
ESTUDIO DEL INGRESO DE HIDRÓGENO EN ACERO ELECTROCINCADO MEDIANTE ANÁLISIS TÉRMICO

STUDY OF THE INPUT OF HYDROGEN IN ELECTROGALVANIZED STEEL BY THERMAL ANALYSIS

María N. Delpupo¹, Mariano N. Inés¹, Carolina A. Asmus¹, Graciela A. Mansilla¹

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, Departamento Metalurgia/DEYTEMA,
Grupo Metalurgia Física, Colón 332, 2900 San Nicolás de los Arroyos, Argentina
(e-mail: mdelpupo@frsn.utn.edu.ar)

Recibido: 16/04/2020 - Evaluado: 29/05/2020 - Aceptado: 28/06/2020

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar el ingreso de hidrógeno en muestras de alambres de Acero SAE 1005 durante las sucesivas etapas del proceso de galvanizado electrolítico. Se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido con el fin de evaluar posibles temperaturas de absorción/desorción de hidrógeno y finalmente se empleó la técnica de decoración con plata para detectar los sitios de atrape de hidrógeno en la microestructura del material. A partir de los resultados experimentales, se determina que el hidrógeno ingresa tanto en la etapa de decapado como en la de electrocincado, siendo esta última la de mayor influencia. El hidrógeno queda retenido en la interfaz correspondiente al recubrimiento de zinc y la matriz de acero. No obstante, la evidencia hallada permite concluir que la etapa final de electrocincado es la que posee mayor incidencia en el ingreso de H para este grado de acero.

ABSTRACT

The aim of this work is to study the hydrogen input in SAE 1005 steel wire samples during the successive stages of the electrolytic galvanizing process. Differential scanning calorimetry tests were performed in order to evaluate possible hydrogen absorption/desorption temperatures and finally the silver decoration technique was used to detect hydrogen trapping sites in the microstructure of the material. From the experimental results, it was determined that hydrogen enters both the pickling and the electrogalvanizing stages, the latter being the most influential. The hydrogen is retained at the interface corresponding to the zinc coating and the steel matrix. However, the evidence found allows us to conclude that the final stage electrogalvanizing is the one with the greatest influence on the entry of H for this grade of steel.

Palabras clave: electrocincado, decapado, hidrógeno, análisis térmico diferencial

Keywords: electrogalvanized, pickling, hydrogen, differential thermal analysis

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de zinc son empleadas como recubrimientos de diversos metales y aleaciones debido a su resistencia catódica a los procesos de corrosión, su bajo costo, como así también a su excelente acabado superficial y buenas propiedades mecánicas (Dutra et al., 2012). La protección de los aceros mediante recubrimiento superficial con zinc representa una de las formas más económicas que existe para superar la inestabilidad termodinámica generada como consecuencia de los procesos corrosivos que se activan cuando se exponen los materiales al medio ambiente. En estos procesos, una proporción de la corriente que pasa durante la electrodeposición da como resultado la generación de hidrógeno, parte del cual se incorpora al depósito y luego se difunde en el sustrato (Hillier & Robinson, 2004). En los aceros electrocincados puede ocurrir carga de hidrógeno (H) no controlada durante el proceso de recubrimiento donde la capa de zinc puede obstaculizar que el H se escape en etapas posteriores (Cédric & Vanden, 2011).

Estudios realizados por Mallick et al. (2013), indican que la fragilización por H se puede producir después de que una pequeña concentración haya sido absorbida durante el proceso y se difunda en la superficie de contacto entre granos o preferentemente en los límites de grano.

El ingreso de hidrógeno durante la electrodeposición de depósitos de cobre, zinc y níquel estudiado por Nitkin et al. (2020), dejó registro que el área de superficie disponible para la evolución de hidrógeno aumenta durante la etapa de electrodeposición de metal sujeto en condiciones galvanostáticas. La porosidad de los depósitos de cobre, zinc y níquel durante la electrólisis, así como los parámetros cinéticos, les permitieron calcular el área de superficie disponible para la evolución del hidrógeno durante la electrodeposición. Durante los procesos de protección como galvanoplastia o durante la etapa del decapado ácido (Carter & Cornish, 2001) informan que pudiendo quedar H atrapado en defectos o imperfecciones de la red, ya sea de manera reversible o irreversible genera un impacto significativo en las propiedades mecánicas del material. Como efecto colateral del fenómeno de fragilización por hidrógeno (FH), se origina una pobre adherencia del recubrimiento de zinc al acero base, con la consecuente activación de procesos de oxidación y corrosión (Recio et al., 2011). La absorción de hidrógeno en aceros de alta resistencia galvanizados depende significativamente de la microestructura del acero, que se controla principalmente mediante un proceso de difusión (Eynde et al., 2016). En este sentido, en su estudio de la correlación entre la susceptibilidad de los aceros a la fragilización por hidrógeno y la espectroscopía de desorción térmica de hidrógeno (Malitckii et al., 2020), utilizando una red neuronal artificial expresan que no se puede excluir el ingreso de hidrógeno durante el recubrimiento del acero con zinc, sino también se debe tener en cuenta su ingreso durante procesos como la limpieza química, decapado, protección catódica, soldadura, carbonización, etc.

En el trabajo publicado por Delpupo et al. (2015), se analizó la influencia de las variables: temperatura de la solución, tiempo y corriente asociada a cada etapa del proceso de electrocincado con la finalidad de identificar las variables que arrojan la mejor adherencia del zinc al acero base y con ello, una menor penetración de H.

En el trabajo realizado por Atxaga et al. (2006), se muestra la rotura de arandelas de un acero inoxidable endurecido por precipitación de la calidad 17-7 PH, UNS S17700 por un mecanismo de fragilización por hidrógeno asociado con la captación de este elemento durante la operación de decapado ácido. Amplían, además, que para muestras sometidas a un tratamiento de deshidrogenado a 220°C durante 4-8 horas cambiaron el comportamiento a uno del tipo más dúctil, y el mecanismo de fallo se transformó de intergranular a dúctil con coalescencia de microcavidades. Sin embargo, el proceso de calentamiento de las piezas hasta la eliminación completa de hidrógeno requiere un largo tiempo e implica altos costos de energía a una temperatura de 250°C que se tendrían que considerar a la hora de verificar la eliminación completa del H del acero. Por otra parte, Haglund (2014) estudió la influencia del tratamiento térmico en muestras de aceros de alta resistencia, quedando de manifiesto que, realizando el tratamiento a 200°C durante 4 días, la caída de las concentraciones de H fue más notoria.

El fenómeno de atrape de H puede ser puesto en evidencia a través de la energía de activación para la absorción/desorción de H. Estas energías están vinculada a los sitios de atrape donde el H se encuentra ocluido

dependiendo si se encuentra atrapado en dislocaciones, bordes de grano e interfaces, diferentes tipos de microconstituyentes, inclusiones o precipitados, etc. (Mertens et al., 2007; Asmus et al., 2014). Sobre la hidrogenación de hierro, acero al carbono y acero recubierto de zinc en condiciones de corrosión atmosférica, Nazarov et al. (2015), estudiaron que la diferencia de potencial de contacto disminuyó al aumentar el tiempo de exposición en aire húmedo. En el caso del acero recubierto de zinc, la corrosión atmosférica del zinc y la polarización catódica del acero en el defecto del recubrimiento causaron la formación de una región redonda con una caída de potencial relativamente pequeña.

En el análisis de la susceptibilidad al daño por hidrógeno de láminas galvanizadas en caliente y por electrodeposición en medio ácido (Réquiz et al., 2008) se considera el efecto de la rugosidad superficial, la microestructura en relación con el espesor de cada recubrimiento. Los resultados obtenidos demostraron que ambos galvanizados a pesar de sus diferencias morfológicas y de su espesor con el tiempo de exposición, debido a la corrosión, retardan considerablemente la difusión del hidrógeno hacia el acero base debido a su efecto barrera. La medición del espesor de ambos recubrimientos, antes y después de la permeación, indicaron que mientras el hidrógeno difundía en el galvanizado, ocurría la corrosión del recubrimiento.

La medida de los cambios de energía constituye la base de la calorimetría diferencial de barrido (DSC - Differential Scanning Calorimetry), que permite establecer si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, además de medir la variación entálpica que puede interpretarse con el hidrogeno atrapado. En consecuencia, es posible establecer la temperatura a la que habría que someter el material para que se produzca su eliminación.

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio del ingreso de H durante el proceso de galvanizado electrolítico (limpieza, decapado y electrocincado). Se realizan ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar los sitios de oclusión de H en el acero. Como estrategia complementaria para la comprobación experimental de la presencia de trampas de H en muestras de alambres de bajo carbono, decapadas y electrocincadas, se emplea la técnica de decoración con plata desarrollada por Schober & Dieker (1983). Sobre la base de estos resultados se diseñan tratamientos térmicos para eliminar los mecanismos que operan en la fragilización del material.

MATERIALES Y MÉTODOS

A partir de alambres de Acero SAE 1005 de diámetro 2,64 mm, de estructura ferrítica y perlítica con marcada deformación en el sentido de trefilación, se cortaron muestras de 50 mm largo. La composición química del acero se detalla en la Tabla 1, considerando el balance con Fe.

Tabla 1: Composición química del acero.

%C	%Mn	%P	%S	%Si
0,06	0,25/0,5	<0,03	<0,035	<0,14

En primer lugar, las muestras se lavaron con agua destilada y desengrasaron en solución de HCl (10%P/V) a temperatura ambiente durante 2 min. A continuación, se decaparon en solución acuosa de H₂SO₄ (37% P/V) durante 3 min a corriente eléctrica de 1,6A y 40°C, siendo éstas las condiciones que provocaron mayor rugosidad en las muestras y, en correspondencia, el mayor agarre del recubrimiento al acero base, según lo indicado por Delpupo et al. (2015). Finalmente, para electrocincarse las muestras, se utilizó como electrolito ZnSO₄ (37,4%P/V) y (NH₄)₂SO₄ (1,1 P/V) y como ánodo un electrodo de Zn (pureza 99,99%). Los parámetros empleados en esta etapa fueron 3A a 40°C durante 160s, todo se llevó a cabo sobre una plancha calefactora con agitador magnético y control de la temperatura de la solución.

Se efectuaron ensayos de DSC, en un calorímetro diferencial Shimadzu modelo DSC-60, temperatura máxima alcanzada 400°C con velocidad de calentamiento de 2°C/min. A partir del análisis de las energías

absorbidas/desorbidas se evaluó el ingreso de H en cada una de las etapas del electrocincado con el objetivo de interpretar el comportamiento de H. Posteriormente sobre muestras electrocincadas se realizó un tratamiento térmico de deshidrogenación que consiste en un calentamiento a 250°C durante 8 h y enfriamiento en horno. Luego, para corroborar la eficiencia del tratamiento sobre la desorción de hidrógeno, se sometieron nuevamente las muestras electrocincadas a ensayos de DSC. En este análisis, se comparan a su vez, las muestras electrocincadas a escala de laboratorio con muestras comerciales electrocincadas bajo las mismas variables.

Por último, se utilizó la técnica de decoración con plata sobre las muestras decapada y electrocincada en el laboratorio. El fundamento de la técnica consiste en realizar sobre una probeta metalográfica un ataque con una solución de sal de plata, donde los iones Ag se reducen a Ag metálica, en los sitios donde se encontraba ocluido el H (Schober & Dieker, 1983), esas partículas de plata se observaron mediante microscopio electrónico Fei Modelo INSPECT S50 con microsonda para análisis EDS y análisis de imágenes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se analizaron un total de diez (10) muestras decapadas bajo las condiciones de (tiempo y corriente) con las que se obtuvo la mayor rugosidad superficial y diez (10) muestras electrocincadas en el laboratorio (decapada bajo las mismas condiciones de mayor rugosidad). El análisis de las mediciones de rugosidad en muestras decapadas y de uniformidad del recubrimiento de zinc en aquellas muestras electrocincadas, arrojó valores representativos y concordantes con los valores de muestras comerciales. Debido a esto, se seleccionaron para los ensayos posteriores de análisis térmico: una muestra decapada con la que se obtuvo mayor rugosidad, una muestra electrocincada en laboratorio bajo condiciones similares a las comerciales y una muestra "testigo" de alambre electrocincado comercial. Estas condiciones fueron seleccionadas en base a los resultados alcanzados por Réquíz et al. (2004) y Delpupo et al. (2018), quienes relacionan el aumento de la rugosidad de la superficie como consecuencia del decapado del acero para lograr adherencia al metal base y con ello, la posibilidad de difusión de H en el metal.

De las curvas de calorimetría diferencial de barrido se interpretaron los picos de desorción de H, Figura 1, tanto de la muestra decapada como electrocincada que se asocian a la localización de las trampas de H y su relación con los picos de absorción/desorción obtenidos. En primer lugar, nótese que a partir de las energías absorbidas/desorbidas durante los ensayos, tanto para la muestra decapada como la electrocincada en el laboratorio, la curva correspondiente a la muestra decapada (curva superior – de trazo fino) se desarrolla para valores de energías mayores que la correspondiente a la muestra electrocincada (curva inferior – de trazo grueso) tal como se presenta en la Figura 1, pudiéndose evidenciar una mayor incidencia de esta primera etapa en el ingreso de H a la muestra, puesta de manifiesto por la cantidad de picos de absorción /desorción en tres grupos indicados con A, B y C.

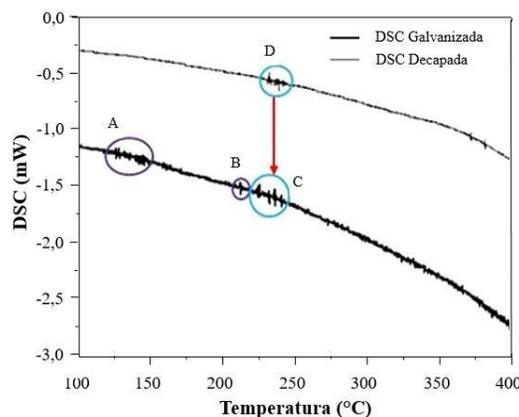


Fig. 1: Picos absorción/desorción de energía para muestras decapada y electrocincada en laboratorio.

Concretamente, en la curva correspondiente a la muestra decapada (trazo fino) se evidencian picos de absorción/desorción (picos D) que se ubican en el mismo rango de temperaturas que los picos indicados con C en la curva correspondiente a la muestra electrocincada (trazo grueso), pero se destaca que, en esta última curva, los picos mencionados son de mayor amplitud lo que evidencia una mayor energía absorbida/desorbida. Por otra parte, para la curva de electrocincado se observan otros picos de absorción/desorción, Figura 1, (picos A y B) que no se presentan en la curva de decapado. Es decir, que estos picos deben asociarse a la desorción de hidrógeno ingresado durante la etapa de deposición de zinc propiamente dicha posterior al decapado de las muestras.

A partir de lo expresado para la curva correspondiente a la muestra recubierta, se presentan picos de absorción y liberación de energía (picos C) que coinciden con los indicados en picos D en la curva correspondiente a la muestra decapada, evidenciando que durante el decapado hubo ingreso de hidrógeno que fue reforzado durante el electrogalvanizado. Esto es consistente con Cédric y Vanden (2013), quienes empleando TDA (Thermal Differential Analysis) para aceros dual-phase revelan que el zinc dificulta el escape H del acero y que los picos de desorción se encuentran cercanos a 250°C, en coincidencia con los picos determinados en este trabajo. En ese caso estudiado agregan que, la hidrogenación ocurre entre 200°C y 250°C debido al H atrapado en la etapa de decapado principalmente y que, por tanto, el tratamiento térmico de degasificación debiera realizarse en ese rango de temperatura para la eliminación de H absorbido. En otros términos, para el intervalo de temperaturas (200°C – 250°C), Figura 1, se destaca gran cantidad de picos de mayor intensidad para la muestra electrocincada. A partir de este resultado se infiere que el H ingresado durante el galvanizado electrolítico reforzó el efecto del H que fuera atrapado en la etapa de decapado. Es decir, que, el recubrimiento sirvió como barrera para que el H quedase ocluido en la interfaz zinc-acero como menciona Cédric y Vanden (2011).

Una vez más, con el objetivo de establecer la etapa del proceso de electrocincado responsable del mayor ingreso de hidrógeno en el acero, se efectúa la diferencia de las curvas de desorción correspondientes a la muestra decapada y electrocincada referidas anteriormente en la Figura 1, quedando en evidencia sólo los efectos del hidrógeno atrapado durante la etapa del galvanizado electrolítico como se presenta en la gráfica de la Figura 2. Asimismo, en esta gráfica, se identifican dos zonas asociadas con picos de absorción y liberación de energía, que se denomina Zona 1 correspondiente al H ingresado exclusivamente durante la etapa de galvanizado electrolítico, y otra Zona 2 que coincide con el H atrapado durante la etapa de decapado y que se ve reforzado (mayor altura de los picos) durante la etapa de electrodeposición. Es sabido que el H interno provocará fragilización ya que el recubrimiento de Zn no cumple la función de barrera como los recubrimientos de Zn-Ni para aceros dúplex que minimizan el ingreso de hidrógeno durante la corrosión en el sentido que lo desarrollan Sriraman et al. (2012).

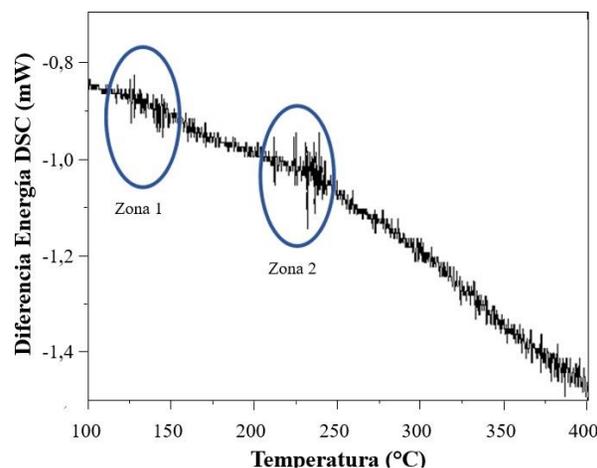


Fig. 2: Diferencia de energías representadas por las curvas de la Figura 1.

En otras palabras, el recubrimiento evita la tendencia natural del hidrógeno a difundirse fuera del acero a temperatura ambiente, dejándolo atrapado en su interior y perjudicando su respuesta mecánica. Contrario a esta afirmación, Bellemare et al. (2020), demostraron que el hidrógeno ocluido en las trampas y retenido por el recubrimiento no está correlacionado directamente con la fragilización por hidrógeno de aceros recubiertos con cadmio, si la cantidad ocluida se encuentra por debajo de cierto umbral. Cantidad que encuentran restando el hidrógeno en el recubrimiento de cadmio y el hidrógeno en las trampas, medido por espectroscopía de desorción térmica.

Continuando con el estudio multienfoque del problema, se empleó la técnica metalográfica de decoración con plata desarrollada por Schober y Dieker (1983). Otros autores Ronevich et al. (2012) y Akiyama (2017), plantean múltiples técnicas para la visualización de hidrógeno en metales y aleaciones que contemplan microscopía por microsonda Kelvin, espectrometría de desorción térmica y autoradiografía. En nuestro caso, mediante el uso de una solución de dicianuro de potasio y plata preparada a partir de soluciones de KCN y AgNO₃ en lugar de una emulsión de bromuro de plata. La precipitación de Ag se produce a partir de una solución homogénea y, por lo tanto, la resolución de la técnica es mayor. Aplicada sobre probetas metalográficas cortadas en sentido transversal y longitudinal del alambre, que se observaron mediante microscopía electrónica de barrido, Figura 3. Para la muestra solo decapada, Figura 3(a) y 3(b), se evidencia escasa cantidad de Ag, partículas de color blanco, depositadas sobre inclusiones de silicoaluminatos de manganeso y sulfuros de manganeso, claro indicio de la presencia de H asociado con estas inclusiones, como se muestra el análisis EDS, Figura 3(b). Este resultado además corrobora que la rugosidad obtenida durante la etapa de decapado se corresponde con una baja tasa de ingreso de H en concordancia con Réquiz et al. (2004).

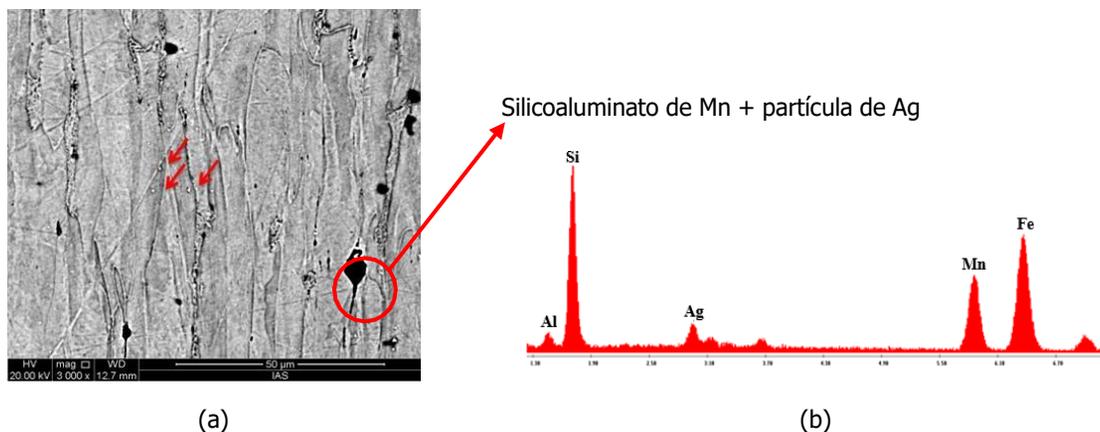


Fig. 3: (a) Microscopía electrónica de barrido a muestra decapada, corte longitudinal y (b) Análisis EDS de partículas blancas asociadas a Silicatos de Mn.

Sobre la muestra con recubrimiento de Zinc, se detectó presencia de partículas blancas, de plata (que se muestran dentro de los círculos) en el recubrimiento metálico, Figura 4. Es decir, que el recubrimiento actuó como una barrera para la desorción del H, quedando el mismo anclado en la interfase. Esto indica que el H incorporado durante el electrocincado se adiciona al incorporado durante el decapado quedando ocluido en el interior del recubrimiento, reforzando el efecto fragilizante del mismo.

Retomando resultados, se asume que el hidrógeno incorporado en las etapas de decapado y electrocincado, podría ser el responsable de fallos del material durante su servicio, por tanto, deben desarrollarse adecuados tratamientos térmicos que promuevan su desorción, tal como se menciona en la literatura. Analizando la Figura 2, se observa que los picos de mayor energía se encuentran en la región entre 200°C-230°C. Entonces, con el objetivo de disminuir concentración de H en las muestras electrocincadas, se realizó un tratamiento de deshidrogenación a 250°C durante 8 horas y enfriamiento en horno, en concordancia a lo expresado por Suzuki et al. (1996), quienes informan una disminución de la concentración de H para un acero de alta resistencia electrocincado como consecuencia de un tratamiento de 4 h a 200°C.

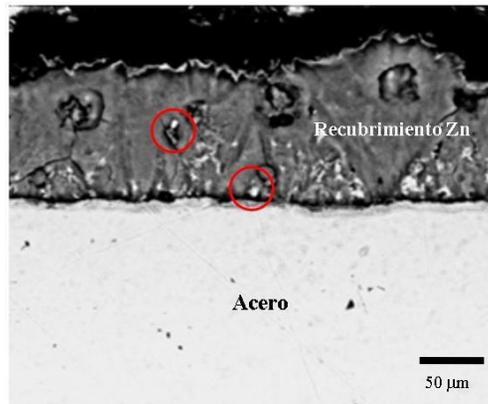


Fig. 4: Microscopía electrónica de barrido corte transversal de muestra electrocincada.

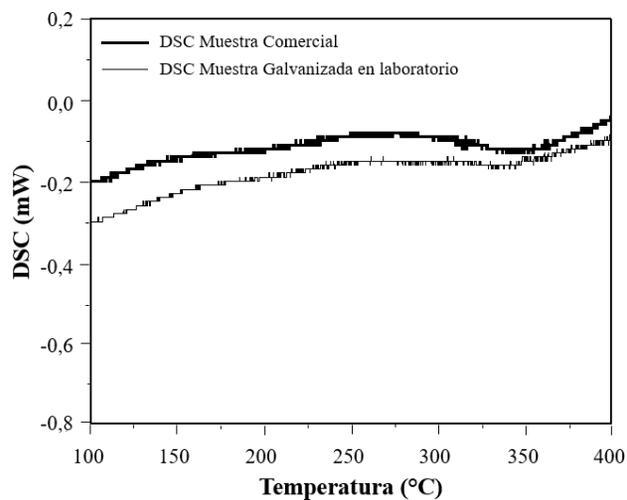


Fig. 5: Ensayo calorimétrico para muestra comercial y la electrocincada posterior al tratamiento térmico.

Trabajando en la misma dirección, y como medio para corroborar la efectividad del tratamiento térmico propuesto, se realizaron ensayos calorimétricos de la muestra electrocincada en el laboratorio, luego que fuera realizado el tratamiento térmico antes expresado y se compararon con el correspondiente a la muestra de alambre electrocincado comercial. En la Figura 5, se reconoce un ajuste casi perfecto entre la gráfica correspondiente a muestra comercial (trazo grueso) y muestra electrocincada y tratada térmicamente en el laboratorio (trazo fino). Este resultado es similar al obtenido por Brahimí (2014), quien atribuye que el hidrógeno eliminado por el tratamiento térmico sería el que se encontraba libre como intersticial en la red del acero y que fuera retenido por el revestimiento. De forma similar, Bellemare et al. (2020), demostraron la eficiencia de los tratamientos térmicos para la eliminación de H. Pero agregan que el tiempo de los tratamientos térmicos posteriores a la deposición de cadmio sobre acero de alta resistencia, carece de efectos significativos sobre el contenido de hidrógeno ocluido en inclusiones y retenido por el recubrimiento. En este trabajo, la adecuada selección de tiempo y temperatura del tratamiento térmico se logró la desorción del H atrapado durante el electrocincado, asociado a las inclusiones de silicoaluminatos de manganeso, mostrados en Figura 5, puesto de manifiesto a partir de la desaparición de los picos detectados en la gráfica de la Figura 2.

En base a los resultados presentados en este trabajo, esto es, mediante la implementación de la técnica de decoración con plata, se lograron identificar a las inclusiones de silicoaluminatos de manganeso en el interior del alambre,

particularmente en la interfaz entre acero base y recubrimiento de Zn, como los sitios microestructurales de atrape del hidrógeno incorporado en las etapas de decapado y electrocincado. Además, gracias a la evidencia experimental aportada por los ensayos de calorimetría diferencial de barrido, se detectó mayor cantidad de zonas con picos de absorción/desorción de hidrógeno que a su vez exhiben picos de mayor amplitud para la muestra electrocincada. Se interpreta entonces que en esta etapa se absorbe hidrógeno que se adiciona al ya introducido durante la etapa de decapado previo. Además, el tratamiento térmico propuesto luego de la etapa de electrocincado resultó eficiente para la eliminación del H ocluido. Por tanto, se recomienda efectuar un tratamiento de deshidrogenación para evitar la fragilización por hidrógeno.

CONCLUSIONES

En función de los resultados obtenidos a partir de los ensayos de desorción térmica pudo establecer que la etapa de electrodeposición con Zn es la que posee mayor incidencia en el ingreso de hidrógeno para este material (acero SAE 1005).

Además, se desarrolló una metodología para la detección de sitios de oclusión de hidrógeno mediante la técnica de análisis térmico diferencial combinada con técnicas metalográficas específicas, habiéndose detectado partículas de plata en inclusiones cercanas a la superficie (sitios de oclusión de hidrógeno) bajo el recubrimiento. A la luz de estos resultados, se deben realizar experimentos donde se exponga el efecto del tratamiento térmico sobre la resistencia a la corrosión del alambre electrocincado.

REFERENCIAS

- Akiyama, E., Koyama, M., Rohwerder, M., Tasan, C.C., Bashir, A., Takai, K. et al. (2017). Recent progress in microstructural hydrogen mapping in steels: quantification, kinetic analysis, and multi-scale characterization. *Materials Science and Technology*, 33 (13), 1481-1496.
- Asmus, C.A., Inés, M.N. & Mansilla, G.A. (2014). Determinación de la desorción térmica y liberación de Hidrógeno en un acero de alta resistencia. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 5 (1), 31-39.
- Atxaga, G., Pelayo, A. & Irisarri, A.M. (2006). Failure analysis of a set of stainless-steel disc springs. *Engineering Failure Analysis*, 13 (2), 226-234.
- Bellemare, J., Laliberté-Riverin, S., Ménard, D., Brochu, M. & Sirois, F. (2020). Subtleties Behind Hydrogen Embrittlement of Cadmium-Plated 4340 Steel Revealed by Thermal Desorption Spectroscopy and Sustained-Load Tests. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 51 (6), 3054-3065.
- Brahimi, S. (2014). Fundamentals of hydrogen embrittlement in steel fasteners, Report IBECA Technologies Corp., Canadá.
- Carter, T.J. & Cornish, L.A. (2001). Hydrogen in metals. *Engineering Failure Analysis*, 8 (2), 113-121.
- Cédric, G. & Vanden, X.E. (2011). Determination and study of diffusible hydrogen content in electro-galvanized steels by use of thermal desorption analysis. 8th International Conference on Zinc and Zinc Alloy Coated Steel Sheet – Galvatech, June 21 -24, Genova - Italy.
- Cédric, G. & Vanden, X.E. (2013). Parameters Governing the Diffusible Hydrogen Content during the Annealing of Galvanized Dual Phase Steels, In: Galvatech 2013 & Apgalva 2013, 96-102, Beijing.
- Delpupo, M.N, Inés M.N. & Mansilla G.A. (2018). Influence of electroplating stages on hydrogen pickup in steels. *Advanced Materials Proceedings*, 3 (5), 356-360

-
- Delpupo, M.N., Inés, M.N., Candia, G., Asmus, C. & Mansilla, G.A. (2015). Relationship between the electrogalvanized stages and the income of hydrogen in a low carbon wire steel. *Procedia Materials Science* 9, 171-176.
- Dutra, C.A.M., Codaro, E.N. & Nakazato, R.Z. (2012). Electrochemical Behavior and Corrosion Study of Electrodeposits of Zn and Zn-Fe-Co on Steel. *Materials Sciences and Applications*, 3 (6), 348-354.
- Eynde, X.V., Cédric, G. & Goodwin, F. (2016). Hydrogen solubility effects in galvanized advanced high strength steels. *SAE International Journal of Materials and Manufacturing*, 9 (2), 494-500.
- Haglund, A. (2014). Reduction of hydrogen embrittlement on Electrogalvanized Ultra High Strength Steels. Tesis de Teknisk- naturvetenskaplig fakultet, Universitaet de Upsala, UTH-enheten, ISSN: 1650-8297, UPTEC K14 029.
- Hillier, E.M.K. & Robinson, M.J. (2004). Hydrogen embrittlement of high strength steel electroplated with zinc-cobalt alloys. *Corrosion Science*, 46 (3), 715-727.
- Malitckii, E., Fangnon, E. & Vilaça, P. (2020). Study of correlation between the steels susceptibility to hydrogen embrittlement and hydrogen thermal desorption spectroscopy using artificial neural network. *Neural Computing and Applications*. <https://doi.org/10.1007/s00521-020-04853-3>
- Mallick, A., Das, S., Mathur, J., Bhattacharyya, T. & Dey, A. (2013). Internal reversible hydrogen embrittlement leads to engineering failure of cold drawn wire. *Case Studies in Engineering Failure Analysis*, 1 (2) 139-143.
- Mertens, G., Duprez, L., De Cooman, B.C. & Verhaege, M. (2007). Hydrogen absorption and desorption in steel by electrolytic charging. *Advanced Materials Research* (15-17), 816-821.
- Nazarov A.P., Marshakov A.I. & Rybkina A.A. (2015). Iron hydrogenation under atmospheric corrosion. Studies using a scanning vibrating microscope. *Prot Met Phys Chem S*, 51, 347-359.
- Nikitin, V.S., Ostanina, T.N., Rudoi, V.M., Kuloshvili, T.S. & Darintseva, A.B. (2020). Features of hydrogen evolution during Electrodeposition of loose deposits of copper, nickel and zinc. *Journal of electroanalytical chemistry*, 870 (1), 114-230.
- Recio, F.J., Alonso, M.C., Gaillet, L. & Sánchez, M. (2011). Hydrogen embrittlement risk of high strength galvanized steel in contact with alkaline media. *Corrosion Science*, 53 (9), 2853-2860.
- Réquiz, R., Rojas, M.A. & Rosales, A. (2008). Daño por hidrógeno en aceros galvanizados. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 28 (1), 51-59.
- Réquiz, R., Vera, N. & Camero, S. (2004). Influencia del acabado superficial en la permeación de hidrógeno del acero API 5L-X52'. *Revista de Metalurgia*, 40 (1), 30-38.
- Ronevich, J.A., Speer, J.G., Krauss, G. & Matlock, D.K. (2012). Improvement of the hydrogen microprint technique on AHSS steels. *Metallography Microstructure and Analysis*, 1, 79-84.
- Schober, T. & Dieker, C. (1983). Observation of local hydrogen on nickel surfaces. *Metallurgical Transactions A*, 14 (11), 2440-2442.
- Sriraman, K.R., Brahimi, S. & Yue, S. (2012). Characterization of hydrogen embrittlement in Zn, Zn-Ni, Cd and Cd-Ti coated steel. *International Hydrogen Conference (IHC 2012)*, 191-198, Wyoming.
- Suzuki, N., Ishii, N. & Miyagawa, T. (1996). Diffusible Hydrogen Behavior and Delayed Fracture of Zinc-electrogalvanized High Strength Steel. *Tetsu-to-Hagane*, 82 (2), 170-175.

