4.7	TDS curves performed on all Embrittled Samples 1 (ES1)	63
Figure 4.8	Analysis of the TDS curves of the ES2-FC and ES2-PS samples . . .	64
Figure 4.9	Total hydrogen concentration measured by TDS versus time to failure	67
Figure 5.1	Notched bars plated and partly stripped	73
Figure 5.2	TDS curves of notched bars charged with hydrogen by electrolysis . .	77
Figure 5.3	Cross-section views of the cadmium coatings	78
Figure 5.4	Average TDS curves for all plating conditions	79
Figure 5.5	In-situ observation of the evaporation of cadmium	80
Figure 5.6	Average TDS curves for bakings at various temperatures	80
Figure 5.7	TDS curves of the fully plated and the partly etched samples	82
Figure 5.8	Effect of the four main parameters of the Hertz-Knudsen equation . .	86
Figure 5.9	The 300 °C peak fitted using Hertz-Knudsen equation	87
Figure 5.10	TDS curves similar to the J10-SB-6CS samples adapted from Belle- mare et al.	89
Figure 6.1	Cylindrical notched bar fully-plated or partly-coated with chromium .	96
Figure 6.2	Cross-section view of the cylindrical geometry of the ElectroMagnetic (EM) setup	99
Figure 6.3	Color plots of simulated eddy currents	103
Figure 6.4	Theoretical relative differential resistances and reactances	104
Figure 6.5	Cubic spline interpolation of Fig. 6.4a and 6.4b	105
Figure 6.6	Characterization of the chromium coating	106
Figure 6.7	Discrimination of hydrogen in 4340 steel from hydrogen in chromium coating	108
Figure 6.8	TDS curves of the unbaked and baked samples	110
Figure 6.9	Experimental differential resistances and reactances measured after each baking	111

Figure 6.10	Fit of the experimental differential resistance and reactance	111
Figure 6.11	Relative variations of EM material properties versus hydrogen concen- tration	112
Figure A.1	Ajustement du contrôle PID	136
Figure A.2	Rampe en température et pente de la rampe	136
Figure B.1	Mesures LIBS effectuées sur les éprouvettes plaquées au cadmium . .	137

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AC	Alternative current
AIDE	Adsorption-Induced Dislocation Emission
CCE	Cathode Current Efficiency
COMSOL	Logiciel commercial de simulation par éléments finis
CRIAQ	Consortium de recherche et d'innovation en aérospatiale au Québec
DFT	Density functional theory (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
EM	Électromagnétique (Electromagnetic)
ES	Embrittled Samples
ÉTS	École de Technologie Supérieure
FE	Finite element
FPH	Fragilisation par hydrogène
FRQNT	Fonds de Recherche du Québec – Nature et technologies
HE	Hydrogen Embrittlement
HEDE	Hydrogen-Enhanced DEcohesion
HELP	Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity
HSLA	High-Strength Low-Alloy
HVOF	High Velocity Oxy Fuel
IG	InterGranular zone
LIBS	Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
MM	Mixed-Mode zone
NDT	Non-destructive testing
NERDA	Nuclear Elastic Recoil Detection Analysis
NES	Non-Embrittled Samples
NFS	Notch Fracture Strength (Résistance maximale des éprouvettes avec entaille)
NSERC	Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada
NW25	Type de connexion pour les applications de vide
PCT	Pression Composition Température
PID	Proportionnel, Intégral, Dérivé
SEM	Scanning Electron Microscope (Microscopie électronique à balayage)
SIMS	Secondary-Ion Mass Spectrometry
SLT	Sustained-Load Test (Test de traction à charge soutenue)
TC	Thermocouple

TDS	Thermal Desorption Spectroscopy (Spectroscopie de désorption thermique)
TG	TransGranular zone
TRIP	Transformation Induced Plasticity
UdeM	Université de Montréal
UTS	Ultimate Tensile Strength
$[H]$	Total hydrogen concentration
$[H]_{cad}$	Hydrogen concentration in the cadmium coating
$[H]_{sample}$	Total hydrogen concentration in the sample
$[H]_{sample}^{cad}$	Cadmium hydrogen concentration in the sample
$[H]_{sample}^{steel}$	Steel hydrogen concentration in the sample
$[H]_{steel}$	Hydrogen concentration in steel
A	Taux d'essai
A_{cad}	Surface of the cadmium coating
C_T^n	Concentration d'hydrogène dans le nième piège
C_0	Initial hydrogen concentration for diffusion
c_H	Solubilité en hydrogène du métal (Loi de Sieverts)
C_L	Concentration d'hydrogène dans les sites interstitiels
D	Coefficient de diffusion (Perméation électrochimique) ou diamètre des éprouvettes avec entaille
D_{300M}^H	Hydrogen diffusion coefficient of 300M steel
D_{4340}^H	Hydrogen diffusion coefficient of 4340 steel
D_{cad}^H	Hydrogen diffusion coefficient of cadmium
D_{Fe}^H	Coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer
D_0	Constante pour la diffusion fonction de la température
D_L	Coefficient de diffusion dans les sites interstitiels
D_N	Diameter at the notch level
e	Charge de l'électron (1.602×10^{-19} C) ou l'épaisseur du placage de chrome
$e(t)$	Erreur en fonction de temps du PID
$e(T)$	Evaporated thickness of cadmium
E_{LT}^n	Énergie de piégeage
E_{TL}^n	Énergie de dépiégeage
E_a	Énergie d'activation
E_b	Énergie de liaison d'un piège à hydrogène
E_d	Énergie de dépiégeage (équivalent à E_a)

E_{diff}	Énergie pour passer d'un site interstitiel à un autre
e_s	Thickness of solenoid
E_t	Énergie de piègeage
f	Frequency
$f(e_{cad} \mu_{cad}, \sigma_{cad})$	Gaussian distribution giving the thickness profile of the cadmium coating
I_B	Courant produisant des bulles d'hydrogène (Perméation électrochimique)
I_E	Courant sortant de l'anode d'entrée (Perméation électrochimique)
I_P	Courant courant de perméation en sortie (Perméation électrochimique)
I_P^∞	Courant courant de perméation en sortie en régime permanent (Perméation électrochimique)
I_P^0	Courant courant de perméation en sortie initial (Perméation électrochimique)
J	Densité de courant
J_p	Current density of chromium plating
J_s	Current density of chromium strike
K	Constante de la loi de Sieverts
k_B	Constante de Boltzmann ($1,381 \times 10^{-23}$ J/K)
K_d	Coefficient différentiel du PID
K_i	Coefficient intégral du PID
K_p	Coefficient proportionnel du PID
K_S	Constante fonction de la température (Loi de Sieverts)
K_u	Coefficient d'ajustement des coefficients PID (Puissance)
$L \rightarrow T$	Piégeage
L	Épaisseur de la membrane (Perméation électrochimique)
L_m	Length of middle section
L_s	Length of solenoid
L_t	Length of threaded section
M_{cad}	Molar mass of cadmium
M_{Cr}	Molar mass of chromium
n	Ordre de la réaction
n_{sample}	Number of atoms in the sample
n_H	Number of mole of hydrogen
N	Number of turns of the solenoid
N_T^n	Nombre de pièges de type n

N_A	Avogadro number ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
N_H^{cad}	Number of cadmium atoms
N_H^{cad}	Number of hydrogen atoms in cadmium
N_H^{iron}	Number of iron atoms
N_H^{steel}	Number of hydrogen atoms in steel
N_L	Nombre de sites interstitiels
p	Pression d'hydrogène
$P_{cad}(T)$	Vapor pressure of cadmium versus temperature
P_H	Hydrogen pressure
P_h	Hydrostatic pressure of cadmium
R	Constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) ou rayon des éprouvettes avec entaille ou résistance électrique
R_{diff}	Differential resistance
R_{diff}^{exp}	Experimental differential resistance
R_0	Resistance prior to any baking
R_i	Resistance after baking i
r_m	Radius of middle section
r_N	Radius of the notch
r_s	Radius of solenoid
r_t	Radius of threaded section
$T \rightarrow L$	Dépiègeage
T	Température
T_c	Consigne de température du PID
T_m	Température où la désorption est maximale pour un certain taux de chauffe
T_u	Coefficient d'ajustement des coefficients PID (Temporel)
V	Volume of the PCT chamber
x	Distance de diffusion de l'hydrogène dans un échantillon
$x(t)$	Fraction d'hydrogène s'étant échappée du piège d'énergie E_a en fonction du temps
X	Reactance
X_{diff}	Differential reactance
X_{diff}^{exp}	Experimental differential reactance
X_0	Reactance prior to any baking
X_i	Reactance after baking i
Z	Valence number

Z	Impedance (in context of NDT measurements)
Z_0	Impedance prior to any baking
α_{cad}	Evaporation coefficient of cadmium
γ_s	énergie de cohésion de surface
δ_{Cr}	Skin depth in chromium
δ_s	Skin depth in steel
ΔH	Enthalpie de solution de l'hydrogène dans le métal
Δt_s	Chromium strike duration
Δt_p	Chromium plating duration
θ_L	Fraction de sites interstitiels occupés
θ_T	Fraction des pièges n occupés
Θ_H	concentration surfacique d'hydrogène
κ^n	Taux d'essai de piégeage fonction de la température
λ^n	Taux d'essai de piégeage fonction de la température
μ_0	Magnetic permeability in air ($4\pi \times 10^{-7}$ N/A ⁻²)
μ_r	Relative perméability of steel
μ_{cad}	Standard deviation of cadmium coating thickness
ν_t^n	Taux d'essai de piégeage
ν_d^n	Taux d'essai de dépiégeage
ρ	Coating density
ρ_{Cr}	Density of chromium
σ	Electrical conductivity
σ_{cad}	Average thickness of cadmium coating
σ_{Cr}	Chromium conductivity
σ_s	Steel Conductivity
τ	Time constant for diffusion
ϕ	Taux de chauffe ou rampe en température ou phase dans le contexte de mesure NDT
ϕ_c	Consigne de rampe en température (taux de chauffe du PID
ϕ_t	Rampe en température (taux de chauffe) en temps réel du PID
$\Phi_{cad}(T, e_{cad})$	Evaporation flux of cadmium

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Algorithme et calibration du contrôle PID	135
Annexe B	Aperçu des mesures LIBS	137
Annexe C	Procedure to reproduce the COMSOL model	138

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Dans l'industrie aéronautique, des systèmes critiques comme les trains d'atterrissage ou les transmissions d'hélicoptère doivent être en mesure de supporter d'importantes charges mécaniques [6]. Pour cette raison, certaines pièces de ces systèmes sont faites d'aciers haute résistance comme le 300M (similaire à l'acier 4340) ou l'Aermet100 [7]. Avant la mise en service, l'acier est plaqué, principalement pour deux raisons : (i) comme protection contre la corrosion (placage de cadmium, zinc, nickel ou autres) ou (ii) pour augmenter sa résistance à l'usure par frottement (placage de chrome ou autres). Il y a différents procédés possibles pour déposer le revêtement protecteur, notamment l'électrodéposition et la déposition « High Velocity Oxy Fuel (HVOF) ». L'électrodéposition permet de plaquer des pièces de géométrie complexe et est relativement peu coûteuse. Elle est donc abondamment utilisée dans l'industrie aéronautique. Pendant l'électrodéposition, une anode et une cathode (la pièce à plaquer) sont placées dans une solution électrolytique contenant les ions métalliques à déposer. Les ions métalliques étant positifs, ils se réduisent à la surface de la cathode (la pièce à plaquer) et produisent le revêtement. Simultanément à la déposition d'ions métalliques, des ions d'hydrogène, aussi positifs, se réduisent à la surface de la cathode. Ceux-ci se recombinaient majoritairement en dihydrogène ($> 99.9\%$) et quittent la cathode sous forme de bulles pendant qu'une faible quantité ($< 0.1\%$) diffuse dans l'acier (la pièce que l'on plaque) ou reste piégé dans le revêtement [8]. Lorsque l'hydrogène se retrouve en solution solide dans des métaux, plus particulièrement les aciers haute résistance comme le 300M et le 4340, leurs propriétés mécaniques s'en voient grandement affectées, et ce, même pour des concentrations de l'ordre du ppm atomique. Ce phénomène est appelé la Fragilisation Par Hydrogène (FPH) et a été mis en évidence pour la première fois par Johnson en 1875 [1].

La prévention de la FPH reste aujourd'hui un défi puisque celle-ci peut se présenter sous différentes formes [9]. Toutefois, un contrôle rigoureux de la FPH est fait à l'aide de normes pouvant détecter le moindre signe de FPH, notamment l'ASTM F-519 [3], l'ASTM G-129 [10] et l'AMS-QQ-P-416-E [4]. Dans ce projet, nous nous intéressons plus particulièrement aux normes ASTM F-519, le test de sensibilité des éprouvettes avec entailles (« notched bars » en anglais), et AMS-QQ-P-416-E, le test de FPH utilisé en production. Chaque mois, les bains de placage sont testés suivant ces normes et valident que les bains sont non fragilisants. Dans le cas où les tests démontrent que le bain de placage est fragilisant, toutes les pièces, ayant été placées dans ce bain doivent être placées en quarantaine. Il est alors du ressort du

fabricant de démontrer que le résultat du test ne provient pas de la FPH, sans quoi, il devra disposer des pièces par prévention. Certaines de ces pièces peuvent valoir entre 50 000 \$ à 100 000 \$, ce qui représente une énorme perte financière nette pour l'entreprise. S'il était possible de montrer que ces pièces sont non fragilisées à l'aide d'un test non destructif, ces pertes pourraient être évitées.

1.2 Problématique

Actuellement, plusieurs industriels en aérospatiale utilisent les normes ASTM F-519 et AMS-QQ-P-416-E pour valider que leurs bains de placage ne sont pas fragilisants. La norme ASTM F-519 est un test à charge soutenue effectué sur des éprouvettes avec entailles permettant de confirmer que celles-ci sont sensibles à la FPH. Ces éprouvettes peuvent alors être utilisées pour le test de FPH décrit par la norme AMS-QQ-P-416-E. Dans ce test standardisé, les éprouvettes avec entailles plaquées avec le revêtement potentiellement fragilisant sont placées sous traction soutenue à une charge correspondant à 75 % de la charge de rupture de l'éprouvette. En temps normal, cette charge ne devrait pas causer la rupture de l'éprouvette. Toutefois, en présence d'hydrogène dans l'acier, il est possible que cette charge mène à la rupture. La rupture peut être instantanée, mais elle peut aussi se produire après un certain délai, car l'hydrogène prend un certain temps à diffuser vers la zone de contrainte maximale. C'est pourquoi le test de traction est effectué pendant 200 heures. Pendant le test, 4 éprouvettes sont placées en série, et si deux éprouvettes se rompent avant 200 heures, le bain est considéré comme fragilisant. Si seulement une éprouvette se rompt, la charge est incrémentée à 80 %, 85 % et 90 % pour un temps de 2 heures pour chacune des charges. Si une autre éprouvette se rompt durant l'incrémentation, le bain est aussi considéré comme fragilisant. Les cas où une ou des éprouvettes se rompent à proximité de 200 heures sont critiques pour les industriels. La FPH détectée est-elle significative ? De plus, selon la norme AMS-QQ-P-416-E, un recuit de la pièce doit être effectué en moins de 4 heures après le placage, sans quoi la pièce est aussi considérée comme fragilisée. Cette dernière contrainte peut paraître étrange à première vue, mais rappelons que sans recuit, de grandes quantités d'hydrogène peuvent être emprisonnées dans la pièce. Est-il possible que l'hydrogène produise des dommages pendant le délai entre l'électrodéposition et le recuit ? Plus loin, nous verrons que certains placages comme le chrome peuvent induire de grandes concentrations d'hydrogène dans les pièces d'acier, ce qui n'est pas le cas pour les placages de cadmium ou de nickel. Ainsi, si la pièce contient certaines zones avec des contraintes résiduelles, est-il possible que l'hydrogène puisse diffuser vers ces contraintes et qu'il y ait propagation de fissure exactement comme lors du test de charge soutenue, même quand la pièce n'est pas sous charge et à température de la pièce ?

Comme mentionné plus haut, des pièces valant entre 50 000 \$ à 100 000 \$ sont placées aux rebuts s'il y a le moindre doute qu'elles puissent être fragilisées par hydrogène. Dans l'hypothèse où (i) la détection de la FPH est faite aux limites du test de charge soutenue, c.-à-d. rupture d'éprouvette(s) après près de 200 heures de test, ou (ii) qu'une contrainte industrielle n'ait pas permis d'effectuer le recuit en moins de 4 heures, serait-il possible de développer un détecteur non destructif ou une méthode alternative pour déterminer si la pièce est réellement fragilisée ? Pour répondre à cette question, l'hypothèse principale du projet et plusieurs objectifs sont définis et présentés dans les sections 1.3 et 1.4 qui suivent.

1.3 Hypothèse principale du projet

Avant de présenter l'objectif principal et les objectifs secondaires, il est important de rappeler l'hypothèse qui a rendu possible leur définition. L'hypothèse principale de ce travail est la suivante :

La concentration d'hydrogène dans un métal affecte (i) ses propriétés ÉlectroMagnétiques (EM), notamment sa conductivité électrique ou sa perméabilité magnétique relative, (ii) ses propriétés acoustiques comme la vitesse du son ou l'atténuation, ou (iii) d'autres propriétés physiques. On suppose qu'au moins une de ces propriétés physiques varie de façon suffisamment importante en présence d'hydrogène pour que l'on puisse détecter le changement à l'aide d'une technique de mesure non destructive.

Pour tester cette hypothèse, les méthodes non destructives EM (c.-à-d. des mesures par courants de Foucault) ou ultrasoniques sont utilisées. Dans le cadre de cette thèse, seulement la méthode non destructive EM est abordée. Les méthodes ultrasoniques ont été étudiées par nos partenaires de l'École de Technologie Supérieure (ÉTS)¹.

1.4 Les objectifs du projet

1.4.1 Objectif principal

L'objectif principal de ce projet est le suivant :

Évaluer si une méthode non destructive EM, c.-à-d. des mesures par courants de Foucault, permet de déterminer si une pièce d'acier haute résistance plaquée est fragilisée par hydrogène ou non.

Dans l'optique d'atteindre l'objectif principal de ce projet, il est nécessaire de définir plusieurs

1. Les partenariats de ce projet sont présentés à la section 1.5.

objectifs secondaires. Entre autres, l’atteinte de l’objectif principal passe par la mesure directe de l’hydrogène dans les échantillons pour déterminer sa localisation ainsi que le seuil critique de concentration d’hydrogène causant la FPH. De plus, la méthode non destructive doit être mise en place au laboratoire et modélisée adéquatement en vue de bien comprendre ce qui est réellement mesuré.

1.4.2 Objectifs secondaires

Les objectifs secondaires qui doivent être atteints avant d’attaquer l’objectif principal sont décrits ci-dessous.

1. *Discriminer la quantité d’hydrogène résidant dans l’acier de celle résidant dans le revêtement*

Le test de spectroscopie à désorption thermique (“Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)”) est l’outil de choix pour la détection d’hydrogène dans les métaux. Toutefois, il ne donne que la concentration d’hydrogène totale dans les échantillons. Une stratégie doit être élaborée pour discriminer la répartition de l’hydrogène situé dans l’acier et dans le revêtement.

2. *Déterminer le seuil critique de concentration d’hydrogène menant à la FPH*

La réalisation de cet objectif secondaire implique la combinaison de tests de traction à charge soutenue (“Sustained-Load Test (SLT)”), évaluant la FPH, et de TDS, évaluant la concentration d’hydrogène. Il faut aussi trouver des conditions de placage et de chargement en hydrogène qui produisent des échantillons qui sont proches du seuil de FPH.

3. *Investiguer l’impact du délai de recuit sur la FPH pour déterminer si une méthode non destructive peut être utile dans le cas particulier où le délai avant recuit est long*

Plusieurs normes stipulent qu’une pièce recuite avec un délai de plus de 4 heures après la fin du placage est plus susceptible de demeurer fragilisée après le recuit. L’étude rigoureuse de ce paramètre de production peut être réalisée en produisant volontairement un délai de recuit.

4. *Développer un modèle permettant de découpler les variations des propriétés EM du substrat (la pièce d’acier) de ceux du revêtement*

Puisque l’hydrogène dans l’acier cause la FPH, il faut être en mesure de découpler les variations de conductivité électrique et de perméabilité magnétique relative de l’acier de celles du revêtement avant de tirer des conclusions. Un modèle éléments finis de la mesure non destructive EM a été implémenté dans le logiciel commercial COMSOL afin d’atteindre cet objectif.

5. *Trouver une relation entre les variations des propriétés EM de l'acier et la concentration en hydrogène dans l'acier*

Pour réaliser cet objectif, il faut combiner la mesure TDS et la mesure non destructive EM. Une fois la relation établie, le test non destructif peut être utilisé pour déterminer la concentration d'hydrogène dans l'acier. Combiné avec l'objectif secondaire 2, il permet de déterminer de manière non destructive si une pièce plaquée est fragilisée par hydrogène ou non.

1.5 Partenaires industriels et académiques

Pour arriver à résoudre cette problématique, un projet CRIAQ (Consortium de recherche et d'innovation en aérospatiale au Québec) a été mis en place par trois partenaires industriels, c.-à-d. Bell Helicopter, Héroux-Devtek et Safran, et (ii) quatre partenaires académiques, c.-à-d. École de Technologie Supérieure - ÉTS (Département de Génie mécanique), Polytechnique Montréal (Départements de Génie électrique et Génie physique), Polytechnique Montréal (Département de Génie mécanique) et Université de Montréal - UdeM (Département de Physique). Une présentation détaillée des partenaires est donnée ci-dessous.

1.5.1 Partenaires industriels

Partenaires de **Bell Helicopter** : *Martin Salameh*, Spécialiste principal du personnel technique, et *Michel Dion*, Responsable de la recherche et de l'innovation.

Partenaires d'**Héroux-devtek** : *Martin Miller*, Matériaux et Procédés Spéciaux, *Cristina Del Vasto*, Spécialiste technique, *Arnaud Divialle*, Chef d'équipe R&T et *Marc Montreuil*, Directeur, Ingénierie des matériaux & procédés.

Partenaires de **Safran** : *Antonio Barbosa*, Directeur ingénierie, et *Alan Caceres*, Technicien en méthodes de placages.

1.5.2 Partenaires académiques

Partenaires de l'**ÉTS, Département de Génie mécanique** : *Martin Viens*, Professeur, *Ehsan Mohseni*, candidat au Ph.D et *Hamidreza Shahmiri*, candidat au Ph.D. Cette équipe utilise des techniques conventionnelles non destructives EM et ultrasoniques pour la détection d'hydrogène.

Partenaires de **Polytechnique Montréal, Département de Génie électrique et Génie physique** : *Frédéric Sirois*, professeur titulaire, *David Ménard*, professeur titulaire, et *Jo-*

nathan Bellemare, candidat au Ph.D. Cette équipe développe des techniques expérimentales non destructives EM pour la détection d'hydrogène.

Partenaires de **Polytechnique Montréal, Département de Génie mécanique** : *Myriam Brochu*, Professeure agrégée, et *Simon Laliberté-Riverin*, candidat au Ph.D. Cette équipe travaille sur l'effet mécanique de la FPH.

Partenaires de **l'UdeM, Département de Physique** : *Sjoerd Roorda*, Professeur titulaire, *Alexandre Désilets-Benoit*, Ph.D, et *Jean-Simon Larochelle*, M.Sc. Cette équipe examine le profil de concentration en hydrogène en surface des échantillons à l'aide de la « Nuclear Elastic Recoil Detection Analysis - NERDA ».

1.6 Organisation de la thèse

L'organisation de la thèse par articles est classique et comprend : (i) une revue de littérature, (ii) la méthodologie du travail de recherche, (iii) la présentation des trois articles, (iv) une discussion générale, (v) une conclusion, (vi) une bibliographie et (vii) les annexes. La revue de littérature présente dans un premier temps l'effet de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux, plus particulièrement sur les aciers haute résistance, ce que l'on nomme la FPH. Par la suite, les notions de transport de l'hydrogène dans les métaux sont abordées, notamment le piégeage de l'hydrogène et les équations de diffusion-piégeage. Enfin, les méthodes typiques de détection directe de l'hydrogène ainsi que les méthodes potentielles pour la détection non destructive sont présentées. La méthodologie du travail de recherche présente : (i) des schémas détaillés de la méthodologie utilisée pour réaliser les trois articles, (ii) les appareils et montages utilisés pour effectuer toutes les mesures du travail de recherche, et (iii) le lien entre les objectifs et les trois articles.

Chacun des trois articles est placé dans un chapitre distinct. La discussion générale utilise les résultats et les conclusions des trois articles pour expliquer comment chacun des objectifs secondaires a été atteint, et plus particulièrement, l'impact du délai de recuit ainsi que les bris après 100 heures sur le SLT. Enfin, l'atteinte de l'objectif principal ainsi que les opportunités à exploiter pour la suite de ce projet sont discutées. Tous les travaux complémentaires n'étant pas essentiels à la présentation du document, mais utiles dans la compréhension des méthodes, appareils et autres, sont présentés en annexe.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Nous proposons ici une revue de littérature de la FPH et une synthèse des méthodes de détection de l'hydrogène dans les métaux. Dans les dernières années, plusieurs auteurs ont écrit des revues très complètes sur les thèmes importants de la FPH, tels que son impact sur les propriétés mécaniques d'une multitude d'aciers [11], les mécanismes de fragilisation [9,12] et la mobilité de l'hydrogène [2]. La seconde moitié de la revue de littérature expose les techniques de détection directe de l'hydrogène telles que la TDS, la perméation électrochimique, ainsi que les techniques de détection indirecte potentielles telles que la mesure par courants de Foucault, l'effet thermoélectrique et les mesures acoustiques. Il est bien entendu que cette revue ne représente qu'une fraction de l'immensité de la littérature disponible. En 2016, Bhadeshia a recensé un total de 38 000 articles en lien avec la FPH [2].

2.1 La fragilisation par hydrogène

La FPH rend les matériaux plus fragiles, du moins en apparence, comme nous le verrons plus loin. Ce sont les métaux (nickel, titane, aluminium, aciers...) qui sont affligés par la FPH puisqu'ils sont ductiles [9]. Dans un premier temps, nous exposons l'effet macroscopique de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux. Par la suite, nous présentons les mécanismes microscopiques HELP, HEDE et AIDE, définis à la section 2.1.2, qui reviennent le plus souvent dans la littérature. Ces derniers permettent d'expliquer les différents faciès de rupture obtenus en présence d'hydrogène. Finalement, la dernière sous-section décrit les équations décrivant la diffusion de l'hydrogène dans les métaux, ainsi que son importance dans la FPH.

2.1.1 Effets de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des métaux

Plusieurs articles détaillent l'effet de l'hydrogène sur les courbes de traction [13–15]. Dong *et al.* [13] chargent leurs échantillons en hydrogène par électrolyse de l'eau dans des solutions d'acide sulfurique. Pour varier la concentration en hydrogène, ils chargent les 4 échantillons d'acier X100 pendant 0, 1, 5 et 8 heures dans une solution de concentration 0,5 M, en utilisant une densité de courant de 20 mA/cm². Les courbes de traction résultantes sont présentées à la figure 2.1. Ces résultats permettent de conclure que :

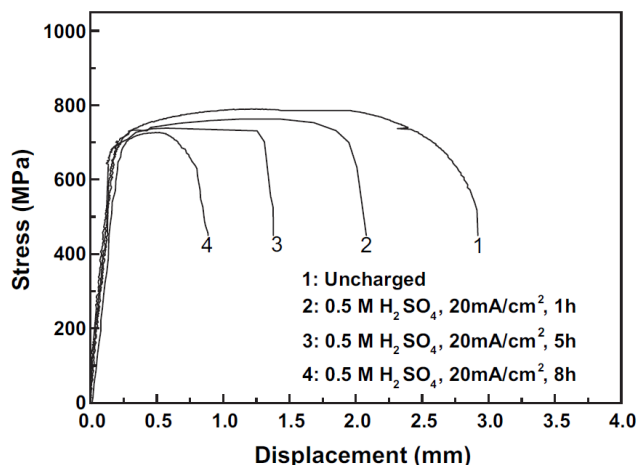


Figure 2.1 Courbes de traction d'acier X100 chargé en hydrogène par électrolyse dans l'acide sulfurique 0.5 M et pour une densité de courant de 20 mA/cm². Plusieurs temps de chargement en hydrogène (0, 1, 5 et 8 heures) sont utilisés pour produire différentes concentrations en hydrogène. (1) Échantillon non chargé (0 h) ; (2) chargé 1 h ; (3) chargé 5 h ; (4) chargé 8 h. Adapté de Dong *et al.* [13].

1. La résistance maximale diminue légèrement avec le temps de chargement en hydrogène ;
2. L'allongement à la rupture et la ténacité diminuent avec le temps de chargement ;
3. Le module d'Young et la limite d'élasticité ne sont pas affectés.

Le second point relate une diminution de ténacité, donc le matériau devient plus fragile. Cela explique pourquoi on nomme « fragilisation par hydrogène » la détérioration des propriétés mécaniques causée par la présence d'hydrogène. Toutefois, nous verrons plus loin que cette fragilisation n'est pas due au blocage des dislocations comme dans un matériau fragile.

Verbeken *et al.* [14] effectue des tests de traction à taux d'élongation variables (0,05 mm/min et 5 mm/min). Les échantillons d'acier TRIP (Transformation Induced Plasticity) et HSLA (High-Strength Low-Alloy) sont préalablement chargés en hydrogène dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M à une densité de courant de 2,65 mA/cm² durant 2 heures. La figure 2.2a montre les courbes de traction de l'acier TRIP. Encore une fois, la ténacité est fortement réduite par la présence d'hydrogène. De plus, peu importe si l'échantillon contient de l'hydrogène ou non, la ténacité est réduite pour le taux de chargement le plus lent. La figure 2.2b montre que l'hydrogène n'a pas d'effet sur la ténacité de l'acier HSLA pour une vitesse de chargement de 5 mm/min. Toutefois, une vitesse de chargement de 0.05 mm/min réduit la ténacité. Une conclusion importante ressort de ces expériences :

- Dans certains cas, l'hydrogène doit avoir le temps de diffuser pour avoir un impact mécanique.

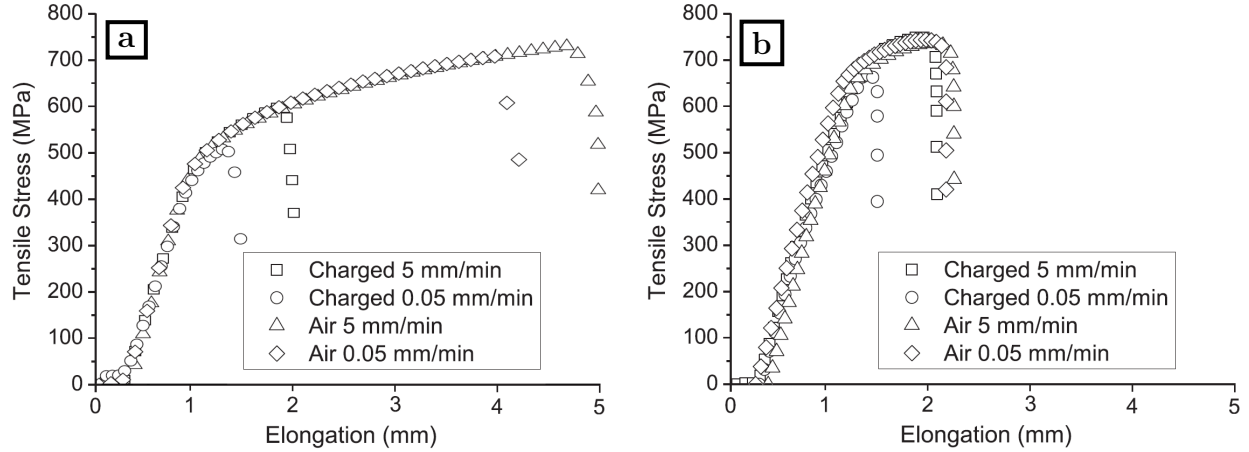


Figure 2.2 Courbes de traction effectuées à différents taux d'élongation (A : 0,05 mm/min et 5 mm/min) pour des échantillons chargés en hydrogène (Charged) et non chargés (Air) ; (a) Courbes de traction pour l'acier TRIP ; (b) Courbes de traction pour l'acier HSLA. Adapté de Verbeken *et al.* [14].

Troiano arrive à la même conclusion en utilisant des éprouvettes avec entailles plaquées au cadmium¹ [16]. Lorsque placées en traction sous charge constante, les éprouvettes se brisent après un certain délai. Wang *et al.* [17] ont démontré quantitativement que plus la concentration en hydrogène dans l'acier est grande, moins il faut de temps pour que les éprouvettes se rompent.

Le test de traction à charge constante est un test standardisé dans les normes ASTM F-519 [3] et AMS-QQ-P-416E [4]. En résumé, les éprouvettes sont préalablement plaquées pour évaluer le potentiel de FPH du placage. Ensuite, les éprouvettes sont chargées en série de 4 sur un banc de traction à une charge équivalent à 75 % de la charge maximale l'entaille, c.-à-d. 75 % de la ("Notch Fracture Strength (NFS)"). Si toutes les éprouvettes soutiennent la charge pendant 200 heures, le placage est considéré comme non fragilisant. Ce test mécanique sera utilisé abondamment dans cette thèse comme référence pour évaluer macroscopiquement l'effet de la FPH. Il sert aussi d'indicateur du degré de FPH des échantillons, dépendamment du temps nécessaire pour observer la fracture (« time to failure »), ou, s'il brise avant l'atteinte de la charge de 75 %, nous parlerons de « load at failure ». Un autre test souvent utilisé dans l'évaluation de la FPH est le test à augmentation lente de la contrainte, appelé « slow strain test » [7]. Il est standardisé dans la norme ASTM G-129 [10]. Ces deux derniers tests permettent de prendre en compte la diffusion de l'hydrogène durant la mise en charge.

1. L'électrodéposition de cadmium introduit de l'hydrogène pendant le placage. D'autres placages ont aussi le même effet et peuvent introduire plus ou moins d'hydrogène dans l'échantillon.

D'autres auteurs ont investigué l'impact de l'hydrogène sur les propriétés mécaniques comme la fatigue (Murakami *et al.* [18]), la dureté (Djukic *et al.* [19]) ou l'allongement à la rupture et la réduction de section (San Marchi [11]). Ces effets mécaniques permettent d'évaluer si un métal est affecté par la FPH. Toutefois, les tests mécaniques ne donnent pas les concentrations en hydrogène responsables de la FPH. Des tests de détection directe de l'hydrogène doivent être utilisés dans ce cas. Ces tests sont présentés plus loin dans la revue de littérature.

2.1.2 Mécanismes microscopiques et atomiques responsables de la FPH

L'hydrogène dans les métaux affecte indéniablement leurs propriétés mécaniques. La littérature sur le sujet s'avère très imposante. Toutefois, existe-t-il un ou plusieurs mécanismes microscopiques permettant de comprendre et d'unifier toutes ces manifestations macroscopiques ? Pour répondre à cette question, les chercheurs ont observé à l'échelle microscopique l'impact de l'hydrogène sur la microstructure des faciès de rupture de différents métaux [9,12]. Ces observations ont mené à la proposition de plusieurs mécanismes microscopiques pour expliquer la FPH. Parmi ceux-ci, les trois mécanismes suivants sont les plus couramment cités dans les publications :

- HELP : Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity [12,20–24]
- HEDE : Hydrogen-Enhanced DEcohesion [16,25–27]
- AIDE : Adsorption-Induced Dislocation Emission [9,28]

Le mécanisme (HELP) Le mécanisme HELP soutient que l'hydrogène facilite le mouvement des dislocations et la déformation plastique du matériau. Ce mécanisme proposé initialement par Beachem [20] a été confirmé visuellement par Ferreira *et al.* [21] suite aux travaux de Birnbaum et Sofronis [22]. À l'aide d'un microscope électronique à transmission, Ferreira observe un amas de dislocations entassées à un joint de grains lorsqu'un échantillon est sous contrainte mécanique. La contrainte est fixée à une valeur inférieure à l'initiation du mouvement des dislocations. L'emplacement initial des dislocations est indiqué par les lignes noires numérotées en noir de 1 à 7 sur la figure 2.3. Toutefois, lorsqu'un gaz d'hydrogène est introduit dans la chambre d'observation, un déplacement de toutes les dislocations est observé. La position finale des dislocations est indiquée par les lignes blanches numérotées en blanc de 1 à 7. Ferreira conclut alors que la présence d'hydrogène dans les métaux augmente la mobilité des dislocations.

À l'aide de simulation par dynamique moléculaire, Matsumoto *et al.* [29,30] a investigué l'impact de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations et sur leur capacité à piéger l'hydrogène. La figure 2.4a montre l'énergie des sites disponibles pour l'hydrogène autour d'une

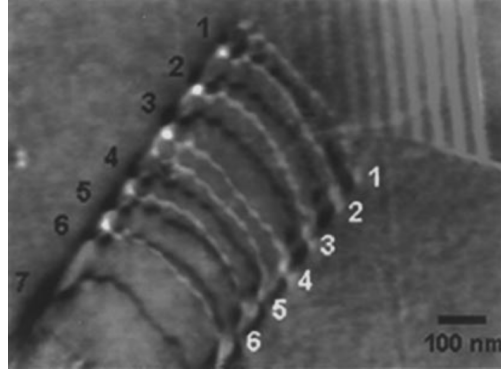


Figure 2.3 Mouvement des dislocations entassées à un joint de grain sous l'effet d'une pression d'hydrogène et d'une contrainte mécanique. Les lignes noires numérotées en noir représentent l'emplacement initial des dislocations. Les lignes blanches numérotées en blanc représentent l'emplacement final des dislocations, après leur déplacement sous atmosphère d'hydrogène. L'échantillon est sous une contrainte inférieure à la contrainte nécessaire au déplacement des dislocations. Les dislocations ne se déplacent qu'en présence d'hydrogène. Adapté de Ferreira *et al.* [21].

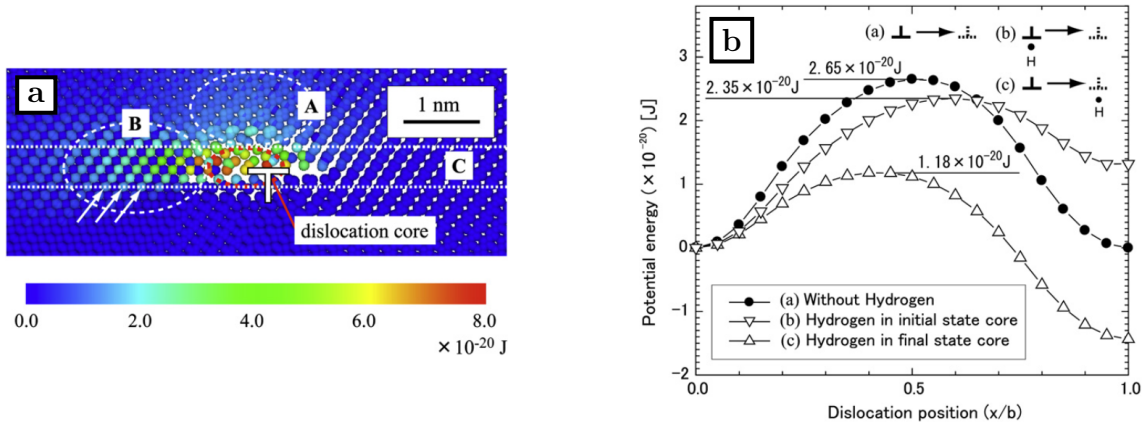


Figure 2.4 Simulation de la dynamique de l'hydrogène avec les dislocations ; (a) Énergie des pièges à proximité d'une dislocation. La couleur rouge indique un piège de haute énergie et la couleur bleue, un piège de faible énergie ; (b) Énergie d'activation nécessaire pour initier le mouvement des dislocations en présence ou en absence d'hydrogène. Adapté de Matsumoto *et al.* [29].

dislocation. Les sites tétraédriques et octaédriques représentés en bleu restent peu avantageux énergétiquement par rapport aux sites proches du cœur de la dislocation. La figure 2.4b montre qu'en présence d'hydrogène, l'énergie d'activation initiant le mouvement des dislocations peut diminuer de moitié, dépendamment de l'emplacement de l'hydrogène. Ces calculs sont cohérents avec la théorie HELP.

Le mécanisme HEDE En 1926, Pfeil [25] conclut que l'hydrogène réduit la cohésion entre les atomes à différentes interfaces comme les joints de grain, inclusions ou phases, mécanisme qu'on nommera HEDE. Troiano [16], Oriani [26] Gerberich *et al.* [27] et d'autres ont par la suite tenté d'expliquer la réduction de la cohésion atomique. Toutefois, d'après Gerberich *et al.* [27], le mécanisme HEDE est nécessaire à la rupture par FPH, mais doit être accompagné du mécanisme HELP. Dans un premier temps, le mécanisme HELP réduit le facteur de concentration de contrainte, car le mouvement des dislocations adoucit le rayon en tête de fissure. Toutefois, la concentration de contrainte est transposée à 20 nm de cet endroit. Cette zone de contrainte étant favorable à l'hydrogène, il y diffuse. C'est alors que le mécanisme HEDE crée la décohésion et la propagation de la fissure. L'observation de ce mécanisme n'a pas été faite directement comme pour le mécanisme HELP. Il reste donc une cause possible de la FPH selon Robertson et Birnbaum [12, 23] (partisans de la théorie HELP).

Des calculs de l'énergie de cohésion en présence et en absence d'hydrogène dans la matrice confirment la possibilité du mécanisme HEDE. À l'aide du cycle de Born-Haber et de la DFT (Density functional theory), Jiang et Carter [31] ont calculé l'énergie de cohésion de surface γ_s en fonction de la concentration surfacique d'hydrogène Θ_H , par exemple à l'interface de joints de grain. Θ_H est défini comme le ratio d'atomes d'hydrogène par atomes de fer à la surface. Pour des valeurs de $\Theta_H = 0$, $\Theta_H = 0.25$, $\Theta_H = 0.5$ et $\Theta_H = 1$, le calcul de γ_s vaut 2,43 J/m², 1,87 J/m², 1,29 J/m² et 0,46 J/m², respectivement. L'énergie de surface γ_s diminue plus la concentration surfacique Θ_H augmentent. L'hydrogène réduit donc la cohésion des atomes de fer, ce qui est cohérent avec la théorie HEDE.

Le mécanisme AIDE Le mécanisme AIDE, introduit par Lynch [28], est relativement nouveau par rapport aux deux précédents. Un peu comme Gerberich *et al.* [27], Lynch propose un mécanisme nécessitant le mécanisme HELP et HEDE, mais où l'hydrogène adsorbé en surface est responsable de l'émission de dislocation en tête de fissure, d'où « Adsorption-Induced Dislocation Emission ».

Lors d'une rupture ductile en l'absence d'hydrogène, il y a formation d'une zone plastique en tête de fissure. Dans cette zone, les dislocations augmentent le rayon de la tête de fissure réduisant la concentration de contrainte. Cependant, la coalescence de dislocations devant la tête de fissure crée des microvides. La fissure peut donc se propager dans ces microvides lorsqu'ils deviennent assez importants, comme sur la figure 2.5a. Sur le faciès de rupture, d'importantes cupules pourront être observées comme sur la figure 2.6a. Lynch [9] propose que l'hydrogène adsorbé en tête de fissure favorise l'émission de dislocation et la formation de microvides plus près de la tête de fissure comme sur la figure 2.5b. La fissure peut alors se propager à plus basse contrainte, car le rayon en tête de fissure demeure petit. Les cupules

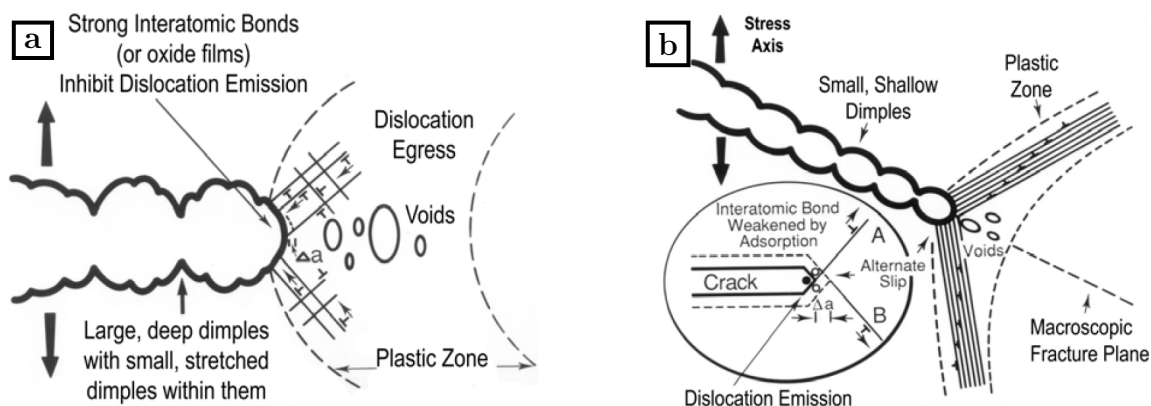


Figure 2.5 Déformation plastique en tête de fissure en absence et en présence d'hydrogène (mécanisme AIDE) ; **(a)** En absence d'hydrogène, la concentration de contrainte en tête de fissure produit des microvides par accumulation de dislocations. Lorsque ceux-ci deviennent assez importants, ils permettent à la fissure de se propager. Le faciès de rupture obtenu contient alors des cupules profondes en surface semblable à des cratères, comme présentées à la figure 2.6a ; **(b)** En présence d'hydrogène, les microvides peuvent se former très proche de la tête de fissure, car l'hydrogène favorise l'émission de dislocations. La fissure peut alors se propager par des microvides moins importants. Le faciès de rupture contient alors des cupules peu profondes, comme présentées à la figure 2.6b. Adapté de Lynch [9].

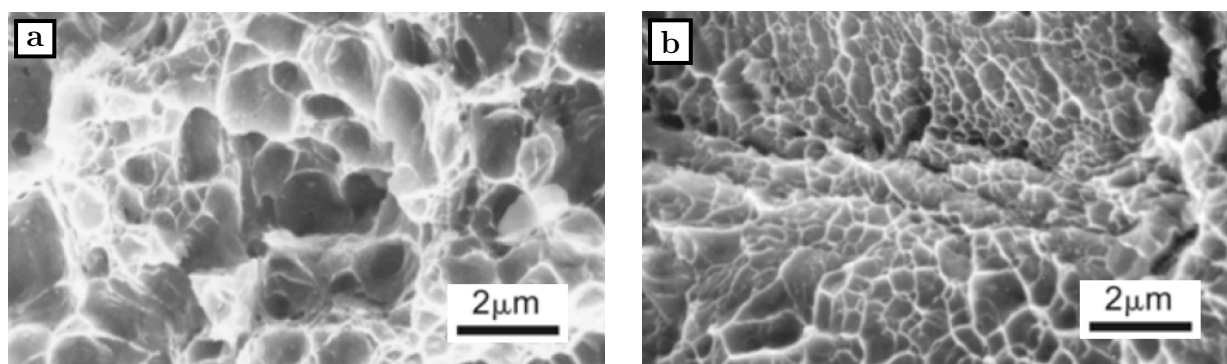


Figure 2.6 Faciès de rupture en présence et en absence d'hydrogène pour l'acier D6aC ; **(a)** En absence d'hydrogène, la déformation plastique est plus prononcée comme en témoignent les cupules profondes ; **(b)** En présence d'hydrogène, ce dernier facilite la déformation plastique, qui est alors moins prononcée comme en témoignent les cupules moins profondes. Adapté de Lynch [9].

observées sur le faciès de rupture seront alors plus petites et moins profondes qu'en absence d'hydrogène comme sur la figure 2.6b. L'atout majeur de ce mécanisme est qu'il parvient à expliquer les faciès de rupture transgranulaire et intergranulaire avec cupules contrairement aux mécanismes HELP et HEDE.

2.1.3 Explication de différents faciès de rupture par les mécanismes HELP, HEDE et AIDE

La rupture d'une éprouvette durant un essai de traction laisse deux faciès qui donnent de l'information sur le type de rupture. La figure 2.7 montre les types de rupture les plus courants. Le premier, figure 2.7a, est une rupture transgranulaire ductile. Celle-ci se produit lorsque la cohésion des joints de grain est meilleure que la cohésion de la matrice et que les dislocations sont assez mobiles pour produire une déformation plastique comme les cupules de la figure 2.7a en témoignent. Le second, figure 2.7b, est une rupture transgranulaire fragile. Dans ce cas, la déformation plastique n'apparaît pas et la rupture au travers des joints de grain est planaire. Le troisième, figure 2.7c, est une rupture intergranulaire fragile. Cette fois, la cohésion des joints de grain est inférieure à celle de la matrice et le faciès de rupture expose les joints de grain. L'absence de cupules indique la fragilité de la rupture. Il est aussi possible d'avoir une rupture intergranulaire ductile, sujet du prochain paragraphe.

L'insertion d'hydrogène dans la structure des métaux modifie les faciès de rupture. Précédemment, nous avons montré, figure 2.6, que les cupules résultantes dans la déformation plastique étaient réduites en profondeur par la présence d'hydrogène, cela étant expliqué par le phénomène AIDE. Dans certains cas, le faciès de rupture peut passer de transgranulaire ductile à intergranulaire ductile en présence d'hydrogène. Cela s'explique par une présence accrue d'hydrogène aux joints de grains favorisant l'émission de dislocations à cet endroit et créant des cupules sur les grains, figure 2.8a. Parfois, la déformation plastique est tellement

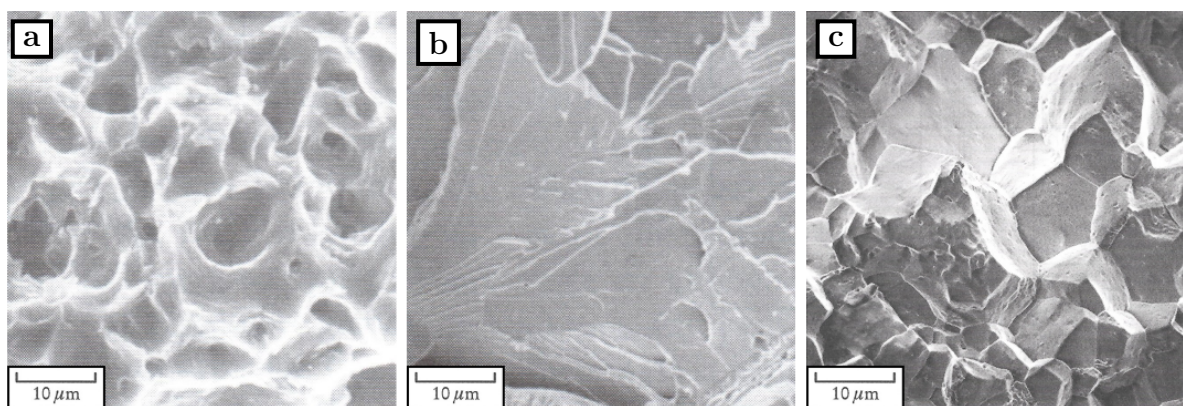


Figure 2.7 Différents types de faciès de rupture de base ; **(a)** Rupture transgranulaire ductile. Ce faciès de rupture témoigne d'une forme déformation plastique ; **(b)** Rupture transgranulaire fragile. Ce faciès de rupture traversant les grains de la microstructure ; **(c)** Rupture intergranulaire fragile. Ce faciès de rupture témoigne de la décohésion des grains sans déformation plastique. Adapté de Bailon [32].

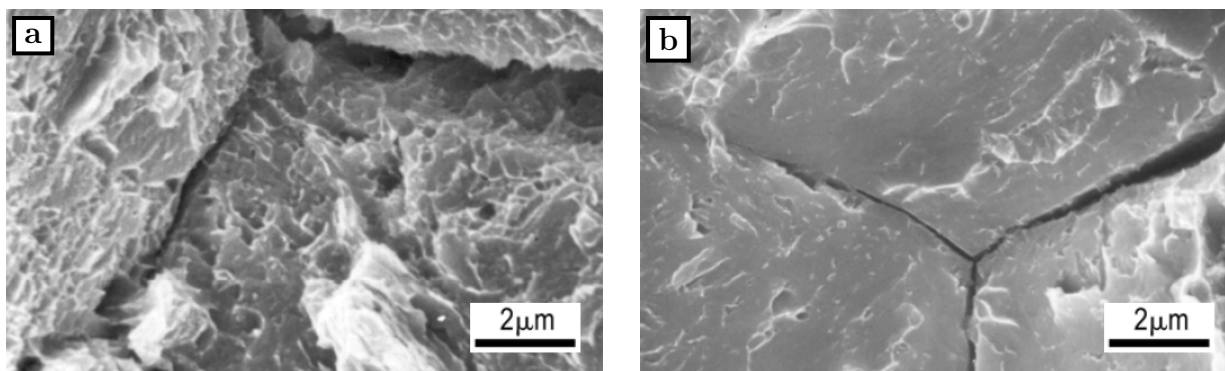


Figure 2.8 Rupture intergranulaire en présence d'hydrogène ; **(a)** La rupture intergranulaire est ductile dans ce cas, car on observe la présence de cupules à la surface des grains ; **(b)** La rupture intergranulaire semble fragile. Toutefois, en regardant de plus près, Lynch observe de petites cupules, suggérant une certaine plasticité. Adapté de Lynch [9].

favorisée par l'hydrogène que la rupture semble intergranulaire fragile, figure 2.8b. Toutefois, comme Lynch [9] le mentionne, la plupart des chercheurs n'observent pas la surface avec un agrandissement assez élevé pour voir les petites cupules de déformation plastique en surface. Dans tous les cas, il est possible d'expliquer ces faciès de rupture par le mécanisme AIDE.

Les partisans de la théorie HELP comme Robertson *et al.* [12] s'intéressent à la microstructure sous un faciès de rupture intergranulaire. Ils y trouvent une accumulation très importante de dislocations, figure 2.9a. Robertson regarde aussi 3 mm sous le faciès de rupture intergranulaire et constate une concentration moins importante de dislocations que directement

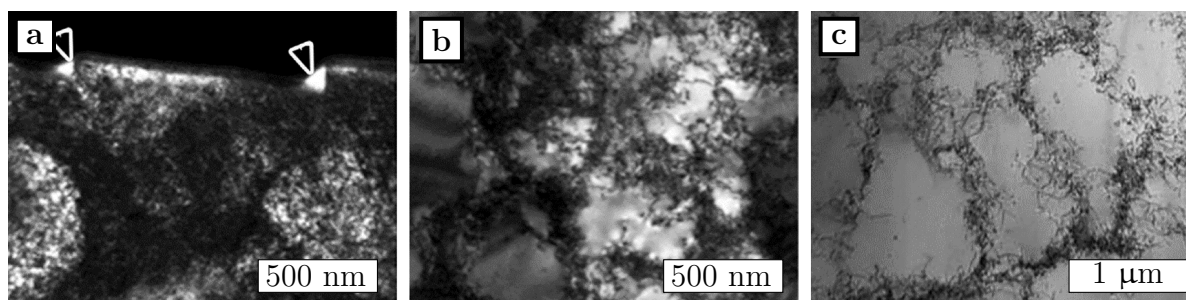


Figure 2.9 Observation de la quantité de dislocations après une rupture intergranulaire ; **(a)** En présence d'hydrogène directement sous un faciès de rupture intergranulaire ; **(b)** 3 mm sous le faciès de rupture intergranulaire ; **(c)** En absence d'hydrogène sans rupture de l'échantillon présentant des dislocations aux joints de grain. Les échantillons sont placés à une contrainte équivalente et on observe une accumulation de dislocations plus importante en présence d'hydrogène surtout immédiatement sous la surface. Adapté de Robertson *et al.* [12].

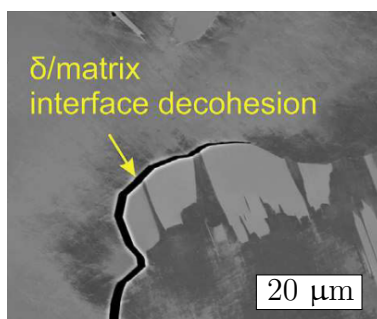


Figure 2.10 Décohésion entre deux interfaces résultant du mécanisme microscopique HEDE pour un alliage Ni-Nb 718 en présence d’hydrogène. Adapté de Tarzimoghadam *et al.* [33].

sous la surface, figure 2.9b. Lorsqu’il compare ces deux résultats avec un échantillon sans hydrogène ayant subi une déformation semblable, figure 2.9c, il conclut que l’émission et le déplacement des dislocations est plus faciles en présence d’hydrogène. De ces observations, Robertson conclut que le mode de rupture est produit par une augmentation locale de la plasticité en présence d’hydrogène. Il devient alors un abus de langage de parler de fragilisation par hydrogène puisque le matériau ne devient pas plus fragile, mais plutôt plus ductile en présence d’hydrogène.

Lynch et Robertson s’accordent pour dire que certains faciès de rupture ne peuvent s’expliquer par les théories AIDE et HELP. Par exemple, la figure 2.10 montre la propagation d’une fissure entre deux phases de l’alliage 718 de Ni-Nb en présence d’hydrogène. Le passage d’une phase à une autre crée des pièges à hydrogène de haute énergie et une quantité importante s’y accumule. L’hydrogène diminue alors la cohésion et permet la propagation de la fissure. Il s’agit alors du mécanisme HEDE.

En résumé :

- Les mécanismes présentés permettent généralement d’expliquer les faciès de rupture observés en présence d’hydrogène.
- Il ne faut pas oublier qu’un faciès de rupture référence (sans hydrogène) doit toujours être utilisé pour identifier le bon mécanisme.

2.1.4 Importance du transport de l’hydrogène dans la FPH

Les pièges à hydrogène Les pièges à hydrogène sont les défauts que l’on retrouve dans la microstructure comme les lacunes, les dislocations, les joints de grain, les précipités ou les inclusions. Chaque défaut est caractérisé par une énergie d’activation E_a indiquant son pouvoir de piégeage. Par exemple, les principaux pièges dans l’acier 4340 sont les dislocations

et les joints de grain, ayant une énergie d'activation de 17-27 kJ/mol [34] et les inclusions de sulfure de manganèse (MnS), ayant une énergie d'activation de 72 kJ/mol [35]. La caractérisation des énergies d'activation nécessite plusieurs mesures TDS. Nous y reviendrons plus loin dans la section 2.2.2. Lorsque l'hydrogène se retrouve piégé, il peut mener à la FPH dans les dislocations (HELP) ou dans les joints de grain, les précipités ou les inclusions (HEDE).

Un précipité jouant un grand rôle dans la susceptibilité des aciers haute résistance à être fragilisée est l'austénite. Les aciers comme le 300M, 4340 ou l'AerMet100 sont des aciers martensitiques. Ils sont conçus à partir d'une phase austénitique qui est brutalement refroidie, produisant alors de la martensite. Lors du refroidissement rapide, une fraction de l'austénite, appelée l'austénite résiduelle, ne se transforme pas en martensite. Figueroa et Robinson [7] ont démontré que la martensite de l'AerMet100 est entourée d'austénite agissant comme un puits à hydrogène empêchant la diffusion. Cela se reflète sur le coefficient de diffusion de l'AerMet100, valant 10^{-9} cm²/s, par rapport à 8×10^{-8} cm²/s pour l'acier 300M [7]. Toutefois, lorsque la pièce est soumise à des contraintes, il est possible que l'austénite se transforme en martensite et qu'elle libère son hydrogène [36].

La diffusion de l'hydrogène dans les métaux Normalement, sans le piégeage de l'hydrogène dans les défauts, la diffusion de l'hydrogène dans un métal est décrite par l'équation de la diffusion (2.1) qui suit :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + D_L \nabla^2 C_L = 0, \quad (2.1)$$

où C_L est la concentration en hydrogène dans les sites interstitiels L , et D_L est le coefficient de diffusion. Toutefois, Oriani [26] a démontré que la présence de défauts dans la microstructure du métal modifie l'équation de la diffusion comme suit :

$$\frac{\partial C_L}{\partial t} + D_L \nabla^2 C_L = - \sum_{n=1}^N \frac{\partial C_T^n}{\partial t}, \quad (2.2)$$

où C_T^n est la concentration en hydrogène dans le n ème piège et N est le nombre de pièges dans la microstructure. L'équation (2.2) néglige la diffusion entre les pièges. L'équation (2.2) contient maintenant des termes sources à droite, soit un pour chaque piège. Dans le cas où $\frac{\partial C_T^n}{\partial t}$ est positif, l'hydrogène est piégé $L \rightarrow T$, et lorsque $\frac{\partial C_T^n}{\partial t}$ est négatif, l'hydrogène se dépiège $T \rightarrow L$.

Chaque terme source de l'équation (2.2) comprend alors le taux de piégeage ($L \rightarrow T$) et le taux de dépiégeage ($T \rightarrow L$) de l'hydrogène présenté dans l'équation suivante :

$$\left. \frac{\partial C_T^n}{\partial t} \right|_{L \rightarrow T} = \nu_t^n e^{\frac{-E_{LT}^n}{RT}} \theta_L N_T^n (1 - \theta_T^n) \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial C_T^n}{\partial t} \right|_{T \rightarrow L} = \nu_d e^{\frac{-E_{TL}^n}{RT}} C_T^n, \quad (2.3)$$

où ν_t^n est le taux d'essai de piégeage, ν_d^n est le taux d'essai de dépiégeage, E_{LT}^n est l'énergie de piégeage, E_{TL}^n est l'énergie de dépiégeage, $\theta_L = \frac{C_L}{N_L}$ est la fraction de sites interstitiels occupés, $\theta_T = \frac{C_T^n}{N_T^n}$ est la fraction des pièges n occupés, N_L est le nombre de sites interstitiels et N_T^n est le nombre de pièges de type n . Notons que l'équation (2.3) découle des approximations suivantes : (i) $\theta_L \ll 1$, c'est-à-dire que les sites interstitiels sont presque vides et (ii) $N_T^n \ll N_L$, c'est-à-dire que le nombre de pièges est négligeable par rapport au nombre de sites interstitiels. Le taux de variation de la concentration dans le piège n est donné par l'équation suivante :

$$\frac{\partial C_T^n}{\partial t} = \kappa^n \theta_L N_T^n (1 - \theta_T^n) - \lambda^n C_T^n, \quad (2.4)$$

où on utilise $\kappa^n = \nu_t^n e^{\frac{-E_{LT}^n}{RT}}$ et $\lambda^n = \nu_d e^{\frac{-E_{TL}^n}{RT}}$ pour obtenir une équation plus compacte. Les équations (2.2) et (2.4) permettent de décrire le piégeage-diffusion de l'hydrogène dans différents matériaux, connaissant les paramètres suivants : ν_t^n , ν_d^n , E_{LT}^n , E_{TL}^n , N_L , N_T^n et D_L , contrairement à seulement D_L pour la diffusion simple. L'équation (2.2) demeure mathématiquement simple, cependant la non-connaissance de plusieurs paramètres limite son utilisation [37].

En pratique, l'équation (2.1) contient moins de paramètres et est plus simple à résoudre. C'est pourquoi un coefficient de diffusion effectif tenant compte du piégeage est généralement utilisé. Par exemple, le fer pur, contenant très peu de pièges à hydrogène, possède un coefficient de diffusion de l'hydrogène à température pièce de $D_{Fe}^H = 7.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ selon Zakroczymski [38,39]. Grabke trouve une valeur similaire avec $D_{Fe}^H = 5.12 \times 10^{-8} e^{\frac{4150 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}}$, soit $D_{Fe}^H = 9.3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ à température pièce [40]. Toutefois, dans des aciers contenant une quantité importante de pièges comme les aciers 4340 et 300M, la diffusion est ralentie et les coefficients de diffusion effectifs sont de $2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [41] et $8.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ [42], respectivement. Toutefois, si la température des échantillons est assez élevée ou si les pièges sont saturés, le coefficient de diffusion de l'hydrogène de ces aciers devrait s'approcher de celui du fer pur [39].

2.1.5 Chargement des échantillons en hydrogène

Chargement sous atmosphère d'hydrogène Une des deux méthodes employées pour charger des échantillons en hydrogène consiste à les placer sous atmosphère d'hydrogène. Différents paramètres peuvent influencer le chargement, tel que la température, la pression,

le temps et la concentration [43]. La concentration maximale ou la solubilité c_H en hydrogène du métal à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression et de la température, dérivée par Wipf [44], est donnée par l'équation suivante :

$$c_H = K e^{\frac{\Delta H}{k_B T}} \sqrt{p}, \quad (2.5)$$

où K est une constante à déterminer pour le métal ($\text{mol}/(\text{mol} \cdot \text{Pa}^{\frac{1}{2}})$), ΔH est l'enthalpie de solution de l'hydrogène dans le métal (J), k_B est la constante de Boltzmann (J/K), T est la température (K) et p est la pression du gaz d'hydrogène (Pa). Lorsque l'équation (2.5) est écrite de manière plus compacte avec $K_S = K e^{\frac{\Delta H}{k_B T}}$, on retrouve l'équation de Sieverts [45].

Les métaux ayant une enthalpie positive possèdent une solubilité très importantes à température de la pièce. C'est le cas du titane, niobium, palladium et de plusieurs autres métaux. Ils peuvent même atteindre des ratios stoechiométriques entiers comme le palladium 1H:1Pd [46] ou le titane 2H:1Ti [47]. C'est aussi le cas de l'hydru de magnésium (2H:1Mg), qui est utilisé pour le stockage de l'hydrogène puisqu'il est léger [48]. Dans le cas du fer, l'enthalpie est négative et sa solubilité à température de la pièce est relativement faible, soit ~ 1 ppm masse [49]. Toutefois, cela est amplement suffisant pour causer la fragilisation par hydrogène des aciers haute résistance comme le 4340. Wang *et al.* [17] ont démontré que le seuil de fragilisation de l'acier 4135 (similaire au 4340) n'était que d'une fraction de ppm masse, soit environ 1 ppm atomique. De plus, notons que la présence de pièges peut augmenter significativement la solubilité dans le cas des aciers [50].

Chargement par électrolyse de l'eau La seconde méthode de chargement consiste à utiliser le métal à charger en hydrogène comme cathode pendant l'électrolyse. Un schéma de l'électrolyse de l'eau est présenté à la figure 2.11. Dans le cas de l'électrolyse, la solution ionique ne contient pas d'ions métalliques, et seulement l'hydrogène est réduit à la cathode. L'hydrogène peut alors : (i) se recombiner à la surface en dihydrogène et quitter la surface sous forme de bulle, ou (ii) diffuser dans la cathode. Les paramètres pouvant influencer le chargement sont le type d'électrolyte [1], la densité de courant, le temps de chargement [13], la température et la préparation de surface [43]. Un tableau résumé de plusieurs recettes utilisées pour le chargement en hydrogène dans la littérature est donné par Verbeken *et al.* [43]. En général, l'électrolyte contient de l'acide sulfurique [13, 14, 51], de l'acide chlorhydrique [1], du NaCl [43] ou du NaOH [7]. À cela, on ajoute souvent un catalyseur favorisant l'absorption de l'hydrogène, souvent un oxyde de métal [13], comme pour les hydrures métalliques [48], ou du thiourée, empêchant la recombinaison de l'hydrogène sous forme de bulle.

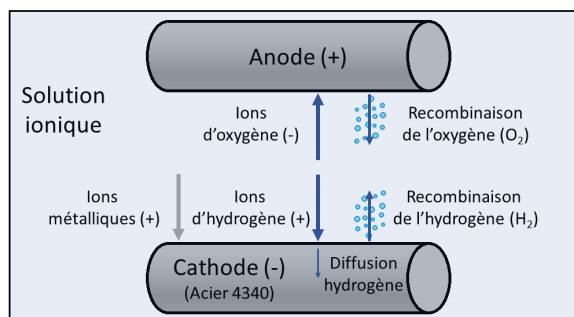


Figure 2.11 Représentation schématique de l'électrodéposition d'un revêtement métallique. Dans le cas où la solution ionique contient des ions métalliques, ceux-ci sont réduits à la surface de la cathode et produisent le revêtement. En absence d'ions métalliques, il n'y a que des ions d'hydrogène réduits à la surface, c'est l'électrolyse de l'eau. Cette technique est utilisée pour le chargement direct en hydrogène des échantillons.

Protection contre la corrosion par revêtements électrodéposés L'ajout de revêtements de protection contre la corrosion pour l'acier est crucial. Il existe différents revêtements protecteurs comme le brunissage (« black oxide ») ou les revêtements métalliques produits par électrodéposition ou projection thermique (« HVOF »). Lorsque produit par électrodéposition, le revêtement peut entraîner un autre problème pour l'acier, la FPH. Pendant l'électrodéposition (figure 2.11), l'anode et la cathode sont placées dans une solution contenant les ions métalliques. Lorsqu'un courant est appliqué, celui-ci est transporté dans la solution par les ions métalliques, de même que les ions d'hydrogène et d'oxygène. Les ions métalliques sont réduits à la surface de la cathode et produisent le placage. Les ions d'hydrogène réduits à la cathode se recombinent majoritairement en H_2 et s'échappent sous forme de bulles, tandis qu'une faible partie diffuse dans le placage et l'acier. Les ions d'oxygène se recombinent majoritairement en O_2 , mais oxyde aussi la surface de l'anode.

Le ratio du courant qui est utilisé pour le placage sur le courant total est appelé l'efficacité du courant cathodique ("Cathode Current Efficiency (CCE)"). Le reste du courant est utilisé pour produire de l'hydrogène. Lorsque le potentiel de réduction standard est plus grand que 0 V^2 , comme pour l'argent ($+0.799 \text{ V}$) et le cuivre ($+0.337 \text{ V}$), pratiquement aucun hydrogène n'est produit. La réduction des ions métalliques est favorisée est la CCE est proche de 100 %. Si le potentiel de réduction standard se situe entre -1 V et 0 V , il est toujours possible d'électrodéposer des métaux, cependant la CCE diminue grandement. Par exemple, le cadmium (-0.403 V) a une CCE entre 85 et 98 % [8] et le chrome (-0.910 V), une CCE entre 10 et 25 % [52]. En deçà de 1 V , l'électrodéposition n'est pas possible comme pour le magnésium (-2.37 V) et l'aluminium (-1.66 V).

2. Nous prenons l'électrode d'hydrogène comme potentiel de référence.

Les placages de cadmium et de chrome sont donc susceptibles d'introduire de l'hydrogène durant le placage. Dans le cas du placage de chrome, il peut contenir entre 0.5 et 5 % atomique en hydrogène [8, 53]. Dans le cas du placage de cadmium, c'est son coefficient de diffusion de l'hydrogène à température pièce ($< 10^{-14}$ m²/s) [54] qui est critique pour la FPH. Celui-ci est trois ordres de grandeur plus petits que ceux des aciers 4340 et 300M et emprisonne l'hydrogène dans la pièce d'acier. Pour soulager la FPH, un recuit à 190 °C pendant 23 heures est imposé par les normes ASTM F-519 [3] et AMS-QQ-P-416E [4]. De plus, celui-ci doit être effectué en moins de 4 heures après le placage toujours selon ces mêmes normes. Troiano a démontré que plus le temps de recuit était long sur un échantillon plaqué au cadmium, plus la charge à la rupture s'approche de la NFS et plus l'éprouvette résiste longtemps à une certaine charge appliquée (x % de la NFS) [16, 55]. Toutefois, il a aussi démontré que pour certains types de placage, le recuit ne parvenait pas à soulager la FPH [16].

Éléments clés sur le transport de l'hydrogène dans les métaux

- Les pièges à hydrogène dans la microstructure des métaux affectent la diffusion de l'hydrogène et augmentent leur solubilité.
- L'hydrogène peut être introduit dans les métaux sous atmosphère gazeuse ou par électrolyse de l'eau.
- Dans le cas de l'électrodéposition, l'hydrogène est aussi réduit à la surface et celui-ci peut diffuser dans l'échantillon pour créer la FPH.

2.2 Méthodes de détection directe de l'hydrogène

De toutes les propriétés des métaux, les propriétés mécaniques sont celles qui sont le plus affectées par la présence d'hydrogène. Cela explique bien pourquoi les tests mécaniques sont abondamment utilisés dans la détection de la FPH. Cependant, ces tests s'avèrent généralement de longue durée et qualitatifs, dans le sens où il n'y a pas d'information sur les quantités d'hydrogène en jeu. Il est tout de même possible d'aller chercher de l'information supplémentaire grâce au faciès de rupture. L'obtention rapide et quantitative de l'hydrogène introduit dans les aciers 4340 et 300M devient alors importante pour la compréhension de la FPH.

Deux méthodes de détection de l'hydrogène bien connues et utilisées abondamment dans la littérature sont : (i) la perméation électrochimique, permettant d'évaluer les propriétés de transport des métaux et (ii) la spectroscopie à désorption thermique, permettant d'évaluer la concentration en hydrogène et l'énergie d'activation des pièges. Cependant, la méthode TDS ne permet pas d'obtenir un profil spatial de l'hydrogène, mais seulement la concentration totale dans chacun des pièges.

Plusieurs autres techniques de détection directe ou non destructive de l'hydrogène, peu utilisées, sont aussi envisageables dans la détection d'hydrogène dans les métaux, par exemple, la mesures par courants de Foucault [56], les mesures acoustiques [57], la « Secondary-Ion Mass Spectrometry (SIMS) » [58], la « Neutron Elastic Recoil Detection Analysis (NERDA) » [59, 60], et bien d'autres. Dans cet ouvrage, la perméation électrochimique, la spectroscopie à désorption thermique, la mesures par courants de Foucault, les mesures acoustiques et la NERDA sont décrits plus en détail.

2.2.1 Perméation électrochimique

La perméation électrochimique consiste à faire passer de l'hydrogène à travers une membrane métallique dont on désire connaître les propriétés de transport. Le délai entre l'entrée et la sortie de l'hydrogène permet d'évaluer le coefficient de diffusion de l'hydrogène. La méthode de choix pour effectuer la perméation électrochimique est la méthode de la double cellule électrochimique présentée à la figure 2.12a, développé par Devanathan et Stachurski [41, 61].

La cellule électrochimique est séparée en deux côtés par la membrane métallique qu'on désire caractériser. D'un côté, l'entrée de l'hydrogène est faite par électrolyse de l'eau, où la membrane métallique agit comme cathode (Cathode_E). Un courant I_E est fourni par l'anode d'entrée (Anode_E). La majorité de ce courant produit des bulles de dihydrogène à la surface d'entrée de la membrane métallique I_B . Toutefois, une petite fraction du courant I_P^E

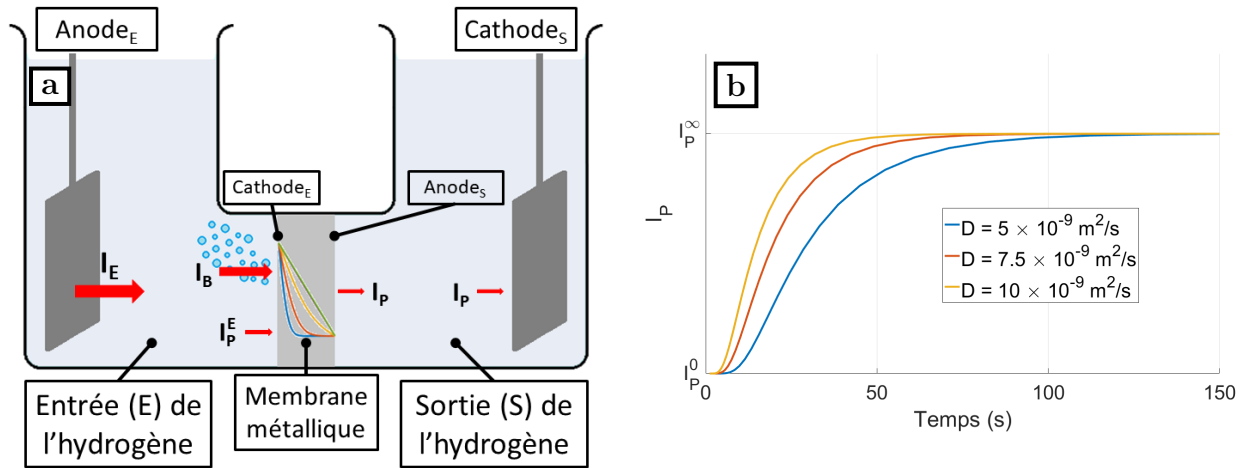


Figure 2.12 La perméation électrochimique est utilisée pour mesurer les coefficients de diffusion de différents métaux; (a) Montage de perméation électrochimique, aussi appelé cellule électrochimique double, utilisée par Devanathan et Stachurski [41, 61]; (b) Courant de perméation mesuré à la sortie de la membrane métallique en fonction de son coefficient de diffusion pour une membrane métallique de 1 mm.

correspond à l'hydrogène qui diffuse à l'intérieur de la membrane métallique. Du côté sortie de l'hydrogène, le courant de perméation I_P , provenant de l'hydrogène ayant traversé la membrane métallique, est mesuré. Bien sûr, la polarisation entre la membrane métallique (Anode_S) et la cathode de sortie (Cathode_S) doit être inférieure à la valeur permettant l'électrolyse de l'eau.

L'hydrogène entrant dans la membrane ne diffuse pas instantanément du côté sortie de l'hydrogène. Sa diffusion est contrôlée par le transport dans la membrane. Les courbes en bleu, rouge, jaune et verte inscrites dans la membrane métallique indiquent la concentration spatiale dans la membrane pour $D = 7.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ pour les temps 1 s, 5 s, 18 s et 100 s, respectivement. Après seulement 1 s, l'hydrogène se situe majoritairement à l'entrée de la membrane (courbe bleu, figure 2.12a) et le courant I_P est pratiquement nul comme indiqué sur la figure 2.12b. Plus l'hydrogène progresse dans la membrane plus le courant I_P augmente jusqu'à atteindre le régime permanent I_P^∞ . Les courbes de la figure 2.12b montre le courant de perméation I_P en fonction du temps et du coefficient de diffusion de l'hydrogène. Lorsqu'une mesure du courant I_P est effectuée, il est possible de retrouver le coefficient de diffusion de l'hydrogène en ajustant ces courbes aux valeurs de I_P obtenues.

L'équation donnant les courbes de la figure 2.12b s'écrit comme suit :

$$\frac{I_P - I_P^0}{I_P^\infty - I_P^0} = \frac{2L}{\sqrt{\pi Dt}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 L^2}{4Dt}\right), \quad (2.6)$$

où D est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la membrane métallique et L est l'épaisseur de la membrane métallique. Cette équation est une généralisation proposée par Zakroczymski dans le cas où I_P^0 n'est pas nul [39]. Lorsque I_P^0 n'est pas nul, on parle plutôt de montée partielle de I_P . Cette méthode utilisée par Zakroczymski [38, 39] est une variante de celle de Devanathan et Stachurski. Dans cette méthode, un préchargement de 24 heures est effectué, afin d'atteindre un régime permanent, et cela permet de : (i) préparer la surface à l'entrée de l'hydrogène et à ne pas limiter la diffusion, et (ii) obtenir une meilleure évaluation de la diffusion en saturant les pièges et en maintenant la saturation. Notons que l'importance du préchargement pour l'activation de la surface avait aussi été notée par Devanathan et Stachurski. Enfin, la préparation de surface par sablage et/ou gravure chimique est tout aussi importante [38, 39, 41, 61], afin qu'une barrière de surface ne vienne pas fausser la valeur du coefficient de diffusion mesuré.

En résumé :

- La perméation électrochimique permet l'évaluation des propriétés de transport de l'hydrogène dans les métaux.
- Lors du chargement initial, la morphologie de la surface et les pièges dans le matériau peuvent fausser la mesure du coefficient de diffusion de l'hydrogène.
- Une préparation de surface adéquate doit être effectuée pour ne pas fausser la mesure du coefficient de diffusion.

2.2.2 Spectroscopie à désorption thermique

La mesure TDS consiste à mesurer la désorption de l'hydrogène ou d'autres gaz en solution solide dans un matériau en fonction de la température. Il y a deux principales raisons qui expliquent la désorption de l'hydrogène hors de son matériau hôte : (i) la concentration en hydrogène à la surface de l'échantillon est nulle puisque l'hydrogène s'y recombine en dihydrogène et s'échappe sous forme gazeuse [62] ce qui crée un gradient de concentration permettant à l'hydrogène de diffuser la surface et (ii) avec l'augmentation de la température, l'hydrogène possède tôt ou tard l'énergie nécessaire pour s'échapper des pièges de la microstructure.

Un montage typique de la mesure TDS est présenté à la figure 2.13a. L'échantillon est inséré dans un enceinte étanche, dans ce cas-ci, un tube de quartz. Ce dernier est centré à l'intérieur d'un four pour la chauffe. Un thermocouple est placé près de l'échantillon pour mesurer sa température. Le vide dans le tube de quartz est créé par un système de pompage comprenant une pompe primaire et une pompe turbomoléculaire. Enfin, le taux de désorption d'hydrogène

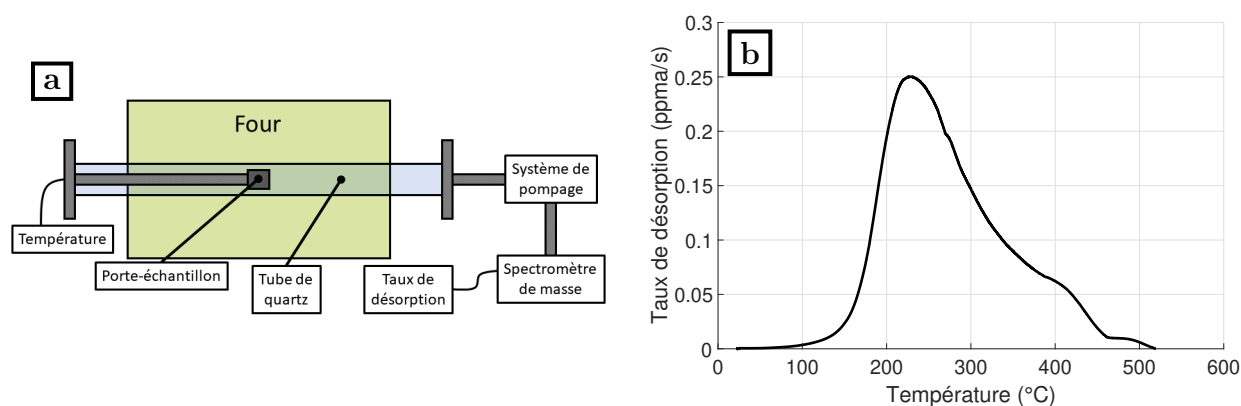


Figure 2.13 Montage de la mesure TDS et données obtenues ; **(a)** Montage TDS permettant la mesure du taux de désorption en fonction de la température de l'échantillon ; **(b)** Courbes TDS du taux de désorption en fonction de la température pour un échantillon plaqué au chrome.

est mesuré par un spectromètre de masse. La chromatographie en phase gazeuse pourrait aussi être utilisée pour la mesure du taux de désorption. Un exemple d'une courbe TDS obtenue à l'aide du montage TDS à un taux de chauffe de $\phi = 2$ °C/min est donné à la figure 2.13b. L'aire sous la courbe divisée par le taux de chauffe donne la concentration totale dans l'échantillon, dans ce cas-ci, 1180 ppma.

La figure 2.14a illustre les différents puits d'énergie ou sites où peuvent se retrouver les atomes d'hydrogène. E_{diff} représente l'énergie pour passer d'un site octaédrique ou tétraédrique à un autre, soit l'énergie pour diffuser dans la structure cristalline. E_d représente l'énergie de dépiégeage (nommée l'énergie d'activation E_a dans ce travail) permettant à l'hydrogène de s'échapper d'un piège. Chacun de ces pièges possède une énergie d'activation différente, ce qui permet de les découpler lors d'une mesure TDS. Kissinger [63] utilise une relation empirique (2.7) pour décrire le taux de désorption de gaz en solution,

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x)^n e^{\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.7)$$

où A est le taux d'essai (Hz), $x(t)$ la fraction d'hydrogène s'étant échappée du piège d'énergie E_a en fonction du temps, n un facteur empirique appelé « ordre de la réaction », E_a l'énergie d'activation (J/mol), R la constante des gaz parfaits et T la température (K). L'allure de la courbe résultante, pour un taux de chauffage constant ϕ et différentes E_a , apparaît à la figure 2.14b pour $n = 1$.

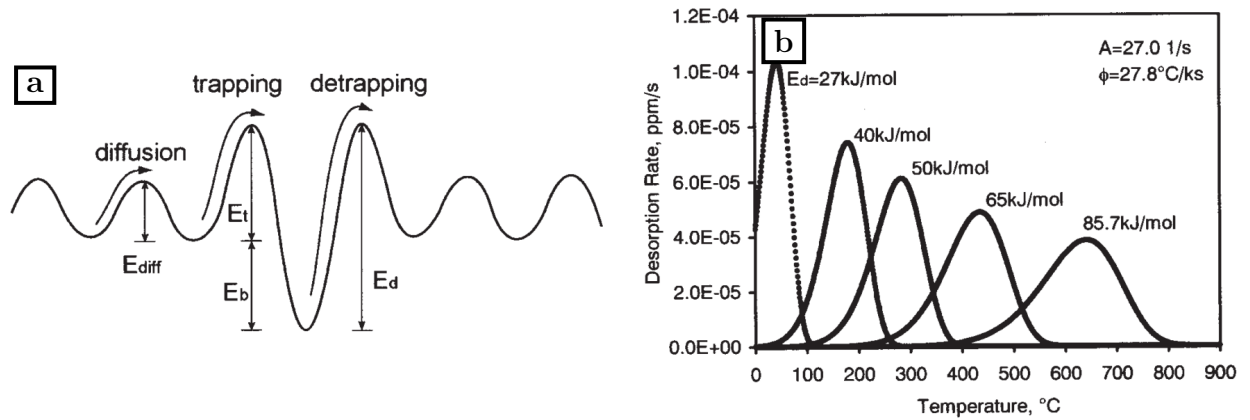


Figure 2.14 Évaluation des énergies d'activation des pièges à hydrogène par TDS ; (a) Représentation schématique des différentes énergies pour un piège quelconque où E_{diff} est l'énergie de diffusion, E_t l'énergie de piégeage, E_d l'énergie de dépiégeage et E_b l'énergie de liaison du piège ; (b) Taux de désorption en fonction de la température pour différentes énergies d'activation. Adapté de Wei *et al.* [64].

Kissinger démontre aussi qu'il est possible d'obtenir l'énergie d'activation E_a indépendamment de n avec l'équation,

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_a}{R}, \quad (2.8)$$

où ϕ est le taux de chauffe ($^{\circ}\text{C/s}$) et T_m est la température où la désorption est maximale pour un certain ϕ . Cette dernière est utilisée par Lee *et al.* [34, 35] pour déterminer les énergies d'activation des dislocations, joints de grain et inclusions dans l'acier 4340. Tarzi-moghadam *et al.* [33] l'utilise pour les E_a de l'alliage 718 de Ni-Nb. Toutefois, cette méthode requiert des TDS faites à différents taux de chauffe ϕ sur différents échantillons supposés semblables pour obtenir une simple énergie d'activation. Pour simplifier l'approche, Wei *et al.* [64] propose d'utiliser $n = 1$ dans l'équation (2.7), ce qui est vrai pour les métaux, et d'utiliser directement l'équation (2.7) pour déduire l'énergie d'activation des différents pièges. Grâce à cette approximation, il réussit à obtenir $E_a = 85,7$ kJ/mol pour les pièges de TiC, ce qui est semblable à l'énergie $E_a = 86,9$ kJ/mol trouvée avec l'équation (2.8) par Lee *et al.* [34]. Plusieurs articles récents utilisent la méthode de Wei, et certains la comparent avec la méthode de Kissinger et arrivent à des énergies semblables dans des aciers et alliages d'aluminium [65–68].

Turnbull *et al.* [62] propose un modèle plus complexe utilisant les équations de diffusion-piégeage d'Oriani (c.f. équations (2.2) à (2.4), section 2.1.4). McNabb et Foster [69] avait déjà proposé un tel modèle dans une version simplifiée. Toutefois, l'étude reste simplement mathématique et n'est pas fréquemment utilisée dans la littérature. Une des raisons pour cela est que le nombre de paramètres à connaître et à ajuster est beaucoup plus important que pour les équations (2.7) et (2.8). D'autres articles plus récents proposent des modèles utilisant les équations de diffusion-piégeage [70, 71].

Wei discute sous quelles conditions il est possible de négliger la diffusion et le repiégeage [64]. Premièrement, en utilisant la distance de diffusion d'un échantillon $x = \sqrt{2Dt}$, il calcule que, pour $x = 5$ mm, un temps de 430 s à 25 $^{\circ}\text{C}$ et 220 s à 150 $^{\circ}\text{C}$ est requis pour que l'hydrogène s'échappe de l'échantillon, sachant que

$$D = D_0 e^{\frac{-E_{diff}}{RT}}, \quad (2.9)$$

où $D_0 = 7,23 \times 10^{-8}$ m²/s et $E_{diff} = 5,69$ kJ/mol, soit l'énergie nécessaire pour passer d'un site interstitiel à un autre. Si les temps de diffusion de 430 s et de 220 s sont convertis avec un taux de chauffe de 2 $^{\circ}\text{C/min}$, cela n'équivaut qu'à un décalage de 14 $^{\circ}\text{C}$ et 8 $^{\circ}\text{C}$,

respectivement. La diffusion décale donc la courbe TDS, mais le décalage devient de moins en moins important lorsque la température augmente. Deuxièmement, il argumente que le repiégeage ne devrait pas affecter la désorption, car le temps pour retrouver l'équilibre entre l'hydrogène diffusif (c.-à-d. l'hydrogène diffusant dans les sites interstitiels) et l'hydrogène piégé est beaucoup plus grand que le taux de désorption. Avec ces approximations, il est possible de démontrer que les équations (2.2) et (2.4) de diffusion-piégeage d'Oriani se résume à l'équation (2.7) de Kissinger [64].

2.2.3 SIMS et NERDA

Plusieurs autres méthodes permettent la détection directe de l'hydrogène, mais comportent des limitations faisant qu'elles sont moins utilisées en pratique. Par exemple, la résonance magnétique nucléaire permet la détection directe de l'hydrogène. Cependant, les métaux étant conducteurs, la profondeur de pénétration des radiofréquences ne permet pas de sonder en profondeur [59]. On peut faire le même constat pour les méthodes : (i) « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy -(LIBS) », pouvant ablater jusqu'à quelques dizaines de microns, mais étant peu sensible à l'hydrogène [59], (ii) « Secondary Ion Mass Spectroscopy - (SIMS) » où la détection est aussi sensible, mais peu profonde [58], ou (iii) « Neutrons Elastic Recoil Detection Analysis - (NERDA) », étant sensible à l'hydrogène, mais jusqu'à $\sim 1 \mu\text{m}$ de profondeur [60].

Une avancée récente réalisée grâce aux méthodes SIMS et NERDA est la mise en évidence du profil de concentration en hydrogène dans des échantillons plaqués au cadmium. La méthode SIMS mesure les ions gravés par un faisceau d'ions dans un spectromètre de masse. La résolution de l'appareil est de quelques nanomètres et la profondeur de mesure peut atteindre jusqu'à quelques dizaines de micromètres. La figure 2.15a montre le profil de concentration en hydrogène dans le cadmium, avant 800 s de « sputtering time », et dans le fer, après 800 s de « sputtering time », pour des échantillons plaqués au cadmium l'un recuit et l'autre non recuit [58]. La figure 2.15a montre qu'il y a 4 fois plus d'hydrogène à l'interface cadmium-fer que dans le placage pour un échantillon non recuit. À partir de l'interface, la concentration diminue rapidement jusqu'à la concentration du placage, mais il serait intéressant voir la concentration plus profondément. Dans le cas de l'échantillon recuit, la concentration en hydrogène diminue immédiatement après l'interface. Puisqu'il n'y a généralement pas de fragilisation dans les échantillons recuits [3], la concentration mesurée dans le fer doit être proche de 0.

Dans le cas de la méthode NERDA, peu d'études sont disponibles. Une des études disponibles effectuées par Larochelle permet aussi de confirmer qu'il y a présence d'une grande concentra-

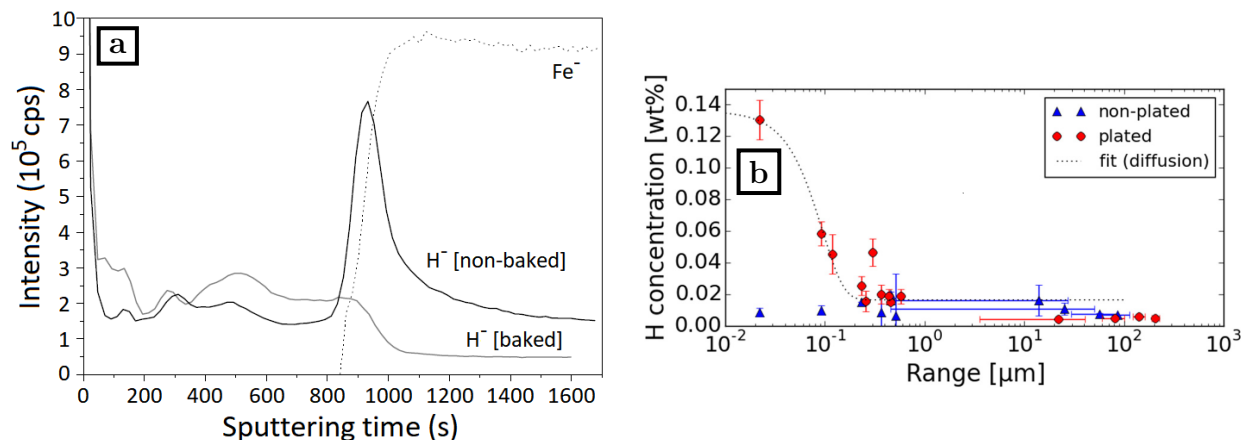


Figure 2.15 Mesures SIMS et NERDA de l'hydrogène en surface pour des échantillons plaqués au cadmium ; (a) Mesure SIMS en présence du placage, montrant que les échantillons non recuits contiennent un pic d'hydrogène à l'interface acier-cadmium, adapté de Kossoy *et al.* [58] ; (b) Mesure NERDA, montrant que les échantillons plaqués et décapés contiennent un pic d'hydrogène en surface, adapté de Larochelle *et al.* [60].

tion en hydrogène à l'interface cadmium-fer [60]. Dans ce cas, la mesure a été effectuée sur un échantillon plaqué et décapé et sur un échantillon non plaqué. Puisque la méthode NERDA ne peut atteindre que des profondeurs de $\sim 1 \mu\text{m}$, une coupe en biseau a été effectuée pour les profondeurs entre $1 \mu\text{m}$ et $1000 \mu\text{m}$. Il est important de mentionner que cette technique suppose que l'hydrogène ne désorbe pas en l'absence de placage, de même qu'après la coupe en biseau, ce qui semble peu probable au vu des résultats obtenus dans cette thèse.

2.3 Méthodes de détection non destructive de l'hydrogène

2.3.1 Détecteur à base de palladium

Dans les métaux, l'absorption d'hydrogène se produit selon 2 mécanismes différents : (i) l'hydrogène peut former un hydrure, comme dans le cas du chrome et du palladium, ou (ii) la structure cristalline du métal hôte n'est pas compacte, ce qui permet la diffusion de l'hydrogène [8]. Dans le cas du palladium, le ratio entre le nombre d'atomes d'hydrogène et de palladium peut être aussi élevé que 1 atome d'hydrogène pour 1 atome de palladium (1 000 000 ppma). Otterson démontre que, lorsque le ratio hydrogène/palladium varie de 0 à 0.7, la résistivité augmente linéairement jusqu'à atteindre pratiquement le double de la résistivité initiale [46]. Il est possible que la relation soit différente pour les autres métaux, mais aucune donnée n'a pu être trouvée à ce sujet dans la littérature. Toutefois, en prenant le palladium comme référence, nous pouvons supposer que la variation de conductivité élec-

trique pour les autres métaux est d'environ 0,00015 %/ppma. La relation complète entre le ratio hydrogène/palladium et la variation de la de résistivité est tracée à la figure 2.16.

Cette propriété du palladium ouvre la porte pour son utilisation comme détecteur d'hydrogène. Plusieurs articles [72–74] étudient les propriétés du palladium en présence d'hydrogène, notamment : (i) son temps de réponse ou (ii) sa sensibilité à basse pression d'hydrogène. Récemment, un dispositif de détection de pression partielle d'hydrogène dans l'atmosphère a été commercialisé par la compagnie H2scan. Notons toutefois que ce dispositif, formé d'une mince couche de palladium de quelques dizaines de nanomètre [72], est optimisé pour la détection d'hydrogène en minimisant l'effet de la diffusion et en maximisant l'effet de variation de résistance de la couche. Évidemment, cette méthode de détection n'est pas applicable dans le cas qui nous concerne, mais elle a été introduite ici pour nous guider dans les principes de détection.

Le défi de cette thèse est donc gigantesque puisque nous tentons (i) de mesurer des variations de propriétés EM sur une géométrie non optimisée à cet effet, (ii) la variation de conductivité électrique est potentiellement de l'ordre de 0,00015 %/ppma alors que l'on s'attend à des concentrations en hydrogène assez faibles (donc problème de sensibilité de la mesure), et (iii) il y a absence de référence absolue, c.-à-d. il n'est pas possible d'avoir deux échantillons identiques dont l'un contenant de l'hydrogène et l'autre non. Il faudra donc trouver des solutions originales pour surmonter ces défis. Dans les sections qui suivent, les méthodes de détection non destructive potentielle sont présentées.

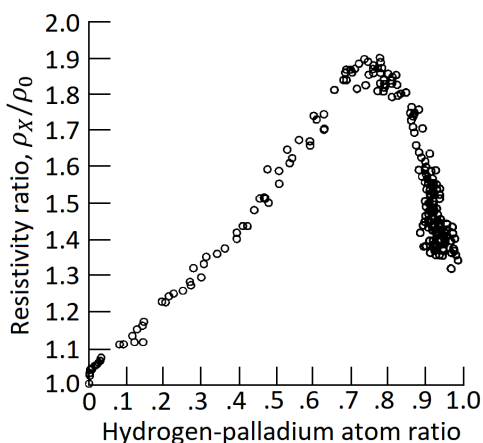


Figure 2.16 Effet de la concentration en hydrogène sur la résistivité du palladium. La résistivité du palladium augmente linéairement avec la concentration en hydrogène jusqu'à un ratio de 0.7 H:1 Pd (700 000 ppma), où elle vaut approximativement le double de la résistivité sans hydrogène. Après un ratio de 0.7 H:1 Pd, la résistivité du palladium redescend en suivant une relation plus ou moins linéaire.

2.3.2 Mesures par courants de Foucault

La mesures par courants de Foucault, ou plus simplement réponse en fréquence, permet de sonder de façon indirecte les propriétés électriques et magnétiques des matériaux. Puisque la profondeur pénétration des champs électromagnétiques dans un métal diminue avec la fréquence, phénomène connu sous le nom d'effet de peau, cela nous donne un mécanisme pour déduire la conductivité électrique et la perméabilité magnétique à différentes profondeurs dans le matériau. Dans le cas où l'hydrogène induirait des variations des propriétés électriques et magnétiques, on pourrait penser à utiliser la mesures par courants de Foucault pour détecter la concentration en hydrogène dans les métaux.

C'est ce que Lasseigne *et al.* [75,76] et Koenig *et al.* [56] ont étudié dans les aciers X80 utilisés notamment dans les oléoducs. Le chargement en hydrogène des échantillons, présenté à la figure 2.17a, est effectué sous atmosphère gazeuse à des pressions entre 0,8 et 7 MPa et à une température de 400 °C. Suite au chargement, l'échantillon est immédiatement refroidi dans un mélange de glace sèche et d'acétone, et un revêtement d'étain est déposé pour piéger l'hydrogène. Le temps de chargement en hydrogène peut varier de 1 heure à 14 jours afin d'atteindre les concentrations en hydrogène désirées. Les mesures électromagnétiques sont faites à basse fréquence, 100 Hz, donnant une profondeur de pénétration de ~ 5 mm pour l'acier X80, soit le diamètre de l'échantillon. Il s'agit donc d'une mesure sur le volume entier, ce qui est compatible avec le fait que l'hydrogène devrait être uniformément distribué par le chargement de longue durée sous atmosphère d'hydrogène. Pour la mesure, l'échantillon est placé dans un solénoïde de 16 tours, ~ 15 mm de diamètre et 4 cm de longueur. La mesure de la concentration en hydrogène est faite à l'aide d'un LECO Hydrogen Determinator, qui mesure le débit d'hydrogène par un changement de conductivité thermique.

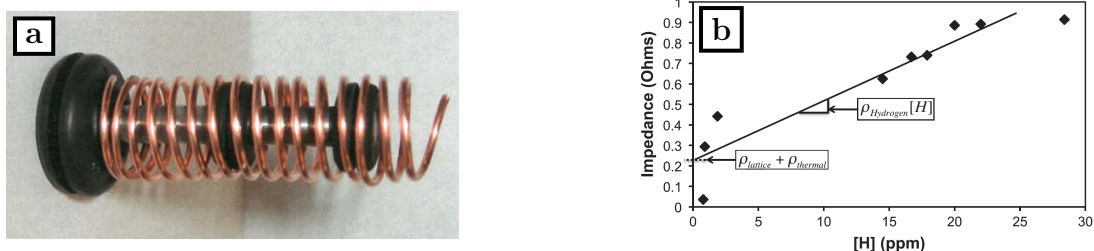


Figure 2.17 Mesures par courants de Foucault sur des échantillons chargés en hydrogène ; (a) Montage expérimental où l'échantillon d'acier X80 est placé dans un solénoïde. Les dimensions de l'échantillon sont de 5 mm de diamètre et de 4 cm de longueur. Les dimensions du solénoïde sont de 15 mm de diamètre et 4 cm de longueur, et celui-ci comprend 16 tours ; (b) Variation d'impédance en fonction de la concentration en hydrogène dans les échantillons. Adapté de Lasseigne *et al.* [75].

La figure 2.17b montre la relation obtenue par les auteurs entre la concentration en hydrogène dans l'échantillon et son impédance. Plus la concentration en hydrogène est élevée, plus son impédance semble aussi l'être, ce qui semble cohérent, car on s'attend à ce que les impuretés diminuent la conductivité électrique. Toutefois, ce graphique reste difficile à interpréter, car même en l'absence d'hydrogène, l'échantillon et le solénoïde devraient avoir une impédance. Par conséquent, la valeur initiale mesurée ne devrait pas se trouver à 0 Ohm. De plus, la valeur finale du graphique est 1 Ohm. Cela suggère que c'est plutôt un graphique normalisé et non directement lié à l'impédance totale du montage. Finalement, trop peu d'informations sont données dans l'article pour arriver à bien interpréter les variations d'impédance observées.

2.3.3 Mesures acoustiques

Bae *et al.* [57] investigate des techniques acoustiques pour détecter la présence d'hydrogène dans l'acier inoxydable. Tout d'abord, il commence en chargeant les échantillons pendant 12 heures et 24 heures dans une solution d'acide sulfurique contenant des particules de As_2O_3 . La première technique utilise des **ultrasons** qui réfléchissent sur les surfaces de l'échantillon. Les deux premières réflexions permettent d'évaluer l'atténuation, par la diminution d'amplitude, et la vitesse de l'onde, par le temps entre les deux réflexions et la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon. Bae trouve que la vitesse de l'onde n'est pas affectée par l'hydrogène, mais que l'atténuation de celle-ci l'est significativement. Pour un échantillon non chargé, Bae mesure une atténuation de 0,10 dB/mm, tandis qu'il mesure 0,23 dB/mm et 0,28 dB/mm pour ceux chargés pendant 12 et 24 heures respectivement. Toutefois, il n'y a aucune indication de la concentration en hydrogène dans les échantillons. Il est donc difficile d'évaluer le potentiel de cette méthode sans une méthodologie plus rigoureuse.

La seconde technique consiste à mesurer **l'émission acoustique** pendant l'essai de traction, aussi bien étudiée par Dunegan *et al.* [77] et Smanio *et al.* [78]. Notons ici qu'il ne s'agit évidemment pas d'une technique non destructive. Lors de l'essai de traction sur l'échantillon non chargé, des émissions acoustiques sont détectées dans la zone de déformation élastique et plastique, tandis que pour les échantillons chargés, elles ne sont détectées que dans la zone élastique. Les émissions acoustiques de la zone élastique sont associées au frottement de l'échantillon sur les mors en début de test de traction et ne sont pas reliées à des déformations. Toutefois, les émissions acoustiques détectées dans la zone plastique pour l'échantillon non chargé témoignent de l'énergie supplémentaire nécessaire pour le déformer. L'hydrogène facilite donc la déformation plastique puisqu'il n'y a pas d'émission acoustique dans le cas des échantillons chargés. Cette conclusion est cohérente avec les théories HELP et AIDE. Cependant, elle ne s'avère pas une option intéressante pour la détection non destructive.

2.4 Contexte particulier de la recherche présentée

La FPH se produit dans plusieurs contextes. La recherche présentée dans cette thèse se limite aux aciers haute résistance, qui sont particulièrement sensibles à la FPH. Wang *et al.* ont démontré que seulement quelques ppm atomiques d'hydrogène menaient à la FPH dans l'acier 4135 [17], un acier similaire au 4340 utilisé dans cette thèse, et au 300M, utilisé par les industriels partenaires. De plus, la recherche se limite à la FPH produite par l'électrodéposition d'un revêtement pour améliorer la résistance de l'acier (i) au frottement et/ou (ii) à la corrosion.

Lors de l'électrodéposition, la réduction des ions métalliques produisant le revêtement est en compétition avec la réduction des ions d'hydrogène résultant de l'électrolyse de l'eau (voir figure 2.11). Le ratio de courant attribué à chacune des deux réactions dépend du potentiel standard de réduction (PSR), qui varie en fonction du métal déposé ainsi que des paramètres d'électrodéposition. Dans le cas de l'argent, du cuivre et du nickel, le PSR est élevé et l'efficacité de la déposition s'approche de 100 %. Dans le cas du cadmium et du chrome, le PSR est plus bas résultant en une efficacité moindre, de 85 à 98 % pour le cadmium, et de 10 à 25 % pour le chrome. Il y a donc une importante partie du courant qui est portée par les ions d'hydrogène, dont une petite fraction qui diffuse dans l'acier et cause la FPH. Comme présenté dans l'article 3, la FPH produite par un placage de chrome (sans recuit de défragilisation) est saisissante.

En pratique, la FPH des aciers haute résistance est testée sur des éprouvettes témoins plaquées à l'aide des normes ASTM F-519 [3] et AMS-QQ-P-416E [4]. Celles-ci requièrent que le recuit de défragilisation soit effectué en moins de 4 heures, et que les éprouvettes témoins résistent à 75 % de leur force maximale pendant 200 heures, sans quoi, le placage est considéré comme fragilisant. Le faciès de rupture résultant d'une FPH d'éprouvettes d'aciers haute résistance de type 1a.1 présente une zone intergranulaire ayant un diamètre approximatif de 150 μm , tel que présenté à la figure 4.4 du premier article. Lorsque la FPH est très importante, comme c'est le cas pour quelques placages de cadmium et pour les placages de chrome en absence de recuit, la zone intergranulaire est plus étendue.

En restant dans ce cadre bien défini, cette thèse étudie sous un nouvel angle la FPH des aciers haute résistance plaquée grâce à la spectroscopie de désorption thermique. Cela permet de développer une connaissance approfondie sur les causes de la FPH pour les placages de cadmium et de chrome. Finalement, la faisabilité de l'utilisation d'une méthode non destructive par courants de Foucault pour produire des échantillons très fragilisés est étudiée sur les placages de chrome.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Méthodologie utilisée pour les articles 1 et 2

Dans cette section, la méthodologie utilisée pour obtenir les résultats des articles 1 et 2 est présentée. Pour supporter le lecteur dans la compréhension de la méthodologie, celle-ci est représentée schématiquement et de manière séquentielle à la figure 3.1. La méthodologie est divisée en 5 étapes : (A) choix des éprouvettes de traction ; (B) chargement en hydrogène des éprouvettes ; (C) traitement après placage ; (D) test de traction à charge soutenue pour évaluer la FPH ; et (E) mesure de spectroscopie à désorption thermique pour évaluer le contenu en hydrogène.

3.1.1 Choix des éprouvettes de traction

La figure 3.1A présente les éprouvettes avec entailles de type 1a.1 telles que décrites dans la norme ASTM F-519 [3] ainsi que leurs dimensions. Dans le cadre de cette thèse, tous les tests de FPH ont été effectués à l'aide de ces éprouvettes puisqu'elles sont utilisées par nos partenaires industriels. Toutefois, il existe d'autres types d'éprouvettes avec entailles (1a.2, 1b, 1c, 1d, 1e et 2a) permettant l'évaluation de la FPH à différents degrés. Celles-ci sont décrites dans la norme ASTM F-519 [3]. En pratique, les éprouvettes sont produites par lot, ce qui signifie qu'elles proviennent de la même barre d'acier, soit un cylindre de diamètre plus grand. Pour chacun des articles présentés dans cette thèse, toutes les éprouvettes proviennent du même lot, mais ce n'est pas le cas d'un article à l'autre. Lorsqu'un lot est produit, chaque éprouvette provenant de ce lot est identifiée avec un numéro de série, par exemple 10A. Ce numéro de série réfère à une fiche de spécification qui précise les paramètres importants de ce lot comme : (i) la charge maximale de l'éprouvette, (ii) la dureté moyenne (prise sur 100 éprouvettes), (iii) le diamètre moyen (pris sur 10 éprouvettes) au niveau de l'entaille et de la section réduite, (iv) les traitements thermiques du lot, et (v) la composition chimique du lot d'acier. Toutes ces informations permettent de montrer que le lot est conforme. En assumant que le lot est conforme, la seule information nécessaire pour effectuer le SLT est la NFS, car la charge du test doit être fixée à 75 % de cette valeur.

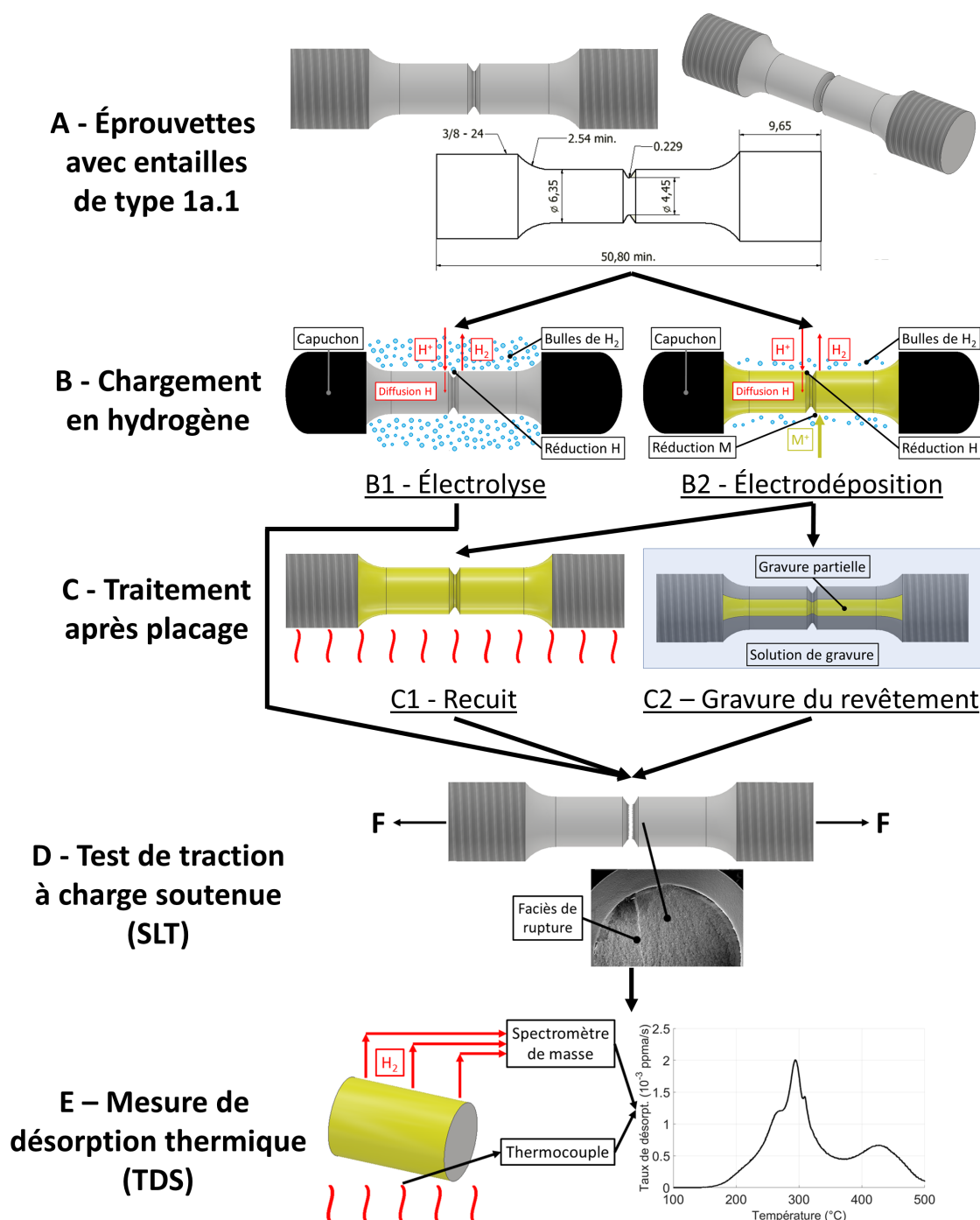


Figure 3.1 Schéma complet de la méthodologie utilisée pour réaliser les articles 1 et 2 ; **(A)** Schéma et dimensions (en mm) des éprouvettes type 1a.1 décrite dans la norme ASTM F-519 [3] pour le test de FPH ; **(B)** Chargement en hydrogène effectué **1** - par électrolyse ou **2** - par électrodéposition ; **(C)** **1** - Recuit pouvant être utilisé pour désorber une partie de l'hydrogène et soulager la FPH ou **2** - Gravure du revêtement pouvant être utilisé pour discriminer la quantité d'hydrogène dans le revêtement et dans l'acier ; **(D)** Test de traction à charge soutenue pour évaluer la FPH ; **(E)** Spectroscopie à désorption thermique permettant l'évaluation du contenu en hydrogène dans l'échantillon.

3.1.2 Évaluation de la FPH

Pour charger les éprouvettes en hydrogène, deux approches sont utilisées : (B1) l'électrolyse de l'eau et (B2) l'électrodéposition d'un placage, tel qu'indiqué sur la figure 3.1B. Dans le cas de l'électrodéposition, le chargement en hydrogène s'effectue aussi par électrolyse, mais le taux de chargement varie grandement selon l'efficacité du placage. De plus, des capuchons sont utilisés pour ne charger en hydrogène que la section réduite de l'éprouvette et non les filets. L'électrodéposition peut être suivie d'un recuit ou d'une gravure complète ou partielle du revêtement, tel qu'illustré à la figure 3.1C. Le recuit permet de désorber une partie de l'hydrogène et ultimement de défragiliser l'éprouvette. Dans le cas de la gravure du revêtement, l'objectif est de discriminer par une mesure directe l'hydrogène dans l'acier de l'hydrogène dans le revêtement.

Par la suite, les éprouvettes sont testées sur le montage de traction à charge soutenue et/ou sur le montage TDS (figures 3.1D et 3.1E). Le SLT permet d'évaluer qualitativement le degré de fragilisation en fonction de conditions de placage et/ou de la température et du temps de recuit. Par la suite, la mesure TDS permet d'évaluer les concentrations en hydrogène dans les divers échantillons. Il est aussi possible d'évaluer les concentrations par zones, soit dans l'acier ou dans le revêtement, grâce à la gravure partielle ou complète du revêtement. Enfin, la mesure TDS effectuée sur les échantillons chargés par électrolyse permet d'éviter la formation d'un placage et d'évaluer directement le piégeage de l'hydrogène dans l'acier.

3.2 Méthodologie utilisée pour l'article 3

La première partie de l'article 3 utilise une méthodologie identique à celle présentée dans la section 3.1, dans le but d'évaluer le degré de fragilisation et le contenu en hydrogène des éprouvettes plaquées au chrome. Toutefois, une méthodologie différente doit être utilisée pour évaluer l'impact de la concentration en hydrogène sur les propriétés EM de l'acier et du revêtement. La méthodologie utilisée dans ce cas est présentée à la figure 3.2. La méthodologie est divisée selon les 4 étapes suivantes : (A) choix des éprouvettes de traction, (B) chargement en hydrogène des éprouvettes (placage de chrome), (C) recuit avec mesure par pression de l'hydrogène désorbé, et (D) mesure non destructive EM de l'éprouvette. Notons ici qu'il y a alternance entre les étapes C et D tant que l'échantillon contient de l'hydrogène.

Pour les étapes A et B, elles sont identiques à la méthodologie précédente à l'exception que cette fois, un placage de chrome est utilisé. La raison de son utilisation est simple : celui-ci contient de 100 à 1000 fois plus d'hydrogène que le placage de cadmium. Dans l'hypothèse où l'hydrogène modifie les propriétés EM, il sera alors plus facile de mesurer les variations

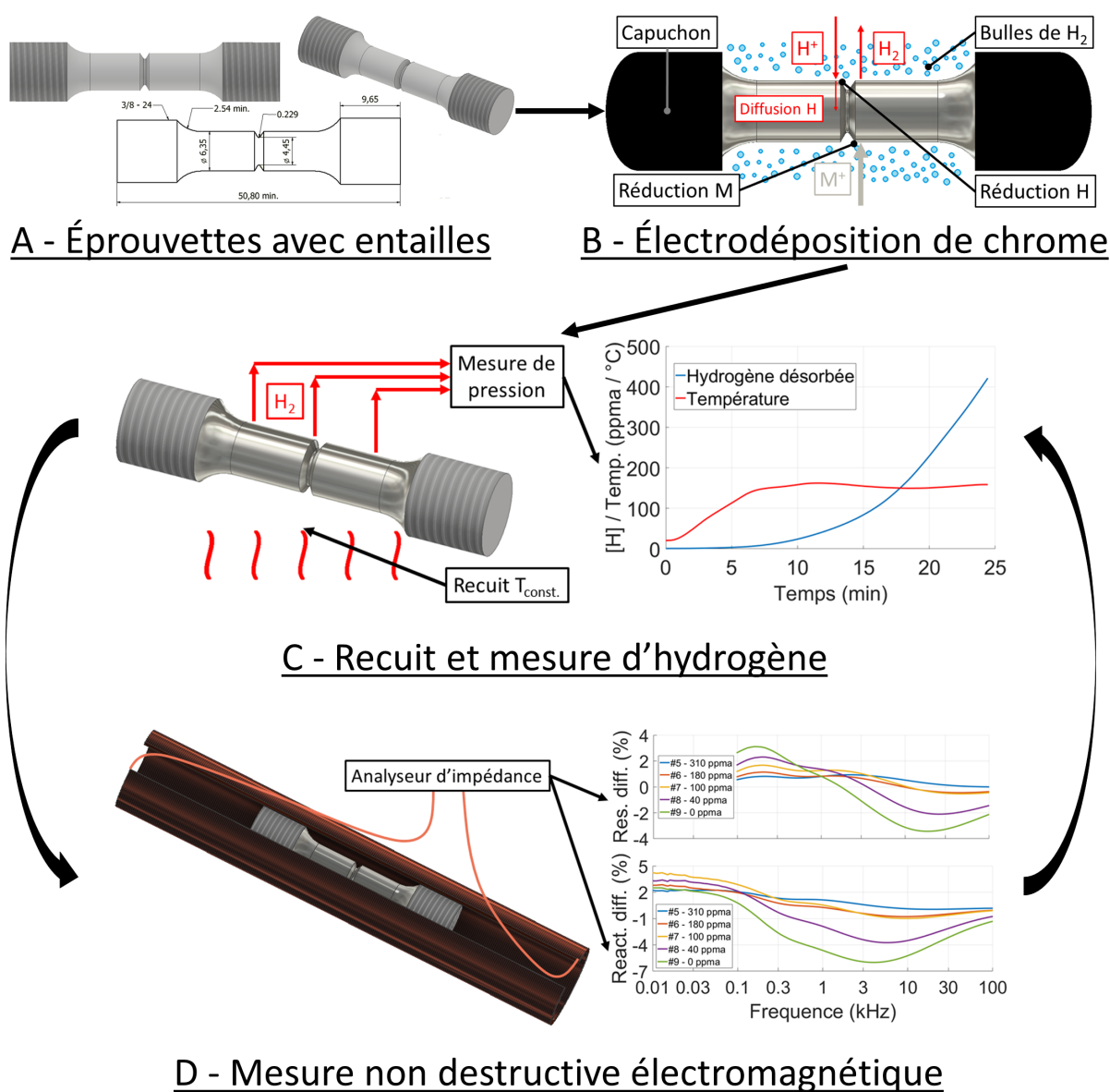


Figure 3.2 Schéma complet de la méthodologie utilisée pour réaliser la seconde partie de l'article 3; **(A)** Schéma et dimensions (en mm) des éprouvettes type 1a.1 décrites dans la norme ASTM F-519 [3] pour le test de FPH; **(B)** Chargement en hydrogène effectué par électrodéposition de chrome contenant plus de 1000 ppma d'hydrogène; **(C)** Recuits à températures constantes et mesure de l'hydrogène désorbé; **(D)** Mesure de l'impédance en fonction de la fréquence (de 10 à 100 000 Hz) après chaque recuit de l'éprouvette. Les étapes C et D sont répétées jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'hydrogène dans l'éprouvette. La température des recuits doit augmenter à chaque répétition afin de permettre la désorption de l'hydrogène piégé à haute énergie.

des propriétés EM avec une importante concentration en hydrogène. Dans le cas du placage de cadmium, il est idéal pour évaluer le seuil critique de concentration d'hydrogène menant à la FPH. L'étape C consiste à effectuer un recuit et à mesurer en même temps l'hydrogène désorbé¹. La variation de concentration en hydrogène est alors déterminée. Si le recuit est effectué rapidement et à basse température, on peut supposer que la microstructure de l'acier n'est pas affectée. Enfin, l'impédance de l'éprouvette est mesurée après chaque recuit, avec pour objectif de trouver des variations d'impédance reliées aux variations de concentrations en hydrogène produites par recuit. La prochaine section décrit les montages expérimentaux utilisés pour réaliser les étapes des deux méthodologies présentées.

3.3 Présentation des montages expérimentaux

Pour obtenir les résultats présentés dans les trois articles de cette thèse, les montages expérimentaux utilisés sont les suivants : (i) le montage de chargement par électrolyse, (ii) les montages de chargement par électrodéposition, (iii) le montage de traction à charge soutenue, (iv) le montage de spectroscopie à désorption thermique, (v) le montage PCT, et (vi) le montage non destructif électromagnétique. Ces montages sont présentés dans les sections qui suivent.

3.3.1 Chargement par électrolyse

Le chargement par électrolyse permet d'introduire de l'hydrogène dans la cathode de la cellule électrochimique. La figure 3.3 présente l'anode en acier inoxydable (tube), la cathode étant l'éprouvette de test de FPH. La figure 3.3a montre que la connexion électrique de la cathode s'effectue simplement en enroulant un fil de cuivre de diamètre adapté dans les filets de l'éprouvette. À la figure 3.3b, des capuchons isolants permettent d'isoler les filets de la solution électrochimique et de renforcer la connexion électrique par pression. Notons que le diamètre intérieur des capuchons est légèrement inférieur au diamètre de la section filetée. Au bout des capuchons, des vis de plastiques permettent de centrer la cathode dans l'anode d'acier inoxydable, tel que montré à la figure 3.3d. La vis et le fil assurant la connexion de l'anode sont aussi en acier inoxydable. Dans le cas contraire, le fil ou la vis s'oxyderait rapidement et un dépôt de rouille se formerait rapidement au fond de la solution, ce qui briserait le lien électrique durant le chargement en hydrogène.

1. Le montage TDS ne peut être utilisé à cette étape, car le taux d'hydrogène désorbant des éprouvettes plaquées au chrome est trop important pour le spectromètre de masse. Un montage de Pression Composition Température (PCT), mesurant l'hydrogène désorbant de l'éprouvette, a été conçu pour résoudre ce problème. Le montage PCT est présenté à la section 3.3.5.

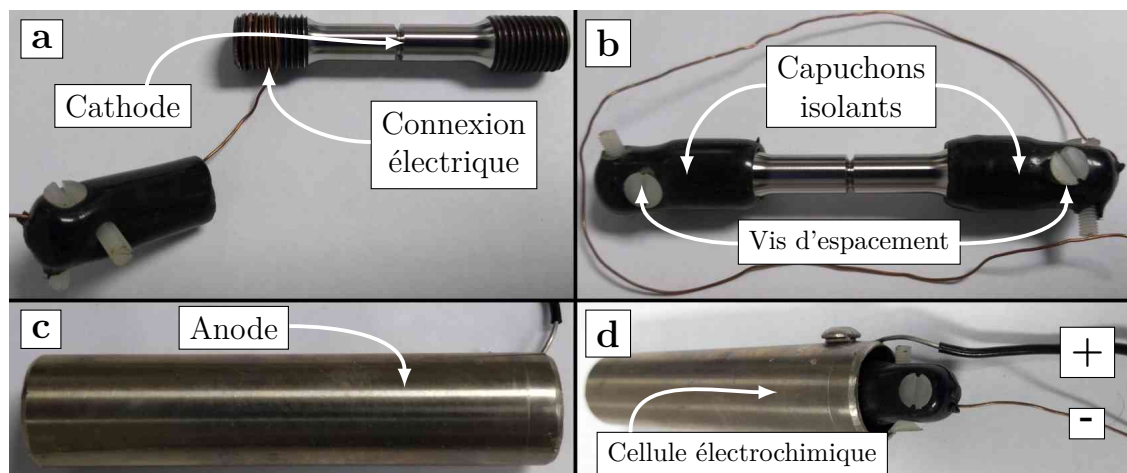


Figure 3.3 Cellule électrochimique utilisée pour le chargement en hydrogène par électrolyse ; (a) connexion électrique par fil de cuivre enroulé autour des filets de l'éprouvette avec entaille (cathode) ; (b) filets de la cathode isolés de la solution par des capuchons en caoutchouc et vis d'espacement pour éviter le contact avec l'anode ; (c) anode d'acier inoxydable (tube) connectée avec un fil et une vis en acier inoxydable ; (d) cellule électrochimique où l'anode est connectée à la borne positive (+) et la cathode à la borne négative (-) de la source de courant qui alimente la cellule.

Le chargement en hydrogène s'effectue dans un bécher de 1 L ou 2 L dans une solution de NaOH 0.1 mol/L avec 1 g/L de thiourée. La cellule électrochimique, soit la combinaison de l'anode et de la cathode, est connectée à une source de courant pour le chargement en hydrogène, tel que montré à la figure 3.3d. La densité de courant choisie pour le chargement en hydrogène est de $J = 1 \text{ mA/cm}^2$, ce qui est un bon compromis pour qu'il y ait une bonne concentration en hydrogène en surface, sans qu'il n'y ait pour autant une trop importante production de bulles d'oxygène sur l'anode et d'hydrogène sur la cathode. Le temps de chargement est de 24 heures, ce qui permet un chargement complet de l'éprouvette. Les concentrations en hydrogène atteintes dans l'acier sont de l'ordre de $\sim 15 \text{ ppma}$. Notons qu'il est possible d'utiliser d'autres solutions, densités de courant et temps de chargement, tel que mentionné dans la revue de littérature.

3.3.2 Chargement par électrodéposition

Le chargement en hydrogène par électrodéposition représente le cas réel auquel les industriels doivent faire face. Dans cet ouvrage, l'électrodéposition de cadmium et de chrome est étudiée plus en détail. Dans le cas du cadmium, les revêtements sont produits rapidement en 6 à 30 minutes et sont d'une épaisseur inférieure à $30 \text{ }\mu\text{m}$. Le contenu en hydrogène atteint

~ 20 ppma (acier et revêtement combinés) pour les échantillons les plus fragilisés. Dans le cas du chrome, la production du placage dure 4 heures, pour une épaisseur finale de ~ 180 μm . Le contenu en hydrogène atteint plus de 1000 ppma (acier et revêtement combinés).

L'électrodéposition de cadmium utilise le bain de cyanure alcalin contenant 22 à 41 g/L de CdO, 90 à 120 g/L de NaCN, 7,5 à 24 g/L de NaOH. Aucun « brightener »² n'est utilisé. La densité de courant utilisée varie de 10 mA/cm² à 70 mA/cm². La préparation surface inclus un nettoyage dans un solvant (pétrole éther 90-120 et acétone), gravure chimique dans du HCl 6 M pour 10 s, et un sablage au jet d'air (optionnel). Les temps de placage sont de 6 minutes pour une densité de courant de 70 mA/cm², 8 minutes pour 40 mA/cm² et 30 minutes pour 10 mA/cm². Des "coups de courant"³ sont aussi utilisés pour augmenter la concentration en hydrogène et la FPH, mais aussi en pratique pour améliorer l'adhésion du revêtement.

L'électrodéposition de chrome est faite dans des bains de « hard chromium » utilisés pour les revêtements d'ingénierie, qu'il faut distinguer des bains de « decorative chromium » [79]. Le bain de « hard chromium » contient entre 200-300 g/L de CrO₃ et un ratio de CrO₃:H₂SO₄ entre 80:1 et 120:1. La température de la solution est maintenue à 55-60 °C. Pendant la première minute, un coup de courant à une densité de courant de 800 mA/cm² est effectué. Par la suite, une densité de courant de 400 mA/cm² est appliquée pendant 4 heures. La préparation de surface inclut un dégraissage anodique, un sablage à jet d'air et une gravure anodique dans de l'acide sulfofluorhydrique. Enfin, il s'agit de paramètres généraux qui peuvent varier en fonction du revêtement désiré.

Toutes les éprouvettes ont été plaquées dans les bassins de nos partenaires industriels. Un masquage préalable des filets est fait comme pour le chargement par électrolyse de la figure 3.3b. L'anode utilisée pour l'électrodéposition est souvent faite du métal qu'on électro-dépose ou est en acier inoxydable. La géométrie du bain de placage est différente d'un bain à l'autre et peut expliquer les petites variations d'épaisseur et de concentration en hydrogène d'une éprouvette à l'autre.

2. Un « brightener » permet de catalyser l'électrodéposition, améliorer l'adhésion ou augmenter la densité du revêtement

3. Le "coup de courant" permet de faciliter la formation de la première couche de revêtement et améliore l'adhésion du revêtement. Dans ce travail, il a été utilisé pour augmenter la concentration en hydrogène.

3.3.3 Montage de traction à charge soutenue

Le montage de traction à charge soutenue est présenté à la figure 3.4. Les éprouvettes avec entailles sont fixées à la cellule de charge et à la fixation du bas, ainsi que par des manchons filetés qui les relient entre elles. Notons qu'il est important de mettre la fixation du bas au niveau, car dans le cas contraire, une contrainte de cisaillement est introduite dans la mesure, ce qui est indésirable. Par exemple, lors des premières mesures, l'éprouvette la plus proche de la fixation du bas se brisait systématiquement en premier. La charge sur les éprouvettes est appliquée par un actuateur électrique. La force de l'actuateur est transmise et multipliée par le pivot. La charge est mesurée par la cellule de charge et affichée sur l'indicateur de charge.

Un programme assure le contrôle de la charge à ± 2 % pour les mesures effectuées dans cette thèse. Le programme crée un fichier de donnée contenant la charge appliquée à chaque seconde de la mesure jusqu'à la rupture de l'éprouvette ou jusqu'à un maximum de ainsi que 200 heures, les paramètres entrés par l'utilisateur. Au final, ce banc de test permet de déterminer la charge à la rupture (load at failure), si le test n'atteint pas la consigne de charge ou le temps avant la rupture (time to failure), si la consigne de 75 % est atteinte. Quelques petites modifications du programme seraient souhaitables, notamment (i) pouvoir contrôler la vitesse de chargement avant l'atteinte de la consigne de charge, et (ii) résoudre un bogue opérationnel au niveau de l'écriture des fichiers qui survient lorsque les deux bancs de SLT sont utilisés en simultanée.

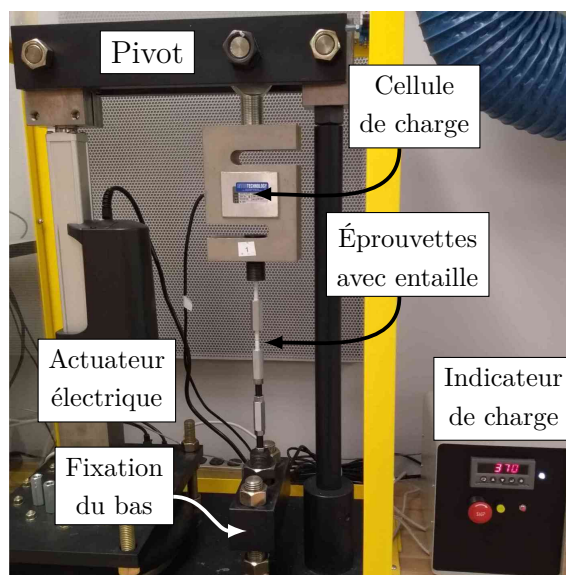


Figure 3.4 Montage de traction à charge soutenue. L'actuateur électrique applique une force, qui est multipliée par le pivot, sur les éprouvettes avec entailles. La cellule de charge mesure la charge sur les éprouvettes et celle-ci est indiquée sur l'indicateur de charge.

3.3.4 Montage de spectroscopie à désorption thermique

L'hydrogène est un élément difficile à détecter, principalement parce qu'il est léger et volatile. L'une des techniques les plus utilisées pour sa détection en volume est la TDS. Celle-ci consiste simplement à chauffer l'échantillon pour dépiéger l'hydrogène, lui permettre de diffuser hors de l'échantillon et mesurer son débit de sortie à l'aide d'un spectromètre de masse. Un schéma et une courbe TDS sont présentés à la figure 2.13 de la revue de littérature. Le montage utilisé en pratique est présenté à la figure 3.5. Ce montage comprend un four cylindrique en céramique⁴ dans lequel est placé un tube de quartz. D'un côté du tube de quartz, le porte-échantillon y est inséré, et un joint en caoutchouc assure l'étanchéité. De l'autre côté, le tube de quartz est appuyé sur un raccord ou un joint en caoutchouc assure aussi l'étanchéité. Le raccord permet de brancher la pompe primaire et la pompe turbomoléculaire qui est reliée au spectromètre de masse. La valve turbo permet d'isoler complètement la pompe turbomoléculaire et le spectromètre de masse du montage pour les protéger pendant l'insertion d'échantillons.

En effet, lors de la préparation d'une mesure, *la valve turbo devrait toujours être fermée*, ce qui assure la protection de la pompe turbomoléculaire et du spectromètre de masse. Le porte-échantillon, (figure 3.6b), peut alors être extrait du montage et l'échantillon peut être fixé sur le support à échantillon, entre les vis de la fixation prévue à cet effet, figure 3.6a. La tige de

4. Au début du projet, un four de marque Lindberg (four original) était utilisé, mais celui-ci a dû être remplacé après une réparation infructueuse. Le contrôle du taux de chauffe de la mesure TDS était bon avec ce four, mais il était limité à une pente de 2 °C/min, comparativement à une pente de 30 °C/min avec le nouveau four.

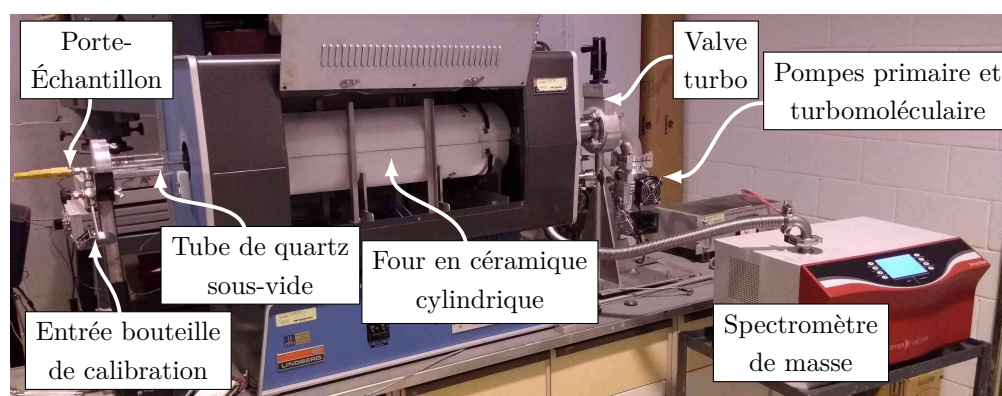


Figure 3.5 Montage de spectroscopie à désorption thermique. Le porte-échantillon permet de centrer l'échantillon au centre du four dans le tube de quartz. Les pompes font le vide dans le tube de quartz et le débit d'hydrogène est mesuré par le spectromètre de masse. Une entrée sur le porte-échantillon permet de connecter la bouteille de calibration de débit.

centrage assure que l'échantillon est placé au centre du four. Le porte-échantillon peut alors être replacé dans le tube de quartz et le thermocouple branché. Le vide primaire est effectué en ouvrant la valve de la pompe primaire. La pression de vide primaire doit atteindre de quelques dizaines de mTorr, et la valve de la pompe primaire peut alors être fermée. La valve turbo peut ensuite être ouverte, et le spectromètre de masse lit alors le débit d'hydrogène provenant de l'échantillon dans le tube de quartz. La figure 3.6c montre qu'il est possible d'entre-ouvrir le four cylindrique (fait de deux demi-cylindres). C'est de cette manière que les images in-situ de l'évaporation du cadmium de l'article 2 ont été prises. Le contrôleur PID s'assure de maintenir le taux de chauffe malgré la perte de chaleur par l'ouverture.

Un programme Labview permet de contrôler la rampe en température du four et de faire l'acquisition de la température et du débit d'hydrogène dans un fichier texte. L'acquisition reste relativement simple, cependant le contrôle du taux de chauffe représente un défi. Pour y arriver, un contrôleur PID a été utilisé et est décrit plus en détail à l'annexe A. En résumé, le contrôleur PID est effectué sur le taux de chauffe ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), et non sur la température elle-même. Les coefficients de PID sont déterminés empiriquement à l'aide de la méthode de Ziegler-Nichols. Cela permet d'obtenir d'excellentes rampes linéaires comme montré à la figure A.2 de l'annexe A. À la fin de cette mesure, une courbe TDS, soit le débit en hydrogène en fonction de la température, est obtenue et permet de déduire : (i) la concentration totale d'hydrogène dans l'échantillon et (ii) l'énergie des pièges à hydrogène. Avec une analyse

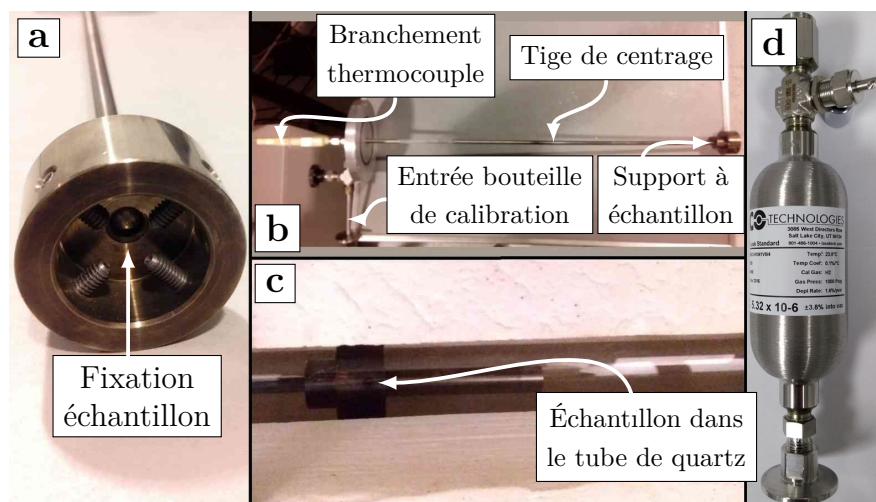


Figure 3.6 Porte-échantillon et bouteille de calibration pour le montage de spectroscopie à désorption thermique ; (a) vis de fixation pour échantillons ; (b) porte-échantillon comprenant un thermocouple, l'entrée de la bouteille de calibration et le support à échantillon (c) vue intérieure du four cylindrique contenant le tube de quartz et l'échantillon ; (d) bouteille de calibration de LACO Technologies.

avancée, il est aussi possible d'utiliser les courbes TDS pour distinguer l'hydrogène dans l'acier de l'hydrogène dans le revêtement.

Lors de la mise en marche du spectromètre de masse, celui-ci demande la calibration de l'appareil lorsqu'on le change de mode hélium à hydrogène ou vice-versa. Pour effectuer la calibration, l'appareil demande dans un premier temps de brancher la bouteille de calibration. Pour ce faire, la même procédure que pour l'insertion d'un échantillon est utilisée, à la différence que le porte-échantillon n'est pas extrait du tube de quartz. Il faut seulement brancher la bouteille de calibration⁵ au montage. Pour obtenir une calibration fiable, il est recommandé d'effectuer l'étape de calibration avec bouteille de calibration en fin de journée et de la terminer le lendemain matin⁶. En appuyant sur OK le lendemain, l'appareil demande de fermer la valve de la bouteille de calibration, ce qui peut être fait en fermant la valve de la pompe turbo. En appuyant encore sur OK, l'étape de calibration sans bouteille de calibration commence, et il est recommandé d'attendre 4 heures. Après 4 heures, il faut une dernière fois appuyer sur OK et la calibration est terminée.

Pendant la mesure TDS, une quantité non négligeable d'hydrogène désorbe du porte-échantillon et s'ajoute à l'hydrogène provenant de l'échantillon. Particulièrement pour la mesure d'éprouvettes plaquées au cadmium, il devient important de soustraire cet hydrogène des mesures réalisées. Pour ce faire, la moyenne de 3 mesures TDS sans échantillon permet d'évaluer le bruit de fond d'hydrogène, qui peut ensuite être soustrait aux courbes TDS mesurées. Notons que ce bruit de fond a changé entre les mesures de l'article 1 et les mesures de l'article 2, car le porte-échantillon contenait plus d'hydrogène au début des mesures. Il y a donc plus d'incertitude sur les mesures du premier article. Pour le 2^e et le 3^e article, le bruit de fond était très constant et les mesures sont plus précises.

3.3.5 Montage de pression composition température

Le montage PCT est généralement utilisé pour les mesures de stockage d'hydrogène dans les hydrures métalliques [48]. Celui-ci permet de mesurer l'hydrogène par pression dans un volume fermé. Les avantages principaux de ce système sont (i) que la composante principale, la jauge de pression différentielle, est peu dispendieuse comparativement à un spectromètre de masse, et (ii) que ce système peut être utilisé à différentes pressions, dépendamment de la jauge différentielle utilisée. Il est donc l'outil idéal pour mesurer l'hydrogène désorbant d'un échantillon plaqué au chrome lorsqu'il est équipé d'une jauge différentielle basse pression (100

5. La bouteille de calibration provient de LACO Technologies et possède un débit calibré de $5,32 \times 10^6$ mbar·L/s. La connexion de la bouteille en NW25 est adaptée à la connexion disponible sur le porte-échantillon à la figure 3.6b.

6. Cette étape dure donc toute la nuit.

mTorr pour notre appareil). À plus long terme, le but ultime serait d'utiliser le PCT pour remplacer le montage TDS, trop coûteux pour une application industrielle. Il serait alors possible pour les industriels d'obtenir des courbes TDS à faible coût, et donc d'utiliser le PCT comme outil complémentaire au SLT.

Le montage PCT utilisé dans le cadre de ce projet est présenté à la figure 3.7. À la figure 3.7a, la jauge différentielle est connectée à deux volumes, "référence" et "échantillon". La valve différentielle entre les deux volumes permet de les isoler. Dans le cas contraire, la pression est égale des deux côtés de la jauge différentielle. La pompe primaire au bas de la figure 3.7a permet de faire le vide dans tous les volumes, ou seulement certains volumes, selon l'utilisation des valves du montage. Le four cylindrique est isolé en haut et en bas par de la laine thermique, et un thermocouple (TC) est placé au centre du four pour l'acquisition de la température. Sur chaque volume, "référence" et "échantillon", il est possible de fixer un porte-échantillon adapté à la mesure que l'on désire faire. Les porte-échantillons sont insérés dans le four au travers de la laine thermique.

Les différents porte-échantillons sont montrés à la figure 3.7b. Deux versions des porte-échantillons en acier inoxydable ont été fabriquées, et pour les connecter au montage, un raccord de technologie VCR de Swagelok a été utilisé. Il est donc possible d'ouvrir le porte-échantillon et de le refermer seulement en utilisant un nouveau joint d'étanchéité en acier inoxydable (aussi de Swagelok) à chaque fois. Le porte-échantillon en acier (long) a été aussi conçu pour effectuer des recuits sur de longs rubans supraconducteurs dans le but de les oxygéner ou désoxygéner, dans le cadre d'un autre projet du laboratoire (non relié à cette thèse). Récemment, un nouveau type de porte-échantillon en quartz a été fabriqué en utilisant la technologie Ultra-Torr de Swagelok. Dans ce cas, il y a seulement un joint d'étanchéité en caoutchouc qui est serré sur le tube de quartz et qui peut être réutilisé à chaque mesure. L'avantage de ce porte-échantillon est qu'il ne dégaze pas durant la mesure, contrairement au porte-échantillon en acier inoxydable. Cela rend donc la mesure plus précise. De plus, des tests préliminaires ont démontré que le taux de fuite du porte-échantillon en quartz est très faible malgré le joint d'étanchéité en caoutchouc. Il peut donc être utilisé pour mesurer l'hydrogène dans les échantillons plaqués au cadmium contenant peu d'hydrogène. Enfin, la figure 3.7c montre l'affichage de la pression, le contrôleur de puissance du four ainsi que le boîtier d'acquisition de la température et de la pression, et de contrôle de la consigne du four (en haut à droite).

La mesure à l'aide du montage PCT est relativement simple. La première étape est de placer l'échantillon dans le porte-échantillon et de le fixer au volume "référence" ou "échantillon". La valve du volume non choisi doit être fermée. Par la suite, le vide doit être fait dans

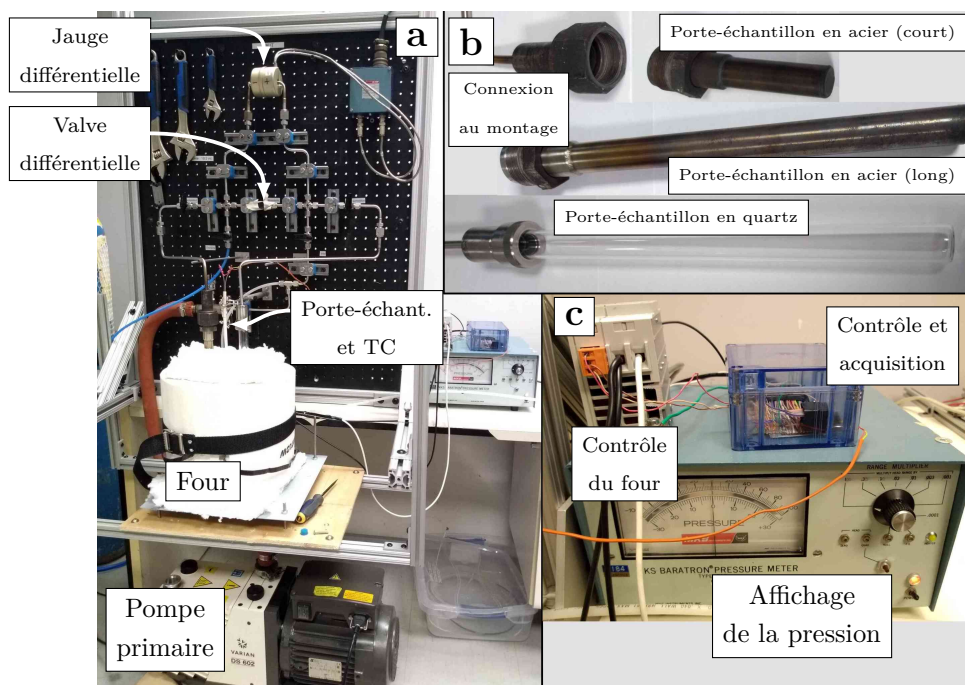


Figure 3.7 Montage PCT ; **(a)** Montage complet comprenant la jauge différentielle placée entre les volumes référence et échantillon, la valve différentielle séparant les deux volumes et les porte-échantillons au bout de chaque volume. Ces derniers sont placés dans le four avec le thermocouple (TC). Une pompe primaire permet de faire le vide dans le montage. Le contrôle et l'acquisition sont complètement à droite de la figure ; **(b)** Les différents types de porte-échantillons pour le montage ; **(c)** Acquisition et contrôle comprenant un contrôleur de puissance du four, l'affichage de la pression et la carte d'acquisition pour la pression et la température, ainsi que la consigne de puissance demandée au four.

le montage en s'assurant que **la valve différentielle est ouverte**. Dans le cas contraire, la jauge différentielle pourrait être endommagée ! Enfin, la valve différentielle et la valve à vide doivent être fermées⁷. La mesure peut alors être lancée grâce au programme Labview. La rampe en température est encore assurée par le contrôleur PID présenté à l'annexe A. Le programme crée un fichier texte contenant la température et la pression en fonction du temps. Pour transformer la pression en moles d'hydrogène, la loi des gaz parfaits est utilisée. Le volume du porte-échantillon dans le four doit être converti avec la température du four et le restant à température pièce. La dérivée du nombre de moles dans le temps donne le débit d'hydrogène. Enfin, comme avec la mesure TDS, le bruit de fond d'hydrogène provenant du porte-échantillon doit être soustrait de la mesure.

7. Dans ce cas, la jauge différentielle est utilisée seulement comme une jauge de pression, où la pression de référence est celle du volume sans échantillon.

3.3.6 Montage de mesure non destructive électromagnétique

Le montage de mesure non destructive électromagnétique comprend un analyseur d'impédance et un solénoïde, tous deux présentés à la figure 3.8a. Le solénoïde est connecté à l'analyseur d'impédance par un câble coaxial. L'analyseur d'impédance donne l'impédance du solénoïde en fonction de la fréquence. Lorsque l'éprouvette avec entaille est insérée dans le solénoïde, celle-ci modifie l'impédance du solénoïde. Le centrage de l'éprouvette est assuré par des supports imprimés en 3D vissés aux filets à chaque bout. Pour avoir une mesure répétable, l'éprouvette est toujours insérée dans le même sens, car à chaque bout l'éprouvette n'est pas parfaitement symétrique. Toutefois, ce n'est que par précaution, car l'éprouvette est insérée au centre du solénoïde où le champ magnétique est essentiellement uniforme. La figure 3.8b montre le solénoïde imprimé en 3D. L'enroulement de fils compacts a été fait manuellement (merci à Lucile et Olivier) et contient précisément 268 tours. La longueur du solénoïde est de 10 cm et son rayon est de 8,8 mm. Les supports du solénoïde permettent de le fixer solidement, assurant ainsi la répétabilité de la mesure.

Un programme Labview permet de sélectionner la plage de fréquence à balayer, le nombre de points désirés dans cette plage et si les fréquences doivent être espacées linéairement ou sur une échelle logarithmique. Dans le cadre de cette thèse, la plage fréquence choisie est de 10 à 100 000 Hz, et l'acquisition comprend 100 points sur une échelle logarithmique. Lors de la mise en marche de l'analyseur d'impédance, une calibration en court-circuit et en circuit

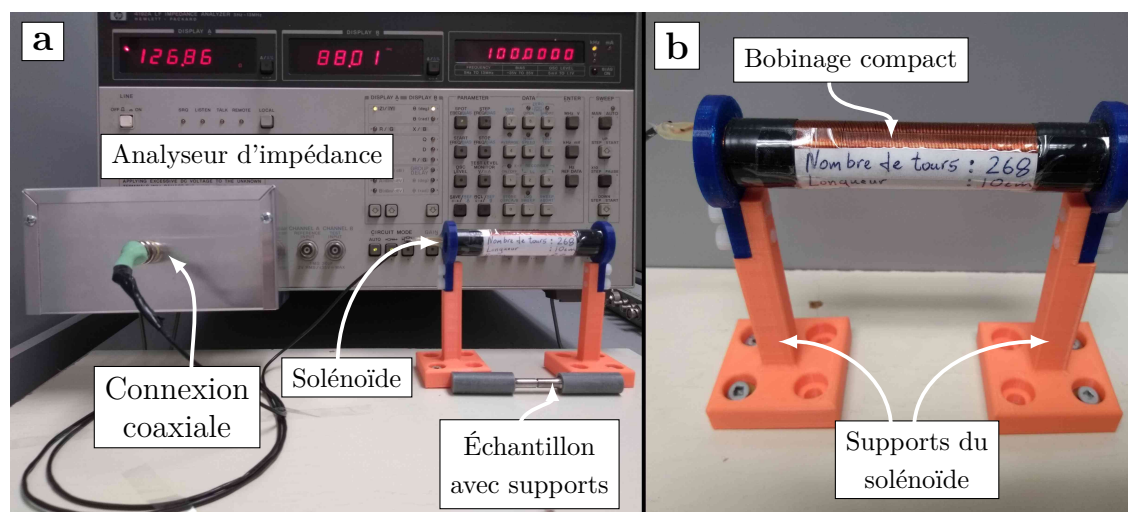


Figure 3.8 Montage de mesure non destructive électromagnétique; (a) l'échantillon avec supports peut facilement être centré dans le solénoïde qui lui est branché à l'analyseur d'impédance à l'aide d'un câble coaxial; (b) solénoïde imprimé en 3D avec bobinage compact de 268 tours, longueur de 10 cm et rayon 8,8 mm sur ses supports.

ouvert doit être faite. Il est recommandé d'attendre 30 minutes avant d'effectuer une mesure après la mise en marche de l'appareil. Toutefois, il n'est pas nécessaire de refaire la calibration avant chaque mesure ou d'éteindre l'appareil après chaque mesure. Toutes les mesures du troisième article ont été faites une à la suite de l'autre sans nouvelle calibration ou mise à l'arrêt de l'appareil. Pour assurer la répétabilité, le fil du solénoïde et le solénoïde ont été fixés solidement. Enfin, un modèle en éléments finis, implémenté dans le logiciel commercial COMSOL, permet l'analyse des données obtenues à l'aide du montage de détection non destructive électromagnétique. Il est alors possible de déterminer de façon rigoureuse si les variations de concentrations en hydrogène engendrent une variation des propriétés EM. Le modèle est développé dans le troisième article et n'est donc pas répété ici.

3.4 Cohérence des articles avec les objectifs de recherche

Article 1 - Le premier article s'attaque aux objectifs secondaires 1 à 3. Dans un premier temps, l'objectif secondaire 2, soit déterminer le seuil critique de concentration en hydrogène menant à la FPH, est investigué en combinant les résultats de SLT aux concentrations d'hydrogène totales trouvées par mesures TDS. Toutefois, les résultats ne sont pas concluants puisque la concentration en hydrogène totale contient aussi l'hydrogène dans le revêtement de cadmium et dans les pièges de MnS, qui ne sont pas responsables de la FPH. Pour cette raison, un objectif préliminaire est ajouté, soit l'objectif secondaire 1, qui consiste à discriminer la quantité d'hydrogène dans l'acier de celle dans le revêtement. Cet objectif secondaire est atteint avec la méthode de gravure partielle du revêtement, qui permet une mesure directe de l'hydrogène dans le revêtement. Cette méthode expérimentale originale, développée par l'auteur de cette thèse, s'avère très utile dans les articles suivants. Par la suite, l'atteinte de l'objectif secondaire 2 devient relativement simple. Enfin, l'objectif secondaire 3 (impact du délai de recuit) est aussi étudié, sans mener à un résultat concluant. Toutefois, ce résultat laisse une piste de solution intéressante pour l'explication de l'impact du délai de recuit, soit qu'une légère variation de la température de recuit peut avoir un impact significatif sur la désorption de l'hydrogène dans un échantillon plaqué au cadmium. Cette piste de solution a mené au second article.

Article 2 - Le second article s'attaque indirectement à l'objectif secondaire 3 en tentant de démontrer que la température de recuit ainsi que la densité du revêtement de cadmium peuvent expliquer l'impact du délai de recuit. Toutefois, l'article 2 ne discute pas l'objectif secondaire 3, cela est fait dans la discussion générale de cette thèse (chapitre 7). L'article 2 propose aussi une solution originale pour atteindre l'objectif secondaire 1 en utilisant une approche, applicable particulièrement au revêtement de cadmium, qui permet de distinguer l'hy-

hydrogène dans l'acier de l'hydrogène dans le revêtement. La validité de cette méthode/astuce est confirmée par la méthode de gravure partielle développée dans le premier article.

Cette approche repose sur une analyse avancée qui permet de visualiser l'évaporation du revêtement de cadmium dans les courbes TDS, et donc l'hydrogène provenant de celui-ci. Du même coup, l'hydrogène provenant de l'acier devient visible et il est possible de voir s'il désorbe avant ou après l'évaporation du placage de cadmium. Grâce à cette analyse avancée, supportée par des mesures directes, il est démontré que la densité du placage de cadmium est (i) le facteur clé causant la FPH de l'acier 4340 plaqué de cadmium, et (ii) le facteur déterminant dans l'efficacité du recuit à soulager la FPH. L'article 2 ne s'attaque donc pas directement aux objectifs de la thèse, il s'avère plutôt une alternative potentielle à l'objectif principal, car l'analyse avancée des courbes TDS combiné au SLT possède un potentiel d'application industriel. Cependant, notre compréhension grandement accrue de la localisation de l'hydrogène dans les échantillons a permis de revenir de façon très éclairée sur les objectifs de la thèse et sur une planification efficace de l'article 3.

Article 3 - La première partie du troisième article répète la même méthodologie que les article 1 et 2, mais cette fois pour un placage de chrome. Il se trouve que les éprouvettes plaquées au chrome sont extrêmement fragilisées, c.-à-d. qu'elles se brisent à 20 % de la NFS et qu'elles contiennent beaucoup d'hydrogène ~ 1000 ppma. Ils ne permettent donc pas de trouver le seuil critique de concentration en hydrogène menant à la FPH. Toutefois, l'importante concentration en hydrogène des éprouvettes plaquées au chrome est un atout pour réaliser l'objectif secondaire 5, car il est vraisemblablement plus simple de mesurer des variations des propriétés EM pour de grandes variations de concentrations d'hydrogène.

L'article 3 présente aussi un modèle COMSOL qui répond à l'objectif secondaire 4, soit de développer un modèle du montage de mesure non destructive EM. Enfin, l'objectif secondaire 5 est attaqué en combinant les mesures non destructives EM, les recuits permettant de varier la concentration en hydrogène dans les échantillons plaqués au chrome, et le modèle COMSOL.

Synthèse des articles - Pris un à un, les articles permettent de répondre de manière satisfaisante aux objectifs secondaires définis à la section 1.4.2. Toutefois, dans la discussion générale de la thèse, les résultats et les conclusions des trois articles sont utilisés simultanément, et il devient alors possible d'approfondir la discussion sur les objectifs secondaires, et plus particulièrement sur les objectifs secondaires 2 et 3. Dans le cas de l'objectif secondaire 2, nous avons défini le seuil critique de concentration en hydrogène menant à la FPH comme la concentration en hydrogène de l'éprouvette s'étant rompue juste avant 200 heures de SLT. Cependant, (i) cette concentration est plus faible, et (ii) le temps avant le bris est beaucoup

plus élevé que ceux déterminés par Wang *et al.* [17]. Alors, quelle est la cause de la rupture de l'éprouvette après un si long délai dans ce cas ? La réponse se trouve dans la discussion générale.

Pour l'objectif secondaire 3, l'article 1 utilise une approche directe pour mettre en évidence l'impact du délai de recuit, sans arriver à une conclusion claire. Cependant, en utilisant les résultats des articles 2 et 3, on peut démontrer, non pas de manière directe, mais plutôt par l'absurde (analogie avec les preuves en mathématique), que le délai de recuit n'a pas d'influence sur l'efficacité du recuit. En tout dernier lieu, l'atteinte de l'objectif principal est discutée en fonction des résultats obtenus pour chacun des objectifs secondaires.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1 - SUBTLETIES BEHIND HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF CADMIUM-PLATED 4340 STEEL REVEALED BY THERMAL DESORPTION SPECTROSCOPY AND SUSTAINED-LOAD TESTS

Auteurs : Jonathan Bellemare, Simon Laliberté-Riverin, David Ménard, Myriam Brochu et Frédéric Sirois

Cet article a été soumis dans Metallurgical and Materials Transactions A, le 29 avril 2019.

4.1 Abstract

Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) and sustained-load tests were used to investigate Hydrogen Embrittlement (HE), hydrogen profiles and the impact of the baking delay of cadmium-plated 4340 steel notched bars. The results show a tremendous concentration of hydrogen in the cadmium coatings (200 to 1500 ppma) that does not contribute to HE. Hydrogen in Manganese Sulfide (MnS) traps was also found not to contribute to HE. The total hydrogen concentration measured by TDS is thus not suitable to determine an embrittlement threshold. Subtracting hydrogen in cadmium and MnS traps from total hydrogen allowed finding a true critical hydrogen concentration threshold of 0.6 ppma (0.01 ppm). No impact of the baking delay was found.

4.2 Introduction

Hydrogen Embrittlement (HE) was first observed more than one century ago on steel protected against corrosion by an electroplated metal coating. Such electroplated steel parts were more brittle than non-plated parts, but the reasons behind this behavior were not understood. Johnson [1] found evidences that the problem was related to the presence of hydrogen introduced in the steel parts during cathodic charging or simply after soaking the parts in an acid solution. In the aerospace industry, high-strength steels used for critical parts such as landing gear and helicopter transmission shafts are plated with cadmium, chromium, nickel and other metals. It is still a challenge to prevent HE in all circumstances, especially in high-strength steels, where a fraction of ppm of hydrogen can lead to HE [17]. It is possible to detect potential HE in plated high-strength steel parts using standard sustained-load tests (SLT) such as the ASTM F-519 [16,17,50]. However, this standard test takes 200 hours (more

than 8 days), which is logistically restrictive, especially if the part fails the test and must be re-manufactured. A better understanding of the hydrogen distribution in high-strength steels plated with cadmium would help to prevent HE more effectively, and may also lead to the development of faster non-destructive methods to detect HE.

At the microscopic scale, three different mechanisms, HEDE, HELP and AIDE are generally proposed in the literature to explain HE. The HEDE mechanism (Hydrogen-Enhanced Decohesion) occurs when hydrogen remains trapped in grain boundaries or at interfaces with precipitates and reduces the grain or interface cohesion [25–27, 31]. It frequently results in intergranular fracture [9] or interface decohesion [33]. The HELP mechanism (Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity) occurs when hydrogen is trapped in dislocations and facilitates their movement [21, 22, 24] under low mechanical stresses. In this case, a large number of dislocations can be found under the fractured surfaces as compared to within the bulk material [12]. Finally, the AIDE mechanism (Adsorption-Induced Dislocation Emission) occurs when hydrogen is adsorbed at crack tips and facilitates the nucleation of dislocations in its vicinity [28]. Microvoids can form close to the crack tip, facilitating the crack propagation. It usually results in a ductile fracture surface with small dimples, as the microvoids cannot grow due to the fast crack propagation rate [9]. In high-strength steels, HEDE is more commonly observed, so intergranular features are expected on fractured surfaces [7].

Hydrogen introduced in a steel part during its service life (in a gaseous hydrogen environment or during cathodic reactions) is called *environmental hydrogen*, whereas hydrogen introduced during manufacturing or processing (casting, welding, electroplating, etc.) is commonly called *internal hydrogen* [19]. However, the presence of hydrogen is not sufficient to cause HE. The hydrogen must also be able to move inside the material. Alloys susceptible to HE generally have a high hydrogen diffusion coefficient. This is the case of high-strength steels like 4340 and 300M, which have hydrogen diffusion coefficients at room temperature of $2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [61] and $8.8 \times 10^{-12} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [7], respectively. Some high-strength steels such as AerMet100 (hydrogen diffusion coefficient of $1.0 \times 10^{-13} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, i.e. about 2 orders of magnitude smaller than that of 4340 and 300M) are not susceptible to HE [7].

When hydrogen is introduced in a steel part during an electroplating process, it can be removed by baking the part for some time at a relatively low temperature ($\sim 190^\circ\text{C}$). The standard MIL-STD-870 specifies that this baking must be performed within 4 hours after the plating, which is a logistically restrictive requirement for industrial manufacturers. Note that Berman found that the baking is not always effective at removing HE [80]. Sriraman et al. found that presence or absence of defects in coatings can affect hydrogen desorption, which may partly explain baking ineffectiveness [81]. The hydrogen removal also highly depends on

the material and morphology of the coating. For instance, cadmium has a hydrogen diffusion coefficient at room temperature smaller than $10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [54], which is 2000 times and 1000 times lower than that of 4340 and 300M, respectively. Therefore, a thin but dense cadmium layer could easily prevent hydrogen to diffuse out of the sample.

Very few direct observations are reported in the literature regarding the spatial hydrogen distribution in a coated steel part. The main belief is that the hydrogen is uniformly distributed in the part [17, 56], but this is not supported by any direct observation. Recent papers concluded by indirect observation that hydrogen is in greater concentration close to the surfaces [7]. Using anodic dissolution, Beloglazov's [82] found that almost all the hydrogen in a steel sample that was charged electrochemically was within 50 μm from the surface. In the present work, a rarely studied hypothesis is proposed : a significant proportion of the total hydrogen measured (by TDS, see below) is located in the coating itself.

In this paper, we investigate HE of 4340 steel notched bars that have been cadmium-plated, baked and stripped under various conditions, namely i) different plating current densities, ii) different baking delays and iii) different stripping geometry. Two techniques are used to quantify our results : i) 200-hour Sustained-Load Tests (SLT), and ii) Thermal Desorption Spectroscopy (TDS). The SLT is used as our reference to determine if a sample was embrittled, and the TDS gives the total concentration of hydrogen in the sample, as well as the hydrogen desorption rate versus temperature for each sample.

The paper is organized as follows. Firstly, the effects of the baking delay and the baking temperature on HE are discussed. Secondly, the times to failure provided by the SLT are correlated with the hydrogen concentrations measured by TDS in order to obtain a critical hydrogen concentration threshold. Thirdly, partly and completely stripped samples are used to infer the most plausible spatial hydrogen distribution within the samples. Finally, morphology of the cadmium coatings are characterized using microscopy, and its impact on HE is discussed.

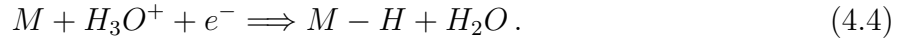
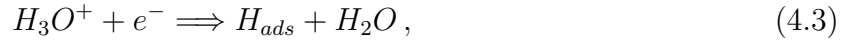
4.3 Theory

HE in electroplated steels - During electroplating, two processes are in competition : i) metal (M) deposition and ii) hydrogen (H) evolution (water electrolysis). The corresponding chemical reactions are written as (4.1) and (4.2) below, i.e.

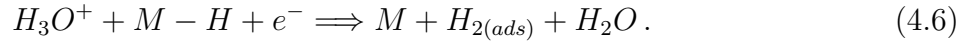
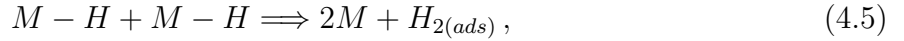


The standard reduction potential gives an indication of the most active reaction. For silver (+0.799 V) and copper (+0.337 V), reaction (4.1) is dominant¹. In these cases, the cathode current efficiency (CCE) is close to 100 %, meaning that almost no hydrogen is produced at the cathode. When the standard reduction potential is between -1 and 0 V, it is still possible to electroplate, because hydrogen overpotential is ~ 1 V. However, as reaction (4.2) becomes more important, the CCE is reduced and more hydrogen is produced at the cathode. For example, cadmium (-0.403 V) has a CCE of 85-98 % [8], zinc (-0.763 V) has a CCE > 90 % [83] and chromium (-0.910 V) has a CCE of 10-25 % [52]. For aluminum (-1.66 V) and magnesium (-2.37 V), the CCE is practically 0 % and electroplating is impossible. In addition, for a given plated metal, the CCE varies with the chosen deposition parameters, namely the plating solution, the current density, the pH and the solution temperature [8].

When hydrogen reaches the cathode, it can be adsorbed or it can bond with the electroplated metal following reactions (4.3) and (4.4), respectively, i.e.



After these initial reactions, the atomic hydrogen H can recombine as adsorbed molecular hydrogen $H_{2(ads)}$ following reactions (4.5) and (4.6), i.e.



Finally, the $H_{2(ads)}$ molecules amalgamate together at the surface and leave the coating as hydrogen bubbles [8].

Reactions (4.5) and (4.6) can be inhibited by different complexants. In the case of the alkaline cyanide cadmium plating solution, cyanide ions are adsorbed on the iron surface and inhibit reaction (4.5) [84, 85]. Moreover, the different brighteners added to the plating solution can act as a catalyst for hydrogen absorption and contribute to HE. For example, the use of brighteners is recommended to produce the embrittled samples in the ASTM F-519 standard. Alternative plating solutions like the acid fluoborate cadmium solution do not generate HE. However, the alkaline cyanide solution remains widely used due to its good throwing power, i.e. its capacity to produce a uniform coatings over the whole sample surface.

1. We take the hydrogen electrode as the 0 V potential reference.

Sustained-Load Test (SLT) - The 200-hours SLT described in ASTM F-519 is commonly used to evaluate HE of a cadmium plating bath. In ASTM F-519, four notched bars are held for 200 hours at 75 % of the notch fracture strength. If all tested specimens sustain the load, the electroplating conditions are considered as "non-embrittling." If two or more samples break, then the conditions are considered as "embrittling." According to MIL-STD-870, the plated parts must be baked at 190 ± 14 °C within 4 hours following the plating in order to remove hydrogen that could have entered inside them. However, in this paper, we do not conclude along this direction, as will be explained later.

Wang et al. [17] reported a critical hydrogen concentration threshold leading to sample failure during the SLT. They used notched bars having a notch radius of 0.1 and 0.8 mm, compared to 0.229 mm as per ASTM F-519, and a load of 90 % of Ultimate Tensile Strength (UTS), compared to 75 % UTS as per the same standard. They used 4135 steel, whose UTS is 1320-1450 MPa, compared to 1790-1930 MPa for 4340 steel. In these testing conditions, they found a threshold of 0.06 ppm (3.5 ppma)², where the total hydrogen content was measured by TDS.

Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) - TDS measures hydrogen desorbing from a sample placed in a vacuum chamber and heated at a constant rate. As the temperature increases, the hydrogen in traps of different activation energies E_a reaches, sooner or later, the energy required to exit the traps. Then, the hydrogen diffuses towards the surface, where its concentration is zero [62] since atomic hydrogen recombines as molecular hydrogen and leaves the samples surface as a gas. The flow rate of hydrogen leaving the vacuum chamber is measured by mass spectrometry or gas chromatography. For a particular trap, the desorption rate can be described by Kissinger's equation [63], i.e.

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x(t))^n e^{-\frac{E_a}{RT(t)}}, \quad (4.7)$$

where $\frac{dx}{dt}$ is the desorption rate, $x(t)$ is the time-dependent reacted fraction³, A is the reaction rate (s^{-1}), E_a is the activation energy (J/mol) of a hydrogen trap, n is the reaction order, R is the ideal gas constant, and $T(t)$ is the time-dependent sample temperature (K). If the heating rate ϕ is constant, i.e. $T(t) = \phi t$, then Eq. (4.8), derived by Kissinger from Eq. (4.7),

2. In this paper, "ppma" means "ppm atomic" and "ppmm" means "ppm mass" (the conversion factor for hydrogen in iron is 1 ppmm = 56 ppma).

3. When $x(t) = 0$, all the hydrogen is still inside the sample. When $x(t) = 1$, the hydrogen has completely desorbed (i.e. it has totally reacted), and the desorption rate at this point is 0 for the trap of activation energy E_a .

gives E_a independently of the reaction order n , i.e.

$$\frac{d\left(\ln\left(\frac{\phi}{T_m^2}\right)\right)}{d\left(\frac{1}{T_m}\right)} = -\frac{E_a}{R}, \quad (4.8)$$

in which T_m is the temperature at maximum desorption rate for a given ϕ . Note that using Eq. (4.8) requires multiple TDS measurements in order to determine E_a . For hydrogen desorption in metals, the reaction order n is equal to 1. Materials normally contain more than one type of trap, thus it is usual to observe TDS spectra with more than one peak.

Using Eq. (4.8), Lee & Lee [34,35] found an E_a of 72.3 kJ/mol for MnS inclusions in 4340 steel and 86.9 kJ/mol for TiC inclusions in another steel. These traps are called deep traps due to their high E_a . Other high-energy traps are present in steel, as reported by Bhadeshia [2], as well as many low energy traps, such as grains boundaries (17 kJ/mol) and dislocations (27 kJ/mol) [34,64]. Wei et al. [64] showed that by fitting Eq. (4.7) to a single TDS measurement realized at a given heating rate, it is possible to determine the E_a of the different hydrogen traps. There is no need to use multiple heating rates in the TDS measurements, as long as the effect of diffusion can be neglected, which is true when the samples are sufficiently small. In his work, Wei showed that cylindrical samples of 5 mm of diameter were small enough to neglect diffusion effects. Employing Eq. (4.7) with $n = 1$ on these samples, Wei found E_a of 85.7 kJ/mol for TiC inclusions, which is close to the 86.9 kJ/mol found by Lee & Lee with Eq. (4.8). In this paper, the peaks were fitted using the method of Wei et al. [64] and a least-mean square method. The samples we used are very similar to those used by Wei. Then, we also assumed that diffusion effects could be neglected, and that TDS measurements at a single heating rate were sufficient to fit all peaks. Finally, Grabke & Riecke [40] have shown that hydrogen in low energy traps (< 30 kJ/mol) can return to the crystal lattice (~ 6 kJ/mol) at room temperature, and that hydrogen in deep traps (> 50 kJ/mol), like MnS inclusions, cannot.

Table 4.1 Spectrochemical analysis (weight %) performed by the supplier on AISI 4340 steel samples following the US Federal Test Method 151B/112.2. The measured concentrations are compared to the material specifications provided in the SAE AMS6415 standard.

Element	Ni	Cr	Mn	C	Si	Mo	Cu	S	P
Sample	1.73	0.79	0.68	0.43	0.30	0.24	0.17	0.014	0.012
AMS6415	1.65	0.70	0.65	0.38	0.15	0.20	0.35	0.025	0.025
	to 2.00	to 0.90	to 0.85	to 0.43	to 0.35	to 0.30	max	max	max

4.4 Materials and methods

Material - The notched bars used for SLT consist of air-melted AISI 4340 steel complying to SAE AMS6415 standard. The chemical composition (wt%) of the steel lot is given in Table 4.1. During its processing, the 4340 steel was oil quenched after an austenitization at 830° C for 60 minutes and triple tempered at 235° C, 245° C and 255° C (4 hours each) to reach an UTS of 1841 MPa (average of 4 samples) and a hardness of 51.7 ± 0.3 HRC (average of 100 samples). The steel martensitic microstructure is shown in Fig. 4.1, where MnS inclusions and prior austenitic grain sizes ($\sim 10 \mu\text{m}$) can be seen. The drawing of the notch with the most important dimensions is given in Fig. 4.2b.

Electroplating and baking delay - The notched bars were electroplated in a cadmium alkaline cyanide bath. The surface preparation included a sandblast using aluminum oxide (granulometry 100), a cleaning process, a surface oxide layer removal in 6M HCl and a rinse in water. Immediately after surface preparation, the notched bars were plated. The plating solution contained 22 to 41 g/L of CdO, 90 to 120 g/L of NaCN, 7.5 to 24 g/L of NaOH and no brightener. To produce Embrittled Samples (ES), a current density of 10.8 mA/cm^2 was applied for 30 minutes. Non-Embrittled Samples (NES) were plated at 70 mA/cm^2 for 6 minutes. The baking consisted of heating the plated samples at 190°C for 8 hours. In order to produce different degrees of embrittlement, the delay between plating and baking was varied. For NES, two sets of samples were produced : one with no baking delay (NES-B0), and one

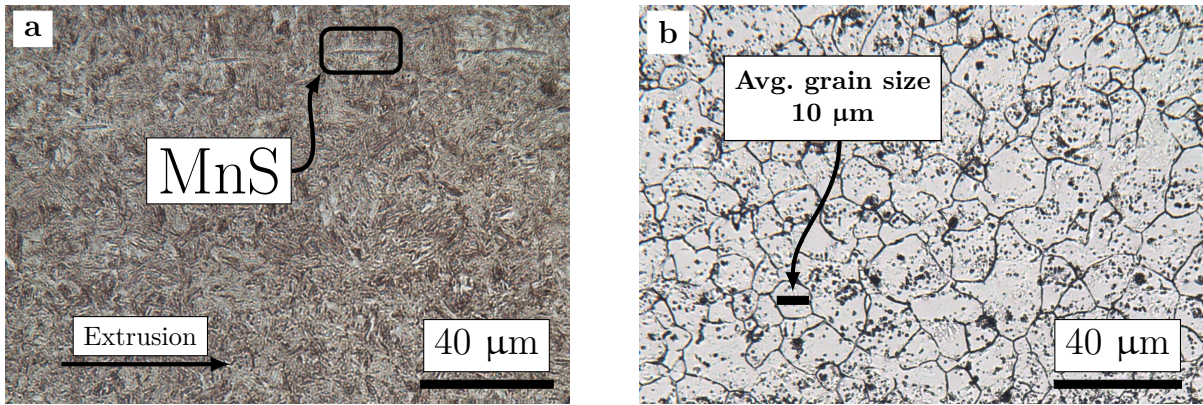


Figure 4.1 Images of the microstructure of AISI 4340 steel as received from supplier : (a) Martensitic microstructure revealed with a nital etchant and showing MnS inclusions; (b) Prior-austenite grains revealed with a solution of picric acid, HCl and surfactant. The average grain size is $10 \mu\text{m}$, with a standard deviation of $5 \mu\text{m}$. The grain size was calculated by taking the square root of the area of 189 grains in two optical micrographs. The micrographs were taken on cross-sections parallel to the sample axis and extrusion directions.

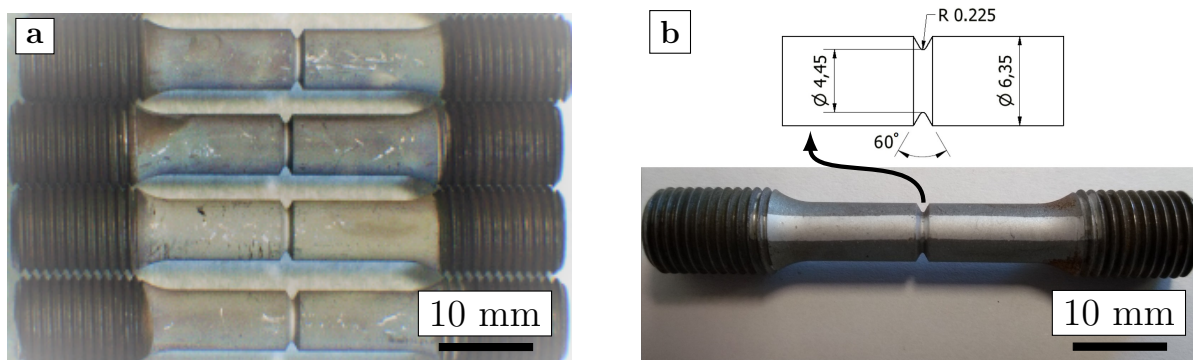


Figure 4.2 Appearance of the notch bars after plating; **(a)** Notched bars plated with cadmium (ES1) at low current density (10.8 mA/cm^2). The reduced sections were plated, but not the screw threads; **(b)** Drawing of the notched bars (above in mm) and partly stripped coating (ES2) on seven-eighth of the circumference and one-eighth remaining (the brilliant stripe on the picture). The width of the cadmium stripe is 2.5 mm.

with no baking at all (NES-NB). For ES1 (the "1" means "first" batch produced), four sets of samples were produced with delays of 0 hour (ES1-B0), 16 hours (ES1-B16), 3300 hours (ES1-B3300) and no baking (ES1-NB). For each set, 2 or 3 samples were prepared. Example of plated notched bars are presented in Fig. 4.2a.

Stripping technique - The cadmium coating on some of the embrittled samples was completely stripped (ES1-CS), left fully-coated (ES2-FC, where the "2" means "second" batch produced) and partly stripped (ES2-PS), in order to discriminate the hydrogen trapped in the coating with that trapped in the bulk steel part. A kapton tape was used to prevent etching the cadmium over one-eighth of the circumference. The stripping solution was ammonium nitrate (120 g/L), and the pH was adjusted to 8.5 by adding NaOH. An illustration of the stripping technique is presented in Fig. 4.3 and the result of the stripping is shown in Fig. 4.2b. Samples ES1-CS, ES2-FC and ES2-PS were not baked. The two batches of samples considered in this paper (ES1 and ES2) have not been plated at the same time, so their hydrogen content may vary even if they were plated under the same conditions.

Sustained-Load Test (SLT) - SLT were performed on notched specimens, as shown in Fig. 4.2, at 75 % of the notch fracture strength for 200 hours, as described in ASTM F-519. The time to failure is an indication of the level of HE of the studied samples. The SLT on the partly stripped (ES2-PS) and completely stripped (ES1-CS) samples were performed a minimum of 10 days after stripping, in order to allow hydrogen in low energy traps to desorb at room temperature, as shown in Fig. 4.3c and Fig. 4.3d. For the other samples, the delay between the plating/baking and the SLT was not controlled.

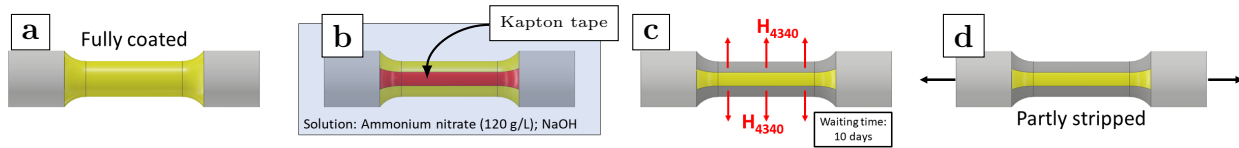


Figure 4.3 Illustration of the "stripping technique", used here to measure the amount of hydrogen trapped in the cadmium coating; **(a)** Fully coated sample containing hydrogen in 4340 steel and in the cadmium coating; **(b)** Fully coated sample stripped in ammonium nitrate solution, except the coating stripe protected by a piece of kapton tape; **(c)** Partly stripped sample left at atmospheric conditions for at least 10 days, allowing hydrogen in low energy traps to desorb through the uncoated faces; **(d)** Partly stripped sample ready for SLT, followed by TDS measurement.

Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) - TDS measurements were carried out in a vacuum oven at a pressure below 10^{-6} torr and a heating rate of $\phi = 2$ °C/min. The hydrogen was measured with a leak detector (Pfeiffer vacuum SmartTest HLT 570) calibrated with a leak standard of $(5 \pm 0.2) \times 10^{-6}$ mbar · L/s (LACO Technologies). The TDS measurements were performed between room temperature and 500 °C. This range of temperature was sufficient to allow all phenomena of interest to happen. Prior to the TDS measurements, the notched bar threads were cut to keep only the reduced section. The mass of the cut sample was measured for concentration calculations. The time between the SLT and the TDS was less than 3 days for completely and partly stripped samples, and it was not controlled for the coated samples.

During the TDS measurements, a hydrogen background coming from the oven chamber and the sample holder was found to add up to the hydrogen desorbed from the sample. In order to remove this background, three preliminary TDS measurements with an empty sample holder were performed. The average hydrogen flow obtained during these preliminary experiments was subtracted from the TDS measurements performed with a sample. Almost no hydrogen desorbed from the sample holder under 350 °C, while between 350 °C and 500 °C, a total amount of hydrogen of 2.5 ± 0.5 ppma was measured. Therefore, the uncertainty of a TDS measurement mainly comes from the uncertainty on the calibrated leak (4 %) and the background removal (± 0.5 ppma). Below 350 °C, the uncertainty comes only from the calibrated leak. The hydrogen concentration was calculated with the assumption that the hydrogen was distributed uniformly in the steel sample, denoted "[H]_{Steel}"⁴.

Fractographic examination - Fracture surface observations were performed on each broken notched specimen. The samples were first observed at low magnification (2X to 20X), in order

4. [H]_{Steel} is the ratio between the number of hydrogen atoms measured divided by the number of iron atom in the steel sample. To get ppma, that number is multiplied by 10^6 .

to locate the crack initiation site by finding the convergence point of the radial lines. The fracture surfaces were then observed at higher magnifications (250X – 2500X) using a JEOL JSM7600F scanning electron microscope equipped with a Schottky field emission gun at a voltage of 15 kV. Special attention was given to the regions showing intergranular cracking.

Coatings morphology examination - The cadmium coatings surface was observed at a magnification of 200X in secondary electron imaging with the above-mentioned JEOL JSM7600F SEM, as well as with a JEOL JSM840 equipped with a tungsten filament cathode. Cross-section views of the coatings were also studied. Some specimens were cut along the cross-section and polished with 1 μm size diamond paste in the last step.

4.5 Results

4.5.1 Sustained-load tests

Time to failure - SLT results are given in Table 4.2, jointly with hydrogen concentrations measured by TDS. As expected, none of the NES specimens broke within 200 hours, because the plating conditions used for the NES specimens were known to be non-embrittling. For the ES1, the samples baked after a delay of 3300 h (ES1-B3300) and the samples that were

Table 4.2 Results obtained from SLT and TDS for the different plating and baking delays. The hydrogen concentrations $[\text{H}]_{\text{Steel}}$ is expressed considering that hydrogen is distributed uniformly in the entire volume of steel. For each condition, 2 or 3 samples were tested. Note that ES1-CS, ES2-FC and ES2-PS are not baked. (ES1 - Embrittled Samples batch 1 ; ES2 - Embrittled Samples batch 2 ; NES - Non Embrittled Samples ; IG - InterGranular ; NF - No Failure ; Avg. - Average)

Samples names		SLT results						TDS results			
Plating	Delay before baking	Time to failure (hours)			IG zone (μm)			$[\text{H}]_{\text{Steel}}^a$ (ppma)			
Sample #		1	2	3	1	2	3	1	2	3	Avg.
ES1	B0 - Baked after 0h	NF	NF	NF	NF	NF	NF	9.2	10.4	11.9	10.5
	B16 - Baked after 16h	NF	NF	NF	NF	NF	NF	13.4	13.2	13.3	13.3
	B3300 - Baked after 3300h	5	60	-	100	90	-	13.4	11.5	-	12.5
	NB - Not Baked	27	3	3	0	270	120	11.8	15.7	17.1	14.9
	CS - Completely stripped	NF	NF	NF	NF	NF	NF	9.4	7.0	7.0	7.8
ES2	FC - Fully Coated	4	46	-	100	225	-	7.6	7.0	-	7.3
	PS - Partly stripped	NF	NF	-	NF	NF	-	3.3	2.5	-	2.9
	PS (corrected) ^b							5.9	5.3		5.6
NES	B0 - Baked after 0h	NF	NF	NF	NF	NF	NF	4.9	5.7	5.5	5.4
	NB - Not Baked	NF	NF	NF	NF	NF	NF	3.2	6.4	5.8	5.1

^a. The uncertainty on the concentrations is 4 % of the measured value due to the calibrated leak plus ± 0.5 ppma due to the background removal.

^b. The hydrogen concentration in the partly stripped samples had to be corrected due to the stripping.

not baked (ES1-NB) broke before reaching 200 hours of SLT. The ES1-B3300 and ES1-NB show variable times to failure (3 h, 3 h, 5 h, 27 h and 60 h), even if they were plated in the same plating bath. The ES1-B0 and ES1-B16 sustained the load for 200 hours, which was also the case for the completely stripped samples (ES1-CS), remembering that those samples were not baked. For the ES2, the fully coated samples (ES2-FC) failed after 4 hours and 46 hours, respectively, but the partly stripped samples (ES2-PS) did not fail. Those samples were not baked.

Fracture surface - A typical fracture surface of these broken samples is shown in Fig. 4.4. Fig. 4.4a exhibits radial lines converging towards the crack initiation site. Fig. 4.4b is a close-up view of the crack initiation site, showing a purely intergranular zone ($L = 150 \mu\text{m}$ deep) surrounded by a mixed-mode zone characterized by microvoids coalescence exhibiting intergranular and transgranular facets, which we call mixed-mode zone to be more concise. The transgranular facets exhibit river patterns whereas intergranular facets are featureless.

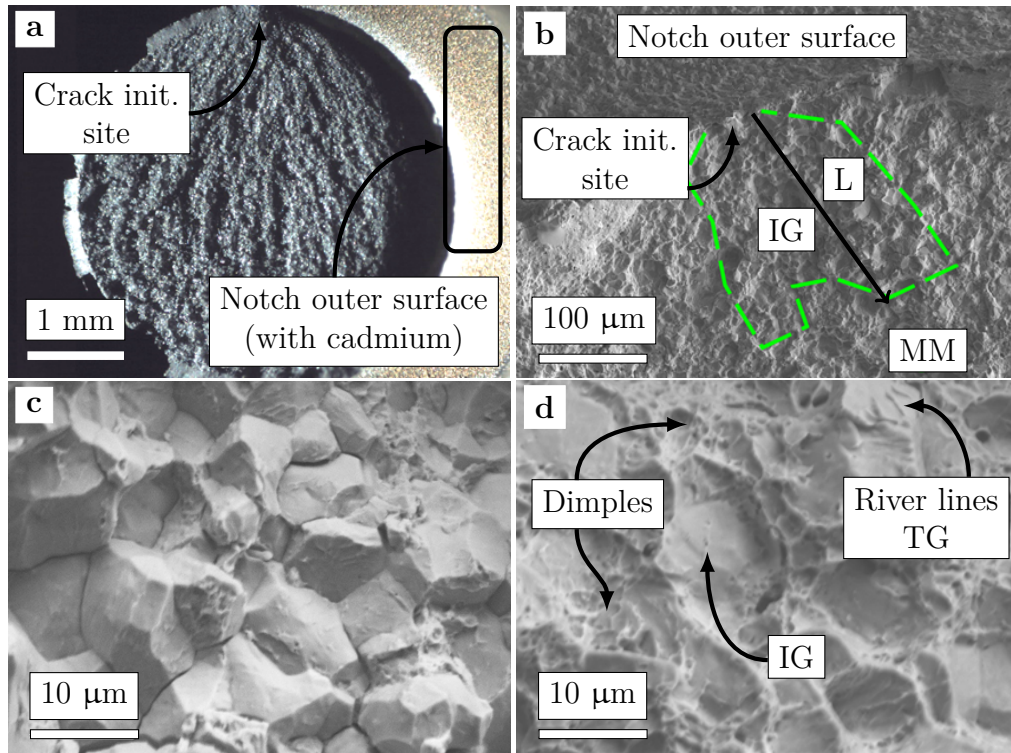


Figure 4.4 Fracture surfaces obtained after the failure of ES1-NB-2 on SLT : (a) Fracture surface showing radial lines converging towards the crack initiation site; (b) Purely Inter-Granular (IG) zone of $L = 150 \mu\text{m}$ at crack initiation site surrounded by a mixed mode zone characterized by microvoid coalescence exhibiting intergranular and TransGranular (TG) facets which we call Mixed-Mode zones (MM); (c) Close-up view of the purely intergranular zone; (d) Close-up view of the mixed-mode zones.

Intergranular zones indicates that the failure was probably related to HE. The intergranular and mixed-mode zones are shown at higher magnification in Fig. 4.4c and 4.4d, respectively. The depths of the observed intergranular zones dimensions are reported in Table 4.2 and range between 0 μm (not found) to 270 μm . However, these depths seem to have no correlation with the time to failure, as can be seen in Table 4.2.

Cadmium coatings morphology - Microscopic observations of the coatings morphology are presented in Fig. 4.5. The NES plated at high current density (70 mA/cm^2) produced a highly porous cadmium layer, as shown in Fig. 4.5a and 4.5c. For ES, the coatings were produced at low current density (10.8 mA/cm^2) and is more compact, but still porous, as shown in Fig. 4.5b and 4.5d.

4.5.2 TDS measurements

Non Embrittled Samples (NES) - All NES samples sustained the load for 200 hours even the ones that were not baked. Their average TDS curves are presented in Fig. 4.6. The average hydrogen concentrations for NES-B0 and NES-NB, available in Table 4.2, are 5.1 and 5.4 ppma, respectively. The hydrogen desorbed by the baking is colored in grey in Fig. 4.6. That figure shows two distinct peaks at 300 $^{\circ}\text{C}$ and at 425 $^{\circ}\text{C}$. The 425 $^{\circ}\text{C}$ peak is related to

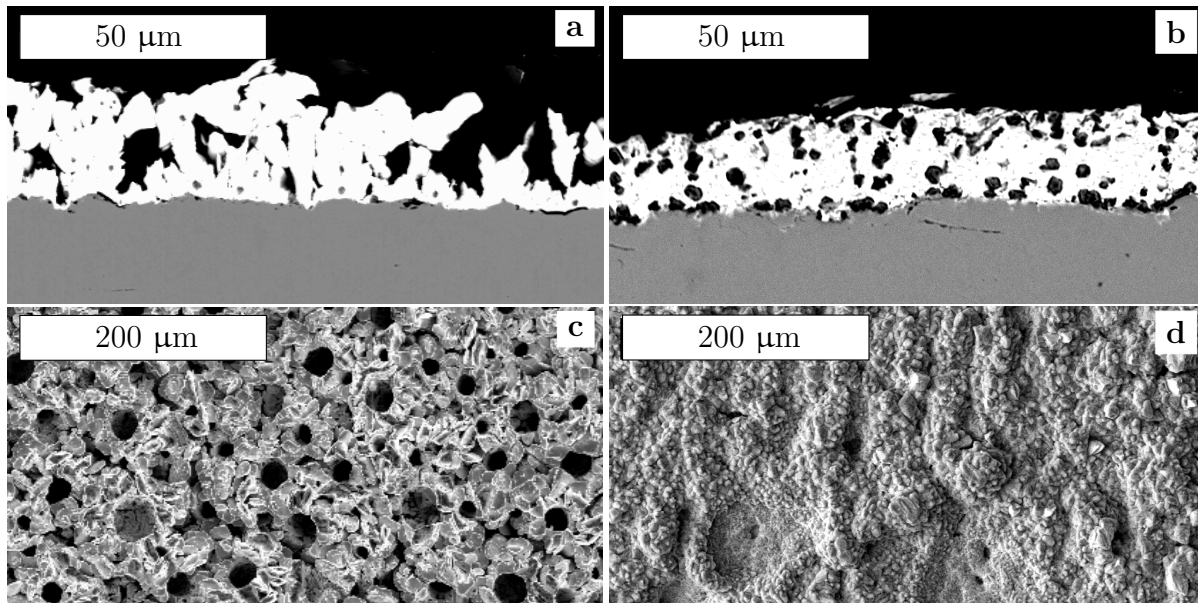


Figure 4.5 Coatings morphology of representative NES and ES, showing a porous coating for NES plated at high current density (70 mA/cm^2) and a compact coating for ES plated at low current density (10.8 mA/cm^2) : (a) Side view of the NES coating; (b) Side view of the ES coating; (c) Top view of the NES coating; (d) Top view of the ES coating.

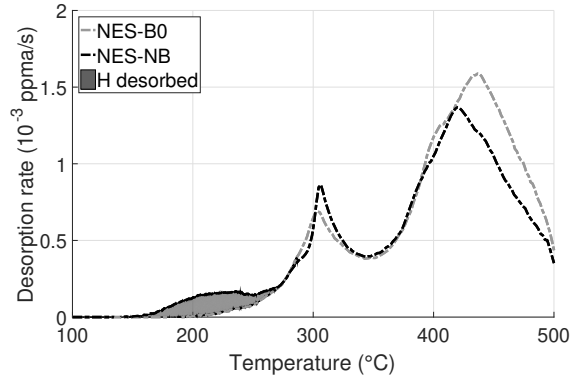


Figure 4.6 Average TDS curves of NES baked after 0 hours (NES-B0) and not baked (NES-NB). The grey area represents the hydrogen desorbed by the baking. The MnS peak corresponds to the peaks seen around 425 °C.

the MnS precipitates in the steel, which create deep traps at their interfaces. Note that the 425 °C peak may include other high energy traps, but in smaller proportion [2]. This is well-known for 4340 steel. The traps are rapidly filled even at low hydrogen concentration [40], which explains why they are easily seen in Fig. 4.6, as well as in all other TDS curves presented in this paper. The peak at 300 °C does not match any trap in 4340 steel and comes from the trapped hydrogen in the cadmium coating and/or from the hydrogen in steel diffusing through the cadmium coating, as shown later in the paper. It may also be due to the evaporation of the cadmium coating, which happened for all samples during the TDS measurements.

Embrittled Samples 1 (ES1) - Fig. 4.7 presents the desorption rates of hydrogen as a function of temperature for all ES1. The total hydrogen concentrations are reported in Table 4.2. For the ES1-B3300 and ES1-NB, the SLT showed some variability in the time to failure for samples prepared in the same conditions. It is thus expected to observe some differences when comparing the TDS curves shown in Fig. 4.7a to 4.7e and the total hydrogen concentration in Table 4.2. The hydrogen concentrations for ES1-B3300 and ES1-NB range from 11.5 to 17.1 ppma, and the samples with higher hydrogen concentrations broke faster than those with lower concentrations. The unbroken samples ES1-B0 and ES1-B16 generally exhibit lower average concentrations than the broken samples, i.e. 10.5 and 13.3 ppma, respectively. Surprisingly, the hydrogen concentration found in ES1-B16 is larger than some concentrations found in broken samples ES1-3300/ES1-NB. An average concentration of 7.8 ppma was measured in the completely stripped samples (ES1-CS), which entirely comes from the MnS peak, as shown in Fig. 4.7e. A fit of Eq. (4.7) on the TDS curves allows to calculate activation energies E_a of 69.8, 69.1 and 80.7 kJ/mol for an average value of 73.2 kJ/mol,

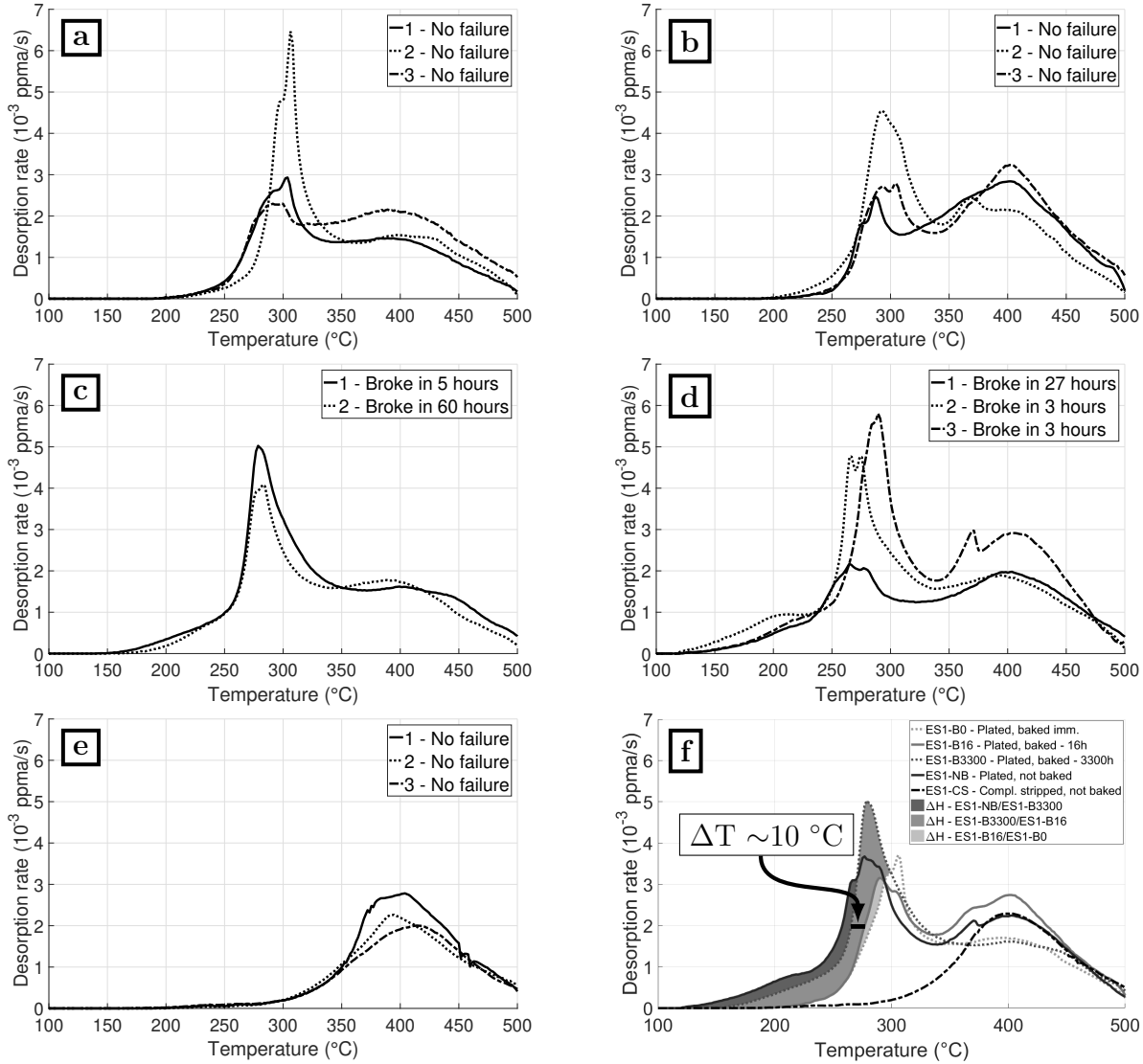


Figure 4.7 TDS curves at a rate of $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ performed on all Embrittled Samples 1 (ES1) : (a) ES1-B0 - Plated, baked after 0h ; (b) ES1-B16 - Plated, baked after 16h ; (c) ES1-B3300 - Plated, baked after 3300h ; (d) ES1-NB - Plated, not baked. (e) ES1-CS - Completely stripped, not baked ; (f) Average TDS curves of Fig. 4.7a to 4.7e. The shades of grey show how much hydrogen in low energy traps is removed depending on baking and plating conditions. The peak at 400°C is hydrogen in high energy traps such as MnS.

which is close to the value of 72.3 kJ/mol found by Lee & Lee [35]. Moreover, the 300°C peak entirely disappeared due to the coating stripping and the waiting time of 10 days before the TDS measurements.

Fig. 4.7f presents the average of the TDS measurements corresponding to each set of samples shown in Fig. 4.7a to Fig. 4.7e. As expected, the samples that were not baked generally

contain more hydrogen that the others. For the samples baked 3300h after the plating, a significant amount of hydrogen was removed, which is colored in dark grey in Fig. 4.7f. The baking delayed by 16 hours desorbed more hydrogen than the one delayed by 3300 hours. The corresponding hydrogen is colored in medium grey in Fig. 4.7f. However, the TDS curves of ES1-B0 (immediate baking) and ES1-B16 (baking after 16 hours) are very similar up to ~ 300 °C. In the range of 300 °C to 500 °C, there is no major difference between the four curves except that the MnS peak at 400 °C (slightly shifted left compared to NES curves) does not have the same height for each sample. This difference is not correlated with the baking delay since the ES1-B3300 (baked after 3300 h) has less hydrogen in the MnS traps than the ES1-B16 (baked after 16 h).

Embrittled Samples 2 (ES2) - The TDS curves for ES2-FC and ES2-PS (not baked in both cases) are presented in Fig. 4.8a. In order to isolate the peak at 300 °C, Eq. (4.7) was fitted on the peak at 425 °C and then numerically subtracted from the measured curves. An example of

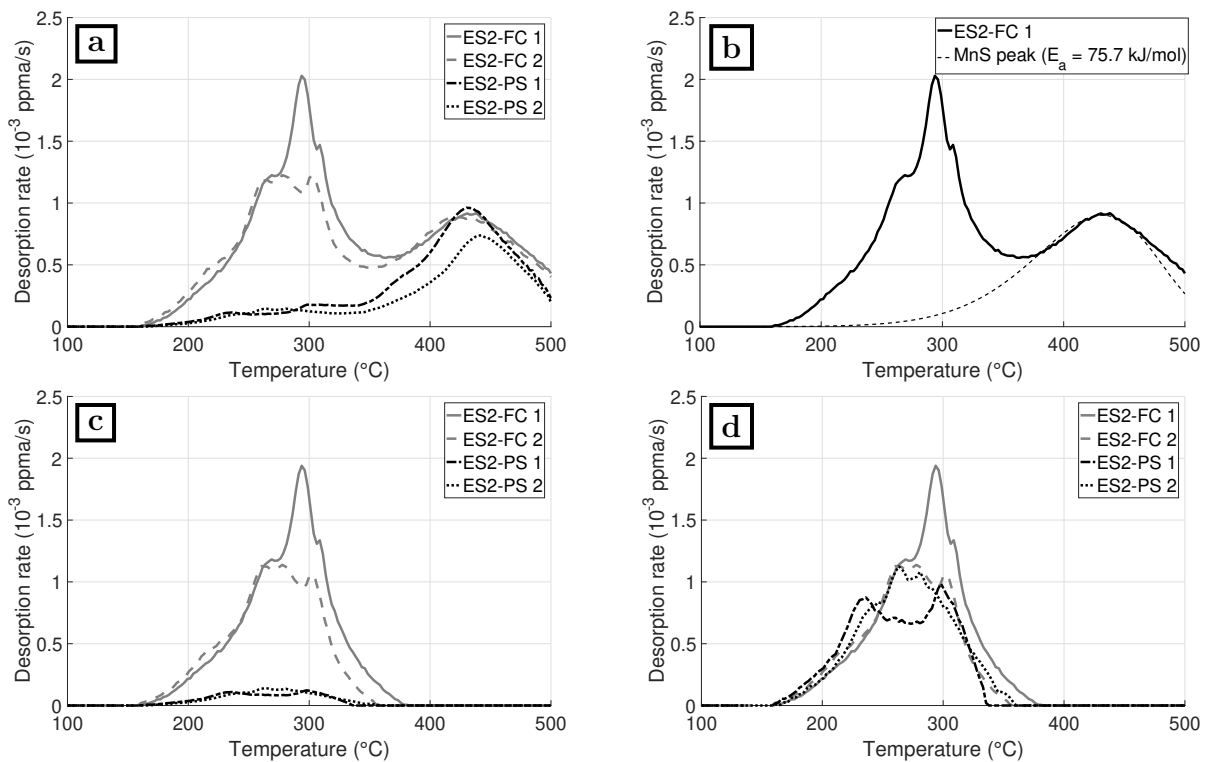


Figure 4.8 Analysis of the TDS curves (heating rate of 2 °C/min) of the ES2-FC (fully coated) and ES2-PS (partly stripped) samples (samples are shown in Fig. 4.2) (a) Initial TDS measurements showing the constancy of the MnS peak; (b) Example of the fitting on the MnS peak with Eq. (4.7); (c) TDS measurements with MnS peaks removed numerically; (d) same TDS measurements as in (c), but with the values of the partly stripped samples multiplied by 8 to compensate for the etching of seven-eighth of the coating.

the fitting is shown in Fig. 4.8b, where an E_a of 75.7 kJ/mol was found. The average value of E_a for the MnS peaks of the 4 curves is 83.5 kJ/mol, which is in the same order of magnitude as the value of 72.3 kJ/mol found by Lee and Lee [35]. Fig. 4.8c shows the TDS curves without the MnS peak. In Fig. 4.8d, the curves for the partly stripped samples were multiplied by 8 to compensate for the etching of seven-eighth of the coating and better compare the TDS curves of the ES2-PS with ES2-FC. After the correction, the TDS curves of ES2-PS became almost identical to the curves of ES2-FC, suggesting that most of the hydrogen measured was located in the coating, not in the steel. The total hydrogen concentrations for both sets of samples are given in Table 4.2 as well as the corrected concentrations in ES2-PS, taking the stripping into account.

4.6 Discussion

Effect of the cadmium coating on the TDS measurements - Since the hydrogen diffusion coefficient of cadmium D_{cad}^H is much smaller than that of 4340 steel D_{4340}^H , hydrogen diffuses slowly through it. Considering a cylinder of 4340 steel of radius $R = 0.635$ mm with a cadmium coating of thickness $e = 15$ μm and assuming free diffusion in steel since $D_{4340}^H \gg D_{cad}^H$, the solution to the diffusion equation is :

$$C(t) = C_0 e^{-t/\tau}, \quad (4.9)$$

where C_0 is the initial hydrogen concentration and $\tau = eR/2D_{cad}^H$ is the time constant. For the typical values of a cadmium-plated notched bar given above, the time constant is 55 days, i.e. the time to remove 63 % of the hydrogen. Note that this is a lower bound of the time constant as hydrogen in 4340 steel is trapped and $D_{cad}^H < 10^{-14}$ m²/s [54]. Thus, the cadmium coating might change the shape of the peak of all traps during TDS measurements. The results show that the cadmium coating evaporates and it seems to happen around 300 °C, as the shape of the peak for MnS traps is not impacted by the cadmium coating. Finally, it seems that the hydrogen in dislocation and grain boundary traps cannot desorb until the coating evaporates, since their hydrogen peak was not observed on TDS curves.

Effect of the baking delay - At first sight, the explanation for the higher amount of hydrogen in ES1-B3300 compared to ES1-B0/ES1-B16, highlighted in Fig. 4.7f, appears to be the delay before the baking. However, if the delay really affects the baking efficiency, the hydrogen from lower energy traps should move to higher energy traps in order not to be removed by the baking. In Fig. 4.7f, there is no evidence of hydrogen migration in the ES1-B3300 from the 100-300 °C zone to the 300-500 °C zone when we compare with the

ES1-B0/ES1-B16 curves. Hence, if the baking delay is not responsible for the higher amount of hydrogen in ES1-B3300, the baking temperature could be. When looking more closely at the curves ES1-B0/ES1-B16 and ES-B3300 in Fig. 4.7f, one can see a temperature difference of $\sim 10^\circ\text{C}$ between the abrupt slopes that occurs around 275°C . This temperature difference in the TDS curves is likely to come from the same difference in the baking temperatures, performed more than 4.5 months apart, in different ovens. Indeed, the two ovens were set to 190°C . However, the temperature variation may come from the position of the sample in the oven, as well as the precision of the temperature controller and sensor. A difference of $\sim 10^\circ\text{C}$ is thus very likely to occur in practice and can make the difference between an embrittled and a non-embrittled sample. Moreover, these variations can happen in industrial processes, since ASTM F-519 requires a baking temperature of $190 \pm 14^\circ\text{C}$, yielding a compliance range of 28°C . In light of these results, other experiments have to be performed to conclude about the effect of the baking delay, since the apparent effect of a delayed baking may be solely due to a small difference in the baking temperatures.

Apparent critical hydrogen concentration threshold from total concentration -

Wang et al. [17] found a relationship between the hydrogen concentration and the time to failure. Identical trends can be found in our measurements, presented in Table 4.2. Firstly, the samples ES1-NB and ES1-B3300, that broke the fastest after 3, 3 and 5 hours, contained the largest amount of hydrogen, with 17.1, 15.7, 13.4 ppma, respectively. Secondly, the samples ES1-NB and ES1-B3300 with less hydrogen, 11.8 and 11.5 ppma, broke after longer periods, i.e. 27 and 60 hours, respectively. Thirdly, the average concentration in ES1-B0, which did not fail, is 10.5 ppma. However, for ES1-B16, no fracture happened during the SLT, despite that it had a higher hydrogen concentration than some ES1-B3300/ES1-NB samples, with an average of 13.3 ppma. One significant observation supporting the higher hydrogen concentration in ES1-B16 is its higher MnS peak compare to ES1-3300/ES1-NB in Fig. 4.7. The relationship between total hydrogen concentration and the time to failure of ES1 samples is presented in the histogram in Fig. 4.9. Then, based only on the total concentrations, and not looking at the TDS curves, the critical hydrogen concentration for the 4340 steel, tested using ASTM F-519 as reference for HE, appears to be in the range of 10.5 ppma (0.19 ppm), as shown in Fig. 4.9. This value is three times larger than the value of the 3.5 ppma (0.06 ppm) reported by Wang et al. [17] for a similar case. This difference is discussed later.

Looking at the TDS curves of the completely stripped samples, in Fig. 4.7e, only the MnS peak remains, but hydrogen in this trap does not contribute to HE as no failure was observed for these samples on the SLT. This means that *the total hydrogen concentration is not a good indication of the true critical hydrogen concentration threshold* : the MnS peak must first be removed from the total hydrogen concentration. Also, it is reasonable to think that any

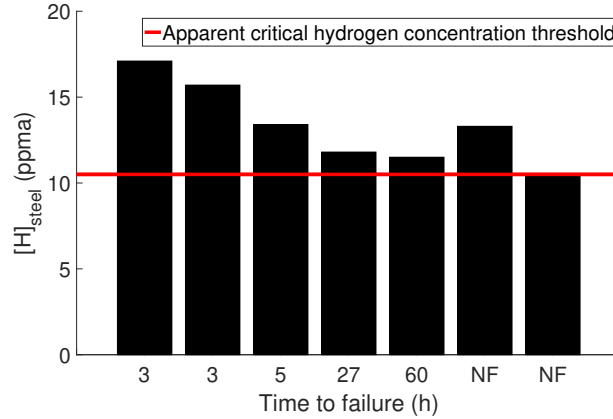


Figure 4.9 Total hydrogen concentration measured by TDS versus time to failure on SLT of ES1. This figure shows that the apparent critical hydrogen concentration threshold from total concentration is 10.5 ppma (0.19 ppm). Below this concentration, no failure is observed in SLT for ES1 samples. However, we demonstrate later that the total hydrogen concentration includes the hydrogen in the cadmium coating and in the MnS traps. Thus, it is not the true critical hydrogen concentration threshold. For the samples which did not fail (NF), only the average hydrogen concentration is shown.

hydrogen trapped in the cadmium coating should not contribute to HE, although it is hard to distinguish the hydrogen in the cadmium coating from that in steel on the TDS curves. This is where the partly stripped (PS) samples become helpful to discriminate the two contributions.

True critical hydrogen concentration threshold - The TDS curves in Fig. 4.8c and 4.8d clearly shows that hydrogen in the 300 °C peak is mostly in the cadmium coating for the following reasons. Firstly, by leaving only one-eighth of the cadmium coating on the sample, we found almost exactly one-eighth of the hydrogen in the 300 °C peak. Secondly, there is no sign of HE for the partly stripped samples (ES2-PS), as they did not break during the SLT, meaning that the hydrogen concentration in the steel is low (excluding the hydrogen in MnS traps).

The hydrogen concentrations for the fully coated (ES2-FC) and the partly stripped (ES2-PS) samples (with the compensation factor of 8) are in average 7.3 ppma and 5.6 ppma (see Table 4.2), respectively. When the hydrogen from the MnS peak is numerically removed from both, Fig. 4.8, the average concentration falls to 3.6 ppma and 3 ppma, respectively. The difference of 0.6 ppma⁵ (0.01 ppm) is the true critical hydrogen concentration threshold, which corresponds to hydrogen really located in the steel and causing HE. This value is much lower than the apparent threshold of 10.5 ppma found from the total hydrogen concentration.

5. Note that this value is not affected by the error introduced by the background removal (for temperature between 350 °C and 500 °C), since the hydrogen in Fig. 4.8d desorbs at temperatures below 350 °C.

It means that the apparent threshold value included the amount of hydrogen in the cadmium coating and in the MnS peak, which are not responsible for HE.

The partly stripped samples also allow us to calculate the concentration of hydrogen in the cadmium coating. The 3 ppma remaining in ES2 are in the cadmium coating. If it is converted in concentration in the cadmium coating, it represents a concentration of 580 ppma. It can be as high as 1500 ppma for ES1-NB, or as low as 200 ppma for NES, and it seems highly dependant of the plating conditions. At the end, it means that most of the hydrogen measured by TDS comes from the cadmium coating and the MnS traps. If the baking delay has an impact on HE, it should be reflected by hydrogen in steel (excluding MnS traps) moving to higher energy traps, but hydrogen from the cadmium coating and MnS traps perhaps masks this migration. More work needs to be done in order to reach a satisfactory conclusion about the impact of the baking delay.

Effect of coating density - The TDS measurements revealed a higher hydrogen concentration in ES as compared to NES. A possible explanation for these results can be formulated by looking at the coatings morphology presented in Fig. 4.5. The pores in the cadmium coating in Fig. 4.5a and 4.5c are known to result from a heavy production of hydrogen bubbles on the coating surface during the electrodeposition [86], which is also attributed to a CCE lower than 100 %. Despite this heavy production of hydrogen gas, the plated samples contained a low amount of hydrogen, as revealed by the TDS measurements. This counter-intuitive observation could be explained by a high probability for atomic hydrogen to recombine as molecular hydrogen which leaves the material as a gas bubble and by the coating porosities that makes hydrogen degassing more easily. In the case of ES in Fig. 4.5b and 4.5d, smaller pores are observed, the CCE is higher, and a low amount of hydrogen is produced. This suggests that recombination of atomic hydrogen in molecular hydrogen is less frequent, which increases the content of atomic hydrogen in the sample. Moreover, a denser coating is less permeable to hydrogen.

4.7 Conclusion

In this paper, 4340 steel notch bars were plated, baked and stripped under various experimental conditions. Hydrogen embrittlement, hydrogen profiles and the effect of the baking delay of the cadmium-plated 4340 steel notched bars were investigated by sustained-load test and thermal desorption spectroscopy. Based on these results, we could draw four main conclusions. (i) We confirmed the presence of a tremendous concentration of hydrogen in the cadmium coating, ranging from 200 ppma to 1500 ppma, depending on the plating parameters. Furthermore, this hydrogen was shown to have no effect on embrittlement. (ii) The

presence of hydrogen in MnS traps was detected in all plated and stripped samples. It was demonstrated that the hydrogen in MnS traps is not correlated to hydrogen embrittlement. (iii) The true critical hydrogen concentration threshold required to create embrittlement was found to be in the range of 0.6 ppm atomic (0.01 ppm mass), a value found by subtracting the hydrogen in the cadmium coating and the hydrogen in the MnS traps from the total hydrogen measured by thermal desorption spectroscopy. This value is much lower than the previous thresholds reported in literature. (iv) No effect of the baking delay on the baking efficiency was found. However, during the baking delay, the dynamic of the hydrogen responsible for embrittlement may have been hidden by the large amount of non-embrittling hydrogen in the cadmium coating and in the MnS traps.

4.8 Acknowledgments

This work was supported by the Consortium de Recherche et d'Innovation en Aérospatiale au Québec (CRIAQ), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), as well as the Fonds de Recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT).

CHAPITRE 5 ARTICLE 2 - COATING DENSITY AS THE KEY FACTOR BEHIND HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF CADMIUM-PLATED 4340 STEEL

*Auteurs : Jonathan Bellemare, Simon Laliberté-Riverin, David Ménard, Myriam Brochu et
Frédéric Sirois*

Cet article a été soumis dans Journal of Applied Electrochemistry, le 01 octobre 2019.

5.1 Abstract

The aerospace industry uses 200-hour Sustained-Load Test (SLT) to evaluate Hydrogen Embrittlement (HE) of their 4340 steel electroplated parts. However, the SLT is lengthy and does not give much information on the cause of embrittlement. In this work, 4340 steel notched bars were plated with 5 different cadmium coating densities. Then, the SLT was combined with Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) to evaluate : (i) the degree of HE, and (ii) the hydrogen content of the cadmium-plated 4340 steel samples. The paper shows strong evidences that the major factor causing HE of cadmium-plated 4340 steel is the coating density. Additionally, an advanced analysis of TDS curves using the Hertz-Knudsen equation allows distinguishing hydrogen in steel from hydrogen in the cadmium coating. The advanced analysis also gives an estimation of the coating density, and therefore indicates if the baking will be effective at relieving embrittlement. In addition, TDS could be a good complementary tool to the SLT in evaluating HE.

5.2 Introduction

In the aerospace industry, high-strength steels such as 4340 and 300M are used in critical parts like landing gears and helicopter transmissions. These parts are sensitive to corrosion and need to be plated with cadmium, zinc, nickel or other metals. When electroplated, the parts can suffer from Hydrogen Embrittlement (HE). Hydrogen introduced during the electroplating can be removed by baking the parts, but this is not always effective [80, 87, 88]. For the manufacturers, the certification of the parts for HE goes through a 200-hour Sustained-Load Test (SLT) and a baking performed within 4 hours following the AMS-QQ-P-416 standard. As a result, HE management is costly and it puts an important time constraint on the production lines. This motivates the need for a shorter test, able to measure the hydrogen directly in the sample, like Thermal Desorption Spectroscopy (TDS), or a non-destructive test

that could evaluate HE indirectly. However, there are two main challenges : (i) the hydrogen distribution in the part is not well known [7, 82, 87], and (ii) the critical hydrogen threshold concentration, i.e. the minimum hydrogen concentration leading to HE, is of the order of a fraction of ppm [17, 87], which is very difficult to detect.

The cadmium plating, realized in a cadmium-cyanide bath, is used in production and in ASTM F-519 standard as a sensitivity test. In the standard, embrittling platings are produced at a current density of 10 mA/cm² for 30 minutes, with a brightener and no baking. Non-embrittling platings are produced without a brightener at a current density of 60 mA/cm² for 6 minutes, with a baking at 190 °C for 23 hours, performed at most 4 hours after the plating. The cadmium cyanide bath is well known for creating HE. There are two main reasons for that : (i) the cyanide ions adsorbed at the surface act as a catalyst for hydrogen absorption [8, 61], and (ii) the hydrogen diffusion coefficient of cadmium ($D_{cad}^H < 10^{-14}$ m²/s) [54] is extremely low compared to that of 4340 steel, preventing hydrogen desorption. However, changes in the coating density induced by the plating conditions may increase the effective hydrogen diffusion coefficient and ease hydrogen desorption [81]. As mentioned above, it is possible to produce non-embrittling and embrittling platings by varying the current density, the surface preparation, by using a brightener or by omitting the baking.

The 4340 steel ($D_{4340}^H = 2.0 \times 10^{-11}$ m²/s [61]) is known to be very sensitive to HE, like other high-strength steels such as 300M ($D_{300M}^H = 8.8 \times 10^{-12}$ m²/s [7]), because of their high hydrogen diffusion coefficients. In average, those values are 3 orders of magnitude higher than D_{cad}^H . The mechanical effect of hydrogen on 4340 steel is a decohesion of the grain boundaries known as Hydrogen-Enhanced DEcohesion (HEDE) [7, 87]. This phenomenon happens when hydrogen is trapped at grain boundaries and reduces their cohesion [25–27]. It can also lead to the decohesion of two different interfaces [33]. The other major mechanisms leading to HE are Hydrogen-Enhanced Localized Plasticity (HELP), in which hydrogen promotes the emission and eases displacement of dislocations at low mechanical stress [12, 21–24], and Adsorbed-Induced Dislocation Emission (AIDE), in which hydrogen adsorbed at the tip of a crack eases the propagation of the crack by the emission of dislocations near the tip [9, 28].

In the late 50s, Troiano observed delayed failures on notched samples plated with cadmium [16]. Then, the Sustained-Load Test (SLT) was standardized in ASTM F-519 and AMS-QQ-P-416. Today, this test is still used by manufacturers to evaluate HE. In AMS-QQ-P-416, 4 notched samples have to sustain a load of 75 % of the notch fracture strength for 200 hours for the plating to be considered as non-embrittling. If only one sample breaks, supplementary tests have to be done to qualify the plating. To certify the parts, manufacturers also need to bake them at 190 °C for 23 hours within 4 hours after the plating.

Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) is often used to measure the total concentration of hydrogen and its approximate location in the sample. On a TDS curve, some peaks can be observed and fitted using the Kissinger's equation [63,64],

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x(t))^n e^{\frac{E_a}{RT(t)}}, \quad (5.1)$$

where $\frac{dx}{dt}$ is the desorption rate, $x(t)$ is the normalized fraction of desorbed hydrogen ($0 \leq x \leq 1$), A is the reaction rate (s^{-1}), E_a is the activation energy (J/mol) of a hydrogen trap, n is the reaction order (set to 1 for metals), R is the ideal gas constant, and $T(t)$ is the time-dependent temperature of the sample (K). The 4340 steel has two major peaks related to : (i) grain boundaries and/or dislocations ($E_a = 17 - 27$ kJ/mol) [34], and (ii) MnS inclusions ($E_a = 73$ kJ/mol) [35,87]. However, to the best of our knowledge, there are merely a few studies performing in-situ measurements of hydrogen in presence of a coating [87] and no publication about the interpretation of TDS curves in the presence of a coating.

In this paper, the two major topics addressed about cadmium-plated 4340 steel are : (i) the effect of the cadmium coating density on HE, and (ii) the advanced analysis of the TDS curves using the Hertz-Knudsen equation. In order to investigate the effect of the cadmium coating density on HE, 6 different coating densities were produced by varying the current density, the surface preparation and the number of current strikes. Then, HE and hydrogen content were quantified by SLT and TDS. The advanced analysis of the TDS curves is developed around the fact that the cadmium coating evaporates during the TDS measurements. The evaporation is well described by the Hertz-Knudsen equation and it allows distinguishing hydrogen in the cadmium coating from hydrogen in 4340 steel. It also allows estimating the effectiveness of a baking in relieving HE. The advanced analysis is supported by direct measurements of hydrogen in the cadmium coatings using the partial stripping method introduced in [87]. The evaluation of the baking effectiveness by advanced analysis of TDS curves is supported by baking dense cadmium coatings at various temperatures.

5.3 Materials and methods

Materials - The notched bars used for HE testing were made of air-melted AISI 4340 steel complying with the AMS6415 standard. The chemical composition of the notched bars is given in Table 5.1. The 4340 steel was quenched in oil from 830 °C for 60 minutes and tempered at 235 °C for 8 hours to reach a ultimate tensile strength of 1860 MPa with an average hardness of 51.6 HRC, obtained from 100 measurements. The martensitic microstructure contains manganese sulfide (MnS) inclusions and its prior austenitic grain size is 10 μm , as

Table 5.1 Spectrochemical analysis (weight %) performed by the supplier on AISI 4340 steel samples following the US Federal Test Method 151B/112.2, as well as material specifications provided in the AMS6415 standard.

Element	C	Ni	Cr	Mn	Si	Mo	P	S
Sample	0.40	1.81	0.81	0.74	0.27	0.23	0.015	0.005
AMS6415	0.38	1.65	0.70	0.60	0.15	0.20	0.035	0.040
	to 0.43	to 2.00	to 0.90	to 0.80	to 0.30	to 0.30	max	max

shown in previous work [87]. The type 1a.1 notched bars, described in ASTM F-519, are used for mechanical HE testing. The notched bars dimensions are given in Fig. 5.1a. The average notch fracture strength, measured on 10 samples, is 40.7 kN.

Direct hydrogen charging by electrolysis - Prior to perform measurements on cadmium-plated samples, the hydrogen traps in 4340 steel were evaluated without electroplating. Hydrogen was instead introduced by electrolysis of water to avoid formation of a coating acting like a diffusion barrier. The notched bars were used as the negative electrode, i.e. the cathode. The anode was a 3/4 inch stainless steel tube placed around the notched bars. The electrolysis was performed in a solution of NaOH 0.1 M and 1 g/L of thiourea, which is a recombination poison of atomic hydrogen at the surface of the cathode [7]. The notched bars were charged in hydrogen for 24 hours at a current density of 1 mA/cm². Finally, in order to evaluate the time needed for hydrogen to reach a stable spatial distribution, delays of 1 and 24 hours were deliberately used between hydrogen charging and TDS measurements.

Electroplating - The notched bars were prepared with sandblasting (SB) or without sandblasting (NSB) with aluminum oxide 100 grit (Al₂O₃), then they were electroplated using

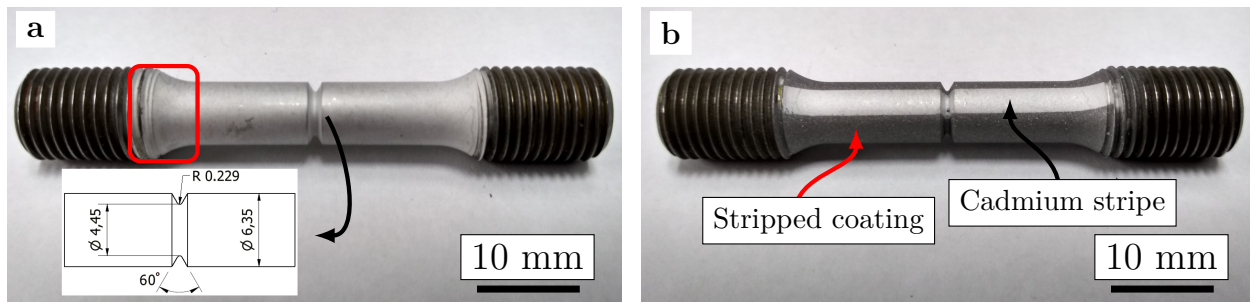


Figure 5.1 (a) Notched bar plated with cadmium at low current density (10.8 mA/cm²). As seen on the figure, the screw threads are not plated. The red rectangle indicates a zone used in Fig. 5.5. The dimensions of the notch are also given; (b) Notched bar with partly stripped coating on seven-eighth of the circumference, leaving only one-eighth of the coating (bright stripe). The width of the cadmium stripe is 2.5 mm.

three current densities J (10, 40 and 70 mA/cm²). Between the sandblasting and the electroplating, a chemical etching in 6 M HCl for 60 seconds was performed to remove the thin oxide layer at the surface and improve coating adhesion. Current strikes, commonly named "cadmium strikes", are used for improving coating adhesion. They consist in plating the sample at high current density for a short period of time. A normal cadmium strike lasts 10 seconds at 4 times the normal current density of the plating. Cadmium strikes are known to increase HE of notched bars, because the plating efficiency is reduced at high current density, producing more atomic hydrogen at the surface of the sample, and when the strikes are followed by a regular plating current, this hydrogen gets trapped in the coating. In this paper, cadmium strikes were used to produce more embrittled samples. In fact, the J10-NSB-6LCS (samples name in Table 5.2) samples were produced with Long Cadmium Strike (LCS) lasting 20 seconds to increase hydrogen content and embrittlement degree. Note that no direct hydrogen charging by electrolysis has been performed on cadmium-plated samples. The hydrogen was only introduced by the plating itself.

The plating conditions studied are presented in Table 5.2 and are sorted according to their expected level of HE, based on ASTM F-519 plating conditions. We will refer to the simplified names defined in Table 5.2 all along this paper. For each plating condition, 4 to 8 samples were produced, except for the case of J10-NSB-6CS, for which 16 samples were produced. A plated notched bar is shown in Fig. 5.1a.

Coatings characterization - For the characterization of the coatings, the samples were cut along their cross-section, polished with a 1 μm size diamond paste in the last step, and then observed with scanning electron microscope (SEM). The average thicknesses μ_{cad} and the standard deviation σ_{cad} of the cadmium coatings were obtained from $N = 32$ thickness measurements h_i on SEM images. One image ($N = 32$) was used for dense coatings (J10-NSB-1CS, J10-NSB-6CS and J10-NSB-6LCS) and two images ($N = 64$) for porous coatings (J70-SB-3CS, J40-SB-4CS and J10-SB-6CS). We defined the coating density ρ with Eq. (5.2) below, i.e. the ratio of the coating surface observed on SEM images and the surface of a uniform coating of thickness $h = \mu_{cad} + 3\sigma_{cad}$.

$$\rho = \frac{\sum_{i=1}^N h_i}{N(\mu_{cad} + 3\sigma_{cad})}, \quad (5.2)$$

In addition, each material of the plated notched bars, i.e. cadmium, iron and Al₂O₃, has been identified by Energy-Dispersive X-ray spectroscopy (EDX).

Baking temperatures - The J10-NSB-6CS samples were used to evaluate the effect of the baking temperature on its effectiveness to relieve HE. For each temperature (175 °C, 190 °C,

Table 5.2 The current density, the plating time, the number of cadmium strikes and the sandblasting (yes or no) are given for each plating conditions. The plating conditions are ordered from the least embrittled to the most embrittled samples (expected).

Samples name	Current Density (mA/cm ²)	Plating Time (min)	Number of Cadmium Strikes	Sandblasted (Yes or No)	HE Expected
J70-SB-3CS	70	6	3	Yes	Least Embrittled
J40-SB-4CS	40	8	4	Yes	
J10-SB-6CS	10	30	6	Yes	
J10-NSB-1CS	10	30	1	No	
J10-NSB-6CS	10	30	6	No	
J10-NSB-6LCS	10	30	6L	No	Most Embrittled

205 °C and 220 °C), chosen close to the range allowed by ASTM F-519 (190 ± 15 °C), two samples were baked for 23 hours. Each sample was then tested on SLT and TDS.

Partial Stripping - Partial stripping was previously used to discriminate hydrogen in steel from hydrogen in the cadmium coating [87]. The J10-NSB-6LCS samples produced with the most embrittling plating conditions were used for this purpose. The stripping on one eighth of the cadmium coating was prevented by a kapton tape. Then, a solution of ammonium nitrate (120 g/L) adjusted to a pH of 8.5 with NaOH was used to strip the uncovered cadmium coating. The result is shown in Fig. 5.1b. A waiting time of 10 days was used to let hydrogen in 4340 steel desorb through the uncoated surface. Then, the TDS measurement gave the amount of hydrogen in the cadmium coating after a correction by a factor of 8 to take into account the stripping.

Sustained-Load Test (SLT) - The SLT were performed at 75 % of the notched fracture strength for 200 hours on four notched bars as per ASTM F-519. The samples are tested 2 or 4 at a time, and when a sample breaks, the SLT is restarted for the remaining time. When a failure occurs, the time to failure gives an indication of the degree of embrittlement [17]. In the case of major embrittlement, i.e. when the SLT does not reach the 75 % load, the degree of embrittlement is quantified by the load at failure.

Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) - During a TDS measurement, the sample is placed in a vacuum oven ($P < 10^{-6}$ torr) connected to a mass spectrometer (Pfeiffer vacuum SmartTest HLT 570) to measure the desorbing hydrogen. The mass spectrometer is calibrated with a leak standard (5×10^{-6} mbar·L/s) from LACO Technologies. The sample is heated at a rate of 2 °C/min from room temperature to 500 °C to desorb all the hydrogen in the sample. A blank measurement is performed to evaluate the hydrogen background desorbing from the sample holder and the vacuum oven. Then, the background is subtracted from the measurement. For each plating condition, 2 samples were measured in the TDS setup

Table 5.3 The five type of concentrations used in the paper and their equations. (N_H^{cad} : number of hydrogen atoms in cadmium; N_H^{steel} : number of hydrogen atoms in steel; N_{iron} : number of iron atoms; N_{cad} : number of cadmium atoms)

	Equations (10^{-6} ppma)	Description of the concentrations
(i)	$[H]_{sample} = (N_H^{steel} + N_H^{cad}) / (N_{iron} + N_{cad})$	Total hydrogen concentration in the sample
(ii)	$[H]_{cad} = N_H^{cad} / N_{cad}$	Hydrogen concentration in the cadmium coating
(iii)	$[H]_{steel} = N_H^{steel} / N_{iron}$	Hydrogen concentration in steel
(iv)	$[H]_{sample}^{cad} = N_H^{cad} / (N_{iron} + N_{cad})$	Cadmium hydrogen concentration in the sample
(v)	$[H]_{sample}^{steel} = N_H^{steel} / (N_{iron} + N_{cad})$	Steel hydrogen concentration in the sample

and the average curve was calculated. The hydrogen measured during TDS is reported as a concentration in ppma ("a" for atomic), i.e. the ratio between the number of hydrogen atoms and the total number of atoms in the material, multiplied by 10^6 . In this paper, five hydrogen concentrations are used depending of the hydrogen location. Their equations and descriptions are given in Table 5.3. The desorption rate $d[H]_{sample}/dt$ in TDS curves is given in ppma/s, and the surface under the curve, divided by the heating rate ($2^\circ\text{C}/\text{min}$), gives the total concentration $[H]_{sample}$.

5.4 Results

5.4.1 Hydrogen trapping in 4340 steel

When hydrogen is charged directly in 4340 steel by electrolysis, a small amount of ionic hydrogen reaches the cathode (4340 steel) and diffuses inside, although the majority of the hydrogen atoms recombine as bubbles. Fig. 5.2 shows the TDS curves of the 4340 steel notched bars charged for 24 hours at $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ in 1 M NaOH and 1 g/L thiourea solution. The full line in Fig. 5.2a is the curve obtained when TDS was performed 1 hour after the electrolysis charging, while for the dotted curve, the TDS was performed 24 hours afterwards. Fig. 5.2a indicates that the trapped hydrogen does not reach a stable spatial distribution after 1 hour, but it does in less than 24 hours. Also, the desorption rate at room temperature, shown at low temperature in Fig. 5.2a, is building up during the first day. Then, in absence of cadmium coating, hydrogen can slowly leave the sample.

The TDS curve measured after 24 hours is well fitted by Eq. (5.1), as shown in Fig. 5.2b, and gives an activation energy $E_a = 23.9 \text{ kJ/mol}$ and a reaction rate $A = 0.48 \text{ Hz}$. In this range of E_a , the peak seen at 150°C most likely comes from hydrogen trapped in the grain boundaries or in the dislocations, which are often hard to distinguish as their E_a are similar [34,35]. This peak was also highlighted by Wang et al. [50] for 4135 steel, which has a tempered martensitic

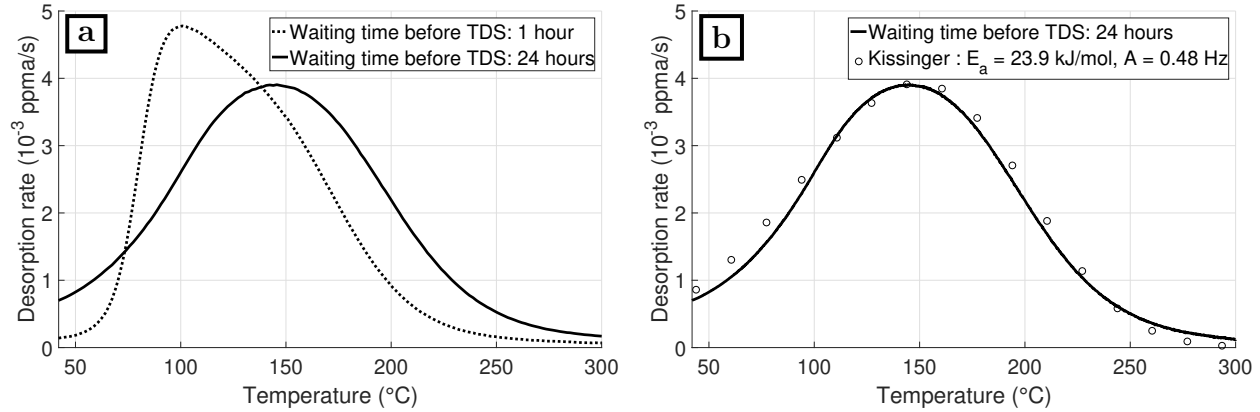


Figure 5.2 TDS curves of notched bars charged with hydrogen by electrolysis of water during 24 hours at 1 mA/cm². **(a)** TDS curves measured 1 hour and 24 hours after hydrogen charging. **(b)** TDS curve obtained 24 hours after hydrogen charging and its fit with Kissinger's equation, giving an activation energy $E_a = 23.9$ kJ/mol and a reaction rate $A = 0.48$ Hz.

structure similar to 4340 steel. Finally, there is another peak at 425 °C corresponding to MnS deep traps. However, hydrogen in deep traps does not contribute to HE [17, 40, 87].

5.4.2 Effect of coating density on HE

Coating density - The plating parameters, the surface preparation including sandblasting, anodic degreasing, thin oxide layer etching in acids for coating adhesion and cadmium strike, all have an effect on the coating density. Fig. 5.3 shows the coating morphologies obtained by varying the current density from 10 to 70 mA/cm² (Fig. 5.3a-c) and by sandblasting (Fig. 5.3a-c) or not (Fig. 5.3d-f) the surface. Note that Fig. 5.3a-c show two different locations due to their high variability. Also, it is possible to see the Al₂O₃ sandblasting particles in Fig. 5.3a-c. The coating parameters, the average thickness μ_{cad} , the standard deviation of the thickness σ_{cad} and the density of the coating ρ , obtained from Fig. 5.3 are given in Table 5.4. The most porous coating (42 %) is obtained at 70 mA/cm², and the coating density increases to 48 % and 52 % when the current density decreases to 40 mA/cm² and 10 mA/cm², respectively. When no sandblasting is performed for a current density of 10 mA/cm², the coating density increases from 52 % to 68-78 %. By comparing Fig. 5.3d and Fig. 5.3f, cadmium strikes seems to increase the coating density, but more measurements would be required to confirm this trend.

Table 5.4 Coating parameters and the results of the SLT and TDS performed on the notched bars. The coating parameters are the average thickness μ_{cad} , the standard deviation of the thickness σ_{cad} , and the density of the coating ρ . The SLT gives the time to failure and the load at failure in % of the notch fracture strength (when failure happens during the loading), and TDS gives the average of the total hydrogen concentration in the sample.

Sample name	Coating parameters			Time to failure (hours)/ (Load at failure (%))				[H] _{Sample} (ppma)
	μ_{cad} (μm)	σ_{cad} (μm)	ρ (%)	1	2	3	4	Average
J70-SB-3CS	9.8	4.6	42	No failure on 8 samples				1.0
J40-SB-4CS	8.2	3.0	48	One failure after 141 hours on 8 samples				1.4
J10-SB-6CS	11.7	3.6	52	0 (73 %)	4	46	191	3.9
J10-NSB-1CS	13.5	2.2	68	0 (73 %)	20	140	177	2.8
J10-NSB-6CS	8.5	0.8	77	0 (61 %)	0 (68 %)	0.4	0.7	8.9
J10-NSB-6LCS	13.6	1.3	78	0 (49 %)	0 (55 %)	0 (57 %)	0 (60 %)	17.0

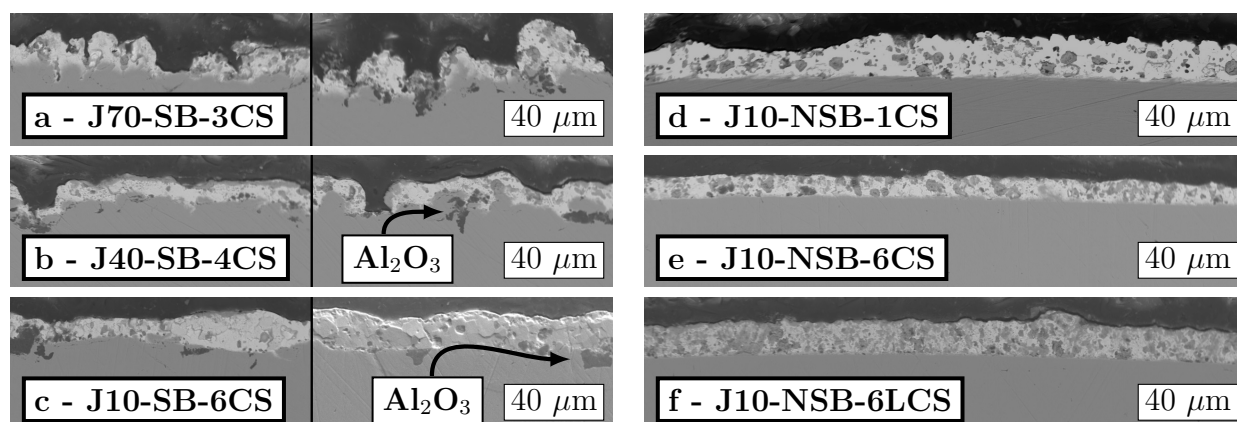


Figure 5.3 Cross-section views of the cadmium coatings produced following the plating conditions of the Table 5.2. The figures are presented in the same order as in Table 5.4, i.e. from the most porous to the densest cadmium coating. Also, Al_2O_3 sandblasting particles can be seen inlaid in the steel surface on the left side pictures (sandblasted samples).

Sustained-Load Tests - The results from SLT and TDS measurements are presented in Table 5.4, sorted from the most porous cadmium coating to the densest one, and Table 5.4 shows that the time to failure goes the other way. Note that none of these samples were baked. For the most porous coating (J70-SB-3CS), no failure happened on the 8 tested samples. When the coating becomes a little denser (J40-SB-4CS), one failure out of 8 tested samples was observed after 141 hours. This is the first sign of HE. The mid-density coating (J10-SB and J10-NSB-1CS) exhibited widespread times to failure, as some samples broke during the loading (close to the 75 % load), while some broke after 4, 20 and 46 hours, and others later after 140, 177 and 191 hours. For the densest coatings (J10-NSB-6CS and J10-NSB-6LCS), all failures happened within 1 hour or during the loading. The load at failure goes as low as 49 % of the notch fracture strength and indicates severe embrittlement.

Thermal desorption spectroscopy - Table 5.4 shows hydrogen concentrations in the samples as low as 1.0 ppma for the most porous coating and as high as 17.0 ppma for the densest coating. The density of the coatings is correlated with the hydrogen concentration measured by TDS. The comparison of J10-NSB-1CS, J10-NSB-6CS and J10-NSB-6LCS in Table 5.4 shows that the number and the duration of the cadmium strikes is adding an important amount of hydrogen when the coating is dense. For low-density coatings, J40-SB-4CS and J70-SB-3CS, the number of cadmium strike does not seem to add more hydrogen since the hydrogen concentrations in these samples remain two times lower than J10-NSB-1CS, made with one cadmium strike.

TDS curves of the samples with the densest coatings, J10-NSB-1CS, J10-NSB-6CS and J10-NSB-6LCS, shown in Fig. 5.4a, always show a hydrogen peak around 300 °C. The TDS curves of the samples with porous coatings, shown in Fig. 5.4b, also show a hydrogen peak of similar shape, but with an amplitude 10 to 20 times lower than that of the samples with the densest coatings. The amplitude of the 300 °C peak depends on the coating density and on the number and duration of cadmium strikes. Finally, the shape of the TDS curves of J10-SB-6CS is different from the other plating densities. The hydrogen peak at 300 °C, which we call the "primary peak", is still there, but is convoluted with a "secondary peak" near 260 °C. We discuss later the fact that these peaks do not match any known traps in steel.

Cadmium evaporation - The peak around 300 °C can be fitted using the Kissinger's equation. A fit of Eq. (5.1) gives an activation energy of $E_a = \sim 250$ kJ/mol, which is far higher than the E_a of any trap sites found in steel. Then, it most likely comes from the evaporation of the cadmium during the TDS measurement. Fig. 5.5 shows in-situ images of a

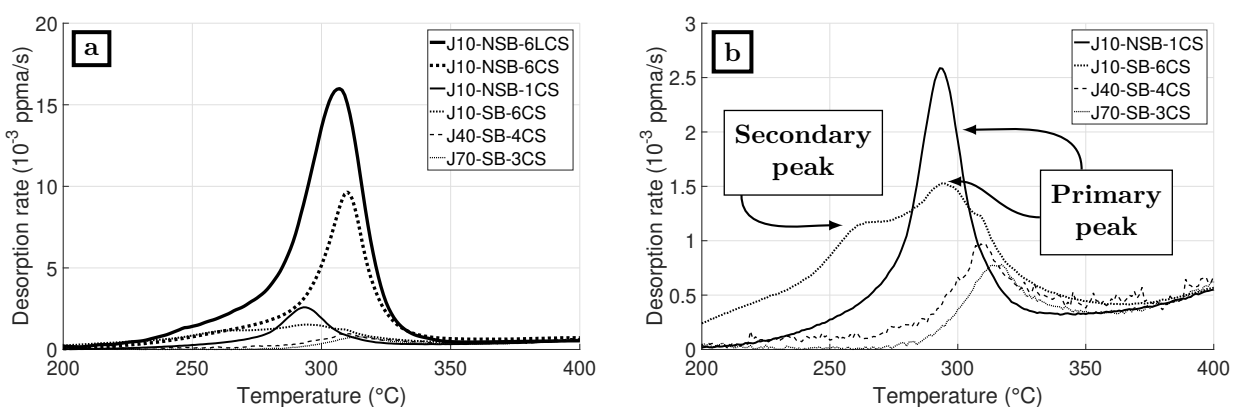


Figure 5.4 (a) Average TDS curves (at a rate of 2°C/min) for two samples of each type of plating. (b) Enlargement of the "y" axis of the left figure to show TDS curves of samples with lower hydrogen content. The "primary peak" always appears around 300 °C, but the "secondary peak" only appears for the J10-SB-6CS samples.

notched bar inside the vacuum oven at various temperatures at which the cadmium coating evaporates from the steel surface. At 276 °C, small steel spots under the cadmium coating are revealed. At 287 °C, the cadmium coating is almost completely evaporated. Note that the evaporation begins before 276 °C, but it is not observable as the cadmium coating still completely covers the steel surface.

5.4.3 Effect of the baking temperature on HE

Thermal desorption spectroscopy - This section presents the results of the J10-NSB-6CS samples baked at various temperatures (175 °C, 190 °C, 205 °C and 220 °C) for 23 hours. The TDS curves measured from the unbaked samples and baked samples are presented in Fig. 5.6.

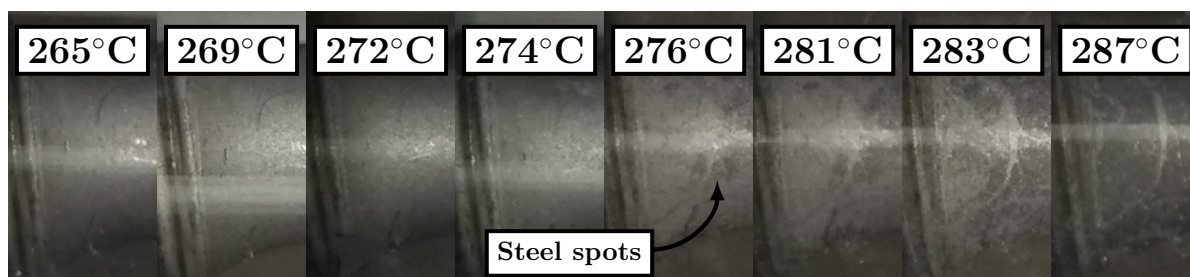


Figure 5.5 In-situ observation of the evaporation of cadmium of J10-SB-6CS sample during a TDS measurement. The pictures show the region identified by the red rectangle in Fig. 5.1a. From 265 °C to 274 °C, the sample is completely covered by the cadmium coating. At 276 °C, steel spots below the cadmium coating begin to appear. The cadmium coating is almost completely evaporated at 287 °C.

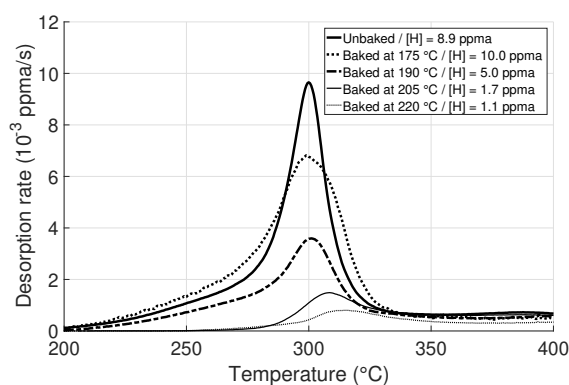


Figure 5.6 Average TDS curves (at a rate of 2°C/min) of two cadmium-plated samples unbaked and baked at 175 °C, 190 °C, 205 °C and 220 °C for 23 hours. The total hydrogen concentrations excluding hydrogen from the MnS peak are 8.9, 10.0, 5.0, 1.7 and 1.1 ppma, respectively. The samples baked at 175 °C, 190 °C, 205 °C and the unbaked samples all broke within 2 hours on the SLT. The samples baked at 220 °C did not break.

The TDS curve of the unbaked sample is used as reference to highlight the effectiveness of the baking. The TDS curve of the sample baked at 175 °C is widened compared to the unbaked sample, but the hydrogen concentration is similar. With the increase of the temperature from 190 °C to 220 °C, more and more hydrogen is removed. At 220 °C, there remains almost only hydrogen from the tail of the MnS peak in the samples. In terms of hydrogen concentration, the average values obtained from 2 samples at each baking temperature (unbaked, 175 °C, 190 °C, 205 °C and 220°C) are 8.9, 10.0, 5.0, 1.7 and 1.1 ppma, respectively.

Sustained-Load Tests - After the bakings, each sample was tested on the SLT. The unbaked samples and the samples baked at 175 °C, 190 °C and 205 °C all broke within 2 hours, even if the hydrogen concentration was reduced by more than 80 % after baking at 205 °C. On the other hand, after a baking at 220 °C, no failure was observed on the SLT.

5.4.4 Discriminating hydrogen in steel from hydrogen in cadmium

The partial stripping method was previously used by our group [87] to distinguish the hydrogen in the steel from the hydrogen in the cadmium coating. The TDS curves obtained for the fully plated samples (J10-NSB-6LCS) and for the partly stripped samples (J10-NSB-6LCS-PS) are shown in Fig. 5.7a. In Fig. 5.7b, the MnS peak was numerically removed using Eq. (5.1), and the TDS curves of the partly stripped samples were scaled up by a factor of 8 in order to retrieve the total amount of hydrogen in the coating, i.e. 10.7 ppma in average, compared to 16.7 ppma for J10-NSB-6LCS. The difference between the fully-plated and the partly-stripped samples gives the amount of hydrogen in steel, i.e. 6 ppma.

5.5 Discussion

5.5.1 Desorption of hydrogen in presence of a cadmium coating

Hydrogen diffusion through cadmium coating - The hydrogen diffusion coefficient of cadmium at room temperature ($D_{cad}^H < 10^{-14}$ m²/s) [54] is 3 orders of magnitude lower than that of 4340 steel at room temperature ($D_{4340}^H = 2 \times 10^{-11}$ m²/s) [61]. Therefore, the cadmium coating should slow down the desorption of hydrogen in steel, i.e. the hydrogen in dislocation and grain boundary traps measured in Fig. 5.2. The TDS curves in Fig. 5.4, Fig. 5.6 and Fig. 5.7 show that the cadmium coating completely blocks hydrogen desorption below 200 °C. Thus, hydrogen in dislocation and grain boundary traps seems to desorb at higher temperature in the 300 °C peak. This is addressed later in the discussion.

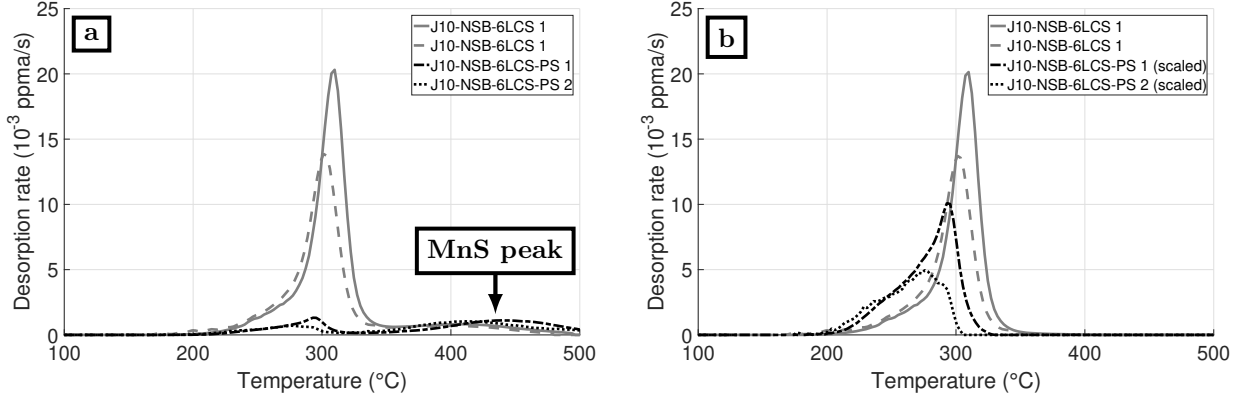


Figure 5.7 (a) TDS curves of the fully plated samples and the partly etched samples with MnS peak (around 425°C) ; (b) TDS curves of the fully plated samples and the partly etched samples scaled by a factor of 8 to take the etching into account. The MnS peak was removed numerically with the Kissinger's equation.

By solving the diffusion equation for an infinite cylinder of 4340 steel with a radius $R = 6.35$ mm covered with a thin cadmium coating ($e = 14$ μm , thickest coating in Table 5.4) and assuming that diffusion in steel is almost instantaneous compared to diffusion in cadmium, the following equation gives the hydrogen concentration in 4340 steel versus time :

$$C(t) = C_0 e^{-t/\tau}, \quad (5.3)$$

where $\tau = eR/2D_{cad}^H$ is the time constant. Eq. (5.3) is only valid if hydrogen is not trapped in steel, i.e. when the temperature is high enough to release hydrogen from the traps. This condition is fulfilled for the baking temperatures 190 °C to 220° C used in this paper, but not at room temperature.

For the above parameters, the value of the time constant is $\tau > 43$ days. This means that it will take more than 100 days to desorb 95 % of the hydrogen through the cadmium coating during a baking. Nonetheless, this is only true if the cadmium coating is compact and do not contain porosities. Some cadmium coatings produced in this paper, shown in Fig. 5.3a-d, are porous and have uneven thicknesses. In these case, hydrogen can leave the sample without diffusing through the cadmium coating, but by going through the porosities or a combination of both. The hydrogen diffusion coefficient of cadmium D_{cad}^H may also change with temperature. In both cases, the time constant decreases and this allows HE relief by baking during 23 hours.

Porous cadmium coatings - For the most porous coating (J70-SB-4CS), shown in Fig. 5.3a, we must conclude that the hydrogen can leave the samples at room temperature, i.e. without

any baking, since no failure was observed on the SLT and the amount of hydrogen measured by TDS was very low (1 ppma). The first signs of HE in samples with low hydrogen concentration was observed for the J40-SB-4CS (~ 1.4 ppma), where only one sample out of 8 broke after 141 h on the SLT. The J40-SB-4CS in Fig. 5.3b is less porous than the J70-SB-3CS in Fig. 5.3a, but there still remains a few obvious pores going through the cadmium coating. However, it seems that enough hydrogen remained trapped by the coating to create HE on one sample. Of course, performing a baking at 190 °C should have removed the HE.

Dense cadmium coatings - On the other hand, the samples produced at low current density, with 6 cadmium strikes and without sandblasting, i.e. the J10-NSB-6CS and J10-NSB-6LCS ("L" for 20 seconds strike), remained very embrittled at room temperature as they all broke within 1 hour. Moreover, the degree of embrittlement remained almost the same if a baking of 175 °C, 190 °C or 205 °C for 23 hours was performed, since all these baked samples broke in 0 to 2 hours on the SLT. However, the TDS curves in Fig. 5.6 show that the total amount of hydrogen decreases when the baking temperature increases, which could indicate that some hydrogen from the cadmium coating desorbs, which is not the case for hydrogen in the steel responsible for HE. When the baking temperature is increased to 220 °C, embrittlement does not occur, which indicates that hydrogen in steel is desorbed. It is not excluded that a longer baking at 205 °C and on even much longer baking at 190 °C, would have relieved HE. In brief, for dense coatings, it seems that hydrogen in steel has to diffuse mostly through the cadmium coating, which increases the time and the temperature needed to relieve embrittlement. The J10-NSB-6CS and J10-NSB-6LCS samples with dense coatings are closer to the diffusion model proposed above than the samples with porous coatings.

Mid-density cadmium coatings - The in-between cases, J10-NSB-1CS and J10-SB-6CS, failed with widespread times to failure from 0 to 200 hours. This is in line with the conclusions drawn from the very porous and densest coatings. Indeed, the morphologies of the J10-NSB-1CS and J10-SB-6CS are quite dense, but show an uneven thickness, suggesting that there is a presence of pores or defects. The TDS curves of the J10-SB-6CS in Fig. 5.4b show an interesting feature not seen on any other TDS curves, a "secondary peak". This "secondary peak" is associated with hydrogen in dislocation and grain boundary traps, but it is shifted to higher temperature due to the cadmium coating. It was previously shown that this peak can be removed by a baking at 190 °C for 23 hours [87] and it also correlates with the relief of HE. The "secondary peak" is discussed in the next section. The "primary peak" is associated with hydrogen in the cadmium coating.

5.5.2 Advanced analysis of TDS curves using the Hertz-Knudsen equation

The melting point at ambient pressure of cadmium is 321 °C and its boiling point is 767 °C. The hydrogen peak on most of TDS curves is around 300 °C and is not well explained by the melting and boiling points of cadmium. However, the TDS measurements are performed in a high vacuum ($< 10^{-6}$ Torr), at much lower pressure than the vapor pressure of cadmium at 180 °C (10^{-4} Torr). This means that in the TDS chamber, the cadmium coating slowly begins to evaporate, and this evaporation accelerates as temperature increases, because the vapor pressure of cadmium increases rapidly above 180 °C, as seen in Table 5.5. In the following sections, we use the Hertz-Knudsen equation to recreate the shape of the 300 °C peak seen on most of the TDS curves.

Hertz-Knudsen equation - In each point of the coating, the evaporation flux of cadmium is calculated using the Hertz-Knudsen equation,

$$\Phi_{cad}(T, e_{cad}) = \begin{cases} \frac{\alpha_{cad}(P_{cad}(T) - P_h)}{\sqrt{2\pi M_{cad} RT}} & e(T) \leq e_{cad} \\ 0 & e(T) > e_{cad} \end{cases}, \quad (5.4)$$

where $\Phi_{cad}(T, e_{cad})$ is the evaporation flux of cadmium ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$) versus the temperature T (K) and the cadmium thickness at a specific point of the coating e_{cad} (m), α_{cad} is the evaporation coefficient of cadmium (a physical property to be determined), $P_{cad}(T)$ is the vapor pressure of cadmium versus temperature (Pa), P_h is the hydrostatic pressure of cadmium (set to 0 in high vacuum), M_{cad} is the molar mass of cadmium (kg/mol), R is the ideal gas constant ($8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) and $e(T)$ is the evaporated thickness. Note that the cadmium thickness e_{cad} is not uniform, so the complete evaporation of the coating does not happen at the same time all over the surface. The evaporated thickness $e(T)$ is calculated with the evaporation flux as follow :

$$e(T) = \frac{M_{cad}}{\rho_{cad}} \int_{T_0}^T \frac{\Phi_{cad}(T', e_{cad})}{\phi} dT', \quad (5.5)$$

where M_{cad} is the molar mass of cadmium (kg/mol), ρ_{cad} is the density of cadmium, T_0 and T are the initial and final temperatures, respectively, and ϕ is the heating rate (K/s). In this experiment, the temperature was increasing at a constant rate $\phi = 2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, i.e. $T(t) = T_0 + \phi t$.

Hydrogen desorption rate of cadmium coating - The thickness profile of the cadmium coating at T_0 , i.e. when no evaporation takes place, is modeled by a Gaussian distribution $f(e_{cad}|\mu_{cad}, \sigma_{cad})$ where the average coating thickness is μ_{cad} and its standard deviation σ_{cad}

are provided in Table 5.4. For a non-uniform cadmium coating thickness represented by a Gaussian distribution, the evaporation flux of cadmium is given by the following equation,

$$\Phi_{cad}(T) = \int_0^\infty \Phi_{cad}(T, e_{cad}) f(e_{cad} | \mu_{cad}, \sigma_{cad}) de_{cad}. \quad (5.6)$$

We assume that $f(e_{cad} < 0 | \mu_{cad}, \sigma_{cad}) \approx 0$ to truncate the lower bound of the integral to zero.

The desorption rate of hydrogen, assuming a uniform concentration of hydrogen in the cadmium coating, is given by the following equation,

$$\frac{d[H]_{sample}^{cad}(T)}{dt} = [H]_{cad} \frac{A_{cad} \Phi_{cad}(T)}{n_{sample}}, \quad (5.7)$$

where $d[H]_{sample}^{cad}/dt$ is the desorption rate of hydrogen from the cadmium coating (ppma/s) normalized for the whole sample, $[H]_{cad}$ is the hydrogen concentration in the cadmium coating (ppma), A_{cad} is the surface of the cadmium coating (m^2) and n_{sample} is the number of atoms in the sample (mol).

The four parameters having an effect on the 300 °C peak are the thickness of the coating μ_{cad} , the non-uniformity of the coating σ_{cad} , the concentration of hydrogen in the cadmium $[H]_{cad}$ and the evaporation coefficient α_{cad} . The desorption rates $d[H]_{sample}^{cad}/dt$ presented in Fig. 5.8 are calculated using the vapor pressure of cadmium given in Table 5.5. The μ_{cad} parameter shifts the temperature and the height of the peak, as seen in Fig. 5.8a. The σ_{cad} parameter broadens and decreases the height of the peak. For a uniform coating ($\sigma_{cad} = 0$), the coating evaporation finishes at the same time at each location on the samples surface and the desorption rate drops suddenly to zero, as shown in Fig. 5.8b. Finally, the height of the peak is proportional to $[H]_{cad}$ while α_{cad} shifts the temperature of the peak and slightly its height, as shown in Fig. 5.8c and Fig. 5.8d.

Fitting the Hertz-Knudsen equation - To use the Hertz-Knudsen equation, the evaporation coefficient α_{cad} has to be determined. In order to do that, the partly stripped sample

Table 5.5 Vapor pressure of cadmium versus temperature [5]. (1 Torr = 133.33 Pa)

Temperature (°C)	180	220	264	321 ^a	396	484	611	767 ^b
Vapor pressure (Torr)	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	10	100	760

^a. Melting point of cadmium

^b. Boiling point of cadmium

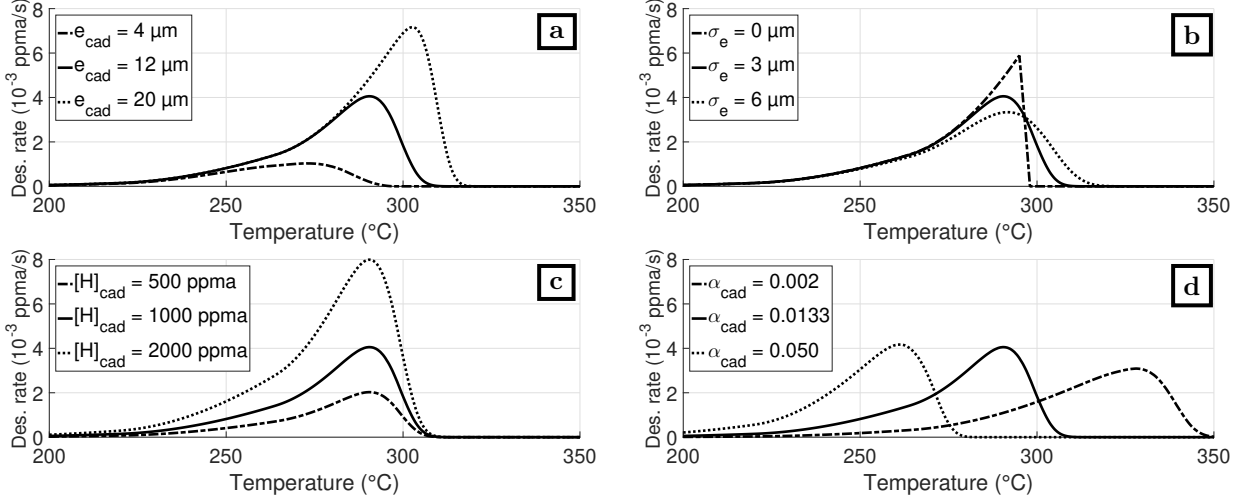


Figure 5.8 Effect of the four main parameters of the Hertz-Knudsen equation when used to reproduce the cadmium peak on TDS curves : **(a)** the cadmium coating thickness μ_{cad} ; **(b)** the cadmium coating non-uniformity σ_{cad} ; **(c)** the hydrogen concentration in cadmium $[H]_{cad}$; and **(d)** the evaporation coefficient α_{cad} on the desorption rate of hydrogen in cadmium $d[H]_{sample}^{cad}/dt$ for the whole sample. The parameters of the plain-line curves are $e_{cad} = 12 \mu\text{m}$, $\sigma_e = 3 \mu\text{m}$, $[H]_{cad} = 1000 \text{ ppma}$ and $\alpha_{cad} = 0.0133$.

(J10-NSB-6LCS-PS) containing hydrogen almost only in the cadmium coating was used. The fitting was done by fixing the coating thickness ($\mu_{cad}^{fit} = \mu_{cad} = 13.6 \mu\text{m}$) to its value measured on SEM images in Fig. 5.3f. The fit of Eq. (5.7), shown in Fig. 5.9a, gave an evaporation coefficient of $\alpha_{cad} = 0.0133$ and $[H]_{cad} = 1985 \text{ ppma}$. The same evaporation coefficient will be used for all the fits in this paper as it is a physical parameter. The standard deviation of the coating profile ($\sigma_{cad} = 1.3 \mu\text{m}$), obtained from Fig. 5.4f, is slightly different of the standard deviation ($\sigma_{cad}^{fit} = 2 \mu\text{m}$) obtained from the fit. Since the SEM images account for only a part of the coating, we assumed that the fitted value with the Hertz-Knudsen equation would give a better estimation of σ_{cad} . The parameters of the fits are listed in Table 5.6, as

Table 5.6 Parameters obtained by fitting the Hertz-Knudsen equation. The concentrations relative to the whole sample are also given.

Samples	α_{cad}	$\mu_{cad}^{fit} (\mu\text{m})$	$\sigma_{cad}^{fit} (\mu\text{m})$	$[H]_{cad} (\text{ppma})$	$[H]_{sample}^{steel} (\text{ppma})$	$[H]_{sample}^{cad} (\text{ppma})$
J10-NSB-6LCS-PS	0.0133	13.6 ^a	2	1985	2.7	9.4
J10-NSB-6LCS	0.0133 ^b	13.6 ^c	1.3 ^c	1625	7.7	8.6
J10-SB-6CS	0.0133 ^b	14.8	4	395	1.1	2.0

a. The coating thickness was fixed to the measured value on SEM images to determine α_{cad} .

b. The evaporation coefficient used was determined with the J10-NSB-6LCS-PS sample.

c. This parameter cannot be fitted for J10-NSB-6LCS, so the value measured on SEM images was used.

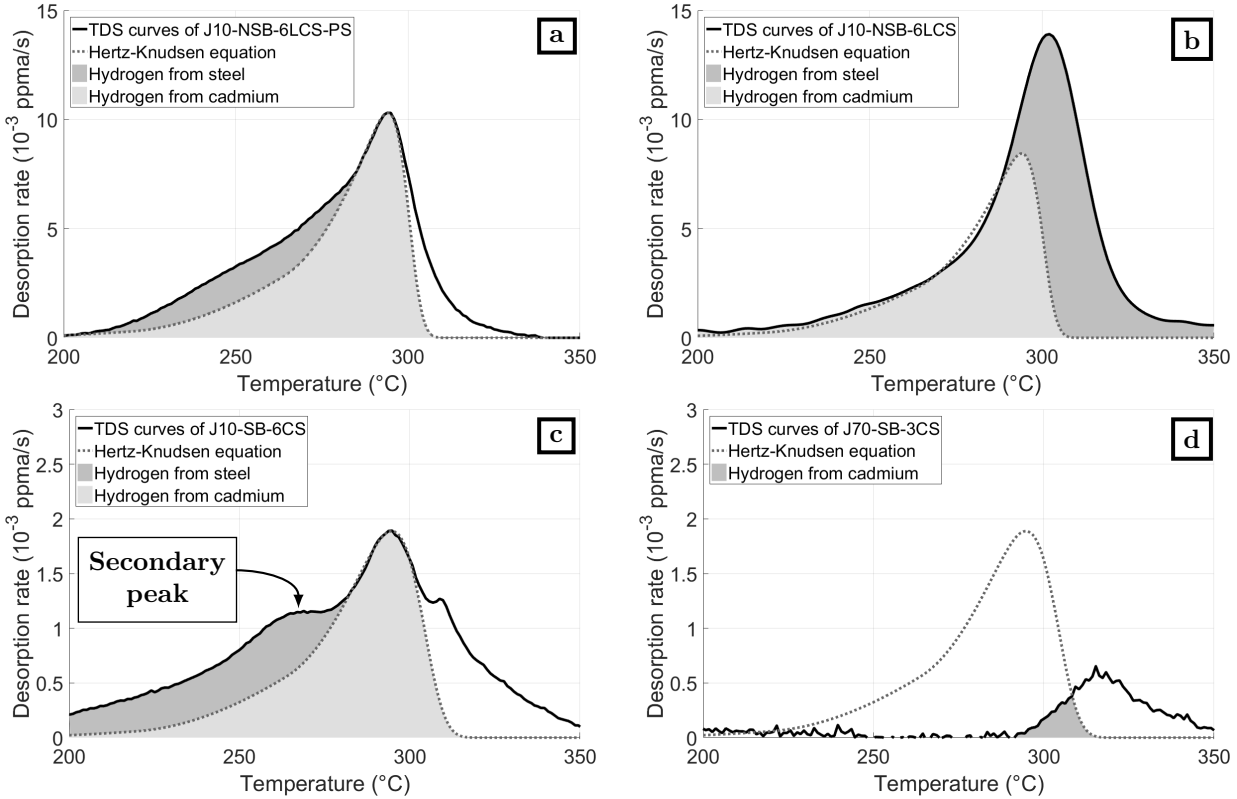


Figure 5.9 The 300 °C peak is fitted using Hertz-Knudsen equation and allows distinguishing hydrogen in steel from hydrogen in cadmium. The parameters of the fits are given in Table 5.6. (a) TDS curves of a partly stripped sample (scaled up by 8) used to determine the evaporation coefficient α_{cad} . The value found is $\alpha_{cad} = 0.0133$. (b) Fitting of the Hertz-Knudsen equation for a J10-NSB-6LCS sample. Note that hydrogen in steel cannot desorb before the evaporation of the cadmium coating. (c) Fitting of the Hertz-Knudsen equation for a J10-SB-6CS sample. In this case, hydrogen in steel can desorb before the evaporation of the cadmium coating. (d) Fitting of the Hertz-Knudsen equation for a J70-SB-3CS sample. This sample contains almost no hydrogen in cadmium as well as in steel. The MnS peaks were removed numerically with Eq. (5.1).

well as the hydrogen concentrations in steel and in cadmium. The light grey area under the Hertz-Knudsen equation in Fig. 5.9a shows the hydrogen in the cadmium coating. The dark grey area is similar to the "secondary peak" seen for the J10-SB-6CS and is assumed to be hydrogen underneath the remaining cadmium coating trapped in the dislocations and grain boundaries in steel. The "secondary peak" appears before the cadmium evaporation, because the hydrogen does not need to diffuse through the cadmium coating when the coating is stripped : it can diffuse from the 4340 steel directly to the outside environment.

Hertz-Knudsen equation versus partial stripping of coating - For the J10-NSB-6LCS in Fig. 5.9b, the Hertz-Knudsen equation was fitted, using the evaporation coefficient α_{cad}

found previously, as well as the thickness and the standard deviation measured on SEM images in Fig. 5.4f. The hydrogen concentration in the cadmium coating $[H]_{cad}$ was found by adjusting the first part of the curve ($T < 290^\circ\text{C}$). Fig. 5.9b shows the fit of the Hertz-Knudsen equation. The fit highlights the hydrogen concentrations in steel (7.7 ppma) and in cadmium (8.6 ppma). Those hydrogen concentrations were found to be 6.0 ppma in steel and 10.7 ppma in cadmium by partial stripping of coating. Therefore, the fit of the Hertz-Knudsen equation provides a good estimation of the hydrogen in the cadmium coating and in the 4340 steel. Finally, Fig. 5.9b shows that hydrogen in steel cannot desorb from steel until the cadmium coating is vaporized.

Estimation of coating density and baking effectiveness with the Hertz-Knudsen equation - The fitting of the TDS curves of J10-SB-6CS (parameters in Table 5.6) is presented in Fig. 5.9c. For this fitting, the thickness and the standard deviation were not fixed. The parameters of the coating profile ($\mu_{cad} = 11.7 \mu\text{m}$ and $\sigma_{cad} = 3.6 \mu\text{m}$), obtained from Fig. 5.4c, are different from the fitted parameters ($\mu_{cad}^{fit} = 14.8 \mu\text{m}$ and $\sigma_{cad}^{fit} = 4 \mu\text{m}$), particularly the thickness. This discrepancy might come from the fact that the SEM images in Fig. 5.3c are not large enough to get a proper description of the non-uniform coatings. It might also explain why the right part of the TDS curves is not well fitted. The fitting highlights the "secondary peak" in Fig. 5.9c.

The hydrogen in the "secondary peak" cannot be explained by the coating evaporation. Thus, it must come from hydrogen in steel, more particularly from hydrogen trapped in dislocation and grain boundary traps. In that case, compared to the J10-NSB-6LCS in Fig. 5.3c, hydrogen in steel desorbs before the vaporization of the cadmium coating and indicates that an identical baking will be more effective on the J10-SB-6CS than on the J10-NSB-6CS or on the J10-NSB-6LCS. Bellemare et al. [87] performed baking on samples similar to the J10-SB-6CS, which we call J10-SB-6CS^b. In Fig. 5.10a the sample baked at 190 °C for 8 hours and the unbaked J10-SB-6CS^b sample highlight directly the "secondary peak", which is desorbed by baking. The hydrogen in the "secondary peak" was confirmed to be hydrogen in steel as no failure on SLT occurs for the baked samples. Moreover, the Hertz-Knudsen equation well fits the TDS curves of the baked J10-SB-6CS^b sample in Fig. 5.10b. The parameters of the fit were $\alpha_{cad} = 0.0133$, $\mu_{cad} = 19.4 \mu\text{m}$ (measured from SEM images in [87]), $\sigma_{cad}^{fit} = 4 \mu\text{m}$ and $[H]_{cad}^{fit} = 500 \text{ ppma}$. The goodness of the fit confirms that the remaining hydrogen is in the cadmium coating, which is in line with the absence of failure on the SLT. The bakings on the densest coating show that HE cannot be removed with a baking at 190 °C for 23 hours. The baking temperature must be increased to 220 °C, still for 23 hours, to remove hydrogen in steel. Thus, the advanced analysis of the TDS curves using the Hertz-Knudsen equation can be used to estimate the coating density and the baking effectiveness at removing HE.

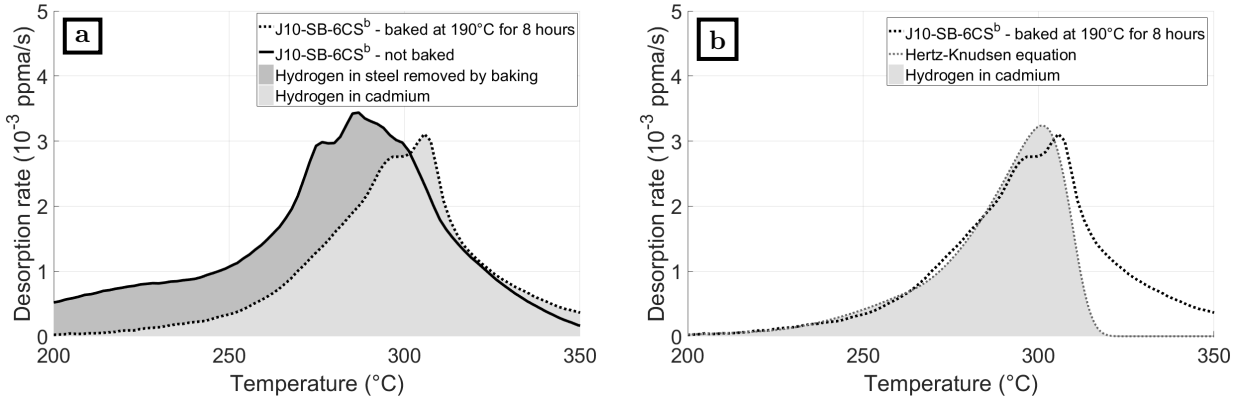


Figure 5.10 TDS curves similar to the J10-SB-6CS samples (called J10-SB-6CS^b in this paper) adapted from Bellemare et al. [87]. **(a)** TDS curves of J10-SB-6CS^b samples, baked at 190 $^{\circ}\text{C}$ for 8 hours, and unbaked (shifted right by 10 $^{\circ}\text{C}$ for better comparison) as well as hydrogen in steel and in the cadmium coating; **(b)** TDS curve of the same baked at 190 $^{\circ}\text{C}$ for 8 hours, and its fitting with the Hertz-Knudsen equation. The MnS peaks were removed numerically with Eq. (5.1).

Very porous coatings - The J70-SB-3CS and J40-SB-4CS did not show any "primary and secondary peaks". There is only a small peak shifted to the right at 315 $^{\circ}\text{C}$. This peak is not associated with hydrogen in cadmium as it desorbs after the evaporation of the cadmium coating, Fig. 5.9d. Thus, this suggests that the hydrogen is located underneath the cadmium coating in small concentration. This is enough to create the slight HE observed on one of the J40-SB-4CS samples.

5.6 Conclusion

In this paper, we studied HE in cadmium-plated 4340 steel. Two major topics were covered : (i) the effect of the cadmium coating density, and (ii) the advanced analysis of TDS curves using the Hertz-Knudsen equation. The paper shows strong evidences that the coating density is the key factor that determines : (i) the amount of hydrogen retained in the samples measured by Thermal Desorption Spectroscopy (TDS), and (ii) the degree of HE found on the Sustained-Load Test (SLT). For low coating densities, only one failure on 16 samples happened after 141 hours, while for high coating densities, all samples failed within 1 hour. At a critical coating density, between porous and dense coatings, the times to failure on sustained-load test were widespread, from 0 to 200 hours (maximum testing time), even if the samples were plated in the same bath and at the same time. Moreover, the coating density determines the effectiveness of the baking at removing embrittlement. For dense coatings, a conventional baking at 190 $^{\circ}\text{C}$ for 23 hours cannot remove HE. In this case, it is necessary

to increase the baking temperature.

An advanced analysis of the TDS curves using the Hertz-Knudsen equation allowed distinguishing hydrogen in steel from hydrogen in the cadmium coating. Thus, it becomes possible to get the hydrogen concentration in steel and estimate the degree of embrittlement. The analysis also allowed to see if the hydrogen in steel desorbed before or after the complete evaporation of the cadmium coating, and therefore it gives an evaluation of its permeability to hydrogen. Then, the analysis of the TDS curves gave a good estimate of the cadmium coating density, as well as the effectiveness of the baking at removing HE. Finally, we clearly showed that TDS could be used as a good complementary tool with SLT to control the quality of cadmium coatings in terms of HE and coating density in industrial processes.

5.7 Acknowledgments

This work was supported by the Consortium de Recherche et d'Innovation en Aérospatiale au Québec (CRIAQ), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), as well as the Fonds de Recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT). We also want to thank our industrial partners, i.e. Bell Helicopter, Héroux-Devtek and Safran.

CHAPITRE 6 ARTICLE 3 - DETECTION OF HYDROGEN EMBRITTEMENT IN PLATED HIGH-STRENGTH STEELS WITH EDDY CURRENTS : IS THE SENSITIVITY SUFFICIENT ?

Auteurs : Jonathan Bellemare, David Ménard et Frédéric Sirois

Cet article a été soumis dans NDT & E International, le 14 novembre 2019.

6.1 Abstract

Hydrogen embrittlement (HE) of high-strength steels has been a long-standing issue in the industry. Detecting the presence of hydrogen in steel with a low-cost and fast non-destructive method would be useful to avoid wasting parts. In this paper, we evaluate the feasibility of using eddy currents to achieve this goal. The type of steel considered in this paper is chromium-plated 4340 steel, chosen for its capacity to become extremely embrittled. At first, we evaluate HE and hydrogen content in a series of chromium-plated 4340 steel notched bar samples using sustained-load tests and thermal desorption spectroscopy, in order to verify that the samples indeed become extremely embrittled, breaking at only 20 % of their maximum mechanical load. This result is coherent with the high hydrogen concentration in the samples, which can be as high as 1400 ppm atomic (~ 30 % in steel, ~ 70 % in the coating). However, a baking at 190 °C for 23 hours can desorb most embrittling hydrogen in the 4340 steel and relieve HE. Therefore, successive bakings are used to progressively desorb hydrogen from the samples and produce various hydrogen concentrations. By using eddy currents after each baking, coupled with a finite element model implemented in COMSOL, we can deduce the electric and magnetic properties of steel and chromium as a function of hydrogen concentration. Unfortunately, no significant variation of these properties can be observed, even for concentration variations as large as ~ 900 ppma. The only observable changes happen after performing bakings at high temperature, which induce microstructural changes in the samples. Hence, even if HE cannot be detected directly, eddy currents are still a good approach to detect small changes in electromagnetic materials properties resulting from other causes than hydrogen.

6.2 Introduction

High-strength steels such as AISI 4340 are commonly used in many sectors of the industry, for instance in aerospace for helicopter transmissions and airplane landing gears. Parts made of high-strength steels can withstand very high mechanical loads, as long as they do not suffer from Hydrogen Embrittlement (HE). Indeed, when the parts are electroplated against corrosion with cadmium, nickel, zinc or other metals, the plating process can introduce hydrogen in steel and lead to HE [80, 88]. Chromium plating, sometimes used to harden the surfaces [79], can also lead to HE [8]. In order to reduce the risk of HE, a baking is systematically performed after the plating. The effectiveness of the baking is highly dependent of the plating conditions, the choice of coating material and the coating morphology [89]. In all cases, newly produced steel parts must systematically be tested for HE with the help of a 200-hour Sustained-Load Test (SLT). Since this is a destructive test, one does not use the SLT on the parts themselves, but rather on small sacrificial samples coated in the same bath.

Although the SLT is a very sensitive test, it is lengthy, and it does not provide much information about the cause of the failure. For industrialists, there would be a substantial interest in introducing faster destructive tests, such as thermal desorption spectroscopy (TDS), which provides quantitative information about the cause of the failure, such as the hydrogen concentration in the part. An even better approach would be to develop non-destructive testing (NDT) methods (eddy currents, ultrasounds, etc.) that could directly detect the presence of hydrogen in the parts produced and determine if they are prone to HE or not. This has always been a challenge since it is known that the hydrogen concentration threshold required to lead to HE in high-strength steels is only of a fraction of ppm mass [17, 50, 87, 89], i.e. approximately one atom of hydrogen per million of iron atoms in the bulk. Such a small hydrogen concentration is not expected to affect the material properties significantly, which may make the detection difficult if not impossible. However, despite the existence of more than 38,000 papers about HE in the scientific literature [2], one can barely find good investigations about the variations of the physical properties of steel in presence of hydrogen.

In this paper, we address a part of this problem by investigating if the hydrogen concentration has a measurable impact on the electric and magnetic properties of high-strength steels and their coatings. The goal of this work is to generate the knowledge required to determine if electromagnetic NDT methods have enough sensitivity to detect HE in high-strength steels. The methodology proposed is based on chromium-plated 4340 steel samples in the form of standardized notched bars, initially containing a high concentration of hydrogen [8, 53]. The degree of embrittlement of the samples is evaluated by SLT, and their hydrogen concentration is measured by TDS. Furthermore, we distinguish the amount of hydrogen in the 4340 steel

from the amount of hydrogen in the coating, using an original stripping technique developed by the authors [87,89]. Note that hydrogen in the coating does not contribute to HE. For NDT of HE, the hydrogen concentration is varied by baking the sample at different temperatures for a short period of time. Then, the sample is put in a multi-turn coil after each baking, in order to perform impedance measurements at different frequencies. A finite element (FE) model is used to identify the values of chromium conductivity, steel conductivity and steel magnetic permeability of the samples, corresponding to the impedance measurements. Finally, we show that the observed variations of the electric and magnetic properties in practical conditions are barely perceptible, thus unlikely to be sufficient to provide any clear indication of HE.

6.3 General considerations

6.3.1 Hydrogen in metals

There are two main factors favoring hydrogen absorption in metals : (i) the absence of a close-packed structure, like in iron or steel, and (ii) the formation of hydrides, like in palladium and chromium [8]. In the case of palladium, the hydrogen concentration can reach a ratio of 1 hydrogen atom per 1 palladium atom. It was demonstrated that the resistivity of palladium increases linearly until one reaches a ratio of 0.7, at which point the electrical conductivity equals half the value of pure palladium [46]. This property of palladium allows to use it as a very efficient hydrogen sensor [72–74].

No similar data relating the conductivity of chromium vs. hydrogen concentration could be found in literature, but it is known that the hydrogen content of chromium coatings is in the range of 0.5 to 5 % atomic [8,53]. This is in good part due to the low efficiency of chromium plating baths, which ranges from 10 to 25 % depending on the current density, the chromic acid concentration, the catalyst concentration and the bath temperature [8,79]. In this paper, we take advantage of this to produce chromium-coated steel samples containing large amounts of hydrogen. Note that the density of electroplated chromium (6.9 to 7.1 g/cm³) is close to the cast density (7.138 g/cm³). This density is nearly independent of the plating conditions [8].

In the case of steel, it is the absence of a close-packed structure that favors hydrogen absorption, leading to a high hydrogen diffusion coefficient at room temperature, i.e. $D_{4340}^H = 2.0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ [61]. The solubility of hydrogen in iron and steel can reach up to 1 % atomic [8]. This hydrogen can move relatively easily in the bulk of the material, until it reaches hydrogen traps, which can be either : (i) low-energy traps (e.g. dislocations and grain boundaries), or (ii) high-energy traps (e.g. MnS inclusions). Only the low-energy traps contribute to HE, and high-strength steels such as AISI 4340 are known to be very sensitive to HE.

No clear data relating the electrical conductivity and magnetic permeability of high-strength steels vs. their hydrogen concentration could be found in literature, so it is difficult to judge if electromagnetic NDT methods can be applied to detect HE in these materials. As far as the authors know, only Lasseigne *et al.* [75, 76] and Koenig *et al.* [56] reported an increase of the impedance of an X80 steel rod placed in a 24-turn solenoid as the hydrogen concentration was varied from 0.005 to 0.15 % atomic. However, the impedance variation was weak (fraction of Ohm), and no discrimination was made between its real and imaginary parts. In the current paper, we take great care to push the analysis further in that respect.

6.3.2 Characterization of hydrogen embrittlement and hydrogen content

To verify if a given 4340 steel part suffers from HE, aerospace manufacturers put notched bar samples of type 1a.1 (see Fig. 6.1a) on a 200-hour SLT. This test was first used by Troiano on cadmium-plated 4340 steel [16], and it has since been standardized in ASTM F-519 and AMS-QQ-P-416. In this paper, we also refer to SLT to evaluate the degree of embrittlement of our samples, and we use exclusively notched bar samples of type 1a.1 in our experiments, as they are easily available commercially.

As a complement to SLT, we use Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) to measure the total concentration of hydrogen in our samples. The raw output of the TDS is a curve of the hydrogen desorption rate versus temperature. TDS curves allow determining in which kind of trap the hydrogen resides in the sample, namely by fitting the Kissinger's equation below [63, 64]

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - x(t))^n e^{\frac{E_a}{RT(t)}}, \quad (6.1)$$

on the peaks of the TDS curves. In Eq. (6.1), dx/dt is the desorption rate, $x(t)$ is the time-dependent reacted fraction, A is the reaction rate (s^{-1}), E_a is the activation energy (J/mol) of a hydrogen trap, n is the reaction order (1 for metals), R is the ideal gas constant, and $T(t)$ is the time-dependent temperature of the sample (K).

When 4340 steel is charged with hydrogen and then measured by TDS, two major peaks can be observed. The first one, visible at low temperature (~ 150 °C), is associated with low energy traps such as dislocations and/or grain boundaries, with $E_a = 17 - 27$ kJ/mol [34, 50], and the second one, visible at higher temperature (~ 450 °C) [35, 87, 89], corresponds to the high-energy traps, such as MnS inclusions, with $E_a = 73$ kJ/mol [35, 87]. As already mentioned, only the hydrogen in low energy traps contributes to HE, so it is important to perform this discrimination when analyzing the data. In presence of a coating, the shape of the peaks on the TDS curves are generally modified since the coating slows down the

diffusion of the hydrogen out of the sample. This is for instance the case for 4340 steels plated with cadmium [87, 89], which possesses a very low hydrogen diffusion coefficient at room temperature, i.e. $D_{cad}^H < 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [54].

6.4 Materials and methods

Samples - All samples used in this work for HE evaluation were cylindrical notched bars of type 1a.1, as described in ASTM F-519. The cross-section diameter of the bars was $D = 6.35 \text{ mm}$ (0.25 inch), and this diameter shrank to $D_N = 4.445 \text{ mm}$ (0.175 inch) in the notch. The radius at the bottom of the notch was $r_N = 0.229 \text{ mm}$ (0.009 inch). All bars had 3/8-24 threads on both ends, required for the SLT. A schematic with these dimensions is provided in Fig. 6.1a.

The bars were made of air-melted AISI 4340 steel following the specifications in the AMS6415 standard. The composition of the 4340 steel batch used in this paper is given in Table 6.1. The 4340 steel was austenitized at $830 \text{ }^\circ\text{C}$ for 60 minutes, then quenched in oil and tempered at $218 \text{ }^\circ\text{C}$ and $232 \text{ }^\circ\text{C}$ during 4 hours at each temperature, to reach an ultimate tensile strength of 1860 MPa and a hardness of 51.5 HRC (average from 100 measurements). Their Notch Fracture Strength (NFS) was 39.7 kN , averaged from 10 measurements.

Electroplating - The chromium coating was realized by electroplating. Two steps of surface preparation were performed : a sandblast with aluminum oxide grains of size 100 grit was used to increase the adhesion of the coating, followed by an acid etch in sulfofluorhydric acid for 60 s. An anodic current density of $300\text{-}600 \text{ mA/cm}^2$ was applied to the notched bars during the etching to avoid hydrogen diffusion into the samples.

The plating was also performed in two steps. A current strike $J_s = 800 \text{ mA/cm}^2$ of duration $\Delta t_s = 60 \text{ s}$ was applied to improve the adhesion of the coating. Then, the current density was reduced to $J_p = 400 \text{ mA/cm}^2$ for a plating time $\Delta t_p = 4 \text{ h}$. The bath composition contained $200\text{-}300 \text{ g/L}$ of CrO_3 with a ratio of $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ between $80 : 1$ and $120 : 1$. The bath temperature has been between 55 to $60 \text{ }^\circ\text{C}$ at all times. A total of 20 notched bars have been plated. An example of a finished chromium-plated notched bar is shown in Fig. 6.1a.

Characterization of coating - The microscopic observation of the coatings was done with a Scanning Electron Microscope (SEM). For side view characterization, the samples were cut along the cross-section and polished with $1 \text{ }\mu\text{m}$ diamond paste in the final step. No preparation of the surface was performed prior the top view characterization. The average thickness d of the coatings and their standard deviation σ_d were calculated from 32 measurements taken on the side view SEM images.

Table 6.1 Spectrochemical analysis (weight %) provided by the supplier for AISI 4340 steel samples, following the US Federal Test Method 151B/112.2. The measured concentrations are compared to the material specifications provided in the AMS6415 standard.

Element	C	Ni	Cr	Mn	Si	Mo	P	S
Sample	0.40	1.73	0.83	0.77	0.26	0.25	0.014	0.010
AMS6415	0.38 to 0.43	1.65 to 2.00	0.70 to 0.90	0.60 to 0.80	0.15 to 0.30	0.20 to 0.30	0.035 max	0.040 max

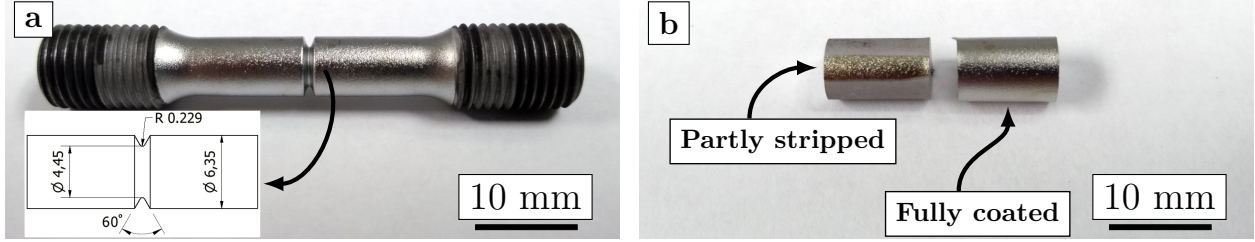


Figure 6.1 (a) Cylindrical notched bar plated with chromium (all dimensions are in millimeters). As seen in the figure, the threads were not plated. (b) Pieces of samples cut out from notched bars, prior to being characterized by TDS. The coating on the piece shown on the left was partly stripped, whereas the piece on the right is still fully coated. The width of the chromium stripe on the partly stripped sample is 2.1 mm, corresponding to $\sim 1/10$ of its circumference.

The efficiency of the plating was calculated with Faraday's law, i.e.

$$\eta = \frac{\rho_{Cr} \cdot d \cdot Z_{Cr} \cdot N_A \cdot e}{M_{Cr} \cdot (J_s \cdot \Delta t_s + J_p \cdot \Delta t_p)}, \quad (6.2)$$

where $\rho_{Cr} = 7190 \text{ kg/m}^3$ is the density of chromium, $Z = 6$ is the valence number of chromium, $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ is the Avogadro number, $e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$ is the electron charge and $M_{Cr} = 0.052 \text{ kg/mol}$ is the molar mass of chromium. The other variables are defined in the above paragraph. We also assume that there is no porosity in the coating, which is quite true for chromium.

Baking temperatures - After the plating, a baking of 23 hours was performed on some samples. Many temperatures were used for the bakings, namely 75°C , 125°C , 150°C , 175°C , 190°C and 205°C , in order to evaluate the effect of temperature on hydrogen removal in the chromium-plated samples. Two samples by baking temperature were produced, except for 175°C , where four samples were produced. Also, two samples remained unbaked. The time between the plating and the baking was not controlled.

In the second part of the paper, another set of baking temperatures, ranging from unbaked

to 600°C, was used sequentially on some designated samples in order to progressively reduce their hydrogen concentration, and then to really conclude about the variations of the electric and magnetic properties of these samples as the hydrogen content changes.

Partial Stripping of coating - The partial stripping method was used by Bellemare *et al.* [87] to discriminate hydrogen in steel from hydrogen in the coating. When the coating is partly stripped, hydrogen in steel can slowly desorb out of the sample at room temperature through the non-coated areas. Otherwise, the dense chromium coating acts as a diffusion barrier to hydrogen. Therefore, only the hydrogen located in the coating stripe remains in the sample. To strip the chromium coating, the samples were soaked in a solution containing 50 g/L of NaOH. Then, the chromium coating was removed by anodization with a potential difference of 5 V between the chromium-plated notched bar (the anode) and a stainless steel cathode. To keep a stripe of coating in place, a kapton tape was used as a mask on one tenth (1/10) of the coating circumference. Approximately one hour was needed to etch the coating. Fig. 6.1b shows two pieces cut from chromium-plated notched bar : one that was partly stripped (left), and one that is still fully coated (right). Finally, 10 days were allowed to let hydrogen in steel desorb out of the stripped samples (at room temperature).

Sustained-Load Test (SLT) - The 200-hour SLT was used to test the degree of embrittlement of the chromium-plated notched bar samples, following the instructions provided in ASTM F-519 (with the only difference that two notched bars at a time were tested instead of four). The notched bars were loaded at 75 % of their NFS for 200 hours, unless they broke before this time or during the ramping of the load. The time to failure from 0 to 200 hours was taken as an indication of the degree of embrittlement of the samples. For samples that broke before reaching the 75 % load, the load at failure was used to indicate the degree of embrittlement. A sample that lasted 200 hours on the SLT was considered non-embrittled. Note that the load at failure is sensitive to the loading rate (N/s). The time between the end of the plating/baking and the SLT was not controlled.

Thermal Desorption Spectroscopy (TDS) - During the TDS measurements, the samples were heated from room temperature to 500 °C at a rate of 2 °C/min in a vacuum oven ($P < 10^{-6}$ Torr). At 500 °C, all the hydrogen contained in the samples was desorbed. The hydrogen was measured with a leak detector (Pfeiffer vacuum SmartTest HLT570) connected to the vacuum oven and calibrated with a leak standard (5×10^6 mbar·L/s) from LACO Technology. The desorption rate was reported in ppma/s, where a ppma ("a" stands for atomic) is defined as the ratio between the number of hydrogen and iron atoms multiplied by 10^6 . The hydrogen background from the sample holder and the vacuum oven was determined from a blank measurement, i.e. a TDS measurement without any sample inserted in the sample hol-

der. This measured hydrogen background was then subtracted from each TDS measurement realized with samples.

For thermal desorption at constant temperature, another setup was used. The sample was placed in a closed chamber made with Swagelok components, and then put under vacuum prior to starting the measurements. When heated, the hydrogen desorbing from the sample was measured by a pressure gauge (MKS Baratron pressure meter, Type 210). The amount of hydrogen was calculated using the ideal gas law, i.e.

$$n_H = \frac{P_H V}{RT}, \quad (6.3)$$

where n_H is the number of mole of hydrogen (mol), P_H is the hydrogen pressure (Pa), V is the volume of the chamber (m^3), R is the gas constant ($8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) and T is the temperature (K). Thus, with this setup, there is no need to use a leak detector to measure the amount of hydrogen flowing out of the sample.

Impedance measurements vs. hydrogen concentration - In this paper, we want to verify if the ElectroMagnetic (EM) material properties of steel and chromium vary when the hydrogen concentration in the samples changes. The method used to detect changes in the EM properties was to insert the cylindrical samples along the center-line of a multi-turn solenoid coil, as illustrated in Fig. 6.2. The exact dimensions of the EM setup are provided in the next section. Then, one can measure the impedance of the solenoid at different frequencies. Indeed, when exciting the coil with a small AC voltage (in the range of 1 V), a current flows in it and generates an AC magnetic field inside the coil. This AC field tries to penetrate into the sample, but the latter shields the field in two ways. Firstly, eddy currents in the chromium coating attenuate the field that reaches the steel surface. The level of shielding depends on the electrical conductivity of the coating and on its thickness. Secondly, eddy currents also appear in the steel itself, and depend not only on its electrical conductivity, but also on its magnetic permeability, since steel is a ferromagnetic material.

The measure of the coil impedance, defined as the complex ratio between the coil voltage and current (both magnitude and phase of the signals must be considered in the measurement), provides a macroscopic evaluation of the global electromagnetic behavior of the system. Impedance measurements are used in many non-destructive testing (NDT) devices to detect changes in EM properties of materials. In the problem considered in this paper, there are three EM material properties that can impact the impedance measurement, namely the conductivity of chromium (σ_{Cr}), the conductivity of steel (σ_s) and the relative permeability of steel (μ_r).

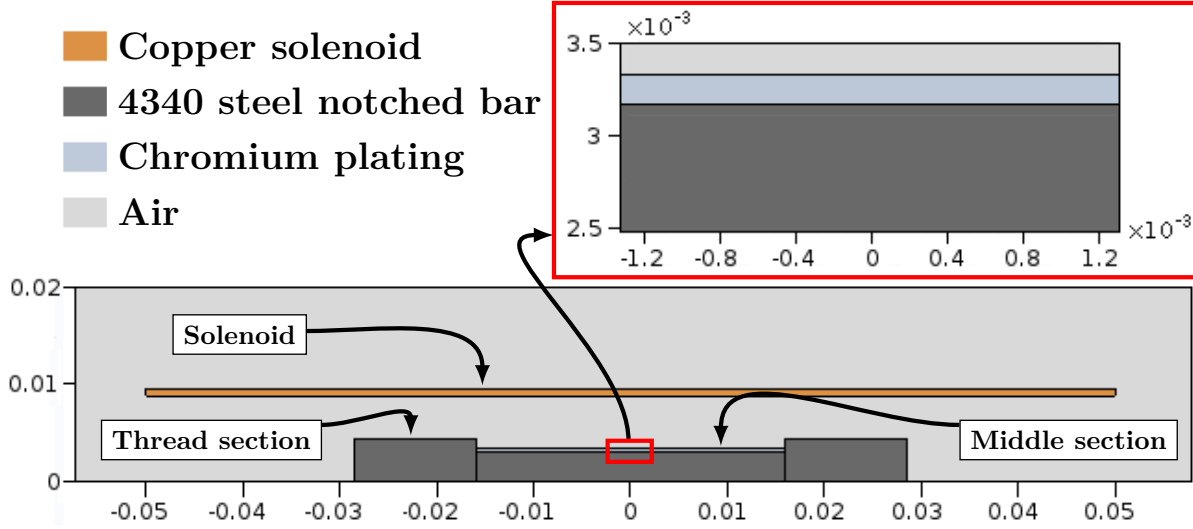


Figure 6.2 Cross-section view of the cylindrical geometry of the ElectroMagnetic (EM) setup used for impedance measurements of notched bar samples, showing the dimensions and the materials involved. The red rectangle is an enlargement of the surface, showing the chromium coating. All dimensions in the figure are in meters. Detailed dimensions are provided in next section.

To observe impedance variations versus hydrogen concentration, each sample was measured with the ElectroMagnetic setup described above to get an impedance value. Then, the sample was baked at constant temperature in the TDS setup to remove a certain amount of hydrogen, and its impedance was measured again. Finally, it was baked again many times at a slightly higher temperature to remove more hydrogen, then measured again, and so on, until no more hydrogen can be detected in the sample. The impedance was measured with an HP 4192A LF Impedance Analyzer at 100 frequency points logarithmically spaced between 10 Hz and 100 kHz. The impedance analyzer returns two numbers : the real and imaginary parts of the impedance, corresponding respectively to : (i) its resistance $R = Z\cos(\phi)$, and (ii) its reactance $X = Z\sin(\phi)$, where $Z = \sqrt{R^2 + X^2}$ is the magnitude of the impedance, and ϕ is its phase.

In order to emphasize the impedance variations between a reference case (i.e. samples that were not baked) and samples that were baked to change their hydrogen content, the relative differential resistance R_{diff} and reactance X_{diff} are used all along this paper. The differential quantities allows seeing the impact of hydrogen on the EM material properties of the samples much more easily than the absolute quantities. The definitions of R_{diff} and X_{diff} are :

$$R_{diff} = \frac{R_i - R_0}{Z_0} \times 100\%, \quad (6.4)$$

$$X_{diff} = \frac{X_i - X_0}{Z_0} \times 100\%, \quad (6.5)$$

where R_i and X_i denote the resistance and the reactance after baking number i , and R_0 , X_0 , Z_0 are respectively the resistance, the reactance and the impedance of the same sample prior to any baking.

Note that the turns of the solenoid coil were wound on a single layer, in order to avoid introducing any large inter-layer capacitance, which would results in self-resonance of the coil at frequencies lower than 100 kHz. The gauge of the wire used to wind the coil was smaller than the skin depth of copper at 100 kHz, resulting in a very low impact of the skin depth on the coil winding resistance. This was verified experimentally prior to use the coil. In all cases, even if a small increase of the coil resistance with frequency existed, it would disappear because we do work in terms of differential resistance (the increase would be the same for the reference case and for the the other measurements at the same frequency). This is another good reason to work with differential quantities.

6.5 Finite element modeling of impedance measurements

Since there are three EM material properties to identify from the impedance measurements described above, namely σ_{Cr} , σ_s and μ_r , a numerical model of the electromagnetic behavior of a notched bar immersed in the AC field of a solenoid is required (no analytic solution exists because of the complicated end effects at the extremities of the samples). We opted for the COMSOL Multiphysics commercial Finite Element (FE) program to achieve this goal. The complete procedure to implement the model is given in annex C. With this numerical model in hand, it becomes possibles to establish a simple least-mean square algorithm that relates directly the $R_{diff}(f)$ and $X_{diff}(f)$ curves with the EM material properties. All along this paper, it is assumed that the values of σ_{Cr} , σ_s and μ_r are constant over the whole range of frequencies considered, i.e. 10 Hz to 100 kHz.

COMSOL AC/DC module - To perform the required FE simulations and impedance calculations, the AC/DC module of COMSOL was used. This module allows setting up the desired simulation model in the frequency domain. One just need to provide in input the geometry of the problem, the EM properties and the coil specifications, namely the number of turns in the coil and the desired excitation current. In output, the module computes the magnetic and electric fields in the whole simulation domain, from which one can derive the eddy currents in the conducting regions. Moreover, the module also provides in output many global quantities such as the global impedance seen from the coil terminals, which is a macroscopic view of the local EM phenomena occurring in the sample. Similarly as for the

measurements, the simulated model is used to compute the relative differential resistances and reactances with respect to a reference case instead of the real values of the same quantities, in order to better see the relative impact of any variation of the EM material properties.

Note that due to the modeling assumptions used in COMSOL, the coil winding resistance cannot vary with the frequency like it would experimentally, but even if it were, the use of a differential resistance would cancel out the variation, exactly as in the experimental case. Therefore, the differential impedance represents solely what happens in the sample, and not what happens in the coil. This is true both in the model and the experiment.

Input data and FE discretization - The detailed geometric dimensions of the notched bars and the solenoid coil modeled in COMSOL are provided in Tables 6.2 and 6.3, and the reference values of the EM material properties used in the model are given in Table 6.4. The geometry was drawn in a 2D plane representing the cross-section of an axisymmetric model (i.e. cylindrical geometry), as shown in Fig. 6.2, where each material is indicated with a different color. A semi-circle of air centered in (0,0) with a radius of $2L_s$, not shown in the figure, was used to set the proper boundary conditions required for FE resolution (tangential magnetic flux condition).

The finite element mesh was built using an exponential increase of the elements size from the surface to the center of the 4340 steel bar, i.e. a mesh element close to the center represents half of the notched bar radius, i.e. ≈ 1.6 mm, whereas a mesh element close to the surface represents one sixty-fourth ($1/64$) of the notched bar radius, i.e. ≈ 50 μm . This ensures that eddy currents at high frequencies (close to the surface) were properly modeled. The mesh elements in the coating were separated in four layers of equal thickness, i.e. ≈ 45 μm each, which is approximately the mesh size of the elements close to the steel surface. Note that the skin depths in chromium (δ_{Cr}) and steel (δ_s) at a frequency $f = 100$ kHz are respectively of 840 μm and 86 μm , based on the material properties provided in Table 6.4. The theoretical formula to compute the skin depth is $\delta = \sqrt{1/(\pi\mu_0\mu_r\sigma f)}$, where $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ is the magnetic permeability in air. Therefore, the discretization used was sufficient for the whole range of frequencies considered in this investigation.

Eddy currents and impedance calculations - Fig. 6.3 shows examples of eddy current profiles in a sample, based on the reference EM material properties of Table 6.4. To obtain the color plots in the figure, a fictitious current of 1 A was imposed in the $N = 268$ turns solenoid coil. What matters here are the relative values of the eddy currents observed, as well as the depth at which they develop. We clearly see that at low frequency, only weak values of eddy currents develop. We also observe that the current density in the coating is quite uniform across its thickness for the whole range of frequencies used, meaning that the coating

Table 6.2 Geometric parameters of the notched bar samples modeled in COMSOL. The notch was not modelled explicitly as it is very small and it does not significantly affect the differential impedance. Measured values of the coating thickness are presented in section 6.6.

Name	Value	Description
L_t	1.25 cm	Length of threaded section
r_t	4.25 mm	Radius of threaded section
L_m	3.2 cm	Length of middle section
r_m	3.175 mm	Radius of middle section
e	0.180 mm	Thickness of coating

Table 6.3 Geometric parameters of the solenoid coil modeled in COMSOL.

Name	Value	Description
L_s	10 cm	Length of solenoid
e_s	0.373 mm	Thickness of solenoid
r_s	8.8 mm	Radius of solenoid
N	268	Number of turns

Table 6.4 Reference values of the EM material properties used in the the COMSOL model (constant values that do not vary with frequency).

Name	Value	Description
σ_c	3.6×10^6 S/m	Conductivity of chromium
σ_s	3.85×10^6 S/m	Conductivity of steel
μ_r	90	Relative permeability of steel

does not contribute to shield significantly the magnetic field. As the frequency increases, the eddy currents intensifies in magnitude and penetrate less and less into the steel, as expected, since higher eddy currents screen the magnetic field more efficiently. With the chosen mesh discretization, we see that we captured the essential of the eddy current profiles even at 100 kHz, ensuring the accuracy of the FE simulations. We can thus conclude from this figure that the chosen frequency range of 10 Hz to 100 kHz was adequate to stimulate eddy currents at various penetration depths in the samples considered for this research.

In order to obtain the differential resistance and reactance from these simulations, one must first extract from COMSOL the global impedance seen from the coil terminals. In the COMSOL language, these quantities are called “mef.RCoil_1” and “mef.XCoil_1”, where “Coil_1” is the name of the multi-turn coil model used in the AC/DC module of COMSOL to model a magnetic field source. This computation must be performed at many frequency points over the spectrum of interest (here 10 Hz to 100 kHz), first with the reference EM material properties of Table 6.4, and then for other values of material properties, and then calculate the

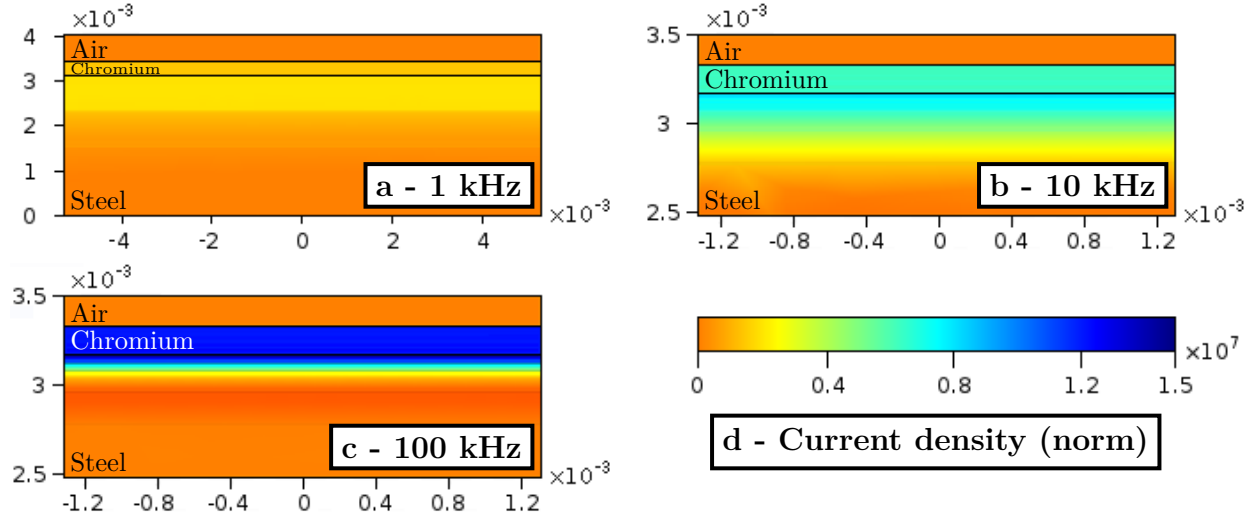


Figure 6.3 Color plots of simulated eddy currents in a plated steel sample at three different frequencies. The dimensions are in meters and the eddy currents are expressed in A/m². (a) Eddy currents at 1 kHz; (b) Eddy currents at 10 kHz; (c) Eddy currents at 100 kHz; (d) Color scale for the current density.

relative differential resistance and reactance with Eq. (6.4) and Eq. (6.5).

The results of the differential calculations obtained in COMSOL are plotted in Fig. 6.4. One can immediately notice that each EM material property shows a different pattern with respect to frequency, both for $R_{Diff}(f)$ and $X_{Diff}(f)$. The frequencies at which the variations reach a maximum are listed in Table 6.5. For each EM material properties and R_{Diff} or X_{Diff} , there are one or two major peaks that allow(s) decoupling the effect of each material property. The main difficulty at first is to decouple the R_{Diff} peaks observed in the σ_s and μ_r curves (they occur almost at the same frequency), but this is not a real issue since their X_{Diff} curves are very different.

Fitting R_{diff} and X_{diff} with the measurements - The theoretical curves of Fig. 6.4 are used to decouple the effects of each EM material properties in the experimental measurements. Since they are quite long to obtain by simulation, we used cubic splines to interpolate other curves corresponding to variations not precisely simulated. An example of such interpolation is shown in Fig. 6.5 for variations of chromium conductivity by intervals of 0.2×10^6 S/m.

Table 6.5 Frequency ranges at which the maximum variations of R_{Diff} and X_{Diff} are observed when varying each EM material property separately. All numbers in the table are frequencies in kHz.

EM param.	R_{Diff} - Peak 1	R_{Diff} - Peak 2	X_{Diff} - Peak 1	X_{Diff} - Peak 2
σ_s	0.13 - 0.16	4.5 - 5.6	0.4 - 1.0	-
σ_{Cr}	0.55 - 0.70	18 - 25	4.5 - 6.3	-
μ_r	0.14 - 0.18	4 - 4.5	$\rightarrow 0$	0.80 - 0.90

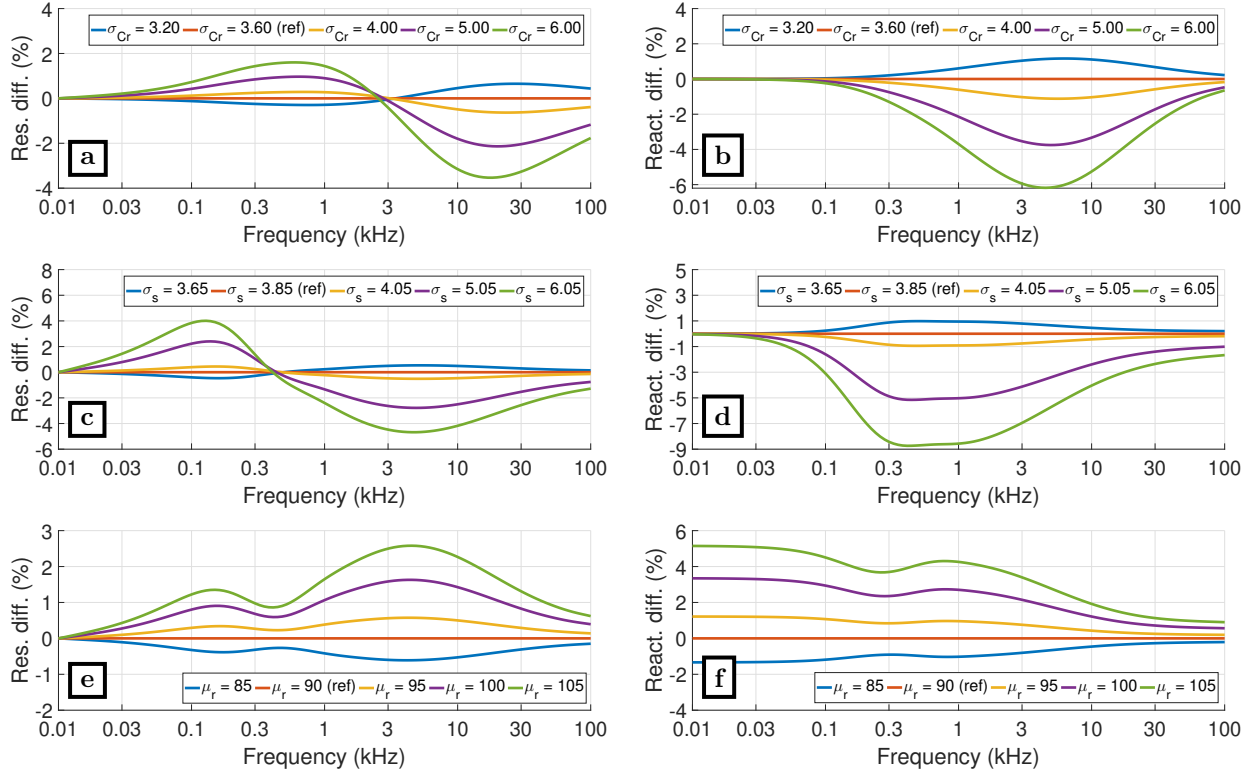


Figure 6.4 Theoretical relative differential resistances and reactances calculated with the finite element model. (a) Relative differential resistance versus σ_{Cr} ; (b) Relative differential reactance versus σ_{Cr} ; (c) Relative differential resistance versus σ_s ; (d) Relative differential reactance versus σ_s ; (e) Relative differential resistance versus μ_r ; (f) Relative differential reactance versus μ_r . In all figures, the red curve represents the reference case of Table 6.4. Only one material property was varied at the same time in each case.

In what follows, we used these three theoretical R_{Diff} and three X_{Diff} curves as a mathematical basis to rebuild the experimental R_{Diff} and X_{Diff} curves by summing the three best theoretical curves in each case, one depending on σ_{Cr} , one depending on σ_s and one depending on μ_r . In other words, the curve fitting problem reverts to finding the best combination of σ_{Cr} , σ_s and μ_r values that minimizes the error (in the least-mean square sense) between the

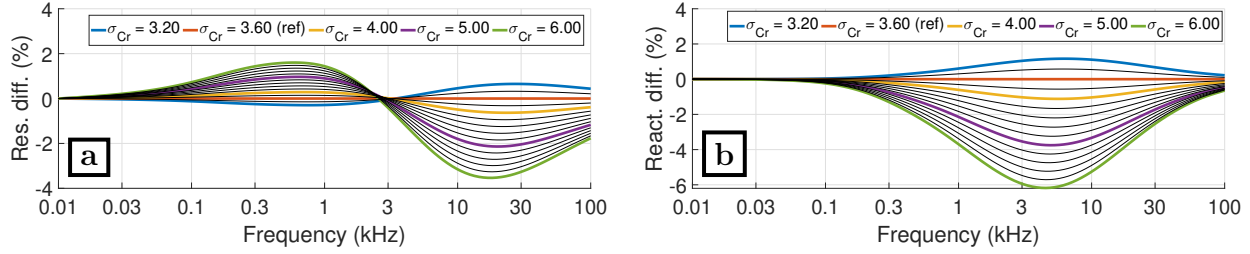


Figure 6.5 Same curves as in Fig. 6.4a and 6.4b, corresponding to variations in the conductivity of chromium (line with colors). The light black lines are cubic spline interpolations at intervals of 0.2×10^6 S/m between each calculated curves. For instance, the first black curve from the bottom is the curve for $\sigma_{Cr} = 5.80 \times 10^6$ S/m.

sum of the theoretical R_{Diff} and X_{Diff} curves (calculated by interpolation of the simulated results), and the measured R_{Diff} and X_{Diff} curves. An example of such a fitting is given in the next section (Fig. 6.10). Note that even if in principle the theoretical curves are not linearly independent, we observed that their typical shapes are not significantly modified for the small range of variations of the EM material properties considered in this paper.

6.6 Results and discussion

6.6.1 Characterization of coating

Fig. 6.6a shows a top view of the chromium coating of a coated sample. The surface morphology consists of a multitude of intersecting hemispheres. One can also observe many cracks, which were present both on baked and unbaked samples, indicating that these cracks must have appeared during or after the plating due to the fragility and internal stresses in the coating. Fig. 6.6b shows a side view of the chromium coating. The coating is seen to be very dense and its thickness is $\sim 180 \pm 6$ μm . Assuming that there is no porosity in the coating, the upper bound of chromium plating efficiency can be calculated with Eq. (6.2). The calculated value is $\sim 25 \pm 3$ %, which means that 75 ± 3 % of the plating current produces atomic hydrogen which mostly recombines as molecular hydrogen and is evacuated as bubbles. Finally, a small fraction of this hydrogen, evaluated in the TDS section, diffuses in the steel or remains in the coating. The coatings of all samples produced during this investigation were all very similar to the pictures in Fig. 6.6.

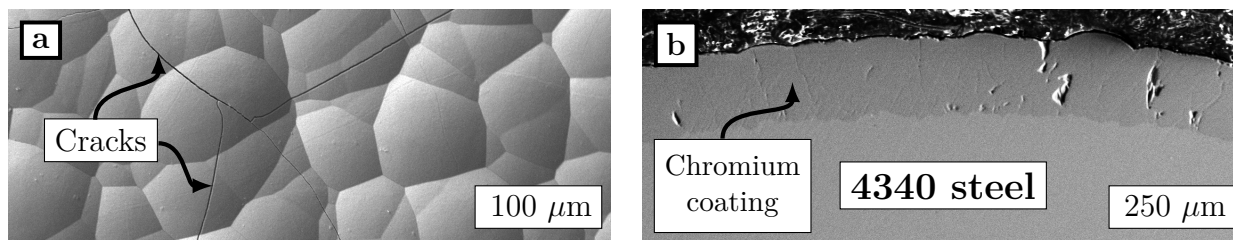


Figure 6.6 (a) Top view of the chromium coating, showing intersecting hemispheres and cracks throughout the coating; (b) Side view of the chromium coating, showing the 4340 steel substrate at the bottom and the chromium dense coating above.

6.6.2 Sustained-load Tests (SLT)

The 200-hour SLT revealed extreme HE on the as-plated unbaked samples and even on samples baked at low temperatures ($\leq 150^{\circ}\text{C}$). The embrittlement was so important that the unbaked samples broke at only 21 % of the NFS, as reported in Table 6.6. For the samples baked at 75°C , 125°C and 150°C for 23 hours, the load at failure varied between 22 % and 36% of the NFS, meaning that the samples remained extremely embrittled even after the bakings. Note that the loading rate from 0 % to 75 % used for all samples in Table 6.6 was between 28.5 and 37.9 N/s, the only exceptions being identified by footnotes *a* and *b*. The loading rate has a direct impact on the load at failure for embrittled samples. For instance, by increasing the loading rate to 375 N/s and 1080 N/s, we observed an increase of the load at failure to 29 % and 64 % of the NFS, respectively. This shows that it is essential to keep the loading rates as constant as possible to make a fair comparison between the samples.

When the baking temperature reached 175°C (four samples in total), the load on SLT finally attained the desired set point of 75 % of the NFS. Two of the four samples broke after 6 hours and 14 hours, and the two others did not break. Since, the two pairs of samples were not baked at the same time, we conclude that a variation of few degrees between the two bakings probably explains this result. Failures after 6 and 14 hours correspond to a hydrogen concentration of few ppma in the low-energy traps of 4340 steel [87,89]. Hence, the remaining hydrogen measured in the samples (more than 200 ppma) must necessarily be located mostly in the chromium coating, since the high-energy traps of steel (MnS inclusions) can only contain few ppma [50,87]. Knowing that hydrogen in the coating and hydrogen in high-energy traps of steel does not contribute to HE, it means that most of the hydrogen measured in Table 6.6 does not contribute to HE. This brings a complication to the detection problem : will the NDT method be able to discriminate between embrittling and non-embrittling hydrogen ? At this stage though, we focus on verifying if we can detect the presence of hydrogen.

Table 6.6 Time to failure, load at failure and hydrogen concentration in samples, noted [H], for different baking temperatures on samples having the same chromium coating. The baking time was 23 hours in all cases.

Baking		SLT				TDS	
Temperature (°C)	Time (h)	Time to failure (hours)		Load at failure (%)		[H] (ppma)	
		1	2	1	2	1	2
No baking	-	0	0	21 %	29 % ^a	1200	1080
75	23	0	0	22 %	64 % ^b	1370	1400
125	23	0	0	27 %	22 %	1080	940
150	23	0	0	31 %	36 %	550	470
175	23	14	6	75 %	75 %	248	248
175	23	NF	NF	75 %	75 %	256	226
190	23	NF	NF	75 %	75 %	181	179
205	23	NF	168	75 %	75 %	156	152

a. The loading rate in this case was 375 N/s, compared to 28.5 to 37.9 N/s for the other measurements.

b. The loading rate in this case was 1080 N/s, compared to 28.5 to 37.9 N/s for the other measurements.

At higher baking temperatures, i.e. at 190 °C and 205 °C, HE was completely relieved, except for one sample baked at 205 °C, which broke after 168 hours. Note that the hydrogen concentrations still exhibit large numbers (> 150 ppma in all cases), supporting our statement above. The specific case of the sample that broke after 168 hours is discussed in section 6.6.3.

6.6.3 Thermal Desorption Spectroscopy (TDS)

Discriminating hydrogen in steel from hydrogen in chromium

In order to discriminate quantitatively hydrogen in steel from hydrogen in chromium, the partial stripping technique described in section 6.4 is used. Fig. 6.7a presents the TDS curves of (i) a fully plated sample and (ii) a partly stripped sample. The TDS curve of the partly stripped sample provides a direct measurement of the hydrogen in the chromium stripe since hydrogen in steel desorbs in absence of a full coating. Since the chromium stripe corresponds to $\sim 10\%$ of the fully coated surface, one can scale up this curve by a factor of 10 to obtain the correct hydrogen desorption curve of the full coating. Note that the rightmost side of the scaled TDS curve fits very well with the TDS curve of the fully coated sample.¹ Hence, the contribution of the coating to the total hydrogen concentration can be easily calculated (area under the scaled curve) : here it is equal to 840 ppma. If one calculates the concentration

1. As show in next section, the rightmost part of the TDS curves correspond to desorption of hydrogen located in the chromium coating. None of this hydrogen contributes to HE.

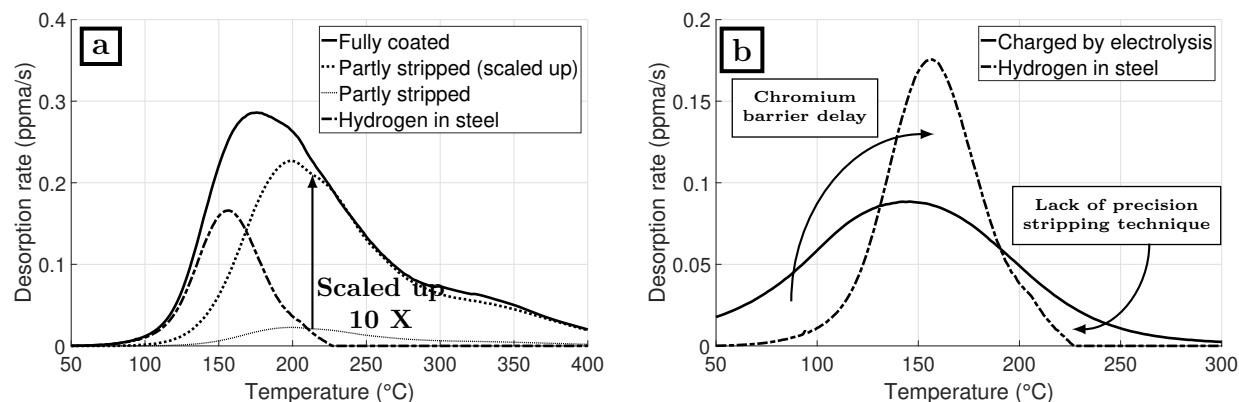


Figure 6.7 Discrimination of hydrogen in 4340 steel from hydrogen in chromium coating. **(a)** TDS curves of a fully coated sample and of a partly stripped sample (1/10 of the coating remaining). The partly stripped curve is scaled up by a factor of 10 to compensate for the stripped area of coating. The curve representing hydrogen in steel is obtained by subtracting the “partly stripped (scaled up)” curve from the “fully coated” curve. **(b)** Comparison of the TDS curves for two distinct cases : (i) sample charged by electrolysis (no coating at all), and (ii) hydrogen in steel from Fig. 6.7a slowed down by a chromium coating. The two curves were normalized to obtain the same total hydrogen concentration in 4340 steel.

by considering solely the number of atoms in the chromium coating, one finds a value of 8300 ppma, i.e. 0.0083H :1Cr (0.83 % atomic). This is in the same range of values proposed by Gabe [8] and Brenner [53].

Still in Fig. 6.7a, the subtraction of the “partly stripped (scaled up)” curve from the “fully coated curve” gives the TDS curve of the hydrogen in the 4340 steel notched bar sample, which in turn allows deducing the hydrogen concentration in 4340 steel : here it is equal to 320 ppma (mostly in low-energy traps). Thus, hydrogen in steel accounts for 28 % of the total amount measured, and it desorbs at relatively low temperature, i.e. between 50 °C and 225 °C. The hydrogen in chromium desorbs at higher temperature, i.e. between 100°C to 500 °C, and represents 72 % of the total amount of hydrogen. In summary, the hydrogen concentration in the chromium coating is greater than that in 4340 steel, and the hydrogen in steel can be removed at lower temperature.

Fig. 6.7b shows the “hydrogen in steel” curve from Fig. 6.7a and the TDS curve of a 4340 steel sample charged by electrolysis (without any coating), reproduced from Bellemare *et al.* [89]. These curves represent the same traps in 4340 steel, i.e. dislocation and grain boundary traps, and emphasize the impact of the chromium coating on the shape of the TDS curve. Without coating (sample charged by electrolysis), the desorption happens on a more widespread temperature range than in presence of a coating. The narrower and higher peak that appears in presence of chromium coating shows that the coating slows down the diffusion of

the hydrogen from the steel. However, above 200 °C, the chromium coating becomes almost transparent to hydrogen. Note that the right side of the curves in figure 6.7b do not match completely, showing that the stripping technique is not perfectly accurate at temperatures above 200 °C (the factor of 10 used for the scaling might not be exactly right).

Hydrogen content vs. baking temperature

TDS measurements were performed on all samples tested on SLT in the previous section. The total hydrogen concentrations $[H]$ found in each sample are given in Table 6.6. The hydrogen concentrations ranged from 1100-1400 ppma for the unbaked sample and for the samples baked at 75°C, to less than 160 ppma for the samples baked at 205 °C. The hydrogen concentrations decrease as baking temperatures increase, except for the unbaked sample and the sample baked at 75°C. More measurements, performed on other unbaked samples confirmed that the initial hydrogen concentration fluctuated a lot, ranging typically from 800 to 1500 ppma (it is hard to control perfectly the hydrogen flow during the plating process).

The TDS curves obtained for each sample are presented in Fig. 6.8a. Since the initial hydrogen concentration in the samples varied significantly from one sample to another, the curves were normalized at 400 °C in Fig. 6.8b. At this temperature, hydrogen is not affected by the baking temperatures we used (≤ 205 °C), which justifies the normalization. This normalization allows a better comparison of the TDS curves and clearly shows the effect of the baking temperature on hydrogen removal. In the last part of this work, we used Fig. 6.8b as a guideline to plan the bakings on the samples characterized electromagnetically.

In the sustained-load tests section, it was shown that samples baked at temperatures higher than 175 °C were not embrittled (or only slightly). Therefore, in these samples, the remaining hydrogen (gray areas in Fig. 6.8b) is necessarily located in the chromium coating. Therefore, by increasing the baking temperature above 175 °C, one only desorbs more hydrogen from these two locations. Most of this hydrogen desorbs out of the sample, but it is possible that a small fraction diffuses back into steel, which might explain why the sample baked at 205 °C broke after 168 hours. However, more measurements would be required in order to confirm this explanation. Overall, a baking temperature of 190 °C seems to be the best choice to relieve HE since it : (i) desorbs almost all hydrogen in 4340 steel and (ii) avoids potential diffusion of hydrogen from the chromium coating to the steel.

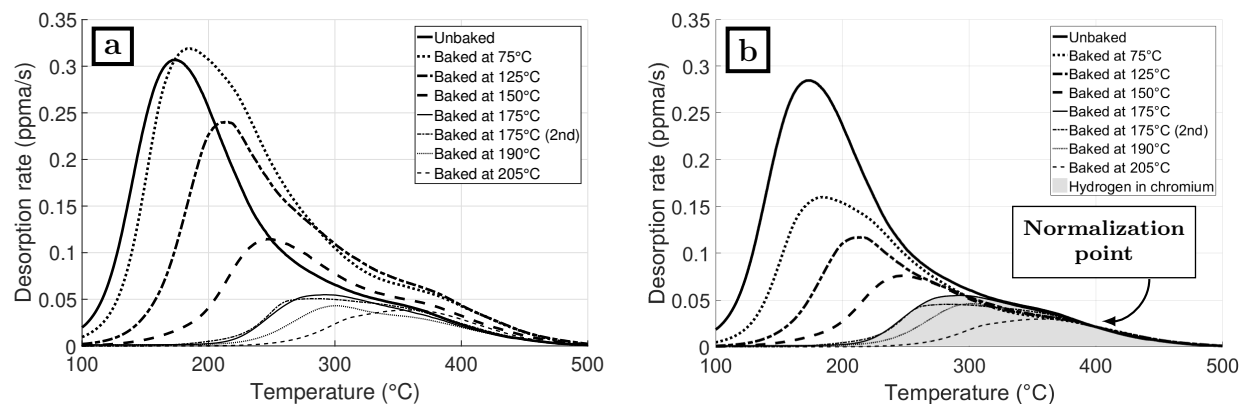


Figure 6.8 TDS curves of the unbaked and baked samples. All bakings lasted 23 hours and were performed at various temperatures, namely 75 °C, 125 °C, 150 °C, 175 °C, 190 °C and 205 °C. **(a)** Raw TDS curves, without scaling; **(b)** Scaled TDS curves, showing better how hydrogen desorbs when baking temperature increases. The normalization was realized at a temperature of 400 °C. The areas in shaded gray correspond to the non-embrittled samples, i.e. the samples baked at 175 °C or a higher temperature

6.6.4 Impedance measurements on chromium-plated samples with various hydrogen concentrations

In order to remove approximately 200 ppma by baking in the samples to be tested by NDT (impedance measurements), the baking temperatures and the baking times were set to the values provided in Table 6.7. These were found by trial and error on prior samples, with the guidance of the normalized TDS curves of Fig. 6.8b. The further bakings at 500 °C and 600 °C were used to desorb all hydrogen remaining in the samples and to highlight the effect of microstructural changes on their EM material properties.

The differential impedances measured in the EM setup are shown in Fig. 6.9. Those results are only for one sample, but several other samples were measured and gave similar results. The first four bakings are presented separately, in Fig. 6.9a and 6.9b, because they only caused tiny impedance variations, although the hydrogen concentration decreased importantly. For the five other bakings, presented in Fig. 6.9c and 6.9d, the impedance variations were much more significant. In Fig. 6.9c, two major peaks at 0.18 kHz and 17.8 kHz stand out. According to Fig. 6.4 and Table 6.5, those peaks were associated to variations in the conductivities of steel and chromium, respectively. In Fig. 6.9d, one major peak stands out at 4 kHz and was associated to a variation of the conductivity of chromium. Also, the initial relative differential reactance is about 3 % and, according to Table 6.5, this can only come from a variation of the relative permeability of steel.

Table 6.7 Baking temperatures and baking times used to desorb approximately 200 ppma of hydrogen per baking (NB means “Non-baked”). The last four bakings desorbed less than 200 ppma of hydrogen, since the sample contained less and less hydrogen. The total hydrogen concentration in the sample after each baking is given in the last line of the table.

Baking #	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Baking temperature (°C)	NB	165	190	240	320	380	430	480	500	600
Baking time (minutes)	0	15	20	15	10	10	15	15	180	180
Hydrogen desorbed (ppma)	0	220	210	220	220	210	130	80	60	40
Residual Hydrogen concentration (ppma)	1390	1170	960	740	520	310	180	100	40	0

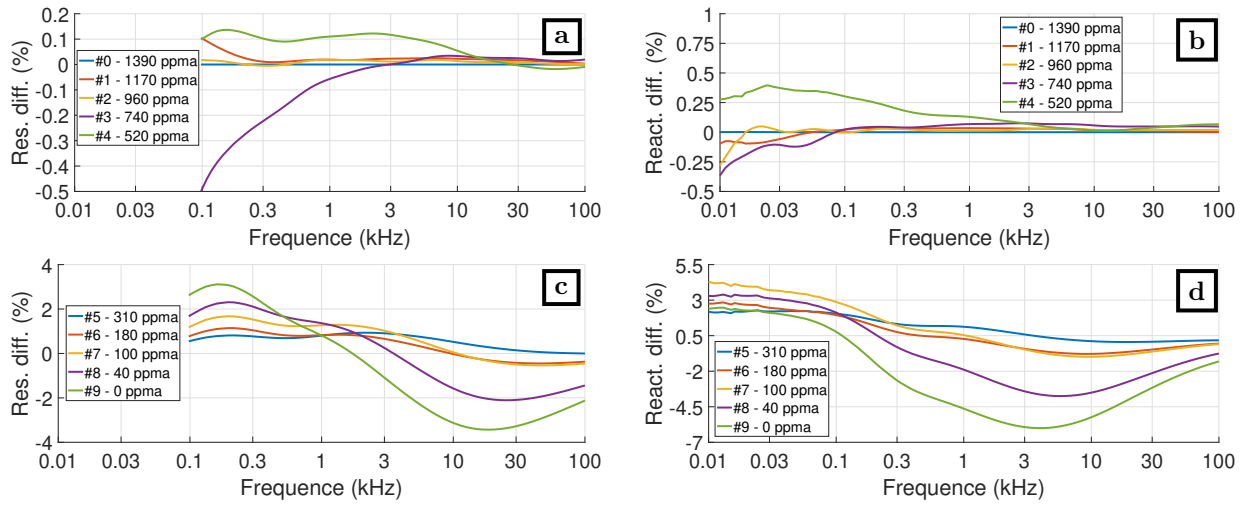


Figure 6.9 Experimental differential resistances and reactances measured after each baking listed in Table 6.5. **(a)** Experimental differential resistances for bakings 0 to 4; **(b)** Experimental differential reactances for bakings 0 to 4; **(c)** Experimental differential resistances for bakings 5 to 9; **(d)** Experimental differential reactances for bakings 5 to 9.

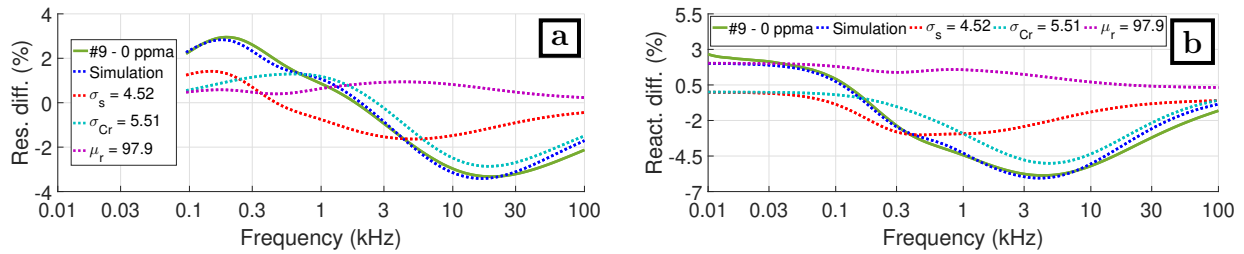


Figure 6.10 Fit of the experimental **(a)** differential resistance and **(b)** differential reactance, measured after the last baking (#9 - 0 ppma). Also shown are the 3 components of the differential resistance/reactance used to realize the fit (each component corresponds to one material property).

To quantitatively evaluate the variations of the EM material properties, the simulated curves in Fig. 6.4 were fitted on the experimental curves. An example of the fitting of R_{diff}^{exp} and

X_{diff}^{exp} measured after the ninth baking is shown in Fig. 6.10. Note that R_{diff}^{exp} and X_{diff}^{exp} were simultaneously fitted using the same values of EM material properties, i.e. $\sigma_s = 4.52 \times 10^6$ S/m, $\sigma_{Cr} = 5.51 \times 10^6$ S/m and $\mu_r = 97.9$. The same fitting was performed for each of the nine impedance curves of Fig. 6.9.

Finally, the relative variations for each EM material properties versus the hydrogen concentration are presented in Fig. 6.11. Note that the initial values of the EM material properties (before the first baking) were $\sigma_s = 3.85 \times 10^6$ S/m, $\sigma_{Cr} = 3.60 \times 10^6$ S/m and $\mu_r = 90$, and virtually no change can be observed as the hydrogen concentration decreases from 1390 to 520 ppma, corresponding to 4 successive bakings. However, from 520 to 0 ppma, the conductivity of steel and chromium show an exponential increase. This increase is more important for the conductivity of chromium (53 %) than that of steel (18 %). Finally, the relative permeability of steel suddenly steps by 10 % as the hydrogen concentration reaches 310 ppma. The reasons for these changes are discussed below.

6.6.5 Effect of hydrogen concentration on EM material properties

Short time, low temperature bakings ($T < 320$ °C for 20 minutes or less, [H] between 520 and 1390 ppma) - This set of measurements answers directly the question asked in the introduction of this paper, which was : *Do electromagnetic NDT methods have enough*

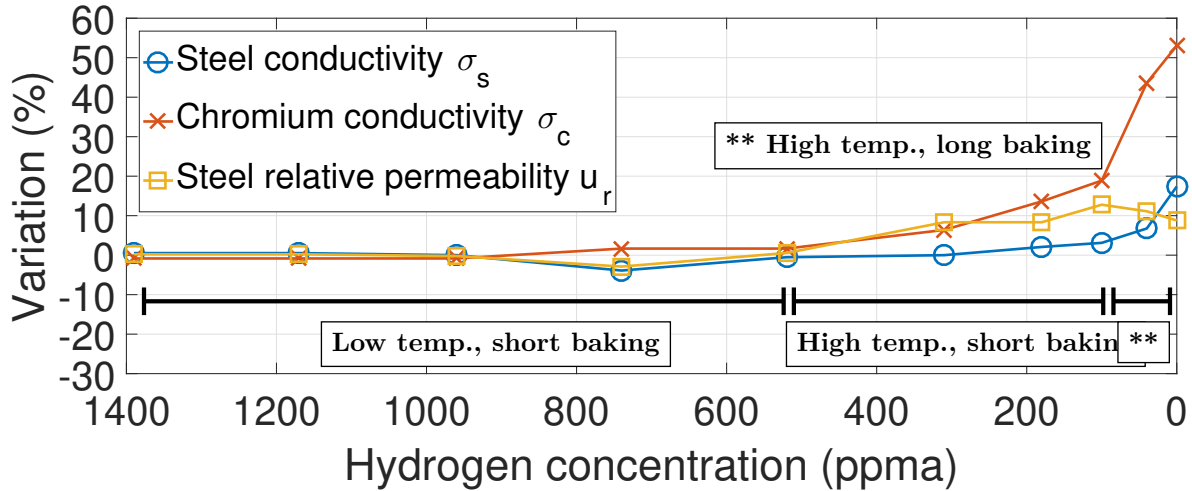


Figure 6.11 Relative variations of EM material properties versus hydrogen concentration. The initial EM material properties (left most points) are $\sigma_s = 3.85 \times 10^6$ S/m, $\sigma_{Cr} = 3.60 \times 10^6$ S/m and $\mu_r = 90$. Note that hydrogen was desorbed by successive bakings (points from left to right on the graph). The bakings used to desorb the last 300 ppma were realized at high temperatures (> 400 °C), so microstructural changes are very likely responsible for the observed variations of the EM material properties at low hydrogen concentrations.

sensitivity to detect HE in high-strength steels ? By looking at Fig. 6.11, we clearly see that there is no significant variation of the EM material properties as hydrogen concentration varies between 1390 and 520 ppma in a chromium-plated sample. Hence, it seems that EM measurements, at least in the form of impedance measurements, cannot be used as a NDT method to detect the presence of hydrogen in high-strength steels such as 4340. Note that this conclusion has been obtained in a very controlled experiment, where all measurements were performed on the same sample to avoid any bias due to geometric effect.

Long time, high temperature bakings ($T > 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ for at least 3 hours, $[\text{H}]_{\text{Steel}} < 100\text{ ppma}$) - For the bakings at high temperatures, namely $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3 hours, only 60 and 40 ppma of hydrogen were desorbed, respectively. However, those bakings created important variations on chromium conductivity (respectively 25 % and 10 %) and on steel conductivity (respectively 4 % and 11 %), which is much larger than the variations observed after the bakings that desorbed more hydrogen at lower temperatures. Clearly, these variations of the EM material properties are not associated with the variation of the hydrogen concentration, but rather to microstructural changes in steel and chromium.

Short time, high temperature bakings ($380 < T < 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10-15 minutes, $[\text{H}]$ between 100 and 520 ppma) - Variations of the EM material properties were observed for short bakings performed at high temperature. The baking at $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 10 minutes removed a hydrogen concentration of 210 ppma (corresponding to 2000 ppma relative to the chromium coating, i.e. 0.002H :1Cr) and the conductivity of chromium increased by 6 %. This hydrogen mostly comes from the chromium coating since hydrogen in 4340 steel was already desorbed at lower temperature. Also, since the baking time was short, the microstructure should not have been affected significantly. Then, there is a possibility that the variations observed come from hydrogen desorption. Moreover, the hydrogen desorbed by this baking was hydrogen from the deepest traps (high-bonding energy) of the chromium coating. Defects are known to affect conductivity and hydrogen in these defects might amplify their impact on electrical conductivity. The same arguments apply for the baking at $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 15 minutes. More testing would be required in order to determine if the observed variations were really caused by hydrogen or a rather by a slight change in the microstructure. In all cases, this situation is unlikely to be encountered in practice, because the baking temperature is too high. Moreover, the larger variation is seen in chromium, whereas it is in steel that we want to detect the presence of hydrogen.

6.7 Conclusion

The goal of this paper was to determine if electromagnetic non-destructive testing (NDT) had enough sensitivity to detect hydrogen embrittlement (HE) in high-strength steels. Given the known difficulty of detecting the presence of hydrogen in steel, a rigorous methodology was put in place to answer this question with confidence. This methodology was divided in two major steps : (i) the evaluation of HE and hydrogen content of chromium-plated 4340 steel notched bar samples, using destructive tests such as sustained-load tests thermal desorption spectroscopy, and (ii) the realization of NDT based on electromagnetic measurements (here impedance measurements), in order to quantify the variations of the electric and magnetic properties of steel and chromium versus the total hydrogen concentration in the samples.

Sustained-load tests revealed that chromium plating produced extreme HE in 4340 steel, since without baking, the samples broke at 20 % of their strength. This result is coherent with thermal desorption spectroscopy measurements, which showed that chromium-plated samples contained as much as 1400 ppma of hydrogen, of which ~ 30 % is located in the steel. On the one hand, it was also shown that the chromium coating acts as a very efficient diffusion barrier for hydrogen at room temperature. On the other hand, we showed that a baking at 190 °C for 23 hours allowed hydrogen to desorb efficiently through the chromium coating, thus this baking is sufficient to relieve the sample from hydrogen embrittlement.

The electromagnetic NDT realized on the samples did not allow finding any significant correlation between the impedance of a sample and its hydrogen concentration. In order to be sure that any measured variation of electric and/or magnetic properties of materials could solely result from a variation of hydrogen concentration, each set of measurements has been obtained by repeating a series of bakings and impedance measurements on the same sample (reduction of ≈ 200 ppma of hydrogen per baking). By doing this, no bias related to differences between samples was introduced. Many samples were measured in this way, and all of them gave very similar results in terms of differential impedances. The initial hydrogen content of the sample presented in this paper contained 1400 ppma. The first ~ 900 ppma was desorbed by short bakings (10 - 20 min) at low temperature (< 320 °C) and no significant variation of the EM material properties could be observed. The short bakings (10 - 15 min) at high temperature (320 °C - 480 °C) desorbed an additional ~ 400 ppma and produced measurable increases of 18 % and 3 % of the conductivity of chromium and steel, respectively. The long bakings (3 hours) at high temperature (500 °C and 600 °C) desorbed only a total of 100 ppma, but produced important variations of 35 % and 15 % of the conductivity of chromium and steel, respectively. A small increase of 10% of the magnetic permeability of steel could also be observed after bakings at high temperature.

In light of the results, we conclude that : (i) electromagnetic methods are not sensitive enough to detect the presence of hydrogen in high-strength steels, because the electric and magnetic material properties of steel remain essentially the same even when the hydrogen concentration varies between 500 and 1400 ppma (this concentration comprises the hydrogen in steel plus the hydrogen in the coating) ; (ii) the only observable variations of the electric and magnetic material properties arose after baking the samples at high temperatures, which most likely induced microstructural changes in steel and/or in chromium. This is not useful to detect hydrogen embrittlement though, since in practice, such bakings will never be applied to industrial parts to relieve hydrogen embrittlement. However, impedance measurements combined with the finite element model developed in this paper could be used for in-situ control of microstructural changes or for evaluation of corrosion/degradation of coatings during their service life.

6.8 Acknowledgments

This work was supported by the Consortium de Recherche et d'Innovation en Aérospatiale au Québec (CRIAQ), the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), as well as the Fonds de Recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT). We also want to thank our industrial partners, i.e. Bell Helicopter, Héroux-Devtek and Safran.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

Dans ce chapitre, les objectifs énumérés en introduction sont rediscutés plus en profondeur en utilisant les résultats et les conclusions des trois articles ensembles. Cela permet d’approfondir particulièrement les objectifs 2 et 3, qui sont critiques pour une éventuelle suite à ce projet. Enfin, les résultats et les conclusions relativement aux objectifs 4 et 5 sont rappelés, ce qui permet de conclure sur l’atteinte de l’objectif principal, qui était d’évaluer si une méthode de mesure non destructive EM permet de détecter si une pièce d’acier haute résistance plaquée est fragilisée par hydrogène ou non.

7.1 Synthèse des objectifs

7.1.1 Aux limites de la FPH

Nous commençons ici par rappeler quelques résultats intéressants obtenus dans les trois articles, qui permettent d’approfondir la discussion sur l’objectif secondaire 2. Dans les articles 1 et 2, le seuil critique de concentration en hydrogène (~ 1 ppma) a été défini par la concentration en hydrogène des derniers échantillons ayant brisé sur le SLT, soit après plus de 100 heures. Dans l’article 2, plusieurs éprouvettes se rompent en plus de 100 heures sur le SLT, notamment des éprouvettes plaquées au cadmium non recuites (J40-SB-4CS, J10-SB-6CS et J10-NSB-1CS après 140, 141, 177 et 191 heures, respectivement). Toutefois, ces résultats sont en contradictions avec les résultats de Wang *et al.* [17], qui démontrent théoriquement que l’accumulation d’hydrogène en tête d’entaille devrait être complétée après ~ 1000 minutes, soit ~ 17 heures. Wang effectue aussi la mesure expérimentale et aucun échantillon ne se brise en plus de 10 heures, ce qui est cohérent avec sa théorie. Wang trouve alors un seuil critique de concentration en hydrogène de 3.5 ppma. Troiano produit des éprouvettes se brisant après 18 heures [55], toujours cohérent avec la théorie de Wang. Notons que le temps maximal des SLT de Wang et Troiano est de 100 heures, donc aucun bris ne s’est produit entre 10 heures et 100 heures de test. Il semble donc que le mécanisme responsable des bris après 100 heures ne soit pas une accumulation d’hydrogène en tête d’entaille, ce qui expliquerait la différence entre les deux seuils critiques (celui de Wang et le nôtre) menant à la FPH. Enfin, le mécanisme pour les bris à l’intérieur de 10 heures de SLT semble être clair : une accumulation d’hydrogène dans la zone de concentration de contraintes en tête d’entaille.

Le mécanisme pour les bris se produisant après 100 heures pourrait s’expliquer par la distribution initiale de l’hydrogène dans l’éprouvette. Dans son article, Wang pose l’hypothèse que

l'hydrogène est uniformément réparti dans l'éprouvette. Toutefois, plusieurs arguments permettent de montrer que cette hypothèse n'est pas nécessairement vraie. (i) La concentration en hydrogène dans les éprouvettes ayant brisé après 100 heures est très faible (~ 1 ppma). (ii) Lorsque la concentration en hydrogène devient petite, Oriani [26] a démontré, avec les équations de diffusion-piégeage, que la diffusion est grandement affectée. Il n'est donc pas impossible qu'il y ait beaucoup plus d'hydrogène près de la surface et que la concentration en hydrogène ne soit pas uniforme. (iii) Récemment, Kossoy a mesuré expérimentalement, à l'aide de la méthode SIMS, le profil d'hydrogène du revêtement de cadmium, de l'interface cadmium/acier et près de la surface de l'acier [58], figure 2.15a. Avec cette mesure, il démontre que l'hydrogène n'est pas distribué uniformément, mais qu'il y a plutôt un pic d'hydrogène à l'interface acier/cadmium. Il est donc possible que le mécanisme de bris après plus de 100 heures soit du « hydrogen-induced stress corrosion cracking », ou encore le mécanisme AIDE, tous deux décrit par Lynch [9]. Dans ces mécanismes, l'hydrogène en surface permet la propagation de lente de la fissure. Cette hypothèse reste à valider, mais il semble que les bris après 100 heures de SLT ne soient pas dus à une accumulation d'hydrogène en tête d'entaille.

Dans l'article 3, une seule éprouvette s'est brisée après 100 heures de SLT. Il s'agit de l'éprouvette recuite à 205 °C pendant 23 heures, qui s'est rompue après 168 heures, et ce, même si les deux éprouvettes recuites à 190 °C pendant 23 heures ne se sont pas rompues. À première vue, ce résultat est contre-intuitif, car on s'attendrait à ce que l'éprouvette soit moins fragilisée avec le recuit à 205 °C désorbe, qui plus d'hydrogène que le recuit à 190 °C. Toutefois, dans le cas des éprouvettes plaquées au chrome, le placage de chrome est et demeure un immense réservoir d'hydrogène, même après le recuit. Pendant le recuit, il reste difficile de modéliser comment l'hydrogène du placage de chrome diffuse hors de celui-ci. Même s'il est évident que la quasi-totalité de l'hydrogène dans le chrome diffuse hors de l'échantillon, il est possible qu'une petite fraction diffuse vers l'acier, créant un profil d'hydrogène semblable aux éprouvettes plaquées de cadmium avec faible concentration en hydrogène. Ainsi, il semble qu'à partir d'une certaine température de recuit, il y ait réintroduction d'hydrogène provenant du chrome dans l'acier. Cela pourrait être vérifié par la méthode SIMS, même si cela représente un défi dû à l'épaisseur du placage de chrome. Enfin, les articles 2 et 3 montrent que chaque placage crée la FPH d'une manière différente, et que ce travail de thèse a permis de développer une méthodologie pour mettre en évidence ces particularités.

7.1.2 Impact du délai de recuit sur la FPH

Dans le premier article, l'objectif secondaire 3 sur l'impact du délai de recuit sur la FPH est attaqué directement. À première vue, les résultats semblent indiquer un impact du délai de recuit pour l'éprouvette recuite après 3300 heures, mais un écart de température entre les deux recuits semblait être l'hypothèse la plus probable. Cela a été confirmé dans l'article 2, lorsque nous avons montré qu'il était possible de défragiliser tous les échantillons en adaptant la température de recuit pour les placages les plus denses. Toutefois, est-ce qu'il serait tout de même possible qu'une redistribution de l'hydrogène ou que des dommages irréversibles se produisent à température pièce en l'absence de contrainte ? Pour répondre à cette question, il faut d'abord bien définir les termes redistribution de l'hydrogène et dommages irréversibles.

La redistribution d'hydrogène est possible pour l'hydrogène mobile à température pièce, que nous avons aussi défini comme hydrogène diffusif ou hydrogène dans les pièges de basse énergie. Cet hydrogène peut alors diffuser selon les équations de la diffusion, vers les pièges à haute énergie, ou dans les contraintes résiduelles produites par le machinage des pièces. Dans ces cas, il pourrait y avoir formation de dommages irréversibles. Les dommages irréversibles seraient alors : (i) l'apparition de fissures dans les contraintes résiduelles dues à la trop grande concentration en hydrogène dans celles-ci, exactement comme lors d'un SLT, (ii) la formation d'un composé fragile comme les hydrures de fer, ou (iii) le piégeage de l'hydrogène dans des pièges de haute énergie. Ci-dessous, nous argumentons sur la possibilité d'occurrence de ces dommages irréversibles.

Pour discuter l'apparition de fissures dans les contraintes résiduelles, le troisième article est un bon point de départ. L'article 3 démontre qu'une concentration de 320 ppma dans l'acier 4340 mène à la rupture de l'éprouvette avec entaille à 20 % de la NFS pour un taux de charge de 0,1 %/s. Pour un taux de charge plus lent, il est possible que la charge de rupture trouvée est été encore plus basse. Pour qu'il y ait formation de fissures dans les contraintes résiduelles, il faudrait donc que les contraintes résiduelles soient équivalentes à environ 20 % de la NFS en présence d'une concentration en hydrogène de 320 ppma.

Dans l'article 3, il ne semble pas que ce type de dommages irréversibles se soit produits puisqu'il est aussi démontré que nous arrivons à défragiliser les éprouvettes avec un recuit à 190 °C pendant 23 heures. De plus, aucun contrôle sur le délai de recuit n'a été fait et, dans certains cas, celui-ci a été effectué plus d'un mois ou plusieurs mois après l'électrodéposition. Il semble donc qu'il n'y ait pas eu formation de dommages irréversibles dans les éprouvettes avec entailles durant ce délai. Selon la norme AMS-QQ-P-416E [4], le recuit doit être fait dans un délai maximal de 4 heures après l'électrodéposition. Si des dommages irréversibles pouvaient vraiment se produire, l'immense concentration en hydrogène introduite par le placage de

chrome pourrait faire fissurer les contraintes résiduelles même pendant le placage (durant 4 heures) ou juste après celui-ci. Il semble donc que les dommages irréversibles de ce type ne se produisent pas dans les éprouvettes avec entailles. Enfin, il semble très peu probable que des contraintes résiduelles fissurent dans les éprouvettes plaquées au cadmium, car celles-ci contiennent au total entre 50 et 1000 fois moins d'hydrogène que les éprouvettes plaquées au chrome, dépendamment des paramètres de placage.

La formation d'un composé fragile comme l'hydrure de fer semble aussi peu probable. Par exemple, la formation d'hydrure de fer se produit à des pressions de 35000 atm ou à des températures de plus de 2000 °C [90]. Le magnésium est plus susceptible de produire des hydrures, mais cela se produit tout de même à des températures autour de 500 °C, et avec une pression de 200 atm [91]. Enfin, dans le cas des pièges de haute énergie, nous avons démontré dans l'article 1 que les pièges de MnS (piège de haute énergie) n'étaient pas responsables de la FPH.

7.1.3 Discussion sur l'atteinte de l'objectif principal

Dans le troisième article, les objectifs secondaires 4 et 5 sont abordés, eux qui consistaient à développer un modèle éléments finis sous le logiciel COMSOL¹ du montage de mesure non destructive EM, et à utiliser celui-ci pour trouver des variations des propriétés EM en fonction des variations de concentrations d'hydrogène, respectivement. Le modèle COMSOL permet de découpler les variations se produisant pour chacune des propriétés EM, soit la conductivité électrique de l'acier et du chrome, ainsi que la perméabilité magnétique relative du chrome. À partir des mesures obtenues sur le montage de mesure non destructive EM, le modèle COMSOL permet de démontrer que : (i) aucune variation des propriétés EM n'est produite pour une variation de la concentration totale en hydrogène de ~ 1000 ppma (majoritairement de l'hydrogène diffusif), (ii) une possible variation de la conductivité électrique du chrome pourrait peut-être provenir de la variation de la concentration en hydrogène dans les pièges de haute énergie du chrome, et (iii) les importantes variations des propriétés EM pour les recuits à haute température résultent d'un changement de microstructure, et non d'une variation de la concentration en hydrogène. Avec : (i) les résultats des objectifs secondaires 4 et 5, et (ii) le résultat de l'objectif secondaire 2, qui démontre que le seuil de concentration critique créant

1. Notons qu'il est possible d'obtenir un modèle analytique, mais seulement pour un cylindre infini et des conducteurs non ferromagnétiques. Sinon, les effets de bord deviennent trop importants et la démagnétisation est complexe à intégrer dans le calcul. Le modèle éléments finis dans COMSOL reste donc le choix le plus intéressant même s'il requiert un temps de calcul supérieur. Le temps de calcul peut être mitigé en utilisant seulement quelques simulations et en interpolant à l'aide de splines cubiques, tel que fait dans l'article 3. Enfin, la géométrie utilisée dans le modèle COMSOL doit être proche de la géométrie du montage, mais n'a pas besoin d'être exacte, puisqu'à la sortie du modèle, seulement l'impédance différentielle est utilisée.

la FPH est de l'ordre 1 ppma, nous pouvons conclure sur l'objectif principal de la thèse :

Puisque la méthode de mesure non destructive électromagnétique utilisée dans ce projet ne permet pas la détection d'une variation de concentration en hydrogène de ~ 1000 ppma, il semble donc très improbable qu'elle soit en mesure de détecter la fragilisation par hydrogène, causée par aussi peu que ~ 1 ppma.

7.2 Contributions

Dans cette section, les contributions scientifiques originales de ce projet ainsi que les contributions au laboratoire sont présentées. Les principales contributions scientifiques originales de ce projet sont : (i) l'explication de l'impact de la densité du placage sur la FPH de l'acier 4340 plaqué au cadmium, (ii) le développement d'une technique d'analyse avancée des courbes TDS des éprouvettes plaquées au cadmium, (iii) le développement d'une méthode de mesure directe distinguant l'hydrogène dans l'acier de l'hydrogène dans le revêtement et (iv) le développement d'une méthode permettant la mesure de variations de propriétés EM. D'autres contributions au niveau du laboratoire de recherche sont présentées dans cette section, notamment la conception et la mise en place du montage PCT, ainsi que l'automatisation la calibration du montage TDS.

7.2.1 Contributions scientifiques originales

Explication de l'impact de la densité du placage sur la FPH de l'acier 4340 plaqué au cadmium

Cette contribution est majeure pour ce travail. Elle permet de comprendre qu'il est possible de passer d'un placage poreux (peu fragilisant) à un placage dense (très fragilisant), pour lequel le recuit normatif (190 °C pendant 23 heures) devient inefficace. Il faut donc être méticuleux dans le contrôle des paramètres de placage. Pour arriver à ce résultat, 64 éprouvettes en plus de 32 éprouvettes préliminaires ont été testées sur le SLT et le montage TDS. Cela représente plus de 50 mesures TDS, d'une durée d'une journée, et plus de 20 SLT pouvant durer jusqu'à 8 jours. Pour le cas du chrome, la densité du placage n'est pas critique, car elle ne change pas significativement en fonction des paramètres placages. De plus, le chrome devient perméable à l'hydrogène pendant le recuit, même s'il est dense. Pour l'article 3, 48 éprouvettes ont été testées sur le SLT, le montage TDS et/ou le montage de mesure non destructif EM. Dans le premier article, 60 éprouvettes ont été produites.

Technique d'analyse avancée des courbes TDS des éprouvettes plaquées au cadmium

L'analyse avancée des courbes TDS permet d'obtenir plus d'information que seulement la concentration en hydrogène totale, notamment : (i) la discrimination entre la quantité d'hydrogène dans l'acier 4340 de celle dans le revêtement, (ii) la visualisation de l'évaporation du placage de cadmium, et (iii) la visualisation de la plage de température dans laquelle l'hydrogène dans l'acier désorbe. Cela permet d'estimer la densité du placage, soit un placage poreux pour une désorption précoce de l'hydrogène dans l'acier (avant l'évaporation du cadmium) ou un placage dense pour une désorption tardive de l'hydrogène dans l'acier (après l'évaporation du cadmium). Du même coup, il est possible d'estimer l'efficacité du recuit normatif (190 °C pendant 23 heures) à soulager la FPH. Cette analyse pourrait être utilisée en complément des SLT par les industriels pour mieux comprendre les causes des bris survenus sur le SLT et leur permettre de rectifier la situation.

Méthode de mesure distinguant l'hydrogène dans l'acier de l'hydrogène dans le revêtement

La particularité principale de la méthode de gravure partielle du revêtement est qu'elle permet de mesurer directement l'hydrogène dans le revêtement en laissant l'hydrogène de l'acier désorber pendant plus de 10 jours. Par opposition, si le revêtement est gravé complètement et que la mesure TDS est faite directement après, l'hydrogène dans l'acier peut aussi être mesuré. Les désavantages de cette approche sont que : (i) l'hydrogène dans l'acier est volatile, donc il risque de désorber avant la mesure TDS ou pendant que l'éprouvette est placée sous vide dans le montage TDS et (ii) le décapage du revêtement (cas du chrome) peut graver la surface de l'acier et éliminer une importante fraction de l'hydrogène dans celui-ci. Dans certains cas, la gravure est très longue (plusieurs heures pour le nickel), et il est difficile de savoir à quel moment le placage est totalement gravé. L'hydrogène peut alors s'échapper pendant ce temps. En revanche, la méthode de gravure partielle tire avantage de la volatilité de l'hydrogène dans l'acier. Plusieurs jours après la gravure partielle, il ne reste que l'hydrogène dans le revêtement, qui lui, est non volatile. Cette méthode peut donc être utilisée dans tous les cas, comme elle le fut dans les trois articles de cette thèse.

Méthode de mesure des variations des propriétés EM

Bien que développé pour mesurer les variations sur les propriétés EM induites par les variations de la concentrations en hydrogène, le troisième article montre aussi que cette méthode peut mettre en évidence des changements de la microstructure. Il devient alors intéressant d'utiliser cette méthode pour contrôler le temps de recuit nécessaire pour atteindre les propriétés voulues, ou encore pour investiguer la corrosion ou l'endommagement du placage sur des pièces revêtues d'un placage métallique ou non.

7.2.2 Contributions au laboratoire de recherche

Conception et mise en place du montage PCT

Ce montage est maintenant disponible dans le laboratoire de recherche (voir figure 3.7 et section 3.3.5) et permet entre autres de mesurer la désorption de l'hydrogène sous vide en fonction de la température comme pour la mesure TDS. Il serait aussi possible de l'utiliser pour mesurer l'absorption d'hydrogène dans différents matériaux, mais l'installation de bouteille d'hydrogène sous haute pression requiert des dispositifs de sécurité supplémentaires. Le montage peut aussi être utilisé et a été utilisé pour effectuer des recuits pour oxygéner et désoxygéner des rubans supraconducteurs. Enfin, le programme PID du montage permet de créer des recettes de température avec des plateaux et des pentes contrôlées pour effectuer des recuits avancés.

Automatisation et calibration du montage TDS

L'automatisation du montage TDS était nécessaire pour les 200 mesures et plus effectuées pendant ce travail. La calibration qui a pu être faite correctement, grâce à la bouteille de calibration achetée chez LACO Technologies, était aussi une étape importante pour obtenir des résultats répétables. Enfin, dans la dernière année, l'ancien four du montage TDS a été démonté et remplacé par un nouveau four permettant d'effectuer des rampes beaucoup plus rapides, ce qui a permis de réduire le temps de mesure de 5 heures (pente de 2 °C/min) à 20 minutes (pente de 30 °C/min) dans le meilleur des cas.

CHAPITRE 8 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

8.1 Synthèse des travaux

La méthodologie, les résultats et les conclusions obtenus dans ce travail de recherche ont grandement été influencés par la définition de l'objectif principal, qui était d'évaluer si une méthode non destructive EM (par courants de Foucault) permettait de détecter si une pièce d'acier haute résistance plaquée est fragilisée par hydrogène ou non. Cinq objectifs secondaires ont été définis, mais seulement deux résultats importants suffisent pour résumer l'atteinte de l'objectif principal. Le premier est la mise en évidence du seuil critique de concentration en hydrogène menant à la FPH. Le second est l'évaluation par une méthode EM non destructive de l'effet de la concentration en hydrogène sur les propriétés EM de l'acier. Même si le résultat final montre que la détection non destructive EM de la FPH n'est pas possible, la méthodologie suivie a permis de comprendre les causes de la FPH dans les revêtements de cadmium et de chrome, en plus de développer une technique expérimentale et un modèle éléments finis qui pourrait s'avérer très utile dans d'autres contextes.

Seuil critique de la FPH - Pour ce faire, des échantillons plaqués au cadmium contenant des concentrations en hydrogène proches du seuil critique ont été testés sur les montages de SLT et de TDS. Il ne faut pas oublier que le seuil critique est relatif au SLT défini dans l'ASTM F-519 [3], c.-à-d. que les éprouvettes ne sont pas fragilisées si elles supportent une charge de 75 % de la NFS pendant 200 heures. Ces tests ont permis de déterminer que : (i) une concentration en hydrogène de 1 ppma menait à la FPH en plus de 100 heures (défini comme le seuil critique), (ii) quelques ppma en hydrogène mène à la FPH en 0 à 100 heures, et (iii) avec une concentration en hydrogène de plus de 10 ppma, l'éprouvette se rompt avant même d'atteindre la charge de 75 %. Dans les pires cas, les éprouvettes plaquées au chrome, une concentration en hydrogène de 320 ppma dans l'acier a mené à la rupture à seulement 20 % de la NFS. À partir de ces résultats, on obtient un ordre de grandeur de la concentration en hydrogène à détecter pour mettre en évidence la FPH avec une méthode non destructive.

Mesure non destructive EM - Pour la détection non destructive EM, les éprouvettes plaquées au chrome étaient le choix idéal, puisque leur concentration en hydrogène était de l'ordre de ~ 1000 ppma. Combinée à une méthodologie éliminant les paramètres autres pouvant influencer l'impédance, notamment (i) un solénoïde bien construit et des connections électriques solides, (ii) une géométrie invariante de l'éprouvette, et (iii) un modèle éléments finis pour une interprétation simple et efficace des résultats, l'effet de la concentration en hydrogène a pu être isolé. Les résultats ont démontré que même une variation de concentration

en hydrogène de ~ 1000 ppma ne cause aucune variation perceptible des propriétés EM sur notre montage de mesure non destructive. Enfin, il semble peu probable qu'une autre méthode puisse y arriver pour les raisons suivantes : (i) il faudrait que cette méthode soit plus de 1000 fois plus sensible que le montage utilisé dans ce travail, et (ii) en pratique, la géométrie d'une éprouvette à l'autre change en raison du machinage de celle-ci, ainsi que de l'épaisseur et de la densité placage, introduisant des biais de mesure largement supérieurs à la valeur que l'on cherche à mesurer, et (iii) la température peut aussi influencer la mesure à ces niveaux de variations d'impédance.

Particularités des différents revêtements relativement à la FPH - La méthodologie utilisée pour l'atteinte de l'objectif principal a permis d'emmener à un niveau supérieur la compréhension de la FPH de l'acier 4340 plaqué au cadmium et au chrome. Plus particulièrement, il a été démontré que chaque placage cause la FPH d'une manière différente. Par exemple, la densité du revêtement de cadmium varie énormément en fonction des paramètres de placage, et cela affecte grandement la capacité de rétention de l'hydrogène dans l'échantillon. Les revêtements denses produisent des échantillons très fragilisés, tandis que les échantillons avec revêtements très poreux sont peu ou pas fragilisés. De plus, la densité du revêtement influence l'efficacité du recuit permettant le soulagement de la FPH. Lorsque le revêtement est dense, le recuit normatif à $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 23 heures ne permet pas de soulager la FPH, alors qu'aucun recuit n'est nécessaire pour soulager la FPH lorsque le revêtement est très poreux. Une analyse avancée des courbes TDS permet d'arriver aux mêmes conclusions, mais aussi de : (i) distinguer l'hydrogène provenant de l'acier de l'hydrogène provenant du revêtement, et (ii) visualiser la perméabilité du revêtement de cadmium à l'hydrogène se trouvant dans l'acier 4340. Il s'agit certainement d'une contribution importante qui pourrait être utilisée en industrie en complément au SLT.

Dans le cas du revêtement de chrome, ce dernier représente une barrière à l'hydrogène bien moins efficace que le cadmium. Par exemple, pour un recuit à $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 23 heures, l'hydrogène désorbe facilement à travers un revêtement de chrome dense d'une épaisseur de $180\text{ }\mu\text{m}$, ce qui n'est pas le cas pour un revêtement de cadmium dense de seulement $15\text{ }\mu\text{m}$. Par conséquent, dans le cas du revêtement de chrome, il n'y a pas lieu d'investiguer la densité du revêtement. Somme toute, ce travail a permis de développer une méthodologie pour comprendre la FPH dans différents revêtements. Il serait alors possible de la répéter pour investiguer les revêtements de zinc ou de nickel utilisés par nos partenaires industriels.

Techniques et modèles résultant du travail de recherche - Dans le but initial de trouver le seuil critique de FPH, la technique de gravure partielle du revêtement a été développée pour mesurer l'hydrogène se trouvant dans le revêtement. Cela ne peut être fait avec une

simple mesure TDS, sauf dans la cas du revêtement de cadmium, tel que démontré dans ce travail. Il est alors facile de déduire la quantité d'hydrogène se situant dans l'acier 4340. Cette technique possède l'avantage de mesurer l'hydrogène dans le revêtement. Dans le cas où l'hydrogène dans l'acier est mesuré directement, il est possible qu'une partie de celui-ci se volatilise avant d'être mesuré. Pour cette raison, la technique de gravure partielle a été aussi utilisée dans les articles 2 et 3 afin de : (i) confirmer l'analyse avancée des courbes TDS, et (ii) distinguer l'hydrogène contenu dans les revêtements de chrome de celui logé de l'acier.

Le modèle éléments finis développé dans COMSOL pour l'interprétation des mesures d'impédance a permis de mettre en évidence les variations des propriétés EM de l'acier et du chrome, soit la conductivité électrique de l'acier et du chrome de même que la perméabilité magnétique de l'acier. Bien que ces variations proviennent de changements microstructuraux produits par des recuits à haute température, et non de variations de la concentration en hydrogène, le modèle demeure intéressant, car il pourrait s'appliquer dans d'autres domaines. Par exemple, la mesure non destructive EM combinée au modèle par éléments finis pourrait présenter un intérêt pour l'investigation in-situ des modifications de la microstructure induites par des recuits, ou pour l'évaluation de la corrosion/dégradation des matériaux plaquées pendant leur durée de vie utile.

8.2 Limitations de la solution proposée et améliorations futures

Dans cette section, il faut tout d'abord définir la solution proposée par ce travail. Initialement, la solution proposée aurait dû être une mesure non destructive permettant de détecter si une pièce est fragilisée ou non par hydrogène. Les résultats et conclusions des articles ont démontré que cette solution n'était tout simplement pas réalisable. Ainsi, la solution proposée par ce travail est plutôt une méthodologie permettant d'investiguer les causes de la FPH pour différents revêtements métalliques, ainsi qu'une analyse avancée des courbes TDS des échantillons plaqués au cadmium.

Aux limites de la FPH - La méthodologie utilisée en combinant le SLT et la mesure TDS ainsi que l'analyse avancée des courbes TDS permet de voir le lien en la concentration en hydrogène et la rupture par FPH. Le tout fonctionne très bien lorsque la concentration en hydrogène est de l'ordre de quelques ppma et plus, associée à des bris en moins de 100 heures sur le SLT. Lorsque les bris se produisent en plus de 100 heures, les concentrations en hydrogène dans l'acier sont très faibles (~ 1 ppma), et il devient difficile de déterminer si l'hydrogène mesuré provient du revêtement ou de l'acier. Dans ce cas, la solution ne semble pas d'améliorer la sensibilité de la mesure TDS. Il faut plutôt d'évaluer quantitativement l'impact de la FPH mesuré sur le SLT sur les propriétés mécaniques de l'acier pour un niveau d'hydrogène

de (~ 1 ppma). Si l'impact n'est pas significatif, il devient alors possible d'accepter les pièces ayant des concentrations en hydrogène inférieures à 1 ppma. Nos partenaires de Polytechnique Montréal, Simon Laliberté-Riverin et Myriam Brochu, ont produit une première publication en ce sens [92]. Dans le cas des revêtements de chrome, l'hydrogène dans le revêtement, c.-à-d. ~ 200 ppma même après un recuit à 190-205 °C, masque à coup sûr l'hydrogène provenant de l'acier. La mesure TDS n'est donc pas intéressante pour évaluer la FPH, sauf si une analyse avancée des courbes TDS des revêtements de chrome était développée. La meilleure solution ici reste encore le SLT, car après recuit, les échantillons ne se rompent qu'après 100 heures. On revient alors à la nécessité d'évaluer quantitativement l'impact de faibles concentrations d'hydrogène sur les propriétés mécaniques.

Impact du délai de recuit - La question de l'impact du délai de recuit est aussi à la limite de la méthodologie utilisée dans ce travail. Après avoir investigué directement cet objectif secondaire dans l'article 1, aucun effet n'a été mis en évidence. Dans la discussion générale, une section complète a été dédiée à cet objectif secondaire en raison de sa subtilité. La seule réponse que ce travail peut apporter à cette question est la suivante : il est peu probable que le délai de recuit ait un impact sur la FPH puisque des échantillons plaqués de chrome contenant plus de 1000 ppma ont été défragilisés par recuit après plusieurs mois de délai (2 mois = 1440 heures). Pour répondre plus en détail à la question, il faudrait bien définir ce qu'on entend par dommages irréversibles, ce qui a été fait en partie dans la discussion générale.

La suite de ce travail - L'analyse avancée des courbes TDS pour le cadmium distingue quantitativement l'hydrogène dans l'acier de l'hydrogène dans le revêtement. Toutefois, la prédiction de l'efficacité du recuit reste qualitative et demande de l'expérience avec l'analyse des courbes TDS mesurées. Pour obtenir une évaluation quantitative, l'utilisation du modèle de diffusion-piégeage présentée dans la section 2.1.4 avec une supposition du coefficient de diffusion du revêtement en température permettrait de reproduire les courbes TDS mesurées. Enfin, une fois le coefficient de diffusion déterminé, il devient possible de calculer le temps nécessaire, à une température donnée, pour défragiliser un échantillon.

RÉFÉRENCES

- [1] W. H. Johnson, “On some remarkable changes produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids,” *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 23, p. 168–179, 1874.
- [2] H. Bhadeshia, “Prevention of Hydrogen Embrittlement in Steels,” *ISIJ International*, vol. 56, p. 24–36, 2016.
- [3] ASTM-F-519, “Standard Test Method for Mechanical Hydrogen Embrittlement Evaluation of Plating / Coating Processes and Service Environments,” *ASTM International*, p. 1–18, 2015.
- [4] AMS-QQ-P-416E, “Plating, cadmium(electrodeposited),” *SAE International*, p. 1–16, 2016.
- [5] V. Osterman et H. J. Antes, “Critical Melting Points and Reference Data for Vacuum Heat Treating,” *Solar Atmospheres*, Rapport technique, 2010.
- [6] F. C. Campbell, “Chapter 5 - High Strength Steels,” dans *Manufacturing Technology for Aerospace Structural Materials*. Elsevier Science, 2006, p. 175–209.
- [7] D. Figueroa et M. J. Robinson, “Hydrogen transport and embrittlement in 300 M and AerMet100 ultra high strength steels,” *Corrosion Science*, vol. 52, p. 1593–1602, 2010.
- [8] D. R. Gabe, “The role of hydrogen in metal electrodeposition processes,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 27, p. 908–915, 1997.
- [9] S. P. Lynch, “Progress towards understanding mechanisms of hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking,” *NACE International*, p. 1–55, 2007.
- [10] ASTM-G-129, “Standard Practice for Slow Strain Rate Testing to Evaluate the Susceptibility of Metallic Materials to Environmentally Assisted Cracking,” *ASTM International*, p. 1–7, 2013.
- [11] C. San Marchi, “Technical Reference on Hydrogen Compatibility of Materials : Nickel Alloys : Solid-Solution Alloys Ni-Cr Alloys (code 5110),” p. 21, 2010.
- [12] I. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross et K. E. Nygren, “Hydrogen Embrittlement Understood,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 46, p. 2323–2341, 2015.
- [13] C. F. Dong, Z. Y. Liu, X. G. Li et Y. F. Cheng, “Effects of hydrogen-charging on the susceptibility of X100 pipeline steel to hydrogen-induced cracking,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 9879–9884, 2009.

- [14] K. Verbeken et M. Verhaege, “Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Multi-phase High Strength Steels,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 9, p. 62–69, 2009.
- [15] C. V. Owen, L. K. Reed et O. Buck, “The effect of hydrogen on the mechanical properties of lutetium,” *Journal of The Less-Common Metals*, vol. 106, p. 315–325, 1985.
- [16] A. R. Troiano, “Delayed failure of high strength steels,” *Corrosion*, vol. 15, p. 57–62, 1959.
- [17] M. Wang, E. Akiyama et K. Tsuzaki, “Determination of the critical hydrogen concentration for delayed fracture of high strength steel by constant load test and numerical calculation,” *Corrosion Science*, vol. 48, p. 2189–2202, 2006.
- [18] Y. Murakami, T. Kanezaki et Y. Mine, “Hydrogen Effect against Hydrogen Embrittlement,” *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, vol. 41A, p. 2548–2562, 2010.
- [19] M. B. Djukic, Gordana M. B., V. S. Zeravcic, A. Sedmak et B. Rajicic, “Hydrogen embrittlement of industrial components : Prediction, prevention, and models,” *Corrosion*, vol. 72, p. 943–961, 2016.
- [20] C. D. Beachem, “A new model for hydrogen-assisted cracking (hydrogen “embrittlement”),” *Metallurgical Transactions*, vol. 3, p. 441–455, 1972.
- [21] P. J. Ferreira, I. M. Robertson et H. K. Birnbaum, “Hydrogen effects on the interaction between dislocations,” *Acta Materialia*, vol. 46, p. 1749–1757, 1998.
- [22] H. K. Birnbaum et P. Sofronis, “Hydrogen-enhanced localized plasticity a mechanism for hydrogen related fracture,” *Materials Science and Engineering*, vol. 176, p. 191– 202, 1994.
- [23] H. K. Birnbaum, “Mechanisms of hydrogen related fracture of metals,” Rapport technique, 1989.
- [24] I. M. Robertson, “The effect of hydrogen on dislocation dynamics,” *Engineering fracture mechanics*, vol. 68, p. 671–692, 2001.
- [25] L. B. Pfeil, “The effect of occluded hydrogen on the tensile strength of iron,” *Proc. Royal Society of London*, vol. A112, p. 128–195, 1926.
- [26] R. A. Oriani, “Whitney Award Lecture—1987 : Hydrogen—The Versatile Embrittler,” *Corrosion*, vol. 43, p. 390–397, 1987.
- [27] W. W. Gerberich, R. A. Oriani, M.-J. Lji, X. Chen et T. Foecke, “The necessity of both plasticity and brittleness in the fracture thresholds of iron,” *Philosophical Magazine A*, vol. 63, p. 363–376, 1991.

- [28] S. P. Lynch, “Environmentally assisted cracking : Overview of evidence for an adsorption-induced localised-slip process,” *Acta Metall.*, vol. 20, p. 2639–2661, 1988.
- [29] R. Matsumoto, S. Taketomi, S. Matsumoto et N. Miyazaki, “Atomistic simulations of hydrogen embrittlement,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, p. 9576–9584, 2009.
- [30] S. Taketomi, R. Matsumoto et N. Miyazaki, “Atomistic study of the effect of hydrogen on dislocation emission from a mode II crack tip in alpha iron,” *International Journal of Mechanical Sciences*, vol. 52, p. 334–338, 2010.
- [31] D. E. Jiang et E. A. Carter, “First principles assessment of ideal fracture energies of materials with mobile impurities : Implications for hydrogen embrittlement of metals,” *Acta Materialia*, vol. 52, p. 4801–4807, 2004.
- [32] J.-P. Bailon et J.-M. Dorlot, *Des matériaux*, 3^e éd. Montréal : Presses internationales Polytechnique, 2000.
- [33] Z. Tarzimoghadam, M. Rohwerder, S. Merzlikin, A. Bashir, L. Yedra, S. Eswara, D. Ponge et D. Raabe, “Multi-scale and spatially resolved hydrogen mapping in a Ni-Nb model alloy reveals the role of the δ phase in hydrogen embrittlement of alloy 718,” *Acta Materialia*, vol. 109, p. 69–81, 2016.
- [34] H. G. Lee et J. Lee, “Hydrogen trapping by TiC particles in iron,” *Acta Metallurgica*, vol. 32, p. 131–136, 1984.
- [35] J. L. Lee et J. Lee, “Hydrogen trapping in AISI 4340 steel,” *Metal Science*, vol. 17, p. 426–432, 1983.
- [36] A. Y.D Park , I.S Maroef et D. Olson, “Retained Austenite as a Hydrogen Trap in Steel Welds,” *Welding Research*, p. 27–35, 2002.
- [37] A. H. M. Krom et A. D. Bakker, “Hydrogen Trapping Models in Steel,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 31, p. 1475–1482, 2000.
- [38] T. Zakroczymski, “Electrochemical determination of hydrogen in metals,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 475, p. 82–88, 1999.
- [39] T.Zakroczymski, “Adaptation of the electrochemical permeation technique for studying entry, transport and trapping of hydrogen in metals,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, p. 2261–2266, 2006.
- [40] H. J. Grabke et E. Riecke, “Absorption and diffusion of hydrogen in steels,” *Materials Technology*, vol. 34, p. 331–342, 2000.
- [41] M. A. V. Devanathan et Z. Stachurski, “The Adsorption and Diffusion of Electrolytic Hydrogen in Palladium,” *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 270, p. 90–102, 1962.

- [42] D. Figueroa et M. J. Robinson, "The effects of sacrificial coatings on hydrogen embrittlement and re-embrittlement of ultra high strength steels," *Corrosion Science*, vol. 50, p. 1066–1079, 2008.
- [43] K. Verbeken, "2 - Analysing hydrogen in metals : bulk thermal desorption spectroscopy (TDS) methods," dans *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*. Woodhead Publishing, 2012, vol. 1, p. 27–55.
- [44] H. Wipf, "Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys," *Physica Scripta*, vol. T94, p. 43–51, 2001.
- [45] Sieverts, "The Absorption of Gases by Metals," *Zeitschrift für Metallkunde*, vol. 21, p. 37–46, 1929.
- [46] D. A. Otterson et R. J. Smith, "Absorption of hydrogen by palladium and electrical resistivity up to hydrogen-palladium atom ratios of 0.97," *NASA technical note*, vol. D-5441, p. 1–15, 1969.
- [47] V. G. Ghica, M. Buzatu et I. M. Petrescu, "Determining the hydrogenation process activation time by mechanical alloying of titanium scrap," *Revista de Chimie*, vol. 1, p. 1–10, 2008.
- [48] J. Bellemare et J. Huot, "Hydrogen storage properties of cold rolled magnesium hydrides with oxides catalysts," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 512, p. 33–38, jan 2012.
- [49] W. Y. Choo, J. Lee, C. G. Cho et S. H. Hwang, "Hydrogen solubility in pure iron and effects of alloying elements on the solubility in the temperature range 20 to 500° C," *Journal of Materials Science*, vol. 15, p. 1285–1292, 1981.
- [50] M. Wang, E. Akiyama et K. Tsuzaki, "Effect of hydrogen and stress concentration on the notch tensile strength of AISI 4135 steel," *Materials Science and Engineering A*, vol. 398, p. 37–46, 2005.
- [51] F. Huang, J. Liu, Z. J. Deng, J. H. Cheng, Z. H. Lu et X. G. Li, "Effect of microstructure and inclusions on hydrogen induced cracking susceptibility and hydrogen trapping efficiency of X120 pipeline steel," *Materials Science and Engineering A*, vol. 527, p. 6997–7001, 2010.
- [52] W. Blum et L. Farber, "Throwing power in chromium plating," *Bureau of Standards Journal of Research*, vol. 4, p. 27–39, 1930.
- [53] B. A. Brenner et P. Burkhead, "Physical Properties of Electrodeposited Chromium," *Journal of Research*, vol. 40, p. 31–59, 1948.
- [54] M. Zamanzadeh, A. Allam, C. Kato, B. Ateya et H. W. Pickering, "Hydrogen absorption during electrodeposition and hydrogen charging of Sn and Cd coatings on iron," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 129, p. 284–289, 1982.

- [55] A. R. Troiano, "The Role of Hydrogen and Other Interstitials in the Mechanical Behavior of Metals," *Metallography, Microstructure, and Analysis*, vol. 5, p. 557–569, 2016.
- [56] K. Koenig, A. N. Lasseigne, J. W. Cisler, B. Mishra, R. King et D. Olson, "Non-contact, nondestructive hydrogen and microstructural assessment of steel welds," *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, vol. 87, p. 605–610, 2010.
- [57] D. Bae, J. Lee, S. Lee, I. Son, U. Baek, S. Nahm et J. Lee, "Evaluation on hydrogen embrittlement of material using nondestructive test," *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing*, vol. 15, p. 989–993, 2014.
- [58] E. Kossoy, Y. Khoptiar, C. Cytermann, G. Shemesh et H. Katz, "The use of SIMS in quality control and failure analysis of electrodeposited items inspected for hydrogen effects," *Corrosion Science*, vol. 50, p. 1481–1491, 2008.
- [59] P. Trocellier, "3 - Analyzing hydrogen in metals : surface techniques," dans *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*. Woodhead Publishing, 2012, vol. 1, p. 56–88.
- [60] J. S. Larochelle, A. Désilets-benoit, G. Borduas, S. Laliberté-riverin, S. Roorda et M. Brochu, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Hydrogen loss during N-15 nuclear reaction analysis of high strength steel," *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, vol. 409, p. 343–346, 2017.
- [61] M. Devanathan, Z. Stachurski et W. Beck, "A Technique for the Evaluation of Hydrogen Embrittlement Characteristics of Electroplating Baths," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 110, p. 886–890, 1963.
- [62] A. Turnbull, R. B. Hutchings et D. H. Ferriss, "Modelling of thermal desorption of hydrogen from metals," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 238, p. 317–328, 1997.
- [63] H. E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 29, p. 1702–1706, 1957.
- [64] F. G. Wei, T. Hara et K. Tsuzaki, "Precise determination of the activation energy for desorption of hydrogen in two Ti-added steels by a single thermal-desorption spectrum," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 35, p. 587–597, 2004.
- [65] S. W. Smith et J. R. Scully, "The Identification of Hydrogen Trapping States in an Al-Li-Cu-Zr Alloy Using Thermal Desorption Spectroscopy," vol. 31, p. 179–193, 2000.
- [66] D. P. Escobar, K. Verbeken, L. Duprez et M. Verhaege, "Evaluation of hydrogen trapping in high strength steels by thermal desorption spectroscopy," *Materials Science & Engineering A*, vol. 551, p. 50–58, 2012.

- [67] D. P. Escobar, E. Wallaert, L. Duprez, A. Atrens et K. Verbeken, “Thermal Desorption Spectroscopy Study of the Interaction of Hydrogen with TiC Precipitates,” vol. 19, p. 741–748, 2013.
- [68] E. Wallaert, T. O. M. Depover, M. Arafin et K. I. M. Verbeken, “Thermal Desorption Spectroscopy Evaluation of the Hydrogen- Trapping Capacity of NbC and NbN Precipitates,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 45A, p. 2412–2420, 2014.
- [69] A. M. Foster et P. K., “A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels,” *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 227, p. 618–626, 1963.
- [70] C. Hurley, F. Martin, C. Blanc, E. Andrieu, E. Monso et T. Cedex, “Numerical modeling of thermal desorption mass spectroscopy (TDS) for the study of hydrogen diffusion and trapping interactions in metals,” *International Journal of Hy*, vol. 40, p. 3402–3414, 2015.
- [71] E. Legrand, A. Oudriss, C. Savall, J. Bouhattate et X. Feaugas, “Towards a better understanding of hydrogen measurements obtained by thermal desorption spectroscopy using FEM modeling,” *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, p. 2871–2881, 2015.
- [72] D. B. Wolfe, J. C. Love, K. E. Paul, M. L. Chabiny, G. M. Whitesides, D. B. Wolfe et J. C. Love, “Fabrication of palladium-based microelectronic devices by microcontact printing,” *Applied Physics Letters*, vol. 80, p. 2222–2224, 2002.
- [73] E. C. Walter, F. Favier et R. M. Penner, “Palladium Mesowire Arrays for Fast Hydrogen Sensors and Hydrogen-Actuated Switches,” *Analytical Chemistry*, vol. 74, p. 1546–1553, 2002.
- [74] S. Mubeen, T. Zhang, B. Yoo, M. A. Deshusses et N. V. Myung, “Palladium Nanoparticles Decorated Single-Walled Carbon Nanotube Hydrogen Sensor,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, p. 6321–6327, 2007.
- [75] A. N. Lasseigne, “Development of thermoelectric power and electromagnetic techniques for determination of interstitials in advanced materials,” Thèse de doctorat, 2006.
- [76] A. Lasseigne, J. Jackson, K. Koenig et D. Olson, “The Use of Non-Destructive Tools for Characterization of,” dans *Corrosion solutions - conference 2009*, 2009, p. 139–149.
- [77] H. L. Dunegan et A. S. Tetelman, “Non-Destructive characterization of hydrogen-embrittlement cracking by acoustic emission techniques,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 2, p. 387–402, 1971.
- [78] V. Smanio, T. Cassagne, F. Ropital, J. Kittel, M. Frégonèse et B. Normand, “Evaluation Of Hydrogen Embrittlement Induced Damages In Steels Using Acoustic Emission,” p. 14, 2008.

- [79] J. K. Dennis et T. E. Such, *Nickel and Chromium Plating*, 3^e éd. Cambridge : Woodhead Publishing, 1993.
- [80] D. A. Berman, "The effect of baking and stress on the hydrogen content of cadmium plated high strength steels," *Materials Performance*, vol. 24, p. 36–41, 1985.
- [81] K. R. Sriraman, S. Brahimi, J. A. Szpunar et S. Yue, "Hydrogen embrittlement of Zn-, Zn - Ni-, and Cd-coated high strength steel," *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 43, p. 441–451, 2013.
- [82] S. M. Beloglazov, "Peculiarity of hydrogen distribution in steel by cathodic charging," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356-357, p. 240–243, 2003.
- [83] T. J. Tuaweri, E. M. Adigio et P. P. Jombo, "A Study of Process Parameters for Zinc Electrodeposition from a Sulphate Bath," *Int. j. eng. sci. invention res. dev.*, vol. 2, p. 17–24, 2013.
- [84] W. Beck, A. L. Glass et E. Taylor, "The Role of Adsorbed CN Groups in the Hydrogen Embrittlement of Steel," *Aeronautical Materials Laboratory*, vol. 112, p. 53–59, 1965.
- [85] A. E. Yaniv, T. P. Radhakrishnan et L. L. Shreir, "Absorption of Hydrogen by Very Strong Steels During Cadmium Plating : Part II-Hydrogen Absorption during Electrodeposition from Cd-TiO₃ Baths," *Transactions of the IMF*, vol. 45, p. 1–9, 1967.
- [86] W. Blum, W. Barrows et A. Brenner, "The porosity of electroplated chromium coatings," *Bureau of Standards Journal of Research*, vol. 7, p. 697, 1931.
- [87] J. Bellemare, S. Laliberté-Riverin, D. Ménard, M. Brochu et F. Sirois, "Subtleties behind hydrogen embrittlement of cadmium-plated 4340 steel revealed by thermal desorption spectroscopy and sustained-load tests," 2019.
- [88] J. R. Scully, H. Dogan, D. Li et R. P. Gangloff, "Controlling Hydrogen Embrittlement in Ultra-High Strength Steels," New Orleans, Louisiana, p. 20, 2004. [En ligne]. Disponible : <https://doi.org/>
- [89] J. Bellemare, S. Laliberté-Riverin, D. Ménard, M. Brochu et F. Sirois, "Coating density as the key factor behind hydrogen embrittlement of cadmium-plated 4340 steel," 2019.
- [90] "Hydrure de fer," 2019. [En ligne]. Disponible : https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydrure_de_fer
- [91] "Magnesium hydride," 2019. [En ligne]. Disponible : https://en.wikipedia.org/wiki/Magnesium_hydride
- [92] S. Laliberté-Riverin, J. Bellemare, F. Sirois et M. Brochu, "Internal hydrogen embrittlement of pre-cracked, cadmium-plated AISI 4340 high strength steel with sustained load tests and incremental step-loading tests," *Engineering fracture mechanics*, 2019.

- [93] “Ziegler–Nichols method.” [En ligne]. Disponible : https://en.wikipedia.org/wiki/Ziegler-Nichols_method

ANNEXE A ALGORITHME ET CALIBRATION DU CONTRÔLE PID

Le contrôle PID est utilisé dans les montage TDS et PCT pour le contrôle de la température et le contrôle de la rampe en température (taux de chauffe). Le contrôle PID s'effectue sur la différence entre la consigne en température (T_c) et la température actuelle du montage ($T(t)$), nommée erreur $e(t) = T_c - T(t)$. Le terme PID signifie que trois termes : le proportionnel $K_p e(t)$, l'intégral $K_i \int_0^t e(t') dt'$ et le différentiel $K_d \frac{de(t)}{dt}$, sont additionnés pour ajuster la puissance du four en fonction du temps. La puissance du four est donnée par l'équation suivante :

$$P(t) = K_p e(t) + K_i \int_0^t e(t') dt' + K_d \frac{de(t)}{dt}. \quad (\text{A.1})$$

Pour effectuer un contrôle précis de la température, les coefficients proportionnel K_p , intégral K_i et différentiel K_d doivent être ajustés convenablement. Pour ce faire, la méthode empirique de Ziegler-Nichols [93] a été utilisée. Il y a plusieurs types de contrôle disponible dans la référence [93]. Pour ce travail, le contrôle sans dépassement « no overshoot » a été choisi. Dans ce cas, les coefficients peuvent s'écrire en fonction de K_u et T_u comme suit : $K_p = K_u/5$, $K_i = 2K_u/(5T_u)$ et $K_d = K_u T_u/15$.

Pour trouver K_u , il faut d'abord fixer K_i et K_d à 0 et trouver la valeur de K_p permettant de s'approcher de la consigne en température sans la dépasser ou en ne la dépassant pas trop, comme à la figure A.1a. La valeur de K_u est donc égale à $2K_p$. Sur la figure A.1a, il est possible de voir que lorsque les courbes en températures atteignent un maximum, elles redescendent pour atteindre un minimum. Le temps entre le maximum et le minimum donne la valeur de T_u . Il est donc possible de créer une table de coefficients PID en fonction des températures de consigne. Le contrôle en température obtenu pour le four du montage PCT est présenté à la figure A.1b. Notons que la valeur du terme intégral demeure à 0 jusqu'à ce que la température soit à moins de 50 °C de la température de consigne. Cela assure que le terme intégral ne soit pas trop élevé.

La même méthode a été appliquée pour contrôler la rampe en température (ou taux de chauffe) de la mesure TDS et du montage PCT. La seule différence est que le contrôle est effectué sur la rampe en température $\phi(t)$. L'erreur dans l'équation (A.1) est égale à $e(t) = \phi_c - \phi(t)$. Les résultats de contrôle PID obtenus pour le montage TDS (avec l'ancien four) sont présentés à la figure A.2. À la figure A.2a, la rampe en température semble pratiquement idéale même si on regarde la courbe de proche. Si on regarde la dérivée de la courbe à la figure A.2b, les oscillations sont plus évidentes. Toutefois, la pente moyenne reste très proche de la consigne de 2°C/min.

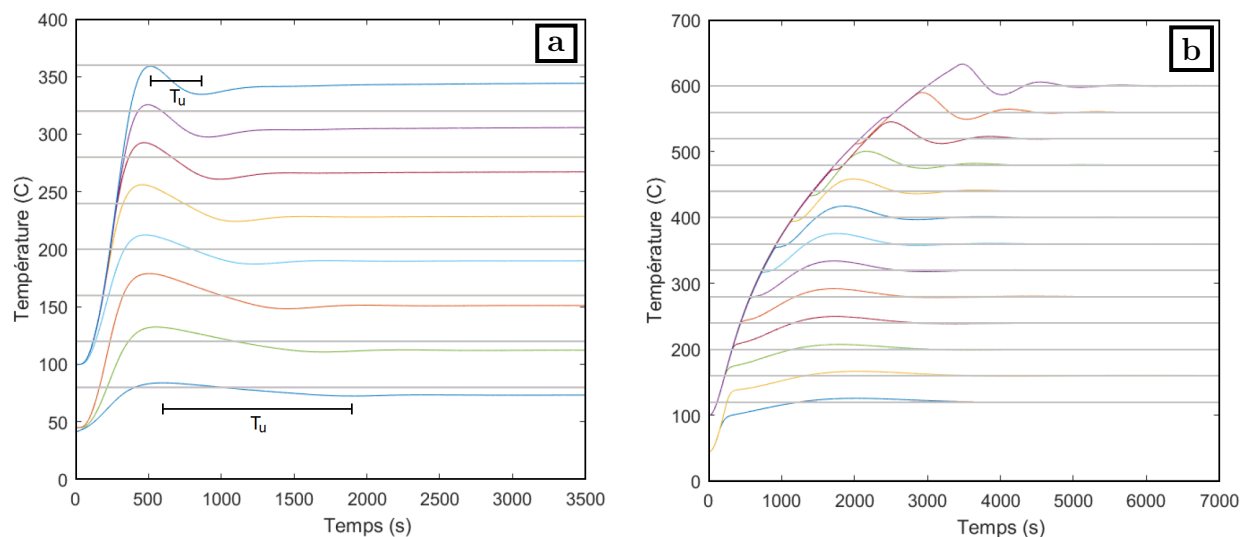


Figure A.1 Ajustement du contrôle PID à l'aide de la méthode de Ziegler-Nichols ; **(a)** Ajustement de la valeur K_u pour les différents plateaux de température et valeurs de T_u correspondantes ; **(b)** Résultats du contrôle PID pour les différents plateaux.

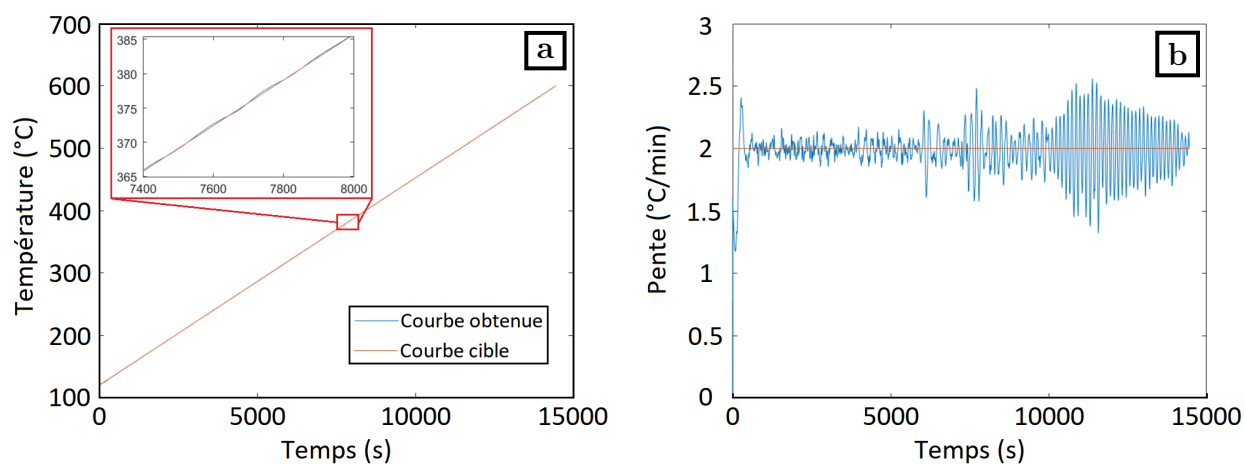


Figure A.2 Rampe en température et pente de la rampe en température obtenues à l'aide du contrôle PID ; **(a)** Rampe en température de la mesure TDS ; **(b)** Pente de la rampe température.

ANNEXE B APERÇU DES MESURES LIBS

La méthode de mesure LIBS a été utilisée dans ce projet, même si elle n'est pas totalement non destructive. Cette méthode est similaire à la méthode SIMS décrite à la section 2.2.3. Toutefois, dans ce cas, un laser ablate de la matière en créant un plasma de surface, et la lumière émise est analysée par un spectromètre. Cela permet d'identifier les atomes du plasma. Puisqu'à chaque impulsion laser, un peu de matière est éjectée, il est possible de créer un profil de composition non quantitatif en fonction de la profondeur. Cela a été fait pour les échantillons plaqués avec des revêtements de cadmium poreux et dense à la figure B.1.

Sur ces figures, il est possible d'observer le passage du revêtement de cadmium au substrat d'acier entre les pulses laser 200 et 400. Tout au long de la mesure, l'hydrogène est mesuré et l'on observe notamment un pic en surface et un plateau lorsqu'on se trouve dans l'acier. Le pic d'hydrogène apparaît dans tous les cas et est associé à l'hydrogène absorbé en surface de l'échantillon. Le plateau est associé à la limite de détection. Puisque les mesures des articles 1 et 2 ont démontrées qu'il y avait une importante concentration en hydrogène dans le revêtement de cadmium, la courbe d'hydrogène des figures B.1a et B.1b devraient suivre les courbes de cadmium, mais ce n'est pas le cas. La conclusion est donc que la méthode LIBS n'est pas assez sensible pour détecter les niveaux d'hydrogène présents dans les éprouvettes plaquées au cadmium. Il semble donc que la méthode SIMS est plus sensible, ce qui est raisonnable puisque le détecteur d'hydrogène est un spectromètre de masse.

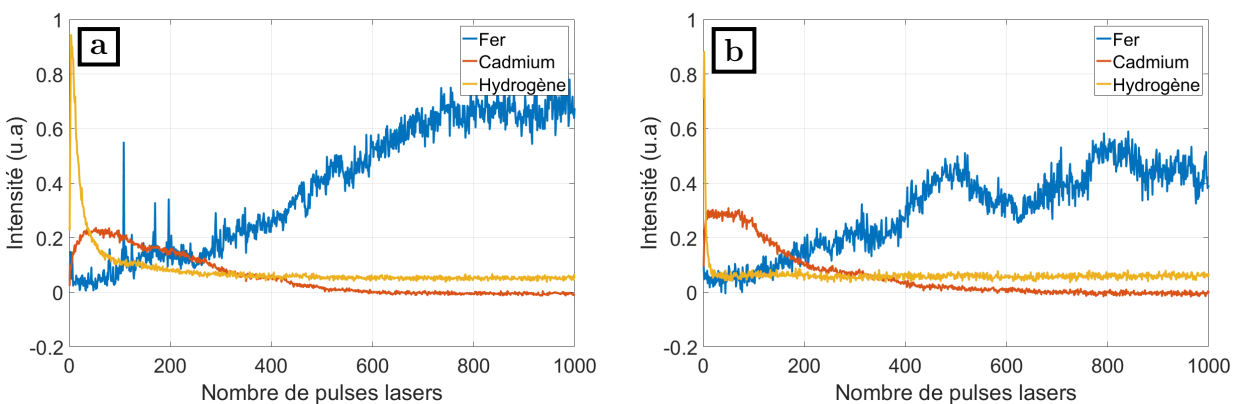


Figure B.1 Mesures LIBS effectuées sur les éprouvettes plaquées au cadmium ; (a) Mesures LIBS sur une éprouvette plaquée avec un revêtement de cadmium poreux ; (b) Mesures LIBS sur une éprouvette plaquée avec un revêtement de cadmium dense.

ANNEXE C PROCEDURE TO REPRODUCE THE COMSOL MODEL

To relate R_{diff} and X_{diff} with the EM material properties of the chromium-plated notched bars, i.e. the electrical conductivity of chromium σ_{Cr} and steel σ_s and the relative permeability of steel μ_r , we used a COMSOL model. Below, the steps to reproduce the COMSOL model are presented.

Model and parameters - To start, choose the Model Wizard followed by 2D - Axisymmetric. In Select Physics, choose the AC/DC module, add the Magnetic and Electric Fields (mef) and click the study button. In Select Study, choose Frequency Domain from Preset Studies and click Done. The next step is to enter the parameters. To do that, right click on Global Definitions and select Parameters. In Parameters Setting, add the parameters listed in Table 6.2, 6.3 and 6.4.

Geometry - To create the geometry, right click on Geometry 1 in Component 1. Only rectangles and circles were needed to reproduce the geometry of the EM setup. The geometry used in COMSOL is presented in Fig. 6.2 and contains 21 rectangles for the notched bar, 4 rectangles for the chromium coating and 1 rectangle for the solenoid. Each section (two for the threads and one for the middle) was created using 7 rectangles having the following fractions of the section, $1/2$, $1/4$, $1/8$, $1/16$, $1/32$, $1/64$ and $1/64$, respectively. The rectangle with the smallest fraction is at the sample surface. This technique helps the automatic meshing of COMSOL in creating a finer mesh close to the surface than to the bulk and gave a better evaluation of the eddy currents at high frequency. The chromium coating was divided in four equivalent rectangles only at the top of the middle section as the thread sections are not plated. The solenoid was represented by only one rectangle. Finally, a semicircle, later associate to air, was used to define the boundary conditions. The radius of the circle used was 2 times the length of the solenoid, its section angle was 180° (semicircle), its rotation angle was 270° to get the right orientation and it was centered at $r = 0$ and $z = 0$.

Materials - Materials were added to the geometry by right clicking on Material below Geometry 1 and by selecting Add Material. In Built-In, add the following materials : Air, Copper and Steel AISI 4340. In Material Library, Elements, Chromium, add Chromium [solid]. Now, assign the Materials to the corresponding geometry using Fig. 6.2. When the materials are assigned, the electrical conductivity and the relative permittivity and permeability of chromium and 4340 steel will be needed. Those values are given in Table 6.4. The other EM parameters needed by COMSOL were set to 1. Note that the electrical conductivity of 4340 steel was measured using four points probes. The relative permeability of 4340 steel and the

conductivity of chromium was measured using the EM setup.

Exciting coil - In the next steps, the solenoid is defined and the eddy currents are obtained. To create the solenoid, right click on Magnetic and Electric Field (mef) and select Multi-Turn Coil (not the one in boundary conditions). Then, click on it and assign the solenoid rectangle domain to it. Leave all the parameters by default except the Number of Turns set to N , the Coil wire cross-section area set to "From round wire diameter" and the value of d_{coil} set to e_s . To define the mesh size, click on Mesh and select Element size : Extra fine. In study 1, Step 1 : Frequency Domain, add the desired frequencies in Frequencies. Finally, click on Compute to run the simulation.

The eddy currents shown in Fig. 6.3 can be displayed in Magnetic Flux Density Norm (mef), in Surface 1. Entering the expression "mef.Jphi" in Expression gives the current density along the azimuthal angle ϕ . The eddy currents are shown in Fig. 6.3.

Impedance calculation - To get the impedance of the EM setup, right click on Derived Values and select Global Evaluation. Click on the Global Evaluation 1 just created, write the expression "mef.RCoil_1" in Expression and click on Evaluation. Then, the total resistance (coil and inductive) of the EM setup is given for each frequency. The coil resistance was taken to be the value of the resistance at low frequencies. Repeat the same instruction to get the reactance of the EM setup with "mef.XCoil_1". The last step was to vary the EM parameters and calculated the relative differential resistance and reactance with Eq. (6.4) and Eq. (6.5). Finally, the Fig. 6.4 shows the calculated R_{diff} and X_{diff} for the variation of σ_{Cr} , σ_s and μ_r . These curves will be fitted to the experimental data to distinguish the variations of each EM parameter.

Each EM parameter shows important variations R_{Diff} and X_{Diff} , but at different frequencies. The frequencies at which the variations are at a maximum are listed in Table 6.5. For each EM parameters and R_{Diff} or X_{Diff} , there are one or two major peaks. Finally, the frequencies of the peaks for σ_s and μ_r in R_{Diff} are similar. However, they can be decoupled using X_{Diff} .

Fitting of R_{diff} and X_{diff} - The theoretical curves in Fig. 6.4 are used to identify the EM parameters in experimental measurements. However, they are quite long the simulate in COMSOL. Then, we used cubic splines to interpolate them at σ_{Cr} intervals of 0.01×10^6 S/m. The same interval is used for σ_s and an interval of 0.1 is used for μ_r . An example of the curves interpolation, at an interval of 0.2×10^6 S/m, is shown in Fig. 6.5. The final theoretical R_{Diff} and X_{Diff} curves for a set of EM parameters is the sum of the three theoretical curves obtained for each EM parameters. The experimental R_{Diff} and X_{Diff} curves are then fitted by a least-mean square fitting technique. An example of the fitting is given in Fig. 6.10.