

**Titre:** Développement de nouvelles méthodes de mesure du seuil de fragilisation par hydrogène sur l'AISI 4340 électroplaqué  
Title: fragilisation par hydrogène sur l'AISI 4340 électroplaqué

**Auteur:** Simon Laliberté-Riverin  
Author:

**Date:** 2020

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Laliberté-Riverin, S. (2020). Développement de nouvelles méthodes de mesure du seuil de fragilisation par hydrogène sur l'AISI 4340 électroplaqué [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.  
Citation: <https://publications.polymtl.ca/5270/>

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

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/5270/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de recherche:** Myriam Brochu  
Advisors:

**Programme:** Génie mécanique  
Program:

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement de nouvelles méthodes de mesure du seuil de fragilisation par  
l'hydrogène sur l'AISI 4340 électroplaqué**

**SIMON LALIBERTÉ-RIVERIN**

Département de génie mécanique

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

avril 2020

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

Cette thèse intitulée :

**Développement de nouvelles méthodes de mesure du seuil de fragilisation par  
l'hydrogène sur l'AISI 4340 électroplaqué**

présentée par **Simon LALIBERTÉ-RIVERIN**

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

**Sylvain TURENNE**, président

**Myriam BROCHU**, membre et directrice de recherche

**Clara SANTATO**, membre

**Salim BRAHIMI**, membre externe

## DÉDICACE

*À Charles, Léa, Nathan, Philippe, Isaac, Edward,  
Florence, Emmanuelle, Éléonore et Philémon,  
ainsi qu'à leurs petites sœurs et petits frères,  
à qui je souhaite de toujours poursuivre leurs rêves.*

## REMERCIEMENTS

Je tiens premièrement à remercier Myriam Brochu, ma directrice de recherche, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce projet ainsi que pour les nombreux conseils éclairés, idées, révisions de documents et discussions scientifiques. Je tiens aussi à remercier mes collaborateurs académiques, dont particulièrement Jonathan Bellemare, Alexandre Désilets-Benoit, Jean-Simon Laroche, Sjoerd Roorda et Frédéric Sirois, pour les nombreuses contributions et les échanges stimulants.

Je suis reconnaissant aux partenaires industriels Bell Helicopter, Héroux-Devtek et Safran pour leur soutien financier et matériel durant ce projet. Mes remerciements vont en particulier à Antonio Barbosa, Alan Caceres, Cristina Del Vasto, Claude Dagenais, Arnaud Divialle, Clément Lebrun, Martin Miller, Marc Montreuil et Martin Salameh pour leur contribution à ce projet à différentes étapes.

Je tiens aussi à souligner le support de Kambiz Chizari, de Josée Laviolette, d'Isabelle Nowlan ainsi que de l'équipe du CM<sup>2</sup> dans la réalisation de la portion expérimentale de ce projet.

Je salue par la même occasion Cécile, Meysam, Thierry, Reza, Jihane, Mohamed, Nicolas, Bénédicte, Alix, Benjamin, Gabrielle, Gabriel, Marina, Paul<sup>3</sup> et tous les autres collègues du labo que j'ai côtoyés durant ces années.

Enfin, je voudrais témoigner ma gratitude à ma conjointe, à mes parents, à ma famille et à mes amis, qui m'ont encouragé dans cette aventure.

## RÉSUMÉ

La fragilisation par l'hydrogène est un phénomène multifactoriel qui a des conséquences néfastes dans de nombreuses industries, et sa prévention peut se révéler coûteuse. Ce phénomène affecte notamment les pièces en acier à haute résistance utilisées dans le milieu aéronautique, lorsque celles-ci sont électroplaquées. Lors de ce procédé, l'hydrogène est codéposé à la surface de la pièce et est absorbé par celle-ci. Il peut alors se transporter par diffusion, être piégé dans la microstructure et éventuellement causer la fragilisation par l'hydrogène.

La présente thèse s'intéresse à la fragilisation par l'hydrogène causée par les placages de cadmium et de chrome sur l'acier de type AISI 4340. La stratégie de contrôle de la fragilisation actuellement utilisée dans l'industrie repose sur des essais mécaniques réalisés sur des pièces témoins qui sont périodiquement plaquées dans les conditions de production. Cette approche est assez sensible pour détecter la fragilisation par l'hydrogène, mais est potentiellement trop conservatrice, non quantitative et surtout très coûteuse en temps. Les recherches décrites dans cette thèse s'inscrivent dans un projet CRIAQ de collaboration entre l'industrie et le milieu académique. Ce projet vise à développer de nouvelles méthodes non destructives pour détecter l'hydrogène, ce qui permettrait de développer de nouvelles stratégies de contrôle de la fragilisation.

À l'intérieur du projet CRIAQ, les livrables industriels de la présente thèse sont de fournir aux partenaires académiques des échantillons fragilisés à différents degrés. Pour que les méthodes non destructives soient calibrées adéquatement, le niveau de fragilisation doit être quantifié le plus précisément possible. Ainsi, l'objectif académique du projet est de développer de nouvelles stratégies pour quantifier les effets mécaniques de la fragilisation par l'hydrogène d'acières à haute résistance plaqués dans des conditions industrielles.

La revue de littérature a permis de montrer que peu d'études traitent de la répartition de l'hydrogène entre le placage et le substrat d'acier. De plus, les données sur la diffusion, le piégeage et la solubilité de l'hydrogène dans les métaux plaqués sont rares ou inexistantes, ce qui rend difficile la simulation numérique de la désorption de l'hydrogène après le placage. Ainsi, les profils de concentration d'hydrogène à la suite de conditions de placage industrielles sont mal connus. Il en découle que les normes industrielles sont basées sur de l'information incomplète. Par exemple, la même durée de recuit est spécifiée pour tous les types d'acières à haute résistance. Il a toutefois été démontré dans la littérature que certains aciers nécessitaient des périodes de dégazage plus longues à cause des pièges d'hydrogène présents dans sa microstructure. De plus, les normes industrielles spécifient un délai maximal de 4 h entre

le placage et le recuit, alors que peu de justifications existent pour une telle exigence. Enfin, les méthodes actuelles pour mesurer quantitativement le degré de fragilisation reposent principalement sur la mesure du seuil d'intensité de contraintes pour la propagation des fissures sous-critiques, ou seuil de fragilisation. La validité de ces méthodes dépend d'un profil de concentration constant, ce qui n'est pas le cas pour des conditions industrielles.

Le premier objectif spécifique du projet était de développer des méthodes robustes et versatiles pour quantifier la fragilisation par l'hydrogène dans des conditions industrielles. Pour atteindre cet objectif, deux méthodes différentes ont été développées pour mesurer le seuil de fragilisation. La première consiste à appliquer sur des éprouvettes C(T) plaquées et préfissurées un plan de chargement incrémental par paliers. Avec la seconde méthode, le seuil est estimé à partir des facteurs d'intensité de contraintes associés à chacune des zones intergranulaires, calculés à la suite de mesure par fractographie. Les deux méthodes ont permis de mesurer des seuils réalistes en fonction des conditions de placage. Les deux méthodes ont chacune leurs avantages. La première est plus robuste, puisque son calcul est affecté de moins de sources d'erreur ; la seconde est plus versatile, puisqu'elle peut être appliquée à n'importe quelle géométrie et qu'elle permet d'estimer le seuil à partir de faciès de rupture déjà existants.

Le second objectif spécifique consistait à étudier l'effet du délai entre le placage et le recuit. Avec la méthode de chargement par paliers, un seuil de fragilisation de  $60,3 \text{ MPa m}^{0,5}$  a été mesuré sur des éprouvettes recuites après un délai de 100 h, alors que celles recuites immédiatement avaient un seuil de  $62,5 \text{ MPa m}^{0,5}$ . Le seuil mesuré sur des éprouvettes recuites après 100 h est significativement inférieur à la ténacité du matériau ( $63,8 \text{ MPa m}^{0,5}$ ). Par contre, l'absence d'autres indices de fragilisation et la présence d'un biais dans la comparaison des valeurs de seuils et de ténacité rendent non concluante cette différence. Ainsi, il n'a pas été démontré que le délai entre le placage et le recuit avait un impact sur la fragilisation.

Finalement, le troisième objectif visait à explorer l'usage de mesures de désorption thermique et d'outils de simulation numérique pour caractériser l'état et la distribution de l'hydrogène en fonction de la géométrie et des paramètres de placage et de recuit. La simulation numérique, avec comme intrants les résultats de l'analyse de désorption thermique, a permis de quantifier l'impact de la distance de diffusion sur la fragilisation par l'hydrogène. Elle a aussi permis d'illustrer qualitativement les effets de barrière de diffusion et de source d'hydrogène du placage de chrome. L'utilisation du modèle numérique a permis de mieux comprendre les phénomènes de répartition et de désorption de l'hydrogène dans des pièces plaquées.

L'extrapolation des résultats obtenus dans la présente thèse à des pièces réelles est limitée par (i) la différence de longueur de diffusion entre la source d'hydrogène, en l'occurrence

le placage, et la zone d'amorce des fissures ; (ii) un effet d'échelle causé par l'influence de la taille de la pièce sur le ratio surface/volume, qui fait diminuer la concentration moyenne dans une pièce en fonction du volume ; et (iii) l'état des contraintes, qui diffère entre une pièce entaillée, une pièce fissurée et une pièce réelle. La poursuite de nouveaux plans expérimentaux utilisant les deux méthodes développées pour calculer le seuil de fragilisation, avec l'apport de la simulation numérique, pourra contribuer à augmenter la compréhension des phénomènes de fragilisation par l'hydrogène et à réduire leur prévalence dans l'industrie. De tels efforts seraient encore plus profitables avec l'apport de méthodes non destructives de localisation de l'hydrogène et des essais sur des géométries se rapprochant davantage des pièces réelles.

## ABSTRACT

Hydrogen embrittlement is a multifaceted phenomenon which affects many types of industries and whose prevention can be costly. In particular, hydrogen embrittlement affects electroplated, high-strength steel parts in the aerospace industry. During electroplating, hydrogen is codeposited at the surface of the part and is partly absorbed in the steel lattice. After absorption, hydrogen can be transported by diffusion, be trapped in the microstructural defects and eventually cause hydrogen embrittlement.

This thesis studies the effects of hydrogen embrittlement on cadmium- and chromium-plated AISI 4340 steel. The hydrogen embrittlement mitigation strategy currently in place in the industry relies on mechanical tests which are performed on control samples that are plated in production plating conditions. This approach is sensitive enough to detect embrittlement, but is potentially too conservative. Moreover, the results are not quantitative and the test is lengthy. The current research was conducted within a CRIAQ industrial-academic collaborative project. The goal of the CRIAQ project was to develop new, non-destructive methods to detect hydrogen, in order to devise new strategies for mitigating hydrogen embrittlement.

The deliverables of the current thesis within the CRIAQ project were to deliver to academic partners different sets of samples that were embrittled in various levels of severity. To calibrate adequately the non-destructive methods, the embrittlement severity had to be quantified as accurately as possible. Therefore, the main academic objective of the current thesis is to develop new strategies to quantify the mechanical effects of hydrogen embrittlement of high-strength steel electroplated in industrial conditions.

The literature review reported few studies on the repartition of hydrogen between the plating and the substrate. Moreover, data on diffusion, trapping and solubility of hydrogen in plating metals are scarce or nonexistent. Therefore numerical simulation of hydrogen degassing after plating can only be of limited precision. Consequently, the hydrogen concentration profiles in parts plated in industrial conditions are not well characterized, which results in industrial standards being based on incomplete information. For example, the same post-plating bake duration is specified for all high-strength steels, even if it was shown in the literature that some steels needed to be exposed to longer baking times due to their particular hydrogen trapping characteristics. In addition, while the industrial standards specify a maximum delay of 4 h between plating and baking, few justifications exist for such a requirement. Finally, the existing methods for assessing quantitatively the level of embrittlement rely mostly on measuring the stress intensity threshold for the onset of subcritical cracking, or

hydrogen embrittlement threshold. The applicability of those methods, however, depends on the hypothesis that the hydrogen is evenly distributed in the part, which is not the case in general for industrial plating conditions.

The first specific objective of the project was to develop robust and versatile methods to quantify the severity of hydrogen embrittlement in industrial plating conditions. To complete this objective, two new methods for measuring the hydrogen embrittlement threshold were developed. The first method consists in loading plated and pre-cracked C(T) samples with an incremental step-loading method. In the second method, the embrittlement threshold is estimated with the input of fractography from the calculation of the stress intensity factor associated with each intergranular zone. Both methods enabled the calculation of hydrogen embrittlement thresholds that were realistic in view of the plating conditions. Each of the two methods has its advantages: the first one is more robust and is affected by fewer sources of uncertainty, while the second is more versatile, since it can be applied on any geometry and used retroactively on existing fracture surfaces.

The second specific objective was to study the effect of the delay between plating and baking on hydrogen embrittlement. With the incremental step loading method, a hydrogen embrittlement threshold of  $60.3 \text{ MPa m}^{0.5}$  was measured on samples baked after 100 h, whereas the samples baked immediately had a threshold of  $62.5 \text{ MPa m}^{0.5}$ . The threshold of the samples baked after 100 h was significantly lower than the material fracture toughness ( $63.8 \text{ MPa m}^{0.5}$ ). However, this difference was deemed inconclusive because of the absence of other indications of embrittlement and the presence of a bias in comparing fracture toughness and embrittlement threshold values. Therefore it could not be demonstrated that the delay between plating and baking had an impact on hydrogen embrittlement.

Finally, the third objective was to explore how thermal desorption spectroscopy measurements and numerical simulation could characterize the state and distribution of hydrogen, considering the sample geometry and plating and baking parameters. Thermal desorption spectroscopy results were used as an input in numerical simulation. The impact of the diffusion distance on hydrogen embrittlement was quantified and the diffusion barrier and hydrogen source effects of chromium plating were explained qualitatively. Numerical analysis enabled a better understanding of hydrogen repartition and desorption in electroplated parts.

The extrapolation of the results of the present thesis to industrial parts is limited by: (i) the difference in the distance between the hydrogen source, in this case the plating, and the fracture initiation zone; (ii) a scale factor caused by the different ratios between the plated surface and the volume; this effect causes the average hydrogen concentration to decrease with increasing sample volume; and (iii) the state of stress, which is different between a notched

sample, a cracked sample and a real part. Significant contributions to understanding and mitigating hydrogen embrittlement in industrial conditions can be accomplished with new research plans using the experimental and numerical methods developed in this thesis. Such efforts would be even more rewarding with the input of non-destructive methods of locating hydrogen and mechanical tests on geometries resembling more real aerospace parts.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	iii
REMERCIEMENTS . . . . .	iv
RÉSUMÉ . . . . .	v
ABSTRACT . . . . .	viii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	xi
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xvi
LISTE DES FIGURES . . . . .	xviii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS . . . . .	xxiv
LISTE DES ANNEXES . . . . .	xxix
 CHAPITRE 1 INTRODUCTION . . . . .	1
1.1 Mise en contexte . . . . .	1
1.2 Problématique . . . . .	2
1.3 Structure du document . . . . .	3
 CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE . . . . .	4
2.1 Technologies . . . . .	4
2.1.1 L'acier AISI 4340 . . . . .	4
2.1.2 Le placage de cadmium . . . . .	5
2.1.3 Le placage de chrome . . . . .	6
2.1.4 Discussion . . . . .	7
2.2 L'hydrogène : de l'absorption à la rupture . . . . .	8
2.2.1 La réaction d'évolution d'hydrogène . . . . .	8
2.2.2 L'absorption d'hydrogène dans l'acier . . . . .	9
2.2.3 Le transport d'hydrogène . . . . .	14
2.2.4 Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène . . . . .	18
2.2.5 Discussion . . . . .	20
2.3 La mécanique de la rupture en présence d'hydrogène . . . . .	22

2.3.1	Les régimes de propagation de fissure et le seuil de fragilisation . . . . .	22
2.3.2	Initiation des fissures sous-critiques . . . . .	25
2.3.3	Mécanismes de propagation des fissures sous-critiques et aspects fractographiques . . . . .	25
2.3.4	Discussion . . . . .	29
2.4	Revue des essais mécaniques utilisés pour la détection de la fragilisation . . . . .	29
2.4.1	La source de l'hydrogène . . . . .	29
2.4.2	La géométrie des échantillons . . . . .	30
2.4.3	Les types de chargements . . . . .	32
2.4.4	Discussion . . . . .	33
2.5	Points saillants de la revue de littérature . . . . .	35
 CHAPITRE 3 DÉMARCHE SCIENTIFIQUE . . . . .		37
3.1	Description des objectifs . . . . .	37
3.2	Organisation du projet CRIAQ . . . . .	38
3.3	Complément de méthodologie . . . . .	39
3.3.1	Stratégie d'approvisionnement des échantillons . . . . .	39
3.3.2	Essais mécaniques . . . . .	41
3.3.3	Microscope électronique à balayage . . . . .	42
3.3.4	Spectroscopie de désorption thermique . . . . .	43
3.4	Stratégie de publication . . . . .	44
3.4.1	Article 1 : Internal hydrogen embrittlement of pre-cracked, cadmium-plated AISI 4340 high strength steel with sustained load tests and incremental step-loading tests . . . . .	44
3.4.2	Résultats complémentaires à l'article 1 : Éprouvettes avec entailles latérales . . . . .	45
3.4.3	Article 2 : Determination of hydrogen embrittlement stress intensity threshold by fractography . . . . .	45
3.4.4	Résultats supplémentaires : Estimation des concentrations d'hydrogène	45
 CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : INTERNAL HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF PRE-CRACKED, CADMIUM-PLATED AISI 4340 HIGH STRENGTH STEEL WITH SUSTAINED LOAD TESTS AND INCREMENTAL STEP-LOADING TESTS . . . . .		47
4.1	Introduction . . . . .	47
4.2	Methodology . . . . .	49
4.2.1	Materials . . . . .	49
4.2.2	Electroplating . . . . .	50

4.2.3	Sustained-load tests (SLT) . . . . .	52
4.2.4	Incremental step loading (ISL) . . . . .	52
4.2.5	Thermal desorption spectroscopy (TDS) . . . . .	54
4.3	Results . . . . .	55
4.3.1	Coating characterization . . . . .	55
4.3.2	Sustained-load tests (SLT) . . . . .	56
4.3.3	Incremental step loading (ISL) . . . . .	57
4.3.4	Modified ISL . . . . .	58
4.3.5	Thermal desorption spectroscopy (TDS) . . . . .	60
4.4	Discussion . . . . .	62
4.4.1	Bounding the embrittlement threshold . . . . .	62
4.4.2	Identifying the TDS peaks . . . . .	63
4.4.3	Using hydrogen concentration as a predictor for embrittlement . . . . .	64
4.4.4	The effect of sample geometry . . . . .	66
4.4.5	The effect of delaying the post-plating bake . . . . .	67
4.5	Conclusion . . . . .	67
4.6	Acknowledgements . . . . .	68

<b>CHAPITRE 5 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES À L'ARTICLE 1 : ÉPROUVETTES AVEC ENTAILLES LATÉRALES . . . . .</b>		69
5.1	Introduction . . . . .	69
5.2	Méthodologie . . . . .	69
5.2.1	Usinage d'entailles latérales . . . . .	69
5.2.2	Plan expérimental . . . . .	70
5.2.3	Plan de préfissuration modifié . . . . .	71
5.2.4	Essais avec précharge de 200 h . . . . .	72
5.3	Résultats . . . . .	73
5.3.1	Essais à charge constante . . . . .	73
5.3.2	Essais de ténacité . . . . .	73
5.3.3	Essais de chargement par paliers . . . . .	75
5.3.4	Précharge supplémentaire . . . . .	77
5.4	Discussion . . . . .	77
5.5	Conclusions . . . . .	77

<b>CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : DETERMINATION OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT STRESS INTENSITY THRESHOLD BY FRACTOGRAPHY . . . . .</b>		79
6.1	Introduction . . . . .	79

6.2	Methodology . . . . .	81
6.2.1	Materials and sample manufacturing . . . . .	81
6.2.2	Plating conditions . . . . .	82
6.2.3	Sustained-load testing . . . . .	83
6.2.4	Fractographic measurements . . . . .	84
6.2.5	Stress analysis . . . . .	84
6.2.6	Fracture mechanics analysis . . . . .	86
6.3	Results . . . . .	88
6.3.1	Finite element analysis . . . . .	88
6.3.2	Sustained-load test results (SLT) and qualitative level of embrittlement	89
6.3.3	Stress-intensity estimations for individual fracture initiation sites . .	92
6.3.4	Trends in minimum and maximum values . . . . .	93
6.4	Discussion . . . . .	95
6.4.1	Effect of the number of sites and statistics of the extremes . . . . .	95
6.4.2	Trends for final fracture and plasticity effects . . . . .	96
6.4.3	Sources of imprecision . . . . .	98
6.5	Conclusions . . . . .	98
6.6	Supplementary data . . . . .	99
6.7	Acknowledgements . . . . .	99
 CHAPITRE 7 ESTIMATION DES CONCENTRATIONS D'HYDROGÈNE . . . . .		100
7.1	Introduction . . . . .	100
7.2	Résultats et hypothèses utilisées pour la modélisation . . . . .	100
7.2.1	Résultats complémentaires des collaborateurs . . . . .	100
7.2.2	Régression non linéaire des données de TDS sur les éprouvettes chromées	102
7.2.3	Sommaire des hypothèses . . . . .	104
7.3	Simulation de la diffusion par éléments finis . . . . .	104
7.3.1	Définition du modèle . . . . .	104
7.3.2	Scénarios de simulation . . . . .	106
7.3.3	Méthode de résolution . . . . .	107
7.3.4	Résultats et discussion . . . . .	108
7.4	Conclusions . . . . .	110
 CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE . . . . .		111
8.1	Retour sur les objectifs spécifiques du projet . . . . .	111
8.1.1	Objectif 1 : Développer des méthodes robustes et versatiles pour quantifier la fragilisation par l'hydrogène dans des conditions industrielles	111

8.1.2	Objectif 2 : Étudier l'effet du délai entre le placage et le recuit sur la fragilisation par l'hydrogène. . . . .	113
8.1.3	Objectif 3 : Explorer l'usage de mesures de désorption thermique et d'outils de simulation numérique pour caractériser l'état et la distribution de l'hydrogène en fonction de la géométrie et des paramètres de placage et de recuit. . . . .	115
8.2	Effet de la géométrie des échantillons . . . . .	116
8.3	Étude comparative des méthodes des mesures du seuil . . . . .	117
8.4	Comparaison avec les données de la littérature . . . . .	120
8.5	Extrapolation des résultats à des pièces réelles . . . . .	121
CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS . . . . .		123
RÉFÉRENCES . . . . .		125
ANNEXES . . . . .		136

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1	Liste des lots avec leur utilisation et les numéros de lots de placage correspondants dans l'article 2 le cas échéant. Les paramètres détaillés de placage sont disponibles dans les articles. . . . .	40
Table 4.1	Product chemical analysis, weight %. The results conform to AMS6415.	49
Table 4.2	Mechanical properties of the steel, in conformity with ASTM F519. The reported values are the average values, the 95 % confidence interval* and the number of measurements $N$ . . . . .	51
Table 4.3	Summary of sustained-load test results and loads at fracture . . . . .	56
Table 4.4	Test results for samples submitted to ISL and modified ISL . . . . .	58
Table 4.5	Thermal desorption analysis of the plated samples. The reported values are the masses of the desorbed samples ( $m$ ) and of the Cd coating ( $m_{Cd}$ ) ; the areas ( $A_{Cd}$ ) and thicknesses ( $t_{Cd}$ ) of the plating ; the total amounts of hydrogen that desorbed from the samples, normalized by the sample masses ( $c_{H,tot}$ ) ; the fitted concentrations in the Cd peak, normalized by the coating masses ( $c_{H,Cd}$ ) ; the activation energies ( $E_a$ ) for MnS and Cd peaks ; and the coefficients of determination for the regression ( $R^2$ ). . . . .	65
Tableau 5.1	Plan expérimental . . . . .	71
Tableau 5.2	Résumé des essais de ténacité pour les éprouvettes C(T) avec entailles latérales. . . . .	74
Table 6.1	Product chemical analyses of steel lots and comparison to SAE standard AMS6415 (mass %). . . . .	81
Table 6.2	Mechanical properties of steel : Yield Strength (YS), Ultimate Tensile Strength (UTS), Elongation at rupture, percentage of Reduced Area (RA), Notched Fracture Strength (NFS), number of tempers and maximum tempering temperature ( $T_{max}$ ). . . . .	82
Table 6.3	Plating conditions. The Cd plating schedules are in increasing order of expected embrittlement severity. SB : Sandblasted ; NSB : Not sandblasted ; ANOD : Anodically cleaned ; CS : Current strike. . . . .	83
Table 6.4	Types of defects and correlations used to calculate the stress intensity factors. The defects are shown as hatched on the illustrations of fracture surfaces. The correlations used are described in Ref. [129]. . . . .	88

Table 6.5	Results of SLT tests and preliminary statistical analysis. The results are separated by plating metal and ordered by increasing level of initially expected embrittlement severity. $N$ represents the number of specimens and $n$ the total number of intergranular sites. For the samples that reached the 75 % NFS setpoint, the fracture load was marked in bold and the delay under load was added in the following column. $P_1(K)$ and $P_{99}(K)$ represent respectively the 1- and 99- percentiles of the $K$ distribution in each plating schedule and subgroup. . . . .	91
Tableau 7.1	Paramètres du modèle de diffusion par éléments finis . . . . .	106
Tableau 8.1	Résumé des résultats de charge incrémentale par paliers, et comparaison avec la ténacité mesurée sur 4 échantillons et son intervalle de confiance de 95 % de type A. . . . .	112
Tableau 8.2	Résumé des seuils de fragilisation estimés avec la méthode de fractographie, avec les intervalles de confiance de 95 %. . . . .	113
Tableau A.1	Liste des dessins . . . . .	136

## LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Processus de fabrication des pièces en acier à haute résistance . . . . .	4
Figure 2.2	Illustration des sous-ensembles morphologiques de la martensite. Reproduit de Maki [8] et traduit avec permission d'Elsevier. . . . .	5
Figure 2.3	Illustration de l'énergie potentielle des différentes configurations possibles du système métal-hydrogène. Le niveau énergétique de base est défini par celui d'une molécule de dihydrogène séparée du métal. $\Delta H_{diss}$ : enthalpie de dissociation de l'hydrogène moléculaire ; $\Delta H_{ads,H_2}$ et $\Delta H_{ads,H}$ : enthalpies d'adsorption de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique ; $\Delta H_s$ : enthalpie de solution de l'hydrogène ; $E_D$ : énergie d'activation de la diffusion ; $E_b$ : énergie de piégeage ; $E_a$ : énergie d'activation du dépiégeage. Adapté de Brass <i>et al.</i> [22] . . . . .	9
Figure 2.4	Diagramme de solubilité de l'hydrogène dans le chrome à une pression d'hydrogène de 1 bar. Les données colligées par Venkatraman et Neumann [35] provenant de 4 références secondaires sont montrées, ainsi que la régression linéaire obtenue par les auteurs. Des courbes calculées ont été superposées, correspondant à deux types de pièges. . . . .	13
Figure 2.5	(a) : Courbe typique de propagation d'une fissure en présence d'hydrogène. Adapté de Hirth [24]. (b) : Agrégation des données dans la littérature [48, 52, 78] pour le seuil de fragilisation $K_{th}$ de l'AISI 4340, en fonction du paramètre $\eta$ , qui tient compte des concentrations d'hydrogène et d'impuretés et de la limite d'élasticité. . . . .	23
Figure 2.6	Illustration des modes de propagation de fissures typiques pour un acier de type AISI 4340 ayant subi (a) un revenu à basse température ; et (b) un revenu à haute température. Les joints de grains montrés sont les joints de grains de la phase austénitique mère. Basé sur l'analyse de Gerberich <i>et al.</i> [85]. . . . .	27
Figure 2.7	Modes de rupture (a) intergranulaire ; (b) quasi-clivage ; et (c) ductile. Les flèches dans l'image (b) indiquent les endroits identifiés par les auteurs comme lieux probables de décohésion entre les cristaux de martensite. Reproduit de Takeda <i>et al.</i> [93] et de Thomas <i>et al.</i> [69], avec permission de Springer. . . . .	28

Figure 2.8	Quelques géométries typiques d'essais de fragilisation par l'hydrogène et de corrosion sous contrainte. (a) Montage de la poutre en porte-à-faux ( <i>Cantilever beam, CB</i> ) ; (b) Échantillon Charpy avec entailles latérales ; (c) Poutre en porte-à-faux double ( <i>Double cantilever beam, DCB</i> ). La géométrie standard ( $K$ croissant) est montrée en pointillés, et la géométrie profilée ( $K$ constant) est montrée en traits pleins ; (d) Échantillon à ouverture fixe ( <i>Wedge-opening load, WOL</i> ). Adapté et traduit de Katz et Tymiak [113] avec la permission d'ASM International.	31
Figure 3.1	(a) Banc d'essais à charge constante (ASTM F519) ; (b) Montage réalisé sur la machine MTS pour la préfissuration et le chargement par paliers (ASTM F1624). . . . .	41
Figure 3.2	Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage et de ses principales composantes. Image adaptée de [121] en conformité avec les termes de la licence Creative Commons. . . . .	43
Figure 3.3	(a) Représentation schématique du montage de spectroscopie de désorption thermique et de ses principales composantes. (b)-(c) Schémas d'extraction des échantillons pour analyse TDS. . . . .	44
Figure 4.1	(a) Tempered martensitic microstructure as revealed by optical microscopy after a 2 % nital etch ; (b) Secondary electron image of an inclusion (top) identifying a linear segment on which energy-dispersive X-ray spectroscopy was performed (bottom). The variations in counts of Mn and S indicate that the inclusion is a manganese sulfide. . . . .	50
Figure 4.2	Prior-austenite grain size analysis for $N = 239$ grains. (a) Grain size distribution, with reported average and standard deviation ; (b) Optical micrograph showing grain boundaries. . . . .	51
Figure 4.3	Drawings of (a) C(T) specimens ; and (b) notched samples. Dimensions are in mm. Photographs are also shown of as-plated (c) C(T) sample ; and (d) notched samples. . . . .	52
Figure 4.4	Loading history from sample ISL-NB-4, showing typical loading plan and test record. Subcritical crack propagation is detectable by a drop in load during the 12 <sup>th</sup> step. The slopes of the dotted lines represent the average load rates for the lower part (left) and the higher part (right) of the graph. . . . .	53

Figure 4.5	Loading plans for C(T) samples. (a) ISL : standard loading plan, as per ASTM F1624; (b) PREL1 : standard loading plan, before which a preload of 200 hours is applied ; (c) PREL2 : modified loading plan with a 200-hour preload, where the initial force corresponds to the preload. The height of the steps is then reduced so that the target and the number of steps remain the same. In (c), the load drops to zero for a short period of time after the preload since the preload and ISL are not performed on the same machine. . . . .	54
Figure 4.6	Top views of (a) an as-plated ; and (b) a baked sample in secondary electron imaging. A 120° feature typical of hexagonal structures is identified (arrow) on the as-plated sample. Backscattered electron observation of a mounted cross-section (c). . . . .	56
Figure 4.7	Main (large arrow) and secondary (small arrows) fracture initiation sites (FIS) on notched samples, observed on binocular (a). Secondary electron observation reveals an intergranular zone close to the main FIS (b). . . . .	57
Figure 4.8	Fracture surfaces of C(T) samples examined with a binocular (a-c) and SEM (d-f), showing visible texture differences between fatigue pre-crack, intergranular (IG) and ductile propagation zones. Shear lips are also identified. (a) ISL-NB-4, with IG zone that spans through all thickness ; (b) ISL-NB-5 with localized IG zone ; (c) ISL-NB-6, with no IG zone, typical of the rest of the samples ; (d) fatigue pre-crack zone ; (e) ductile fracture zone ; and (f) intergranular zone. . . . .	59
Figure 4.9	TDS spectrum for ISL-NB-4a. In (a), the raw data is presented, with the fitted background curve. In (b), the raw data was corrected by subtracting the background. Two individually fitted peaks are visible on the graph : hydrogen emanating from the Cd peak, between 200 and 350 °C ; and from the MnS peak, between 350 and 500 °C. The flow was normalized by the sample mass. . . . .	61
Figure 4.10	The apparent toughnesses $K$ of C(T) samples show no positive covariance with the loading rate for the last 10 steps. The values are presented in comparison with the measured $K_{Ic}$ . The 95 % confidence interval is also shown by gray shading. Samples that exhibited subcritical crack propagation and intergranular surfaces are identified. . . . .	63

Figure 4.11	Hydrogen concentration in the Cd peak as fitted with Kissinger's equation. In (a), the concentration in the Cd peak was normalized by the total sample mass. It shows positive covariance with the ratio between plated surface and total surface. ISL samples had plating ratios below 60 %, as opposed to SLT samples. In (b), the Cd peak concentration was normalized by the plating mass, showing the influence of the baking schedule. . . . .	66
Figure 5.1	(a) Schéma des entailles latérales usinées sur les éprouvettes C(T). Les dimensions montrées sont en mm et correspondent aux moyennes et écarts-types mesurés à l'aide d'un microscope binoculaire. (b) Photo d'un échantillon entaillé après le placage. . . . .	70
Figure 5.2	(a) Plan de préfissuration à $\Delta K$ décroissant, montrant l'évolution de $K_{max}$ et de $\Delta K$ en fonction de la longueur $a$ de la fissure. Lorsque $K_{max}$ atteint la courbe d'enveloppe, l'amplitude de charge est réduite de 15 %. (b) Courbe de calibration typique, montrant les observations visuelles de la fissure et la mesure finale au microscope binoculaire. La courbe de complaisance (courbe bleue) est calibrée après la rupture pour que la longueur finale corresponde à celle mesurée au microscope binoculaire. . . . .	72
Figure 5.3	Schéma du plan de préchargement PREL3. . . . .	73
Figure 5.4	(a) Courbe force-déplacement de l'essai de ténacité de l'échantillon CTG-1, montrant la régression de la portion linéaire ainsi que cette dernière courbe multipliée par un facteur d'échelle de 0,95. Les positions de $P_Q$ et de $P_{max}$ sont aussi indiquées. (b) Fractographie de l'intersection entre la zone de préfissuration par fatigue et de la zone ductile du faciès de rupture de l'éprouvette CTG-1, montrant un îlot de propagation intergranulaire. . . . .	75
Figure 5.5	Résultats des essais de charge incrémentale par paliers sur les éprouvettes C(T) avec entailles latérales. (a) Résultats regroupés par type de traitement tracés en fonction du taux de chargement moyen des 10 derniers paliers. Les lignes qui lient les points servent de repère visuel et ne représentent pas une courbe de régression. La ténacité $K_{Ic}$ corrigée selon les présents résultats est montrée, de même que son intervalle de confiance de 95 %. (b) Vue d'ensemble du faciès de rupture de CTG-NB-3, mettant en évidence l'emplacement de la zone intergranulaire. . . . .	76

Figure 6.1	(a) Example of a fracture surface as observed using a binocular. Some ridge lines are highlighted (white arrows), as well as main and secondary fracture initiation sites (FIS) ; (b) Close-up view of the main fracture initiation site, as observed by scanning electron microscopy. The contour of the intergranular zone is highlighted ; (c) Schematic representation of the fracture surface. The fracture initiation sites are identified by small arrows and the ridge lines highlighted in (a) are identified with large arrows. . . . .	85
Figure 6.2	(a) Geometry of the axissymmetric FEA model ; (b) Close-up view of the notch root. . . . .	86
Figure 6.3	(a) Criterion for discriminating surface cracks from embedded cracks. $x_{CG}$ : depth to the center of gravity of the flaw ; $x_{max}$ : maximum depth of the flaw ; (b) An ellipse fitted on a surface defect with semi-major and semi-minor axes $c_0$ and $a_0$ not aligned with radial and circumferential directions (top) ; a half-ellipse with semi-major and semi-minor axes $c$ and $a$ , with the projected width and area of the ellipse in the top drawing. The half-ellipse in the bottom drawing is used to estimate $K$ . . . . .	87
Figure 6.4	Finite element analysis for the notched sample geometry. (a) Stress tensor components from elastic analysis, in function of depth $x$ at the notch root ( $z = 0$ ), normalized by the nominal stress on the root section ; (b) Constitutive law used in the plastic analysis (the fitted constants are for the engineering stress-strain curve) ; (c) Longitudinal stress profiles from plastic analysis at different applied loads (NFS = 38,2 kN) ; (d) Von Mises stress profiles. . . . .	90
Figure 6.5	Statistical analysis of stress intensity factors, $K$ , for individual fracture initiation sites. (a)-(b) : Histogram of $K$ values for Cr-NB and Cd-NSB groups, with main and secondary fracture initiation sites differentiated. PD is the probability density. In (a), a lognormal probability density function was fitted on the distribution of total number of sites. (c)-(d) : Box plots showing the median and percentiles 25 and 75 of each group ; circles represent maximum and minimum values, and dotted lines link the whiskers, which are located at percentiles 1 and 99. The numbers of specimens ( $N$ ) and of intergranular sites ( $n$ ) are also shown for each group. . . . .	93

Figure 6.6	Extreme value analysis showing the expected smallest $K$ obtained on 100 samples for each group for Cr-plated (a) and Cd-plated (b) samples. The error bars correspond to 95 % confidence intervals. $N_d$ is the total number of sample divisions in which a minimum was calculated. . . . .	96
Figure 6.7	Failure assessment diagram (FAD) of notched samples, separated by group. . . . .	97
Figure 7.1	Spectres de désorption thermique d'une éprouvette chromée non recuite. (a) Données brutes ; (b) Résultats de la régression par moindres carrés non linéaires. Les régressions individuelles des pics convolus sont identifiées comme respectivement Cr et Fe pour le placage et le substrat. . . . .	102
Figure 7.2	Synthèse des résultats des régressions des courbes TDS pour les éprouvettes chromées. (a) Répartition de l'hydrogène entre le placage (Cr) et le substrat (Fe) en fonction de la température de recuit ; les lignes relient les moyennes des mesures à chaque température. (b) Énergies de piégeage de l'hydrogène dans le placage et le substrat en fonction de la température de recuit. . . . .	103
Figure 7.3	Schéma du modèle numérique . . . . .	105
Figure 7.4	(a) Solubilité totale de l'hydrogène dans le fer, le chrome et le cadmium en fonction de la température. (b) Coefficient de diffusion effectif en fonction de la température. . . . .	107
Figure 7.5	Résultats de la simulation numérique de la diffusion. (a) Comparaison des concentrations locales à plusieurs profondeurs ( $x$ ) entre une éprouvette C(T) et une éprouvette cylindrique contenant la même concentration initiale d'hydrogène. (b) Évolution des concentrations moyennes d'hydrogène d'éprouvettes cylindriques non plaquées et plaquées au chrome, à plusieurs températures. . . . .	109
Figure 8.1	Illustrations des ratios entre la surface totale du placage ( $S$ ) et le volume total ( $V$ ) des deux configurations d'échantillons utilisées dans les présentes recherches. Le placage est montré en gris. . . . .	118
Figure 8.2	Agrégation des résultats de la présente thèse et comparaison avec les résultats de la littérature (en gris). . . . .	121

## LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

$(S/V)_{cyl}, (S/V)_{CT}$	Ratio surface/volume, selon le type d'échantillons ( $\text{mm}^{-1}$ )
$a, a_i$	Profondeur ou rayon de la fissure (mm)
$a_0$	Demi-axe mineur de l'ellipse régressée d'un défaut (mm)
$a_{Cr}$	Paramètre de maille du chrome ( $\text{\AA}$ )
$a_{Fe}$	Paramètre de maille du fer ( $\text{\AA}$ )
$A$	Aire ( $\text{mm}^2$ )
$A_{Cd}$	Surface plaquée sur échantillon TDS ( $\text{mm}^2$ )
$A_i$	Facteur de fréquence du pic $i$ (TDS) ( $\text{s}^{-1}$ )
ANOD	Échantillons avec nettoyage anodique
$B$	Épaisseur d'une éprouvette C(T) (mm)
BD	Suivi de trois chiffres, indique le délai entre le placage et le recuit, <i>Bake delay</i> ( $^{\circ}\text{C}$ )
BT	Suivi de trois chiffres, indique la température de recuit, <i>Bake temperature</i> ( $^{\circ}\text{C}$ )
$c$	Demi-amplitude d'un défaut dans la direction circonférentielle (mm)
$c_0$	Demi-axe majeur de l'ellipse régressée d'un défaut (mm)
$c_{0,Fe}, c_{0,plac}$	Concentrations initiales dans le substrat et dans le placage, équations 7.1b et 7.1c ( $\mu\text{mol mol}^{-1}$ )
$c_{cyl}, c_{CT}$	Concentration d'hydrogène, selon le type de géométrie ( $\text{mol mm}^{-3}$ )
$c_H, c_{H,tot}$	Concentration totale d'hydrogène ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$c_L$	Concentration d'hydrogène dans les sites interstitiels ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$c_L^{\sigma}$	Concentration d'hydrogène dans les sites interstitiels en présence de contraintes ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$c_{Mn}, c_{Si}, c_S, c_P$	Concentration des éléments d'alliage, figure 2.5b ( $\times 10^{-2}\text{mol mol}^{-1}$ )
$c_T, c_i, c_{H,i}$	Concentration d'hydrogène piégé ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$C_1$	Paramètre de régression de l'équation 4.3 ( $\text{mols}^{-1}$ )
$C_2$	Paramètre de régression de l'équation 4.3
CB	Poutre en porte-à-faux ( <i>Cantilever beam</i> )
Ch	Suivi d'une indication en minutes (m) ou heures (h), indique la durée du chargement électrochimique
CI, $CI_{95}$	Intervalle de confiance ( <i>Confidence interval</i> )
CRIAQ	Consortium de recherche et d'innovation en aérospatiale au Québec

CRSNG, NSERC	Conseil de recherche en sciences naturelles et en génie ( <i>Natural Sciences and Engineering Research Council</i> )
CS	Coup de courant ( <i>Current strike</i> )
C(T), CT	Éprouvette compacte en tension
CTG	Éprouvette compacte avec entailles latérales ( <i>grooves</i> )
CYL, Cyl.	Éprouvette cylindrique avec entaille circonférentielle
$da/dt$	Vitesse de propagation de la fissure ( $\text{mm s}^{-1}$ )
$D_0$	Facteur préexponentiel pour le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_{eff}$	Coefficient de diffusion effectif ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_L$	Coefficient de diffusion dans la matrice idéale ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
DCB	Poutre en porte-à-faux double ( <i>Double cantilever beam</i> )
$E$	Module d'Young (GPa)
$E_a$ , $E_{a,i}$	Énergie d'activation du dépiégeage ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$E_b$	Énergie de piégeage ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$E_D$	Énergie d'activation de la diffusion ( $\text{J mol}^{-1}$ )
EHE	Fragilisation externe ( <i>Environmental hydrogen embrittlement</i> )
Elong.	Allongement à la rupture, <i>Elongation at rupture (%)</i>
$F$ , $F_i$	Facteur géométrique, équation 6.2
FAC	Courbe d'enveloppe dans le diagramme de plasticité–rupture ( <i>Failure assessment curve</i> )
FAD	Diagramme plasticité–rupture ( <i>Failure assessment diagram</i> )
FEA	Analyse par éléments finis ( <i>Finite element analysis</i> )
FIS	Site d'initiation de la fracture ( <i>Fracture initiation site</i> )
FRQNT	Fonds de recherche québécois en nature et technologies
$H$	Demi-hauteur d'une éprouvette C(T) (mm)
$H$	Contrainte de référence, loi de Ramberg-Osgood (MPa)
HE	Fragilisation par l'hydrogène ( <i>Hydrogen embrittlement</i> )
HEDE	Décohésion favorisée par l'hydrogène ( <i>Hydrogen-enhanced decohesion</i> )
HELP	Plasticité localisée favorisée par l'hydrogène ( <i>Hydrogen-enhanced localized plasticity</i> )
HRC	Dureté Rockwell C
HV	Dureté Vickers
IB	Échantillons recuits immédiatement ( <i>Immediate bake</i> )
IG	Zone intergranulaire
IHE	Fragilisation interne ( <i>Internal hydrogen embrittlement</i> )
ISL	Essai par charge incrémentale ( <i>Incremental step loading</i> )

$k$	Constante de piégeage dans l'équation 2.8b ( $\text{mol}^{-1} \text{mol s}^{-1}$ )
$k_0$	Facteur préexponentiel de $k$ ( $\text{mol}^{-1} \text{mol s}^{-1}$ )
$k_t$	Facteur de concentration de contraintes
$K, K_I, K_{I,i}$	Facteur d'intensité de contraintes ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$K_0, K_1$	Plateaux inférieur et supérieur dans l'équation 2.15 ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$K_{Ic}$	Ténacité ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$K_{max}$	Intensité de contrainte maximale, selon le contexte ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$K_{min}$	Intensité de contrainte minimale obtenue par analyse des valeurs extrêmes ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$K_r$	Ratio entre le facteur d'intensité de contraintes $K$ et la ténacité $K_{Ic}$
$K_{r,FAC}$	Équation de la courbe d'enveloppe dans le diagramme plasticité–rupture, équation 6.5
$K_Q$	Facteur d'intensité de contraintes tentatif ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$K_{th}$	Seuil invariant de fragilisation par l'hydrogène ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$L_r$	Ratio entre $\bar{\sigma}_{VM}$ et $\sigma_{VM,max}$
LB	Échantillons recuits après délai ( <i>Late bake</i> )
LCS	Long coup de courant ( <i>Long current strike</i> )
$m, m_{tot}$	Masse de l'échantillon pour le TDS (g)
$m_{Cd}$	Masse de placage sur échantillon TDS (g)
$M_{Fe}$	Masse molaire du fer ( $\text{g mol}^{-1}$ )
MEB, SEM	Microscope électronique à balayage ( <i>Scanning electron microscope</i> )
$n$	Coefficient d'écrouissage, loi de Ramberg-Osgood
$n$	Nombre total de sites intergranulaires
$n, n_{cyl}, n_{CT}$	Quantité d'hydrogène, selon la géométrie (mol)
$\dot{n}_H$	Débit molaire d'hydrogène total lors du TDS ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$\dot{n}_{H,BG}$	Débit molaire d'hydrogène provenant du bruit de fond lors du TDS ( $\text{mol s}^{-1}$ )
$N$	Nombre d'échantillons (statistiques)
$N_d$	Nombre de quadrants (chapitre 6)
$N_L$	Nombre de sites interstitiels ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$N_T, N_i$	Nombre de pièges (capacité) ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
NB	Échantillons non recuits ( <i>No bake</i> )
NFS	Charge à la rupture d'une éprouvette cylindrique entaillée ( <i>Notched fracture strength</i> , kN)
NSB	Échantillons sans traitement de surface au jet de sable ( <i>No sandblast</i> )
$p$	Constante de dépiégeage dans l'équation 2.8b ( $\text{s}^{-1}$ )

$p_0$	Facteur préexponentiel de $p$ ( $\text{s}^{-1}$ )
$p_{H_2}$	Pression partielle d'hydrogène dans l'atmosphère (Pa)
$P$	Charge (kN)
$P_1(K), P_{99}(K)$	Centiles 1 et 99 d'une distribution de facteurs d'intensité de contraintes $K$ ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$P_{max}$	Charge maximale lors d'un essai mécanique (kN)
$P_Q$	Charge mesurée tentativement (kN)
PDF	Fonction de densité de probabilité ( <i>Probability density function</i> )
$r$	Coordonnée radiale (mm)
$r_0$	Rayon à la base de l'entaille (mm)
$r_{epr}$	Rayon de la section réduite de l'éprouvette (mm)
$r_{0\varepsilon}$	Rayon de la zone plastique en déformations planes (mm)
$R$	Constante universelle des gaz parfaits ( $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )
$R$	Facteur de contraintes lors d'essais par fatigue
$R^2$	Coefficient de détermination (statistiques)
RA	Réduction de l'aire à la rupture, <i>Reduced area</i> (%)
$S, S_{cyl}, S_{CT}$	Surface plaquée, selon le type de géométrie ( $\text{mm}^2$ )
$S_0$	Facteur préexponentiel pour la solubilité ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$S_L$	Solubilité de l'hydrogène dans les sites interstitiels ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$S_{plac}$	Solubilité totale de l'hydrogène dans le placage, incluant les pièges et les sites interstitiels ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$S_{Tot}, S_{Fe}$	Solubilité totale de l'hydrogène dans l'acier, incluant les pièges et les sites interstitiels ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
SB	Échantillons avec traitement au jet de sable ( <i>Sandblast</i> )
SC	Sous-critique (propagation de fissures)
SCC	Corrosion sous contraintes ( <i>Stress corrosion cracking</i> )
SLT	Essai à charge constante ( <i>Sustained load test</i> )
STR	Échantillon décapé ( <i>Stripped</i> )
Std. dev.	Écart-type ( <i>Standard deviation</i> )
$t$	Temps (s)
$t_{Cd}$	Épaisseur du revêtement de cadmium ( $\mu\text{m}$ )
$T$	Température (K)
$T_{max}$	Température maximale de revenu, chapitre 6 ( $^\circ\text{C}$ )
TDS	Spectroscopie de désorption thermique ( <i>Thermal desorption spectroscopy</i> )
$V_{cyl}, V_{CT}$	Volume de l'échantillon ( $\text{mm}^3$ )

$\bar{V}_H$	Volume molaire de l'hydrogène solubilisé ( $\text{m}^3 \text{ mol}^{-1}$ )
WOL	Échantillon à ouverture fixe ( <i>Wedge-opening load, WOL</i> )
$W$	Largeur d'une éprouvette C(T) (mm)
$x$	Profondeur à la racine de l'entaille circonférentielle (mm)
$x_0, x_{CG}$	Profondeur du centre de gravité d'un défaut (mm)
$x_{max}$	Profondeur maximale d'un défaut (mm)
$X_i$	Fraction d'hydrogène initialement piégé ayant dégazé du pic $i$ (TDS)
$z$	Valence de l'ion (réactions chimiques)
$z$	Coordonnée axiale par rapport à la racine de l'entaille (mm)
$\alpha$	Facteur d'échelle horizontal dans l'équation 2.15
$\Delta H_{ads,H}$	Enthalpie de l'adsorption de l'hydrogène atomique ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta H_{ads,H_2}$	Enthalpie de l'adsorption de l'hydrogène moléculaire ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta H_{diss}$	Enthalpie de dissociation de l'hydrogène moléculaire ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta H_s$	Enthalpie de solution de l'hydrogène dans la matrice métallique ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\Delta K$	Variation de l'amplitude du facteur d'intensité de contraintes ( $\text{MPa m}^{0,5}$ )
$\varepsilon_{max}$	Déformation rationnelle lorsque $\sigma = \sigma_{VM,max}$ (mm mm $^{-1}$ )
$\varepsilon_{plac}$	Épaisseur du placage ( $\mu\text{m}$ )
$\eta$	Paramètre utilisé pour évaluer $K_{th}$ de l'AISI 4340 ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$\eta_0$	Position du point d'inflexion dans l'équation 2.15 ( $\text{mol mol}^{-1}$ )
$\theta$	Coordonnée azimuthale dans une éprouvette cylindrique ( $^\circ$ )
$\theta_L$	Fraction des sites interstitiels occupés par un atome d'hydrogène
$\theta_T, \theta_i$	Fraction des pièges occupés par un atome d'hydrogène
$\mu$	Potentiel chimique ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\mu^0$	Potentiel chimique de référence ( $\text{J mol}^{-1}$ )
$\sigma_h$	Contrainte hydrostatique (MPa)
$\sigma_u, \text{UTS}$	Limite ultime en traction ( <i>Ultimate tensile strength</i> , MPa)
$\sigma_{rr}, \sigma_{\theta\theta}, \sigma_{zz}$	Composantes du tenseur de contraintes (MPa)
$\sigma_{VM,max}$	Contrainte de Von Mises maximale à la charge de rupture (MPa)
$\sigma_y, \text{YS}$	Limite d'élasticité ( <i>Yield strength</i> , MPa)
$\bar{\sigma}_{VM}$	Contrainte de Von Mises moyenne d'un défaut (MPa)
$\bar{\sigma}_{zz}, \bar{\sigma}_{zz,i}$	Contrainte longitudinale moyenne d'un défaut, équation 6.2 (MPa)
$\phi$	Angle formé entre l'axe principal d'un défaut et le rayon de l'éprouvette, équation 6.3a ( $^\circ$ )

**LISTE DES ANNEXES**

Annexe A	Dessins de fabrication . . . . .	136
Annexe B	Liste des publications . . . . .	141

## CHAPITRE 1 INTRODUCTION

### 1.1 Mise en contexte

L'hydrogène a le potentiel de jouer un rôle important dans le futur comme source d'énergie à faibles émissions de carbone. Par contre, comme il est l'élément le plus léger du tableau périodique, sa propriété d'être facilement mis en solution dans des microstructures métalliques fait que ses interactions avec les matériaux d'ingénierie, et en particulier avec l'acier, sont souvent néfastes. Ces interactions ont fait l'objet de nombreuses recherches depuis près de 150 ans [1]. Par exemple, l'hydrogène moléculaire, H<sub>2</sub>, peut se dissocier en hydrogène atomique et diffuser dans l'acier, avant de se recombiner et de former des bulles de gaz ou des fissures sous la surface. Il peut aussi réagir chimiquement avec certains métaux, comme le titane ou le tantalum, pour former des hydrures fragiles ou réagir chimiquement à haute température avec le carbone de l'acier pour former des bulles de méthane. Enfin, l'hydrogène peut interagir au niveau atomique avec la matrice métallique de façon à y affaiblir la cohésion entre les atomes ou à faciliter la mobilité des dislocations. Ces deux derniers phénomènes se nomment la *décohésion favorisée par l'hydrogène* et la *plasticité localisée favorisée par l'hydrogène*<sup>1</sup> et sont deux manifestations d'un mécanisme globalement appelé la *fragilisation par l'hydrogène*.

Les présentes recherches s'intéressent à la fragilisation par l'hydrogène dans le contexte de la fabrication de pièces d'acier à haute résistance pour l'industrie aéronautique. Les aciers à haute résistance de type AISI 4340 ou 300M sont couramment utilisés pour la fabrication de pièces fortement sollicitées mécaniquement, comme les trains d'atterrissement d'avions ou les transmissions d'hélicoptères. Lors des processus de fabrication industriels, ces aciers sont souvent recouverts de placages métalliques, dont le cadmium, le chrome et le nickel, afin de répondre à diverses spécifications d'ingénierie (protection contre la corrosion atmosphérique, résistance à l'usure, réduction de la friction). Les procédés d'électrodéposition utilisés pour appliquer ces revêtements ont l'inconvénient de codéposer de l'hydrogène à la suite de l'électrolyse de l'eau. Une partie de cet hydrogène est absorbée par l'acier et peut causer la fragilisation par l'hydrogène.

Pour réduire les effets de la fragilisation par l'hydrogène, les pièces plaquées sont recuites durant 23 h à 190 °C. Lors de ce recuit, la diffusion de l'hydrogène est activée et celui-ci s'échappe partiellement de l'acier. L'efficacité du recuit est ensuite contrôlée par des essais mécaniques, durant lesquels des pièces témoins cylindriques et entaillées sont soumises pen-

---

1. Ces deux termes sont mieux connus par leurs appellations anglaises : *Hydrogen-enhanced decohesion*, *HEDE* et *Hydrogen-enhanced localized plasticity*, *HELP*

dant 200 h à une charge constante correspondant à 75 % de la charge à la rupture. En cas de rupture de ces échantillons, les pièces plaquées dans le même bain de placage que les témoins doivent être mises en quarantaine ou mises au rebut, ce qui entraîne des coûts importants.

## 1.2 Problématique

L'essai mécanique à charge constante a été développé empiriquement à partir des travaux effectués durant les années 1950 par Troiano *et al.* [2]. Ce test est conservateur, ce qui est avantageux du point de vue de la sécurité. En effet, la présence d'une entaille cause une triaxialité importante des contraintes et de la déformation plastique. Ces conditions sont favorables à la rupture par fragilisation par l'hydrogène et qui ne sont typiquement pas observées dans des pièces réelles. Cependant, en cas d'échec du test, la complexité de la géométrie rend difficile la quantification du niveau de fragilisation et de son impact sur la durée de vie des pièces.

À la suite d'un échec du test à charge constante causé par une déviation dans les conditions de placage, s'il était possible d'utiliser une seconde méthode pour quantifier les dommages réels subis par les pièces, des économies substantielles pourraient être réalisées en évitant de mettre au rebut des pièces non fragilisées. Des méthodes quantitatives efficaces permettraient non seulement d'optimiser certains paramètres de fabrication pour prévenir la fragilisation par l'hydrogène, mais pourraient supporter le développement de nouvelles méthodes de détection non destructives. Ainsi, l'objectif principal du projet peut être énoncé de la façon suivante : **développer de nouvelles stratégies pour quantifier les effets mécaniques de la fragilisation par l'hydrogène d'aciers à haute résistance plaqués dans des conditions industrielles.**

Cette thèse s'inscrit dans un projet de collaboration entre l'industrie et le milieu académique, réalisé sous l'égide du CRIAQ. Les partenaires industriels sont intéressés à développer des méthodes rapides, quantitatives et non destructives pour détecter la fragilisation par l'hydrogène. Les partenaires académiques du projet sont responsables de développer les méthodes non destructives ; le livrable industriel du groupe de recherche auquel est associé l'auteur de cette thèse est de fournir aux autres groupes de recherche des lots d'acier fragilisés à différents degrés. Ces niveaux de fragilisation doivent être quantifiés le plus précisément possible. L'objectif académique énoncé plus haut permettra de mener à bien cet objectif industriel.

### 1.3 Structure du document

Dans la revue de littérature (chapitre 2), les méthodes de placage et les effets de la fragilisation par l'hydrogène sur les propriétés mécaniques des aciers à haute résistance sont expliqués. De plus, l'état des lieux sur les types d'essais mécaniques existants est présenté.

L'organisation et la démarche scientifique du projet, ainsi que les objectifs spécifiques sont présentés au chapitre 3. Deux méthodes expérimentales développées dans les présents travaux sont l'objet de deux articles scientifiques, présentés aux chapitres 4 et 6. Des résultats et analyses complémentaires aux articles sont rapportés aux chapitres 5 et 7.

Enfin, une discussion générale est présentée au chapitre 8 et les principales conclusions sont énoncées au chapitre 9.

## CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

### 2.1 Technologies

La présente section introduit les principales composantes technologiques des pièces aéronautiques sur lesquels cette thèse se penche, soit l'acier AISI 4340 et les placages de cadmium et de chrome. L'accent est mis sur les aspects du processus de fabrication ayant un impact sur la fragilisation par l'hydrogène. Les principales étapes sont montrées à la figure 2.1.

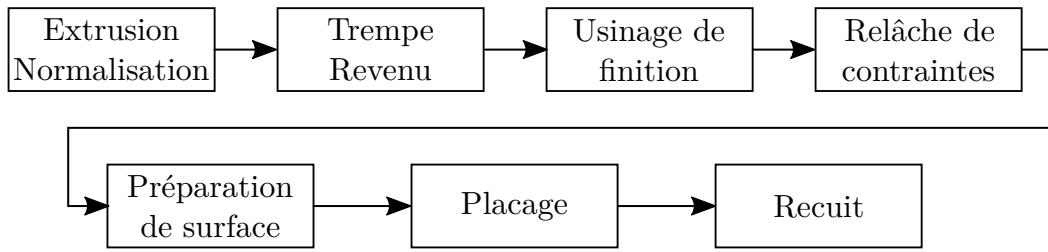


Figure 2.1 Processus de fabrication des pièces en acier à haute résistance

#### 2.1.1 L'acier AISI 4340

L'acier AISI 4340 est un acier à haute résistance de microstructure martensitique. Il est utilisé pour les pièces aéronautiques qui doivent être soumises aux contraintes mécaniques les plus élevées. Il contient nominalement 0,4 % de carbone, ainsi que des additions de nickel, de chrome et de molybdène (se référer au tableau 4.1 pour la composition chimique détaillée). Dans le cas des présentes recherches, il est normalisé et extrudé (à chaud ou à froid selon le diamètre du produit brut). Ensuite, il subit une austénitisation à une température entre 815 °C et 845 °C, une trempe dans l'huile et un revenu à une température entre 200 °C et 280 °C, de façon à ce que sa résistance à la traction soit supérieure à 1800 MPa (les propriétés mécaniques typiques sont données au tableau 4.2). Un revenu dans cette plage de températures permet la précipitation du carbone initialement sursaturé dans la martensite vers les carbures de transition, ou carbures  $\epsilon$  [3,4], ainsi que la transformation de l'austénite résiduelle [5]. Par contre, il ne permet ni la précipitation de la cémentite en quantité significative, ni la restauration, ni la recristallisation, qui surviennent à plus haute température [5]. La refonte sous vide permet d'augmenter la ténacité et la vie en fatigue de la variante de base, fondue à l'air, en diminuant le contenu en inclusions non métalliques [6].

La microstructure de l'AISI 4340 peut être divisée en plusieurs sous-ensembles morphologiques [7], tel que montré à la figure 2.2. Ces ensembles sont, en ordre décroissant de taille : (i) les grains de la phase austénitique mère ; (ii) les paquets, qui ont un plan d'habitat commun ; (iii) les blocs, qui ont les mêmes variantes d'orientation cristallographique de Kurdjumov-Sachs, et enfin (iv) les bâtonnets, qui sont les cristaux de martensite.

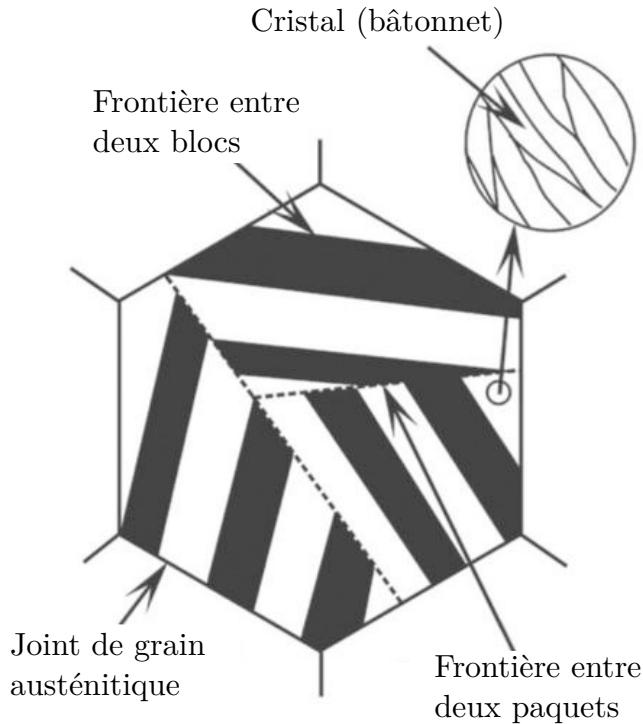


Figure 2.2 Illustration des sous-ensembles morphologiques de la martensite. Reproduit de Maki [8] et traduit avec permission d'Elsevier.

### 2.1.2 Le placage de cadmium

Le cadmium est utilisé comme revêtement principalement pour protéger les aciers contre la corrosion atmosphérique. Étant moins noble que le fer, il fait office de protection cathodique en présence de milieux corrosifs. Son bas coefficient de friction peut aussi être mis à profit en plaquant des pièces destinées à être en contact mécanique [9]. Le placage industriel est principalement réalisé dans un bain de type cadmium-cyanure. Ce bain est alcalin, avec un pH de 12. Il est obtenu en mélangeant de l'oxyde de cadmium, CdO, avec du cyanure de sodium aqueux, NaCN. Des anodes en cadmium à haute pureté sont aussi immergées dans la solution. Le cyanure permet la dissolution du cadmium, autrement insoluble dans l'eau. De l'hydroxyde

de sodium, NaOH, est ajouté pour contrôler la conductivité [9]. L'efficacité cathodique du bain cadmium-cyanure varie entre 85 % et 98 % [10]. Une couche d'une épaisseur inférieure à 25 µm est typiquement appliquée.

Selon les spécifications voulues, il est possible d'obtenir un revêtement de type brillant ou de type poreux. Dans le premier cas, le revêtement a une épaisseur uniforme. Cela est obtenu par le placage à une basse densité de courant ( $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Au contraire, un placage à haute densité de courant ( $70 \text{ mA cm}^{-2}$ ) produit un dépôt poreux et mat. La durée du placage dépend de la densité de courant ; les durées typiques utilisées dans le présent projet sont de 30 minutes dans le cas d'un placage brillant et de 6 minutes pour un placage poreux. Si la qualité du fini de surface n'est pas importante, il est préférable d'utiliser le placage poreux, car sa porosité permet à l'hydrogène de s'échapper plus facilement [11]. Pour ces raisons, les brillanteurs sont maintenant proscrits dans l'industrie aéronautique. Les brillanteurs sont des substances organiques ajoutées au bain de placage pour améliorer l'uniformité du dépôt. Ce faisant, ils augmentent aussi la fragilisation par l'hydrogène.

Le potentiel de fragilisation est davantage réduit si la surface de l'éprouvette à plaquer est préparée mécaniquement (jet de sable, brossage). Ces opérations augmentent la rugosité de la surface et ainsi diminuent l'uniformité du placage. Un traitement thermique de relâche de contraintes est généralement réalisé avant le placage, pour éviter que les contraintes résiduelles ne causent la formation de fissures [9]. Enfin, un recuit de défragilisation de 23 h à 190 °C est réalisé après le placage pour permettre à l'hydrogène de diffuser hors de la pièce.

### 2.1.3 Le placage de chrome

Le placage de chrome est principalement utilisé pour sa haute dureté (de l'ordre de 1000 HV), ce qui augmente la résistance à l'usure des pièces [12, 13]. La dureté du dépôt provient de la taille très fine des grains (0,1 µm à 1 µm) en vertu du mécanisme de Hall-Petch [14]. Le placage est réalisé en milieu acide, à un pH entre 2 et 3. Le bain de placage est constitué d'acide chromique, ou plus précisément d'un mélange entre du trioxyde de chrome ( $\text{CrO}_3$ ) et de l'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). L'acide sulfurique procure les anions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), qui agissent comme catalyseur et sans lesquels la déposition ne peut avoir lieu [12]. Le type de placage utilisé dans le projet est connu dans l'industrie sous le nom de placage au chrome dur à basse concentration. Ce type de placage a une efficacité cathodique de 10 à 25 %, ce qui fait que davantage d'hydrogène est généré à la cathode que dans le cas du cadmium [10]. De plus, pour atteindre les épaisseurs requises (environ 150 µm), les densités de courant et les durées

de placage ( $400 \text{ mA cm}^{-2}$  pour 4 h) sont plus importantes que pour le cas du cadmium, ce qui augmente d'autant plus la quantité d'hydrogène déposé. Des traitements thermiques de relâche de contraintes et de défragilisation sont aussi réalisés, comme pour les pièces cadmiées.

#### 2.1.4 Discussion

Les placages de cadmium et de chrome causent tous deux la fragilisation par l'hydrogène. Les pièces non recuites sont plus fragilisées dans le cas du chrome que dans le cas du cadmium [15]. Cela s'explique par la plus grande concentration d'hydrogène introduite durant le placage. Les deux types de placage empêchent l'hydrogène de diffuser hors de l'échantillon à la température de la pièce. Le recuit a pour but de contrer cet effet barrière, mais certaines incompréhensions subsistent aujourd'hui. La norme industrielle AMS QQP416, couramment utilisée dans l'industrie, prévoit un recuit de 23 h à  $190^\circ\text{C}$  pour tous les types d'acières à haute résistance [16]. Or, des études ont montré que ce délai était insuffisant pour défragiliser les pièces en Aermet100 [17] et en 300M [18]. De plus, il a été rapporté que si la durée du recuit était insuffisante, la fragilisation était augmentée [17–19]. L'hypothèse la plus probable pour expliquer cela est que la concentration initiale d'hydrogène dans le placage est plus élevée que dans l'acier. L'hydrogène diffuserait initialement vers l'intérieur de la pièce, avant que l'équilibre soit atteint et que l'ensemble de la pièce se vide de son hydrogène. Comment faire alors pour s'assurer que le recuit spécifié soit adéquat ?

La même norme demande d'effectuer le recuit de défragilisation dans un délai inférieur à 4 h après le placage, pour éviter que les contraintes résiduelles ne causent la formation de fissures [18]. Or, cette norme est appliquée de la même façon aux éprouvettes standardisées qu'aux pièces de production. Toutefois, les secondes ont davantage de risques d'être affectées à cause de leur volume et de leur complexité. Berman [18] a d'ailleurs observé que le délai entre le placage et le recuit n'avait pas d'effet sur la fragilisation par l'hydrogène d'éprouvettes cylindriques entaillées. Un rapport technique rédigé par la compagnie Omega était cependant disponible en ligne et montrait le contraire, mais la page web a été retirée depuis [20]. Cette dernière étude n'a pas été validée par les pairs et les résultats n'ont pas été reproduits par d'autres groupes de recherche. Est-il justifiable alors de placer en quarantaine des pièces recuites dans les 4 h si le délai a été excédé pour les éprouvettes témoins ?

La prédiction de la réponse d'une pièce à des conditions de fragilisation dépend de la solubilité de l'hydrogène dans la matrice métallique, de sa diffusion et de ses interactions avec les matériaux spécifiques. La prochaine section apporte un éclairage supplémentaire sur ces sujets.

## 2.2 L'hydrogène : de l'absorption à la rupture

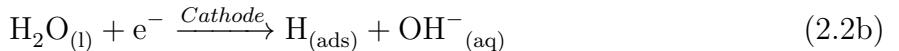
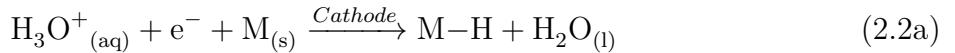
La présente section énonce les bases théoriques des interactions entre l'hydrogène et les composantes technologiques décrites à la dernière section, avant de décrire concrètement ces effets appliqués au système étudié. L'ordre logique pour expliquer ces interactions débute avec la génération et l'absorption de l'hydrogène, puis poursuit avec son transport vers les zones sollicitées mécaniquement et ses interactions microscopiques avec la matrice d'acier. Les effets macroscopiques sont couverts dans la section 2.3.

### 2.2.1 La réaction d'évolution d'hydrogène

Le placage est déposé sur les pièces de façon électrolytique : la pièce à plaquer est introduite dans un bain de placage contenant le métal du revêtement sous forme ionique. La circulation d'un courant électrique dans le bain réduit les ions qui se déposent à la surface de la pièce. La pièce à plaquer sert elle-même de cathode, et la réaction 2.1 s'y produit :



où M est le métal électrodéposé et z est la valence de l'ion. L'efficacité cathodique est définie par le rapport entre le courant consommé par la réaction de dépôt 2.1 et le courant total de placage. La majorité du courant qui n'est pas consommé par la réaction 2.1 l'est par la réaction d'évolution d'hydrogène. Celle-ci dépose de l'hydrogène atomique ( $H_{(g)}$ ) à la surface de la cathode. La réaction est décrite à l'équation 2.2a en milieu acide ou à l'équation 2.2b en milieu alcalin.



La production d'hydrogène à la cathode n'est pas en soi une condition suffisante pour causer la fragilisation par l'hydrogène, car, pour ce faire, l'hydrogène doit être absorbé par l'acier. L'absorption de l'hydrogène est en compétition avec sa désorption en hydrogène moléculaire ( $H_{2(g)}$ ) sous forme gazeuse. L'hydrogène déposé à la surface lors d'une réaction en milieu acide, comme dans le cas du chrome, a davantage de chances d'être absorbé qu'en milieu alcalin, puisqu'il est lié de façon covalente à l'acier [21]. À l'opposé, l'hydrogène déposé lors d'une réaction en milieu alcalin,  $H_{(ads)}$ , est lié par les interactions de Van der Waals, beaucoup plus faibles. Dans le cas particulier du cadmium, toutefois, l'anion  $CN^-$  inhibe la réaction

de recombinaison d'hydrogène, au profit de l'absorption et de la fragilisation [10]. La partie gauche de la figure 2.3 montre l'évolution de l'énergie potentielle de l'hydrogène atomique et de l'hydrogène moléculaire en fonction de la position par rapport à la cathode. En s'éloignant de la surface de la cathode, l'état d'hydrogène le plus thermodynamiquement favorable passe de l'hydrogène atomique adsorbé ou lié, avant de devenir l'hydrogène moléculaire adsorbé et ensuite l'hydrogène moléculaire gazeux. Comme la réaction de dissociation est grandement endothermique, l'hydrogène atomique existe seulement lorsqu'il est adsorbé à la surface ou solubilisé dans le métal.

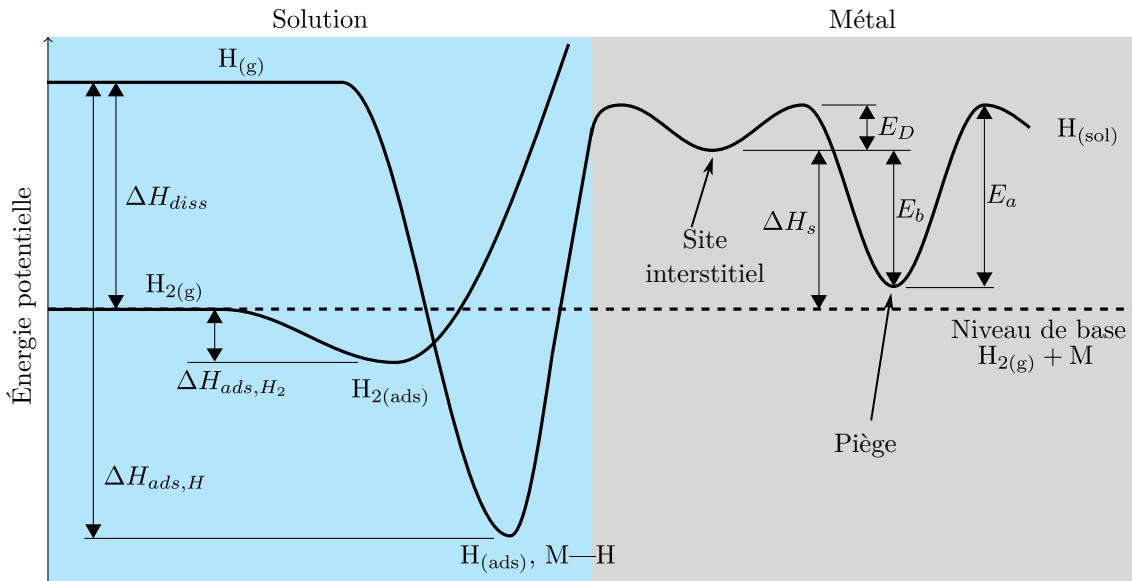


Figure 2.3 Illustration de l'énergie potentielle des différentes configurations possibles du système métal-hydrogène. Le niveau énergétique de base est défini par celui d'une molécule de dihydrogène séparée du métal.  $\Delta H_{diss}$  : enthalpie de dissociation de l'hydrogène moléculaire ;  $\Delta H_{ads,H_2}$  et  $\Delta H_{ads,H}$  : enthalpies d'adsorption de l'hydrogène moléculaire et de l'hydrogène atomique ;  $\Delta H_s$  : enthalpie de solution de l'hydrogène ;  $E_D$  : énergie d'activation de la diffusion ;  $E_b$  : énergie de piégeage ;  $E_a$  : énergie d'activation du dépiégeage. Adapté de Brass *et al.* [22]

## 2.2.2 L'absorption d'hydrogène dans l'acier

Une fois absorbé dans l'acier, l'hydrogène peut soit être solubilisé dans la matrice métallique, être piégé dans des défauts microstructuraux ou subir une transformation chimique. Cette section discute de ces différentes possibilités pour les cas du fer, du chrome et du cadmium.

## Mise en solution

Un cristal parfait de métal M exposé à une atmosphère où la pression partielle d'hydrogène est  $p_{H_2}$  absorbe une partie de l'hydrogène par mise en solution solide d'insertion dans les sites cristallins de la matrice. L'équilibre chimique est représenté par l'équation 2.3 :



À l'équilibre, la concentration d'hydrogène dans la matrice atteint la solubilité  $S_L$ , qui obéit aux lois de Sieverts et d'Arrhenius, selon l'équation 2.4 :

$$S_L = S_0 \sqrt{p_{H_2}} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right), \quad (2.4)$$

où  $S_0$  correspond à la solubilité à une température infinie, et  $\Delta H_s$  est l'enthalpie de solution. Si la pièce est plaquée au lieu d'être exposée à l'hydrogène gazeux, le potentiel chimique de l'hydrogène adsorbé à la surface par l'action de la polarisation peut équivaloir à une pression (fugacité) de plusieurs milliers d'atmosphères [22,23]. Dans la partie droite de la figure 2.3, la courbe  $H_{(sol)}$  montre l'évolution du potentiel de l'hydrogène dans la matrice métallique. Les sites interstitiels correspondent à des puits de potentiel dont la profondeur est  $E_D$ , l'énergie d'activation de la diffusion (voir section 2.2.3).

Une fois la pièce retirée du bain de placage ou de l'atmosphère d'hydrogène, la solubilité diminue significativement, puisque la pression partielle de l'hydrogène dans l'atmosphère est quasiment nulle (0,05 Pa). Ainsi, l'hydrogène solubilisé durant le placage a tendance à quitter la pièce pour retourner à l'équilibre thermodynamique.

Les valeurs de  $\Delta H_s$  pour le fer et le chrome sont respectivement de  $26,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  [24] et  $57,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  [25]. Comme ces valeurs sont positives, la réaction de mise en solution de l'hydrogène dans ces métaux est endothermique. À l'opposé, l'enthalpie de solution de l'hydrogène dans le cadmium est de  $-15,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  [25], ce qui est exothermique. Les données de solubilité de la littérature colligées par Wipf [26] montrent qu'il y a relativement peu de variations de  $S_0$  entre les différents métaux. Ainsi, les solubilités sont semblables à haute température, mais elles divergent de façon importante à basse température en fonction de l'enthalpie de solution. Par conséquent, la solubilité à température ambiante de l'hydrogène dans le cadmium devrait être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle dans le fer ou dans le chrome.

## Piégeage

Une microstructure réelle contient des défauts cristallins qui ont une influence sur l'interaction avec l'hydrogène. L'hydrogène en solution dans la matrice peut se déplacer vers un piège ou en sortir :



Par définition, les pièges ont une énergie potentielle inférieure à celle des sites interstitiels. Cette différence de niveaux d'énergie est caractérisée par l'énergie de piégeage,  $E_b$ , tel que montré sur la partie droite de la figure 2.3. À l'équilibre, l'hydrogène se répartit entre la matrice et les pièges selon l'équation 2.6 :

$$\frac{\theta_T}{\theta_L(1 - \theta_T)} = \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right), \quad (2.6)$$

où  $\theta_L$  et  $\theta_T$  sont les fractions des sites interstitiels et des pièges occupés, et  $E_b > 0$  par définition.  $\theta_L$  et  $\theta_T$  peuvent être multipliées par les concentrations totales de sites de chaque type,  $N_L$  et  $N_T$ , pour obtenir les concentrations d'hydrogène respectives  $c_L$  et  $c_T$ . Selon l'équation 2.6, une augmentation de la température a tendance à faire diminuer le ratio d'équilibre et à vider les pièges de leur hydrogène. Autrement dit, la réaction endothermique est favorisée, conformément au principe de Le Chatelier. À l'inverse, une augmentation de l'énergie de piégeage augmente la saturation des pièges.

Les pièges offrent des sites supplémentaires aux atomes d'hydrogène par rapport à la matrice métallique, ce qui a pour conséquence d'augmenter la solubilité apparente. Pour connaître le comportement de l'hydrogène dans un métal et pour prévoir ses effets, il importe de caractériser le piégeage dans chaque matériau. Les paramètres à identifier sont l'énergie d'activation ou l'énergie de piégeage, ainsi que la quantité de pièges. Il faut aussi associer ces pièges aux défauts cristallins appropriés. Pour des microstructures complexes comme l'acier, cela représente un défi, et les comportements de piégeage diffèrent d'un matériau à l'autre.

La liaison de l'hydrogène aux dislocations a été étudiée par de nombreux auteurs. Les énergies de piégeage les plus souvent rapportées se situent entre  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ , et ont été estimées pour du fer pur à l'aide des méthodes de friction interne [27], et pour des aciers martensitiques par les méthodes de perméation [28] et par spectroscopie de désorption thermique [29, 30]. Frappart, Feaugas *et al.* rapportent toutefois avec la méthode de perméation des énergies plus élevées pour les coeurs de dislocations, se situant à près de  $60 \text{ kJ mol}^{-1}$  [31–33]. Ces derniers auteurs observent aussi des pièges à des énergies d'activation

de l'ordre de  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ , et les associent aux champs de contraintes près des dislocations. Les énergies de piégeage observées par les différents auteurs sont semblables pour la ferrite et la martensite. Cependant, la quantité d'hydrogène piégé varie beaucoup selon le type de matériau : les aciers écrouis ou trempés comme l'AISI 4340 ont une plus grande densité de dislocations que du fer pur. Ils peuvent piéger de  $150 \mu\text{mol mol}^{-1}$  à  $400 \mu\text{mol mol}^{-1}$  d'hydrogène dans leurs dislocations, ce qui est supérieur de 3 à 4 ordres de grandeur à la capacité de piégeage du fer pur [24, 28]. La correspondance de ces énergies d'activation avec les dislocations a été établie en comparant la quantité d'hydrogène piégé avec la densité estimée de dislocations. La densité de dislocations a été modulée par Choo et Lee [29] en écrouissant le matériau et par Wei et Tsuzaki [30] en annihilant les dislocations par différents revenus. Oriani [28] a toutefois calculé que les capacités énoncées plus haut étaient supérieures à ce qui serait théoriquement attendu selon la densité de dislocations. Cela laisse croire que d'autres types de défauts ont des énergies de piégeage similaires, comme les interfaces martensitiques.

Lee et Lee [34] ont associé les inclusions de MnS dans l'AISI 4340 à une énergie de piégeage de  $65,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  avec la méthode de spectroscopie de désorption thermique. La quantification de la capacité de ces pièges n'est pas disponible dans la littérature. Cette capacité devrait être mise en relation avec la surface des inclusions dans l'acier, ce qui varie avec la teneur en soufre et la forme des inclusions. La correspondance entre le type de défaut et l'énergie observée a été établie en mesurant la même énergie sur un acier dans lequel du MnS avait été rajouté intentionnellement.

Le chrome a fait l'objet de beaucoup moins d'attention dans la littérature que l'acier. Aucune caractérisation directe des pièges n'a été faite. Cependant, Venkatraman et Neumann [35] ont revu les données de la littérature sur la solubilité de l'hydrogène dans le chrome et ont trouvé que l'enthalpie de solution rapportée pour des températures inférieures à 1000 K était inférieure à celle rapportée à plus haute température. Cela suggère que l'énergie d'activation mesurée à basse température n'est pas celle de l'hydrogène interstitiel, mais de l'hydrogène piégé, et que ce piège a un effet dominant sur la solubilité de l'hydrogène. Les données de Venkatraman *et al.* ont été reproduites à la figure 2.4. Dans le cadre de la présente revue de littérature, des courbes de solubilité ont été simulées à l'aide des équations 2.4 et 2.6. La solubilité montrée est la solubilité totale, correspondant à la somme des concentrations d'hydrogène interstitiel et piégé, lorsque l'équilibre est atteint avec une pression externe d'hydrogène de 1 bar. Les courbes simulées correspondent à deux pièges différents, de  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $78 \text{ kJ mol}^{-1}$ , pour des capacités respectives de  $6500 \mu\text{mol mol}^{-1}$  et  $220 \mu\text{mol mol}^{-1}$ . Les courbes simulées avec les deux types de pièges se rejoignent à haute température, où le piégeage a un effet négligeable. L'article ne contient pas assez d'informations pour identifier les types de pièges.

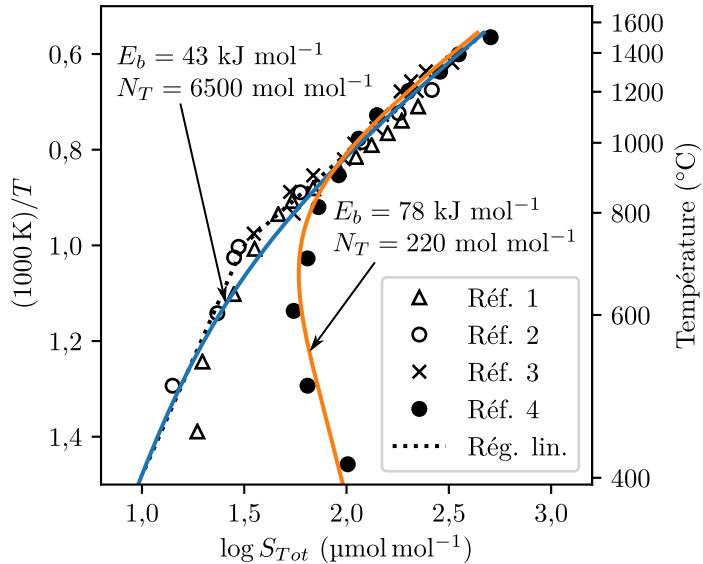


Figure 2.4 Diagramme de solubilité de l'hydrogène dans le chrome à une pression d'hydrogène de 1 bar. Les données colligées par Venkatraman et Neumann [35] provenant de 4 références secondaires sont montrées, ainsi que la régression linéaire obtenue par les auteurs. Des courbes calculées ont été superposées, correspondant à deux types de pièges.

Enfin, il n'existe aucune donnée sur le piégeage de l'hydrogène dans le cadmium. Il est à noter que le bas point de fusion du cadmium limite la possibilité de mesurer l'énergie de piégeage par désorption thermique ou par estimation de l'enthalpie de solution, car ces méthodes exigent des mesures à des températures excédant le point de fusion. Quant à la méthode de perméation, elle permet de calculer l'énergie de piégeage en comparant les taux de diffusion réels avec ceux d'une matrice sans défauts [28], mais la présence de défauts microstructuraux n'a pas été caractérisée dans les études de perméation disponibles sur le cadmium [36, 37].

### Réactions chimiques de l'hydrogène

Lorsqu'il est solubilisé ou piégé, l'hydrogène demeure dans son état atomique. Dans d'autres cas, il réagit chimiquement, soit avec lui-même pour former de l'hydrogène moléculaire, soit avec des éléments présents dans le substrat.

La précipitation d'hydrogène gazeux dans l'acier est un phénomène connu. L'hydrogène précipite dans des défauts de l'acier, se combine en hydrogène moléculaire et exerce une pression sur la matrice métallique, ce qui cause la formation de fissures ou de cloques. Ce phénomène est toutefois plus courant dans le cas d'acières à moins grande résistance exposés à des environ-

nements très agressifs ou dans le cas de pièces coulées massives dans lesquelles l'hydrogène précipite lors du refroidissement [38]. Il n'y a pas de mention dans la littérature de telles occurrences pour l'acier AISI 4340.

Choo et Lee [29] et Lee et Lee [34] ont toutefois rapporté la présence de pièges qu'ils ont associés à des microvides, et qui ont des énergies de piégeage respectivement de  $27,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $41,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dans le premier cas, les microvides sont créés par la plasticité et dans le second cas se trouvent à proximité d'inclusions de MnS. Les auteurs associent ce piège à des microvides puisque la quantité d'hydrogène piégé est proportionnelle au volume total des vides. L'effet volumique tend à démontrer que l'hydrogène se trouve dans ces pièges sous forme moléculaire, car l'hydrogène atomique demeurerait en surface. Suite à la réaction chimique, la capacité des pièges ne peut être calculée, puisque ceux-ci ne sont pas saturables. La pression d'hydrogène dans les microvides est alors dictée par la loi de Sieverts [39].

La présence de bulles d'hydrogène a aussi été rapportée dans le cas du chrome par Muira *et al.* [40]. Les auteurs ont observé un pic de désorption thermique entre  $750^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$  et l'ont associé à de l'hydrogène gazeux précipité sous forme de bulles. L'hydrogène pourrait toutefois avoir précipité durant la désorption thermique.

L'hydrogène peut réagir dans certains cas avec le métal hôte pour former des hydrures. Il est toutefois peu probable que ce phénomène se produise dans le cadre des présents travaux. Le fer et le cadmium ne forment pas d'hydrures stables aux conditions ambiantes. Quant au chrome, il peut commencer à former l'hydrure CrH, de structure hexagonale compacte, lorsque la fraction atomique d'hydrogène dépasse  $0,04 \text{ mol mol}^{-1}$  [35]. Par contre, Muira *et al.* [40] ont étudié par la diffraction des rayons X des revêtements de chrome déposés dans des conditions semblables aux présents travaux et n'ont détecté aucune trace d'une phase hexagonale.

### 2.2.3 Le transport d'hydrogène

#### Piégeage-diffusion

L'hydrogène solubilisé dans la matrice métallique idéale peut se déplacer de façon aléatoire d'un site cristallin à l'autre, selon les lois de la diffusion de Fick. La diffusion est un phénomène thermiquement activé qui obéit à la loi d'Arrhenius :

$$D_L = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (2.7)$$

où  $D_L$  est le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la matrice idéale,  $D_0$  le facteur préexponentiel correspondant à  $D_L$  à une température infinie, et  $E_D$  l'énergie d'activation

de la diffusion. Toutefois, dans une matrice réelle, le transport d'hydrogène est aussi affecté par la dynamique de piégeage-dépiégeage. Les travaux d'analyse des données expérimentales de la littérature réalisés par McNabb et Foster [41] ont mis en lumière un écart de plusieurs ordres de grandeur entre les coefficients de diffusion de l'acier à température ambiante. Les auteurs ont proposé l'ajout d'un terme de piégeage à la deuxième loi de Fick (2e terme dans l'équation 2.8a) :

$$\frac{\partial c_H}{\partial t} + \sum_i N_i \frac{\partial \theta_i}{\partial t} = \nabla \cdot (D_L \nabla c_L) \quad (2.8a)$$

$$\frac{\partial \theta_i}{\partial t} = k c_H (1 - \theta_i) - p \theta_i \quad (2.8b)$$

où  $c_H$  est la concentration totale d'hydrogène,  $N_i$  est la concentration de pièges de type  $i$  dans le substrat,  $\theta_i$  la fraction de ces pièges occupée,  $D_L$  le coefficient de diffusion dans la matrice idéale, et  $k$  et  $p$  des constantes de piégeage et de dépiégeage. Ces constantes dépendent de la température et des énergies de piégeage et de dépiégeage selon les lois d'Arrhenius :

$$k = k_0 \exp \left( -\frac{E_D}{RT} \right) \quad (2.9a)$$

$$p = p_0 \exp \left( -\frac{E_a}{RT} \right) \quad (2.9b)$$

L'équation 2.8b traite la dynamique de piégeage (1er terme) et de dépiégeage (2e terme). Ces termes agissent respectivement comme un puits et une source d'hydrogène. Les équations de McNabb et Foster sont non linéaires et peu de données dans la littérature sont disponibles pour évaluer les paramètres  $k_0$  et  $p_0$ . Oriani [28] a proposé une simplification en considérant que la distribution d'hydrogène entre les sites interstitiels et les pièges était maintenue à l'équilibre en tout temps en vertu de l'équation 2.6. Cette hypothèse est généralement valable, car l'échelle de temps pour la distribution de l'hydrogène entre la matrice et les pièges est beaucoup plus courte que l'échelle de temps de la diffusion. La simplification d'Oriani utilise la deuxième loi de Fick, mais remplace le coefficient de diffusion par  $D_{eff}$ , le coefficient de diffusion effectif, qui prend en compte l'effet du piégeage :

$$\frac{\partial c_H}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eff} \nabla c_H) \quad (2.10a)$$

$$D_{eff} = \frac{D_L}{1 + \frac{N_T}{N_L} \exp \left( \frac{E_b}{RT} \right) (1 - \theta_T)^2} \quad (2.10b)$$

En vertu de l'équation 2.10b, le coefficient de diffusion effectif tend vers le coefficient de diffusion de la matrice idéale lorsque les pièges sont saturés ( $\theta_T \rightarrow 1$ ). Lorsque les pièges sont vides, le coefficient de diffusion est corrigé à la baisse. Un nombre de pièges et une énergie de liaison élevés ainsi qu'une basse température causent la diminution du coefficient de diffusion effectif.

Les coefficients de diffusion mesurés expérimentalement pour l'AISI 4340 ont été revus par Pound [42] et se situent entre  $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $2,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à température ambiante. Il s'agit de coefficients de diffusion effectifs. La réduction du coefficient de diffusion est causée par l'interaction de l'hydrogène avec les dislocations, qui sont le piège dominant pour ce type d'acier. Pour ce qui est du coefficient de diffusion dans la matrice de fer idéale, une valeur de  $5 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  est généralement acceptée [42]. L'énergie d'activation de diffusion de l'hydrogène dans le fer est de  $6,88 \text{ kJ mol}^{-1}$  [24].

Pour le cadmium, Zamanzadeh *et al.* [36] ont rapporté un coefficient de diffusion de l'hydrogène de l'ordre de  $4,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , mesuré par la méthode de perméation sur un revêtement de cadmium électrodeposité. Sriraman *et al.* [37] ont tenté la même expérience et ont obtenu un coefficient de diffusion plus élevé de deux ordres de grandeur, soit  $4,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Les deux revêtements ont toutefois été déposés à des densités de courant différentes :  $1 \text{ mA}^2 \text{ cm}^{-1}$  pour Zamanzadeh *et al.*, ce qui est 10 fois plus bas que le placage à basse densité de courant utilisé dans le présent projet ; et  $100 \text{ mA}^2 \text{ cm}^{-1}$  pour Sriraman *et al.*, ce qui correspond à un placage à haute densité de courant. Le placage à haute densité de courant étant généralement plus poreux, cela pourrait expliquer cette différence. Or, le test de Sriraman *et al.* a été fait sur une section avec une épaisseur uniforme, alors que le revêtement étudié par Zamanzadeh *et al.*, plaqué à très basse densité de courant, était poreux. Il n'est donc pas possible d'expliquer cette différence avec les informations disponibles. La microstructure des deux dépôts pourrait être différente, ce qui pourrait causer du piégeage. Quoi qu'il en soit, même la valeur la plus élevée est inférieure à la diffusivité efficace dans le 4340 par près d'un ordre de grandeur. Cela explique l'effet barrière du revêtement de cadmium sur la diffusion d'hydrogène.

Les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans le chrome ne sont pas disponibles dans la littérature. La valeur du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer  $\alpha$  pur pourrait être une première estimation pour le coefficient de diffusion dans le chrome pur, puisque les deux métaux sont de structure cristalline cubique centrée et ont des paramètres de maille similaires :  $a_{Fe} = 2,867 \text{ \AA}$  et  $a_{Cr} = 2,885 \text{ \AA}$  [35]. L'équation 2.10b peut être utilisée pour estimer le coefficient de diffusion effectif à partir des données de solubilité discutées à la section 2.2.2. Pour un piège avec une énergie de piégeage de  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  et une capacité

de  $6500 \mu\text{mol mol}^{-1}$ , le coefficient de diffusion effectif estimé est de  $2,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à la température de la pièce. Lorsque la température est augmentée à  $190^\circ\text{C}$ , le coefficient de diffusion effectif augmente de trois ordres de grandeur. Selon ces estimations, le placage de chrome aurait un effet barrière à la température de la pièce, mais le recuit serait une mesure efficace pour retirer l'hydrogène de la pièce.

### L'effet d'un chargement mécanique sur le transport d'hydrogène

L'application d'un chargement mécanique sur une pièce contenant de l'hydrogène a des effets à plusieurs niveaux. Premièrement, une contrainte de tension crée une dilatation de la matrice métallique. Cette dilatation crée un puits de potentiel. Tel que démontré par Sofronis et McMeeking [43], le puits de potentiel est caractérisé par le 3e terme de l'équation 2.11 :

$$\mu = \mu^0 + RT \ln c_L - \sigma_h \bar{V}_H, \quad (2.11)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique,  $\mu^0$  est le potentiel chimique de référence,  $\sigma_h$  est la contrainte hydrostatique et  $\bar{V}_H$  est le volume molaire de l'hydrogène. Ainsi, le terme à droite de l'égalité dans l'équation 2.8a peut être réécrit selon la loi de Fick en fonction du potentiel chimique :

$$\frac{\partial c_H}{\partial t} + \sum_i N_i \frac{\partial n_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left( D_L \nabla c_L - \frac{D_L c_L \bar{V}_H}{RT} \nabla \sigma_h \right) \quad (2.12)$$

Lorsque le potentiel chimique s'équilibre après l'application d'une contrainte, la concentration d'hydrogène dans les sites cristallins est donnée par l'équation 2.13 :

$$c_L^\sigma = c_L \exp \left( \frac{\sigma_h \bar{V}_H}{RT} \right) \quad (2.13)$$

Pour l'AISI 4340, dont la limite d'élasticité est de  $\sigma_y = 1572 \text{ MPa}$ , les concentrations en tête de fissure pour des contraintes hydrostatiques de  $\sigma_y$  et de  $2,5\sigma_y$  sont respectivement de 3,5 et de 44,0 fois plus élevées que la concentration sans contrainte appliquée.  $2,5\sigma_y$  est un niveau de contraintes typique observé en tête de fissure [43]. Le volume molaire de l'hydrogène dans les aciers est de  $2,0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  [24]

Un second effet de l'application d'un chargement mécanique est l'augmentation du nombre de pièges. Si le matériau est déformé plastiquement, la densité de dislocations augmente, et en retour ces dislocations peuvent piéger davantage d'hydrogène. Ces pièges vident localement la matrice de leur hydrogène, ce qui entraîne la diffusion provenant des zones adjacentes moins sollicitées. Kumnick et Jonhson [44] ont mesuré avec des tests de perméation ces variations

de densité de pièges en fonction du niveau d'écrouissage pour du fer pur. Gao *et al.* [45] ont aussi démontré par la méthode de spectroscopie des ions secondaires la présence de deux pics de concentration d'hydrogène en tête de fissure : le premier à la position du maximum de déformation plastique et le second à la position du maximum de contrainte hydrostatique. Le premier pic est conforme avec le piégeage dans les dislocations et le second avec la concentration en fonction du potentiel chimique, discutée dans le paragraphe précédent.

En plus des mécanismes décrits précédemment, de nombreuses observations rapportées dans la revue de Hirth [24] ont fait état que la perméabilité et la diffusion apparente semblaient accentuées lors de la déformation plastique. Ces différences étaient trop importantes pour s'expliquer en termes d'une augmentation de la diffusion. L'hypothèse privilégiée était que l'hydrogène piégé dans des dislocations était transporté par celles-ci lorsqu'elles étaient mises en mouvement par l'effet de la plasticité. Tien *et al.* [46] ont démontré avec un modèle simple que ce mécanisme pouvait transporter l'hydrogène plus profondément que la diffusion. Plus récemment, Dadfarnia *et al.* [47] ont inclus un terme de transport par les dislocations dans l'équation 2.12. Les calculs des auteurs montrent un enrichissement en hydrogène en tête de fissure qui s'accorde avec des résultats expérimentaux précédents. Le lecteur est référé aux travaux de Dadfarnia *et al.* pour plus de détails.

#### 2.2.4 Mécanismes de fragilisation par l'hydrogène

Les sections précédentes ont établi les mécanismes d'absorption et de transport de l'hydrogène dans une matrice métallique. En particulier, il a été expliqué que la baisse du potentiel chimique, l'augmentation du nombre de pièges et le transport d'hydrogène par les dislocations pouvaient enrichir en hydrogène les zones sollicitées mécaniquement dans une pièce. La présente section explique comment cette concentration d'hydrogène affecte la microstructure et cause éventuellement la rupture de la pièce.

L'étude des mécanismes de fragilisation est l'objet de nombreuses publications récentes, et est le sujet de vives controverses scientifiques et désaccords entre les tenants de théories concurrentes. L'objectif de la présente section n'est pas de faire la revue exhaustive de ces publications, mais de faire un résumé des principaux mécanismes qui pourront aider à l'interprétation des essais mécaniques réalisés sur le type d'acier étudié. Des références sont faites seulement aux publications les plus pertinentes.

La théorie qui a le plus souvent été associée aux aciers à haute résistance comme l'AISI 4340 est celle de la décohésion de la matrice métallique.<sup>1</sup> Troiano, Steigerwald, Johnson *et al.*, dans

---

1. Cette théorie est mieux connue sous son appellation anglaise, *Hydrogen-enhanced decohesion, HEDE*.

une série d'articles publiés dans les années 1950 [2, 48–50], ont observé sur des éprouvettes entaillées fragilisées la formation de fissures à une charge inférieure à leur charge de rupture. Ces fissures, dites sous-critiques, se propageaient de façon discontinue jusqu'à atteindre une longueur critique, à laquelle la fissure se propageait de façon brutale. Les auteurs ont suggéré que la discontinuité de la propagation de la fissure était reliée au temps nécessaire à l'hydrogène pour se transporter par diffusion vers la tête de la fissure. Ils ont aussi proposé que la propagation de la fissure était due à la présence de l'hydrogène interstitiel, qui réduisait la cohésion entre les atomes de fer.

Avec l'avènement du microscope électronique à balayage, il a été observé que les fissures sous-critiques dans les aciers à haute résistance se propageaient en suivant les joints de grains de la phase austénitique mère. Yoshino et McMahon [51] ont fait le rapprochement avec le mécanisme de fragilisation par revenu, qui est causé par la précipitation d'impuretés (P, Mn, Sb, Mn, Si) aux joints de grains austénitiques et qui présente le même type de faciès de rupture. Les auteurs ont trouvé un effet synergique entre la fragilisation par l'hydrogène et la fragilisation par revenu et ont conclu que les deux mécanismes agissaient de la même façon, c'est-à-dire en réduisant la cohésion de la matrice métallique. Comme la matrice est déjà affaiblie aux joints de grains, ces derniers constituent une zone privilégiée pour la propagation de fissure. Les travaux de Bandyopadhyay *et al.* [52] ont par la suite démontré que les mêmes effets étaient observables pour l'AISI 4340. Enfin, les travaux de Jokl, McMahon, Kameda et Vitek [53–55] ont permis de raffiner le modèle de la décohésion. Un résumé de la théorie a été présenté par McMahon en 2001 [56]. Song et Curtin ont avancé une autre explication pour la propagation de fissures par clivage en présence d'hydrogène : selon des simulations de dynamique moléculaire, la présence d'hydrogène en tête de fissure bloquerait l'émission de dislocations, ce qui causerait une transition ductile-fragile à partir d'une certaine concentration d'hydrogène [57].

Une seconde famille de théories a été introduite à la suite d'un article de Beachem [58], traitant de la fractographie d'échantillons fragilisés étudiée à l'aide de la méthode des répliques et d'un microscope électronique à transmission. Beachem a remarqué à haut grossissement la présence de signes de plasticité (cupules, crêtes de déchirement) sur des facettes intergranulaires qui semblaient lisses à moins haut grossissement. Il a suggéré que l'hydrogène pouvait en fait favoriser la plasticité localisée à la tête de la fissure, malgré le terme « fragilisation par l'hydrogène ». Plusieurs théories tentent d'expliquer cette hypothèse de la plasticité.

La théorie plus en vogue, la plasticité localisée favorisée par l'hydrogène<sup>2</sup>, propose que l'hydrogène dissous dans la matrice favorise le mouvement des dislocations, ce qui engendre la plasticité en tête de fissure [59, 60]. L'effet de l'hydrogène sur la mobilité des dislocations a été observé par Robertson *et al.* [61] sur plusieurs types de matériaux mis sous contrainte à l'intérieur d'un microscope électronique à transmission dans lequel de l'hydrogène était introduit. Selon Nagao *et al.* [62, 63], ce type de mécanisme peut expliquer partiellement la présence de fractures intergranulaires dans des aciers tels que l'AISI 4340. Les auteurs ont extrait à l'aide de la méthode du faisceau d'ions focalisé des coupes transversales de faciès de rupture intergranulaires et ont observé une densité de dislocations beaucoup plus importante dans le cas d'échantillons fragilisés que dans le cas de fractures intergranulaires causées par la basse température. Ils ont postulé que les dislocations s'accumulaient aux joints de grains austénitiques sous l'effet de la plasticité et y déposaient l'hydrogène qu'elles transportaient. Cela contribuait à réduire la cohésion aux joints de grains. Ainsi, le mécanisme en cause serait la décohésion favorisée par la plasticité.

Les autres théories sur la fragilisation découlant de la plasticité sont (i) l'émission de dislocations favorisée par l'adsorption<sup>3</sup>, mise de l'avant par Lynch [64, 65]; et (ii) la plasticité favorisée par la génération de lacunes, proposée par Nagumo [66, 67]. Le lecteur est référé aux travaux cités dans ce paragraphe pour plus d'informations.

### 2.2.5 Discussion

La présente section a revu les données de la littérature sur la solubilité, le piégeage et la diffusion de l'hydrogène, ainsi que les mécanismes de fragilisation. Dans tous les cas, pour que la fragilisation se produise, le facteur prépondérant n'est pas la concentration totale d'hydrogène, mais la concentration locale dans les zones sollicitées. Cette concentration dépend de la présence d'hydrogène mobile qui peut s'y transporter. Dans une matrice idéale, l'hydrogène est présent dans les sites interstitiels et est ainsi très mobile. Il est cependant facile à éliminer par un recuit. L'hydrogène qui est piégé avec une grande énergie de liaison, comme l'hydrogène piégé aux inclusions de MnS, ne peut être expulsé par un recuit. Par contre, il ne peut pas non plus être libéré pour diffuser vers les zones sous contraintes. Ces pièges peuvent même avoir un effet bénéfique en capturant de l'hydrogène qui autrement serait libre de diffuser dans la matrice. Cette explication a été proposée par Grendahl *et al.* [68] pour expliquer la plus grande sensibilité à la fragilisation après le placage au cadmium d'un

---

2. Cette théorie est mieux connue sous son appellation anglaise, *Hydrogen-enhanced localized plasticity, HELP*.

3. Cette théorie est mieux connue sous son appellation anglaise, *Adsorption-induced dislocation emission, AIDE*.

lot d'acier 4340 refondu sous vide en comparaison avec un lot fondu à l'air. Ce résultat est contre-intuitif, car le lot refondu sous vide contient moins d'inclusions, et a une meilleure ténacité et de meilleures performances en fatigue.

Le danger provient plutôt de pièges avec une énergie de piégeage intermédiaire. L'application d'une contrainte réduit le potentiel de l'hydrogène intersticiel. Le terme  $\sigma_h \bar{V}_H$  dans les équations 2.11 et 2.13 représente ce puits de potentiel. Une réduction du potentiel de l'hydrogène intersticiel réduit d'autant la différence de potentiel entre l'hydrogène intersticiel et l'hydrogène piégé. L'équation 2.6 peut être réécrite telle que :

$$\frac{\theta_T}{\theta_L(1-\theta_T)} = \exp\left(\frac{E_b - \sigma_h \bar{V}_H}{RT}\right), \quad (2.14)$$

Pour une contrainte hydrostatique en tête de fissure de  $2,5\sigma_y$ , l'énergie effective de piégeage est réduite de  $7,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Si l'énergie du piège est du même ordre de grandeur, il en résulte une redistribution significative de l'hydrogène piégé vers l'hydrogène intersticiel. L'hydrogène redevient ainsi mobile et est libre de causer la fragilisation. Cet effet a été observé par Thomas *et al.* [69] sur de l'Aermet100, qui contient des carbures de type  $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mo})_2\text{C}$  dont l'énergie de piégeage est de  $12 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Pour vider ces pièges et limiter la fragilisation, un recuit d'environ 100 h est requis [17].

Tel que mentionné dans la présente section, les pièges dominants de l'AISI 4340 sont les dislocations et les interfaces martensitiques, dont l'énergie d'activation est de l'ordre de  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Cet acier est donc moins susceptible que l'Aermet100 à cause de ses pièges. Par contre, l'influence du placage est beaucoup moins comprise. Il a été suggéré dans la littérature que le placage de cadmium puisse agir comme source d'hydrogène [17–19]. Cet effet n'a cependant pas été modélisé ni quantifié, et les données nécessaires pour le faire sont rares ou manquantes. De plus, la répartition de l'hydrogène dans une pièce après le placage est peu connue. Dans le cas de chargement électrochimique suivi de placage, Johnson *et al.* [48] ont montré qu'il y avait présence d'un gradient de concentration en surface. Dans le cas où l'hydrogène provient du placage, il est possible d'estimer le taux de dépôt d'hydrogène à la surface à partir des conditions électrochimiques [70]. Cependant, il est difficile d'estimer quelle portion pénètre dans l'acier, puisqu'à mesure que le placage s'épaissit, il agit comme barrière à l'entrée d'hydrogène dans l'acier. Cet effet est confirmé par Zamanzadeh *et al.* [36], qui observent un pic de taux de perméation durant les premières minutes du placage de cadmium. Ces résultats portent à croire que la majorité de l'hydrogène absorbé se trouverait dans le placage. Boodey et Agarwala [71] l'ont démontré indirectement avec la méthode de fusion sous atmosphère inerte en constatant que la quantité d'hydrogène dans les pièces était

proportionnelle à l'épaisseur du placage de cadmium. De la même façon, Schmitt *et al.* [72] ont observé que des éprouvettes fragilisées ne se brisaient plus une fois le revêtement de cadmium enlevé, ce qui illustre le rôle de réservoir d'hydrogène du revêtement. Des mesures directes en spectrométrie d'émission optique par décharge luminescente [73], en spectroscopie d'ions secondaires [74] et en résonance nucléaire N-15 [75] montrent toutefois que l'hydrogène pourrait être piégé à l'interface entre le placage et le substrat.

## 2.3 La mécanique de la rupture en présence d'hydrogène

### 2.3.1 Les régimes de propagation de fissure et le seuil de fragilisation

Les premières théories sur la décohésion, avancées par Troiano *et al.* [2], reposaient sur la notion que la rupture se produisait lorsqu'une combinaison critique de contrainte et de concentration d'hydrogène était atteinte. Bien que cette approche soit exacte, l'analyse des contraintes en tête de fissure est plus aisée en utilisant la mécanique de la rupture. Les premières analyses en fonction de la mécanique de la rupture ont été réalisées par Oriani et Josephic [76, 77] ainsi que Gerberich et Chen [78]. Gerberich et Chen ont introduit la notion de seuil de fragilisation,  $K_{th}$ , en deçà duquel une fissure existante ne se propage pas en présence d'hydrogène. Williams et Nelson [79] ont schématisé le comportement de la vitesse de propagation d'une fissure,  $da/dt$  en fonction du facteur d'intensité de contraintes  $K$  (voir figure 2.5a). Ce type de courbe s'apparente à la courbe de Paris qui caractérise le comportement en fatigue-propagation, à la différence que dans le cas de la fragilisation par l'hydrogène, la fissure se propage en fonction de la durée d'application d'une charge constante et non du nombre de cycles d'application de la charge. Trois régimes de propagation ont été identifiés, avec des comportements distincts :

1. La propagation près du seuil (région I), où l'augmentation rapide de  $da/dt$  en fonction de  $K$  est contrôlée mécaniquement par le phénomène de décohésion ;
2. La propagation en régime permanent (région II), où  $da/dt$  est contrôlée par le transport d'hydrogène vers la tête de la fissure ;
3. La rupture brutale, lorsque  $K$  atteint la ténacité  $K_{Ic}$ . La vitesse de propagation est alors contrôlée par le phénomène de coalescence des microvides.

Une recension des données de la littérature sur le seuil de fragilisation  $K_{th}$  de l'AISI 4340 est montrée à la figure 2.5b. Bandyopadhyay *et al.* [52] ont observé que les valeurs des seuils de fragilisation d'éprouvettes de type WOL (voir section 2.4.2) exposées à une atmosphère d'hydrogène gazeux varient selon trois paramètres principaux, indépendants les uns des autres :

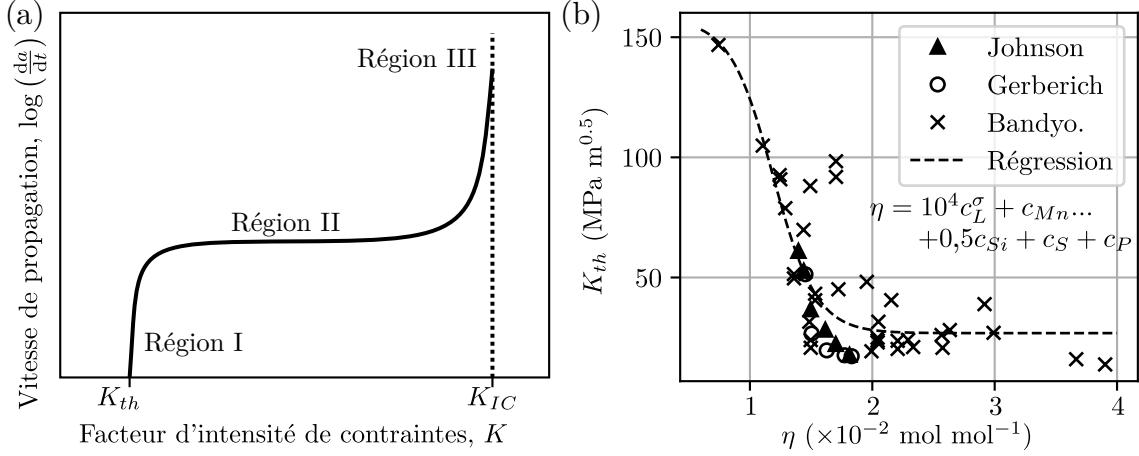


Figure 2.5 (a) : Courbe typique de propagation d'une fissure en présence d'hydrogène. Adapté de Hirth [24]. (b) : Agrégation des données dans la littérature [48,52,78] pour le seuil de fragilisation  $K_{th}$  de l'AISI 4340, en fonction du paramètre  $\eta$ , qui tient compte des concentrations d'hydrogène et d'impuretés et de la limite d'élasticité.

(i) la concentration d'hydrogène, dictée par la pression ; (ii) la concentration d'éléments d'impuretés qui fragilisent les joints de grains ; et (iii) la limite d'élasticité. Les auteurs ont introduit un paramètre, identifié ici comme  $\eta$ , qui tient compte de ces trois facteurs et avec lequel sont corrélées les valeurs de seuil. Les auteurs ont expliqué la plus grande sensibilité à la fragilisation des aciers avec une plus haute résistance par une plus grande concentration d'hydrogène en tête de fissure à cause de la contrainte hydrostatique plus élevée. Dans la figure 2.5b, l'effet de la limite d'élasticité est pris en compte dans le terme  $c_L^\sigma$ , qui est calculé à partir de l'équation 2.13 pour une contrainte hydrostatique de  $2,42\sigma_y$ . La concentration d'hydrogène dans la matrice,  $c_L$ , est calculée à partir de la solubilité dans une atmosphère d'hydrogène à partir de l'équation 2.4. Le paramètre  $\eta$  contient aussi les concentrations atomiques des éléments qui fragilisent le plus les joints de grains : Mn, Si, S et P. Les coefficients ont été obtenus de façon empirique par les auteurs.

Dans le cadre de la présente revue de littérature, deux jeux de données supplémentaires sont rajoutés aux données de Bandyopadhyay *et al.* Le premier jeu de données provient des travaux de Johnson *et al.* [48] sur des éprouvettes cylindriques avec entaille. Les valeurs de  $K_{th}$  pour le jeu de données de Johnson *et al.* proviennent d'un article subséquent de Gerberich et Chen [78], qui ont calculé des facteurs d'intensité de contraintes à l'aide des données de l'article original. Gerberich et Chen ont aussi produit leurs propres résultats à partir d'éprouvettes C(T), et il s'agit du troisième jeu de données présenté à la figure 2.5b. Pour ces deux derniers jeux de données, les éprouvettes ont été hydrogénées par polarisation cathodique dans un bain d'acide sulfurique, avant d'être plaquées avec un revêtement de cadmium dense

et recuites. Dans ce cas, le placage de cadmium a un effet fragilisant négligeable par rapport au chargement cathodique ; il est plutôt utilisé pour empêcher l'hydrogène de quitter la pièce. Quant à lui, le recuit a dans ce cas le rôle non d'enlever l'hydrogène de la pièce, mais de le distribuer à l'intérieur de celle-ci de façon uniforme. Johnson *et al.* [48] ont en effet démontré qu'en présence d'un revêtement de cadmium dense, l'hydrogène demeurait concentré près de la surface à moins qu'un recuit ne redistribue l'hydrogène. Ils ont démontré cela en faisant des essais mécaniques sur des éprouvettes recuites et non recuites auxquelles différentes épaisseurs superficielles avaient été enlevées par usinage.

Pour les deux derniers jeux de données, le calcul de la concentration totale d'hydrogène utilisée pour la construction de la figure 2.5b a été fait par Gerberich et Chen [78] à partir de mesures précédentes de Steigerwald *et al.* [80] de la concentration d'hydrogène à l'équilibre en fonction de la densité de courant appliquée dans un bain d'acide sulfurique. Toutefois, pour calculer  $\eta$ , la concentration à considérer est celle de l'hydrogène interstitiel, puisque c'est celui-ci qui est libre de diffuser et de causer la fragilisation. Pour ce faire, les ratios d'occupation des pièges et de matrice ont été calculés dans le cadre de la présente revue de littérature à l'aide de l'équation 2.6, en utilisant une énergie de piégeage de  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$ , correspondant à l'énergie de piégeage de l'hydrogène dans les dislocations, tel que discuté à la section 2.2.2. Pour estimer les concentrations correspondantes, la capacité des pièges a été fixée à  $440 \mu\text{mol mol}^{-1}$  soit la concentration de saturation mesurée par Steigerwald *et al.*

La courbe de régression choisie est une fonction logistique, soit une courbe de type sigmoïde. Cette courbe a été choisie pour représenter la tendance des résultats de se répartir entre un plateau haut et un plateau bas, séparés par une zone avec une pente plus élevée. La courbe de régression obtenue est donnée par l'équation 2.15 :

$$K_{th} = K_0 + \frac{K_1 - K_0}{1 + \exp(-\alpha(\eta - \eta_0))}, \quad (2.15)$$

où  $K_0 = 26,8 \text{ MPa m}^{0,5}$  est le plateau inférieur,  $K_1 = 157,7 \text{ MPa m}^{0,5}$  le plateau supérieur,  $\alpha = -5,7$  est un facteur d'échelle horizontal et  $\eta_0 = 0,012 \text{ mol mol}^{-1}$  est la position du point d'inflexion de la courbe.

Cette analyse montre que malgré les géométries d'échantillon, les conditions de chargement, les compositions chimiques et les limites d'élasticité différentes, les résultats produits par plusieurs analyses indépendantes suivent assez bien la même tendance. Certaines limites existent cependant à l'utilisation de ce type de données pour générer des modèles prédictifs utilisables dans l'industrie. En effet, la concentration et la distribution d'hydrogène ne sont pas facilement mesurables dans l'acier ; dans le cas présent, ces données ont été calculées en comparant

les paramètres d'hydrogénéation contrôlables (densité de courant, pression d'hydrogène) avec des résultats de la littérature obtenus pour des conditions semblables. De plus, un recuit a été fait après le chargement pour uniformiser le profil de concentration, ce qui n'est pas pour des déviations observées dans un contexte industriel.

### 2.3.2 Initiation des fissures sous-critiques

Si la contrainte et la concentration d'hydrogène sont assez importantes à un même endroit, une fissure se forme. Dans le cas d'aciers martensitiques, l'accumulation d'hydrogène cause la décohésion des interfaces microstructurales, dont principalement joints de grains de la phase austénitique mère. Le point d'initiation précis de la fissure correspond au maillon le plus faible de la microstructure. Les inclusions non métalliques sont des sites propices, puisqu'elles présentent une discontinuité dans la microstructure en plus d'un point où l'hydrogène et les dislocations peuvent s'accumuler. Murakami *et al.* [81] ont en effet observé sur des éprouvettes de traction que la rupture en présence d'hydrogène s'initiait à des particules d'alumine.

Par contre, en présence d'une concentration de contraintes comme dans le cas d'une éprouvette entaillée sur sa circonférence, le volume sollicité est diminué. Ainsi, la probabilité qu'une inclusion non métallique agisse comme site d'initiation de fissure est moins grande. Dans ce cas, des défauts microstructuraux plus petits et finement dispersés agissent comme sites d'initiation, tels que les interfaces entre les bâtonnets de martensite ou les carbures. Dans le cas de l'AISI 4340 étudié dans la présente thèse, les carbures  $\epsilon$ , très finement dispersés dans la microstructure martensitique, sont les sites probables d'amorce des fissures [82]. Ces sites d'initiation sont toutefois trop petits pour être identifiables avec un microscope électronique à balayage, ce qui rend cette hypothèse difficile à confirmer.

### 2.3.3 Mécanismes de propagation des fissures sous-critiques et aspects fractographiques

Les observations réalisées par Troiano [2], Barth [83] et Steigerwald [49, 80] ont révélé les aspects fondamentaux de la propagation de fissures sous-critiques en présence d'hydrogène. Premièrement, des mesures de complaisance [83], de résistance électrique [2] ou d'émissions acoustiques [84] ont montré que la fissure se propageait de façon discontinue. Le délai entre les différentes marches de propagation correspondait au temps de diffusion sur une distance de l'ordre de la zone plastique [49]. De plus, une variation de la température faisait varier le délai de façon prévisible en fonction de la variation du coefficient de diffusion selon la loi d'Arrhenius [80, 83]. Les vitesses de propagation mesurées sur des éprouvettes C(T) en fonction de la température varient de la même façon [85].

Ainsi, la propagation d'une fissure sous-critique en présence d'hydrogène est en fait un cycle continu d'amorçages et d'arrêts : (i) l'hydrogène se concentre en tête de fissure, dans la zone où la contrainte hydrostatique est élevée, (ii) une fissure s'amorce à un défaut microstructural, (iii) la fissure se propage d'une longueur du même ordre de grandeur que la taille de la zone plastique, et (iv) la fissure s'arrête, car il n'y a plus assez d'hydrogène dans la zone plastique pour permettre la décohésion de la matrice. Il est probable que la propagation de fissure se fasse par la coalescence de la fissure principale avec des fissures secondaires initiées en amont de la tête de fissure. L'initiation en amont de la surface a été observée expérimentalement par Page et Gerberich [84] pour des éprouvettes chargées cathodiquement et par Hirose et Mura [86] pour des éprouvettes exposées à un milieu fragilisant aqueux. Pour les éprouvettes exposées à un milieu aqueux, le site d'amorce de la fissure était plus près de la surface que la zone de contrainte hydrostatique maximale. Cette différence est probablement due au fait que l'hydrogène provient de la surface et que la présence d'un gradient élevé de concentration d'hydrogène peut causer l'amorçage avant que le front de concentration ne parvienne au point de contrainte maximale. Les résultats de Page et Gerberich et de Hirose et Mura ont toutefois été obtenus sur des éprouvettes C(T) avec des fissures artificielles créées par des entailles dont le rayon de courbure était contrôlé par usinage. D'autres auteurs ont tenté les mêmes observations sur des fissures réelles, mais n'ont pas réussi à démontrer que la fissure secondaire s'initiait en amont de la fissure principale [87, 88]. Cette observation était cependant difficilement réalisable vu la petite taille de la zone plastique dans une fissure réelle.

Lors de la propagation de fissures, le mode de propagation peut être illustré par une analogie entre la taille de la zone plastique et la taille de la zone sollicitée discutée à la section 2.3.2. Pour une fissure en déformations planes soumise à un facteur d'intensité de contraintes  $K$  et dans une situation où la mécanique de rupture linéaire élastique est applicable, la taille de la zone plastique,  $2r_{0\epsilon}$  est donnée par l'équation 2.16 :

$$2r_{0\epsilon} = \frac{1}{3\pi} \left( \frac{K}{\sigma_y} \right)^2 \quad (2.16)$$

Ainsi, pour l'AISI 4340 revenu à basse température, avec une limite d'élasticité de 1572 MPa et un seuil de fragilisation  $K_{th}$  d'approximativement 20 MPa m<sup>0,5</sup>, la taille de la zone plastique est d'environ 17 µm. Pour le même acier revenu à plus haute température, considérant une limite d'élasticité de 1340 MPa m<sup>0,5</sup> et un seuil de propagation de 48 MPa m<sup>0,5</sup>, la zone plastique a une dimension approximative de 140 µm. Cet exemple est tiré de l'analyse de Gerberich *et al.* [85].

La figure 2.6a illustre le mécanisme de propagation de fissure pour le cas de l'AISI 4340 à plus haute résistance. La taille de la zone plastique est du même ordre de grandeur que la dimension des joints de grains austénitiques. Les inclusions de MnS sont assez grossièrement dispersées pour qu'il y ait peu de probabilités d'en trouver à l'intérieur de la zone plastique. Les sites d'amorce favorisés sont ainsi les carbures situés sur les interfaces des cristaux de martensite. La fissure se propage de façon intergranulaire en vertu du phénomène de décohésion. Si aucun joint de grain n'est orienté de façon adéquate, la fissure peut aussi se propager en mode dit « quasi-clivage » [85]. Ce mode de rupture est transgranulaire par rapport aux joints de la phase austénitique, mais intergranulaire par rapport aux cristaux de martensite [89, 90]. Il est habituellement identifiable par la présence de formes allongées correspondant aux cristaux de martensite (voir figure 2.7b).

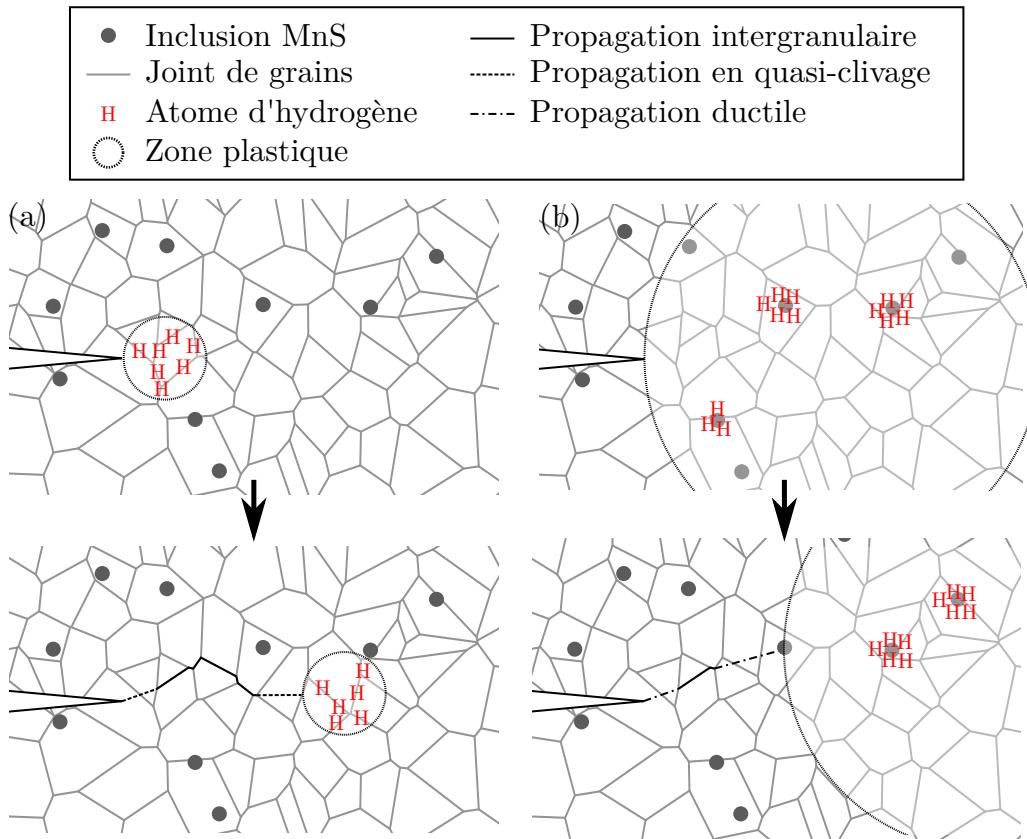


Figure 2.6 Illustration des modes de propagation de fissures typiques pour un acier de type AISI 4340 ayant subi (a) un revenu à basse température ; et (b) un revenu à haute température. Les joints de grains montrés sont les joints de grains de la phase austénitique mère. Basé sur l'analyse de Gerberich *et al.* [85].

Le cas de l'AISI 4340 revenu à plus haute température est montré à la figure 2.6b. La zone plastique contient plusieurs inclusions non métalliques, qui peuvent agir comme sites d'initiation de fissures. Le facteur d'intensité de contraintes est assez élevé pour que le mécanisme de coalescence des microvides soit activé. La décohésion des joints de grains orientés favorablement peut aussi avoir lieu. Il en résulte un faciès de rupture mixte contenant des facettes intergranulaires et des cupules [85].

Les faciès de rupture correspondant aux modes de propagation (intergranulaire, quasi-clivage ou ductile) sont montrés à la figure 2.7. Le mode activé dépend de nombreux facteurs, dont le facteur d'intensité de contrainte appliqué, la vitesse de chargement et le degré d'affaiblissement des joints de grains [91]. Le mode intergranulaire implique très peu de déformation plastique, donc dissipe peu d'énergie et survient à bas  $K$ . Au contraire, le mode ductile se déroule à haut  $K$ , et la déformation plastique généralisée dissipe beaucoup d'énergie. Le mode de quasi-clivage est intermédiaire entre les deux. Les travaux Shibata *et al.* [92] le démontrent de façon éloquente : ils ont reconstruit par stéréographie des modèles numériques en trois dimensions des deux faciès de rupture d'une même éprouvette et les ont superposés virtuellement en observant quelles portions étaient en contact en fonction de l'écartement entre les deux surfaces. Les facettes intergranulaires étaient visibles à partir d'une séparation entre les deux faces d'environ 15  $\mu\text{m}$  et étaient toutes séparées lorsque la distance entre les faces atteignait 60  $\mu\text{m}$ . La séparation des zones de quasi-clivage s'échelonnait entre 20  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$  et les zones ductiles entre 60  $\mu\text{m}$  et 135  $\mu\text{m}$ . Ainsi, lorsque les facettes intergranulaires étaient toutes séparées, des ligaments ductiles retenaient toujours les faces l'une contre l'autre. Ces résultats illustrent la correspondance entre la propagation de fissures sous-critiques et le mode intergranulaire.

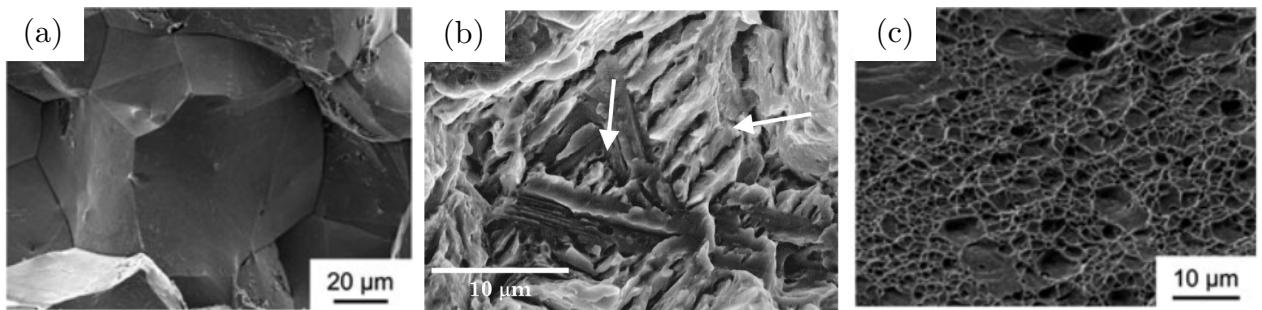


Figure 2.7 Modes de rupture (a) intergranulaire ; (b) quasi-clivage ; et (c) ductile. Les flèches dans l'image (b) indiquent les endroits identifiés par les auteurs comme lieux probables de décohésion entre les cristaux de martensite. Reproduit de Takeda *et al.* [93] et de Thomas *et al.* [69], avec permission de Springer.

### 2.3.4 Discussion

La première partie de cette section était consacrée à l'établissement du cadre théorique de la mécanique de la rupture en présence d'hydrogène. Il s'agit de la base théorique sur laquelle s'appuie la présente thèse, qui vise la mesure du seuil de fragilisation par l'hydrogène  $K_{th}$ . Il a été observé que ce seuil était assez bien caractérisé pour l'AISI 4340 lorsque les conditions de fragilisation étaient contrôlées et que la concentration d'hydrogène était connue. Cependant, la section 2.2.5 a montré que ce n'était pas le cas pour la fragilisation en milieu industriel, d'où la pertinence des présents travaux.

La seconde partie de cette section a revu le mécanisme d'initiation et de propagation des fissures sous-critiques. Le lien a été fait entre la microstructure, l'état des contraintes, la présence d'hydrogène et le mode de propagation de fissures. Cela a permis d'expliquer la présence de facettes intergranulaires lors de la fragilisation par l'hydrogène. Cette section a aussi mis en évidence la correspondance entre le mode de propagation intergranulaire et la croissance sous-critique des fissures. Cette hypothèse est importante dans le cadre des présents travaux.

## 2.4 Revue des essais mécaniques utilisés pour la détection de la fragilisation

Les essais mécaniques utilisés pour mesurer la fragilisation par l'hydrogène sont nombreux. Dans la présente section, il est proposé de les catégoriser en fonction des paramètres suivants : (i) la source de l'hydrogène ; (ii) la géométrie de l'échantillon ; et (iii) la méthode d'application de la charge. Des résultats de la littérature obtenus avec ces méthodes sont rapportés dans les paragraphes suivants.

### 2.4.1 La source de l'hydrogène

**Fragilisation interne** : Dans le cas où l'hydrogène est introduit dans la pièce avant l'essai mécanique, la fragilisation est dite interne (*Internal hydrogen embrittlement, IHE* en anglais). Lorsque la fissure se propage, l'hydrogène se déplace depuis la position qu'il occupait après que le processus de fragilisation ait été complété. Ce type de fragilisation correspond à la problématique du présent projet : l'hydrogène est introduit lors du placage et l'essai mécanique se déroule par après. Dans la littérature, l'hydrogène est souvent introduit de façon contrôlée pour que la quantité d'hydrogène et sa distribution soient connues. L'hydrogène est introduit en plaçant la pièce dans une atmosphère d'hydrogène [62, 82, 94] ou par polarisation cathodique en présence d'un électrolyte. Les électrolytes les plus courants sont l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), avec ou sans poison de recombinaison [48, 78, 83, 85], l'hydroxyde de so-

dium ( $\text{NaOH}$ ) [95,96], l'hydroxyde de calcium ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) [69] ou le thiocyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) [81,97]. Des revêtements de cadmium [78,85,95] ou de zinc [97] peuvent être appliqués pour bloquer la désorption d'hydrogène avant l'essai. Un recuit est parfois réalisé pour uniformiser la distribution d'hydrogène [48,78,85].

**Fragilisation externe** : Lorsque la pièce est en présence du milieu fragilisant durant l'essai mécanique, la fragilisation est dite externe (*Environmental hydrogen embrittlement, EHE* en anglais). Dans ce cas, l'hydrogène qui cause la propagation est déposé en continu à la surface de la fissure. Ce type d'essai reproduit les conditions de fragilisation auxquelles les pièces sont exposées durant leur vie utile. Les milieux typiques sont l'hydrogène gazeux [52,98,99], l'acide sulfurique [100], le thiocyanate d'ammonium [97] ou l'eau salée (la salinité est généralement celle de l'eau de mer, soit  $35 \text{ g l}^{-1} \text{ NaCl}$ ) [68,95,101–105]. Les pièces testées en milieu aqueux peuvent être polarisées cathodiquement par l'application d'un potentiel [100,104] ou par couplage galvanique, par exemple lors de la corrosion du revêtement de cadmium [68,106]. Des tests peuvent aussi être réalisés en milieu salin sans polarisation cathodique. Dans ce cas, la tête de la fissure est anodique et la fissure peut avancer par dissolution (corrosion sous contrainte, ou *stress-corrosion cracking, SCC*, en anglais). Certaines études ont cependant montré que la dissolution de la tête de la fissure cause une acidification locale et une baisse du potentiel entraînant la formation de zones cathodiques. De l'hydrogène est généré à ces zones, causant la fragilisation par l'hydrogène ; cet effet peut être prédominant par rapport à la dissolution anodique pour les aciers à haute résistance [107].

#### 2.4.2 La géométrie des échantillons

**Éprouvettes de traction** : Des éprouvettes de traction standard ont été utilisées par certains chercheurs afin de comparer les propriétés mécaniques des éprouvettes fragilisées avec celles des éprouvettes non fragilisées. Des indices de fragilisation peuvent être calculés à partir des rapports entre les propriétés d'échantillons fragilisés et non fragilisés. Kagay *et al.* [100] ont observé avec des échantillons en Inconel 718 que la propriété la plus affectée par la fragilisation par l'hydrogène était allongement à la rupture, suivie par la réduction de la section et la résistance à la traction. La limite d'élasticité n'était pas affectée.

**Éprouvettes cylindriques entaillées** : Les éprouvettes cylindriques avec une entaille circonférentielle, dont celles étudiées dans le cadre du présent projet, ont fait l'objet de nombreuses publications. Les contraintes ont une grande triaxialité à la racine de l'entaille, ce qui rend ce type d'éprouvettes sensibles à la fragilisation. Les facteurs de concentration de contraintes  $k_t$  utilisés dans la littérature varient typiquement entre 2 et 6 ; les éprouvettes utilisées pour les essais standards de 200 h ont un  $k_t$  de 3,3 [108]. Plus  $k_t$  est élevé, plus

la contrainte à la rupture est réduite en présence d'hydrogène par rapport à une éprouvette non fragilisée. Cette tendance a été observée sur l'AISI 4340 par Liu *et al.* [98] et par Wang *et al.* sur l'AISI 4135 [109–111]. Pour des  $k_t$  plus élevés que 6, Lee [112] a montré que l'état de contraintes se rapprochait de l'état de déformations planes et qu'il était possible de calculer le facteur d'intensité de contraintes  $K$ . Il est aussi possible de calculer le facteur d'intensité de contraintes à partir d'une fissure annulaire créée par fatigue en flexion rotative [98].

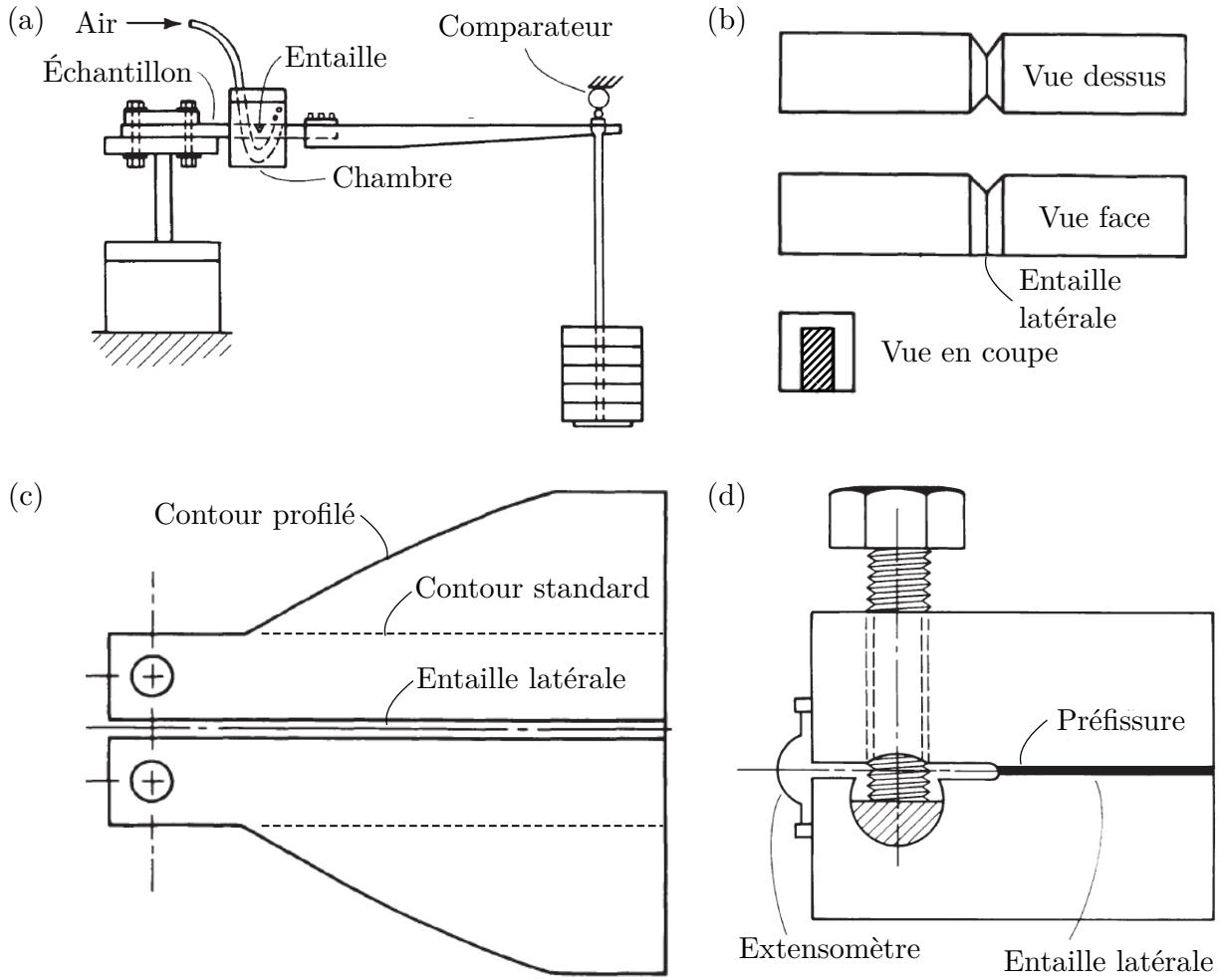


Figure 2.8 Quelques géométries typiques d'essais de fragilisation par l'hydrogène et de corrosion sous contrainte. (a) Montage de la poutre en porte-à-faux (*Cantilever beam, CB*) ; (b) Échantillon Charpy avec entailles latérales ; (c) Poutre en porte-à-faux double (*Double cantilever beam, DCB*). La géométrie standard ( $K$  croissant) est montrée en pointillés, et la géométrie profilée ( $K$  constant) est montrée en traits pleins ; (d) Échantillon à ouverture fixe (*Wedge-opening load, WOL*). Adapté et traduit de Katz et Tymak [113] avec la permission d'ASM International.

**Éprouvettes de flexion entaillées :** Les normes ASTM F519 (éprouvettes de type 1e) et ASTM F1940 spécifient des éprouvettes entaillées pour la flexion en 4 points. Les résultats sont comparés entre des éprouvettes fragilisées et non fragilisées [62, 82, 104]. Des éprouvettes de ce type sont aussi utilisées pour le montage en poutre à porte-à-faux, tel que montré à la figure 2.8a. La superposition d'une concentration de contraintes causée par l'entaille sur la fibre en traction de l'éprouvette donne à cette géométrie une plus grande sensibilité à l'amorce de fissures que pour les éprouvettes cylindriques entaillées. Des entailles latérales peuvent être usinées pour augmenter la sensibilité (voir figure 2.8b [101]). Enfin, ces éprouvettes peuvent être préfissurées pour mesurer des facteurs d'intensité de contraintes [95].

**Éprouvettes fissurées pour la mécanique de la rupture :** Ces éprouvettes sont utilisées pour mesurer les facteurs d'intensité de contraintes  $K$  en présence de milieux fragilisants. Leur configuration dépend du type de test réalisé. Lorsque la fissure se propage dans une éprouvette C(T) à charge constante,  $K$  augmente. Pour une augmentation moins rapide de  $K$ , l'éprouvette peut être allongée dans la direction de croissance de la fissure. Ce type d'éprouvette est nommé poutre en porte-à-faux double (*Double cantilever beam, DCB*, figure 2.8c). Les éprouvettes DCB peuvent aussi avoir des côtés profilés, de façon à ce que le ratio intensité de contrainte/charge soit constant. L'éprouvette WOL, quant à elle, est chargée à l'aide d'un boulon (figure 2.8d).

#### 2.4.3 Les types de chargements

**Charge constante :** Ce type de chargement est utilisé pour les essais standards de 200 h, où l'on cherche à savoir si l'éprouvette résiste à une charge de 75 % de sa capacité durant cette durée. Le résultat du test est binaire, mais il est possible de comparer les durées sous charge avant bris [48, 83, 97, 106, 114]. Selon les résultats de Johnson *et al.* [48], plus la charge est basse, plus l'éprouvette résiste longtemps avant de se briser, et à un certain point, il n'y a plus de bris. Le test de la poutre en porte-à-faux met ce principe en application pour mesurer le seuil d'intensité de contraintes  $K_{th}$  en deçà duquel la propagation de fissures ne se produit pas [113]. Plusieurs éprouvettes de flexion préfissurées sont exposées au milieu fragilisant en présence de différents chargements successifs décroissants, jusqu'à ce que les éprouvettes ne se brisent plus. La difficulté est de fixer un délai d'attente approprié pour les éprouvettes qui ne brisent pas. Des délais de 15 000 h ont été observés dans certains cas [113].

**Déplacement constant :** Lorsqu'un déplacement est appliqué sur une éprouvette fissurée et que le facteur d'intensité de contrainte est supérieur au seuil de propagation  $K_{th}$ , la fissure se propage. Cela est visible par une baisse de la force mesurée due à l'augmentation de la complaisance. Il est alors possible de mesurer le seuil de fragilisation  $K_{th}$  en calculant

le facteur d'intensité de contraintes au moment où la fissure est arrêtée. Cela a été fait principalement sur des éprouvettes WOL [19, 52, 99], C(T) [102], DCB [103, 115] ou de flexion entaillées et préfissurées [95]. Comme pour le test de la poutre en porte-à-faux, la difficulté réside dans le choix du délai à attendre avant de conclure à l'arrêt de la fissure. Des délais du même ordre de grandeur que ceux nécessaires pour le test de la poutre en porte-à-faux peuvent être nécessaires.

**Charge incrémentale par paliers :** La durée et l'ampleur des campagnes d'essais basés sur la charge ou le déplacement constant ont justifié le développement de méthodes plus rapides et moins coûteuses pour mesurer le seuil de propagation des fissures. Raymond et Crumly [101] ont proposé une méthode dans laquelle la rotation d'un boulon augmente à chaque heure le déplacement appliqué sur une éprouvette de flexion entaillée. Les applications de charge sont faites manuellement et le déplacement est maintenu constant entre les différentes applications de charge. Le test est terminé lorsqu'une baisse de la charge est observée, signe de propagation de fissure. Une version modifiée de ce test est décrite dans la norme ASTM F1624, dans laquelle plusieurs essais successifs sont réalisés et où la grandeur des incrémentations de charge est diminuée à chaque nouvel échantillon en fonction du résultat précédent. Peu de résultats ont été rapportés dans la littérature avec ce type d'essais. Bien que la norme permette d'utiliser des éprouvettes fissurées, les données se limitent à des éprouvettes cylindriques entaillées [100, 105] ou de flexion entaillées [19, 101, 104, 116].

**Charge incrémentale monotone :** Alternativement au chargement par paliers, il est possible de charger les pièces avec un taux de chargement constant. Ces essais sont réalisés à des taux de chargement inférieurs aux essais de traction conventionnels, soit entre  $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$  et  $1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Ce type d'essais est principalement utilisé pour comparer les résistances avec et sans fragilisation d'éprouvettes cylindriques entaillées [96–98, 100, 105, 111], d'éprouvettes de flexion entaillées [62, 82] et d'éprouvettes lisses [96, 100]. Ce test a aussi été appliqué à des éprouvettes fissurées [17, 69, 94, 99, 102, 103] avec les taux de chargement les plus bas de l'ordre de  $1 \times 10^{-4} \text{ MPa m}^{0.5} \text{ s}^{-1}$ . Cet essai est décrit dans la norme ASTM G129.

#### 2.4.4 Discussion

Un point saillant de la présente section est que les résultats des essais pour la mesure de la fragilisation interne utilisent des méthodes pour contrôler et uniformiser la concentration d'hydrogène dans la pièce. Principalement, un chargement électrochimique est réalisé et un placage est appliqué pour empêcher l'hydrogène de sortir de la pièce. Les essais réalisés dans

des conditions industrielles sont très rares. La plupart de ces études concernent seulement des éprouvettes cylindriques entaillées pour lesquelles l'on mesure le délai sous charge avant bris [15, 18, 106] ou le résultat binaire de l'essai de 200 h [72].

À propos des éprouvettes cylindriques entaillées, bien que les essais avec ces éprouvettes sont relativement courants, l'état des contraintes dans ce type de géométrie a peu été exploré. Typiquement, des facteurs de concentration de contraintes élastiques,  $k_t$ , sont calculés. Les éprouvettes cylindriques entaillées étudiées dans la présente thèse sont fabriquées d'acières avec une résistance à la traction de plus de 1800 MPa. Or, si on rapporte la charge typique à la rupture de 38 kN sur le diamètre de la section réduite, une contrainte moyenne de plus de 2400 MPa est obtenue. Une contrainte aussi élevée ne peut être atteinte sans qu'il y ait présence de plasticité importante. Aucune analyse de contrainte élastique-plastique n'est disponible, qui permettrait de mieux comprendre le mode de rupture de ces éprouvettes et de mieux transposer les résultats de cet essai mécanique à des pièces industrielles réelles.

Pour des éprouvettes fissurées, une seule étude trouvée mesure le seuil de fragilisation dans des conditions de placage industrielles. Il s'agit d'un article de Zhong-Zhuo *et al.* [19], publié en 1982. Dans l'étude, des éprouvettes WOL sont plaquées au cadmium dans un bain contenant des brillanteurs. Les auteurs observent une diminution initiale du facteur d'intensité de contraintes à la rupture après 2,5 h de recuit en comparaison avec les éprouvettes non recuites, suivie d'un recouvrement des propriétés après un recuit de 20 h. Ces résultats sont toutefois difficilement utilisables, car (i) ils ont été effectués sur un acier très peu étudié, dont la composition chimique (0,35 %C–1,14 %Si–1 %Mn–1,22 %Cr, pourcentages massiques) se rapproche de celle de l'acier soviétique 35KHGSA [117]; (ii) trop peu de détails sont donnés sur la procédure utilisée pour calculer  $K_{th}$ ; et (iii) la présence de brillanteurs s'éloigne des conditions industrielles actuelles.

La mesure du seuil d'intensité de contrainte en cas de fragilisation interne avec des éprouvettes fissurées présente certaines ambiguïtés : comment tenir compte de la distribution d'hydrogène à l'intérieur de la pièce ? Si l'hydrogène est concentré près de la surface, comment s'assurer que l'environnement à la tête de la préfissure soit représentatif de l'ensemble de la pièce ? Le fait de répartir l'hydrogène également dans la pièce a l'effet de s'éloigner des conditions réelles. Il faut tenir compte de ces considérations en déterminant la stratégie de préfissuration. La plupart des auteurs effectuent la préfissuration dans l'air avant le chargement [69, 78, 85, 94]. La représentativité de l'atmosphère en tête de fissure est alors assurée en répartissant l'hydrogène à l'aide d'un recuit ou en chargeant suffisamment longtemps pour obtenir une concentration uniforme. Au contraire, Zhong-Zhuo *et al.* [19] et Dautovich et Floreen [95] ont effectué la préfissuration après la fragilisation. Dans ce cas, des précautions doivent être prises

pour (i) faire la préfissuration rapidement et tester dès que possible, afin de limiter la perte d'hydrogène par les faces de la fissure; et (ii) s'assurer que l'éprouvette soit suffisamment mince par rapport à la taille du gradient de concentration. Préfissurer après le placage se rapproche davantage des cas réels, où les fissures se développent pendant la durée de vie des pièces et ne sont pas nécessairement présentes avant le placage.

En ce qui a trait aux différents modes de chargement, il apparaît que les résultats sont semblables d'un à l'autre pour les besoins du projet. Une étude interlaboratoire récente a validé, sur des aciers AISI 4135, que les essais à charge constante et les essais à charge incrémentale monotone donnaient des résultats équivalents [97]. Cela confirme des résultats précédents [99, 103]. Certaines études récentes comparant les essais à charge incrémentale monotone à des essais par charge incrémentale par paliers, et cette dernière méthode était apparemment légèrement plus conservatrice [100, 105]. Par contre, les auteurs utilisaient la valeur de la charge du dernier palier complet et ne tenaient pas compte de la durée dans le palier le plus élevé, contrairement aux consignes de la norme ASTM F1624. Plus de détails sur la procédure sont donnés à la section 4.2.4. Gosheva *et al.* [105] rapportent par ailleurs que la méthode de chargement par paliers donne les mêmes résultats que le contrôle soit fait en contrainte ou en déplacement. Noter que les résultats énoncés dans ce paragraphe s'appliquent seulement aux aciers à haute résistance. Si la plasticité est importante dans la propagation de fissure, le mode et l'historique de chargement ont alors une importance [99, 118].

## 2.5 Points saillants de la revue de littérature

La revue de littérature a permis d'identifier les aspects suivants, sur lesquels s'appuie la définition des objectifs du projet :

1. Les placages de chrome et de cadmium, de par leur bas coefficient de diffusion, ont tous deux des effets fragilisants. Ils piègent à l'intérieur de la pièce l'hydrogène généré lors du placage. Les exigences des normes industrielles en termes de recuit sont questionnables.
2. La diffusion et la solubilité de l'hydrogène dans les métaux sont dominées par le piégeage de l'hydrogène. Dans l'AISI 4340, les pièges dominants sont les dislocations et les interfaces martensitiques, avec une énergie de liaison d'environ  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  et un coefficient de diffusion effectif de l'ordre de  $1 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{s}^{-1}$ . Les données de solubilité dans le chrome ont été réinterprétées pour faire ressortir la présence probable de deux pièges à  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $78 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le

chrome a été estimé à  $2,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à partir de ces caractéristiques de piégeage. Pour le cas du cadmium, la dynamique de piégeage est inconnue et le coefficient de diffusion rapporté dans la littérature varie entre  $4,6 \times 10^{-14} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $4,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

3. La distribution d'hydrogène dans une éprouvette ou une pièce plaquée dans des conditions industrielles est mal connue ; la présence de concentrations importantes d'hydrogène dans le placage de cadmium et à l'interface entre le placage et le substrat sont soupçonnées.
4. Les éprouvettes cylindriques entaillées sont vraisemblablement soumises à de la plasticité importante, mais cet effet n'a jamais été quantifié.
5. Le seuil de fragilisation  $K_{th}$  est défini comme le facteur d'intensité de contraintes minimal en deçà duquel l'on n'observe aucune propagation de fissures sous-critiques. Pour l'AISI 4340, ce seuil est bien caractérisé dans la littérature à condition que la concentration d'hydrogène soit connue et uniforme, ce qui n'est pas le cas pour les situations de fragilisation rencontrées en contexte industriel.
6. La propagation de fissures sous-critiques dans l'AISI 4340 à haute résistance se fait principalement de façon intergranulaire selon les joints de grains de la phase austénitique mère. Le mode de propagation intergranulaire est corrélé avec la croissance de fissures sous-critiques.
7. Peu de résultats d'essais mécaniques sont rapportés dans la littérature pour des cas de fragilisation en contexte industriel. Ceux qui le sont ont été faits sur des éprouvettes entaillées ou ne sont pas directement applicables au cas présent.
8. Dans les méthodes d'essais réalisables sur des éprouvettes fissurées, les modes de chargement par paliers et monotone sont équivalents pour les aciers à haute résistance. En ce qui a trait à la stratégie de préfissuration, la littérature rapporte des cas où elle a été faite avant le placage et d'autres où elle a été faite après.

## CHAPITRE 3 DÉMARCHE SCIENTIFIQUE

### 3.1 Description des objectifs

L'objectif principal, énoncé au chapitre 1, est de **développer de nouvelles stratégies pour quantifier les effets mécaniques de la fragilisation par l'hydrogène d'aciers à haute résistance plaqués dans des conditions industrielles**. La notion de seuil d'intensité de contraintes pour la propagation de fissures sous-critiques a été introduite dans la revue de littérature. Il a été montré que ce paramètre permettait de quantifier le degré de fragilisation par l'hydrogène. Ce seuil est bien caractérisé pour l'AISI 4340 lorsque la concentration d'hydrogène est connue et uniforme dans l'échantillon. Les résultats rapportés ont été obtenus dans un contexte de recherche, où la concentration et la distribution d'hydrogène dans la pièce étaient contrôlées par des procédures bien établies de chargement électrochimique, de placage et de recuit. Or, ces résultats sont difficilement applicables en contexte industriel, compte tenu de la variété de conditions générant la fragilisation, de la difficulté de mesurer la concentration d'hydrogène et de la possible distribution non uniforme de l'hydrogène dans les pièces.

Pour atteindre l'objectif principal, l'approche suivante a été élaborée, qui s'appuie sur 3 objectifs spécifiques :

1. En premier lieu, il est proposé de **développer des méthodes robustes et versatiles pour quantifier la fragilisation par l'hydrogène dans des conditions industrielles**. Deux nouvelles méthodes utilisant des approches différentes sont proposées pour mesurer le seuil de propagation de fissures sous-critiques. La première méthode est basée sur l'utilisation d'éprouvettes C(T), pour lesquelles le facteur d'intensité de contraintes est calculable avec très peu de sources d'erreurs à partir de la charge appliquée. La seconde méthode utilise une approche fractographique pour valoriser les résultats des essais à charge constante déjà réalisés dans l'industrie.
2. Ensuite, il est proposé d'utiliser les méthodes nouvellement développées pour **étudier l'effet du délai entre le placage et le recuit sur la fragilisation par l'hydrogène**.
3. Enfin, pour pouvoir comparer les présents résultats avec les données de la littérature, les généraliser à d'autres situations, et éventuellement proposer des améliorations aux procédures de placage et de recuit, il est proposé d'**explorer l'usage de mesures de**

**désorption thermique et d'outils de simulation numérique pour caractériser l'état et la distribution de l'hydrogène en fonction de la géométrie et des paramètres de placage et de recuit.**

### 3.2 Organisation du projet CRIAQ

Le projet de collaboration CRIAQ comprend trois membres industriels (Bell Helicopter, Héroux-Devtek et Safran) ainsi que cinq professeurs (Myriam Brochu, David Ménard, Sjoerd Roorda, Frédéric Sirois, Martin Viens) associés à trois universités (ÉTS, Polytechnique Montréal et Université de Montréal). Le but général du projet était de développer des méthodes non destructives pour détecter la fragilisation par l'hydrogène. Les rôles principaux de chacun des intervenants sont décrits ci-dessous :

- Prof. Roorda, du département de Physique de l'Université de Montréal, était responsable de la coordination du projet. Dans son groupe de recherche, la méthode de détection de l'hydrogène par résonance nucléaire a été développée avec Jean-Simon Larochelle (étudiant à la maîtrise) et Alexandre Désilets-Benoit (postdoctorant). Un article a été rédigé sur le sujet, pour lequel l'auteur de la présente thèse a contribué en développant une méthode de polissage en biseau permettant de mesurer l'hydrogène à plusieurs profondeurs [75]. Le groupe de recherche de Prof. Roorda a aussi développé la partie matérielle du montage expérimental utilisé pour les mesures de spectroscopie de désorption thermique et réalisé des mesures d'hydrogène par diffraction des neutrons.
- Jonathan Bellemare (étudiant au doctorat), sous la supervision des Profs. Sirois et Ménard, des départements de génie électrique et génie physique de Polytechnique, était responsable des mesures de spectroscopie de désorption thermique, de mesures de pression différentielle, de spectrométrie d'émission atomique de plasma induit par laser (*Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS*) et de mesures électromagnétiques. Jonathan Bellemare a complété l'instrumentation et la programmation du montage de spectroscopie de désorption thermique. Il a aussi conçu les plans expérimentaux de la phase 3 pour obtenir des éprouvettes cylindriques<sup>1</sup> fragilisées auprès des partenaires industriels et effectué lui-même les essais sous charge constante pour cette phase. L'auteur de la présente thèse a collaboré à titre de coauteur dans la rédaction de deux articles par Jonathan Bellemare *et al.* [119, 120], avec des contributions prin-

---

1. Pour la suite du document, l'appellation d'*éprouvettes cylindriques* fera référence aux éprouvettes cylindriques entaillées.

cipalement au niveau des essais mécaniques à charge constante, de la caractérisation métallographique et des observations du placage et des faciès de rupture au microscope électronique à balayage.

- Le groupe de Prof. Viens, du département de génie mécanique de l’ÉTS, avec les étudiants au doctorat Ehsan Mohseni et Hamidreza Shahmiri, était responsable d’essais par ultrasons et électromagnétiques.
- Le groupe de Prof. Brochu, du département de génie mécanique de Polytechnique, dont fait partie l’auteur de la présente thèse, était responsable fournir aux autres groupes de recherche des lots fragilisés à différents degrés. De plus, il était responsable de quantifier le plus précisément possible ce degré de fragilisation à l’aide d’essais mécaniques. Pour ce faire, un banc d’essais a été développé pour la réalisation des essais mécaniques à charge constante. L’auteur de la présente thèse a aussi rédigé les spécifications techniques et plans d’assurance qualité concernant la fabrication et le placage des éprouvettes de la phase 1 et 2, dont celles utilisées par les autres groupes de recherches. Il a aussi participé à l’assurance qualité lors du placage.
- Les partenaires industriels ont chacun fourni des lots d’échantillons entaillés fragilisés. Le placage d’éprouvettes dans des conditions ne pouvant être réalisées facilement chez les partenaires a été réalisé chez des sous-traitants des partenaires industriels (Tekalia et Green Specialties). Les contrats avec les sous-traitants ont été octroyés par Safran et Bell Helicopter. Héroux-Devtek a aussi permis l’accès à son microscope électronique à balayage pour l’observation des faciès de rupture.

### **3.3 Complément de méthodologie**

Les détails de la méthodologie sont donnés dans les prochains chapitres ; la présente section apporte un complément d’information sur l’approvisionnement des échantillons et sur les montages utilisés.

#### **3.3.1 Stratégie d’approvisionnement des échantillons**

L’approvisionnement des échantillons a été réalisé en trois phases principales, résumées au tableau 3.1. La première phase concernait seulement des éprouvettes cylindriques et visait à calibrer les paramètres de placage afin d’obtenir différents degrés de fragilisation. Ces échantillons ont été plaqués chez Héroux-Devtek ; les paramètres étudiés étaient le délai entre le placage et le recuit et l’absence de recuit. Les résultats de cette première phase d’essais se sont révélés nuls, car aucun des échantillons ne s’est brisé lors des essais de 200 h. Les éprouvettes avaient été plaquées à haute densité de courant ( $70 \text{ mA cm}^{-2}$ ), ce qui génère un

placage poreux et non fragilisant, tel que mentionné dans la section 2.1.2. De nouveaux essais ont été réalisés à partir d'éprouvettes plaquées chez Safran, Bell Helicopter et chez un de leurs sous-traitants, Omega (par l'intermédiaire de Green Specialties). Cette fois, le placage a été réalisé à basse densité de courant ( $10 \text{ mA cm}^{-2}$ ) et les paramètres étudiés étaient le délai entre le placage et le recuit et l'absence de recuit. Avec ces nouveaux essais, les éprouvettes non recuites se sont brisées de façon répétable lors de l'essai de 200 h. L'effet du délai entre le placage et le recuit s'est toutefois révélé non concluant. Cela a été discuté dans l'article de Bellemare *et al.* [119].

Tableau 3.1 Liste des lots avec leur utilisation et les numéros de lots de placage correspondants dans l'article 2 le cas échéant. Les paramètres détaillés de placage sont disponibles dans les articles.

Phase	Lot	Plaqué chez	Date	Type	Utilisation
1	1.1	Héroux-Devtek	Mars 2016	Cd poreux	Préliminaire
1	1.2	Green/Omega	Déc. 2016	Cd dense	Article 2 : Cd10-NSB
1	1.3	Safran	Oct. 2017	Cd dense	Article 2 : Cd10-NSB-ANOD
1	1.4	Bell Helicopter	Oct. 2017	Cd dense	Article 2 : Cd10-NSB-5CS
2	2.1	Tekalia	Avr. 2018	Cd dense	Article 1
2	2.2	Tekalia	Sept. 2018	Cd dense	�TS et UdeM
2	2.3	Tekalia	Avr. 2019	Cd dense	Chapitre 5
3	3.1	Héroux-Devtek	Juil. 2018	Cr	Article 2 : Cr40-SB-1CS
3	3.2	Bell Helicopter	Mars 2018	Cd dense	Article 2 : Autres lots

La seconde phase d'approvisionnement visait le lot principal d'éprouvettes, incluant les éprouvettes C(T) nécessaires pour la présente thèse, des éprouvettes cylindriques pour des essais électromagnétiques et des disques pour les essais d'ultrasons et de résonance nucléaire. L'approvisionnement de cette phase représentait certains défis logistiques. Pour pouvoir usiner les éprouvettes C(T), le fournisseur devait utiliser un produit brut extrudé à chaud d'un diamètre de 89 mm, alors que le produit brut habituel pour l'usinage des éprouvettes cylindriques est un produit brut extrudé à froid d'un diamètre de 12,7 mm. Or, la certification des éprouvettes cylindriques pour l'essai de 200 h (ASTM F519) est critique : la norme exige que les résultats d'essais de dureté effectués sur 100 éprouvettes soient tous entre 51 HRC et 53 HRC. La différence des produits bruts était perçue par l'équipe de projet comme un risque pour la certification des lots d'éprouvettes cylindriques. Entreprendre cette certification avec les moyens du projet représentait un risque financier important ; il a donc  t t décidé de sous-traiter l'usinage des éprouvettes et la certification du lot d'éprouvettes cylindriques chez Green Specialties, un fournisseur spécialisé. La certification du lot incluait quatre essais de traction ; les essais de traction ont donc  t t réalisés par le fournisseur et les données ont

été récupérées par le projet. Une fois l’usinage terminé, les échantillons ont été expédiés chez Safran, et le sous-traitant Tekalia a été mandaté pour effectuer le placage. Les dessins de fabrication des éprouvettes sont présentés à l’annexe A.

Outre ces deux phases d’approvisionnement, une partie des éprouvettes utilisées dans les travaux de fractographie ont été plaquées chez les partenaires du projet. Ces éprouvettes ont été plaquées à la suite de plans d’essais réalisés par Jonathan Bellemare dans le cadre de son doctorat. Ce dernier a effectué les essais mécaniques à charge constante et les faciès de rupture ont été récupérés par l’auteur de cette thèse pour l’analyse fractographique. Ces échantillons sont regroupés sous l’appellation Phase 3.

### 3.3.2 Essais mécaniques

Le banc d’essais utilisé pour les essais de traction à charge constante est montré à la figure 3.1a. Ce banc d’essais est équipé d’un actuateur électromécanique contrôlé par une cellule de charge. Un contrôleur module le point de consigne de l’actuateur en fonction de la lecture de la cellule de charge et de la consigne entrée par l’utilisateur sur un ordinateur de contrôle.

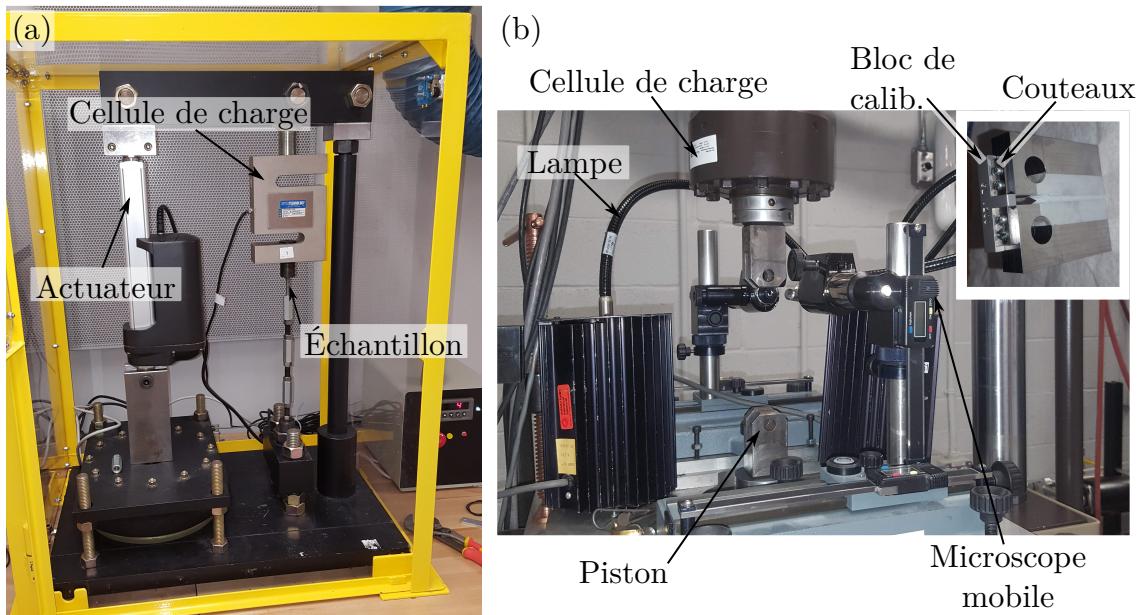


Figure 3.1 (a) Banc d’essais à charge constante (ASTM F519) ; (b) Montage réalisé sur la machine MTS pour la préfissuration et le chargement par paliers (ASTM F1624).

La préfissuration et les essais de chargement par paliers ont été effectués sur un banc d’essais hydraulique. Un microscope mobile consistant en un viseur sur un rail horizontal était

utilisé pour suivre la position de la fissure (voir figure 3.1b). Un extensomètre était fixé sur des couteaux vissés sur l'éprouvette C(T), dont l'écartement était contrôlé par un bloc de calibration.

### 3.3.3 Microscope électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB) est couramment utilisé pour la fractographie et la caractérisation métallographique. Un schéma sommaire est présenté à la figure 3.2. Pour être observé au MEB, l'échantillon est placé dans une chambre sous vide et est bombardé par un faisceau d'électrons. Le faisceau est émis par un canon électrons. Un ensemble d'instruments (lentilles condensatrices, diaphragmes, système de balayage, lentille objectif) assurent que le courant, la position du faisceau, le grossissement, la profondeur de champ et la focalisation sont adéquats. Les différents types d'interaction entre les électrons et la matière permettent une variété de techniques d'observation, dont les suivantes ont été utilisées dans la présente thèse :

1. Les électrons rétrodiffusés sont les électrons incidents dont la trajectoire est déviée par des interactions élastiques avec les noyaux des atomes de l'échantillon. Le MEB est équipé d'un détecteur permettant de mesurer l'intensité du signal généré par ces électrons. Cette intensité est proportionnelle au numéro atomique des atomes avec lesquels l'interaction se produit, ce qui permet d'observer un contraste chimique en fonction de la composition du substrat. Par exemple, dans la figure 4.6c, ce type d'image permet de faire ressortir le contraste entre le placage de cadmium et le substrat d'acier.
2. Lorsque les électrons incidents interagissent avec les électrons des atomes du substrat, ils peuvent éjecter ceux-ci en leur transmettant une partie de leur énergie, ce qui cause l'ionisation de ces atomes. Les électrons de basse énergie générés par ce phénomène sont les électrons secondaires. Leur faible énergie cause leur absorption rapide par le substrat ; ainsi, ceux qui parviennent au détecteur se trouvent près de la surface de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir des images avec une meilleure résolution spatiale. Cette méthode a été utilisée pour générer toutes les fractographies.
3. L'ionisation d'un électron de couche inférieure dans le substrat cause l'émission d'un rayon X par fluorescence. Les énergies possibles du photon émis sont caractéristiques à chaque élément. Un détecteur de rayons X installé sur le MEB permet de cartographier le spectre émis en fonction de la position sur l'échantillon, et par conséquent

la concentration locale de chaque élément. Cette technique est l'analyse dispersive en énergie (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDX*), et a été utilisée pour identifier les inclusions de MnS à la figure 4.1c.

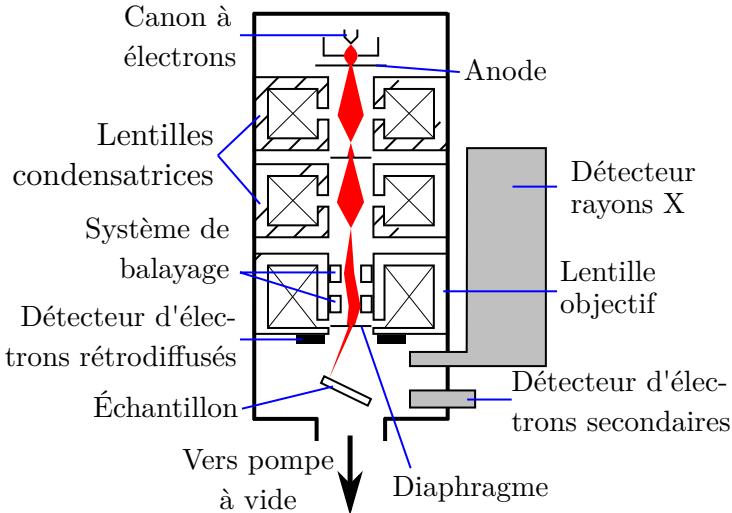


Figure 3.2 Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage et de ses principales composantes. Image adaptée de [121] en conformité avec les termes de la licence Creative Commons.

### 3.3.4 Spectroscopie de désorption thermique

Cette section donne davantage de détails sur le montage de spectroscopie de désorption thermique utilisé au chapitre 4, ainsi que sur la géométrie des échantillons analysés. L'assemblage est montré à la figure 3.3a. Les échantillons à analyser sont installés sur un porte-échantillons en acier inoxydable, fixé sur une tige en céramique. L'assemblage est introduit dans un tube de quartz qui est fermé aux deux extrémités et évacué par des pompes à vide. Le tube de quartz passe à l'intérieur d'une fournaise tubulaire, contrôlée de façon à ce que la température de l'échantillon augmente à une vitesse constante de 2 à 5 °C/min jusqu'à 600 °C. La température et le taux de chauffe maximaux sont limités par la capacité à la fournaise de conserver un taux de chauffe constant à haute température. Lors de la chauffe, un spectromètre de masse mesure le débit d'hydrogène qui dégaze de l'échantillon.

Les figures 3.3b-c montrent la géométrie des échantillons utilisés pour le TDS. Ceux-ci ont été extraits à l'aide d'une tronçonneuse métallographique pour se rapprocher des dimensions montrées. Ils ont ensuite été pesés et mesurés de façon à connaître la masse, le volume et la surface plaquée. Les échantillons provenant des éprouvettes C(T) étaient généralement

des barrettes avec les deux faces opposées plaquées (figure 3.3b), mais selon leur position sur l'éprouvette C(T), ces échantillons avaient parfois une ou trois surfaces plaquées. Les échantillons provenant des éprouvettes cylindriques ont été extraits de la section réduite, et avaient donc un diamètre constant (figure 3.3c).

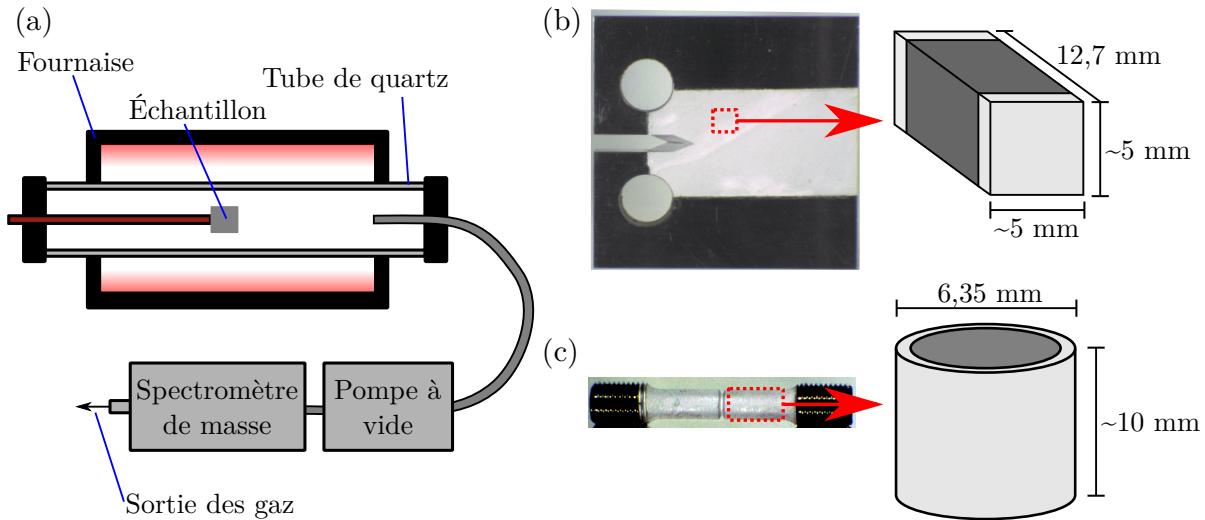


Figure 3.3 (a) Représentation schématique du montage de spectroscopie de désorption thermique et de ses principales composantes. (b)-(c) Schémas d'extraction des échantillons pour analyse TDS.

### 3.4 Stratégie de publication

La présente thèse a donné lieu à la publication de deux articles dans des journaux scientifiques, et des résultats complémentaires sont présentés dans deux chapitres de résultats supplémentaires. Une liste détaillée des publications est présentée à l'annexe B. Les chapitres de résultats sont décrits brièvement dans la présente section.

#### 3.4.1 Article 1 :Internal hydrogen embrittlement of pre-cracked, cadmium-plated AISI 4340 high strength steel with sustained load tests and incremental step-loading tests

Cet article présente la première méthode de l'objectif 1 et répond partiellement aux objectifs 2 et 3. Dans cet article, des éprouvettes C(T) ont été plaquées avec un revêtement de cadmium dense. Les éprouvettes préfissurées ont été testées avec la méthodologie de chargement par paliers. Des résultats de TDS ont aussi été utilisés pour interpréter les résultats. Jonathan

Bellemare a effectué les mesures TDS et fourni les résultats à l'auteur de cette thèse. Les résultats ont ensuite été interprétés selon la méthodologie présentée dans l'article, avec un programme informatique créé par l'auteur de cette thèse.

Cet article a été publié dans la revue *Engineering Fracture Mechanics* en janvier 2020 (article 106773) sous le titre *Internal hydrogen embrittlement of pre-cracked, cadmium-plated AISI 4340 high strength steel with sustained load tests and incremental step-loading tests* [122]. Il est aussi présenté dans cette thèse comme le chapitre 4.

### **3.4.2 Résultats complémentaires à l'article 1 : Éprouvettes avec entailles latérales**

Ce chapitre complète la première méthode de l'objectif 1 ainsi que la réponse à l'objectif 2. Il présente des résultats qui ont été réalisés après la soumission du manuscrit de l'article 1. Des éprouvettes C(T) supplémentaires ont été plaquées dans les mêmes conditions que pour l'article 1, mais des entailles latérales avaient préalablement été usinées sur les éprouvettes pour davantage de sensibilité. Ces résultats sont présentés au chapitre 5.

### **3.4.3 Article 2 : Determination of hydrogen embrittlement stress intensity threshold by fractography**

Cet article présente la seconde méthode proposée à l'objectif 1. Après avoir remarqué que les faciès de rupture des éprouvettes les plus fragilisées avaient tendance à contenir une plus grande surface intergranulaire, l'auteur de la thèse a systématiquement compilé les statistiques fractographiques sur 72 échantillons. Plus de 65 de ces éprouvettes contenaient des zones intergranulaires, dont 47 en avaient plus d'une. Un total de 279 sites intergranulaires ont été observés et mesurés sur plus de 300 fractographies, afin de calculer le facteur d'intensité de contraintes associé à chaque site. Les valeurs minimum et maximum ont été extrapolées avec l'analyse des valeurs extrêmes pour estimer le seuil de propagation et interpréter l'influence de plasticité sur la rupture des échantillons. Cet article a été soumis le 9 mars 2020 à la revue *Acta Materialia*. Il est présenté au chapitre 6.

### **3.4.4 Résultats supplémentaires : Estimation des concentrations d'hydrogène**

Ce chapitre complète la réponse à l'objectif 3. Une recension est premièrement réalisée des résultats des collaborateurs du projet qui sont pertinents pour interpréter la dynamique de désorption d'hydrogène. Ensuite, les données de désorption thermique obtenues sur les

éprouvettes chromées par Jonathan Bellemare sont analysées avec la même méthode que dans l'article 1. Finalement, le dégazage de l'hydrogène dans les éprouvettes cadmiées et chromées est simulé par éléments finis. Ces résultats constituent le chapitre 7.

## CHAPITRE 4 ARTICLE 1 : INTERNAL HYDROGEN EMBRITTLEMENT OF PRE-CRACKED, CADMIUM-PLATED AISI 4340 HIGH STRENGTH STEEL WITH SUSTAINED LOAD TESTS AND INCREMENTAL STEP-LOADING TESTS

**Référence complète**— 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, vol. 223, article 106773, 2020.

**Résumé**— Cadmium-plated high-strength steel parts in aerospace are subject to hydrogen embrittlement (HE). Standard 200-hour sustained-load tests (SLT) detect embrittlement on plated parts; however tests relying on fracture mechanics can improve interpretability and reduce testing times. We measured the invariant threshold for the onset of HE on compact tension samples with the incremental step-loading method. No HE was observed after plating conditions deemed embrittling per SLT, unless a 200-hour preload was applied. We argue that hydrogen is located in or close to the coating, and that the compact samples are too thick to allow a uniform hydrogen profile across the thickness.

**Mots-clés**— hydrogen embrittlement, fracture mechanics, steels, crack growth threshold, intergranular fracture

### 4.1 Introduction

Hydrogen embrittlement (HE) mitigation is costly for manufacturers of electroplated aerospace high-strength steel parts. Processes such as cadmium-cyanide plating generate hydrogen as a by-product [10], which either dissolves as interstitial hydrogen, becomes trapped in grain boundaries, inclusions or carbides [22,24], or remains in the coating [71,119]. To prevent HE, common practice is to bake the plated parts for 24 h at 190 °C, providing thermal energy that helps hydrogen detrap and diffuse out of the part while not approaching the steel tempering and cadmium melting temperatures [16,17]. However, the large initial hydrogen concentration in the plating causes a transient migration of hydrogen inside the steel at the beginning of the bake; equilibrium is eventually reached and the hydrogen finally leaves the part [18,71]. For this reason, the efficiency of baking is still subject to controversy. The effect of the delay between plating and baking is also an unresolved question. It is generally believed that a

long delay is deleterious for embrittlement : indeed, industry standards dictate a maximum delay of 4 h [16]. However, this supposed effect has not been explained in the literature and the few studies on the subject report contradictory results [18, 20].

Batches of plated parts are certified as exempt of embrittlement with a 200-hour sustained-load test (SLT), which is performed on circumferentially-notched control samples subjected to production plating conditions. This test has several drawbacks : (i) it is performed on air-melted AISI 4340 steel, which is of inferior cleanliness in comparison with production parts, possibly leading to overly conservative results ; (ii) it lasts more than a week, during which many parts can be damaged ; and (iii) the sample geometry generates complex stress states that are difficult to interpret within the fracture mechanics framework.

Test methods based on fracture mechanics have the potential to assess quantitatively the level of embrittlement damage. The apparent toughness  $K$  of a cracked sample subject to HE depends on the local hydrogen concentration at the crack tip, which in turn depends on loading history and environment. Applying a stress intensity to a crack tip will cause hydrogen to diffuse in the stressed zone until it reaches its equilibrium concentration [24, 70]. In worst-case loading conditions, the loading rate is low enough so that the equilibrium hydrogen concentration is always maintained until failure. The invariant threshold for the onset of HE  $K_{th}$  is the toughness measured when hydrogen concentration at the crack tip is in equilibrium [107]. If a stress intensity above  $K_{th}$  but below the fracture toughness  $K_{Ic}$  is applied, the crack will grow subcritically in a stable manner [50]. In high-strength martensitic steels, the prior-austenite grain boundaries will act as preferential propagation paths for subcritical cracks due to the presence of segregated impurities. This results in fracture surfaces of intergranular appearance [56, 123].

Studies on thershold stress or stress intensity for high-strength steels have been focused mainly on external HE [83, 104, 124], where the crack tip is exposed during the test to an embrittling environment such as salt water or hydrogen gas. In the contrary, electroplating is a case of internal HE, where hydrogen is introduced prior to the operating life of the part. In the literature on  $K_{th}$  for internal HE, hydrogen was mainly introduced by electrochemical [85, 94] or hydrogen gas [69] charging. Charging introduces hydrogen in greater quantities than conventional plating, so those results do not provide insight on the embrittlement caused by the plating itself. To the best of our knowledge, no study reports the invariant stress intensity threshold for internal embrittlement in the as-plated condition.

In the present paper, we report the impact of embrittling cadmium plating conditions on the invariant embrittlement threshold of air-melted AISI 4340, as used in SLT. The stress intensities were measured with the incremental step loading (ISL) method, described in ASTM

F1624. Embrittled samples were generated by omitting the post-plating bake. The presence of embrittling conditions was confirmed by failed SLT tests with samples coming from the same steel lot. The question of the delay between plating and baking was also studied, by delaying the bake for 100 h. To gain more insight on the location of hydrogen in the sample, we calculated the trap energies and concentrations by non-linear least-squares regression of Kissinger's equation on thermal desorption spectroscopy (TDS) results, following the approach used by Wei et al. [125]

## 4.2 Methodology

### 4.2.1 Materials

Blanks for machining were extracted from a hot-rolled, normalized and tempered, 3.5 inch diameter AISI 4340 billet conforming to AMS6415 specification. The blanks were austenitized in a vacuum furnace at 830 °C for 60 minutes. They were then quenched in oil and tempered for 4 hours twice, first at 230 °C then at 245 °C. The product chemical analysis is shown in Table 4.1.

Table 4.1 Product chemical analysis, weight %. The results conform to AMS6415.

C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	P	S
0.41	0.85	1.62	0.26	0.78	0.33	0.18	0.011	0.003

The resulting microstructure was tempered martensite (Figure 4.1a), which was characterized by prior-austenite grains of an average size of 10.0 µm (Figure 4.2) and contained manganese sulfide (MnS) stringers elongated in the rolling direction (Figure 4.1b). The microstructure was revealed with a 2 % nital etch while the prior-austenite grain boundaries with the solution of hot saturated picric acid, hydrochloric acid and sodium dodecylbenzene sulfonate described by Vander Voort [126]. The reported grain size is the average of the square root of the areas of 239 grains. The areas were measured on 2 micrographs at a magnification of 500.

Final machining was done on heat-treated blanks. Compact tension samples, or C(T) specimens, (Figure 4.3a) were machined with a C-R crack plane orientation. The notched tensile samples (Figure 4.3b) were taken in the longitudinal direction. Four tensile samples were saved before machining the notches to be used for tension tests. The parts were stress-relieved for 4 hours at 190 °C after final machining.

Tensile testing was performed as per ASTM E8 on a Satec 120HVL hydraulic machine, with a 530 kN capacity and an extensometer with a gage length of 25.4 mm. The notched fracture

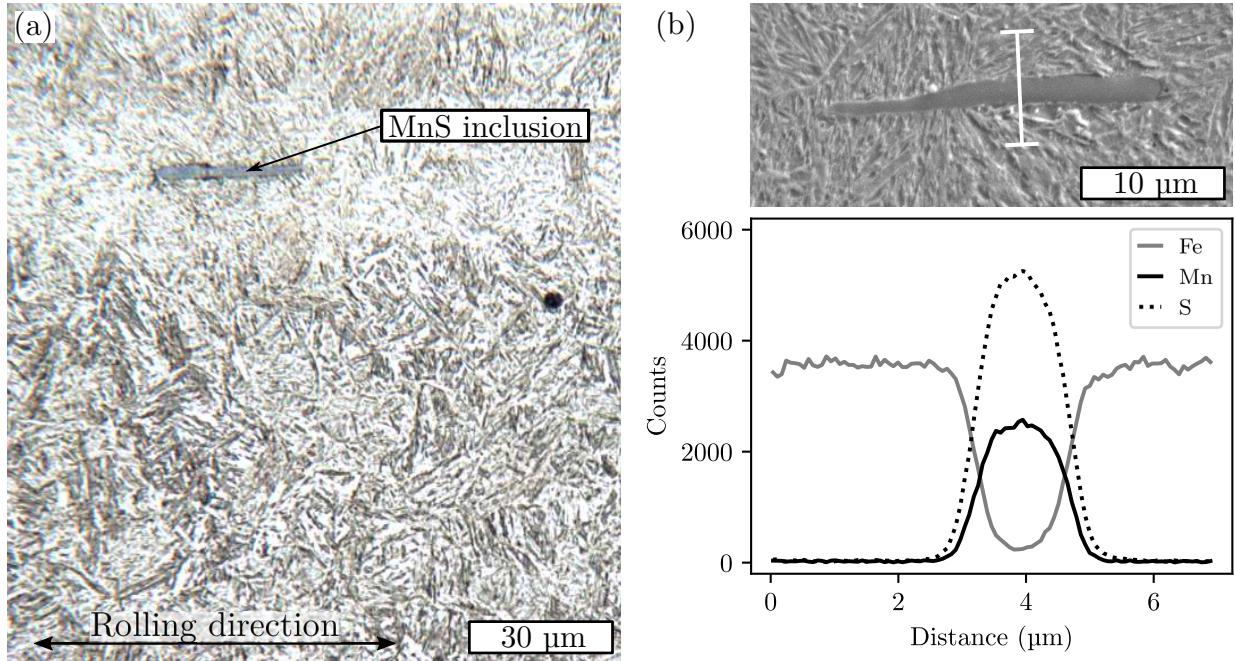


Figure 4.1 (a) Tempered martensitic microstructure as revealed by optical microscopy after a 2 % nital etch ; (b) Secondary electron image of an inclusion (top) identifying a linear segment on which energy-dispersive X-ray spectroscopy was performed (bottom). The variations in counts of Mn and S indicate that the inclusion is a manganese sulfide.

strength (NFS) is the average rupture force of notched samples, as specified in ASTM F519. Fracture toughness was performed on C(T) specimens according to ASTM E399 with a MTS servohydraulic machine with a 100 kN capacity. The specimens were fatigue pre-cracked with a minimum-to-maximum stress ratio of 0.1 and a maximum stress intensity inferior to 60 % of  $K_{Ic}$ . Hardness tests were conducted by the samples manufacturer on 100 samples, as required by ASTM F519. Mechanical properties are reported in Table 4.2.

#### 4.2.2 Electroplating

The machined samples were steam degreased and anodically cleaned in an alkaline solution. Surface deoxidation was performed by an immersion for 10 s in 6 mol L<sup>-1</sup> hydrochloric acid. Masking was done on C(T) samples so that the plated surface extended 12.7 mm on each side of the crack plane (Figure 4.3c). The plated surface on the notched samples covered the whole reduced section (Figure 4.3d). The cadmium-cyanide plating bath contained 25 g L<sup>-1</sup> CdO, 125 g L<sup>-1</sup> NaCN, 20 g L<sup>-1</sup> NaOH and had a pH of 12. The parts were plated for 30 minutes at a current density of 10.8 mA cm<sup>-2</sup>.

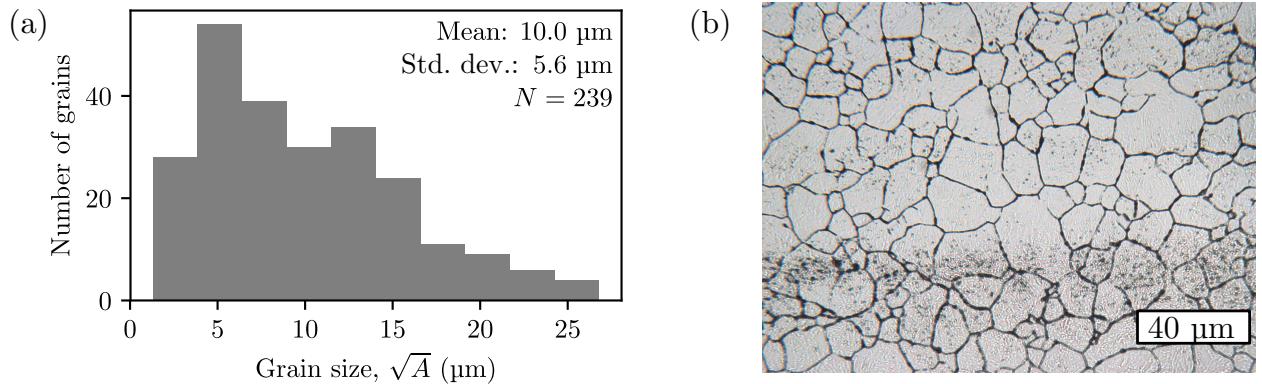


Figure 4.2 Prior-austenite grain size analysis for  $N = 239$  grains. (a) Grain size distribution, with reported average and standard deviation; (b) Optical micrograph showing grain boundaries.

Table 4.2 Mechanical properties of the steel, in conformity with ASTM F519. The reported values are the average values, the 95 % confidence interval\* and the number of measurements  $N$ .

Tensile stress, UTS	$1854 \pm 33$ MPa ( $N = 4$ )
Yield strength, YS	$1578 \pm 53$ MPa ( $N = 4$ )
Elongation	$13.75 \pm 1.50$ % ( $N = 4$ )
Reduction of area	$51.5 \pm 8.7$ % ( $N = 4$ )
Notched fracture strength, NFS	$38.23 \pm 0.35$ kN ( $N = 10$ )
Fracture toughness, $K_{Ic}$	$64.2 \pm 3.3$ MPa m <sup>0.5</sup> ( $N = 3$ )
Hardness	$51.78 \pm 0.05$ HRC ( $N = 100$ )

\* The 95 % confidence interval is the standard error of the mean (Type A uncertainty) multiplied by the  $t$ -statistic obtained from a  $t$ -distribution with  $N - 1$  degrees of freedom.

The coating thicknesses on cylindrical samples were obtained by measuring the difference in diameter before and after the plating. The coating thicknesses on C(T) samples were measured with an eddy-current probe. As-plated and mounted cross-sections of the cadmium plating were examined with a scanning electron microscope (SEM).

The following baking schedules were used to produce the required embrittlement severities : (i) the immediately-baked (IB) samples were baked within 4 hours after plating, as per industry standards ; (ii) the late-baked (LB) samples were baked after a delay of 100 hours, and (iii) the NB samples were not baked. The baking was done in air at 190 °C for 23 hours.

The samples were labeled according to their geometry, baking schedule and a sequential number (ISL-NB-1 for example).

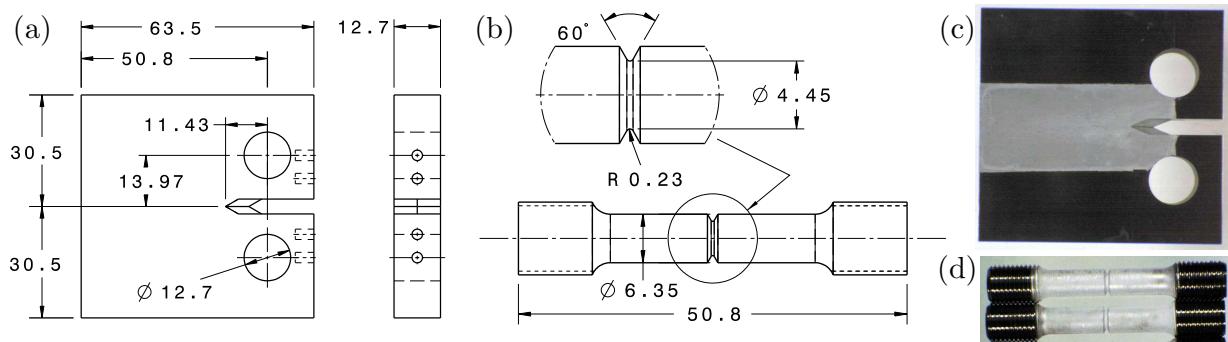


Figure 4.3 Drawings of (a) C(T) specimens ; and (b) notched samples. Dimensions are in mm. Photographs are also shown of as-plated (c) C(T) sample ; and (d) notched samples.

#### 4.2.3 Sustained-load tests (SLT)

The notched samples were loaded four at a time in a test bench comprising an electric actuator and a 90 kN load cell. A load of 28.7 kN, corresponding to 75 % of the notched fracture strength, was maintained for 200 h. When a sample failed, the test was resumed until all samples broke. SLT succeeded (no embrittlement) if all the samples survived 200 hours and failed if 2 or more samples broke.

The fracture surfaces were examined with a binocular optical microscope and a SEM to locate the fracture initiation site and determine whether intergranular facets were present or not.

#### 4.2.4 Incremental step loading (ISL)

ISL testing was performed on the MTS servohydraulic test bench as per ASTM F1624. The plated C(T) samples were fatigue pre-cracked in air in 5 steps of constant  $K$  amplitude with the maximum not exceeding 60 % of  $K_{Ic}$ . To prevent bias in ISL results, one NB sample was tested for fracture toughness as per ASTM E399 : a drop in toughness at the loading rate used for this test would indicate a phenomenon other than embrittlement. The other samples were loaded in 20 steps of 5 % of a toughness target. The 10 first steps lasted 1 hour and the remainder 2 hours (Figure 4.4). Between the steps, a ramp of  $1 \text{ MPa m}^{0.5} \text{ s}^{-1}$  was applied, until the load target for the next step was attained. Then, the piston position was fixed for the duration of the step. The test ended when the sample failed or when subcritical crack propagation caused a load drop of 5 % while the piston position was maintained.  $K$  was calculated based on the following formula :

$$K = K(\text{last completed step}) + (\text{step height}) \times (\text{fraction of current step completed}) \quad (4.1)$$

The final load target for the first sample was set to 110 % of the measured  $K_{Ic}$ . The procedure was repeated for each sample of the same baking schedule with the target set to 110 % of the last  $K$ . If the target was exceeded, load steps were added until rupture. The procedure ended when the difference between two subsequent toughness measurements was smaller than 5 % of  $K_{Ic}$ . Then, the lowest  $K$  was reported as  $K_{th}$ , the invariant embrittlement threshold.

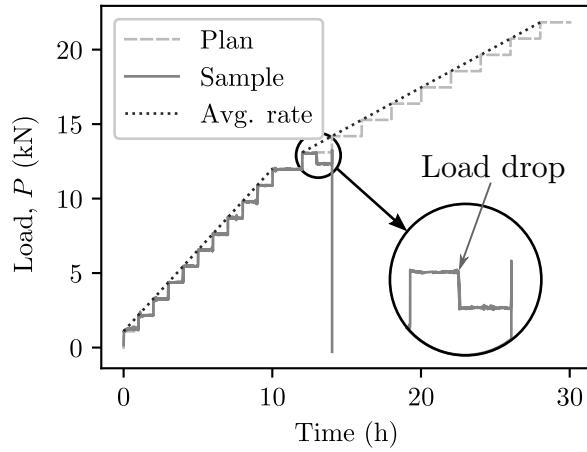


Figure 4.4 Loading history from sample ISL-NB-4, showing typical loading plan and test record. Subcritical crack propagation is detectable by a drop in load during the 12<sup>th</sup> step. The slopes of the dotted lines represent the average load rates for the lower part (left) and the higher part (right) of the graph.

More stringent loading conditions were also used to approach equilibrium hydrogen concentration at the crack tip and increase the observable embrittlement. A 200-hour preload was added before the test. The preload was the maximum force at the end of fatigue pre-cracking. After the preload, the ISL test was done with the initial load set either to zero (PREL1 loading plan, Figure 4.5) or at the preload level (PREL2 loading plan). Setting the initial load step at the preload value reduced diffusion of hydrogen out of the crack tip after the end of the preload.

The fracture surfaces were examined with a binocular and a SEM to measure the length of the fatigue pre-crack and to identify the fracture mechanisms. The stress intensity  $K$  was evaluated from the load  $P$  and the crack extension per the procedures of ASTM E399.

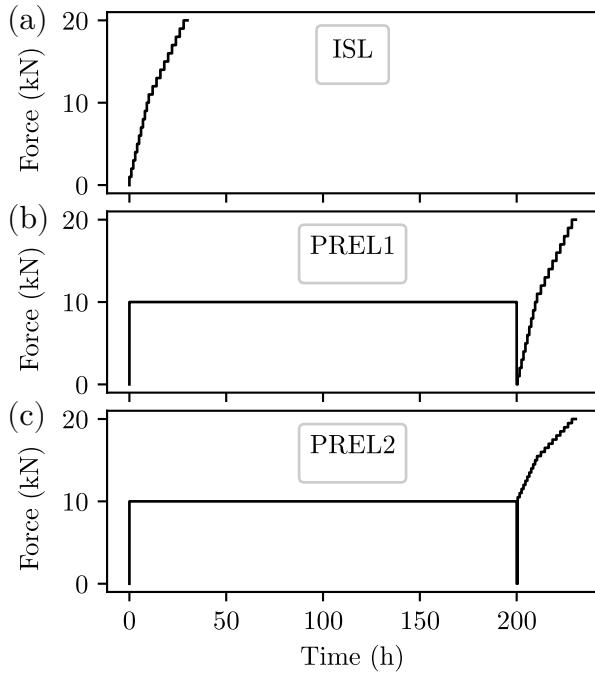


Figure 4.5 Loading plans for C(T) samples. (a) ISL : standard loading plan, as per ASTM F1624 ; (b) PREL1 : standard loading plan, before which a preload of 200 hours is applied ; (c) PREL2 : modified loading plan with a 200-hour preload, where the initial force corresponds to the preload. The height of the steps is then reduced so that the target and the number of steps remain the same. In (c), the load drops to zero for a short period of time after the preload since the preload and ISL are not performed on the same machine.

#### 4.2.5 Thermal desorption spectroscopy (TDS)

Cylindrical and rectangular TDS samples were extracted from broken specimens. As explained later in the text, samples with plating on different fractions of their area were used in order to verify if hydrogen was located close to the surface. The coating evaporates during TDS : its mass was obtained by the difference in mass before and after the test.

TDS was performed on the samples at heating rates of 2 and  $5\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$  from room temperature to  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The hydrogen flow rate was measured as a function of time and temperature with a mass spectrometer. A background curve was measured with the empty sample holder for both heating rates. The background curve was scaled to the experimental curve with two parameters. More details on the TDS apparatus are given by Bellemare et al. [119]

Following Wei et al., we extracted the activation energies and concentrations of the trapped hydrogen from the TDS spectra using Kissinger's equation [125] :

$$\frac{dX_i}{dt} = A_i(1 - X_i) \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right), \quad (4.2)$$

where  $X_i$  is the time-dependent reacted fraction of hydrogen of the  $i$ -th peak,  $t$  is the elapsed time,  $A_i$  is the frequency factor,  $E_{a,i}$  is the activation energy,  $R$  is the gas constant and  $T$  is the temperature. With a constant heating rate, Equation 4.2 is an initial value problem, numerically solvable with the explicit Euler's method.

Once the solution is known explicitly, it can be used in Equation 4.3 to fit the total spectrum :

$$\dot{n}_H(t) = \frac{m}{M_{Fe}} \sum_i c_i \frac{dX_i}{dt} + C_1 + C_2 \dot{n}_{H,BG}(t), \quad (4.3)$$

where  $\dot{n}_H$  is the molar flow of hydrogen,  $m$  the mass of the sample,  $M_{Fe}$  the molar mass of iron,  $c_i$  the molar concentration of hydrogen in the sample that desorbed in the  $i$ -th peak,  $\dot{n}_{H,BG}$  the spectrum from the sample holder and  $C_1$  and  $C_2$  the background fitting constants.

The peak and background parameters were refined by applying a nonlinear least squares regression. There are 3 degrees of freedom per peak ( $A_i$ ,  $E_{a,i}$  and  $c_i$ ) plus  $C_1$  and  $C_2$ .

## 4.3 Results

### 4.3.1 Coating characterization

The top view of the electroplated layer reveals an accidented surface formed by cadmium crystals. The hexagonal crystal structure typical of cadmium [127] can be inferred from the 120° angles between the ridges of apparent facets on as-plated samples (Figure 4.6a), but is masked by oxidation after baking (Figure 4.6b). The cross-section view shows a dense deposit with some small polygonal voids (Figure 4.6c). The voids are either pores resulting from trapped hydrogen or artifacts from polishing.

The plating was thicker on the notched samples (Mean 10.3 µm ; Std. dev. 1.7 µm) than on the C(T) samples (Mean 7.9 µm ; Std. dev. 0.7 µm), even though the plating current densities were the same. Those thicknesses correspond to Faradaic efficiencies of 80 % and 60 % for notched and C(T) samples. The difference in efficiencies may be related with specimen design and disposition in the plating bath.

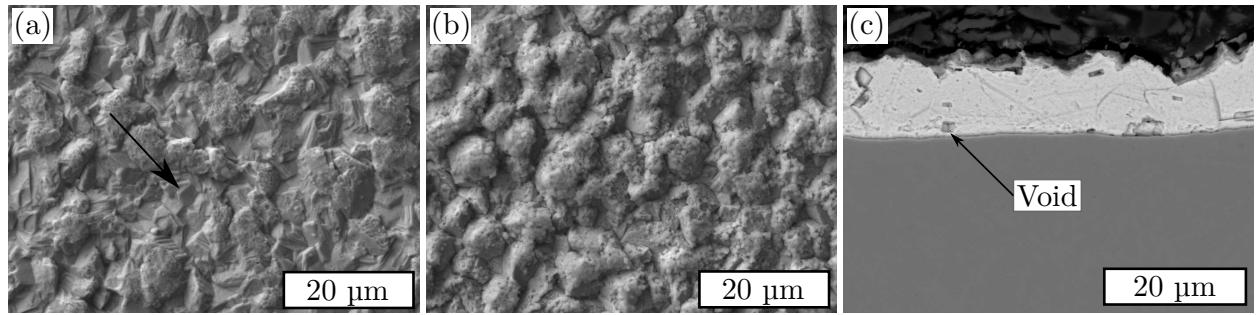


Figure 4.6 Top views of (a) an as-plated ; and (b) a baked sample in secondary electron imaging. A  $120^\circ$  feature typical of hexagonal structures is identified (arrow) on the as-plated sample. Backscattered electron observation of a mounted cross-section (c).

#### 4.3.2 Sustained-load tests (SLT)

The first SLT-NB sample broke after 4 hours ; the remaining 3 broke during the following load ramps, before reaching the setpoint. Of the four SLT-LB samples and the four SLT-IB samples, none failed during the 200-hour period (Table 4.3).

On the fracture surfaces observed with the binocular (Figure 4.7a), the majority of ridge lines converged toward the main fracture initiation site. SEM observation of this region (Figure 4.7b) revealed an intergranular zone that is 150 to 200  $\mu\text{m}$  deep. There were no obvious surface discontinuities or second-phase particles close to the initiation sites.

On some samples, secondary crack initiation sites were also visible, indicating subcritical cracks that did not reach their critical lengths before the main fracture propagated.

Table 4.3 Summary of sustained-load test results and loads at fracture

Samples	Bake	Result	Fracture loads* (kN)
SLT-NB-1 to 4	None	All samples failed after 4 h	28.9**, 19.4, 20.7, 24.5
SLT-LB-1 to 4	100-hour delay	No failure within 200 h	—
SLT-IB-5 to 8	< 4-hour delay	No failure within 200 h	—

\* In chronological order of rupture

\*\* Setpoint

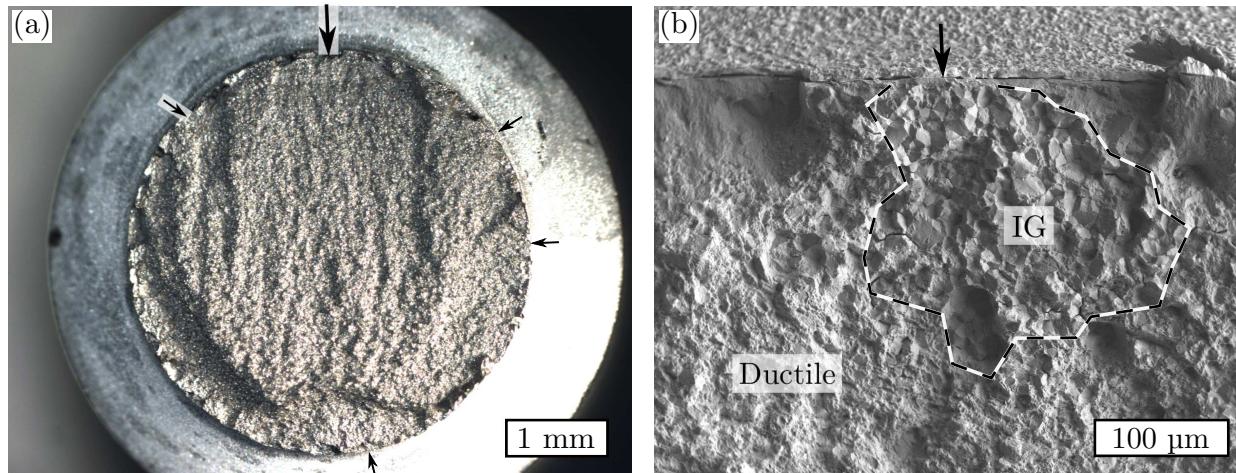


Figure 4.7 Main (large arrow) and secondary (small arrows) fracture initiation sites (FIS) on notched samples, observed on binocular (a). Secondary electron observation reveals an intergranular zone close to the main FIS (b).

### 4.3.3 Incremental step loading (ISL)

Table 4.4 displays the apparent fracture toughnesses  $K$  of the C(T) specimens. It was expected that  $K$  measured with step loading would be inferior to the fracture toughness  $K_{Ic}$ . In order to establish if there was a significant difference between  $K$  and  $K_{Ic}$ ,  $p$ -values were calculated with one-sample Student's  $t$ -tests. The null hypothesis that was to be rejected by the test was that the difference in toughness came from random variations around  $K_{Ic}$  considering the mean and standard deviation measured previously. Rejection of the null hypothesis by a  $p$ -value inferior to 0.05 (95 % confidence) is one indication of HE. Other indications are subcritical crack propagation and the presence of an intergranular zone.

The occurrence of subcritical crack propagation and the presence of intergranular surfaces are reported in Table 4.4. Subcritical crack propagation was detected by a drop in force while the piston position remained constant. Intergranular zones were identified by scanning electron observations. Table 4.4 also displays the loading plan (see Figure 4.5) and the average loading rate of the upper part of the standard ISL loading plan (see Figure 4.4).

The fracture toughness of ISL-NB-1, obtained with ASTM E399, was not significantly different from  $K_{Ic}$ . The apparent toughness value obtained by ISL for ISL-NB-2 was 7 % lower than the target, exceeding the convergence criterion of 5 %. ISL-NB-3 was then tested with a lower loading rate. The new value was not significantly different from  $K_{Ic}$  and was higher than for ISL-NB-2.

Table 4.4 Test results for samples submitted to ISL and modified ISL

Samples	Bake	Loading plan	Load rate* MPa m <sup>0.5</sup> h <sup>-1</sup>	Subcrit. prop.	IG zone	K MPa m <sup>0.5</sup>	p-value**
ISL-NB-1	None	$K_{Ic}$	N/A	No	No	65.3	>0.1
ISL-NB-2	None	ISL	1.896	No	No	60.5	0.02
ISL-NB-3	None	ISL	1.701	No	No	63.0	>0.1
ISL-NB-4	None	PREL1	1.708	Yes	Yes	39.2	<0.001
ISL-NB-5	None	PREL1	1.105	Yes	Yes	61.7	0.04
ISL-NB-6	None	PREL1	1.426	No	No	62.7	0.1
ISL-LB-1	Imm.	PREL2	1.675	Yes	No	59.3	0.01
ISL-LB-2	Imm.	PREL2	1.676	No	No	63.4	>0.1
ISL-LB-3	Imm.	PREL1	1.850	No	No	62.9	>0.1
ISL-IB-1	Delay	PREL1	1.670	No	No	63.4	>0.1
ISL-IB-2	Delay	PREL2	1.864	No	No	57.3	0.006
ISL-IB-3	Delay	PREL2	1.639	No	No	62.1	0.06

\* Average load rate of the last 10 steps (Figure 4.4)  
\*\* Null hypothesis :  $K = K_{Ic}$ ; Mean : 64.2 MPa m<sup>0.5</sup>; Std. dev. : 1.35 MPa m<sup>0.5</sup>

Neither ISL-NB-2 nor ISL-NB-3 showed signs of subcritical propagation. Naked eye and binocular examination (Figure 4.8c) of the fracture surfaces showed two distinct textures separated by the fatigue pre-crack tip. SEM revealed that the surface between the notch and the pre-crack tip (Figure 4.8d) was flat, and some striations were visible. The striations could be fatigue striations or the result of crack propagation between martensite packets or laths. The final fracture surface was covered with dimples, with a few intergranular facets (Figure 4.8e).

According to ASTM F1624, one could argue that the invariant threshold,  $K_{th}$  would be the lowest value, 60.5 MPa m<sup>0.5</sup>. However, ISL-NB-3, even if tested at a lower loading rate, had a greater toughness, in contradiction with the expected trend. The inverse trend warrants caution in concluding that the invariant threshold was obtained. We decided to submit the next samples to more stringent loading conditions.

#### 4.3.4 Modified ISL

A 200-hour preload was applied to ISL-NB-4 through 6 before beginning the ISL test (PREL1 loading plan). ISL-NB-4 broke at 39.2 MPa m<sup>0.5</sup>, which is significantly lower than  $K_{Ic}$ . Moreover, there was subcritical crack propagation. Naked-eye or binocular (Figure 4.8a) examination of the fracture surface revealed, in addition to the fatigue pre-crack and ductile rupture zones, a third zone that spanned between the fatigue pre-crack tip and the ductile

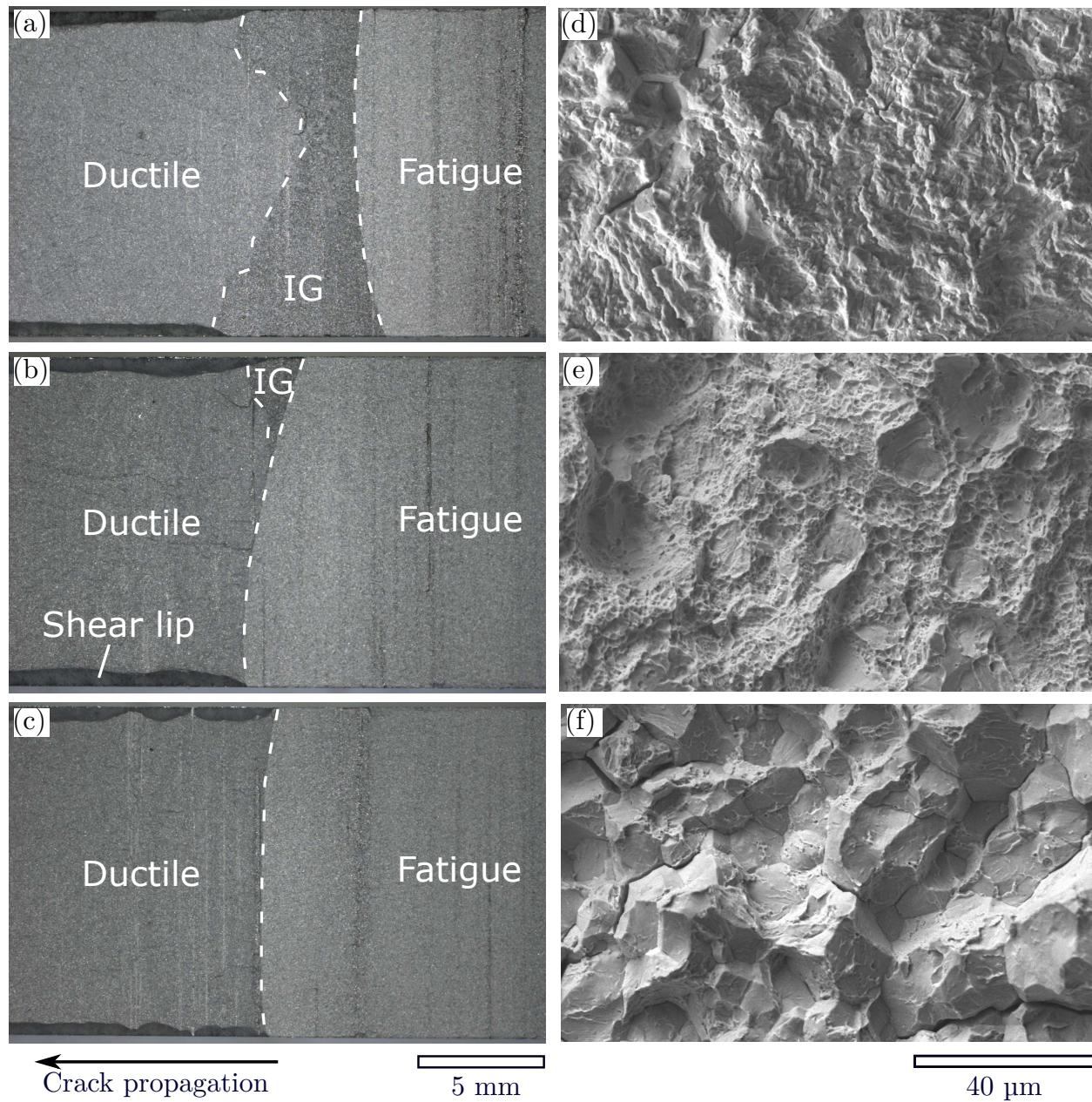


Figure 4.8 Fracture surfaces of C(T) samples examined with a binocular (a-c) and SEM (d-f), showing visible texture differences between fatigue pre-crack, intergranular (IG) and ductile propagation zones. Shear lips are also identified. (a) ISL-NB-4, with IG zone that spans through all thickness; (b) ISL-NB-5 with localized IG zone; (c) ISL-NB-6, with no IG zone, typical of the rest of the samples; (d) fatigue pre-crack zone; (e) ductile fracture zone; and (f) intergranular zone.

fracture. It spanned a length of 1.7 mm to 6.4 mm in the direction of crack propagation. The third zone covered the entire thickness with its minimum length at mid-thickness and its maximum length along the sides. There was no shear lip on its side, as opposed to the final fracture zone. SEM observation revealed that this zone was intergranular (Figure 4.8f).

ISL-NB-5 was tested with lower toughness target and load rate, per the result from ISL-NB-4. Subcritical crack propagation was observed, although the difference between the apparent toughness and  $K_{Ic}$  was not as significant. SEM revealed the presence of a small intergranular zone close to the surface where the pre-crack length was the shortest (Figure 4.8b). There was a difference of 2 mm between the crack lengths on the two surfaces. The difference is within the tolerances of ASTM E399, but it could have played a role in concentrating stress on one side of the sample. Convergence to a threshold could not be attained once again, so it was decided to load the next sample (ISL-NB-6) at an intermediate loading rate. No sign of embrittlement was observed on this latter sample.

ISL-LB-1 was loaded with the PREL1 plan and no sign of embrittlement was visible. To produce more stringent conditions, ISL-LB-2 was loaded with the modified preload plan (PREL2), where the load at the first step of the ISL plan corresponded to the preload. ISL-LB-2 broke at an apparent toughness significantly lower than  $K_{Ic}$ , although there was no subcritical crack propagation nor intergranular cracking. ISL-LB-3, loaded at a lower load rate, showed no sign of embrittlement.

Similar results were obtained for the non-embrittled samples. ISL-IB-2, loaded with the PREL2 plan, failed at a stress intensity value lower than  $K_{Ic}$  with a *p*-value of 0.006. Subcritical crack propagation was observed. ISL-IB-1 and ISL-IB-3 did not show signs of embrittlement.

#### 4.3.5 Thermal desorption spectroscopy (TDS)

After normalizing the flow of hydrogen by the sample mass and scaling and subtracting the sample holder background from the measured TDS spectra (Figure 4.9a), we obtained the corrected TDS curves. Two distinct peaks were typically visible (Figure 4.9b).

The first peak had its maximum close to 300 °C. This peak was usually sharper than the second peak, which had its maximum at 430 °C. For SLT-IB-6 and SLT-LB-5 samples, the 430 °C peak could not be distinguished from the background. For the other SLT samples, the presence of this peak could not be established, since the heating rate could not be maintained past 400 °C.

As seen in the next section, we believe that hydrogen producing the sharp peak at 300 °C is located in or close to the coating, whereas hydrogen from the peak at 430 °C comes from the bulk of the steel, namely from the MnS inclusions. Accordingly, variables in Table 4.5 were given Cd and MnS indices.

The average activation energies obtained by fitting data to Kissinger's equation are 125 kJ mol<sup>-1</sup> (Std. dev. 44 kJ mol<sup>-1</sup>) and 113 kJ mol<sup>-1</sup> (Std. dev. 59 kJ mol<sup>-1</sup>) for Cd and MnS peaks; there is a large spread in those values (Table 4.5).

Least squares regressions with 2 peaks generally yielded coefficients of determination ( $R^2$ ) of 0.85 to 0.99, except for SLT-IB-6 and ISL-NB-4b. The discrepancies come mainly from differences in shape between the Kissinger curve and the experimental spectra. The Cd peaks are too high and narrow, and the peaks sometimes appear to be the convolution of several smaller peaks. Those differences affect the precision of the reported activation energies more than the precision of the relative concentrations : the former depends on the shape of the curve whereas the latter is the area under the curve.

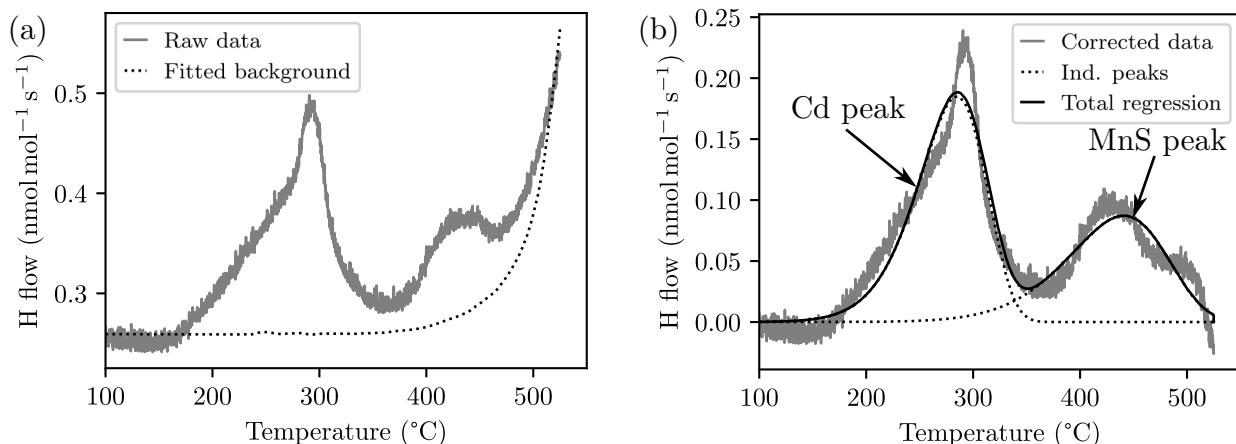


Figure 4.9 TDS spectrum for ISL-NB-4a. In (a), the raw data is presented, with the fitted background curve. In (b), the raw data was corrected by subtracting the background. Two individually fitted peaks are visible on the graph : hydrogen emanating from the Cd peak, between 200 and 350 °C; and from the MnS peak, between 350 and 500 °C. The flow was normalized by the sample mass.

## 4.4 Discussion

### 4.4.1 Bounding the embrittlement threshold

SLT established the sensitivity of the steel lot as well as the efficiency of our method to generate HE. This was proven by the failure of the NB samples, the survival of the IB samples and the presence of intergranular facets on the fracture surfaces.

For notched samples, there were no obvious crack starter, like a manganese sulfide inclusion or a dent in the surface. However, past research showed that at the strength levels used in the present study (1800 to 1900 MPa), the high stress supported by the lattice enables much smaller particles to act as fracture initiation sites, such as carbides precipitates at grain boundaries [56]. Those carbides are too small to be detectable with the SEM.

Considering the apparent toughness significantly lower than  $K_{Ic}$ , the occurrence of subcritical growth and the presence of an intergranular zone, we concluded that HE was present on C(T) samples. The presence of embrittlement was however clear only for ISL-NB-4 and ISL-NB-5 samples, for which the 3 indications above were present. ISL-NB-2, ISL-LB-1 and ISL-IB-2 showed signs of embrittlement, but to a lesser extent.

For ISL-NB-4 and ISL-NB-5, a preload had to be applied before testing, which deviates from the standard ISL procedure. According to this procedure, the threshold is obtained when the loading rate has decreased until reaching a point where any further decrease does not affect the apparent toughness. As seen in Figure 4.10, no such trend is revealed by the data. Without this trend, it is hazardous to conclude that the threshold was reached.

The definition of the load rate used by the standard is the average load rate of the last 10 steps. We can question the significance of such metric in our case since a 200-hour preload, while not affecting the average load rate of the last 10 steps, surely reduces the global average load rate. Chances are that adding a longer preload would yield an even lower toughness. Performing those steps would however be of little value since we could not rely on any proven metric to state that the invariant thresholds would be attained.

While those results do not allow us to conclude about the invariant threshold, the measured values certainly constitute upper bounds. Those upper bounds are 57.3, 59.3 and 39.2 MPa m<sup>0.5</sup> for IB, LB and NB samples respectively. Using more stringent conditions can only lower this upper bound and narrow the possible values.

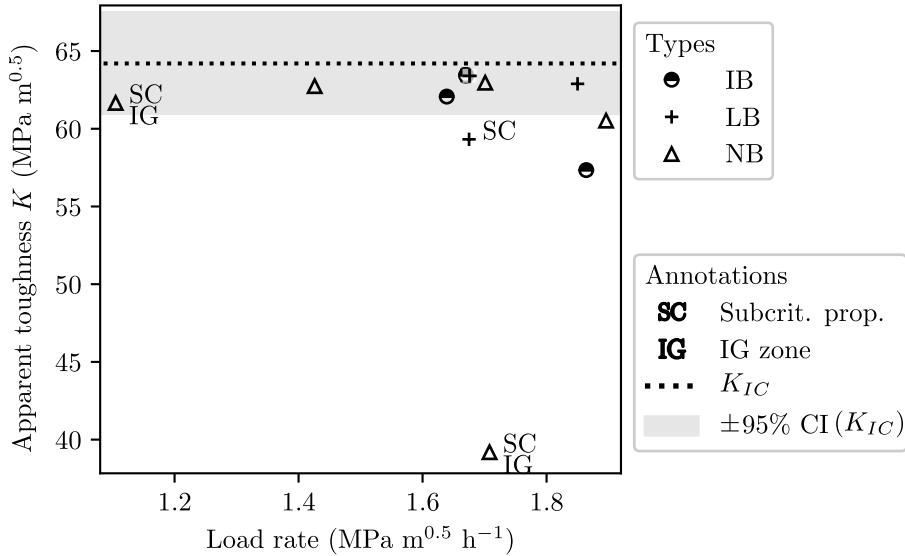


Figure 4.10 The apparent toughnesses  $K$  of C(T) samples show no positive covariance with the loading rate for the last 10 steps. The values are presented in comparison with the measured  $K_{Ic}$ . The 95 % confidence interval is also shown by gray shading. Samples that exhibited subcritical crack propagation and intergranular surfaces are identified.

#### 4.4.2 Identifying the TDS peaks

We now turn to identifying the TDS peaks. This information will be used in the next sections to explain the apparent lack of sensitivity of the C(T) samples to HE.

The average activation energy of the sharp peak at 300 °C was 126 kJ mol<sup>-1</sup>. This value was however affected by extreme values due to the high variability discussed above. The median value of 147 kJ mol<sup>-1</sup> gives a better picture of the typical energy. This value was superior to the trapping energies reported in the literature for AISI 4340 : 72.3 kJ mol<sup>-1</sup> for manganese sulfide inclusions ; 48.3 kJ mol<sup>-1</sup> for microvoids ; and 33.8 kJ mol<sup>-1</sup> for dislocations [30, 34].

In previous work on similar samples, Bellemare et al. found after chemically removing part of the coating that hydrogen in the 300 °C peak was located in or close to the coating [119]. Likewise, in the present study, the 300 °C peak was more intense for notched samples than for C(T) samples (Figure 4.11a). The former had a greater fraction of their surfaces covered with plating. Within C(T) samples, the ones having a larger plated surface generally had a more intense 300 °C peak. This trend was visible for all embrittlement conditions.

The 300 °C peak was too high and narrow to fit exactly the shapes of the Kissinger curves. This narrow shape could be the consequence of a phenomenon other than detrapping. Cadmium has a melting point of 320.9 °C and a vapor pressure of 6.66 Pa at 302 °C [128], so that the coating should evaporate close to the peak temperature and liberate trapped hydrogen.

Consequently, the 300 °C peak, which will be referred to as the Cd peak, was associated with hydrogen contained either in the coating, at the interface between the coating and the steel, or in the steel close to the coating. It is not possible with the present results to determine if one of those eventualities is more likely. Other results tend to confirm that hydrogen is located in or close to the coating, but illustrate that the alternatives for its exact location are not mutually exclusive : Boodey and Agarwala determined with the inert gas fusion technique that most of the hydrogen in cadmium plating was located in the plating [71], whereas Larochelle et al. measured with N-15 nuclear reaction analysis a sharp hydrogen gradient in the first micron below the surface of a cadmium-plated sample after the plating was stripped [75].

Concerning the 430 °C peak, it had average and median activation energies of 109 and 89 kJ mol<sup>-1</sup>. The median value was relatively close to literature values for manganese sulfide traps (72.3 kJ mol<sup>-1</sup> [34]). Following Bellemare et al., this peak will be referred to as the MnS peak [119].

#### 4.4.3 Using hydrogen concentration as a predictor for embrittlement

The total hydrogen concentrations  $c_{H,tot}$  for SLT-NB samples were superior than those of SLT-IB and SLT-LB samples, even if the former did not include the 430 °C peak region (Table 4.5). This trend did not hold however for ISL samples, as the average total hydrogen concentration for ISL-NB samples is 0.592 μmol mol<sup>-1</sup> in comparison with 0.814 μmol mol<sup>-1</sup> and 0.711 μmol mol<sup>-1</sup> for ISL-IB and ISL-LB samples.

The concentration of hydrogen contained in or close to the coating ( $c_{H,Cd}$ ), referred below as the coating concentration, was calculated by integrating Kissinger's equation with the fitted parameters for the Cd peak. The result was normalized by the number of moles of cadmium, which was estimated from the differences in sample mass before and after TDS. In Figure 4.11b, those concentrations are shown grouped by baking schedule and aggregated for notched and C(T) samples. The non-baked samples (NB) had a coating concentration significantly higher (unpaired Student's *t*-test, *p*-value of 0.009) than the samples that were baked (IB and LB).

Table 4.5 Thermal desorption analysis of the plated samples. The reported values are the masses of the desorbed samples ( $m$ ) and of the Cd coating ( $m_{Cd}$ ) ; the areas ( $A_{Cd}$ ) and thicknesses ( $t_{Cd}$ ) of the plating ; the total amounts of hydrogen that desorbed from the samples, normalized by the sample masses ( $c_{H,tot}$ ) ; the fitted concentrations in the Cd peak, normalized by the coating masses ( $c_{H,Cd}$ ) ; the activation energies ( $E_a$ ) for MnS and Cd peaks ; and the coefficients of determination for the regression ( $R^2$ ).

Samples	$m_{tot}$ g	$m_{Cd}$ mg	$A_{Cd}$ $\text{mm}^2$	$t_{Cd}$ $\mu\text{m}$	$c_{H,tot}$ $\mu\text{mol mol}^{-1}$	$c_{H,Cd}$ $\mu\text{mol mol}^{-1}$	$E_{a,MnS}$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$E_{a,Cd}$ $\text{kJ mol}^{-1}$	$R^2$
SLT-IB-6	3.106	5	226	10.8	0.237	289	—***	151	0.727
SLT-LB-4	3.029	6	221	14	0.285**	285	—**	160	0.917
SLT-LB-5	2.988	5	218	10.2	0.256	245	—***	145	0.876
SLT-NB-2	3.055	6	222	8.9	0.812**	843	—**	147	0.932
SLT-NB-5	3.055	7	222	10.8	0.671**	594	—**	207	0.953
ISL-IB-2a	7.089	36	273	8.4	0.599	37	60	152	0.972
ISL-IB-3a	4.978	20	221	8.6	1.196	85	82	147	0.935
ISL-IB-3b	5.353	8	108	8.6	0.648	94	95	127	0.948
ISL-LB-1a	8.371	28	298	8.6	0.423	68	205	148	0.977
ISL-LB-1b	8.989	14	181	8.6	0.508	177	92	112	0.991
ISL-LB-3a	7.258	27	267	7.6	1.168	146	55	150	0.983
ISL-LB-3b	7.372	11	150	7.6	0.867	255	57	105	0.995
ISL-NB-4a	5.603	14*	219	7.4	0.746	368*	87	77	0.957
ISL-NB-4b	4.955	7	98	7.4	0.571	236	131	50	0.828
ISL-NB-5a	8.189	11	164	8.9	0.572	311	155	54	0.954
ISL-NB-5b	3.510	4	57	8.9	0.479	211	227	70	0.941

\* Missing value, estimated with the coating thickness and area.

\*\* Measurement was not done in the MnS peak region, so the presence of the peak was not established. The total H concentration may be underestimated.

\*\*\* Measurement was done in the MnS peak region and the peak was not detectable.

Hydrogen in the coating is a reliable predictor between the baked and non-baked samples, and those baking schedules predict efficiently if the lot is embrittled according to SLT results. In the contrary, the total hydrogen concentration is not a good predictor for embrittlement, although it may appear to be for SLT samples. This apparent correlation for SLT samples may be explained by the fact that those samples have a higher plated surface ratio, and consequently, the Cd peak has a greater contribution to the total concentration.

As for using the coating concentration as a predictor for individual ISL results, it gave plausible results for ISL-NB-4 sample. This sample was the most embrittled and had a coating concentration ( $318 \mu\text{mol mol}^{-1}$ , average of 2 measurements) higher than that of ISL-NB-5 ( $231 \mu\text{mol mol}^{-1}$ ) and the rest of the ISL samples. The coating concentration could not

however distinguish between the samples which were less embrittled (ISL-NB-5, ISL-NB-2, ISL-LB-1 and ISL-IB-2) and the rest of the samples, which presented no signs of embrittlement.

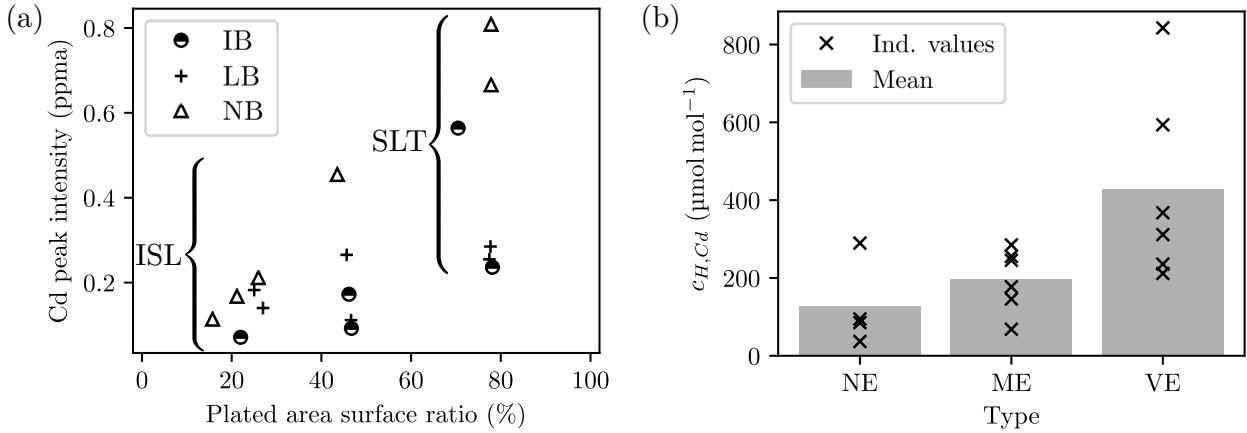


Figure 4.11 Hydrogen concentration in the Cd peak as fitted with Kissinger's equation. In (a), the concentration in the Cd peak was normalized by the total sample mass. It shows positive covariance with the ratio between plated surface and total surface. ISL samples had plating ratios below 60 %, as opposed to SLT samples. In (b), the Cd peak concentration was normalized by the plating mass, showing the influence of the baking schedule.

#### 4.4.4 The effect of sample geometry

In order for hydrogen to cause embrittlement, it must be present in sufficient quantity at the critical location. That is, it must be present at the fracture initiation site for notched samples or along the fatigue pre-crack tip for C(T) specimens. Fractography revealed that for notched samples, the fracture initiation sites were contained in an intergranular zone of 150 to 200  $\mu\text{m}$  deep at the root of the notch. The cylindrical notched geometry concentrates stress and generates triaxiality at the notch root.

From TDS, we observed that the NB samples had a higher concentration of hydrogen in the peak corresponding to hydrogen located in or close to the coating. We propose that this hydrogen migrated to contiguous stressed areas and caused the rupture. The migration of hydrogen from the coating is supported by results of Berman, who measured an increase of hydrogen concentration in steel after applying stress on a cadmium-plated steel part [18]. As suggested by the author, the stressed cadmium plating would act as a hydrogen source, and hydrogen would migrate to the stressed area beneath the notch root.

In C(T) specimens, hydrogen has to reach mid-thickness for the lattice to be uniformly embrittled along the crack front. Hydrogen has to migrate 6.4 mm below the surface, as opposed to 150 to 200  $\mu\text{m}$  for SLT samples. It is likely that hydrogen was still concentrated near the surfaces at the end of the ISL tests. The crack tip during a 200-hour preload could have attracted enough hydrogen to a sufficient depth to cause rupture of specimens ISL-NB-4 and ISL-NB-5.

This conclusion complicates internal HE evaluation, as for a measured  $K_{th}$  to be valid, one would have to ensure that hydrogen distribution is even across the sample thickness. The real damage sustained by parts after a deviation in plating conditions becomes ambiguous, as the effects are dependent on sample geometry.

#### 4.4.5 The effect of delaying the post-plating bake

The SLT samples that were baked after 100 hours (LB) yielded the same results as the ones that were baked immediately (IB). Likewise, the TDS results did not show any difference between the two conditions. For ISL samples, the upper bound threshold for LB samples is not significantly different than that for IB samples.

Considering the above, there is no basis in the present study to conclude about a possible effect of extending the delay between plating and baking.

### 4.5 Conclusion

In the present work, we submitted notched cylindrical samples and C(T) specimens from a common AISI 4340 steel lot to sustained load (SLT) and incremental step loading (ISL) tests. A subset of the samples was purposefully embrittled by omitting the post-plating bake after cadmium plating. We intended to measure the invariant threshold for the onset of subcritical crack propagation with ISL testing on embrittled C(T) samples. The maximum delay between plating and baking was exceeded for some samples in order to test if this had a measurable effect on embrittlement. We hereby report that :

1. The standard ISL test failed to detect measurable embrittlement on pre-cracked C(T) samples that were not baked, a condition that caused repeated failure of SLT tests.
2. After adding a 200-hour preload to the standard ISL test, some samples broke at lower stress intensities and sustained subcritical crack growth. Intergranular facets were present on some of the fracture surfaces.

3. Preload-modified ISL tests showed no sensitivity to load rate, so we could not conclude that the invariant threshold was reached. We therefore report upper bounds for thresholds : 57.3, 59.3 and 39.2 MPa m<sup>0.5</sup> for samples baked immediately (IB), baked after 100 hours (LB) and not baked (NB).
4. Thermal desorption spectroscopy (TDS) revealed a sharp peak around 300 °C, the intensity of which varied in proportion with the amount of surface that was plated. This peak was associated with hydrogen located either in the coating, at the interface between the coating and the steel, or in the steel close to the coating. It is believed that hydrogen is liberated as the coating evaporates at around 300 °C.
5. The intensity of the TDS peak associated with the coating was significantly greater for samples that were not baked in comparison with samples that were baked.
6. Delaying the bake by 100 hours after plating had no measurable effect on HE of notched or C(T) samples.

We postulate that hydrogen responsible of embrittlement is located in or close to the coating. The C(T) samples are too thick to allow a sufficient hydrogen concentration to reach the center of the fatigue pre-crack.

These findings highlight the difficulties in measuring invariant threshold stress intensities for internal HE. Indeed, one has not only to know the conditions that generated the embrittlement, but also the distribution of hydrogen within the parts. An invariant stress intensity threshold for the onset of HE can only be obtained when the hydrogen profile is uniform across the sample thickness.

#### **4.6 Acknowledgements**

This research was financed by the Fonds de recherche Nature et technologies (FRQNT) and the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) via the Consortium for Research and Innovation in Aerospace in Québec (CRIAQ) under the project DPHM601.

We would like to acknowledge our industrial partners Safran, Bell Helicopter and Héroux-Devtek for providing material and technical support.

## CHAPITRE 5 RÉSULTATS COMPLÉMENTAIRES À L'ARTICLE 1 : ÉPROUVENTES AVEC ENTAILLES LATÉRALES

### 5.1 Introduction

Les résultats d'essais sur des éprouvettes C(T) avec la méthode de charge incrémentale par paliers ont été présentés au chapitre 4. Il a été démontré que la fragilisation causée par l'absence de recuit après le placage de cadmium n'était pas visible sur des éprouvettes C(T) avec la méthode de chargement par paliers, à moins qu'une précharge de 200 h soit appliquée avant l'essai. L'interprétation des résultats de la spectroscopie par désorption thermique a apporté l'hypothèse que l'hydrogène était concentré près de la surface de l'échantillon : la concentration d'hydrogène en tête de fissure aurait été insuffisante pour causer la propagation de la fissure. Puisque les surfaces des éprouvettes C(T) sont plates, les zones près de la surface, dont la concentration en hydrogène est élevée, sont en mode de contraintes planes. Or, la triaxialité des contraintes et l'état de déformations planes sont associés à une plus grande sensibilité à la fragilisation. Les zones de triaxialité sont au centre de l'éprouvette, donc dans une zone de basse concentration en hydrogène.

Dans le présent chapitre, la géométrie des éprouvettes C(T) a été modifiée en usinant des entailles latérales afin (i) d'uniformiser l'état des contraintes sur le front de la fissure en créant un état de triaxialité près de la surface et (ii) de diminuer l'épaisseur de l'éprouvette et ainsi la distance sur laquelle l'hydrogène doit diffuser avant de causer la fragilisation. Comme la contrainte hydrostatique demeure supérieure en tête de fissure que dans la zone de triaxialité près de la surface, il n'est pas attendu que la propagation se fasse préférentiellement en surface ; le but de l'entaille est d'uniformiser le profil de la fissure dans l'épaisseur de l'échantillon.

### 5.2 Méthodologie

#### 5.2.1 Usinage d'entailles latérales

Des éprouvettes C(T) supplémentaires provenant du même lot que celles de l'article 1 ont été utilisées dans les essais présentés à cette section. Des entailles latérales ont été usinées dans les éprouvettes, tel que montré à la figure 5.1a. L'entaille a été conçue pour se rapprocher de la norme ASTM E399, qui prescrit : (i) une profondeur inférieure au quart de l'épaisseur des éprouvettes ; (ii) un angle entre les parois de l'entaille inférieur ou égal à 90° ; et (iii) un

rayon de courbure de 0,5 mm à la racine de l'entaille. Les dimensions réelles sont présentées à la figure 5.1a. Le rayon de courbure était supérieur ce qui était indiqué dans la norme, ce qui fait que la triaxialité des contraintes était moins importante que ce qui était recommandé. Il a été considéré que l'impact de cette déviation n'était pas significatif sur les résultats. Une photo d'une éprouvette entaillée est présentée à la figure 5.1b.

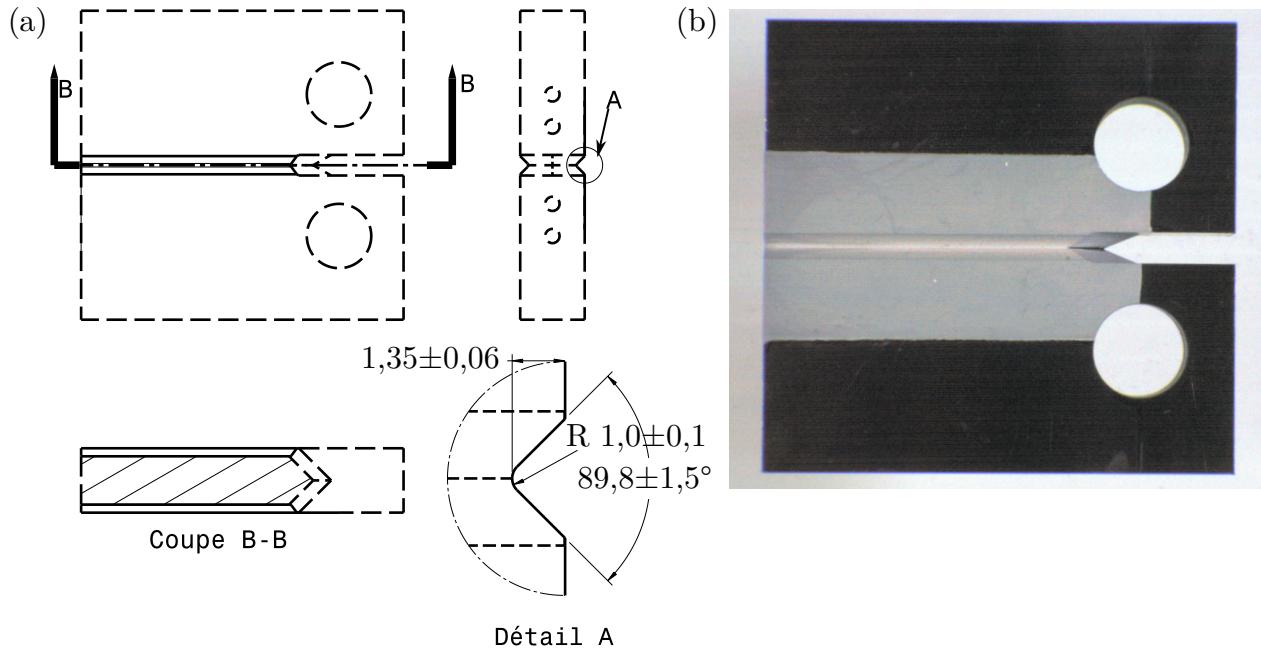


Figure 5.1 (a) Schéma des entailles latérales usinées sur les éprouvettes C(T). Les dimensions montrées sont en mm et correspondent aux moyennes et écarts-types mesurés à l'aide d'un microscope binoculaire. (b) Photo d'un échantillon entaillé après le placage.

### 5.2.2 Plan expérimental

Les éprouvettes C(T) avec entailles latérales ont été plaquées de la même façon que dans l'article 1, soit selon les étapes suivantes : (i) dégraissage anodique dans une solution alcaline, (ii) enlèvement des oxydes par immersion dans un bain d'acide chlorhydrique d'une concentration de  $6 \text{ mol L}^{-1}$ , et (iii) placage dans un bain de cadmium-cyanure à basse densité de courant ( $10,8 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Le plan expérimental est montré au tableau 5.1. Des éprouvettes cylindriques ont aussi été plaquées dans les mêmes conditions, pour être soumises à l'essai de 200 h à charge constante et ainsi confirmer le potentiel fragilisant des bains de placage. Les

abréviations des conditions de placage sont les mêmes que dans l'article 1 (NB : Non recuit ; LB : Recuit après 100 h ; IB : Recuit immédiatement). Les éprouvettes sont identifiées par leur géométrie (CYL : cylindrique entaillée ; CTG : C(T) avec entailles (*grooves*) latérales).

Tableau 5.1 Plan expérimental

Identification	Géométrie	Condition	Essai	Qté
CYL-NB-1 à 4	Cyl.	Plaquée, non recuit	SLT	4
CYL-LB-1 à 4	Cyl.	Plaquée, délai 100 h	SLT	4
CYL-IB-1 à 4	Cyl.	Plaquée, recuit imm.	SLT	4
CTG-1	C(T) entaillé	Non plaqué	$K_{Ic}$	1
CTG-NB-1	C(T) entaillé	Plaquée, non recuit	$K_{Ic}$	1
CTG-NB-2 à 5	C(T) entaillé	Plaquée, non recuit	ISL	4
CTG-NB-6	C(T) entaillé	Plaquée, non recuit	ISL, PREL3	1
CTG-LB-1	C(T) entaillé	Plaquée, délai 100 h	$K_{Ic}$	1
CTG-LB-2 à 4	C(T) entaillé	Plaquée, délai 100 h	ISL	3
CTG-LB-5	C(T) entaillé	Plaquée, délai 100 h	ISL, PREL3	1
CTG-IB-1	C(T) entaillé	Plaquée, recuit imm.	$K_{Ic}$	1
CTG-IB-2 à 4	C(T) entaillé	Plaquée, recuit imm.	ISL	3
CTG-IB-5	C(T) entaillé	Plaquée, recuit imm.	ISL, PREL3	1

### 5.2.3 Plan de préfissuration modifié

Le plan de préfissuration utilisé dans l'article 1 a été conçu pour que le facteur d'intensité de contraintes maximal durant la préfissuration,  $K_{max}$ , soit inférieur à 60 % de la ténacité  $K_{Ic}$ . Cela a été fait pour éviter que la plasticité créée par la préfissuration n'influence les résultats du test. Le facteur d'intensité de contraintes le plus bas mesuré dans l'article 1 est de  $39,2 \text{ MPa m}^{0,5}$ . Or, cette valeur est près de la limite supérieure de  $K_{max}$ , ce qui fait que les résultats ont possiblement été influencés par la plasticité. Pour les essais de ce chapitre, une cible de  $K_{max}$  entre  $10 \text{ MPa m}^{0,5}$  et  $15 \text{ MPa m}^{0,5}$  a été fixée, ce qui est inférieur à la valeur de  $K_{th}$  la plus basse de  $17 \text{ MPa m}^{0,5}$  rapportée dans la littérature pour des éprouvettes chargées de façon électrolytique [78].

Pour atteindre le  $K_{max}$  visé, le plan de préfissuration a dû être modifié. Un plan à  $\Delta K$  décroissant de 7 étapes a été choisi, et l'amplitude de charge a été réduite de façon à ce que  $K_{max}$  demeure inférieur à une courbe d'enveloppe définie préalablement à l'essai. Le plan est présenté à la figure 5.2a. Un extensomètre a été fixé sur les éprouvettes de façon à obtenir une estimation de la longueur de fissure en fonction de la complaisance de l'éprouvette. Une procédure a été programmée à l'aide du logiciel MPE Elite, qui permet d'arrêter chaque étape lorsque la longueur de fissure estimée par la méthode de la complaisance dépasse une

longueur de fissure prédéterminée. La procédure permet aussi d'arrêter périodiquement la préfissuration pour contrôler visuellement la fissure. Enfin, les courbes de complaisance sont ajustées à la fin de chaque essai en fonction de la longueur réelle de la fissure, mesurée à l'aide du microscope binoculaire. Un exemple de courbe de calibration est donné à la figure 5.2b.

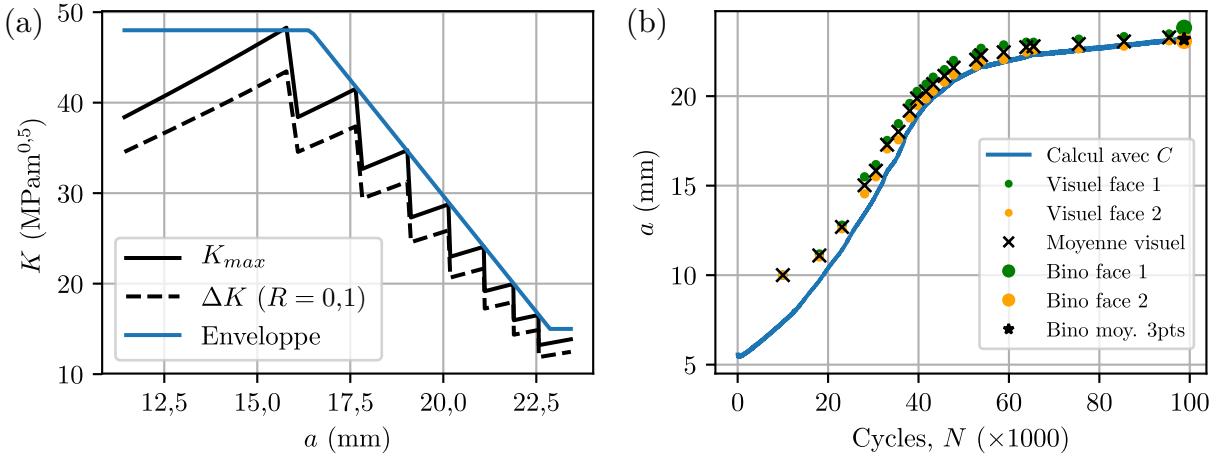


Figure 5.2 (a) Plan de préfissuration à  $\Delta K$  décroissant, montrant l'évolution de  $K_{max}$  et de  $\Delta K$  en fonction de la longueur  $a$  de la fissure. Lorsque  $K_{max}$  atteint la courbe d'enveloppe, l'amplitude de charge est réduite de 15 %. (b) Courbe de calibration typique, montrant les observations visuelles de la fissure et la mesure finale au microscope binoculaire. La courbe de complaisance (courbe bleue) est calibrée après la rupture pour que la longueur finale corresponde à celle mesurée au microscope binoculaire.

#### 5.2.4 Essais avec précharge de 200 h

En plus des essais à charge incrémentale conventionnels, des essais supplémentaires avec une précharge de 200 h ont été réalisés, comme dans l'article 1. Le but était de valider la convergence au seuil de propagation de fissures  $K_{th}$  en imposant une condition de chargement encore plus critique, où davantage de temps était laissé à l'hydrogène pour diffuser vers la tête de la fissure. Un nouveau plan de précharge a été créé, qui était légèrement différent de ceux montrés à la figure 4.5. Le plan a été intitulé PREL3. La précharge appliquée correspondait à la charge maximale à la dernière étape de préfissuration. Comme cette charge était plus basse dans le cadre du plan de préfissuration à  $\Delta K$  décroissant que dans le plan de préfissuration à  $\Delta K$  constant proposé à l'article 1, la précharge était également inférieure : une valeur de 4,1 kN a été utilisée. Une fois la précharge complétée, l'échantillon a été placé dans la machine MTS le plus rapidement possible et l'essai ISL a été démarré. Une charge au moins égale à la précharge devait être appliquée dès le début du test, pour éviter que l'hydrogène attiré vers

la tête de la fissure par la précharge ne se répartisse dans la pièce. Ainsi, les premières étapes dont le point de consigne était inférieur à la précharge ont été sautées. Le plan PREL3 est montré à la figure 5.3.

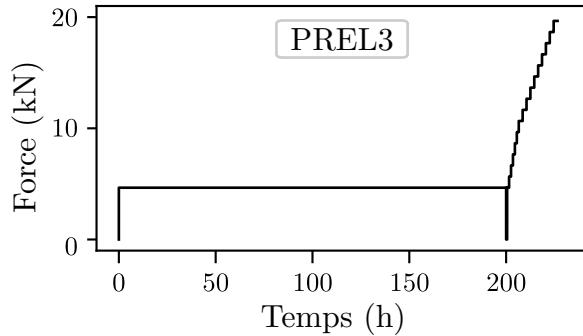


Figure 5.3 Schéma du plan de préchargement PREL3.

## 5.3 Résultats

### 5.3.1 Essais à charge constante

Le lot d'éprouvettes CYL-NB (non recuites) a échoué l'essai SLT : le premier échantillon s'est brisé après 3,69 h, et après avoir redémarré l'essai, le second s'est brisé avant d'atteindre le point de consigne. L'essai a été arrêté et les deux échantillons non brisés ont été conservés. Toutes les éprouvettes des lots CYL-LB et CYL-IB ont survécu à l'essai de 200 h sans aucun bris. En conséquence, le procédé de placage sans recuit génère bien des conditions fragilisantes, qui sont mitigées efficacement par le recuit.

### 5.3.2 Essais de ténacité

Les résultats des essais de ténacité standards effectués sur les éprouvettes plaquées et non plaquées sont montrés au tableau 5.2. Les mesures de ténacité obtenues dans l'article 1 sont montrées à titre de comparaison. L'éprouvette non plaquée CTG-1 s'est brisée à une intensité de contraintes légèrement inférieure à celle mesurée sur les éprouvettes non entaillées, mais à l'intérieur de l'intervalle de confiance de 95 %. Le test n'est pas valide selon l'article 7.3.2.1 de la norme ASTM E399, puisque la longueur de la préfissure est légèrement trop courte. Cette déviation pourrait avoir un impact sur les résultats si la trop petite longueur de fissure causait (i) une déviation par rapport aux conditions de déformations planes ; ou (ii) une déviation du

domaine de validité de la corrélation entre la charge et l'intensité de contraintes, présentée en annexe de ASTM E399. La condition de validité de l'hypothèse de déformations planes est donnée par l'équation 5.1 : [129]

$$B, a, W - a, H \geq 2,5 \left( \frac{K}{\sigma_y} \right)^2 = 4,17 \text{ mm}, \quad (5.1)$$

où  $B$  est l'épaisseur de l'éprouvette,  $a$  est la longueur de la fissure,  $W$  est la longueur du ligament et  $H$  est la distance entre le plan de la fissure et les faces supérieure ou inférieure de l'éprouvette. Avec l'AISI 4340 ayant une limite d'élasticité de 1572 MPa et une ténacité de  $64,2 \text{ MPa m}^{0,5}$ , la dimension obtenue à l'équation 5.1 est de 4,17 mm, ce qui est inférieur par une marge appréciable à toutes les dimensions concernées. De plus, selon l'annexe A4 de la norme, la corrélation entre la charge et le facteur d'intensité de contraintes est valide à une précision de 0,5 % pour  $0,2 < a/W < 1$ . Ainsi, cette déviation a peu de conséquences envisageables sur la validité des résultats. Considérant ce raisonnement, il est proposé de raffiner l'estimation de  $K_{Ic}$  de l'article 1 avec cette nouvelle valeur. On obtient ainsi une ténacité révisée de  $63,8 \text{ MPa m}^{0,5}$  avec un intervalle de confiance de 95 % de type A de  $1,9 \text{ MPa m}^{0,5}$ .

Tableau 5.2 Résumé des essais de ténacité pour les éprouvettes C(T) avec entailles latérales.

Échantillon	Condition	$K_Q$ MPa m <sup>0,5</sup>	$K_{Ic}$ valide ? – Commentaires
CT*	Non plaqué	$64,2 \pm 3,3$	Oui
CTG-1	Non plaqué	62,5	Non – $a/W = 0,43 < 0,45$
CTG-NB-1	Plaqué, non recuit	54,2	Non – $P_{max}/P = 1,103 > 1,1$
CTG-LB-1	Plaqué, délai 100 h	64,1	Oui
CTG-IB-1	Plaqué, recuit imm.	65,9	Oui

\* Valeur de référence obtenue dans l'article 1 sur 3 éprouvettes C(T) sans entaille, avec l'intervalle de confiance de 95 %

Pour l'éprouvette CTG-NB-1, non recuite, le facteur d'intensité de contraintes  $K_Q$  est significativement inférieur à la ténacité rapportée dans l'article 1. Cependant, selon l'article 9.1.3 de la norme ASTM E399, la valeur mesurée n'est pas valide comme ténacité, puisque le ratio entre  $P_{max}$  et  $P_Q$  est supérieur à 1,1. La courbe force-déplacement de l'éprouvette CTG-NB-1 est montrée à la figure 5.4a.  $P_{max}$  correspond à la force maximale mesurée lors de l'essai, tandis que  $P_Q$  correspond à l'intersection entre la courbe force-déplacement et une droite correspondant à la droite de régression de la portion linéaire affectée d'un facteur d'échelle de 0,95. Selon la norme ASTM E399, lorsque le ratio entre  $P_{max}$  et  $P_Q$  dépasse 1,1, la fissure s'est habituellement propagée par déchirement après la propagation initiale, indi-

quant la présence importante de plasticité. Cela pourrait aussi être causé par la propagation de fissures sous-critiques à cause de la fragilisation par l'hydrogène. La seconde hypothèse est privilégiée. Comme la marge par laquelle les conditions de déformations planes sont respectées est importante, il est peu probable que la plasticité ne cause cette propagation. De plus, l'observation du faciès de rupture au microscope électronique à balayage (Figure 5.4b) montre la présence de zones discontinues de facettes intergranulaires à l'intersection entre la zone de préfissuration par fatigue et la zone de rupture ductile. Finalement, pour CTG-LB-1 et CTG-IB-1, les essais  $K_{Ic}$  sont valides et les résultats obtenus sont conformes à la ténacité de référence à l'intérieur de l'intervalle de confiance.

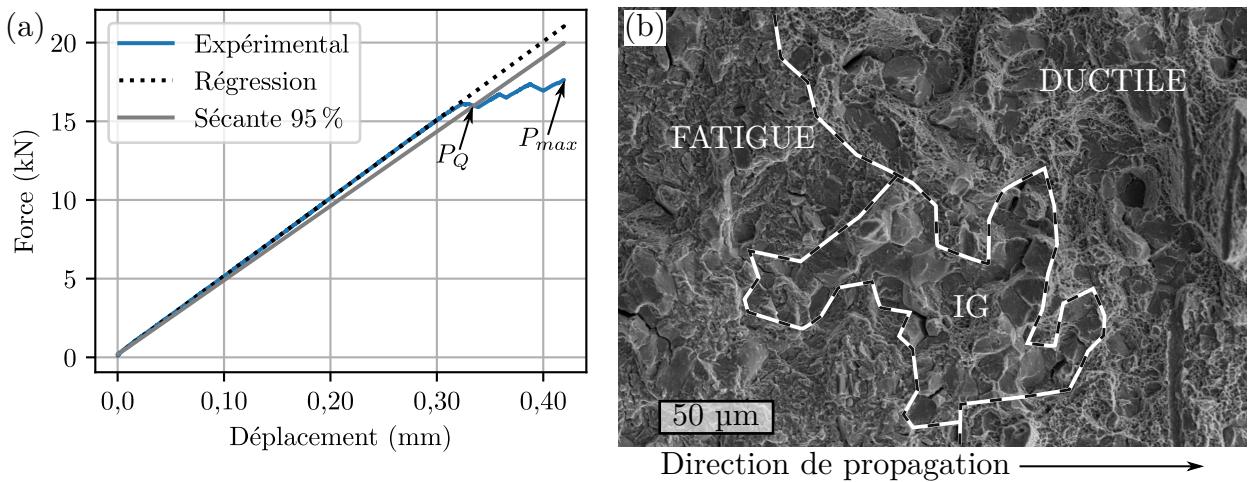


Figure 5.4 (a) Courbe force-déplacement de l'essai de ténacité de l'échantillon CTG-1, montrant la régression de la portion linéaire ainsi que cette dernière courbe multipliée par un facteur d'échelle de 0,95. Les positions de  $P_Q$  et de  $P_{max}$  sont aussi indiquées. (b) Fractographie de l'intersection entre la zone de préfissuration par fatigue et de la zone ductile du faciès de rupture de l'éprouvette CTG-1, montrant un îlot de propagation intergranulaire.

### 5.3.3 Essais de chargement par paliers

Les résultats des essais de chargements par paliers sur les éprouvettes C(T) avec entailles latérales sont présentés à la figure 5.5a. Dans la figure, le taux de chargement montré en abscisse correspond au taux de chargement moyen des 10 derniers paliers de l'essai. Les essais ont été réalisés successivement en baissant la vitesse de chargement à chaque fois ; le comportement attendu est une diminution du facteur d'intensité de contraintes à la rupture à mesure que le taux de chargement baisse, puisque l'hydrogène a davantage le temps de se déplacer vers la fissure.

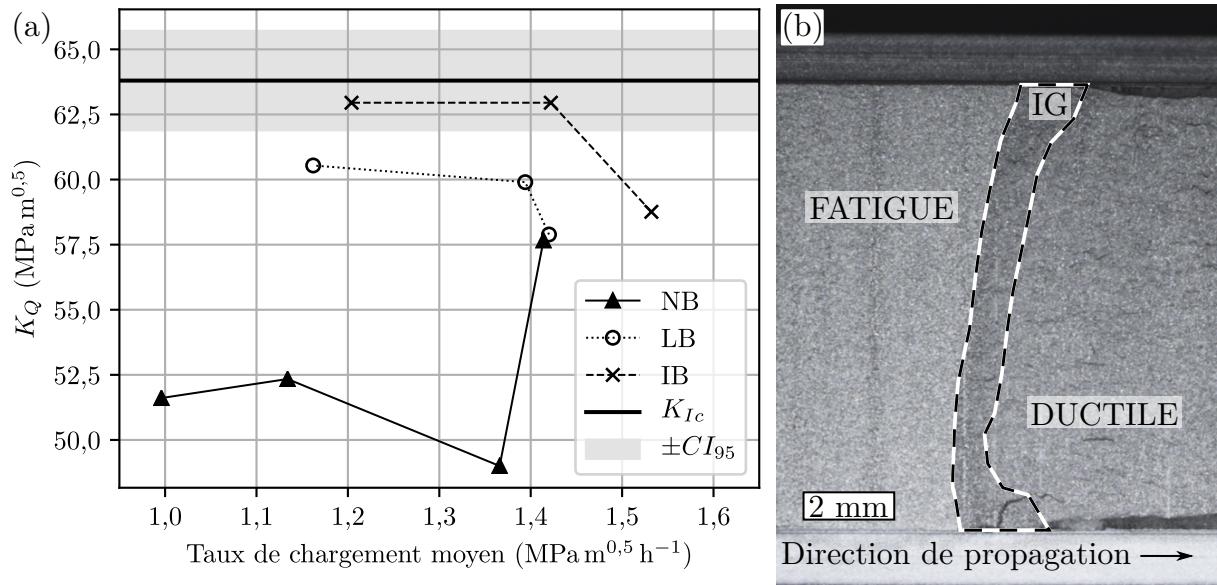


Figure 5.5 Résultats des essais de charge incrémentale par paliers sur les éprouvettes C(T) avec entailles latérales. (a) Résultats regroupés par type de traitement tracés en fonction du taux de chargement moyen des 10 derniers paliers. Les lignes qui lient les points servent de repère visuel et ne représentent pas une courbe de régression. La ténacité  $K_{Ic}$  corrigée selon les présents résultats est montrée, de même que son intervalle de confiance de 95 %. (b) Vue d'ensemble du faciès de rupture de CTG-NB-3, mettant en évidence l'emplacement de la zone intergranulaire.

Les résultats pour les éprouvettes non recuites (NB) suivent cette tendance jusqu'à atteindre un plateau en deçà duquel le résultat est indépendant du taux de chargement. Selon la norme ASTM F1624, si la baisse entre deux essais successifs est inférieure à 5 %, on considère que le plateau est atteint et que la valeur minimale observée correspond au seuil  $K_{th}$ . Cela est le cas pour ces éprouvettes. De plus, sur chacune de ces éprouvettes, une zone intergranulaire d'une longueur d'environ 1 mm dans la direction de la propagation de la fissure est observable. Le facteur d'intensité de contraintes minimal observé est de 49,0 MPa  $m^{0.5}$ .

Pour les éprouvettes recuites (IB et LB), il semble y avoir une tendance inverse : l'intensité de contrainte à la rupture augmente lorsque le taux de chargement est baissé. Ces écarts pourraient toutefois être dus seulement à la variation statistique. Les valeurs minimales obtenues sont respectivement de 57,9 MPa  $m^{0.5}$  et de 58,8 MPa  $m^{0.5}$  pour les éprouvettes recuites avec un délai (LB) et recuites immédiatement (IB).

### 5.3.4 Précharge supplémentaire

Les facteurs d'intensité de contraintes mesurés pour le plan avec précharge de 200 h sont respectivement de  $51,6 \text{ MPa m}^{0,5}$ ,  $60,5 \text{ MPa m}^{0,5}$  et  $63,0 \text{ MPa m}^{0,5}$  pour les éprouvettes non recuites (NB), recuites après 100 h (LB) et recuites immédiatement (IB).

## 5.4 Discussion

Pour les trois conditions analysées, la valeur minimale de l'intensité de contraintes mesurée était indépendante du taux de chargement. De plus, l'ajout d'un délai de 200 h supplémentaires n'a pas modifié substantiellement le résultat, et n'a donné une valeur d'intensité de contraintes plus basse dans aucun des cas. Pour ces raisons, il est possible de conclure que les seuils invariants d'intensité de contraintes pour la propagation de fissures sous-critiques,  $K_{th}$ , ont été atteints dans les trois cas. La triaxialité causée par l'entaille serait alors suffisante pour augmenter la sensibilité suffisamment pour détecter la fragilisation par l'hydrogène causée par l'omission du recuit.

Les seuils de fragilisation obtenus sont respectivement de  $49,0 \text{ MPa m}^{0,5}$ ,  $57,9 \text{ MPa m}^{0,5}$  et  $58,8 \text{ MPa m}^{0,5}$ , pour les cas non recuits (NB), recuits après 100 h (LB) et recuits immédiatement (IB). Les valeurs de seuil pour les conditions LB et IB sont comparables à celles obtenues dans l'article 1 (respectivement  $59,3 \text{ MPa m}^{0,5}$  et  $57,3 \text{ MPa m}^{0,5}$ ). Par contre, le seuil obtenu pour les éprouvettes non recuites (NB) est plus élevé avec les éprouvettes avec entailles latérales que pour les éprouvettes sans entailles utilisées à l'article 1 ( $39,2 \text{ MPa m}^{0,5}$ ). Les résultats du présent chapitre démontrent une convergence vers le seuil et une répétabilité, contrairement aux résultats de l'article 1. Le résultat de  $39,2 \text{ MPa m}^{0,5}$  provient d'un seul échantillon, et n'était pas répétable. Il est difficile d'expliquer le bris de cet échantillon à une valeur inférieure au seuil mesuré dans ce chapitre.

## 5.5 Conclusions

Dans ce chapitre, des entailles latérales ont été usinées sur éprouvettes C(T) provenant du même lot que celles de l'article 1. Les éprouvettes ont ensuite été plaquées dans les mêmes conditions que pour l'article 1, et des essais de charge incrémentale par paliers ont été réalisés. Les observations suivantes sont rapportées :

1. Les éprouvettes cylindriques non recuites (NB) se sont brisées lors de l'essai à charge constante, et celles qui avaient été recuites (IB et LB) ont survécu aux 200 h.

2. La méthodologie de chargement par paliers en présence d'éprouvettes C(T) entaillées a permis de mesurer le seuil invariant d'intensité de contraintes pour la fragilisation par l'hydrogène,  $K_{th}$ . Les seuils rapportés sont respectivement de (i)  $49,0 \text{ MPa m}^{0,5}$  pour des éprouvettes non recuites (NB) ; (ii)  $57,9 \text{ MPa m}^{0,5}$  pour des éprouvettes recuites après 100 h (LB) ; et (iii)  $58,8 \text{ MPa m}^{0,5}$  pour des éprouvettes recuites immédiatement (IB).
3. Les seuils mesurés sont semblables aux bornes supérieures mesurées dans l'article 1 pour les éprouvettes recuites immédiatement ou recuites après 100 h. Le seuil mesuré dans le présent chapitre est supérieur à la valeur rapportée dans l'article 1 pour les éprouvettes non recuites.
4. Les faciès de rupture des éprouvettes C(T) entaillées non recuites (CTG-NB) contenaient une zone intergranulaire d'une longueur approximative de 1 mm dans la direction de propagation de la fissure, sur toute l'épaisseur de l'éprouvette.

En conclusion, la méthode de chargement par paliers peut être utilisée avec succès dans le cas de fragilisation interne générée par des conditions industrielles. La présence de triaxialité à la racine des entailles a permis de procurer assez de sensibilité pour que le seuil soit observable, même si la concentration d'hydrogène n'était pas homogénéisée dans l'échantillon.

## CHAPITRE 6 ARTICLE 2 : DETERMINATION OF HYDROGEN EMBRITTLEMENT STRESS INTENSITY THRESHOLD BY FRACTOGRAPHY

**Référence complète**— S. Laliberté-Riverin, J. Bellemare, F. Sirois et M. Brochu. *Determination of hydrogen embrittlement stress intensity threshold by fractography*, manuscrit soumis à Acta Materialia le 9 mars 2020.

**Résumé**— Hydrogen embrittlement of aerospace parts is controlled by pass-or-fail, 200-hour sustained-load tests. In this article, a new method is proposed to obtain a quantitative indication of the embrittlement severity of samples that failed such a test. In a large body of more than 300 fractographic images, the dimensions of intergranular cracks were measured. The stress intensity factors  $K$  characterizing each crack and loading condition were calculated with the input of finite element analysis, in order to identify minimum and maximum values. Statistics of the extremes was used to calculate the minimum expected  $K$  values for various embrittlement conditions. It is proposed that this value is an estimate of the threshold for embrittlement,  $K_{th}$ . Values of  $K_{th}$  between  $17 \text{ MPa m}^{0.5}$  and  $43 \text{ MPa m}^{0.5}$  were measured for various plating conditions. Those estimations correspond to typical thresholds reported in the literature, which were measured using more complex experimental procedures. The maximum  $K$  values were also analyzed for understanding the final fracture process. The results were highly scattered, and the dispersion could not be fully explained by the effect of plasticity reported in a failure assessment diagram.

**Mots-clés**— hydrogen embrittlement ; fracture mechanics ; steels ; crack growth threshold ; intergranular fracture

### 6.1 Introduction

To monitor the deleterious effects of hydrogen embrittlement (HE) on aerospace parts made of high-strength steel, manufacturers perform sustained-load proof tests on control samples as per ASTM F519. In such tests, the control samples are fabricated with martensitic, air-melted AISI 4340 steel, tempered at a low temperature ( $230^\circ\text{C}$ ) for an ultimate tensile strength above 1600 MPa. The samples are cylindrical and contain a circumferential notch that creates a zone of stress concentration where hydrogen migrates to eventually initiate an embrittlement fracture [2, 24]. However, a failure of this test is not sufficient to establish a quantitative picture of the degree of hydrogen embrittlement of the material.

It has been demonstrated in past research that hydrogen embrittlement failure normally results from the nucleation and growth of subcritical cracks that eventually reach a critical length [2,48]. The critical length is defined as the crack size at which the local stress intensity  $K$  equals the fracture toughness  $K_{Ic}$ . Subcritical crack propagation occurs when  $K$  is below  $K_{Ic}$ , but above the stress intensity threshold for the onset of hydrogen embrittlement,  $K_{th}$  [78]. The value of  $K_{th}$  is dependent on the material properties and the local hydrogen concentration. Subcritical crack growth is preceded by an incubation period during which hydrogen is transported to zones of high hydrostatic stress, where it concentrates and causes decohesion of the iron lattice [2]. Then, the crack propagates over a distance of the order of the plastic zone size and the process is reinitiated [83]. The crack propagates as decohesion initiates at second-phase particles contained in the plastic zone, such as oxysulfides or carbides [56,85]. In low-temperature-tempered AISI 4340,  $\epsilon$ -carbides precipitated at lath interfaces are the most likely initiation sites for crack propagation increments [56,85]. Subcritical cracks in high-strength steels generally propagate along prior-austenite grain boundaries where hydrogen acts in synergy with segregated impurities to reduce lattice cohesion [52,56]. Subcritical cracks are therefore recognizable on fracture surfaces by their intergranular appearance.

When a deviation in plating conditions causes the sustained-load test to fail, establishing a quantitative level of embrittlement would be valuable for manufacturers.  $K_{th}$  would be a convenient metric, since it can be compared against finite element analysis (FEA) results in design or fitness-for-service assessments.  $K_{th}$  can be measured with fracture mechanics samples, generally after introducing a known amount of hydrogen by cathodic pre-charging and homogenizing the hydrogen concentration by a post-plating bake [69,78,95]. In rare attempts for studying embrittlement following industrial plating conditions, an apparent lack of sensitivity was observed on fracture mechanics samples, probably due to an uneven hydrogen distribution across the fatigue pre-crack [19,122].  $K_{th}$  was also estimated by Murakami et al. in hydrogen pre-charged samples with a fractographic approach, in which the square root of the area of the fracture-initiating secondary phase particle was used to estimate  $K_{th}$  with fracture mechanics analysis [81]. This approach has the advantage to be applicable on any sample whose stress conditions are known. However, there are few detailed stress and fracture mechanics analyses in the literature about the particular sample geometry used in ASTM F519.

In the present article, we used a fractographic approach inspired by that of Murakami et al. on a large number of failed, circumferentially-notched samples. The samples used in this article were broken after various sets of embrittlement conditions. Those conditions were not generated according to an experimental plan, but were the result of collecting a large number of samples that were available for study following an academic-industrial collaboration project.

Our approach consists in estimating a value of  $K$  for each intergranular defect, with the input of fractography and finite element analysis (FEA). With statistical analysis of the extreme values of  $K$ , we derived trends and insights on characterizing subcritical crack propagation (minimum values,  $K_{th}$ ) and final rupture (maximum values,  $K_{Ic}$ ) in circumferentially-notched samples.

## 6.2 Methodology

### 6.2.1 Materials and sample manufacturing

Air-melted AISI 4340 ingots from various original heats were normalized, tempered and then drawn to bar stock as per SAE standard AMS6415. The product chemical analyses are presented in Table 6.1. Blanks for notched samples were extracted from bars and were austenitized, quenched and tempered to ultimate tensile strengths (UTS) between 1790 MPa and 1930 MPa and final hardnesses between 51 HRC and 53 HRC (as per requirements of ASTM F519). The quantity and temperatures of tempering heat treatments needed to reach the desired hardness varied slightly with the hardenability of each lot. A 4-hour stress-relieving heat treatment was performed at 190 °C after final machining.

Table 6.1 Product chemical analyses of steel lots and comparison to SAE standard AMS6415 (mass %).

Lot	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
Min.	0.38	0.65	0.15	—	—	0.70	1.65	0.20	—
Max.	0.43	0.85	0.35	0.025	0.025	0.90	2.00	0.30	0.35
A	0.42	0.74	0.22	0.015	0.006	0.81	1.66	0.23	0.18
B	0.41	0.77	0.27	0.012	0.003	0.79	1.76	0.22	0.15
C	0.41	0.77	0.27	0.012	0.003	0.79	1.75	0.22	0.15
D	0.42	0.67	0.29	0.010	0.018	0.80	1.70	0.25	0.17
E	0.41	0.73	0.22	0.007	0.005	0.80	1.67	0.21	0.21
F	0.41	0.74	0.30	0.019	0.019	0.76	1.68	0.27	0.16
G	0.42	0.78	0.34	0.010	0.002	0.87	1.68	0.26	0.18

Tensile testing was performed on 4 separate, unnotched samples for each batch ; the resulting mechanical properties are shown in Table 6.2. The notched samples have a diameter of 6.35 mm outside of the notch and a stress concentration factor  $k_t$  of 3.26 at the root of the notch. Detailed drawings are shown in Ref. [122]. Supplemental tensile testing was done on 4 unnotched samples from lot G to extract detailed constitutive laws to be inputted in the FEA model. A fracture toughness  $K_{Ic}$  of 64.2 MPa m<sup>0.5</sup> was reported for lot G in a previous article [122].

Table 6.2 Mechanical properties of steel : Yield Strength (YS), Ultimate Tensile Strength (UTS), Elongation at rupture, percentage of Reduced Area (RA), Notched Fracture Strength (NFS), number of tempers and maximum tempering temperature ( $T_{max}$ ).

Lot	YS MPa	UTS MPa	Elong. %	RA %	NFS* kN	# of tempers	$T_{max}$ °C
A	1583	1842	14.5	48.0	37.7	3	254
B	1553	1849	14.5	46.2	39.1	2	246
C	1625	1855	15.8	52.8	40.6	2	238
D	1615	1867	13.8	46.2	37.7	3	246
E	1512	1813	12.8	51.0	39.7	2	232
F	1593	1866	11.8	36.2	37.7	3	249
G	1579	1854	12.2	51.5	38.2	3	246

\* The NFS is the average rupture load of 10 notched samples

### 6.2.2 Plating conditions

The specimens were plated with the cadmium-cyanide process ( $25\text{ g L}^{-1}$  CdO,  $125\text{ g L}^{-1}$  NaCN and  $20\text{ g L}^{-1}$  NaOH for a pH of 12). The plating current densities were  $10\text{ mA cm}^{-2}$  or  $40\text{ mA cm}^{-2}$  and the plating times were adjusted to obtain a coating thickness of approximately  $10\text{ }\mu\text{m}$ . In addition, high-intensity current strikes (10 s at 4 times the nominal current density) were performed on some samples. The results gathered come from samples that underwent different surface preparations : (i) grit blasting ; (ii) anodic cleaning in an alkaline solution ; and/or (iii) surface deoxidation in  $6\text{ mol L}^{-1}$  HCl for 10 s. The different plating batches are described in Table 6.3.

In addition to the cadmium-plated specimens, a batch of chromium-plated specimens was also available for investigation. The samples were sandblasted and anodically etched in sulfo-hydrofluoric acid ( $375\text{-}525\text{ g L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $20\text{-}40\text{ g L}^{-1}$  HF). A current strike at  $800\text{ mA cm}^{-2}$  was applied for 60 s and the parts were plated for a duration of 4 h at a current density of  $400\text{ mA cm}^{-2}$ , for a final thickness of approximately  $180\text{ }\mu\text{m}$ . The plating solution is close to typical "low-concentration" sulfate baths ( $250\text{ g L}^{-1}$  chromic acid and  $2.5\text{ g L}^{-1}$  sulfate at  $52\text{-}63\text{ }^\circ\text{C}$  [13]).

Finally, for both types of platings, different post-plating operations were performed : (i) Standard post-plating relief bake (23 h at  $190\text{ }^\circ\text{C}$  within a delay of 4 h after the plating) ; (ii) Post-plating bake at a different temperature ; (iii) Post-plating bake delayed in excess of 4 h ; (iv) Cathodic charging at a current density of  $1\text{ mA cm}^{-2}$  in a solution of  $0.1\text{ mol L}^{-1}$  NaOH containing  $1\text{ g L}^{-1}$  of thiourea [120] ; and (v) Plating removal by immersion in a NaOH solution 24 h before mechanical testing [130]. Those supplemental conditions are identified in the

Table 6.3 Plating conditions. The Cd plating schedules are in increasing order of expected embrittlement severity. SB : Sandblasted ; NSB : Not sandblasted ; ANOD : Anodically cleaned ; CS : Current strike.

Plating schedule	Plated metal	Sand-blast	Anodic clean	Acid clean	Curr. dens. $\text{mA cm}^{-2}$	Plating time h	# of CS
Cd40-SB-4CS*	Cd	Yes	No	Yes	40	8	4
Cd10-SB-5CS	Cd	Yes	No	Yes	10	30	5
Cd10-SB-6CS*	Cd	Yes	No	Yes	10	30	6
Cd10-NSB-ANOD	Cd	No	Yes	Yes	10	30	0
Cd10-NSB*	Cd	No	No	No	10	30	0
Cd10-NSB-1CS*	Cd	No	No	Yes	10	30	1
Cd10-NSB-5CS	Cd	No	No	Yes	10	30	5
Cd10-NSB-6CS*	Cd	No	No	Yes	10	30	6
Cd10-NSB-6LCS**	Cd	No	No	Yes	10	30	6
Cr400-SB-1CS*	Cr	Yes	Yes	Yes	400	240	1

\*,\*\* Mechanical testing of those samples has been published in previous research [120, 130]

\*\* LCS = Long current strike (20 s) [120]

test matrix in Table 6.5. Close-up views and cross-sections of the coatings as well as more details on the plating procedures can be found in Refs. [119, 120] for Cd plating and Ref. [130] for Cr plating.

### 6.2.3 Sustained-load testing

In sustained-load testing, a load corresponding to 75 % of the notched fracture strength is applied during 200 hours. In the standard test, described in ASTM F519, 4 identical samples are loaded in series in the same test bench, and the output of the test is binary, as two or more failures indicate hydrogen embrittlement whereas zero failures indicate the absence of embrittlement. However, in this project, each condition was not quadruplicated, and the samples were tested two at a time. The time under load before failure was monitored, as well as the load at failure if failure occurred before reaching the setpoint. When a sample failed, the second sample was reloaded for the remaining of the 200 h.

Some of the mechanical test results presented in this article have been published elsewhere [119, 120, 130]. Only samples that failed SLT were analyzed, since unbroken samples cannot be interpreted with the proposed methodology. Therefore, all the studied samples were embrittled. The load at fracture and delay at setpoint under load were used as indicators of the degree of embrittlement : samples that failed before reaching the 75 % NFS

setpoint were deemed more embrittled than samples that failed during the sustained-load period, and relative degrees of embrittlement were obtained by comparing the breaking loads or delays under load respectively.

#### 6.2.4 Fractographic measurements

The fracture surfaces of the broken samples were examined with a binocular microscope and a scanning electron microscope. The fracture initiation sites were identifiable with the binocular microscope at the convergence point of the ridge lines (or radial lines). In some cases, more than one fracture initiation site was identified with the binocular, each on a different plane with its own set of ridge lines. The main fracture initiation site was identified as the one with the largest plane, and the other ones were identified as secondary fracture initiation sites (Fig. 6.1a).

All the fracture initiation sites were observed at higher magnifications with the scanning electron microscope, searching for intergranular features (Fig. 6.1b). The contours of the intergranular zones were marked with points whose positions were reported in a global, specimen-wide set of coordinates. The area of the polygon formed by the points was calculated for each region, as well as the dimensions of an ellipse fitted to the same points by least squares regression. Other features (shear lips, final ductile tearing zone and ridge lines) were positioned similarly, resulting in a schematic representation of the fracture surface, as shown in Fig. 6.1c.

#### 6.2.5 Stress analysis

The material constitutive law was obtained by applying a least-squares regression of the Ramberg-Osgood model (Equation 6.1) on each one of the tensile curves obtained on the 4 unnotched tensile samples :

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} + \left( \frac{\sigma}{H} \right)^{1/n}, \quad (6.1)$$

where  $\varepsilon$  is the engineering strain,  $\sigma$  is the engineering stress,  $E$  is Young's Modulus,  $H$  is the strength coefficient and  $n$  is the strain hardening exponent. The parameters were averaged over the 4 samples to construct a single curve. At strains greater than that at ultimate tensile strength, the  $\varepsilon$  was extrapolated as a constant to the elongation at rupture with the hypothesis that the material is perfectly plastic (Fig. 6.4b). The true-plastic-strain–true-stress

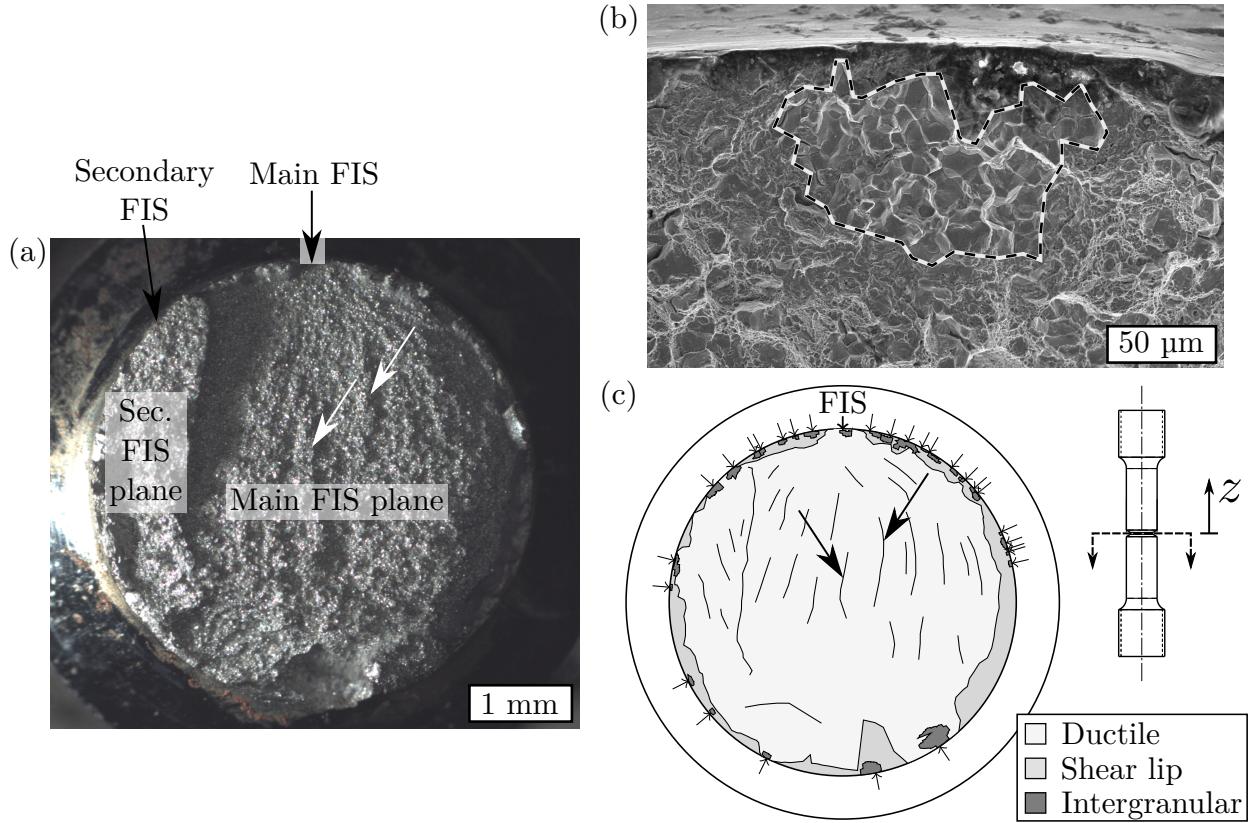


Figure 6.1 (a) Example of a fracture surface as observed using a binocular. Some ridge lines are highlighted (white arrows), as well as main and secondary fracture initiation sites (FIS); (b) Close-up view of the main fracture initiation site, as observed by scanning electron microscopy. The contour of the intergranular zone is highlighted; (c) Schematic representation of the fracture surface. The fracture initiation sites are identified by small arrows and the ridge lines highlighted in (a) are identified with large arrows.

curve was inputted in the FEA model. The uncertainty for the fitted values corresponds to 95 % confidence intervals obtained by multiplying the standard error of the mean by the  $T$ -statistic for  $N = 4$  experiments (Type A uncertainty).

The notched sample geometry was modelled in ABAQUS using quadratic, axissymmetric hybrid elements with reduced integration. A symmetry plane was assumed normal to the symmetry axis, at the root of the notch, as shown in Fig. 6.2. The applied load was modelled as a tensile load, uniformly distributed at the end of the sample. The model contained 2246 elements and a maximum density of  $936 \text{ nodes mm}^{-1}$  was set at the root of the notch in the radial direction after a convergence assessment (Fig. 6.2b). Elastic-plastic analyses were conducted for 51 load scenarios between 10 and 100 % of NFS, using the Mises associated flow plasticity model [131].

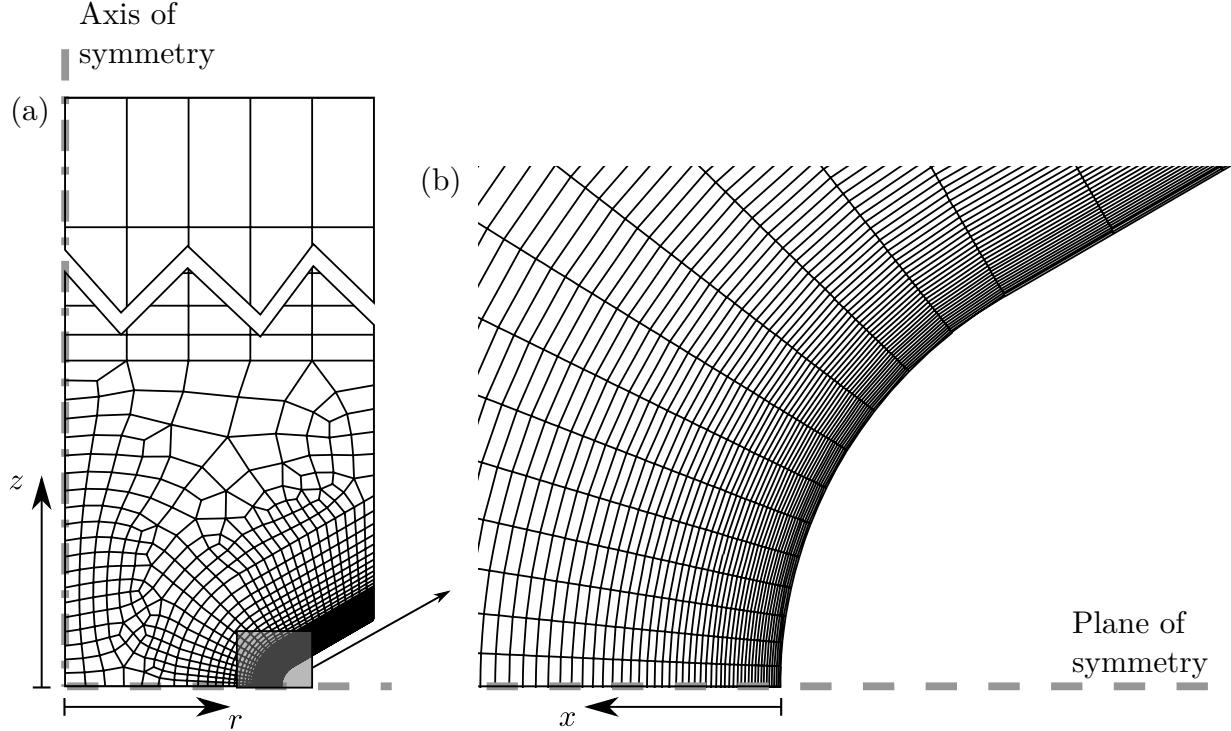


Figure 6.2 (a) Geometry of the axisymmetric FEA model ; (b) Close-up view of the notch root.

### 6.2.6 Fracture mechanics analysis

Assuming linear-elastic fracture mechanics (LEFM), the stress-intensity factor  $K_{I,i}$  of the  $i$ -th subcritical crack in a sample containing  $N$  cracks was calculated with Equation 6.2 :

$$K_{I,i} = F_i \bar{\sigma}_{zz,i} \sqrt{\pi a_i}, \quad i = 1 \dots N, \quad (6.2)$$

where  $F_i$  is a geometric factor,  $\bar{\sigma}_{zz,i}$  is the local longitudinal stress and  $a_i$  is the characteristic size of the crack.

The crack geometries were characterized as either surface elliptic or embedded circular. To categorize the defects, the ratio between the depth of the center of gravity of the crack and the depth of the deepest point on the crack circumference was used as a criterion. It was found empirically that values of this ratio greater than 0.6 reliably corresponded to embedded sites (Figure 6.3a).

In the case of surface flaws, the arbitrary main directions of the fitted ellipses had to be projected to the *r* and  $\theta$  directions to calculate  $F_i$ . In order to preserve as much as possible

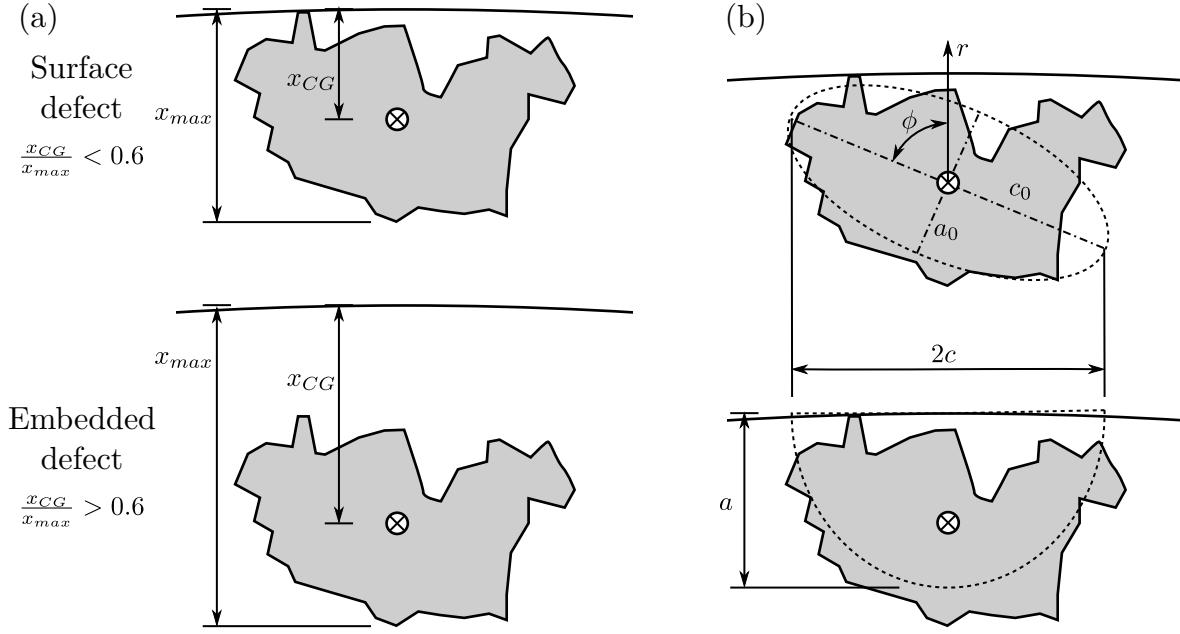


Figure 6.3 (a) Criterion for discriminating surface cracks from embedded cracks.  $x_{CG}$  : depth to the center of gravity of the flaw ;  $x_{max}$  : maximum depth of the flaw ; (b) An ellipse fitted on a surface defect with semi-major and semi-minor axes  $c_0$  and  $a_0$  not aligned with radial and circumferential directions (top); a half-ellipse with semi-major and semi-minor axes  $c$  and  $a$ , with the projected width and area of the ellipse in the top drawing. The half-ellipse in the bottom drawing is used to estimate  $K$ .

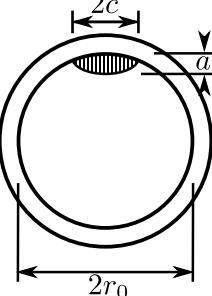
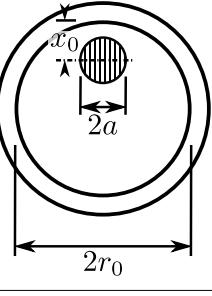
the extension of the ellipse in the  $\theta$  direction, the projection of the ellipse was approximated with Equation 6.3a (dropping the  $i$  subscripts), and the radial component was set as to preserve the total original ellipse area in a surface half-ellipse (Equation 6.3b) :

$$c = \max \left( \sqrt{\frac{2A}{\pi}}, c_0 |\sin \phi| \right), \quad (6.3a)$$

$$a = \frac{2A}{\pi c}, \quad (6.3b)$$

where  $a$  and  $2c$  are the dimensions of the crack in radial and circumferential directions,  $A$  is the area of the original ellipse,  $c_0$  is the length of the major axis of the original ellipse and  $\phi$  the angle between the major axis of the original ellipse and the radial direction (Figure 6.3b). As for the internal flaws, they were modeled as a circle with equivalent center of gravity and area as the original fitted ellipse. The  $F_i$ 's were calculated in accordance with the correlations shown in Table 6.4.

Table 6.4 Types of defects and correlations used to calculate the stress intensity factors. The defects are shown as hatched on the illustrations of fracture surfaces. The correlations used are described in Ref. [129].

Defect type	Illustration	Line integral $\bar{\sigma}_{zz}$	Shape factor $F$	Model limits
Surface elliptic		$\frac{\int_0^a \sigma_{zz}(x, S) dx}{a}$	$\frac{1.12}{\sqrt{1 + 1.464 \left(\frac{a}{c}\right)^{1.65}}}$	$\frac{a}{2r_0} < 0.3$
Embedded circular		$\frac{\int_{x_0-a}^{x_0+a} \sigma_{zz}(x, S) dx}{2a}$	$0.637$	$\frac{a}{2r_0} < 0.5$

In order to evaluate the  $\bar{\sigma}_{zz,i}$ 's, it is assumed that the cracks are located at the root of the notch, where the stress is highest, and in the plane normal to the longitudinal axis. Hence, mode I corresponds to the longitudinal stress. To account for the varying longitudinal stress across the diameter of the specimens, the applied longitudinal stress calculated by elastic-plastic FEA (Fig. 6.4c) was interpolated and averaged over a line integral that spanned in the radial direction at the circumferential position where the radial dimension of the defect was the largest [132]. The integrals used are shown in Table 6.4. The values of  $K_{I,i}$  thus calculated were that at the deepest points for elliptic surface defects.

## 6.3 Results

### 6.3.1 Finite element analysis

Fig. 6.4a shows the results of the FEA analysis in the purely elastic regime in function of depth at the root of the notch. The value of the longitudinal stress at the notch root corresponds to a stress concentration factor  $k_t$  of 3.26. The latter value is consistent with the  $k_t$  of 3.30 presented in ASTM F519. In addition to the axial stress, the radial and circumferential

stresses are plotted in Fig. 6.4a. The graph also shows that the triaxiality ratio, which can be expressed as the ratio between hydrostatic and Von Mises stresses, is maximal in a depth range of 250–500 µm.

The results of tensile testing and the fitting of the Ramberg-Osgood model are shown in Fig. 6.4b. FEA using this latter curve generated the longitudinal stress profiles shown in Fig. 6.4c for different loading scenarios. When the load exceeds approximately 20 % of NFS, the model predicts that the longitudinal stress exceeds the yield stress. The magnitude of yielding and size of plastic zone are better assessed by examination of the Von Mises stress profiles (Fig. 6.4d). Yielding has the effect of relieving the stress close to the notch root surface, which causes longitudinal and hydrostatic stress maxima to move away from the notch surface to a maximum depth of approximately 250 µm at 100 % of NFS. The maximum Von Mises stress always remains at the notch root surface, suggesting the strain is maximal at this location. The FEA results are available online in the supplementary data in Ref. [133].

### 6.3.2 Sustained-load test results (SLT) and qualitative level of embrittlement

The fracture loads are reported in Table 6.5, as well as the delays under 75 % of NFS when the setpoint was reached. The plating schedules and subgroups were ordered by increasing expected embrittlement severity according to previous experience with the different parameters [119, 120, 130]. Per SLT results, the most embrittled cadmium-plated samples were obtained by post-plating electrochemical charging for 1 h or more (Cd10-SB-5CS-Ch\_1h/Ch\_16h), or by the application of long current strikes during the plating (Cd10-NSB-6LCS-NB). In those cases, the samples failed before reaching the setpoint, respectively at 70.8 %, 47.2 % and 49.3 % of NFS. In the contrary, the batch plated at a higher current density (Cd40-SB-4CS-NB) was little embrittled, and failed only after 75 % of NFS was applied for 141.0 h. Those embrittlement severities were as expected. However, in the remaining cases, the number of different paramameters and lack of quantitative embrittlement index resulting from SLT make it difficult to appreciate the relative importance of the parameters and to observe trends in the results.

For chromium plating, the samples that were not baked all failed before reaching the setpoint, as well as the samples baked at 150 °C. The samples baked at 175 and 205 °C failed during the sustained-load period. The sample baked at 205 °C failed after a longer time under load (168.0 h) than the ones baked at 175 °C (6.0 h and 14.0 h). Note that the standard baking temperature for this process is 190 °C, and the samples tested at this temperature did not

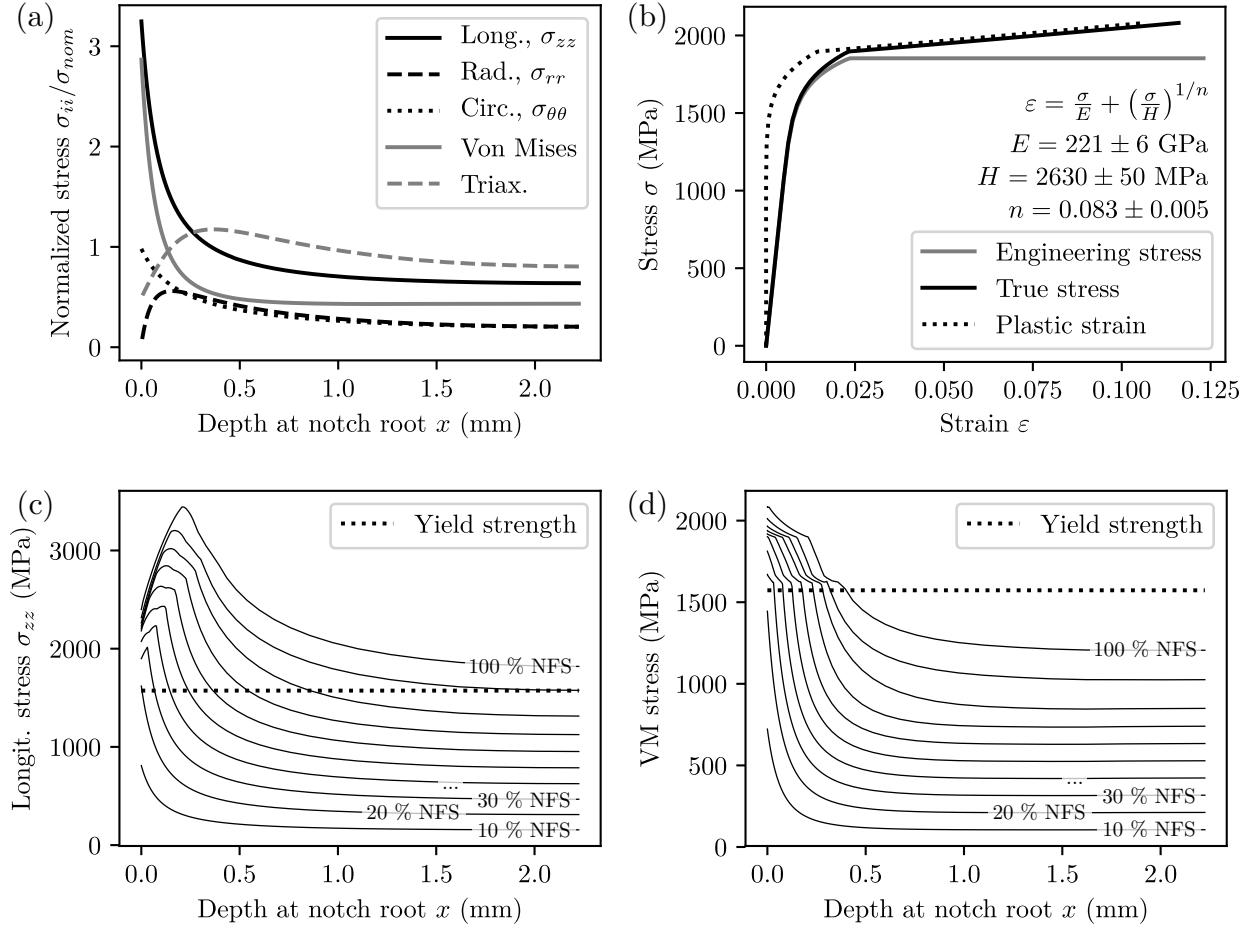


Figure 6.4 Finite element analysis for the notched sample geometry. (a) Stress tensor components from elastic analysis, in function of depth  $x$  at the notch root ( $z = 0$ ), normalized by the nominal stress on the root section ; (b) Constitutive law used in the plastic analysis (the fitted constants are for the engineering stress-strain curve) ; (c) Longitudinal stress profiles from plastic analysis at different applied loads (NFS = 38.2 kN) ; (d) Von Mises stress profiles.

fail and thus are not presented here. The samples on which the coating was stripped (Cr400-SB-1CS-NB\_STR) reached the 75 % NFS setpoint, in contrary to the equivalent samples that were not stripped.

Table 6.5 Results of SLT tests and preliminary statistical analysis. The results are separated by plating metal and ordered by increasing level of initially expected embrittlement severity.  $N$  represents the number of specimens and  $n$  the total number of intergranular sites. For the samples that reached the 75 % NFS setpoint, the fracture load was marked in bold and the delay under load was added in the following column.  $P_1(K)$  and  $P_{99}(K)$  represent respectively the 1- and 99- percentiles of the  $K$  distribution in each plating schedule and subgroup.

Plating schedule	Subgroup**	Steel lot	N	n	NFS kN	Fracture load % of NFS	Delay under load (h)	$P_1(K)$ MPa.m <sup>0.5</sup>	$P_{99}(K)$ MPa.m <sup>0.5</sup>
Cd40-SB-4CS*	NB	C	1	1	40.6	<b>75.0</b>	141.0	39.9	39.9
Cd10-SB-5CS	NB	F	1	1	37.7	<b>75.0</b>	15.7	36.2	36.2
Cd10-SB-6CS*	NB	C	3	3	40.6	<b>72.9, 75.0, 75.0</b>	—, 46.0, 190.0	42.7	51.0
Cd10-NSB-ANOD	NB	A	2	3	37.7	<b>75.0, 75.0</b>	5.0, 105.0	20.2	45.5
Cd10-NSB-ANOD	NB	B	2	2	39.1	<b>75.0, 75.0</b>	5.0, 6.0	40.6	55.0
Cd10-NSB*	BD3300	D	2	2	37.7	<b>75.0, 75.0</b>	5.0, 60.0	23.1	28.9
Cd10-NSB*	NB	D	5	10	37.7	<b>75.0, 75.0, 75.0,</b> <b>75.0, 75.0,</b>	3.2, 3.2, 3.2, 13.5, 70.8,	27.4	46.3
Cd10-NSB-1CS*	NB	C	1	9	40.6	<b>75.0</b>	176.0	21.9	32.9
Cd10-NSB-5CS	BD100	F	2	2	37.7	<b>75.0, 75.0</b>	2.5, 26.0	26.4	31.0
Cd10-NSB-5CS	BD500	F	1	2	37.7	<b>75.0</b>	7.2	20.9	29.9
Cd10-NSB-6CS*	BT205	C	1	5	40.6	<b>75.0</b>	1.4	29.8	45.1
Cd10-NSB-6CS*	BT190	C	1	1	40.6	<b>75.0</b>	1.2	48.7	48.7
Cd10-NSB-6CS*	NB	C	2	7	40.6	<b>75.0, 75.0</b>	0.3, 0.4	43.2	54.3
Cd10-NSB-6LCS*	NB	C	2	4	40.6	49.3, 60.2	—, —	32.9	51.0
Cd10-SB-5CS	Ch_15m	F	1	3	37.7	<b>75.0</b>	11.4	26.0	32.2
Cd10-SB-5CS	Ch_1h	F	1	2	37.7	70.8	—	27.6	32.0
Cd10-SB-5CS	Ch_16h	F	1	10	37.7	47.2	—	21.5	35.3
Cr400-SB-1CS*	NB_STR	E	2	9	39.7	<b>75.0, 75.0</b>	0.5, 0.5	38.0	60.2
Cr400-SB-1CS*	BT205	E	1	15	39.7	<b>75.0</b>	168.0	33.8	55.7
Cr400-SB-1CS*	BT175	E	2	15	39.7	<b>75.0, 75.0</b>	6.0, 14.0	28.1	52.9
Cr400-SB-1CS*	BT150	E	2	29	39.7	30.5, 36.4	—, —	24.6	36.9
Cr400-SB-1CS*	NB	E	4	93	39.7	39.0, 55.4, 63.5, 63.7,	—, —, —, —	23.1	63.1

\* Mechanical testing of those samples has been published in previous research [119, 120, 130]

\*\*\* NB : Not baked : BT205 : baked at 205 °C ; BD100 : Baked at 190 °C with a delay of 100 h between placing and baking.

Ch<sub>1</sub>h : Charred electrochemically during 1 h; STB : Platino striped before testing  
 Ch<sub>2</sub>h : Charred electrochemically during 2 h; STB : Platino striped before testing  
 Ch<sub>3</sub>h : Charred electrochemically during 3 h; STB : Platino striped before testing

### 6.3.3 Stress-intensity estimations for individual fracture initiation sites

A first trend observed while compiling the stress intensity results for each sample was that the samples that were more embrittled tended to exhibit a greater number of secondary intergranular sites,  $n$ , per sample (ratio of  $n/N$  in Table 6.5). Some very embrittled samples contained more than 40 sites, whereas less embrittled samples had only a few or no secondary sites. The cadmium-plated parts generally had less intergranular sites than chromium-plated ones. To improve the statistical significance of the results, the samples were pooled by process (i.e. plating schedule and subgroup, as defined in Table 6.5). For each process type, the individual  $K$ 's (from Equation 6.2) coming from those samples were compiled and the 1-st percentile  $P_1(K)$  was calculated as a preliminary assessment of the level of embrittlement  $K_{th}$ . The values of  $P_1(K)$  are given in Table 6.5. Among the cadmium-plated samples, Cd10-SB-5CS-Ch\_16h samples have the lowest  $P_1(K)$  and Cd40-SB-4CS-NB samples have among the highest values, which is similar to results obtained with SLT. However, there seems to be dispersion in the results from the other batches.

After preliminary grouping per process, there were some cadmium-plating processes that had a too small number of  $K$ 's for effective statistical analysis. It was decided to further divide the samples in (i) samples that were sandblasted ; (ii) samples that were not sandblasted ; and (iii) samples that were electrochemically charged for 16 h. Those categories being mutually exclusive, samples in (iii) do not appear in (i) even if they were sandblasted. The  $P_1(K)$ 's were then recalculated with those new groups. The samples in (iii) were expected to be the most embrittled, and sandblasted samples were expected to be a little less embrittled than non-sandblasted ones, due to an increased surface roughness favoring better hydrogen egress [120]. Those categories are somewhat arbitrary ; ideally, samples pooled together should have the same history, but due to the large number of parameters, such grouping could not be done with the dataset used in this project. However, this classification is suggested in order to demonstrate the method of analysis. For chromium-plated samples, no further grouping was needed.

After the final grouping, 3 groups of cadmium-plated samples and 5 groups of chromium-plated samples were obtained, each with a list of  $K$ 's corresponding to individual intergranular zones. Fig. 6.5a-b shows histograms representing the distributions of  $K$ 's. The dark bars represent main fracture initiation sites, and white bars secondary initiation sites ; they are stacked on top of each other so that the total height is proportional to the total number of initiation sites. The group with the greatest number of intergranular sites was the Cr-

NB group (chromium-plated, not baked), where 93 intergranular sites were measured on 4 specimens (Fig. 6.5a). The distribution of the  $K$  values in the latter group is well fitted by a lognormal statistical probability density function as shown by the dotted line in Fig. 6.5a.

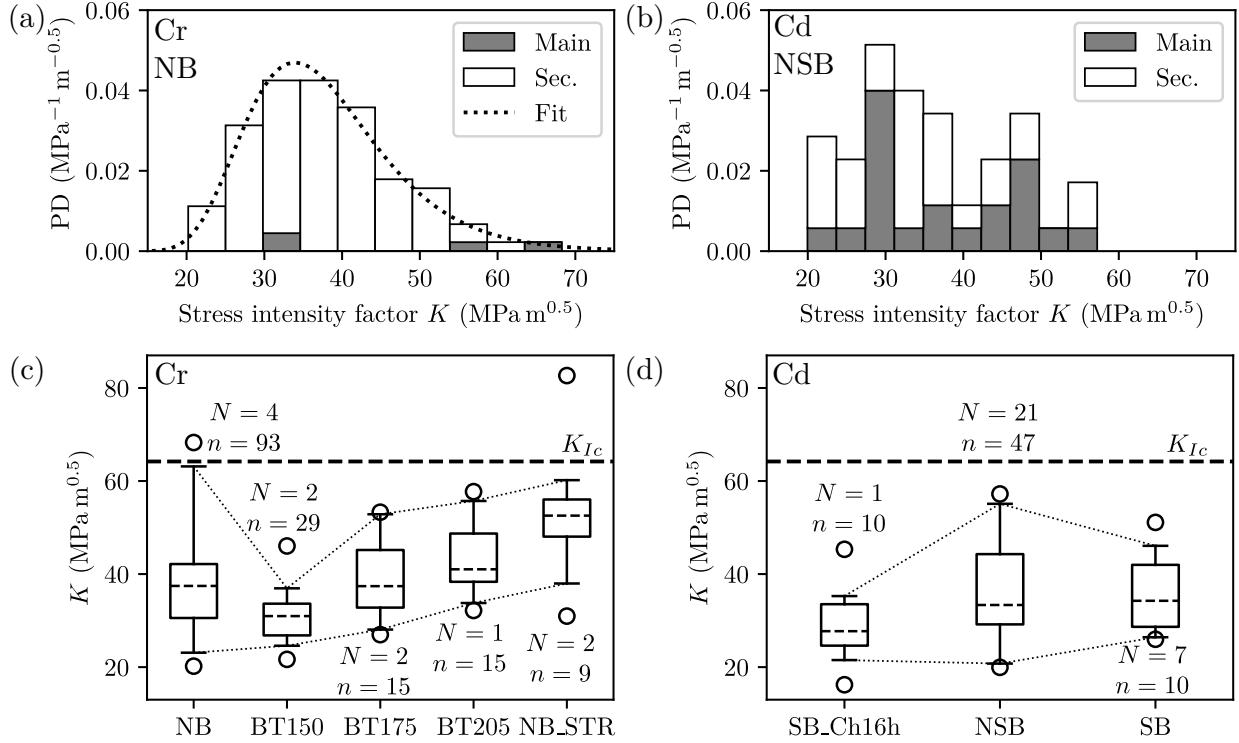


Figure 6.5 Statistical analysis of stress intensity factors,  $K$ , for individual fracture initiation sites. (a)-(b) : Histogram of  $K$  values for Cr-NB and Cd-NSB groups, with main and secondary fracture initiation sites differentiated. PD is the probability density. In (a), a lognormal probability density function was fitted on the distribution of total number of sites. (c)-(d) : Box plots showing the median and percentiles 25 and 75 of each group ; circles represent maximum and minimum values, and dotted lines link the whiskers, which are located at percentiles 1 and 99. The numbers of specimens ( $N$ ) and of intergranular sites ( $n$ ) are also shown for each group.

### 6.3.4 Trends in minimum and maximum values

The idea behind the analysis of minimum values is that the threshold stress intensity  $K_{th}$  should be lower than the smallest calculated stress intensity factor, and both values should converge as a larger number of sites are analysed. Likewise, the value of the highest stress

intensity should be that of the main fracture initiation site and should correspond to the fracture toughness  $K_{Ic}$ , as bulk material fracture toughness should not be affected by hydrogen embrittlement. Therefore the following should be true :

$$K_{th} < \min_i K_{I,i}; \quad K_{Ic} > \max_i K_{I,i}; \quad (6.4a)$$

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \min_i K_{I,i} = K_{th}; \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \max_i K_{I,i} = K_{Ic}. \quad (6.4b)$$

In other words, the left tails of the probability distributions in Fig. 6.5a-b should converge to  $K_{th}$  and the right tails should converge to  $K_{Ic}$ . For better visualization of all the datasets, the distributions of  $K$ 's were represented in boxplots for chromium-plated (Fig. 6.5c) and cadmium-plated (Fig. 6.5d) samples. The small dashed lines and the boxes show respectively the median and percentiles 25 and 75 ; whiskers correspond to the percentiles 1 and 99, and the circles represent the extrema. The boxplots are shown in comparison with the fracture toughness  $K_{Ic}$  (large dashed line). The dotted lines represent the trends in minimum and maximum toughness values that this article is aiming to interpret in comparison with  $K_{th}$  and  $K_{Ic}$ .

Analyzing the minimum stress intensity values, we found values of  $P_1(K)$  for chromium plating that ranged from  $23.1 \text{ MPa m}^{0.5}$  for non-baked samples to  $38.0 \text{ MPa m}^{0.5}$  for stripped samples, with intermediate values increasing with increasing baking temperatures. This indicates that the most severe embrittling conditions led to smaller  $P_1(K)$  values, and consequently smaller upper bounds for  $K_{th}$ . Likewise, for cadmium plating,  $P_1(K)$  was greater for sandblasted samples ( $26.4 \text{ MPa m}^{0.5}$ ) than for electrochemically charged and not sandblasted samples (21.5 and  $20.8 \text{ MPa m}^{0.5}$ ), for which more severe embrittlement was expected.

The 99-th percentiles of stress intensity for intergranular sites,  $P_{99}(K)$ 's, are shown with the upper dotted line in Fig. 6.5c-d, as well as in Table 6.5. The  $P_{99}(K)$  for Cr-NB samples ( $63.1 \text{ MPa m}^{0.5}$ ), with a total of 93 intergranular sites, was close to the material fracture toughness ( $K_{Ic} = 64.2 \text{ MPa m}^{0.5}$ ). This was expected, since the upper quantiles with a large number of samples should converge to  $K_{Ic}$ . For the other groups,  $P_{99}(K)$  was generally between 50 and  $60 \text{ MPa m}^{0.5}$ , but lower for Cr-BT150, Cd-SB\_Ch16h and Cd-SB groups. The stress intensities for individual main initiation sites are shown as gray bars in Fig. 6.5a-b. Those values show a greater scatter in comparison to the pooled maximum values and can be significantly lower than  $K_{Ic}$ . The dispersion within in stress intensities measured from main fracture initiation sites in samples from the same metallurgical batch is much higher than

the 95 % confidence repeatability limit stated in ASTM E399 for fracture toughness measurement of AISI 4340 ( $\pm 6 \text{ MPa m}^{0.5}$ ). This suggests that the proposed method of estimating  $K_{Ic}$  is not as precise as the standard procedure.

## 6.4 Discussion

### 6.4.1 Effect of the number of sites and statistics of the extremes

Using extrema or extreme quantiles from small sets of measurements to conclude about a material property is hazardous, as the result becomes very sensitive to a small number of independent measurements. Likewise, comparing those quantities between sets of measurements of different sizes may bias the result, as the more samples are observed, the higher the probability of observing an extreme phenomenon.

To reduce those uncertainties, we performed extreme value analysis on the  $K$  values. We subdivided each fracture surface in 4 quadrants and selected the crack in each quadrant that had the minimum  $K$  value. Then, a left-skewed Gumbel distribution was fitted on the minimum values by the maximum likelihood method. The expected minimum values,  $K_{min}$ , which are estimates for the stress intensity thresholds, were obtained by comparing the distributions on the basis of a common number of tensile specimens. An arbitrary number of specimens of 100 was chosen (therefore 400 quadrants). This method is similar to that proposed by ASTM E2283 for the maximum expected size of non-metallic inclusions. The 95 % confidence intervals were based upon the maximum likelihood method and calculated according to ASTM E2283. The results are shown in Fig. 6.6.

Generally, similar trends as in Section 6.3.3 can be observed, with  $K_{min}$  values ranging from 24 to  $43 \text{ MPa m}^{0.5}$  for Cr-plated samples and from 17 to  $32 \text{ MPa m}^{0.5}$  for Cd-plated samples. The error bars help interpreting the significance of differences in the results. For example, there seems to be a trend in chromium-plated samples of increasing  $P_1(K)$  with increasing baking temperature (Fig. 6.5c), whereas Fig. 6.6a shows overlapping of the error bars. The smaller sets of measurements were penalized by larger error bars, so that additional samples should be analyzed to confirm the trend observed in Fig. 6.5c. In cadmium-plated samples, the  $K_{min}$  value for NSB samples was significantly higher than that for SB\_Ch16h samples (Fig. 6.6b), although 1-st quantiles were similar (Fig. 6.5d). Moreover, SB and NSB samples are not significantly different in Fig. 6.6b whereas the difference seemed significant in Fig. 6.5d. This illustrates the pertinence of the extreme value analysis, as it corrected the bias introduced by the difference in the numbers of sites studied. This also suggests that the sandblasting was not a significant parameter in this study.

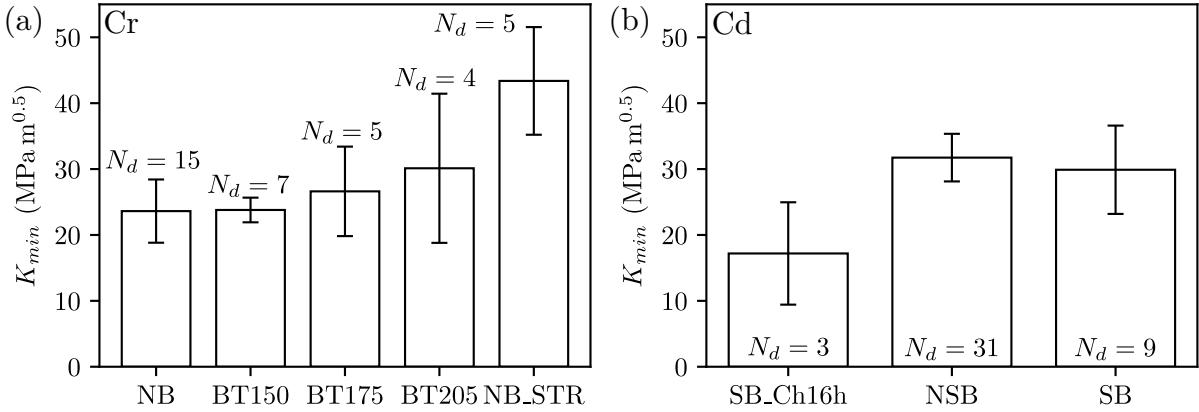


Figure 6.6 Extreme value analysis showing the expected smallest  $K$  obtained on 100 samples for each group for Cr-plated (a) and Cd-plated (b) samples. The error bars correspond to 95 % confidence intervals.  $N_d$  is the total number of sample divisions in which a minimum was calculated.

The lowest  $K_{min}$  ( $17 \text{ MPa m}^{0.5}$ ) was obtained from electrochemically-charged, Cd-plated specimens. This value is consistent with results from Gerberich and Chen [78], who reported  $K_{th}$  values between  $17 \text{ MPa m}^{0.5}$  and  $18 \text{ MPa m}^{0.5}$  from notched and C(T) samples charged electrochemically. The upper bound thresholds reported by Laliberté-Riverin *et al.* on cadmium-plated C(T) samples that were not baked ( $39.2 \text{ MPa m}^{0.5}$ ) were slightly larger than those reported in the current study on Cd-NSB samples ( $32 \text{ MPa m}^{0.5}$ ).

#### 6.4.2 Trends for final fracture and plasticity effects

In the current section, the maximum values of the  $K$  distributions are analysed. These values should theoretically converge to  $K_{Ic}$ ; however, the discussion in Section 6.3.4 showed that there was scattering in the results for  $P_{99}(K)$  and that they could deviate significantly from  $K_{Ic}$ . The calculations of  $K$ 's are based on linear elastic fracture mechanics (LEFM), which relies on the hypothesis that the stress field surrounding the cracks is elastic and that plasticity is limited to a confined area close to the crack tip. However, for all cases where the applied load is superior to 20 % of NFS, FEA reveals that yielding occurs at the root of the notch and extends inward in the sample to depths of approximately  $250 \mu\text{m}$  at 75 % of NFS. The latter depth includes most of the cracks studied in this article.

The failure assessment diagram (FAD) approach is frequently used to assess the criticality of flaws in structures subjected to plastic deformation [134, 135]. The collapse ratio  $L_r$  and the fracture ratio  $K_r$  characterize the criticality of the flaw with respect to ductile and brittle

fracture modes. Those ratios are compared against the failure assessment curve (FAC), which corrects the fracture toughness for the effect of plasticity, as shown in Fig. 6.7. In the figure,  $L_r$  is defined as the ratio between  $\bar{\sigma}_{VM}$ , the Von-Mises stress from FEA (Fig. 6.4d) interpolated and averaged over the length of the defect, and  $\sigma_{VM,max}$ , the maximum Von Mises stress at 100 % NFS.  $K_r$  is the ratio between the calculated stress intensity for the defect and the fracture toughness. Following Ref. [134], the FAC curve is defined by :

$$K_{r,FAC} = \frac{1}{\sqrt{\frac{E\varepsilon_{max}}{L_r\sigma_{VM,max}} + \frac{L_r^3\sigma_{VM,max}}{2E\varepsilon_{max}}}}, \quad (6.5)$$

where  $\varepsilon_{max}$  is the strain calculated from the constitutive law when  $\sigma = \sigma_{VM,max}$ . The scattering in the trends for maximum  $K$ 's is still visible in Fig. 6.7, so plasticity effects are likely not the sole cause for this scattering.

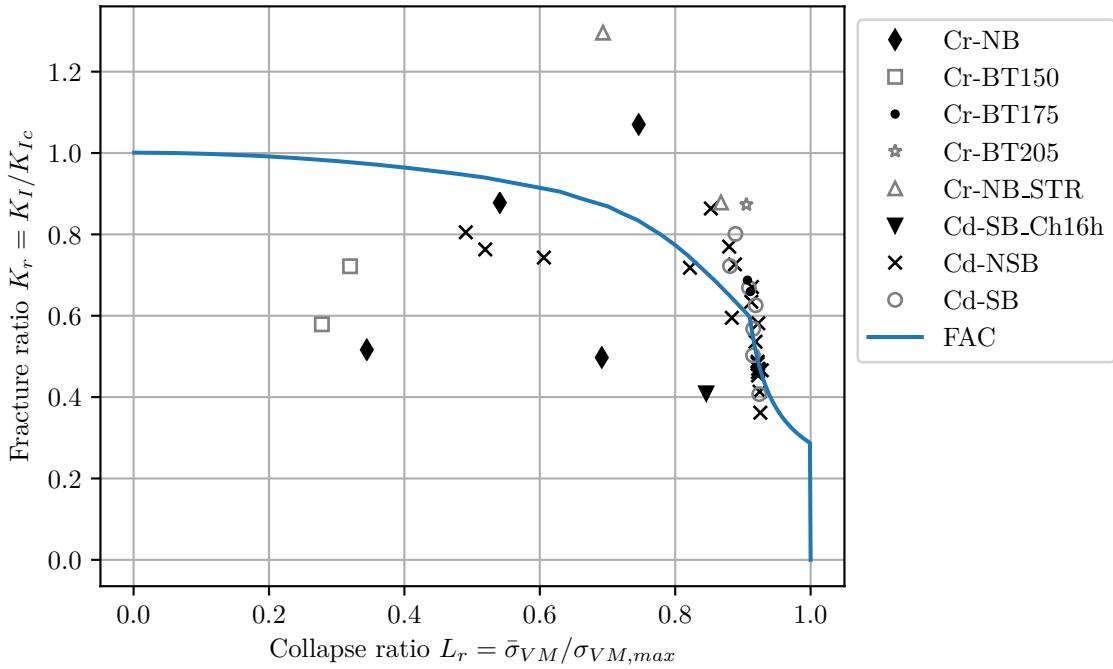


Figure 6.7 Failure assessment diagram (FAD) of notched samples, separated by group.

Due to plasticity, the relationship between the load ratio (in % NFS) and the collapse ratio is not linear. Collapse ratios are higher than load ratios, especially for samples tested at 75 % of NFS. In Fig. 6.7, those samples are located close to a load ratio of 90 %, which is in the steepest portion of the FAC. That could explain the high variability observed in the fracture

toughnesses estimated from the main fracture initiation sites. Moreover such high levels of plasticity are very stringent testing conditions that could make the results of the SLT overly conservative.

#### 6.4.3 Sources of imprecision

In addition to plasticity, the following sources of imprecision are present in the proposed method of estimating stress intensity factors with fractography : (i) interaction effects between the stress fields of contiguous fracture initiation sites ; (ii) difficulty to locate precisely the transition between intergranular and ductile fracture modes on fracture surfaces. (iii) errors in approximating complex defect geometries as elliptic or annular defects ; (iv) the uneven magnitude of the stress intensity factor across the circumference of the cracks. The latter comes from the fact that  $K$  was calculated at the deepest point of the cracks, but it could be higher close to the surface in some cases, due to the surface stress gradients ; and finally, (v) the possibility of uneven hydrogen distribution in the sample leading to variable  $K_{th}$  within the sample.

Source of imprecision (v) applies only to the estimation of  $K_{th}$ , and the other ones apply both to the estimation of  $K_{Ic}$  and  $K_{th}$ . Items (i) and (iv) would cause underestimation of stress intensity factors, whereas other causes could cause either underestimation or overestimation. This could explain the underestimation of  $K_{Ic}$  by the proposed method and suggest that  $K_{th}$  estimations might be conservative.

### 6.5 Conclusions

In the present research, we compiled the dimensions of subcritical intergranular zones of circumferentially notched samples that failed in a sustained-load test after being subjected to various plating conditions. With the input of FEA, we calculated the stress intensity factor for each site. We used statistics of the extremes to calculate minimum expected stress intensity factors for 100 samples with the objective of estimating the stress intensity threshold for the onset of hydrogen embrittlement  $K_{th}$ . Moreover, we studied the effects of plasticity on trends in maximum stress intensity values, in order to estimate the material fracture toughness  $K_{Ic}$ . The above led us to the following conclusions :

1. The proposed method allowed the estimation of  $K_{th}$  for 5 groups of chromium-plated samples and 3 groups of cadmium-plated samples. The use of statistics of the extremes

corrected the bias introduced by small sets of measurement and led to estimates of the  $K_{th}$  that were consistent with the qualitative estimations of embrittlement levels obtained after mechanical testing.

2. The most severe embrittlement condition ( $K_{th}$  of  $17 \text{ MPa m}^{0.5}$ ) was obtained by electrochemical charging of Cd-plated samples. The calculated  $K_{th}$  is consistent with the literature. Other cadmium-plated samples had  $K_{th}$ 's around  $30 \text{ MPa m}^{0.5}$  and sandblasting did not appear to affect those values. For Cr-plated samples, the  $K_{th}$ 's ranged between 24 and  $43 \text{ MPa m}^{0.5}$ , increasing with the baking temperature as expected.
3. The proposed method for estimating  $K_{Ic}$  led to an underestimation and a scattering larger than that obtainable by standard fracture toughness estimation methods. The plasticity effects could not solely explain those variations.

The method proposed in this article to estimate  $K_{th}$  is a promising basis for quantitative fitness-for-service assessments of aerospace parts that are quarantined because of a failed sustained-load test. However, the estimates of  $K_{Ic}$  were not reliable enough to be useful. In order to extend the use this method for estimation of  $K_{th}$  the deviations in plating conditions leading to the failure of SLT need to be reproducible so that sufficient data can be generated. There are many opportunities of improving this method, for example by constituting databases from known embrittling conditions and by refining the fracture toughness calculations.

## 6.6 Supplementary data

The detailed datasets concerning the plating conditions for each sample and data for each observed crack, as well as the detailed finite element analysis results, are available online in Ref. [133].

## 6.7 Acknowledgements

This research was financed by the Fonds de recherche Nature et technologies (FRQNT) and the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) via the Consortium for Research and Innovation in Aerospace in Québec (CRIAQ) under the project DPHM-601. We would like to acknowledge our industrial partners Safran, Bell Helicopter and Héroux-Devtek for providing material and technical support.

## CHAPITRE 7 ESTIMATION DES CONCENTRATIONS D'HYDROGÈNE

### 7.1 Introduction

Tel que mentionné dans le chapitre 2, le seuil de fragilisation dépend de la concentration locale en hydrogène. Les chapitres 4, 5 et 6 ont montré l'influence de la géométrie des échantillons sur les résultats des mesures de seuils de fragilisation. Dans le chapitre 8, les résultats des différents essais seront mis en perspective en fonction des distributions d'hydrogène estimées dans les échantillons. Le présent chapitre établit les bases nécessaires pour estimer ces distributions d'hydrogène en fonction des conditions de placage.

Dans un premier temps, quelques conclusions pertinentes des collaborateurs du projet [119, 130] sont présentées. Ensuite, les données de Bellemare *et al.* [130] de spectroscopie de désorption thermique (TDS) sont analysées par régression de l'équation de Kissinger, tel que vu au chapitre 4. Finalement, les profils de concentration d'hydrogène sont simulés par éléments finis à l'aide d'un modèle de diffusion simple.

### 7.2 Résultats et hypothèses utilisées pour la modélisation

#### 7.2.1 Résultats complémentaires des collaborateurs

Dans le manuscrit de Bellemare *et al.*, *Subtleties behind hydrogen embrittlement of cadmium-plated 4340 steel revealed by thermal desorption spectroscopy and sustained-load tests* [119], soumis pour publication, les auteurs ont étudié les spectres de désorption thermique d'éprouvettes cadmiées. Ils ont trouvé que l'hydrogène désorbait en deux pics distincts dont les sommets se trouvaient à 300 °C et à 425 °C. Les auteurs ont fait l'hypothèse que l'hydrogène constituant le pic de 300 °C provenait du revêtement de cadmium, tandis que celui du pic de 425 °C provenait de l'hydrogène piégé profondément dans les inclusions de MnS ; ces hypothèses ont été reprises au chapitre 4. Ils ont aussi posé l'hypothèse que l'hydrogène causant la fragilisation, présent dans la matrice et dans les pièges peu profonds, s'était dépiégé durant le TDS avant de se repérer dans le revêtement de cadmium. Sur le spectre de TDS, cet hydrogène se serait donc trouvé confondu avec celui provenant du revêtement. Pour séparer ces deux contributions, les auteurs ont enlevé chimiquement le placage sur les 7/8 de la circonference de certains échantillons avant de faire la mesure TDS. La mesure a ensuite été normalisée par la surface plaquée. En comparaison avec les résultats des éprouvettes plaquées sur toute leur circonference, les éprouvettes gravées contenaient 0,6  $\mu\text{mol mol}^{-1}$  d'hydrogène

en moins. En supposant que cet hydrogène ait quitté l'échantillon par diffusion avant le TDS, les auteurs ont suggéré que cette concentration correspondait à la concentration d'hydrogène faiblement piégé qui était responsable de la fragilisation par l'hydrogène. Les auteurs ont aussi calculé les concentrations d'hydrogène dans le revêtement en normalisant la quantité d'hydrogène du pic de cadmium par le nombre de moles de cadmium ; ils ont obtenu des valeurs de  $500 \mu\text{mol mol}^{-1}$  à  $1500 \mu\text{mol mol}^{-1}$  pour des échantillons non recuits. Dans le chapitre 4, des concentrations de  $200 \mu\text{mol mol}^{-1}$  à  $500 \mu\text{mol mol}^{-1}$  ont été obtenues pour le même type d'échantillons.

Dans le manuscrit de Bellemare *et al.*, *The coating density as the key factor behind hydrogen embrittlement of cadmium-plated 4340 steel* [120], les auteurs analysent de nouveau les spectres de désorption thermique d'éprouvettes cadmiées. Premièrement, ils confirment visuellement l'évaporation du revêtement de cadmium à des températures correspondant au pic de  $300^\circ\text{C}$  et expliquent la forme du pic par une analyse avec l'équation de Hertz-Knudsen. Ils font aussi l'analyse TDS d'un échantillon non plaqué et chargé électrochimiquement, et obtiennent une énergie d'activation du dépiégeage de  $23,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ , qui est légèrement inférieure à l'énergie d'activation rapportée pour les dislocations et les joints de grains.

Dans le manuscrit *Detection of hydrogen embrittlement in high-strength steels with eddy currents : is the sensitivity sufficient ?* [130], soumis pour publication, les auteurs ont mesuré des spectres de désorption thermique sur des éprouvettes chromées recuites à différentes températures et non recuites. Par la même méthode de gravure partielle que dans le paragraphe précédent, ils ont séparé la contribution du placage de la contribution du substrat dans les spectres de désorption d'hydrogène. Ils ont trouvé que le pic de désorption associé au substrat se trouvait entre  $150^\circ\text{C}$  et  $250^\circ\text{C}$ , alors que l'hydrogène dans le placage désorbait entre  $250^\circ\text{C}$  et  $500^\circ\text{C}$ . Pour un échantillon non recuit, dont la concentration totale d'hydrogène était de  $1100 \mu\text{mol mol}^{-1}$ , cette répartition imputait 28 % de la concentration totale d'hydrogène au substrat, soit  $320 \mu\text{mol mol}^{-1}$ . Cela est de deux ordres de grandeur supérieur à la concentration dans l'acier pour le placage au cadmium.

En considérant que l'hydrogène dans l'acier est piégé dans les dislocations et que la capacité de ces pièges est de  $440 \mu\text{mol mol}^{-1}$ , les ratios d'occupation obtenus sont de  $1,4 \times 10^{-3}$  et 0,73 respectivement pour les placages de cadmium et de chrome. Ces différences de grandeur ont un impact significatif sur les propriétés de transport de l'hydrogène. Selon l'équation 2.10b, les coefficients de diffusion effectifs associés à ces taux d'occupation correspondent respectivement à  $6,7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . L'hydrogène aurait donc tendance à se distribuer plus également lorsqu'il est présent en grande quantité.

### 7.2.2 Régression non linéaire des données de TDS sur les éprouvettes chromées

Les données brutes de TDS des éprouvettes chromées provenant des travaux de Bellemare *et al.* [130] ont été réanalysées dans la présente section avec la même méthode de régression par moindres carrés non linéaires utilisée au chapitre 4 pour les échantillons cadmiés. Un exemple des données brutes d'un spectre de désorption d'une éprouvette non recuite est montré à la figure 7.1a. La courbe montre un pic avec un sommet à environ 180 °C, qui est fortement asymétrique et étiré vers la droite. On peut aussi distinguer une convexité sur le versant de droite, qui pourrait consister en un second pic convolué, en suivant l'hypothèse de Bellemare *et al.* En appliquant la méthode des moindres carrés non linéaires, les courbes de régression montrées à la figure 7.1b sont obtenues. Des spectres provenant d'échantillons recuits à diverses températures ont été analysés. Tel que montré à la figure 7.2a, la concentration d'hydrogène dans le pic associé au substrat chute drastiquement à partir d'une température de recuit de 150 °C. Ces résultats correspondent qualitativement avec les résultats des essais mécaniques et de l'estimation de  $K_{th}$ , où le degré de fragilisation est moindre à des recuits supérieurs à 150 °C (voir chapitre 6). La quantité d'hydrogène dans le chrome est quant à elle peu influencée par la température de recuit et se tient à une moyenne de 220  $\mu\text{mol mol}^{-1}$ . Cette concentration équivaut à environ 3000  $\mu\text{mol mol}^{-1}$  si on rapporte cette concentration sur le nombre de moles de Cr du placage.

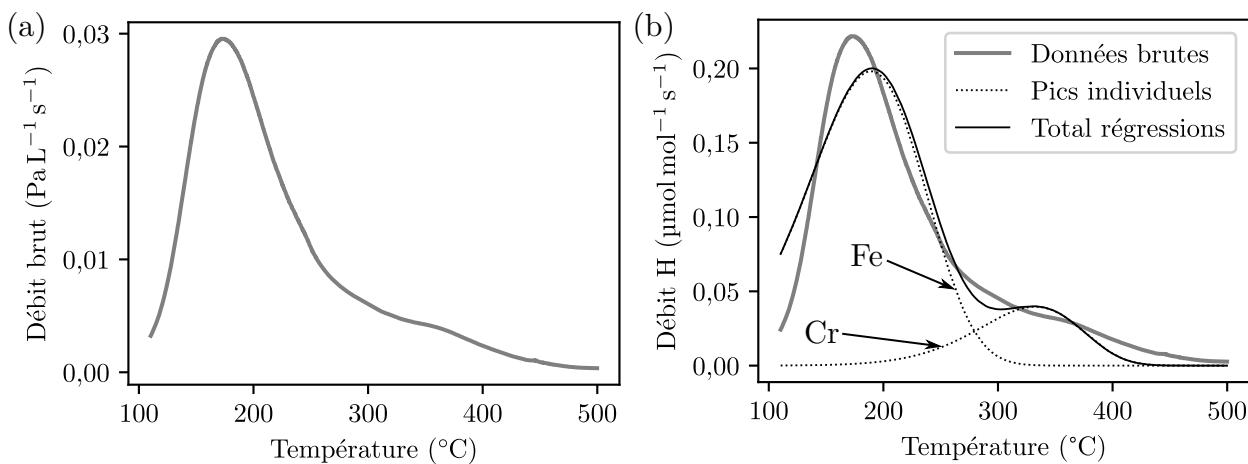


Figure 7.1 Spectres de désorption thermique d'une éprouvette chromée non recuite. (a) Données brutes ; (b) Résultats de la régression par moindres carrés non linéaires. Les régressions individuelles des pics convolus sont identifiées comme respectivement Cr et Fe pour le placage et le substrat.

Les énergies d'activation du dépiégeage sont montrées à la figure 7.2b. Pour le piège correspondant au substrat, les énergies d'activation se situent entre  $30 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $34 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour les éprouvettes non recuites, ce qui correspond à des énergies de piégeage de  $23 \text{ kJ mol}^{-1}$  à  $27 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ces valeurs sont dans la fourchette d'énergies de piégeage pour les dislocations rapportées dans la littérature. Les énergies d'activation observées ont tendance à augmenter avec la température de recuit. Les valeurs mesurées après un recuit risquent toutefois d'être erronées, puisqu'une partie de l'hydrogène piégé aura été libérée durant le recuit. Les énergies d'activation du dépiégeage de l'hydrogène contenu dans le chrome se situent généralement entre  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $50 \text{ kJ mol}^{-1}$ , avec une moyenne de  $48 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Deux valeurs plus élevées sont aussi rapportées à près de  $63 \text{ kJ mol}^{-1}$ . En supposant une énergie d'activation de la diffusion de l'hydrogène dans le chrome semblable à celle dans le fer, soit de l'ordre de  $7 \text{ kJ mol}^{-1}$ , les énergies de piégeage se situent entre  $33 \text{ kJ mol}^{-1}$  et  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$ , avec une moyenne de  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ces valeurs sont semblables à l'énergie de piégeage estimée à la section 2.2.2.

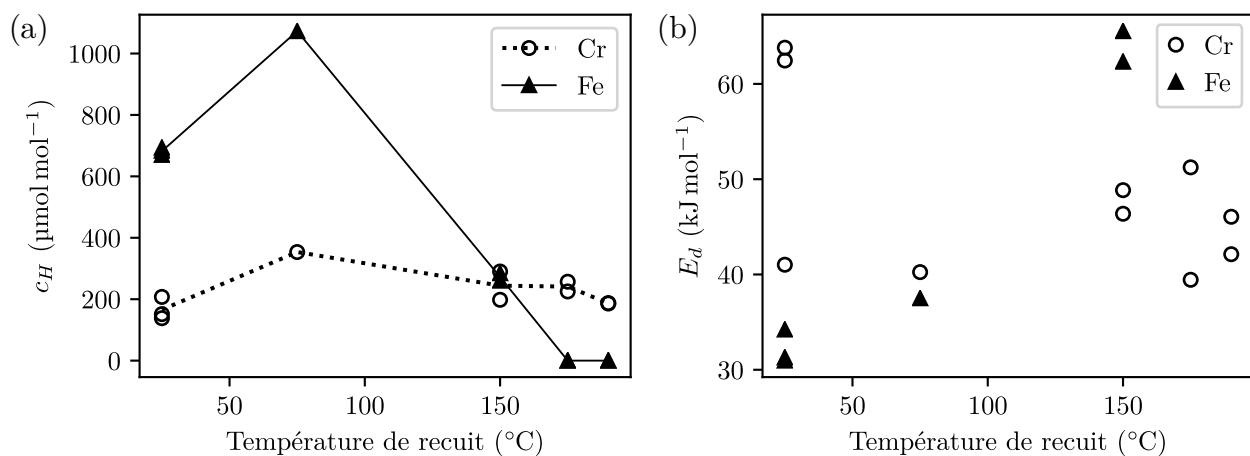


Figure 7.2 Synthèse des résultats des régressions des courbes TDS pour les éprouvettes chromées. (a) Répartition de l'hydrogène entre le placage (Cr) et le substrat (Fe) en fonction de la température de recuit ; les lignes relient les moyennes des mesures à chaque température. (b) Énergies de piégeage de l'hydrogène dans le placage et le substrat en fonction de la température de recuit.

La répartition d'hydrogène obtenue par la déconvolution des spectres de TDS est différente de celle obtenue par la méthode de gravure partielle de Bellemare *et al.* [130]. Ces derniers trouvent que la majorité de l'hydrogène dans les éprouvettes non recuites est contenue dans le placage, contrairement aux présents résultats. La figure 7.1b montre que la courbe régressée n'épouse pas parfaitement la forme de la courbe expérimentale. Les différences sont possiblement dues aux limites du modèle de Kissinger, dont principalement l'hypothèse que

la diffusion est négligeable. Vu l'épaisseur du placage et l'effet barrière qui se manifeste par le bris des éprouvettes non recuites, il est probable que la diffusion joue un rôle important. Les résultats quantitatifs de ces régressions doivent donc être interprétés avec précaution. Les tendances observées sont néanmoins pertinentes dans la présente analyse.

### 7.2.3 Sommaire des hypothèses

Les hypothèses suivantes ont été développées dans la présente section à partir des résultats des collaborateurs et ont été utilisées dans la simulation numérique, présentée à la section 7.3 :

1. Le seuil de concentration moyenne d'hydrogène faiblement piégé causant la fragilisation par l'hydrogène dans une éprouvette cylindrique est de  $0,6 \mu\text{mol mol}^{-1}$ .
2. Dans une éprouvette cylindrique plaquée au chrome et non recuite, la concentration moyenne d'hydrogène faiblement piégé est de  $320 \mu\text{mol mol}^{-1}$ . Les taux d'occupation correspondants créent une variation de plus d'un ordre de grandeur des coefficients de diffusion effectifs.
3. Les pics identifiés par les collaborateurs comme associés au chrome et à l'acier avaient respectivement des énergies de piégeage de  $25 \text{ kJ mol}^{-1}$  et de  $41 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Ces énergies correspondaient respectivement aux dislocations pour l'acier et au piège de  $43 \text{ kJ mol}^{-1}$  identifié à la figure 2.4 pour le chrome. L'amplitude du pic associé à l'hydrogène dans l'acier diminuait en fonction de la température de recuit et le pic était indétectable après un recuit de  $175^\circ\text{C}$  ou plus.

## 7.3 Simulation de la diffusion par éléments finis

Dans la présente section, une simulation par éléments finis est réalisée pour étudier la dynamique de désorption de l'hydrogène dans différentes conditions. Plus spécifiquement, l'effet de la géométrie, l'effet barrière du placage et l'effet du recuit sont analysés.

### 7.3.1 Définition du modèle

La géométrie du modèle est montrée à la figure 7.3. Il s'agit d'une bande d'acier d'une hauteur  $h$  de  $0,75 \text{ mm}$  et d'une dimension  $r_{epr}$  de  $3,175 \text{ mm}$  pour une éprouvette cylindrique et de  $6,35 \text{ mm}$  pour une éprouvette C(T). L'épaisseur du placage  $\varepsilon_{plac}$  dépend du type de placage. Le modèle numérique est décrit dans les équations 7.1a à 7.1e.

$$\frac{\partial c_{H,tot}}{\partial t} = \nabla \cdot (D_{eff} \nabla c_{H,tot}) \quad (7.1a)$$

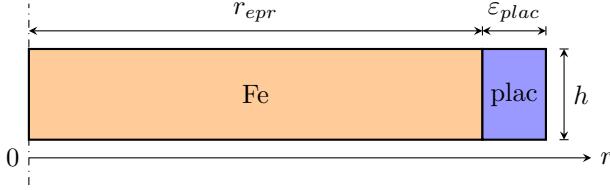


Figure 7.3 Schéma du modèle numérique

Conditions initiales :

$$c_{H,tot}(r < r_{epr}, t = 0) = c_{0,Fe} \quad (7.1b)$$

$$c_{H,tot}(r_{epr} < r < r_{epr} + \varepsilon_{plac}, t = 0) = c_{0,plac} \quad (7.1c)$$

Conditions frontières :

$$c_{H,tot}(r = r_{epr} + \varepsilon_{plac}, t) = 0 \quad (7.1d)$$

$$\lim_{r \rightarrow r_{epr}^-} \left( \frac{c_{H,tot}(r, t)}{S_{Fe}} \right) = \lim_{r \rightarrow r_{epr}^+} \left( \frac{c_{H,tot}(r, t)}{S_{plac}} \right) \quad (7.1e)$$

L'équation 7.1a est la modification de la seconde loi de Fick proposée par Oriani [28] pour tenir compte du piégeage. La concentration  $c_{H,tot}$  est la concentration totale d'hydrogène (matrice et pièges) et  $D_{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif, donné par l'équation 7.2.

$$D_{eff} = \frac{D_L}{1 + \frac{N_T}{N_L} \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right) (1 - \theta_T)^2}, \quad (7.2)$$

où  $D_L$  est le coefficient de diffusion de la matrice idéale,  $N_T$  et  $N_L$  la capacité des pièges et des sites interstitiels,  $\theta_T$  le taux d'occupation des pièges et  $E_b$  l'énergie de piégeage. Les valeurs numériques des paramètres sont données dans le tableau 7.1. Les valeurs de  $E_b$ ,  $N_T$ ,  $N_L$  et de  $D_L$  proviennent de la revue de littérature. La diffusion interstitielle seulement est considérée pour le cadmium, en l'absence de données sur le piégeage.

Les conditions initiales sont données aux équations 7.1b et 7.1c. Des concentrations initiales constantes de  $c_0$  ont été assumées dans le substrat et dans le placage. Les valeurs sont présentées au tableau 7.1 et proviennent des résultats présentés dans les sections précédentes de ce chapitre. Une concentration nulle est posée à la surface externe du placage (équation 7.1d) pour simuler la désorption dans l'air. Un flux nul est imposé aux autres frontières. À l'interface entre les deux placages, une condition de continuité du potentiel chimique a été établie,

Tableau 7.1 Paramètres du modèle de diffusion par éléments finis

Paramètre	Placage Cd	Placage Cr	Substrat Fe
$\varepsilon_{plac}$ (μm)	15	180	—
$\Delta H_s$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-15,4	57,8	28,6
$S_0$ (mol mol <sup>-1</sup> )	0,001 85	0,02	0,001 85
$E_b$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	—	43	30
$N_T$ (μmol mol <sup>-1</sup> )	—	6500	440
$N_L$ (μmol mol <sup>-1</sup> )	—	$1 \times 10^6$	$1 \times 10^6$
$D_L$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$4,6 \times 10^{-14}$	$5,0 \times 10^{-9}$	$5,0 \times 10^{-9}$
$c_{0,Fe}, c_{0,plac}$ (μmol/mol)	500	3000	0,6 ; 320

de laquelle découle un ratio constant entre la concentration et la solubilité (équation 7.1e). Les solubilités totales ont été utilisées, pour tenir compte du piégeage. La solubilité totale est trouvée à l'aide des équations 7.3a à 7.3c, qui sont décrites dans la revue de littérature.

$$\theta_L = \frac{S_0}{N_L} \sqrt{p_{H_2}} \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad (7.3a)$$

$$\frac{\theta_T}{\theta_L(1 - \theta_T)} = \exp\left(\frac{E_b}{RT}\right) \quad (7.3b)$$

$$S = N_L \theta_L + N_T \theta_T \quad (7.3c)$$

Une pression d'hydrogène de 1 bar a été utilisée pour les calculs, mais cela a peu d'effet puisque seulement le ratio des solubilités a une importance, selon l'équation 7.1e. Les diffusions effectives et solubilités obtenues à l'aide des calculs discutés dans cette section sont montrées à la figure 7.4 pour le fer, le chrome et le cadmium. Tel que discuté dans la revue de littérature, l'enthalpie de solution exothermique du cadmium fait que sa solubilité est plus grande que celle du chrome et du fer de plusieurs ordres de grandeur. La diffusivité de l'hydrogène dans le cadmium a été considérée comme étant constante vu l'absence de données sur l'énergie d'activation de la diffusion dans ce matériau.

### 7.3.2 Scénarios de simulation

Dans un premier temps, l'effet de la géométrie est analysé. Pour ce faire, la désorption est simulée dans une éprouvette cylindrique et dans une éprouvette C(T). Les deux deux éprouvettes contiennent une concentration initiale d'hydrogène de 0,6 μmol mol<sup>-1</sup>, correspondant au seuil de concentration responsable de la fragilisation selon Bellemare *et al.* [119]. Les historiques de concentration à certains points d'intérêt sont comparées : (i) une profondeur de 150 μm dans l'éprouvette cylindrique, correspondant à la zone où la plupart des fissures sont

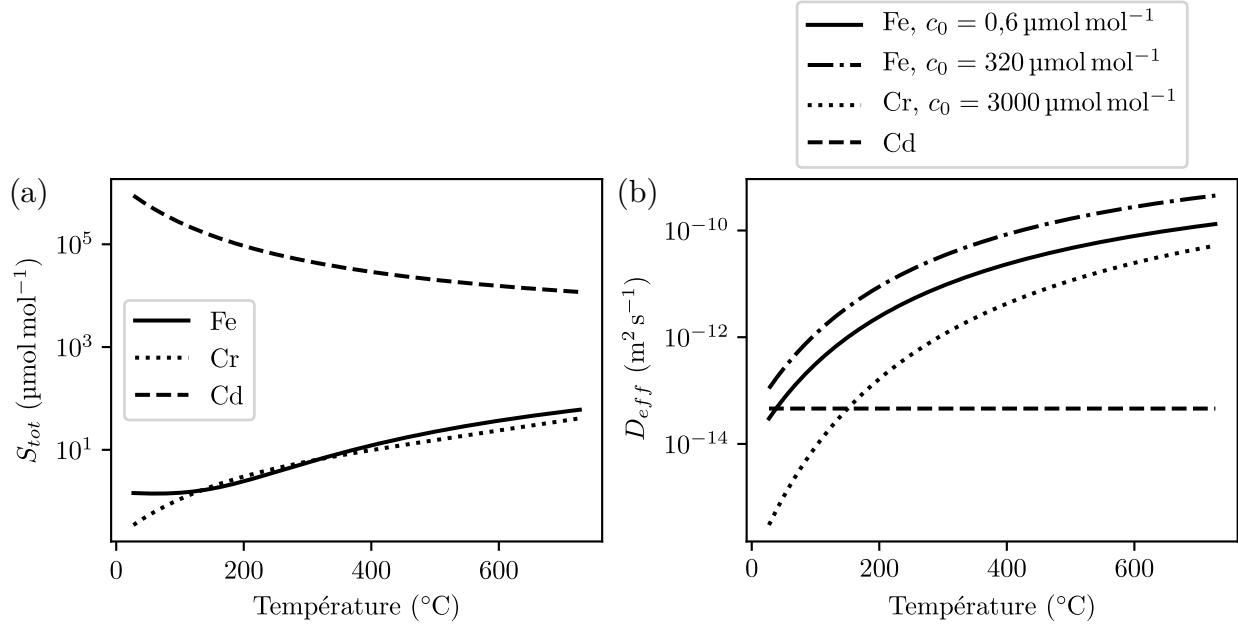


Figure 7.4 (a) Solubilité totale de l’hydrogène dans le fer, le chrome et le cadmium en fonction de la température. (b) Coefficient de diffusion effectif en fonction de la température.

initiées ; (ii) le centre de l’éprouvette C(T), soit 6,35 mm et (iii) une profondeur de 150  $\mu\text{m}$  sous la surface de l’éprouvette C(T), pour simuler la zone de triaxialité de contraintes d’une éprouvette C(T) entaillée.

Ensuite, l’effet barrière est analysé pour les placages de cadmium et de chrome. Pour ce faire, la désorption d’éprouvettes cylindriques sans placage est comparée à la désorption en présence de placage. Le paramètre comparé est la concentration moyenne d’hydrogène dans l’acier. La simulation est faite à plusieurs températures pour étudier l’impact du recuit. Une concentration initiale de  $320 \mu\text{mol mol}^{-1}$  a été posée, selon les résultats de Bellemare *et al.* [130]

### 7.3.3 Méthode de résolution

Les cas ont été modélisés dans ABAQUS avec des éléments 2D planaires ou 2D axisymétriques. Des nombres respectifs de 100, 200, 20 et 50 éléments ont été utilisés pour l’acier de l’éprouvette cylindrique, l’acier de l’éprouvette C(T), le cadmium et le chrome. Les éléments dans le placage avaient tous la même épaisseur, et l’épaisseur des éléments dans le substrat augmentait en s’éloignant de l’interface.

### 7.3.4 Résultats et discussion

Les résultats de la simulation de désorption sans placage sont montrés à la figure 7.5a. La concentration d'hydrogène aux points d'intérêt est montrée en fonction du temps. Lorsque les éprouvettes chargées sont exposées à l'air, la concentration à une profondeur de 150 µm commence à chuter après quelques minutes et diminue de deux ordres de grandeur après environ 24 h. En comparaison, la concentration au centre de l'éprouvette C(T) commence à chuter après environ 24 h et diminue de deux ordres de grandeur après environ trois semaines. En présence de placage, le gradient est inversé, soit une concentration initiale nulle et la présence d'une source d'hydrogène en surface. À basse occupation des sites de piégeage, le coefficient de diffusion effectif est constant et la loi de Fick est linéaire ; ainsi les mêmes échelles de temps sont applicables. Selon la quantité d'hydrogène introduit, la fragilisation pourra donc être observable dans une éprouvette cylindrique dans un délai de quelques minutes à 24 h après l'introduction d'un flux d'hydrogène dans la pièce, contre 24 h à trois semaines pour une éprouvette C(T). Même si la durée du placage est inférieure à ce délai, le gradient de concentration qui engendre la diffusion subsiste après le retrait de la pièce du bain de placage. Ces temps caractéristiques de diffusion expliquent en partie l'effet de la géométrie de l'échantillon sur la fragilisation, observé dans les chapitres précédents.

La figure 7.5b montre l'évolution temporelle de la concentration moyenne d'hydrogène dans l'acier à différentes températures, pour des aciers sans placage et plaqués au chrome. Pour l'acier sans placage, la concentration moyenne chute sous le seuil de 0,6 µmol mol<sup>-1</sup> après respectivement 35 h et 4 h pour des températures de 20 °C et 190 °C. En présence de chrome, ces délais sont de 150 h et 48 h pour des températures de 150 °C et 190 °C. Pour l'éprouvette chromée à la température de la pièce, la concentration n'avait pas diminué à la fin de la simulation, soit près de 4 mois. Selon cette simulation, le recuit de 24 h à 190 °C ne serait pas suffisant pour faire diminuer la concentration d'hydrogène sous le seuil de 0,6 µmol mol<sup>-1</sup> déterminé par Bellemare *et al.* Ces résultats doivent être utilisés avec précaution, considérant les hypothèses posées pour estimer les paramètres de la simulation. Il est néanmoins possible de tirer des conclusions intéressantes des ordres de grandeur et des tendances. Premièrement, il faut trois fois plus de temps à 150 °C qu'à 190 °C pour enlever la même quantité d'hydrogène. Cela expliquerait le bris des éprouvettes chromées recuites à 150 °C. Ensuite, ces résultats illustrent le rôle du chrome comme barrière de diffusion à la température de la pièce et l'efficacité du recuit peut contrer cet effet. Enfin, les courbes de désorption des éprouvettes plaquées montrent un pic de concentration, ce qui signifie qu'une partie de l'hydrogène contenu dans le placage a été absorbée par l'acier après le placage.

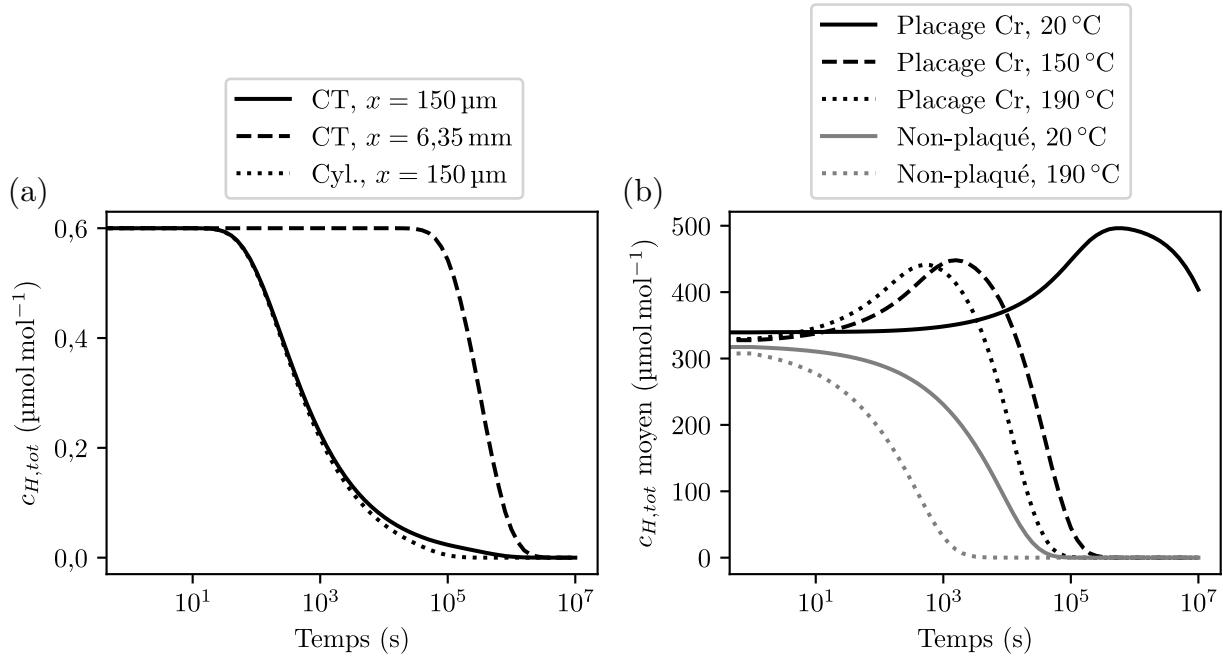


Figure 7.5 Résultats de la simulation numérique de la diffusion. (a) Comparaison des concentrations locales à plusieurs profondeurs ( $x$ ) entre une éprouvette C(T) et une éprouvette cylindrique contenant la même concentration initiale d'hydrogène. (b) Évolution des concentrations moyennes d'hydrogène d'éprouvettes cylindriques non plaquées et plaquées au chrome, à plusieurs températures.

Dans la littérature, le déplacement de l'hydrogène du placage vers le substrat a été mesuré expérimentalement par l'augmentation transitoire de la concentration d'hydrogène au début du recuit pour des éprouvettes plaquées au cadmium [17–19]. Le placage agit dans ce cas comme une source d'hydrogène. Le placage contient initialement une plus grande concentration d'hydrogène. Si le ratio de la concentration sur la solubilité est plus élevé dans le placage que dans le substrat, un gradient de potentiel chimique se crée à l'interface, qui cause la migration de l'hydrogène vers le substrat, selon la condition 7.1e. Le placage perd alors son hydrogène à la fois par la surface libre et par l'interface. Lorsque suffisamment d'hydrogène a quitté le placage par la surface, le gradient à l'interface est inversé et le substrat commence alors à se vider de son hydrogène.

Les résultats de la simulation pour les éprouvettes cadmiées ne sont pas montrés. Comme la solubilité de l'hydrogène dans le cadmium utilisée dans la simulation était de l'ordre de  $1 \times 10^6 \mu\text{mol mol}^{-1}$ , le ratio de la concentration initiale sur la solubilité était très faible. Cela imposait une concentration d'hydrogène pratiquement nulle dans l'acier près de l'interface. Cette condition se rapprochait de la condition imposée par la désorption sans placage, et les

courbes de désorption étaient confondues. Cela va à l'encontre des résultats attendus, car si c'était le cas, le placage absorberait tout l'hydrogène et il suffirait alors de laisser la pièce reposer à l'air pour éviter la fragilisation. La solubilité de l'hydrogène dans le cadmium a été calculée à partir d'une valeur d'enthalpie de solution de l'hydrogène dans le cadmium obtenue de la littérature [25]. Or, il s'agit d'une valeur obtenue par calcul et non d'une valeur mesurée à l'aide de courbes de solubilité. La solubilité calculée est de l'ordre d'un ratio atomique de 1 : 1 entre l'hydrogène et le cadmium. Comme le mentionnent les auteurs, une telle concentration aurait un impact significatif sur la microstructure, ce qui fait que la solubilité réelle pourrait être inférieure. Des mesures expérimentales n'ont toutefois pas été rapportées dans la littérature, à la meilleure connaissance de l'auteur de cette thèse.

#### 7.4 Conclusions

Dans le présent chapitre, les résultats pertinents des collaborateurs ont été rappelés ou ré-interprétés. Ces résultats ont ensuite été utilisés dans une simulation par éléments finis de la diffusion et du piégeage. Les conclusions suivantes ont été tirées de l'analyse par éléments finis :

1. Lorsqu'une éprouvette sans placage et avec une concentration initiale d'hydrogène constante est exposée à l'air, la durée nécessaire pour enlever 99 % de l'hydrogène est de 24 h à une profondeur de 150 µm et de trois semaines au centre d'une éprouvette C(T). Ces échelles de temps caractéristiques expliquent une partie de l'influence de la géométrie sur les résultats des essais mécaniques.
2. La concentration d'hydrogène dans une éprouvette chromée à la température de la pièce ne diminue pas après une durée de près de 4 mois. Le recuit à 190 °C permet de ramener la concentration d'hydrogène sous le seuil de 0,6 µmol mol<sup>-1</sup> en 48 h. Cela illustre l'effet barrière du placage de chrome. La simulation montre aussi que le placage peut agir comme source d'hydrogène.
3. Les informations disponibles sur le placage de cadmium sont insuffisantes pour réaliser une simulation concluante.

## CHAPITRE 8 DISCUSSION GÉNÉRALE

La présente discussion fait un retour sur les objectifs spécifiques du projet en fonction des résultats des chapitres 4, 5, 6 et 7. Certaines tendances générales sont ensuite mises en évidence, avant de discuter des généralisations possibles des résultats.

### 8.1 Retour sur les objectifs spécifiques du projet

#### 8.1.1 Objectif 1 : Développer des méthodes robustes et versatiles pour quantifier la fragilisation par l'hydrogène dans des conditions industrielles

##### **Méthode 1 : Mesure du seuil de fragilisation à l'aide d'éprouvettes fissurées**

Dans le cadre de l'article 1 (chapitre 4), des éprouvettes C(T) ont été plaquées et préfissurées avant d'être testées à l'aide de la méthode de chargement par paliers. Les éprouvettes C(T) plaquées et non recuites n'ont pas montré de signes de fragilisation, alors que des éprouvettes cylindriques soumises au même traitement ont échoué l'essai de 200 h à charge soutenue (SLT). L'hypothèse a été formulée que la différence de sensibilité provenait de la trop grande distance de diffusion de l'hydrogène dans l'éprouvette C(T), qui empêchait l'enrichissement en hydrogène de la tête de la fissure. Deux approches ont été tentées pour augmenter la sensibilité des éprouvettes : (i) appliquer une précharge mécanique pendant une durée de 200 h pour laisser davantage de temps à l'hydrogène de diffuser ; et (ii) usiner des entailles latérales sur les éprouvettes, pour diminuer la distance de diffusion et augmenter la triaxialité des contraintes près de la surface. La première approche a permis de mesurer un effet de la fragilisation pour une éprouvette non recuite ( $K_{th} = 39,2 \text{ MPa m}^{0,5}$ ), alors que la fragilisation n'était pas détectable pour ce cas avant cette modification du protocole d'essai. Cependant, le phénomène n'était pas répétable. La seconde approche, discutée dans le chapitre 5, s'est révélée davantage efficace et a permis de mettre en évidence la fragilisation de façon systématique pour les éprouvettes non recuites, avec un seuil de  $49,0 \text{ MPa m}^{0,5}$ . Les seuils de fragilisation  $K_{th}$  obtenus lors de ces campagnes d'essais sont résumés au tableau 8.1. Les seuils sont comparés avec la ténacité moyenne, mesurée sur 4 éprouvettes C(T), dont une avec entailles latérales. Les intervalles de confiance de 95 % de type A sont aussi présentés.

À la lumière de ces résultats, il est possible de conclure que l'usinage d'une entaille a été efficace pour permettre une mesure des seuils de fragilisation par l'hydrogène sur des éprouvettes C(T). Ces entailles ont permis de générer des contraintes triaxiales près de la surface de l'échantillon et de diminuer la distance de diffusion entre la surface et le centre de l'éprou-

Tableau 8.1 Résumé des résultats de charge incrémentale par paliers, et comparaison avec la ténacité mesurée sur 4 échantillons et son intervalle de confiance de 95 % de type A.

Condition	Géométrie	Seuil de fragilisation $K_{th}$ (MPa m <sup>0,5</sup> )
Non recuit	C(T)	39,2
Non recuit	C(T) entaillée	49,0
Délai 100 h	C(T)	59,3
Délai 100 h	C(T) entaillée	57,9
Délai < 4 h	C(T)	57,3
Délai < 4 h	C(T) entaillée	58,8
Ténacité $K_{Ic}$ : $63,8 \pm 1,9$ MPa m <sup>0,5</sup>		

vette. Par contre, les résultats ont aussi démontré que la géométrie de l'échantillon pouvait influencer les résultats. Ainsi, la seconde méthode développée dans la présente thèse est pertinente, puisqu'elle permet de mesurer la fragilisation sur des éprouvettes de différentes géométries. Cette méthode est présentée à la prochaine section.

### Méthode 2 : Mesure du seuil de fragilisation sur des éprouvettes cylindriques entaillées à l'aide de la fractographie

Dans l'article 2, il a été proposé d'estimer le facteur d'intensité de contraintes associé à chaque site intergranulaire observé sur les faciès de rupture d'éprouvettes cylindriques entaillées, de façon à ce que la valeur minimale corresponde au seuil de fragilisation,  $K_{th}$ . Les facteurs d'intensité de contraintes de fissures intergranulaires ont été compilés sur plusieurs échantillons fragilisés dans différentes conditions. Ensuite, les statistiques des valeurs extrêmes ont été utilisées pour estimer la valeur minimale attendue sur 100 échantillons. Les résultats sont présentés au tableau 8.2, où les valeurs moyennes de seuils sont présentées avec leur intervalle de confiance de 95 %, en comparaison avec la ténacité  $K_{Ic}$ . Les seuils mesurés sont tous inférieurs à la ténacité, et, tel que discuté dans les prochains paragraphes, les résultats sont plausibles. Il est donc possible de conclure que la méthode proposée évalue efficacement le seuil de fragilisation.

Le seuil mesuré pour les éprouvettes cadmiées et chargées électrochimiquement ( $17$  MPa m<sup>0,5</sup>) se rapproche des valeurs obtenues par Gerberich et Tien ( $17$  MPa m<sup>0,5</sup> à  $18$  MPa m<sup>0,5</sup>) [78]. Pour les autres éprouvettes cadmiées, il n'existe pas de données de la littérature avec lesquelles comparer les résultats. Les résultats démontrent que le chargement électrochimique a eu

Tableau 8.2 Résumé des seuils de fragilisation estimés avec la méthode de fractographie, avec les intervalles de confiance de 95 %.

Métal plaqué	Condition	Seuil de fragilisation $K_{th}$ (MPa m <sup>0,5</sup> )
Cd	Avec jet de sable	29,9 ± 6,7
Cd	Sans jet de sable	31,7 ± 3,6
Cd	Chargé électrochimiquement	17,2 ± 7,8
Cr	Non recuit	23,6 ± 4,8
Cr	Recuit à 150 °C	23,8 ± 1,9
Cr	Recuit à 175 °C	26,6 ± 6,8
Cr	Recuit à 205 °C	30 ± 11
Cr	Non recuit, placage enlevé	43,4 ± 8,2
Ténacité $K_{Ic}$ : 63,8 ± 1,9 MPa m <sup>0,5</sup>		

un effet significatif sur le seuil de fragilisation, contrairement à l'application ou pas d'une préparation de surface au jet de sable : les éprouvettes avec et sans jet de sable ont des seuils qui ne sont pas significativement différents de respectivement 29,9 MPa m<sup>0,5</sup> et 31,7 MPa m<sup>0,5</sup>.

Pour les éprouvettes chromées, des données de littérature n'existent pas pour comparer les résultats rapportés dans cette thèse. Les résultats sont toutefois plausibles : le seuil pour les éprouvettes non recuites (23,6 MPa m<sup>0,5</sup>) est inférieur à celui mesuré pour les éprouvettes recuites à 205 °C (30 MPa m<sup>0,5</sup>) et le seuil augmente avec la température de recuit.

### 8.1.2 Objectif 2 : Étudier l'effet du délai entre le placage et le recuit sur la fragilisation par l'hydrogène.

L'impact du délai entre le placage et le recuit a été étudié aux chapitres 4 et 5, dans lesquels des éprouvettes cylindriques et C(T) ont été recuites immédiatement après le placage et d'autres après un délai de 100 h. Ces éprouvettes ont ensuite été testées avec l'essai sous charge constante et l'essai de chargement par paliers. Pour l'essai sous charge constante, aucune différence n'a été observée : dans les deux cas, les éprouvettes survivaient toutes aux 200 h. De la même façon, tel que montré au tableau 8.1, les seuils mesurés sur les éprouvettes C(T) recuites immédiatement (57,3 MPa m<sup>0,5</sup>), n'étaient pas significativement différents des seuils mesurés sur les éprouvettes recuites après 100 h (57,9 MPa m<sup>0,5</sup>). Ces seuils étaient significativement inférieurs à la ténacité ( $K_{Ic} = 63,8 \pm 1,2$  MPa m<sup>0,5</sup>).

Une analyse statistique plus fine des essais de chargement par paliers apporte toutefois un éclairage différent. Les seuils rapportés au paragraphe précédent correspondent aux valeurs minimales observées après plusieurs essais de chargement par paliers, selon la méthodologie

indiquée dans la norme ASTM F1624. La méthode est conçue en considérant que toute diminution du taux de chargement apporte une diminution du seuil mesuré, ce qui justifie de choisir la valeur minimale comme seuil. Or, les mesures obtenues par chargement par paliers avec des taux de chargements différents (voir figures 4.10 et 5.5) montrent une fluctuation qui ne dépend pas du taux de chargement. Aucun autre paramètre n'a été identifié qui pourrait causer fluctuations. Si l'on pose l'hypothèse que ces fluctuations sont des variations aléatoires dues à la méthode de mesure, il est possible de poser l'hypothèse que toutes ces valeurs sont des mesures indépendantes. Ainsi, le seuil correspond à la moyenne et non au minimum de ces mesures. Les moyennes et écarts-types des valeurs de  $K_{th}$  mesurées avec la méthode de chargement par paliers pour des éprouvettes C(T) recuites immédiatement et recuites après 100 h sont respectivement de  $62,5 \pm 3,1 \text{ MPa m}^{0,5}$  et de  $60,3 \pm 2,4 \text{ MPa m}^{0,5}$ .

Un test de Welch à deux échantillons permet de valider si les différences entre ces seuils moyens et la ténacité du matériau sont statistiquement significatives. L'hypothèse à rejeter par le test de Welch est que la moyenne des facteurs d'intensité de contraintes obtenus avec la méthode de chargement par paliers sur des éprouvettes recuites correspond à la ténacité du matériau. Les valeurs  $p$  obtenues par le test sont respectivement de 0,36 et 0,01 pour les éprouvettes recuites immédiatement et recuites après 100 h, ce qui permet de rejeter l'hypothèse pour le second cas. Par conséquent, le seuil obtenu avec des éprouvettes recuites immédiatement n'est pas significativement différent de la ténacité, mais celui mesuré pour les éprouvettes recuites après un délai de 100 h l'est. Cela ne permet toutefois pas de conclure qu'un délai prolongé entre le placage et le recuit cause la fragilisation.

En effet, pour conclure à la présence de fragilisation par l'hydrogène, trois conditions ont été proposées dans l'article 1 : (i) un facteur d'intensité de contraintes significativement inférieur à la ténacité ; (ii) la propagation de fissures sous-critiques avant la rupture finale ; et (iii) la présence de facettes intergranulaires sur le faciès de rupture. Or, seulement la première condition est remplie pour les éprouvettes recuites après 100 h. De plus, cette méthode est conçue pour mesurer le seuil de propagation, et mesurer une ténacité avec cette méthode (ici pour des fins de comparaison) introduit un biais. En effet, les facteurs d'intensité de contraintes rapportés correspondent à la dernière marche complète de l'essai de chargement par paliers. Dans le cas de ces éprouvettes, les bris sont survenus lors de l'augmentation de la contrainte entre deux marches. Ainsi, les seuils présentés sous-estiment le facteur d'intensité de contrainte à la rupture. En prenant les facteurs d'intensité de contraintes maximaux à la rupture, la valeur moyenne et l'écart-type obtenus sont  $61,4 \pm 2,3 \text{ MPa m}^{0,5}$ . Le test de Welch comparant cette valeur à la ténacité donne une valeur  $p$  de 0,07, donc une différence non significative. Ainsi, il n'est pas possible de conclure que le délai entre le placage et le recuit a un impact sur le seuil d'intensité de contraintes mesuré.

### **8.1.3 Objectif 3 : Explorer l'usage de mesures de désorption thermique et d'outils de simulation numérique pour caractériser l'état et la distribution de l'hydrogène en fonction de la géométrie et des paramètres de placage et de recuit.**

Afin de mieux prévoir les impacts des différents paramètres de placage et de recuit, une meilleure compréhension de la dynamique de désorption de l'hydrogène dans les échantillons est nécessaire. Pour ce faire, des mesures de désorption thermique ont été réalisées par les collaborateurs du projet et ont été analysées dans le cadre de la présente thèse. Les résultats de ces analyses ont été utilisés pour simuler plusieurs scénarios de désorption par la méthode des éléments finis.

Dans l'article 1 (chapitre 4), des mesures de désorption thermique ont été réalisées sur des éprouvettes cylindriques et C(T) plaquées au cadmium. Les spectres de désorption ont montré que l'hydrogène désorbait en deux pics distincts : (i) un pic associé à l'hydrogène contenu dans le placage, à l'interface entre le placage et le substrat ou dans le substrat près du placage, et (ii) l'hydrogène associé aux inclusions de MnS. La revue de littérature et les mesures de désorption thermique sans placage de Bellemare *et al.* [120] ont montré que le type de piège dominant dans l'AISI 4340 était les dislocations et les joints de grains ; or aucun pic associé à de tels pièges n'était visible sur les spectres de TDS. Il est possible que la concentration d'hydrogène piégé soit trop faible ou que l'hydrogène qui désorbe de ce piège se confonde avec l'hydrogène provenant du placage.

Dans l'article 1, la quantité d'hydrogène désorbée dans le pic associé au placage était plus élevée pour les éprouvettes non recuites que pour les éprouvettes recuites. Il n'est cependant pas connu si cet hydrogène se trouve dans le placage, à l'interface ou dans l'acier près du placage. Ainsi, deux hypothèses possibles sont proposées pour expliquer l'impact du recuit sur la concentration d'hydrogène dans ce pic :

1. Le recuit ne cause pas la désorption de l'hydrogène contenu dans le placage, et la différence de concentration entre les éprouvettes recuites et non recuites provient de l'hydrogène des dislocations. Pour les éprouvettes recuites, cet hydrogène n'est pas détecté sur les spectres de TDS, puisqu'il a diffusé hors de l'échantillon lors du recuit, par les faces non plaquées de l'éprouvette.
2. L'hydrogène est initialement contenu dans le placage, et la fragilisation est causée par l'hydrogène qui diffuse du placage vers l'acier, en vertu d'un effet de source. Lors du recuit, la quantité d'hydrogène du placage diminue, et l'effet de source est atténué.

La simulation par éléments finis pour les éprouvettes cadmiées n'a pas permis de statuer sur laquelle des hypothèses ci-dessus était la plus probable, à cause du manque de données sur le transport et la solubilité de l'hydrogène dans le cadmium.

Pour les éprouvettes chromées, les données de désorption thermique de Bellemare *et al.* [130] ont été réanalysées par régression de l'équation de Kissinger dans le chapitre 7. Le pic associé à l'hydrogène présent dans les dislocations était beaucoup plus intense que dans le cas du placage de cadmium. Cela s'explique par la grande quantité d'hydrogène générée par le placage de chrome. Les régressions des mesures de désorption thermique montrent que la concentration d'hydrogène dans l'acier chute de façon importante lorsque la température du recuit excède 150 °C. La simulation par éléments finis explique ces résultats par l'effet barrière du chrome à la température de la pièce, qui est causé par le piégeage. Cet effet barrière est atténué à plus haute température, rendant le recuit efficace pour ce type de placage. La simulation par éléments finis a aussi identifié la possibilité d'un effet source du placage. Selon cet effet, une partie de l'hydrogène contenu dans le placage pourrait diffuser vers l'acier si la durée du recuit n'était pas suffisante.

La simulation numérique a permis d'expliquer les tendances observées expérimentalement sur les effets de barrière et de source du placage de chrome. Il s'agit donc d'un outil utile pour obtenir une meilleure compréhension de la dynamique de désorption de l'hydrogène, et par conséquent des effets mécaniques de l'hydrogène généré par le placage. Par contre, les données d'entrée du modèle sont sujettes à de nombreuses hypothèses. Pour formuler des recommandations plus précises sur les durées, délais et températures de recuit, davantage de données seraient nécessaires sur la caractérisation du piégeage, de la diffusion et de la solubilité dans les matériaux de placage.

## 8.2 Effet de la géométrie des échantillons

La présente section discute des effets de la géométrie des échantillons sur les résultats des essais mécaniques. Une comparaison plus large des deux méthodes développées est discutée à la section 8.3. Dans l'article 1 (chapitre 4), les éprouvettes C(T) sans entaille plaquées sans recuit ne montraient pas de signes de fragilisation par l'hydrogène, même si des éprouvettes cylindriques plaquées dans les mêmes conditions se brisaient de façon répétable. Ce manque de sensibilité avait été attribué à la distance de diffusion : dans une éprouvette cylindrique, l'hydrogène devait diffuser sur une distance de 150 µm pour atteindre la zone d'amorce des fissures, tandis que pour une éprouvette C(T), l'hydrogène devait migrer sur la moitié de l'épaisseur des éprouvettes, soit une distance de 6,35 mm.

Les résultats de la simulation numérique de la section 7.3 viennent toutefois nuancer cette hypothèse. Les calculs de diffusion réalisés sur une éprouvette C(T) montrent qu'une durée de temps maximale de trois semaines suffirait pour uniformiser la concentration d'hydrogène. Or, le délai entre le placage et l'essai mécanique n'a pas été un paramètre contrôlé dans l'article 1. Les essais ont duré plusieurs mois, et les éprouvettes sont demeurées dans le dessiccateur durant cette période, à la température de la pièce. Ainsi, une durée suffisante aura été laissée à plusieurs éprouvettes pour permettre à l'hydrogène de se distribuer également à l'intérieur de la pièce. L'hypothèse de la longueur de diffusion ne peut donc pas expliquer totalement le manque de sensibilité observé sur ces éprouvettes.

Une autre explication possible est une différence des ratios entre l'aire des surfaces plaquées et le volume. La quantité d'hydrogène totale déposée dans une pièce correspond au flux surfacique d'hydrogène lors du placage intégré sur la surface plaquée et sur la durée du placage. Autrement dit, la quantité d'hydrogène  $n$  est proportionnelle à la surface plaquée,  $S$  :

$$\frac{n_{cyl}}{S_{cyl}} = \frac{n_{CT}}{S_{CT}}, \quad (8.1)$$

et comme la concentration  $c$  est proportionnelle au volume  $V$ , la relation entre les concentrations d'hydrogène dans une éprouvette C(T) et dans une éprouvette cylindrique plaquée dans les mêmes conditions est donnée par :

$$c_{CT} = \frac{n_{CT}}{V_{CT}} = (S/V)_{CT} \frac{n_{cyl}}{S_{cyl}} = \frac{(S/V)_{CT}}{(S/V)_{cyl}} c_{cyl}. \quad (8.2)$$

La figure 8.1 montre ces ratios calculés pour les éprouvettes C(T) et les éprouvettes cylindriques. Dans le cas des présents travaux, les dimensions sont  $r_{epr} = 3,175 \text{ mm}$  et  $B = 12,7 \text{ mm}$ . En conséquence, la concentration moyenne dans l'éprouvette C(T), une fois uniformisée, sera 4 fois inférieure à celle dans l'éprouvette cylindrique. Par conséquent, les résultats mesurés sur des éprouvettes cylindriques sont plus conservateurs.

### 8.3 Étude comparative des méthodes des mesures du seuil

Il a été démontré à la section 8.1.1 que les deux méthodes développées pour mesurer le seuil de propagation ont donné des résultats concluants. Ces résultats sont selon le cas comparables avec les données de la littérature, ou cohérents avec les tendances générales observées qualitativement. La présente section discute des principales sources d'erreur à prendre en compte lors de la comparaison des valeurs obtenues par les deux méthodes. Les principales sources d'erreur sont :

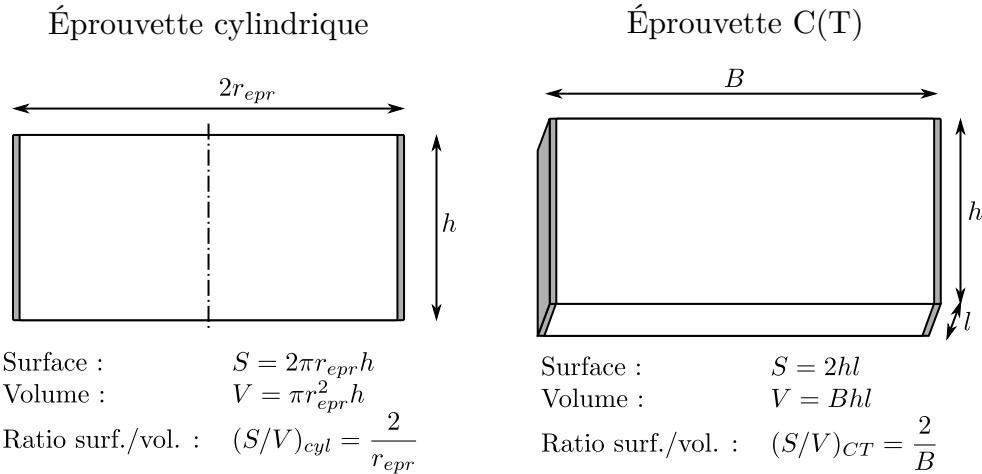


Figure 8.1 Illustrations des ratios entre la surface totale du placage ( $S$ ) et le volume total ( $V$ ) des deux configurations d'échantillons utilisées dans les présentes recherches. Le placage est montré en gris.

1. Les données sur les éprouvettes cylindriques ont dû être groupées afin d'observer des phénomènes statistiquement valides ; ces groupements ont empêché la comparaison de seuils obtenus sur des éprouvettes C(T) et cylindriques ayant subi exactement le même historique.
2. La distance de diffusion, définie comme la distance entre la surface plaquée et la zone sous contrainte où les fissures sont initiées, est plus longue dans le cas des éprouvettes C(T) de plus d'un ordre de grandeur. Des précautions doivent donc être prises avec les éprouvettes plus volumineuses pour s'assurer que le profil d'hydrogène soit uniforme.
3. Le rapport surface/volume n'est pas le même pour les deux types d'échantillons. La concentration moyenne d'hydrogène dans l'échantillon après le même procédé de placage est donc supérieure d'un facteur 4 pour une éprouvette cylindrique en comparaison avec une éprouvette C(T).
4. Les contraintes en tête de fissure dans une éprouvette C(T) sont en état de déformations planes et respectent l'hypothèse de la mécanique de la rupture linéaire élastique. Au contraire, dans une éprouvette cylindrique, la zone d'initiation des fissures se trouve dans une zone de déformation plastique macroscopique lors de l'essai à charge constante. Les conditions sont beaucoup plus critiques dans le second cas.

La première difficulté est la plus facile à surmonter. La présente thèse a permis de mettre en lumière que la quantité de sites intergranulaires dépendait du procédé de placage utilisé et du degré de fragilisation. Ainsi, comme la quantité de sites intergranulaires est généralement

moindre sur les éprouvettes cadmiées, un plan expérimental contenant un plus grand nombre d'échantillons permettrait d'obtenir des statistiques suffisantes. Des essais sur des éprouvettes C(T) chromées offriraient un second point de comparaison.

L'impact de la distance de diffusion peut être mitigé en modifiant la géométrie des éprouvettes C(T), tel que fait au chapitre 5 en usinant des entailles latérales. Cette modification a eu pour effet de rapprocher la zone critique en termes de contraintes de la zone à haute concentration d'hydrogène. Une seconde stratégie serait de laisser assez de temps à la concentration d'hydrogène pour s'uniformiser dans l'éprouvette avant de faire l'essai. La difficulté de cette méthode est qu'il faut bien estimer la durée de temps nécessaire et s'assurer que l'hydrogène demeure dans la pièce au lieu de dégazer par les surfaces sans placage.

L'effet du rapport surface/volume est plus complexe. Une façon d'obtenir des concentrations équivalentes dans des échantillons différents serait de plaquer les échantillons plus volumineux pendant plus longtemps, afin que le flux total d'hydrogène introduit dans la pièce soit proportionnel au volume. Les études de perméation réalisées par Zamanzadeh *et al.* [36] ont toutefois démontré que la majorité de l'hydrogène qui pénètre dans l'acier lors du placage le fait lors des premières minutes ; le placage agit ensuite comme barrière à la diffusion. De la prolongation de la période de placage résulterait alors un placage plus épais qui contiendrait l'excédent d'hydrogène, avec un effet incertain sur la concentration dans l'acier. Plus fondamentalement, l'effet du ratio surface/volume signifie que la concentration d'hydrogène dans l'acier est affectée par un facteur d'échelle. Plus les pièces sont volumineuses, moins leur concentration moyenne en hydrogène est élevée.

Enfin, la différence entre l'état des contraintes dans les deux scénarios fait que pour comparer les résultats, l'effet de la plasticité doit être pris en compte. Cela a été fait dans la présente thèse pour les facteurs d'intensité de contraintes maximaux, qui ont été comparés avec la ténacité du matériau. Même en corrigeant pour l'effet de la plasticité, une dispersion importante des résultats demeurait. Il n'a pas été possible de faire le même type de comparaison pour les valeurs minimales, puisque le groupement utilisé pour le calcul des seuils de fragilisation regroupait plusieurs conditions de chargement différentes.

Les deux méthodes sont complémentaires et comportent chacune leurs avantages. La méthode de chargement par paliers d'éprouvettes fissurées a l'avantage de faire une mesure dans une éprouvette pour laquelle le calcul de  $K$  est bien établi et comporte moins de sources d'erreur. L'avantage de la méthode de fractographie est que les éprouvettes brisées dans un essai sous charge constante peuvent être réutilisées sans manipulations supplémentaires. Par contre,

pour être fiable, la méthode de fractographie doit s'appuyer sur un échantillonnage statistique relativement important, ce qui fait que la déviation causant la fragilisation doit être suffisamment répétable et prévisible.

#### 8.4 Comparaison avec les données de la littérature

La revue de littérature a démontré que l'impact de la concentration d'hydrogène sur le seuil de fragilisation par l'hydrogène de l'AISI 4340 était bien quantifié. Dans la présente section, les résultats du chapitre 7 sont utilisés pour estimer la concentration d'hydrogène pour comparer les résultats obtenus dans la littérature. Le but de cette comparaison est de discuter de la validité des méthodes proposées. La figure 2.5b montre la relation entre le seuil de propagation  $K_{th}$  pour l'AISI 4340 et le paramètre  $\eta$ , introduit par Bandyopadhyay *et al.* [52]. Ce paramètre tient compte de la composition chimique, de la limite d'élasticité et de la concentration d'hydrogène. À la figure 8.2, les résultats obtenus dans la présente thèse sont comparés à ces valeurs de la littérature et à la régression obtenue à la section 2.3.1. Pour ce faire, les hypothèses suivantes ont été posées pour estimer les concentrations (totales) d'hydrogène :

- Une concentration de  $320 \mu\text{mol mol}^{-1}$  est posée pour les échantillons chromés et non recuits, selon les résultats de Bellemare *et al.* [130].
- Une concentration de  $100 \mu\text{mol mol}^{-1}$  est posée pour les échantillons chromés recuits à  $150^\circ\text{C}$ , une approximation basée sur le rapport des concentrations dans l'acier de la figure 7.2a.
- Une concentration de  $150 \mu\text{mol mol}^{-1}$  est posée pour les échantillons cadmiés et chargés électrochimiquement, basé sur les données de Gerberich et Chen [78].
- Une concentration de  $0,6 \mu\text{mol mol}^{-1}$  est posée pour les éprouvettes cylindriques plaquées au cadmium, selon la concentration critique calculée par Bellemare *et al.* avec la méthode de la gravure partielle [119].
- Une concentration de  $0,15 \mu\text{mol mol}^{-1}$  pour les éprouvettes C(T) non recuites, basé sur les résultats de Bellemare *et al.* ainsi que l'effet du ratio surface/volume discuté à la section 8.2.
- Une concentration nulle pour les autres éprouvettes.

Tous les résultats obtenus dans la présente thèse sont en dessous de la ligne de régression. Comme le paramètre  $\eta$  en abscisse est dépendant de la concentration dans la matrice métallique, la position des points expérimentaux par rapport à la courbe de régression est tributaire de la précision avec laquelle la concentration peut être estimée ; ici elle l'a été en posant plusieurs hypothèses. La présente thèse a démontré qu'il était difficile d'estimer la concentration dans la matrice ou dans les pièges de dislocations, à cause de la complexité de la dynamique

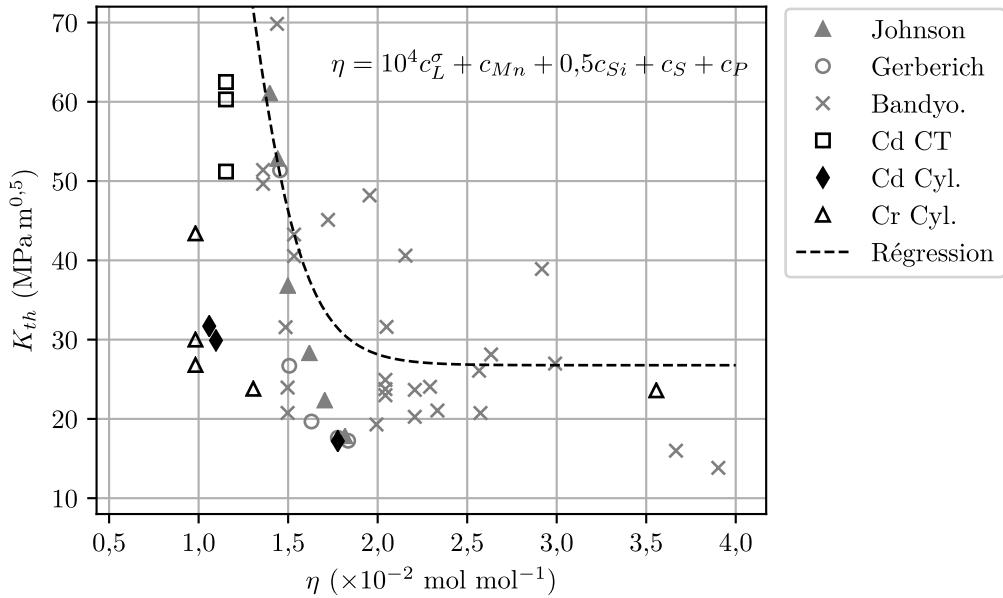


Figure 8.2 Agrégation des résultats de la présente thèse et comparaison avec les résultats de la littérature (en gris).

de piégeage et de transport d'hydrogène. Le plus probable est que la concentration d'hydrogène estimée dans la présente section soit sous-estimée par rapport à la concentration réelle. Les nouvelles méthodes proposées demeurent cependant pertinentes, puisqu'elles permettent de mesurer la fragilisation dans des conditions industrielles, ce qui n'avait jamais été réalisé auparavant.

## 8.5 Extrapolation des résultats à des pièces réelles

Tel que discuté dans les sections précédentes, la comparaison des résultats de l'essai de 200 h aux résultats obtenus avec des éprouvettes C(T) introduit des biais par (i) les différences de distances de diffusion ; (ii) l'effet d'échelle ; et (iii) l'état des contraintes. Ces trois effets font en sorte que l'essai sur des éprouvettes cylindriques est plus conservateur. Pour extrapoler les résultats à des pièces réelles, d'autres effets réduisent ce conservatisme : (i) la présence possible de contraintes résiduelles dans des pièces réelles ; (ii) la durée d'application des charges mécanique potentiellement plus longue dans le cas réel ; et (iii) le volume sollicité plus grand dans le cas des pièces réelles, ce qui augmente la possibilité d'avoir un défaut microstructural à partir duquel une fissure est initiée. Enfin, les différences entre le matériau

utilisé pour les pièces réelles et pour les échantillons standardisés peuvent soit augmenter ou diminuer le conservatisme de l'essai de 200 h, en fonction des propriétés des pièges présents dans l'acier.

Pour mieux évaluer l'effet de la fragilisation par l'hydrogène de pièces réelles, deux approches sont possibles. La première est de modifier la configuration des essais mécaniques pour se rapprocher davantage des conditions réelles en termes de l'état des contraintes, des distances de diffusion, des concentrations globales d'hydrogène et des durées de chargement. Augmenter le volume des échantillons et la durée des essais augmente nécessairement les coûts des campagnes d'essais. Des essais plus longs, comme le test de la poutre en porte-à-faux, sont d'ailleurs déjà existants, mais leurs coûts et durées sont prohibitifs. L'essai de 200 h échange en quelque sorte un conservatisme en termes de géométrie et d'état des contraintes contre un non-conservatisme au niveau de la durée de l'essai. Cette approche a empiriquement fait ses preuves dans l'industrie depuis plus de 50 ans. L'utilisation de géométries plus complexes permettrait de mieux comprendre les effets de la fragilisation sur des pièces réelles, mais ne permettrait vraisemblablement pas de supplanter à court terme cet essai.

La seconde approche, explorée dans le cadre du présent projet CRIAQ, réside dans de meilleures méthodes pour détecter l'hydrogène pour établir des profils plus précis de distribution d'hydrogène dans les pièces. Pour des pièces réelles, une combinaison de méthodes non destructives et d'analyse par éléments finis pourrait identifier à la fois le profil de concentration précis et l'état des contraintes aux mêmes emplacements géométriques. Les résultats des essais mécaniques actuellement disponibles dans la littérature, dont la concentration d'hydrogène a été contrôlée et uniformisée, seraient alors utilisables pour effectuer des pronostics sur l'état de pièces réelles fragilisées dans des conditions industrielles.

## CHAPITRE 9 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le projet CRIAQ DPHM-601 visait le développement de méthodes non destructives pour détecter l'hydrogène dans les pièces sujettes à la fragilisation par l'hydrogène. La présente thèse, qui s'inscrit dans ce projet CRIAQ, avait comme objectif principal de développer de nouvelles stratégies pour quantifier les effets mécaniques de la fragilisation par l'hydrogène d'acières à haute résistance plaqués dans des conditions industrielles.

Premièrement, deux méthodes ont été développées dans le cadre du projet pour mesurer le seuil de fragilisation par l'hydrogène. **Les seuils mesurés par les deux méthodes sont en accord avec les résultats disponibles dans la littérature :**

1. La méthode de chargement par paliers a permis de mesurer un seuil de fragilisation de  $49,0 \text{ MPa m}^{0,5}$  de façon répétable sur des éprouvettes C(T) avec entailles latérales, cadmiées et non-recuites. Cette valeur est significativement inférieure à la ténacité ( $63,8 \pm 1,9 \text{ MPa m}^{0,5}$ ), ce qui démontre l'importance du recuit.
2. Avec la méthode de fractographie, des seuils ont été mesurés pour des éprouvettes chromées entre  $24 \text{ MPa m}^{0,5}$  et  $43 \text{ MPa m}^{0,5}$ . Les seuils augmentent avec la température de recuit, ce qui est conforme aux tendances décrites dans la littérature.
3. Les seuils mesurés avec la méthode de fractographie sur des éprouvettes cadmiées sont de  $30 \text{ MPa m}^{0,5}$  avec ou sans préparation de surface par jet de sable. Un chargement électrochimique réduit ce seuil à  $17 \text{ MPa m}^{0,5}$ . Cette dernière valeur est en accord avec la littérature.
4. Les deux méthodes permettent de quantifier la fragilisation par l'hydrogène dans des conditions industrielles, ce qui n'est pas le cas pour les méthodes existantes dans la littérature.

Ensuite, **il n'a pas été possible de démontrer un effet du délai entre le placage et le recuit sur la fragilisation par l'hydrogène des spécimens étudiés :**

1. Les seuils mesurés pour des éprouvettes recuites immédiatement et recuites après un délai de 100 h sont respectivement de  $62,5 \pm 3,1 \text{ MPa m}^{0,5}$  et de  $60,3 \pm 2,4 \text{ MPa m}^{0,5}$ . Cette différence est significative selon le test de Welch, mais pas suffisante, en l'absence d'autres indices, pour conclure à la présence de fragilisation par l'hydrogène.

Finalement, les modèles numériques de diffusion d'hydrogène, bien que simplifiés, sont des outils efficaces pour expliquer certains phénomènes associés à la fragilisation :

1. L'effet barrière du placage de chrome a été révélé par les simulations de la désorption d'hydrogène à différentes températures : un délai de plus de 4 mois requis à la température de la pièce alors que seulement 48 h sont requises à 190 °C.
2. L'effet de la géométrie a été révélé en comparant la désorption entre les éprouvettes cylindriques et les éprouvettes C(T). La durée nécessaire pour désorber 99 % de l'hydrogène est de 24 h pour une éprouvette cylindrique et de trois semaines pour une éprouvette C(T).

L'extrapolation des résultats de cette thèse vers l'étude des dommages sur des pièces réelles se heurte à trois principales difficultés : (i) les distances de diffusion qui sont plus grandes dans des pièces plus volumineuses ; (ii) l'effet d'échelle, qui fait que la concentration moyenne d'hydrogène diminue avec l'augmentation du volume de la pièce, et (iii) l'état des contraintes, qui est plus critique dans une éprouvette cylindrique.

Afin d'améliorer les capacités de prédition du dommage sur des pièces réelles, les axes de recherches suivants pourraient être explorés :

1. S'inspirer de la méthodologie proposée dans la présente thèse pour concevoir des campagnes d'essais plus larges avec la méthode de chargement par paliers et la méthode fractographique. Cela permettrait de constituer un corpus de données plus important pour avoir un meilleur aperçu des dommages causés par différents types de conditions fragilisantes.
2. Réaliser des essais mécaniques sur des échantillons dont la géométrie se rapproche davantage des pièces réelles utilisées dans l'industrie. Les effets de l'échelle, de la distance de diffusion et de l'état des contraintes pourront être quantifiés.
3. Poursuivre l'effort entrepris par le présent projet CRIAQ pour mesurer *in situ* les concentrations d'hydrogène, et coupler ces mesures avec des analyses plus poussées de la diffusion avec la méthode des éléments finis.
4. Pour réaliser la recommandation précédente, des caractérisations plus systématiques de la solubilité, du piégeage et de la diffusion dans les placages utilisés seraient des informations complémentaires utiles.

## RÉFÉRENCES

- [1] W. H. Johnson et W. Thomson, “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, 1875.
- [2] A. R. Troiano, “The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals,” *Transactions of the American Society for Metals*, vol. 52, p. 54–80, 1960.
- [3] K. H. Jack, “Structural transformations in the tempering of high-carbon martensitic steels,” *Journal of the Iron and Steel Institute*, vol. 169, p. 26–36, 1951.
- [4] C. S. Roberts, B. L. Averbach et M. Cohen, “The mechanism and kinetics of the first stage of tempering,” *Transactions of the American Society for Metals*, vol. 45, p. 576–604, 1953.
- [5] G. R. Speich et W. C. Leslie, “Tempering of steel,” *Metallurgical Transactions*, vol. 3, n°. 5, p. 1043–1054, 1972.
- [6] F. J. Campbell, “High strength steels,” dans *Manufacturing technology for aerospace structural materials*, 1<sup>er</sup> éd. Elsevier Science, 2006, chapitre 5, p. 175–209.
- [7] A. R. Marder et G. Krauss, “The formation of low-carbon martensite in Fe-C alloys,” *ASM Transactions Quarterly*, vol. 62, p. 957–964, 1969.
- [8] T. Maki, “Morphology and substructure of martensite in steels,” dans *Phase Transformations in Steels, Volume 2 : Diffusionless Transformations, High Strength Steels, Modelling and Advanced Analytical Techniques*, E. Pereloma et D. V. Edmonds, édit. Woodhead Publishing, 2012, chapitre 2, p. 34–58.
- [9] M. F. S. Stevenson, “Cadmium plating,” dans *ASM Handbook Vol. 5 : Surface Engineering*. ASM International, 1994, p. 215–226.
- [10] D. R. Gabe, “The role of hydrogen in metal electrodeposition processes,” *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 27, n°. 8, p. 908–915, 1997.
- [11] D. J. Cash et W. Scheuerman, “High-strength steel can be cadmium-plated without embrittlement,” *Metal Progress*, vol. 75, p. 90–93, 1959.
- [12] P. Benaben, “Chromage,” *Les techniques de l'ingénieur. Traitements de surface des métaux en milieu aqueux*, vol. M1615, 1997. [En ligne]. Disponible : <https://www.techniques-ingeneur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/traitements-de-surface-des-metaux-en-milieu-aqueux-42359210/chromage-m1615/>

- [13] K. R. Newby, "Industrial (hard) chromium plating," dans *ASM Hanbook Vol. 5 : Surface Engineering*. ASM International, 1994, p. 177–191.
- [14] C. Brittain, R. Armstrong et G. Smith, "Hall-petch dependence for ultrafine grain size electrodeposited chromium," *Scripta Metallurgica*, vol. 19, n°. 1, p. 89–91, 1985.
- [15] N. Eliaz, A. Shachar, B. Tal et D. Eliezer, "Characteristics of hydrogen embrittlement, stress corrosion cracking and tempered martensite embrittlement in high-strength steels," *Engineering Failure Analysis*, vol. 9, n°. 2, p. 167–184, 2002.
- [16] *Plating, Cadmium (Electrodeposited)*, SAE Standard AMS-QQ-P-416, 2016.
- [17] H. Dogan, D. Li et J. R. Scully, "Controlling hydrogen embrittlement in precharged ultrahigh-strength steels," *Corrosion*, vol. 63, n°. 7, p. 689–703, 2007.
- [18] D. A. Berman, "The effect of baking and stress on the hydrogen content of cadmium plated high strength steels," *Materials Performance*, vol. 24, n°. 11, p. 36–41, 1985.
- [19] T. Zhong-Zhuo, H. Chi-Mei, L. Rong-Bong, F. Yi-Feng et C. Xiang-Rong, "The relationship between degassing baking treatment and fracture toughness of cadmium-plated high-strength steel," dans *Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*, C. G. Interrante et G. M. Pressouyre, édit. Materials Park, OH : ASM International, 1982, p. 98–103.
- [20] C. Willan, "Time and temperature effects on the embrittlement relief of high strength steel," 2008, consulté en 2015. [En ligne]. Disponible : <http://omegaresearchinc.com/Publications/time.html#table1>
- [21] P. Marcus et J. Oudar, "Gas-iron surface equilibria," dans *Hydrogen degradation of ferrous alloys*, R. A. Oriani, J. P. Hirth et M. Smialowski, édit. Noyes publications, 1985, chapitre 3, p. 36–77.
- [22] A.-M. Brass, J. Chêne et L. Coudreuse, "Fragilisation des aciers par l'hydrogène : mécanismes," *Les techniques de l'ingénieur. Corrosion vieillissement*, vol. M176, p. 1–12, 2000. [En ligne]. Disponible : <http://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/corrosion-et-vieillissement-phenomenes-et-mecanismes-42371210/fragilisation-des-aciers-par-l-hydrogene-mecanismes-m176/>
- [23] J. Bockris et P. Subramanyan, "The equivalent pressure of molecular hydrogen in cavities within metals in terms of the overpotential developed during the evolution of hydrogen," *Electrochimica Acta*, vol. 16, n°. 12, p. 2169–2179, 1971.
- [24] J. P. Hirth, "Effects of hydrogen on the properties of iron and steel," *Metallurgical Transactions A*, vol. 11A, n°. 6, p. 861–890, 1980.
- [25] Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen System*, 2<sup>e</sup> éd. Springer, 2005.

- [26] H. Wipf, "Solubility and diffusion of hydrogen in pure metals and alloys," *Physica Scripta*, vol. T94, n°. 1, p. 43–51, 2001.
- [27] R. Gibala, "Internal friction of hydrogen-charged iron," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 239, p. 1574–1585, 1967.
- [28] R. Oriani, "The diffusion and trapping of hydrogen in steel," *Acta Metallurgica*, vol. 18, n°. 1, p. 147–157, 1970.
- [29] W. Y. Choo et J. Y. Lee, "Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron," *Metalurgical Transactions A*, vol. 13, n°. 1, p. 135–140, 1982.
- [30] F.-G. Wei et K. Tsuzaki, "Response of hydrogen trapping capability to microstructural change in tempered Fe–0.2C martensite," *Scripta Materialia*, vol. 52, n°. 6, p. 467–472, 2005.
- [31] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre et H. Marchebois, "Study of the hydrogen diffusion and segregation into Fe–C–Mo martensitic HSLA steel using electrochemical permeation test," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 71, n°. 10, p. 1467–479, 2010.
- [32] S. Frappart, A. Oudriss, X. Feaugas, J. Creus, J. Bouhattate, F. Thébault, L. Delattre et H. Marchebois, "Hydrogen trapping in martensitic steel investigated using electrochemical permeation and thermal desorption spectroscopy," *Scripta Materialia*, vol. 65, n°. 10, p. 859–862, 2011.
- [33] S. Frappart, X. Feaugas, J. Creus, F. Thebault, L. Delattre et H. Marchebois, "Hydrogen solubility, diffusivity and trapping in a tempered Fe–C–Cr martensitic steel under various mechanical stress states," *Materials Science and Engineering : A*, vol. 534, p. 384–393, 2012.
- [34] J. L. Lee et J. Y. Lee, "Hydrogen trapping in AISI 4340 steel," *Metal science*, vol. 17, n°. 9, p. 426–432, 1983.
- [35] M. Venkatraman et J. P. Neumann, "The Cr-H (chromium-hydrogen) system," *Journal of Phase Equilibria*, vol. 12, n°. 6, p. 672–677, 1991.
- [36] M. Zamanzadeh, "Hydrogen absorption during electrodeposition and hydrogen charging of Sn and Cd coatings on iron," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 129, n°. 2, p. 284, 1982.
- [37] 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, n°. 4, p. 441–451, 2013.

- [38] W. T. Becker et R. J. Shipley, "Hydrogen damage and embrittlement," dans *ASM Handbook Vol. 11 : Failure Analysis and Prevention*. ASM International, 2002, p. 809–822.
- [39] A. H. Krom et A. Bakker, "Hydrogen trapping models in steel," *Metallurgical and materials transactions B*, vol. 31, n°. 6, p. 1475–1482, 2000.
- [40] Y. Miura, S. Yokota, Y. Fukai et T. Watanabe, "Hydrogen dissolution and structural changes in electrodeposited Cr films," *Material Transactions*, vol. 46, n°. 5, p. 963–968, 2005.
- [41] A. McNabb et P. K. Foster, "A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 227, n°. 3, p. 618–627, 1963.
- [42] B. G. Pound, "Hydrogen trapping in high-strength steels," *Acta Materialia*, vol. 46, n°. 16, p. 5733–5743, 1998.
- [43] P. Sofronis et R. M. McMeeking, "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 37, n°. 3, p. 317–350, 1989.
- [44] A. Kumnick et H. Johnson, "Deep trapping states for hydrogen in deformed iron," *Acta Metallurgica*, vol. 28, n°. 1, p. 33–39, 1980.
- [45] H. Gao, W. Cao, C. Fang et E. R. de los Rios, "Analysis of crack tip hydrogen distribution under I/II mixed mode loads," *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, vol. 17, n°. 10, p. 1213–1220, 1994.
- [46] J. K. Tien, R. J. Richards, O. Buck et H. L. Marcus, "Model of dislocation sweep-in of hydrogen during fatigue crack growth," *Scripta Metallurgica*, vol. 9, n°. 10, p. 1097–1101, 1975.
- [47] M. Dadfarnia, M. L. Martin, A. Nagao, P. Sofronis et I. M. Robertson, "Modeling hydrogen transport by dislocations," *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 78, p. 511–525, 2015.
- [48] H. H. Johnson, J. G. Morlet et A. R. Troiano, "Hydrogen, crack initiation, and delayed failure in steel," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 212, p. 528–536, 1958.
- [49] E. A. Steigerwald, F. W. Schaller et A. R. Troiano, "Discontinuous crack growth in hydrogenated steel," *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 215, p. 1048–1052, 1959.
- [50] A. R. Troiano, "Delayed failure of high strength steels," *Corrosion*, vol. 15, n°. 4, p. 57–62, 1959.

- [51] K. Yoshino et C. J. McMahon Jr, “The cooperative relation between temper embrittlement and hydrogen embrittlement in a high strength steel,” *Metallurgical Transactions*, vol. 5, n°. 2, p. 363–370, 1974.
- [52] N. Bandyopadhyay, J. Kameda et C. J. McMahon Jr, “Hydrogen-induced cracking in 4340-type steel : Effects of composition, yield strength, and H<sub>2</sub> pressure,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, n°. 4, p. 881–888, 1983.
- [53] C. J. McMahon Jr et V. Vitek, “The effects of segregated impurities on intergranular fracture energy,” *Acta Metallurgica*, vol. 27, n°. 4, p. 507–513, 1979.
- [54] M. L. Jokl, J. Kameda, C. J. McMahon Jr et V. Vitek, “Solute segregation and intergranular brittle fracture in steels,” *Metal Science*, vol. 14, n°. 8-9, p. 375–384, 1980.
- [55] J. Kameda et M. L. Jokl, “Dynamic model of hydrogen-induced intergranular cracking,” *Scripta Metallurgica*, vol. 16, n°. 3, p. 325–330, 1982.
- [56] C. J. McMahon Jr, “Hydrogen-induced intergranular fracture of steels,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 68, n°. 6, p. 773–788, 2001.
- [57] J. Song et W. A. Curtin, “Atomic mechanism and prediction of hydrogen embrittlement in iron,” *Nature Materials*, vol. 12, p. 145–151, 2013.
- [58] C. D. Beachem, “A new model for hydrogen-assisted cracking (Hydrogen “embrittlement”),” *Metallurgical Transactions*, vol. 3, n°. 2, p. 441–455, 1972.
- [59] M. L. Martin, M. Dadfarnia, A. Nagao, S. Wang et P. Sofronis, “Enumeration of the hydrogen-enhanced localized plasticity mechanism for hydrogen embrittlement in structural materials,” *Acta Materialia*, vol. 165, p. 734–750, 2019.
- [60] I. M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M. L. Martin, S. Wang, D. W. Gross et K. E. Nygren, “Hydrogen embrittlement understood,” *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 46, n°. 3, p. 1085–1103, 2015.
- [61] I. M. Robertson, “The effect of hydrogen on dislocation dynamics,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 68, n°. 6, p. 671–692, 2001.
- [62] A. Nagao, M. Dadfarnia, B. P. Somerday, P. Sofronis et R. O. Ritchie, “Hydrogen-enhanced-plasticity mediated decohesion for hydrogen-induced intergranular and “quasi-cleavage” fracture of lath martensitic steels,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 112, p. 403–430, 2018.
- [63] A. Nagao, C. D. Smith, M. Dadfarnia, P. Sofronis et I. M. Robertson, “The role of hydrogen in hydrogen embrittlement fracture of lath martensitic steel,” *Acta Materialia*, vol. 60, n°. 13-14, p. 5182–5189, 2012.

- [64] S. Lynch, "Discussion of some recent literature on hydrogen-embrittlement mechanisms : addressing common misunderstandings," *Corrosion Reviews*, vol. 37, n°. 5, p. 377–395, 2019.
- [65] S. P. Lynch, "Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms," *Corrosion Reviews*, vol. 30, n°. 3–4, p. 105–123, 2012.
- [66] M. Nagumo et K. Takai, "The predominant role of strain-induced vacancies in hydrogen embrittlement of steels : Overview," *Acta Materialia*, vol. 165, p. 722–733, 2019.
- [67] M. Nagumo, "Hydrogen related failure of steels – a new aspect," *Materials Science and Technology*, vol. 20, n°. 8, p. 940–950, 2004.
- [68] S. M. Grendahl, F. Kellogg et H. Nguyen, "Effect of cleanliness on hydrogen tolerance in high-strength steel," US Army Research Laboratory, Aberdeen MD, Rapport technique ARL-TR-6885, 2014.
- [69] R. L. S. Thomas, J. R. Scully et R. P. Gangloff, "Internal hydrogen embrittlement of ultrahigh-strength AERMET 100 steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 34, n°. 2, p. 327–344, 2003.
- [70] A. Turnbull, "Perspectives on hydrogen uptake, diffusion and trapping," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, n°. 47, p. 16961–16970, 2015.
- [71] J. B. Boodey et V. S. Agarwala, "Hydrogen in metals : cadmium plated steel," dans *Corrosion 87*. NACE International, 1987.
- [72] G. Schmitt, T. Gommlich et K. Schoettler, "Atomic hydrogen from electroplating of high-strength steels - how much is trapped in the coating ?" dans *NACE International Corrosion Conference Proceedings*. NACE International, 2016, p. 1–10, paper 7690.
- [73] W. Paatsch et V. D. Hodoroaba, "Hydrogen embrittlement in coating technology – measurement & testing," *Plating and Surface Finishing*, vol. 89, n°. 10, p. 57–60, 2002.
- [74] E. Kossov, Y. Khoptiar, C. Cytermann, G. Shemesh, H. Katz, H. Sheinkopf, I. Cohen et N. Eliaz, "The use of SIMS in quality control and failure analysis of electrodeposited items inspected for hydrogen effects," *Corrosion Science*, vol. 50, n°. 5, p. 1481–1491, 2008.
- [75] J. Larochelle, A. Désilets-Benoit, G. Borduas, S. Laliberté-Riverin, S. Roorda et M. Brochu, "Hydrogen loss during N-15 nuclear reaction analysis of high strength steel," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 409, p. 343–346, 2017, proceedings of the 20th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2016).
- [76] R. Oriani et P. Josephic, "Testing of the decohesion theory of hydrogen-induced crack propagation," *Scripta Metallurgica*, vol. 6, n°. 8, p. 681–688, 1972.

- [77] ——, “Equilibrium aspects of hydrogen-induced cracking of steels,” *Acta Metallurgica*, vol. 22, n°. 9, p. 1065–1074, 1974.
- [78] W. W. Gerberich et Y. T. Chen, “Hydrogen-controlled cracking—An approach to threshold stress intensity,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 6, n°. 2, p. 271–278, 1975.
- [79] D. P. Williams et H. G. Nelson, “Gaseous hydrogen-induced cracking of Ti-5Al-2.5Sn,” *Metallurgical Transactions*, vol. 3, p. 2107–2113, 1972.
- [80] E. A. Steigerwald, F. W. Schaller et A. R. Troiano, “The role of stress in hydrogen induced delayed fracture,” *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 218, p. 832–841, 1960.
- [81] Y. Murakami, T. Kanezaki et P. Sofronis, “Hydrogen embrittlement of high strength steels : Determination of the threshold stress intensity for small cracks nucleating at nonmetallic inclusions,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 97, p. 227–243, 2013.
- [82] P. M. Novak, R. Yuan, B. P. Somerday, P. Sofronis et R. O. Ritchie, “A statistical, physical-based, micro-mechanical model of hydrogen-induced intergranular fracture in steel,” *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, vol. 58, n°. 2, p. 206–226, 2010.
- [83] C. F. Barth et E. A. Steigerwald, “Evaluation of hydrogen embrittlement mechanisms,” *Metallurgical Transactions*, vol. 1, n°. 12, p. 3451–3455, 1970.
- [84] R. A. Page et W. W. Gerberich, “The effect of hydrogen source on crack initiation in 4340 steel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 13, p. 305–311, 1982.
- [85] W. W. Gerberich, T. Livne, X. F. Chen et M. Kaczorowski, “Crack growth from internal hydrogen—temperature and microstructural effects in 4340 steel,” *Metallurgical transactions A*, vol. 19, n°. 5, p. 1310–1334, 1988.
- [86] Y. Hirose et T. Mura, “Nucleation mechanism of stress corrosion cracking from notches,” *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 19, n°. 2, p. 317–329, 1984.
- [87] P. W. Keefe, S. V. Nair et J. K. Tien, “Hydrogen induced interior crack-tip morphologies in high strength steel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 15, p. 1865–1871, 1984.
- [88] M. Gao, M. Lu et R. P. Wei, “Crack paths and hydrogen-assisted crack growth response in AISI 4340 steel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 15, p. 735–746, 1984.
- [89] Y. H. Kim et J. W. Morris, “The nature of quasicleavage fracture in tempered 5.5Ni steel after hydrogen charging,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 14, p. 1883–1888, 1983.
- [90] M. Gao et R. Wei, “Quasi-cleavage and martensite habit plane,” *Acta Metallurgica*, vol. 32, n°. 11, p. 2115–2124, 1984.

- [91] K. Ogawa, Y. Matsumoto, H. Suzuki et K. Takai, "Hydrogen embrittlement susceptibility evaluation of tempered martensitic steels showing different fracture surface morphologies," *ISIJ International*, vol. 59, n°. 9, p. 1705–1714, 2019.
- [92] A. Shibata, T. Matsuoka, A. Ueno et N. Tsuji, "Fracture surface topography analysis of the hydrogen-related fracture propagation process in martensitic steel," *International Journal of Fracture*, vol. 205, p. 73–82, 2017.
- [93] Y. Takeda, T. Yonemura, Y. Momotani, A. Shibata et N. Tsuji, "Relationship between applied stress and hydrogen-related fracture behavior in martensitic steel," dans *Proceedings of the International Conference on Martensitic Transformations : Chicago*, A. P. Stebner et G. B. Olson, édit. Springer International Publishing, 2018, p. 227–231.
- [94] D. M. Symons, "A comparison of internal hydrogen embrittlement and hydrogen environment embrittlement of X-750," *Engineering Fracture Mechanics*, vol. 68, n°. 6, p. 751–771, 2001.
- [95] D. P. Dautovich et S. Floreen, "The stress intensities for slow crack growth in steels containing hydrogen," *Metallurgical Transactions*, vol. 4, n°. 11, p. 2627–2630, 1973.
- [96] Y. Matsumoto et K. Takai, "Method of evaluating hydrogen embrittlement susceptibility of tempered martensitic steel showing intergranular fracture," *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 49, n°. 2, p. 490–497, 2018.
- [97] T. Chida, Y. Hagihara, E. Akiyama, K. Iwanaga, S. Takagi, M. Hayakawa, H. Ohishi, D. Hirakami et T. Tarui, "Comparison of constant load, SSRT and CSRT methods for hydrogen embrittlement evaluation using round bar specimens of high strength steels," *ISIJ International*, vol. 56, n°. 7, p. 1268–1275, 2016.
- [98] S. Liu, Z. Zhu, W. Ke et D. Hardie, "Notch severity effect on hydrogen embrittlement of type 4340 steel," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 12, n°. 1, p. 51–56, 1996.
- [99] W. Clark et J. Landes, "An evaluation of rising load  $K_{Isc}$  testing," dans *STP610 – Stress Corrosion—New Approaches*, H. L. Craig, édit. ASTM International, 1976, p. 108–127.
- [100] B. Kagay, K. Findley et S. Coryell, "Comparison of slow strain rate, incremental step load, and rising displacement hydrogen embrittlement testing of UNS N07718," dans *Corrosion 2018*. Phoenix, AZ : NACE International, 2018.
- [101] L. Raymond et W. R. Crumly, "Accelerated, low-cost test method for measuring the susceptibility of HY-steels to hydrogen embrittlement," dans *Proceedings of the First*

- International Conference on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steel*, C. G. Interrante et G. M. Pressouyre, édit. Metal Parks, Ohio : American Society for Metals, 1982, p. 477–480.
- [102] R. A. Mayville, T. J. Warren et P. D. Hilton, “The crack velocity– $K_I$  relationship for AISI 4340 in seawater under fixed and rising displacement,” dans *STP1020 – Fracture Mechanics : Perspectives and Directions (Twentieth Symposium)*, R. P. Wei et R. P. Gangloff, édit. ASTM International, 1989, p. 605–610.
  - [103] W. Dietzel et K. Ghosal, “Effect of displacement rates on EAC of AISI 4340 steel,” *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, vol. 21, n°. 10, p. 1279–1286, 1998.
  - [104] T. Das, S. K. Rajagopalan, S. V. Brahimi, X. Wang et S. Yue, “A study on the susceptibility of high strength tempered martensite steels to hydrogen embrittlement (HE) based on incremental step load (ISL) testing methodology,” *Materials Science and Engineering : A*, vol. 716, p. 189–207, 2018.
  - [105] O. Gosheva, G. Andersohn et M. Oechsner, “Comparative study of the testing approaches for the susceptibility of high-strength fasteners to environmental hydrogen embrittlement (EHE),” *Materialprüfung/Materials Testing*, vol. 60, n°. 3, p. 251–256, 2018.
  - [106] D. Figueroa et M. J. Robinson, “Hydrogen transport and embrittlement in 300 M and AerMet100 ultra high strength steels,” *Corrosion Science*, vol. 52, n°. 5, p. 1593–1602, 2010.
  - [107] R. P. Gangloff, “Hydrogen assisted cracking of high strength alloys,” dans *Comprehensive Structural Integrity*, I. Milne, R. O. Ritchie, B. Karihaloo, J. Petit et P. Scott, édit. Elsevier Science, 2003, vol. 6, p. 31–101.
  - [108] *Standard test method for mechanical embrittlement evaluation of plating/coating processes and service environments*, ASTM Standard F519, 2013.
  - [109] 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, n°. 1–2, p. 37–46, 2005.
  - [110] ——, “Crosshead speed dependence of the notch tensile strength of a high strength steel in the presence of hydrogen,” *Scripta Materialia*, vol. 53, n°. 6, p. 713–718, 2005.
  - [111] ——, “Effect of hydrogen on the fracture behavior of high strength steel during slow strain rate test,” *Corrosion Science*, vol. 49, n°. 11, p. 4081–4097, 2007.

- [112] J. A. Lee, “Rapid and low cost method to determine the plane strain fracture toughness ( $K_{Ic}$ ) in hydrogen,” dans *International Hydrogen Conference (IHC 2012) : Hydrogen-Materials Interactions*, B. P. Somerday et P. Sofronis, édit. ASME Press, 2014.
- [113] Y. Katz, N. Tymiak et W. Gerberich, “Evaluation of environmentally assisted crack growth,” dans *ASM Handbook Vol. 8 : Mechanical Testing and Evaluation*. ASM International, 2000.
- [114] 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, n°. 8, p. 2189–2202, 2006.
- [115] S.-I. Pyun et H.-K. Lee, “Effect of threshold stress intensity on fracture mode transitions for hydrogen-assisted cracking in AISI 4340 steel,” *Metallurgical Transactions A*, vol. 21, n°. 9, p. 2577–2583, 1990.
- [116] W. Crumly, E. Doxtad, M. Dearborn, L. Raymond, H. Tazir, J. Gorman, A. Akinsanya, W. Casey et R. Boundouki, “ASTM F1624 rising step load (RSL<sup>TM</sup>) testing for hydrogen embrittlement threshold of threaded cut outs of A354BD rods,” *Bridge Structures*, vol. 11, n°. 3, p. 95–104, 2015.
- [117] Characteristics for grade 35KHGSA. Database of Steel and Alloy (Marochnik). Consulté en 2020. [En ligne]. Disponible : [http://www.splav-kharkov.com/en/e\\_mat\\_start.php?name\\_id=171](http://www.splav-kharkov.com/en/e_mat_start.php?name_id=171)
- [118] K. A. Nibur, B. P. Somerday, C. S. Marchi, J. W. F. III, M. Dadfarnia et P. Sofronis, “The relationship between crack-tip strain and subcritical cracking thresholds for steels in high-pressure hydrogen gas,” *Metallurgical and Materials Transactions A*, vol. 44, p. 248–269, 2013.
- [119] 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, recherche non publiée.
- [120] ——, “The coating density as the key factor behind hydrogen embrittlement of cadmium-plated 4340 steel,” 2019, recherche non publiée.
- [121] M. Tolo. (2010) Schema MEB. [En ligne]. Disponible : [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema\\_MEB\\_\(en\).svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Schema_MEB_(en).svg)
- [122] 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*, vol. 223, p. 106773, 2020.

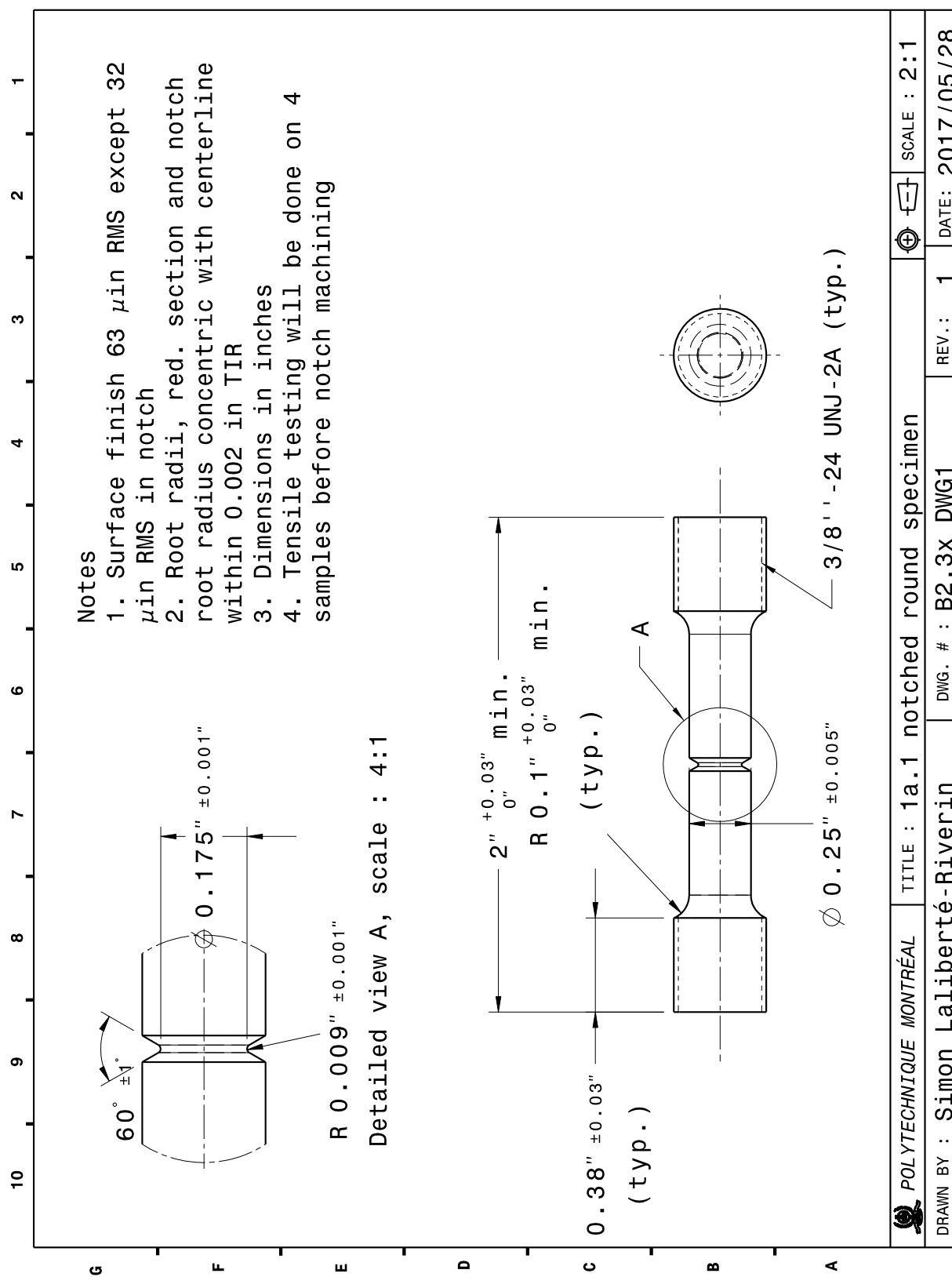
- [123] M. R. Louthan, "Hydrogen embrittlement of metals : a primer for the failure analyst," *Journal of Failure Analysis and Prevention*, vol. 8, n°. 3, p. 289–307, 2008.
- [124] D. E. Wert et T. N. Werley, "Comparison of stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement resistance of high strength aerospace alloys," dans *TMS, 2010, Supplemental Proceedings*, vol. 3. The Minerals & Materials Society, 2010.
- [125] 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, n°. 3, p. 587–597, 2004.
- [126] G. F. Vander Voort, "Revealing prior-austenite grain boundaries," *Microscopy and Microanalysis*, vol. 16, n°. S2, p. 774–775, 2010.
- [127] D. Altura et F. Mansfield, "Effect of plating conditions on performance of porous cadmium deposit," *Corrosion*, vol. 31, n°. 6, p. 214–218, 1975.
- [128] K.-H. Schulte-Schrepping et M. Piscator, "Cadmium and cadmium compounds," dans *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley, 2000, vol. 6, p. 465–481.
- [129] N. E. Dowling, "Fracture of cracked members," dans *Mechanical Behavior of Materials*, 4<sup>e</sup> éd. Pearson, 2013, ch. 8, p. 334–415.
- [130] J. Bellemare, D. Ménard et F. Sirois, "Detection of hydrogen embrittlement in plated high-strength steels with eddy currents : is the sensitivity sufficient ?" 2020, recherche non publiée.
- [131] "Abaqus theory guide," dans *SIMULIA User Assistance*. Dassault Systèmes, 2017.
- [132] H. Tada, P. C. Paris et G. R. Irwin, "Approximations and engineering estimates of stress intensity factors," dans *The stress analysis of cracks handbook*. ASME Press, 2000, appendix I, p. 593–610.
- [133] S. Laliberté-Riverin, J. Bellemare, F. Sirois et M. Brochu. (2020) Supplementary data on stress intensity threshold analysis. À venir.
- [134] H. S. Reemsnyder, "Failure assessment diagrams," dans *ASM Handbook Vol. 11 : Failure Analysis and Prevention*. ASM International, 2002, p. 243–243.
- [135] T. L. Anderson, "Failure assessment diagrams," dans *Fracture Mechanics—Fundamentals and Applications*, 3<sup>e</sup> éd. Taylor & Francis, 2005, ch. 9.4, p. 410–431.

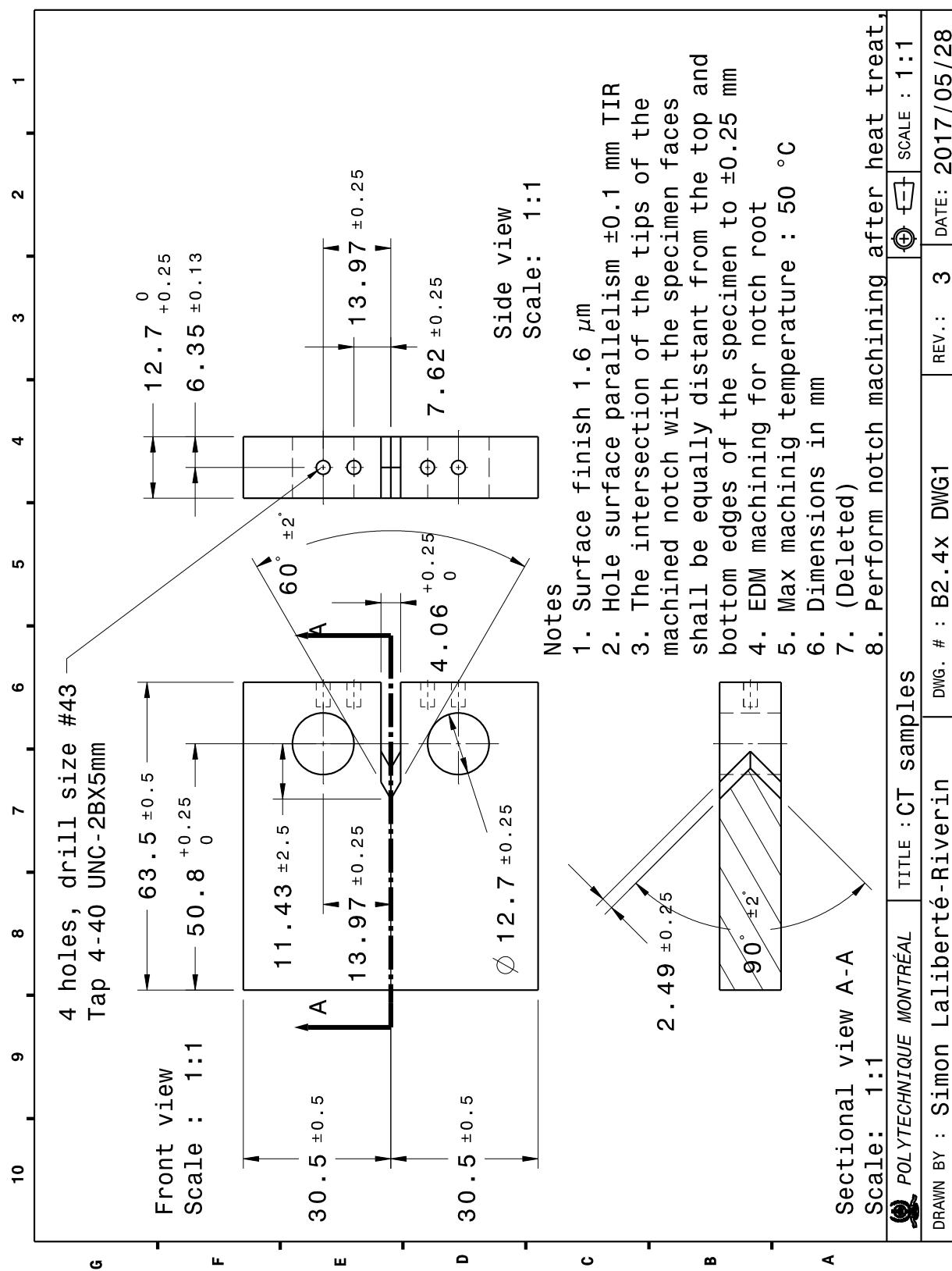
## ANNEXE A DESSINS DE FABRICATION

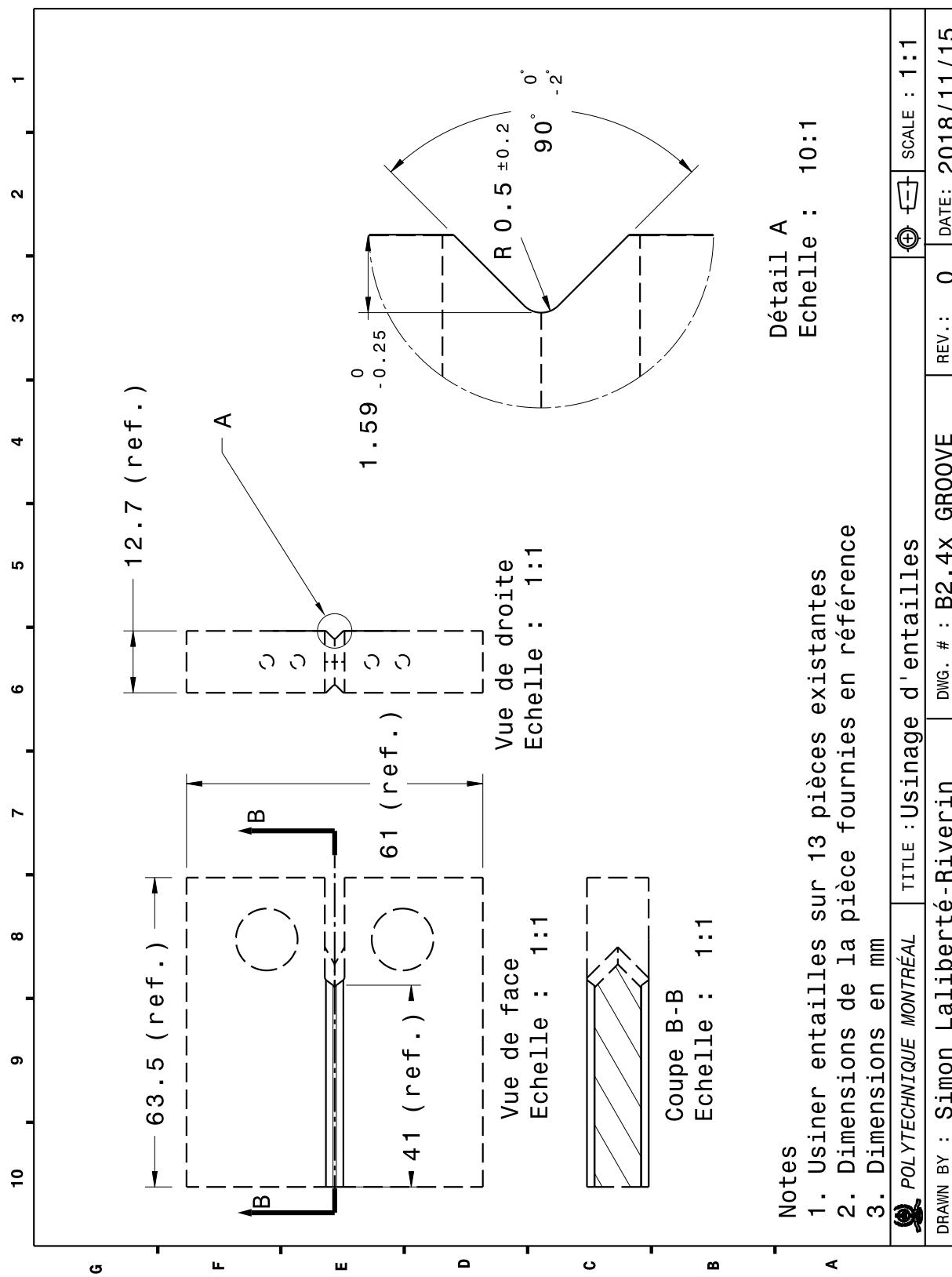
Les dessins utilisés pour la fabrication des échantillons de la phase 2 sont présentés dans cette annexe. Les dessins sont listés au tableau A.1.

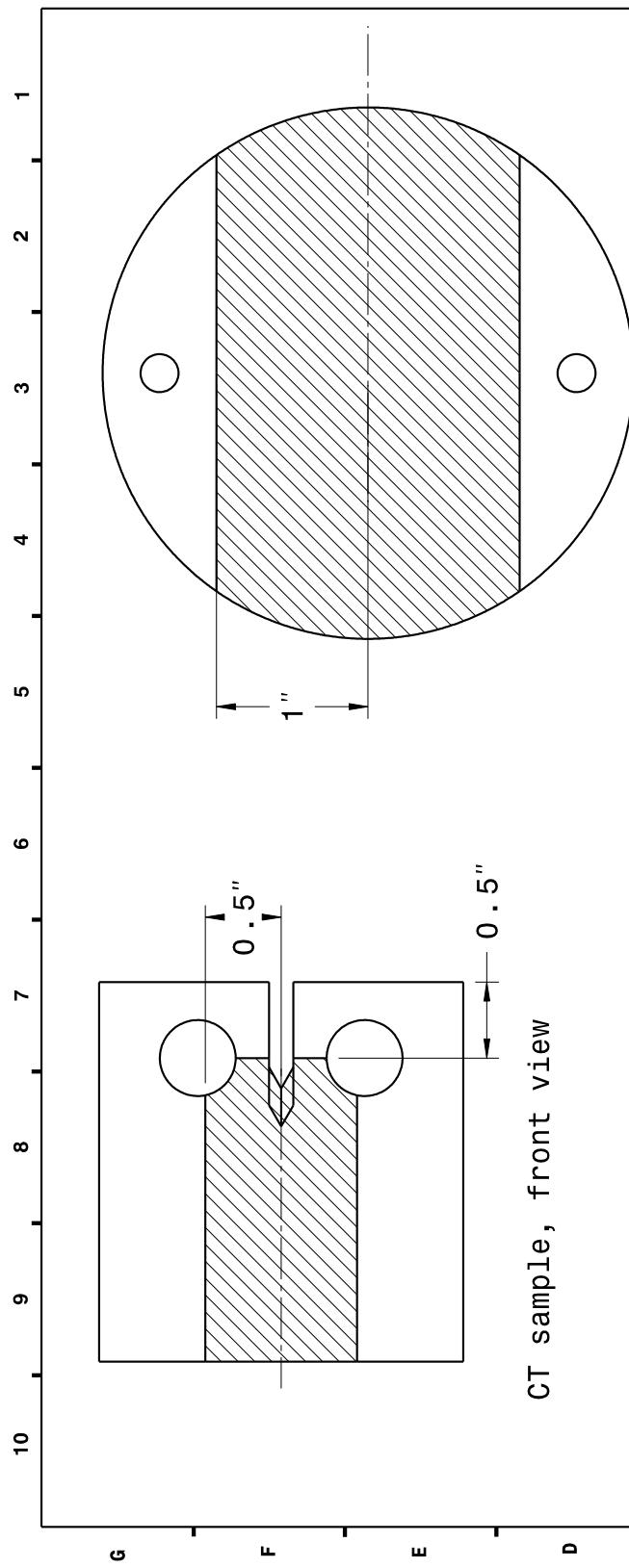
Tableau A.1 Liste des dessins

Dessin	Description	Révision	Date
B2.3x_DWG1	Éprouvettes cylindriques	1	2017/05/28
B2.4x_DWG1	Éprouvettes C(T)	3	2017/05/28
B2.4x_GROOVE	Entailles latérales	0	2018/11/15
B2_PLT_DWG1	Zones à plaquer	0	2017/04/03







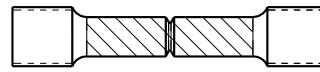


Disk sample, front view

CT sample, front view

## Notes :

1. Plate hatched areas only
2. For CT and disk samples, plate front face, back face and sides. Do not plate inside diam. of holes.
3. For CT and notched samples, plate inside of notches
4. Other areas shall be masked during plating

Notched sample  
front view

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL	TITLE : Plating layout	SCALE : 1:1
DRAWN BY : Simon Laliberté-Riverin	DWG. # : B2_PLT_DWG1	REV. : 0 DATE: 2017/04/03

## ANNEXE B LISTE DES PUBLICATIONS

### **Articles dans une revue avec comité de lecture à titre de premier auteur**

1. S. Laliberté-Riverin, J. Bellemare, F. Sirois et M. Brochu, *Determination of hydrogen embrittlement stress intensity threshold by fractography*, manuscrit soumis à Acta Materialia le 9 mars 2020.
2. 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, vol. 223, 106773, 2020.

### **Articles dans une revue avec comité de lecture à titre de coauteur**

1. J. Bellemare, S. Laliberté-Riverin, D. Ménard, M. Brochu et F. Sirois, *The coating density as the key factor behind hydrogen embrittlement of cadmium-plated 4340 steel*, manuscrit soumis à Journal of Applied Electrochemistry le 1<sup>er</sup> octobre 2019.
2. 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*, manuscrit accepté par Metallurgical and Materials Transactions A le 9 mars 2020.
3. J.-S. Larochelle, A. Désilets-Benoit, G. Borduas, S. Laliberté-Riverin, S. Roorda et M. Brochu, *Hydrogen loss during N-15 nuclear reaction analysis of high strength steel*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 409, pp. 343–346, 2017.

### **Présentation orale à une conférence**

1. S. Laliberté-Riverin, *Hydrogen embrittlement testing on electroplated compact samples by the incremental step-loading method*, présentation donnée à la conférence Materials Science & Technology 2019 à Portland, Oregon le 30 septembre 2019.

### **Présentations d'affiches**

1. S. Laliberté-Riverin, J. Bellemare, F. Sirois et M. Brochu, *Internal Hydrogen Embrittlement (IHE) testing on pre cracked C(T) samples by the Rising Step Load (RSL) method*, affiche présentée à la soirée des étudiants de l'ASM à Montréal, Québec le 11 mars 2019.

2. J. Bellemare, S. Laliberté-Riverin, D. Ménard, M. Brochu et F. Sirois, *Thermal desorption spectroscopy (TDS) and hydrogen embrittlement testing of Cd plated high strength, martensitic steel*, affiche présentée à la soirée des étudiants de l'ASM à Montréal, Québec le 15 mars 2017. \*Prix de la meilleure affiche niveau doctorat\*
3. S. Laliberté-Riverin, A. Désilets-Benoit, J.-S. Larochelle, E. Martel, E. Mohseni, J. Bellemare, D. Ramos-Franca, S. Roorda, F. Sirois, M. Viens, D. Ménard et M. Brochu, *Characterization of mechanical effects of hydrogen embrittlement on high strength steels*, affiche présentée à la Conference of Metallurgists à Toronto, Ontario, le 24 août 2015.