

Análisis de la absorción de hidrógeno y de su influencia en el comportamiento mecánico de cinco aleaciones férreas^(*)

A. Albístur-Goñi* y J. Fernández-Carrasquilla*

Resumen

El objetivo de este trabajo es el estudio de la influencia del hidrógeno en el comportamiento mecánico de cinco aleaciones férreas con distinto contenido, estado y morfología de carbono (grafito libre; esferoidal y laminar y combinado como CFe_3). Los resultados experimentales extraídos de los ensayos de tracción llevados a cabo a diferentes velocidades de desplazamiento entre mordazas, flexión por choque sobre probeta Charpy, tenacidad de fractura y del análisis fractográfico indican que el hidrógeno interno o disuelto, además de producir una importante pérdida de ductilidad, provoca un endurecimiento en los aceros y un ablandamiento en las fundiciones. Estos resultados también proporcionan una evidencia del importante papel que juega la velocidad de deformación en el mecanismo de daño inducido por hidrógeno. Asimismo, se ha utilizado espectroscopía óptica de descarga luminiscente (EODL) para evaluar la concentración de hidrógeno absorbido por las muestras en función del tiempo y de la profundidad. Se puede deducir del innovador uso de esta técnica no sólo que la difusividad del hidrógeno en las fundiciones dúctiles es mayor que en los aceros o que en la fundición gris, sino también que el hidrógeno interacciona con distintos lugares de atrapamiento.

Palabras clave

Carga catódica. Hidrógeno. Propiedad mecánica. Espectroscopia óptica de descarga luminiscente. Aceros. Fundiciones.

Analysis of the hydrogen absorption and its influence on mechanical behaviour of five iron alloys

Abstract

A study of the influence of hydrogen on the mechanical behaviour of five iron alloys with different carbon state, morphology and content (as spheroidal or lamellar graphite or combined as CFe_3) is described here. Experimental observations from tensile (carried out at different crosshead speeds), Charpy impact resistance, hardness, fracture toughness tests and fractographic analysis show that internal or dissolved hydrogen, apart from producing a significant loss of ductility, hardens steels and softens cast irons. The results also provide convincing evidence of the important role that the strain rate plays in the mechanism of hydrogen induced cracking. Additionally, glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES) technique is used to evaluate the concentration of hydrogen that has been absorbed by the samples as a function of depth and time. It can be deduced from the innovative use of this technique not only that diffusivity of hydrogen in ductile cast irons is greater than in steels or grey cast irons, but also that hydrogen interacts with different trapping sites.

Keywords

Cathodic charging. Hydrogen. Mechanical property. Glow discharge optical emission spectroscopy. Steels. Cast irons.

1. INTRODUCCIÓN

Desde hace ya algunas décadas, está probada y asumida la influencia de algunos factores como la composición química, la microestructura, el historial térmico y mecánico^[1] y la resistencia a tracción del material en el daño inducido por el hidrógeno. Sin embargo y a pesar de la importancia de estas variables, su estudio y evaluación no ha sido el objetivo principal de la

mayor parte de la extensa bibliografía publicada acerca del hidrógeno y su influencia en el comportamiento de los materiales. Entre los autores interesados en estos factores está A.W. Thompson^[2-8], quien se centra especialmente en el estudio de aceros con un contenido en carbono entre 0,26 % y 0,86 %, mediante ensayos de tracción y doblado, para hacer un análisis exhaustivo de la influencia del hidrógeno en los micromecanismos de fractura. En este caso, la variable

(*) Trabajo recibido el día 19 de abril de 2006 y aceptado en su forma final el día 7 de agosto de 2007.

* Departamento de Mecánica, Energética y de Materiales. Universidad Pública de Navarra. Campus de Arrosadía. 31006 Pamplona (España).

principal es la microestructura predominante que puede ser martensítica, ferrítico-perlítica, con la perlita laminar o esferoidal o completamente perlítica, con la perlita laminar o esferoidal.

Oriani^[9-11], por su parte, ha llevado a cabo extensos estudios en aceros con un contenido en carbono entre 0,26 % y 0,46 % y microestructuras ferrítico-perlíticas con la perlita laminar o esferoidal, con la finalidad de estudiar la influencia del hidrógeno en la deformación plástica de estos materiales y tratar de arrojar luz sobre una cuestión que ha sido y que, todavía, es polémica y que hace referencia a si el hidrógeno endurece el hierro y el acero, o bien produce el efecto contrario de ablandamiento. Oriani concluye que aunque en el hierro puro el hidrógeno facilita la movilidad de las dislocaciones, probablemente haciendo disminuir la barrera de Peierls-Nabarro, en hierro no tan puro y aceros, se observa un efecto de endurecimiento atribuido a una creciente dificultad de las dislocaciones para deslizarse. Si bien uno de los dos fenómenos es el predominante, Oriani afirma que es posible encontrar, para el mismo material y los mismos ensayos, manifestaciones tanto de ablandamiento como de endurecimiento. El ablandamiento supone o bien un incremento del número de microhuecos nucleados o bien un aumento del tamaño final de los mismos. El endurecimiento se refleja en el requerimiento de esfuerzos mayores para la formación y propagación de bandas de Lüders, incremento de la pendiente de la curva tensión-deformación y disminución de la capacidad de deformación plástica. Oriani establece, además, que todos los efectos mencionados son producto de la reducción de la fuerza cohesiva entre los átomos del metal debida al hidrógeno^[12]. En la misma línea de trabajo, Hirth^[13-15] sostiene que son varios los mecanismos que pueden tomar parte en el proceso de degradación debida al hidrógeno, aunque el mecanismo o modelo de descohesión juega un papel decisivo. Añade, también, que en aceros al carbono, es posible observar ambos fenómenos, de endurecimiento y ablandamiento; que ocurra lo uno o lo otro depende de variables tales como la velocidad de deformación, la fugacidad del hidrógeno, el estado previo de deformación del material, la geometría de las muestras a ensayar, la intensidad de corriente y la duración de la descarga catódica de hidrógeno.

Este trabajo contribuye a incrementar el escaso número de datos experimentales aportados hasta ahora, tomando como variable el contenido en carbono tanto combinado como libre, de cinco aleaciones férricas. De esta manera se intenta continuar en la línea de investigaciones de J.F. Newman *et al.*^[16].

Así, se ha llevado a cabo una selección tanto de los materiales como de los ensayos. En lo referente a los

materiales, se ha optado por estudiar el comportamiento de aleaciones férricas con contenido en carbono de 0,16 %, 0,41 %, 3,22 %, 3,18 % y 3,46 %. En las dos primeras (aceros), el carbono se encuentra combinado como CFe_3 , en las dos fundiciones de 3,22 % y 3,18 % de carbono, éste se halla como grafito esferoidal, mientras que la fundición de 3,46 % muestra grafito laminar y carbono combinado (CFe_3).

En relación con los ensayos, se incluyen los de tracción, ejecutado a diferentes velocidades de desplazamiento entre mordazas (muy habitual y necesario en cualquier estudio relacionado con el efecto del hidrógeno sobre los materiales), flexión por choque sobre probeta Charpy, dureza y tenacidad de fractura. Asimismo, se hace uso de las técnicas de microscopía electrónica de barrido y espectroscopía óptica de descarga luminiscente (EODL), para analizar, respectivamente, los micromecanismos de fractura y la concentración de hidrógeno absorbida por las muestras en función de la profundidad de penetración y del tiempo. La aplicación de la técnica EODL es una propuesta innovadora con objeto de conocer la concentración y distribución de hidrógeno en las muestras tras la descarga electrolítica, no solo en el instante en que se extraen las probetas de la cuba, sino una vez han transcurrido 2 h y 7 d. Hasta ahora se había hecho, únicamente, una tímida incursión en el estudio de la distribución de hidrógeno en aluminio de alta pureza hasta una profundidad de 2 μm utilizando la espectroscopía de masas de iones secundarios (EMIS)^[17].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Con objeto de estudiar el diferente efecto que la presencia de carbono libre y combinado puede ejercer en su interacción con el hidrógeno en aleaciones férricas, los materiales utilizados han sido los aceros al carbono F 1110 y F 1140, dos fundiciones de grafito esferoidal con matriz ferrítica y una fundición de grafito laminar con matriz perlítica, de modo que las dos primeras aleaciones contengan solamente carbono combinado, las dos fundiciones de matriz ferrítica muestren carbono libre (grafito) y la tercera carbono combinado y libre.

El acero F 1110 fue suministrado en redondos de diámetro aproximado de 40 mm, mientras que el F 1140 en perfiles de sección hexagonal de 20 mm de lado. Los dos aceros están en condición de normalizado y estirado en frío. Las fundiciones dúctiles fueron suministradas en cubos de 300 mm de arista en bruto de colada, mientras que la fundición gris se extrajo directamente del bloque motor al que pertenece el material, también en bruto de colada. Las

fundiciones dúctiles serán denominadas como fundición dúctil sin acondicionar (FDSA) y fundición dúctil acondicionada (FDA), mientras que se utilizará la abreviatura FG para designar a la fundición gris. El acondicionamiento de la fundición dúctil se refiere a la adición, además de los elementos base como son C, Si, Mn, Mg, P y S, de una mezcla comercial de los elementos Si, Ca, Al, Mn, Bi y Ce añadida con objeto de mejorar la microestructura de la fundición, elevando el número de nódulos/mm² y evitando la formación de grafito Chunky^[18]. Su composición química se muestra en la tabla I. Para determinar el contenido en carbono y azufre se ha utilizado un analizador mediante combustión y posterior absorción de infrarrojos y para determinar el contenido en nitrógeno un analizador equipado con un detector de termoconductividad de gases. El resto de los elementos químicos se analizó mediante un espectrómetro de emisión ICP.

Las probetas se prepararon usando papel de carburo de silicio de 180, 320, 400, 600 y 1200 grit y se pulieron mediante suspensión de diamante de 9, 3 y 1 µm, para acabar con un pulido en suspensión de sílice coloidal. Para revelar la microestructura, las muestras fueron atacadas con nital al 2 %. El acero F 1110 muestra ferrita y perlita con un tamaño de grano ASTM entre 6 y 7. El acero F 1140 también muestra ferrita y perlita, pero con un tamaño de grano ASTM entre 8 y 9. La FDSA muestra colonias de perlita en una matriz de ferrita de tamaño de grano ASTM entre 3 y 4, mientras que la FDA, también muestra colonias de perlita en una matriz de ferrita que tiene un tamaño de grano ASTM entre 4 y 5. La FG posee una matriz perlítica.

La carga catódica con hidrógeno se realizó en disolución de H₂SO₄ 0,5M a la que se le añadieron 7,7 mg/l de As₂O₃, lo que evita la recombinación de los átomos de hidrógeno generados en la superficie del cátodo y en consecuencia favorece su adsorción, incrementándola considerablemente. La información referente a la profundidad de la capa de penetración del hidrógeno se expone en el apartado de resulta-

dos y se ha determinado experimentalmente mediante técnica EODL. La corriente aplicada fue de, aproximadamente, 20 mA/cm² y se mantuvo durante 8 h. La carga catódica se llevó a cabo a temperatura ambiente. Una vez transcurridas las 8 h de carga electrolytica, se procedió al estudio de las propiedades mecánicas de los materiales procurando llevar a cabo los ensayos dentro de un intervalo de tiempo no superior a una hora tras extraer las muestras de la cuba electrolytica.

Mediante el ensayo de flexión por choque sobre probeta Charpy (tipo A) con entalla en V, según las normas EN 10045-1-90 y EN 10045-2-90, se obtuvo la resiliencia de las fundiciones antes y después de ser cargadas con hidrógeno. Conviene aclarar que se realizaron ensayos habiendo mecanizado la entalla tanto antes como después del proceso electrolytico. En ambos casos, se desarrollaron ensayos a temperatura ambiente (entre 22 y 25 °C), a -20 °C y a -30 °C. Se obtuvieron tres medidas para cada material, temperatura y estado (con y sin carga catódica con hidrógeno). En el ensayo de flexión a baja temperatura, se utilizó nieve carbónica diluida en etanol para enfriar las muestras durante un periodo de 15 min a la temperatura deseada y conseguir su estabilización. Una vez transcurrido ese tiempo, la muestra se ensayó en un intervalo inferior a 5 s desde su extracción del contenedor. El control de la temperatura se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM E 23-92.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo a diferentes velocidades: 350 N/s, 1,67·10⁻⁷ m/s, 4,17·10⁻⁷ m/s, 8,33·10⁻⁷ m/s, 3,33·10⁻⁶ m/s, 1,67·10⁻⁵ m/s y 1,67·10⁻⁴ m/s, según la norma UNE 7-474-92, obteniéndose un único resultado para cada material con y sin carga catódica con hidrógeno. Se emplearon para estos ensayos probetas roscadas en la zona de amarre y geometría de acuerdo a la norma ASTM E 8-96.

También, se determinaron los valores de dureza Vickers de acuerdo con la norma EN ISO 6507-1.

Los ensayos de determinación de la tenacidad de fractura, se realizaron en una máquina de fatiga

Tabla I. Composición química (en porcentaje en peso)

Table I. Chemical composition (weight percentage)

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al	Ti	Nb	V	Mg	N	Ca	Ce	Bi
F 1110	0,1606	0,700	0,280	0,017	0,04605	0,050	0,020	0,005	0,160	0,007	0,002	<0,001	<0,001	0,001	0,00662			
F 1140	0,4076	0,660	0,240	0,025	0,01460	0,073	0,050	0,070	0,130	0,004	0,003	<0,001	<0,001	0,008	0,00863			
FDSA	3,2200	0,035	1,900	0,022	0,00730	0,014	0,012	<0,001	0,002	0,036	0,021	<0,001	<0,001	0,023	0,00503	<0,001	<0,001	<0,001
FDA	3,1820	0,037	1,900	0,023	0,00305	0,012	0,010	<0,001	0,002	0,037	0,019	<0,001	<0,001	0,037	0,00403	0,210	<0,001	<0,001
FG	3,4560	0,570	2,000	0,027	0,07194	0,064	0,013	0,010	0,070	<0,001	0,010	<0,001	<0,001	0,001	0,00979			

servohidráulica conforme a las normas ASTM E 399-90 y E 813-89, respectivamente. Los primeros se realizaron a una velocidad de 350 N/s y los últimos a 10 N/s. El espesor de las probetas SENB correspondientes al acero F 1110 y a las fundiciones, fue de 16 mm y el del acero F 1140 de 12 mm.

Dada la diferente naturaleza de los ensayos de tracción, flexión por choque sobre probeta Charpy y tenacidad de fractura (K_{IC} y J_{IC}), se discutirán los resultados obtenidos en cada ensayo por separado en los correspondientes apartados.

Una vez finalizados los ensayos, se llevó a cabo un estudio fractográfico de las muestras de tracción y tenacidad de fractura, mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido. Mediante microsonda EDX se analizaron algunas microinclusiones halladas en las muestras. Asimismo se determinó la distribución del hidrógeno en función de la profundidad de la muestra y su evolución con el tiempo utilizando la técnica de espectroscopia óptica de descarga luminiscente (EODL). Para ello se emplearon muestras de 20x10x70 mm³.

3. RESULTADOS

3.1. Ensayos de tracción y dureza

El efecto más destacable de la carga con hidrógeno y común a los cinco materiales, es la pérdida de ductilidad, tal y como sugiere la tabla II, que presenta los resultados del ensayo de tracción con una velocidad de aplicación de carga de 350 N/s. Los aceros F 1110 y F 1140 muestran los porcentajes más elevados de

pérdida de alargamiento tal y como indica el diagrama de barras de la figura 1, siendo el acero F 1140 el más afectado. Por el contrario, las tres fundiciones experimentan una reducción de alargamiento menor tras la carga electrolítica. De todas ellas, la FDA es la que pierde menos alargamiento como consecuencia del hidrógeno disuelto presente, y la FDSA la que mayor pérdida de ductilidad experimenta.

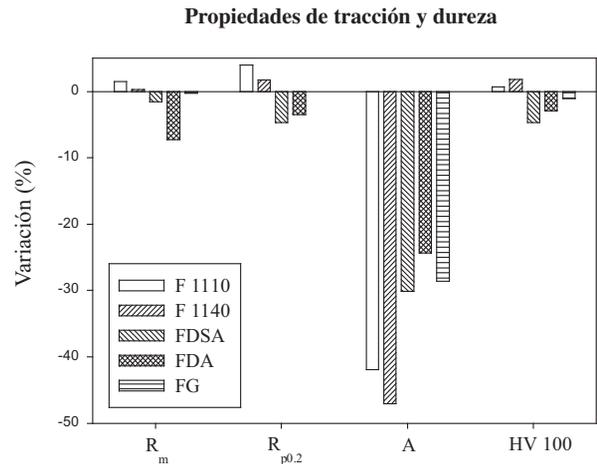


Figura 1. Porcentajes de variación de las propiedades de tracción y dureza debido a la carga catódica con hidrógeno, cuando el ensayo de tracción se llevó a cabo con una velocidad de aplicación de carga de 350 N/s.

Figure 1. Variations in percentage of the mechanical properties and hardness due to cathodic charging with hydrogen, when tensile test was carried out at constant-load rate of 350 N/s.

Tabla II. Resultados obtenidos en el ensayo de tracción con una velocidad de aplicación de carga de 350 N/s

Table II. Results obtained in the tensile test carried out at constant-load rate of 350 N/s

Propiedades mecánicas de los materiales	Material	R _m (MPa)	R _{p0.2} (MPa)	A (%)
sin cargar con hidrógeno	F 1110	551	501	14,8
	F 1140	720	619	10,0
	FDSA	388	259	22,9
	FDA	362	262	7,4
	FG	220	—	1,4
cargados con hidrógeno	F 1110	559	521	8,6
	F 1140	722	630	5,3
	FDSA	382	247	16,0
	FDA	336	253	5,6
	FG	220	—	1,0

En lo relativo a la resistencia a tracción máxima, límite elástico y dureza Vickers (Tablas II y III), se aprecian dos tendencias opuestas: el incremento del límite elástico, resistencia y dureza de los aceros F 1110 y F 1140, y la disminución de estas propiedades en el caso de las tres fundiciones.

La figura 2 muestra las macro y micrografías de las superficies de fractura de las muestras sometidas al ensayo de tracción. La superficie de fractura dúctil (copacomo) de los aceros F 1110 y F 1140 (Figs. 2.a.1) y 2.c.1)) da paso, tras el proceso de carga catódica con hidrógeno, a una superficie de fractura semifrágil (Figs. 2.b.1) y 2.d.1)). Para las tres fundiciones, ese cambio en la superficie de fractura no es tan evidente; sin embargo, hay un detalle destacable, y es la aparición de una superficie brillante de espesor aproximado de 0,83 mm en todo el borde de la muestra cargada con hidrógeno perteneciente a la FDSA (Fig. 2.f.1)).

La tabla IV es un resumen de los modos de fallo que se pueden observar en las fractografías de la figura 2 y que muestran un cambio de modo dúctil a dúctil-frágil tras la carga catódica con hidrógeno.

También se han encontrado en algunas superficies de fractura, partículas o inclusiones principalmente del tipo óxido globular o esféricas, según la clasificación de Jerkontoret, con tamaños entre 1 y 4 μm . Mediante análisis con microsonda EDX, se comprobó que estas partículas eran ricas en manganeso y azufre. Se asume por lo tanto, que estas partículas de sulfuro de manganeso han actuado como lugares para la nucleación y crecimiento de microhuecos.

La tabla V ofrece los resultados obtenidos al efectuar el ensayo de tracción aplicando diferentes velo-

idades de desplazamiento entre mordazas y la figura 3 los porcentajes de variación de las propiedades mecánicas como consecuencia del hidrógeno atómico disuelto. Predomina la pérdida de ductilidad experimentada por todos los materiales, Además, destaca que los aceros, en general, experimentan un endurecimiento. Las fundiciones, sin embargo, exhiben ablandamiento para todo el rango de velocidades de deformación. Estos resultados muestran que los índices de endurecimiento, ablandamiento y pérdida de ductilidad varían al modificar la velocidad de deformación. Para los dos aceros, el endurecimiento y la pérdida de ductilidad son, en general, más críticos para una velocidad de $8,33 \cdot 10^{-7}$ m/s. Para la FDSA, el ablandamiento y la pérdida de ductilidad son mayores para las velocidades más extremas. En el caso de la FDA, el máximo ablandamiento se da para una velocidad de $8,33 \cdot 10^{-7}$ m/s, mientras que la pérdida de alargamiento es máxima cuando las velocidades de separación entre mordazas son las más extremas. La disminución de la resistencia a tracción máxima de la FG es máxima cuando la deformación es de $1,67 \cdot 10^{-7}$ m/s y $1,67 \cdot 10^{-5}$ m/s. No se analizan los porcentajes de variación del alargamiento ya que es prácticamente despreciable.

3.2. Ensayo de flexión por choque sobre probeta Charpy

En la tabla VI se resumen los valores de resiliencia para muestras sin cargar con hidrógeno, mientras que la tabla VII ofrece los valores de resiliencia correspondientes a muestras cargadas cuando la entalla en V fue mecanizada tanto antes como después del proceso electrolítico.

No se observa, en general, variación de la resiliencia de las fundiciones y del acero F 1140 por la acción del hidrógeno. En relación con el efecto de la mecanización de la entalla previa al proceso electrolítico, se aprecia una clara disminución de la resiliencia del acero F 1110 a temperatura ambiente y a -20 °C.

3.3. Ensayo de tenacidad de fractura

En la tabla VIII se resumen los valores obtenidos en el ensayo de tenacidad de fractura, K_{I0} , que no son críticos por no cumplir las condiciones de deformación plana. En la misma tabla se ofrecen los resultados del factor J_{IC} .

Destacan las variaciones producidas en los valores de J_{IC} . Aumenta un 32 y un 200 % en los casos del acero F 1110 y de la FG, respectivamente, y dis-

Tabla III. Resultados obtenidos en el ensayo dureza

Table III. Results obtained in the hardness test

Propiedades mecánicas de los materiales	Material	HV 100
sin cargar con hidrógeno	F 1110	135 \pm 1
	F 1140	214 \pm 1
	FDSA	128 \pm 1
	FDA	139 \pm 2
	FG	195 \pm 7
cargados con hidrógeno	F 1110	136 \pm 1
	F 1140	218 \pm 1
	FDSA	122 \pm 2
	FDA	135 \pm 2
	FG	193 \pm 10

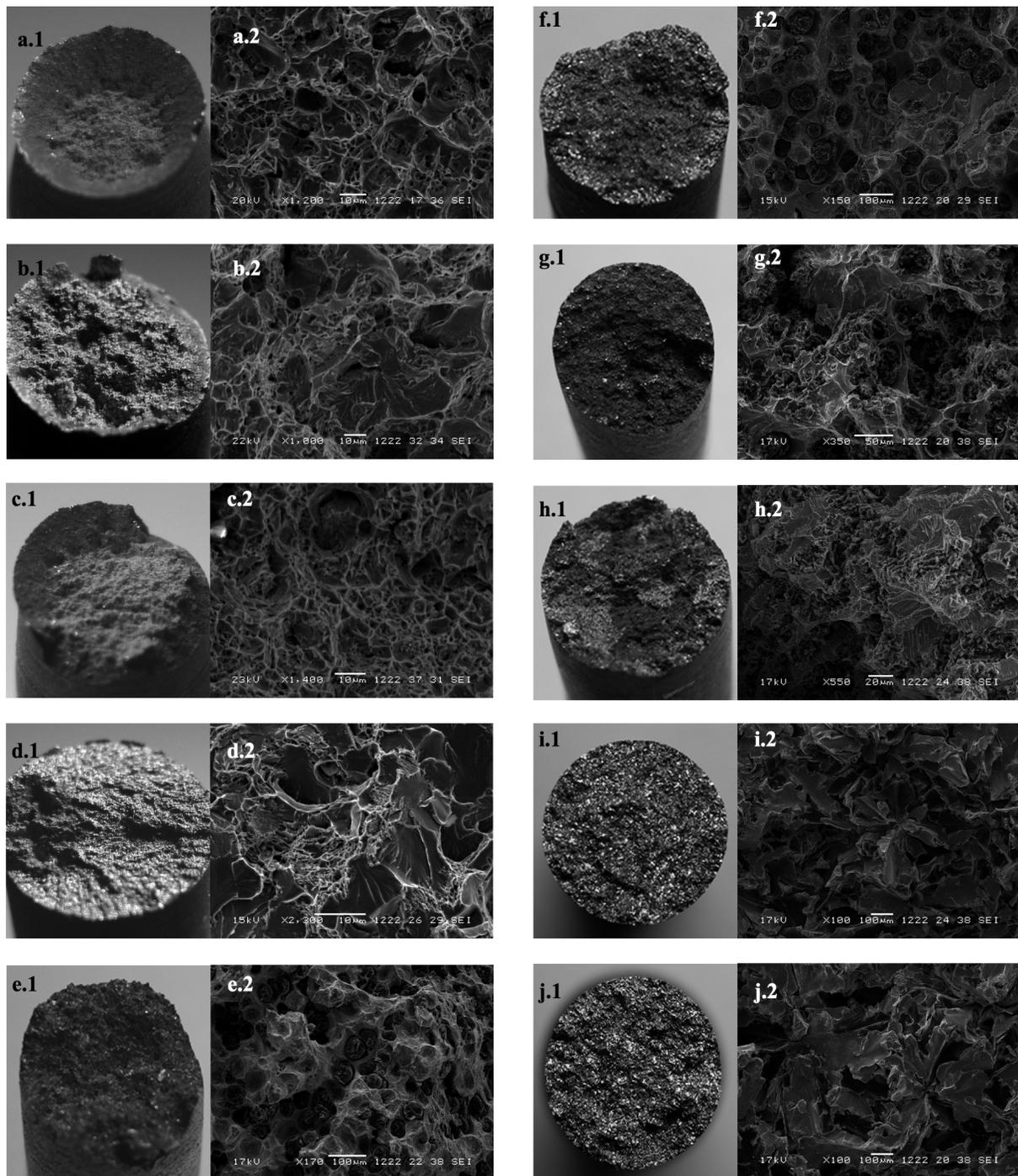


Figura 2. Macro y micrografías de las superficies de fractura de las muestras de tracción correspondientes a: (a) acero F 1110 sin cargar con hidrógeno; (b) acero F 1110 cargado con hidrógeno; (c) acero F 1140 sin cargar con hidrógeno; (d) acero F 1140 cargado con hidrógeno; (e) FDSA sin cargar con hidrógeno; (f) FDSA cargada con hidrógeno; (g) FDA sin cargar con hidrógeno; (h) FDA cargada con hidrógeno; (i) FG sin cargar con hidrógeno; (j) FG cargada con hidrógeno.

Figure 2. Macro and micrographies of the tensile samples surfaces corresponding to: (a) non-charged with hydrogen F 1110 steel; (b) charged with hydrogen F 1110 steel; (c) non-charged with hydrogen F 1140 steel; (d) charged with hydrogen F 1140 steel; (e) non-aconditionated and non-charged with hydrogen ductile cast iron; (f) non-aconditionated and charged with hydrogen ductile cast iron (g) aconditionated and non-charged with hydrogen ductile cast iron; (h) aconditionated and charged with hydrogen ductile cast iron (i) non-charged with hydrogen grey cast iron; (j) charged with hydrogen grey cast iron.

Tabla IV. Resumen del tipo de fallo observado en las superficies de fractura de las muestras sometidas a ensayo de tracción y de tenacidad

Table IV. Summary of the modes of failure that haven been observed in the fracture surfaces of the samples submitted to the tensile and fracture toughness

Resultados de microscopía electrónica de barrido en muestras		F 1110	F 1140	FDSA	FDA	FG
sin cargar con hidrógeno	Microhuecos	SI	SI	SI	SI	
	Desgarro dúctil			SI	SI	
	Facetas					
	Planos de bajo índice					
	Escalones de clivaje					
	Marcas fluviales					
	Deformación de los huecos que contienen a los nódulos de grafito			SI	SI	Las láminas de grafito sobre la superficie de fractura impiden discernir el mecanismo de fallo
Tipo de fractura resultante		Dúctil	Dúctil	Dúctil	Dúctil	
cargadas con hidrógeno	Microhuecos	SI	SI	SI	SI	
	Desgarro dúctil				SI	
	Facetas	SI	SI	SI	SI	
	Planos de bajo índice	SI	SI	SI	SI	
	Escalones de clivaje	SI	SI	SI	SI	
	Marcas fluviales	SI	SI	SI	SI	
	Deformación de los huecos que contienen a los nódulos de grafito			SI	SI	
Tipo de fractura resultante		Dúctil-frágil	Dúctil-frágil	Dúctil-frágil	Dúctil-frágil	

minuye un 64, 24 y 34 % cuando se trata del acero F 1140 y de las fundiciones FDSA y FDA.

La figura 4 ofrece el examen de las superficies de fractura, en el extremo de la grieta, de las muestras sometidas al ensayo para la obtención del factor J_{IC} . La tabla IV resume los modos de fallo observados en las fractografías de la figura 4.

3.4. Análisis mediante espectroscopia óptica de descarga luminiscente

Al no disponer del patrón adecuado que transforma la intensidad de respuesta del aparato en concentración de hidrógeno, la figura 5 ofrece dicha intensidad de respuesta (I) en función de la profundidad de la muestra y su evolución a lo largo del tiempo determinada mediante técnica EODL. Además del análisis inicial, se han llevado a cabo otros dos análisis posteriores tras haber transcurrido 2 h y 7 d después

de haber extraído la muestra de la cuba electrolítica. Se aprecia, también, el perfil correspondiente a una muestra de referencia que no fue cargada electrolíticamente con hidrógeno.

De los resultados se concluye que son las fundiciones dúctiles las aleaciones que mayor cantidad de hidrógeno absorben mediante carga electrolítica, siendo algo superior la cantidad introducida en la FDSA. El acero F 1110 absorbe un 25 % menos de hidrógeno, mientras que la cantidad que penetra en la FG y el acero F 1140 es prácticamente despreciable.

También ha sido posible calcular que tras 7 d de exposición a la atmósfera, el acero F 1110 pierde una cuarta parte de la cantidad de hidrógeno inicialmente absorbida quedando, por lo tanto, una cantidad remanente que equivale al 74 %. Sin embargo, tanto el acero F 1140 como la FDSA, pierden la totalidad del hidrógeno implantado transcurridos 7 d desde el primer análisis. No ocurre lo mismo en la FDA y en la FG, ya que retienen respectivamente un 3 % y un 11 % del hidrógeno inicialmente absorbido.

Tabla V. Resultados obtenidos en el ensayo de tracción efectuado a diferentes velocidades de desplazamiento entre mordazas.*Table V. Results obtained in the tensile test carried out at different crosshead speeds.*

Material	Velocidad de desplazamiento entre mordazas (m/s)	Propiedades mecánicas de los materiales	R _m (MPa)	R _{p0,2} (MPa)	A (%)
F 1110	1,67·10 ⁻⁷		490	459	14,2
	4,17·10 ⁻⁷		489	459	14,3
	8,33·10 ⁻⁷		489	462	14,2
	3,33·10 ⁻⁶		495	465	14,4
	1,67·10 ⁻⁵		509	474	11,9
	1,67·10 ⁻⁴		504	468	16,8
F 1140	1,67·10 ⁻⁷		814	736	6,3
	4,17·10 ⁻⁷		812	742	7,7
	8,33·10 ⁻⁷		814	736	6,0
	3,33·10 ⁻⁶		823	742	7,5
	1,67·10 ⁻⁵		827	751	7,8
	1,67·10 ⁻⁴		838	757	8,1
FDSA	1,67·10 ⁻⁷	sin cargar con hidrógeno	375	295	15,0
	4,17·10 ⁻⁷		332	291	4,9
	8,33·10 ⁻⁷		345	256	8,3
	3,33·10 ⁻⁶		350	260	7,7
	1,67·10 ⁻⁵		389	269	16,3
	1,67·10 ⁻⁴		391	285	12,4
FDA	1,67·10 ⁻⁷		345	218	18,8
	4,17·10 ⁻⁷		346	220	15,8
	8,33·10 ⁻⁷		349	225	18,6
	3,33·10 ⁻⁶		346	228	15,4
	1,67·10 ⁻⁵		352	234	16,9
	1,67·10 ⁻⁴		362	248	20,3
FG	1,67·10 ⁻⁷		288	—	0,3
	4,17·10 ⁻⁷		306	—	0,0
	8,33·10 ⁻⁷		292	—	0,4
	3,33·10 ⁻⁶		303	—	0,5
	1,67·10 ⁻⁵		300	—	0,3
	1,67·10 ⁻⁴		317	—	0,2
F 1110	1,67·10 ⁻⁷		490	458	8,8
	4,17·10 ⁻⁷		495	473	7,5
	8,33·10 ⁻⁷		499	477	7,1
	3,33·10 ⁻⁶		497	470	8,3
	1,67·10 ⁻⁵		505	475	9,1
	1,67·10 ⁻⁴		510	478	10,4
F 1140	1,67·10 ⁻⁷		805	731	3,4
	4,17·10 ⁻⁷		815	743	3,4
	8,33·10 ⁻⁷		827	751	2,7
	3,33·10 ⁻⁶		830	756	2,9
	1,67·10 ⁻⁵		835	764	3,0
	1,67·10 ⁻⁴		836	766	4,1
FDSA	1,67·10 ⁻⁷	cargados con hidrógeno	337	243	7,5
	4,17·10 ⁻⁷		303	248	4,3
	8,33·10 ⁻⁷		345	248	7,8
	3,33·10 ⁻⁶		335	254	5,5
	1,67·10 ⁻⁵		361	268	8,4
	1,67·10 ⁻⁴		345	269	5,2

Material	Velocidad de desplazamiento entre mordazas (m/s)	Propiedades mecánicas de los materiales	R_m (MPa)	$R_{p0,2}$ (MPa)	A (%)
FDA	$1,67 \cdot 10^{-7}$	cargados con hidrógeno	320	217	7,8
	$4,17 \cdot 10^{-7}$		335	216	12,0
	$8,33 \cdot 10^{-7}$		318	212	8,8
	$3,33 \cdot 10^{-6}$		341	226	14,5
	$1,67 \cdot 10^{-5}$		346	228	17,2
	$1,67 \cdot 10^{-4}$		340	236	10,4
FG	$1,67 \cdot 10^{-7}$		219	—	0,3
	$4,17 \cdot 10^{-7}$		297	—	0,8
	$8,33 \cdot 10^{-7}$		294	—	0,6
	$3,33 \cdot 10^{-6}$		294	—	0,4
	$1,67 \cdot 10^{-5}$		215	—	0,6
	$1,67 \cdot 10^{-4}$		296	—	0,7

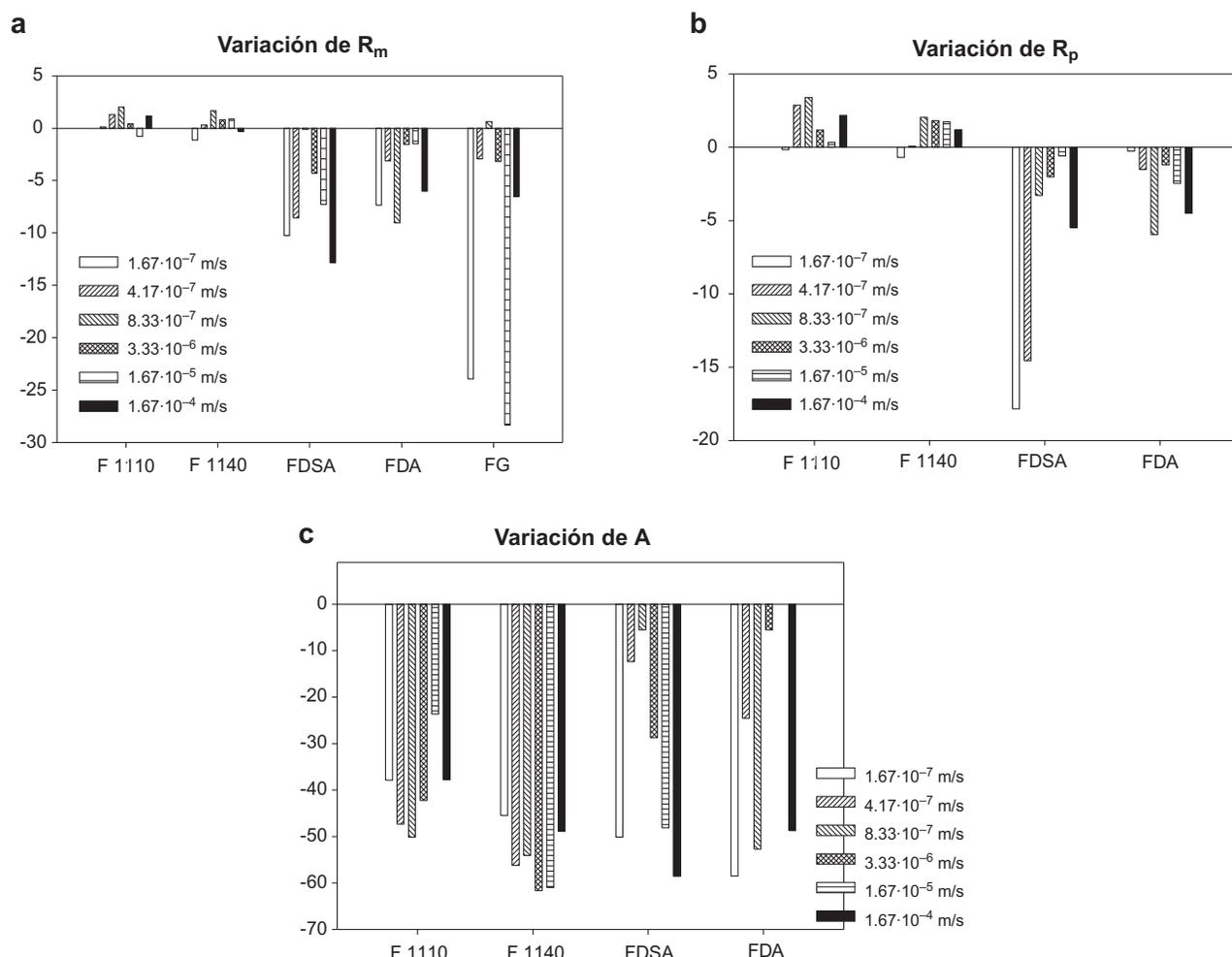


Figura 3. Porcentajes de variación de (a) la resistencia a tracción máxima; (b) el límite elástico; y (c) alargamiento de los distintos materiales en función de la velocidad de desplazamiento entre mordazas aplicada.

Figure 3. Variations in percentage of the (a) tensile strength; (b) yield strength; and (c) elongation of the different materials as a function of the applied crosshead speeds.

Tabla VI. Resultados obtenidos en el ensayo de flexión por choque sobre probeta Charpy y correspondientes a las muestras sin cargar con hidrógeno

Table VI. Results obtained in the Charpy impact resistance test corresponding to the non-charged with hydrogen samples

Material	Propiedades mecánicas de los materiales sin cargar con hidrógeno		
	KV (J) T _a	KV (J) -20°C	KV (J) -30°C
F 1110	162 ± 10	50 ± 12	29 ± 8
F 1140	12 ± 2	6 ± 1	5 ± 1
FDSA	19 ± 1	14 ± 1	10 ± 2
FDA	14 ± 5	9 ± 1	7 ± 2
FG	3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1

Tabla VII. Resultados obtenidos en el ensayo de flexión por choque sobre probeta y correspondientes a las muestras cargadas con hidrógeno

Table VII. Results obtained in the Charpy impact resistance test corresponding to the charged with hydrogen samples

Material	Mecanizado de la entalla	KV (J) T _a	KV (J) -20°C	KV (J) -30°C
F 1110	posterior al proceso electrolítico	154 ± 3	73 ± 6	43 ± 7
F 1140		10 ± 3	5 ± 1	4 ± 1
FDSA		20 ± 1	9 ± 1	10 ± 1
FDA		15 ± 4	9 ± 1	7 ± 1
FG		3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1
F 1110	anterior al proceso electrolítico	122 ± 22	39 ± 7	32 ± 4
F 1140		10 ± 3	6 ± 1	8 ± 3
FDSA		18 ± 1	12 ± 1	8 ± 1
FDA		19 ± 5	12 ± 1	10 ± 3
FG		3 ± 1	3 ± 1	3 ± 1

Tabla VIII. Resultados obtenidos en los ensayos de tenacidad de fractura

Table VIII. Results obtained in the fracture toughness tests

Material	Propiedades mecánicas de los materiales	K _{IQ} (MPa·m ^{1/2})	J _{IC} (kPa·m)
F 1110	sin cargar con hidrógeno	36,9 ± 2,1	13,6
F 1140		44,2 ± 3,1	34,6
FDSA		31,5 ± 0,1	11,9 ± 0,7
FDA		28,8 ± 0,8	17,8
FG		16,7 ± 0,8	1,7 ± 0,3
F 1110	cargados con hidrógeno	36,0 ± 4,0	17,9
F 1140		47,7 ± 0,7	12,5
FDSA		30,5 ± 0,3	9,0 ± 1,0
FDA		30,8 ± 0,3	11,8 ± 1,4
FG		18,0 ± 0,3	5,1 ± 0,5

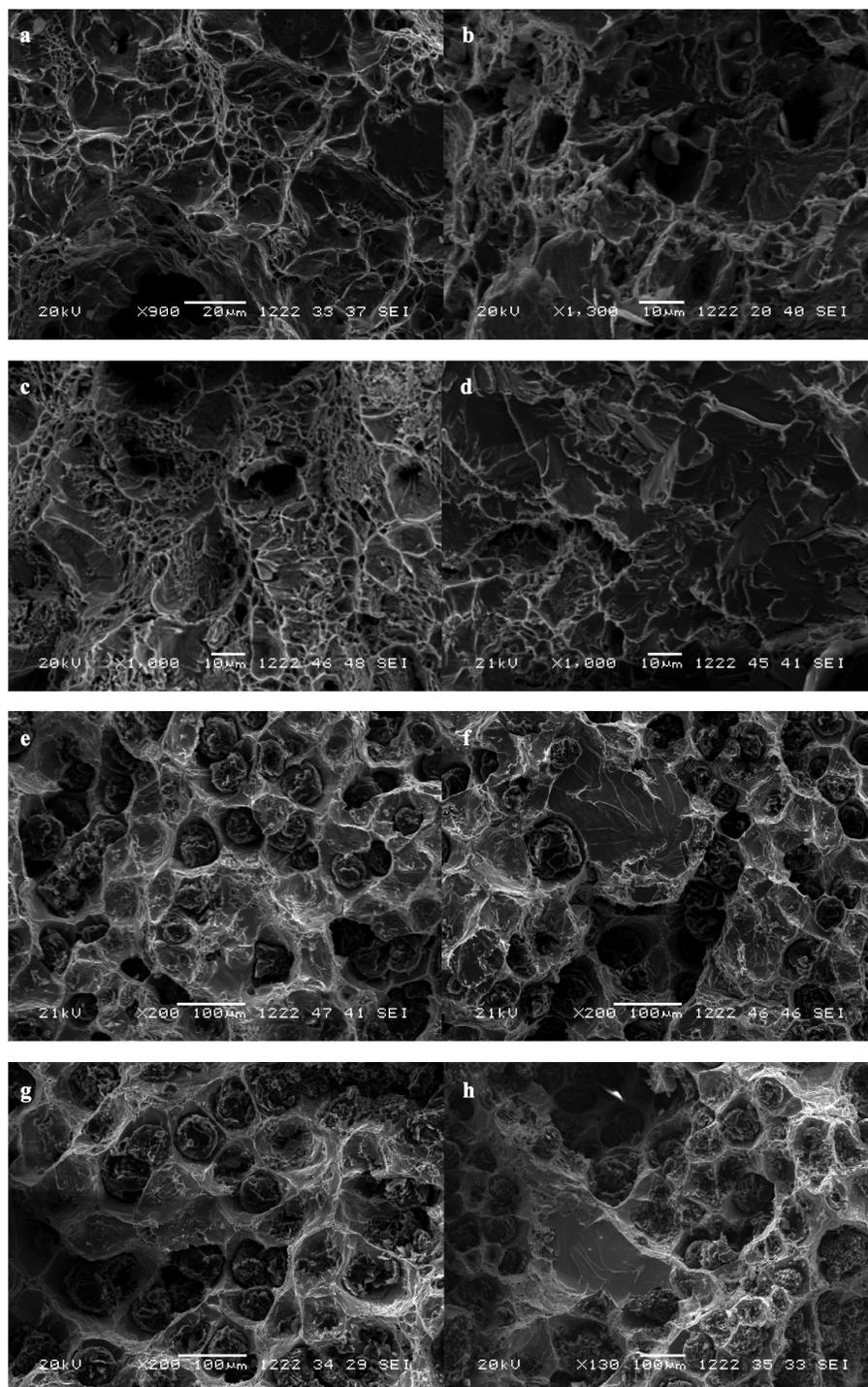


Figura 4. Micrografías de las superficies de fractura de las muestras de tenacidad de fractura correspondientes a: (a) acero F 1110 sin cargar con hidrógeno; (b) acero F 1110 cargado con hidrógeno; (c) acero F 1140 sin cargar con hidrógeno; (d) acero F 1140 cargado con hidrógeno; (e) FDSA y sin cargar con hidrógeno; (f) FDSA y cargada con hidrógeno; (g) FDA y sin cargar con hidrógeno; (h) FDA y cargada con hidrógeno.

Figure 4. Micrographies of the fracture toughness samples surfaces corresponding to: (a) non-charged with hydrogen F 1110 steel; (b) charged with hydrogen F 1110 steel; (c) non-charged with hydrogen F 1140 steel; (d) charged with hydrogen F 1140 steel; (e) non-aconditionated and non-charged with hydrogen ductile cast iron; (f) non-aconditionated and charged with hydrogen ductile cast iron; (g) aconditionated and non-charged with hydrogen ductile cast iron; (h) aconditionated and charged with hydrogen ductile cast iron.

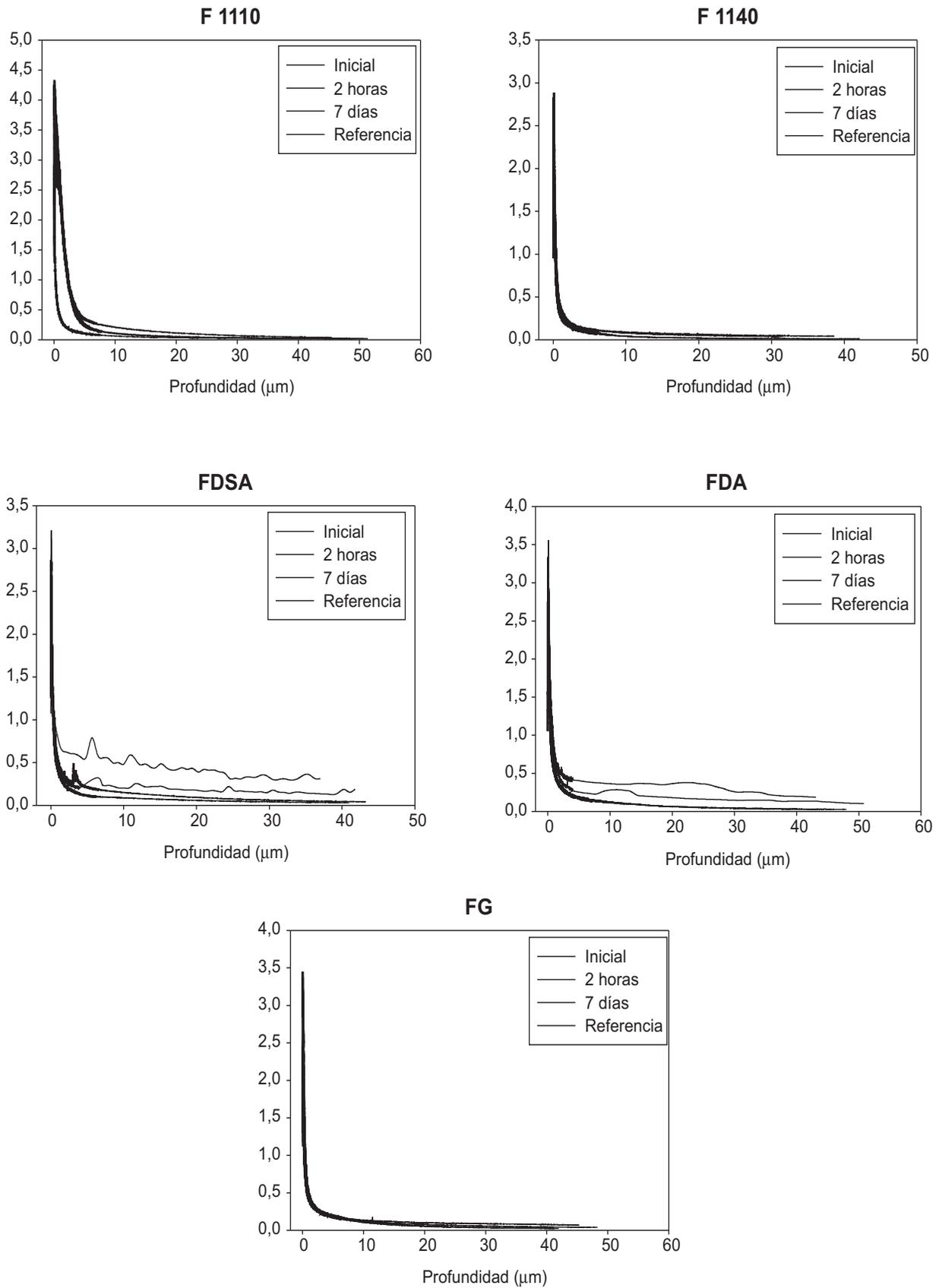


Figura 5. Concentración de hidrógeno en función de la profundidad de la muestra y evolución a lo largo del tiempo.

Figure 5. Hydrogen concentration and distribution as a function of depth and time.

4. DISCUSIÓN

Este trabajo analiza el comportamiento mecánico, en presencia de hidrógeno, de los aceros al carbono F 1110 y F 1140, y de las fundiciones FDSA, FDA y FG. Estas cinco aleaciones férricas se diferencian entre sí, principalmente, por el contenido, estado y morfología del carbono. En cuanto a la composición química, existen varios estudios^[19] que afirman que un incremento en el contenido en carbono (combinado como CFe_3), produce un aumento de la susceptibilidad del material al daño inducido por hidrógeno. Esto es debido a una mayor proporción de fase perlítica. Se sabe que una cantidad de hidrógeno importante puede ser retenida a temperatura ambiente en la matriz ferrítica y en las interfases ferrita-perlita, debido a la presencia de numerosos defectos microestructurales que atrapan al hidrógeno^[20]. Efectivamente, el acero F 1140 experimenta, cualquiera que sea la velocidad de desplazamiento entre mordazas, una mayor disminución de alargamiento que el acero F 1110. En relación con el factor J_{IC} , se observa que el acero F 1110 muestra un incremento tras la carga catódica con hidrógeno, mientras que el F 1140 experimenta una disminución. En cambio, no se puede afirmar que las variaciones de dureza, resistencia a tracción máxima, límite elástico, resiliencia ni tenacidad de fractura (K_{IQ}), sean superiores en el acero F 1140.

Los estudios citados indican que tanto el manganeso como el azufre ejercen un efecto perjudicial sobre el comportamiento de las aleaciones férricas frente al hidrógeno, debido a la formación de inclusiones no metálicas de sulfuro de manganeso, que actúan como lugares de atrapamiento de aquél y potenciales sitios de iniciación de grieta. Dado que la disminución de alargamiento es mayor en el acero F 1140, se puede concluir que el mayor contenido en carburo de hierro de este acero es el causante principal de dicha pérdida. Pressuoyre^[21 y 22] sugiere otros lugares posibles de atrapamiento tales como: vacantes, carburos de hierro y de elementos de aleación, dislocaciones, microhuecos, interfases, bordes de grano y de subgrano. Una disminución del tamaño de grano se traduce en un aumento de la superficie intergranular y por lo tanto, de la densidad de lugares de atrapamiento^[23]. El acero F 1140 tiene un tamaño de grano más pequeño, lo que le confiere un peor comportamiento frente al hidrógeno disuelto, que el acero F 1110.

Las fundiciones dúctiles presentan carbono libre en forma de grafito esferoidal en una matriz ferrítica y la FG, grafito laminar en una matriz perlítica. Se sabe que el valor de la energía de enlace de la interfase ferrita-grafito con hidrógeno es 3,3 kJ/mol, la de hidrógeno con la interfase ferrita-perlita es 84 kJ/mol, la existente entre el hidrógeno y las dislocaciones se

hallan dentro del intervalo 20-60 kJ/mol y la del hidrógeno con los bordes de grano se sitúa dentro del intervalo 50-100 kJ/mol^[24]. Por lo tanto, se deduce que la interfase matriz-grafito es un lugar de atrapamiento débil y reversible, lo que sugiere que la cantidad de hidrógeno atrapada en las fundiciones será menor que la de los aceros, y por lo tanto, que las propiedades mecánicas de las fundiciones se ven menos perjudicadas que las de los aceros. Efectivamente, la disminución de alargamiento de los aceros, excepto para velocidades de deformación de $1,67 \cdot 10^{-7}$ m/s y $1,67 \cdot 10^{-4}$ m/s, es superior a la experimentada por las fundiciones.

Considerando los ensayos de tracción (Tablas II y V) y de dureza (Tabla III), se distinguen dos fenómenos opuestos: el endurecimiento de los aceros (se manifiesta en el aumento del límite elástico) y el ablandamiento de las fundiciones.

Las teorías de Oriani^[10] y los resultados experimentales de G.P. Tiwari *et al.*^[25] asocian el aumento del límite elástico de los aceros tras la carga catódica con hidrógeno, al retraso que opone éste al movimiento de las dislocaciones y a que impide el deslizamiento cruzado. Además, el hidrógeno que ha quedado atrapado (por ejemplo, en las interfases ferrita-perlita y en las inclusiones de sulfuro de manganeso) dificulta la nucleación de dislocaciones en los bordes de grano y en otras fuentes potenciales. Hirth^[13] por su parte, afirma que se produce endurecimiento cuando la deformación tiene lugar por deslizamiento múltiple. El fenómeno observado en los aceros está asociado, además, a un aumento de la dureza.

En relación con el ablandamiento de las tres fundiciones reflejado en una disminución del límite elástico, dureza y resistencia a tracción, Beachem^[26] asocia este fenómeno al desbloqueo de las dislocaciones por parte del hidrógeno, permitiendo que se muevan bajo esfuerzos más reducidos. A su vez, Birnbaum *et al.*^[27] propusieron un mecanismo en el que el hidrógeno forma una atmósfera alrededor de las dislocaciones y otros centros de tensión elástica. La redistribución de esta atmósfera apantalla de forma efectiva la dislocación, reduciendo así la energía de interacción entre ésta y el obstáculo. En consecuencia, la dislocación puede moverse bajo esfuerzos menores.

Continuando con los ensayos de tracción, el proceso de fragilización por hidrógeno es un fenómeno de agrietamiento inducido por el ambiente, que depende del tiempo, por lo que la velocidad de deformación o velocidad de aplicación de carga son parámetros muy importantes a la hora de caracterizar el material. A este respecto, se han llevado a cabo numerosos trabajos^[28-32] que tenían como objetivo estudiar el comportamiento de la aleación en presencia de hidrógeno y en función de la velocidad de deformación del material.

Estos estudios concluyen, en general, que al disminuir la velocidad de deformación del material, aumenta el índice de fragilización por hidrógeno, es decir, la disminución de la ductilidad. Además, estudios llevados a cabo por S.-I. Chou *et al.*^[33] sobre aceros inoxidables muestran un incremento del ablandamiento producido por el hidrógeno disuelto al disminuir la velocidad de deformación, mientras que otros trabajos llevados a cabo por X.Q. Wu *et al.*^[34] sobre aceros al carbono indican que una disminución de la velocidad de deformación lleva consigo una disminución del endurecimiento ocasionado por la carga catódica con hidrógeno. Efectivamente y asumiendo que el endurecimiento supone un incremento del límite elástico y de la resistencia a tracción, se observa que el experimentado por los aceros disminuye al reducir la velocidad de deformación a partir de una velocidad de separación entre mordazas de $8,33 \cdot 10^{-7}$ m/s. Respecto a las fundiciones, el ablandamiento observado (disminución del límite elástico y resistencia a tracción) aumenta con la disminución de la velocidad de deformación, a partir de una velocidad de separación entre mordazas, también de $8,33 \cdot 10^{-7}$ m/s. La FDA muestra un comportamiento aleatorio. En cuanto a la pérdida de ductilidad por parte de los aceros, ésta aumenta al elevar la velocidad de deformación hasta un valor de $8,33 \cdot 10^{-7}$ m/s y $3,33 \cdot 10^{-6}$ m/s para el acero F 1110 y F 1140, respectivamente. A partir de esos valores y conforme aumenta la velocidad de separación entre mordazas, la pérdida de ductilidad vuelve a disminuir. Un detalle importante es que, cualquiera que sea la velocidad de deformación, la pérdida de alargamiento es mayor en el acero F 1140 que en el acero F 1110, y es que según A.W. Thompson^[4], cuando la resistencia a tracción de un acero supera el límite de 700 MPa, el daño producido por hidrógeno es más severo. En cuanto a la FDSA, sucede lo contrario. La pérdida de ductilidad disminuye al aumentar la velocidad de deformación hasta un valor de $8,33 \cdot 10^{-7}$ m/s y a continuación vuelve a aumentar al elevar la velocidad de separación entre mordazas. De nuevo, la FDA se comporta de manera aleatoria.

Se sabe que el hidrógeno ancla las dislocaciones, frena su movimiento y hace que la densidad de dislocaciones móviles sea más pequeña, lo que conduce a un endurecimiento macroscópico. Parece lógico pensar que al disminuir la velocidad de deformación y, por lo tanto, la velocidad de desplazamiento de las dislocaciones, el hidrógeno opone menor resistencia a su movimiento y, bien disminuye el endurecimiento producido en los aceros o bien aumenta el ablandamiento producido en las fundiciones.

Con objeto de confirmar el fenómeno de absorción superficial de hidrógeno observado mediante técnica EODL, se efectuaron ensayos de impacto so-

bre muestras en las que el mecanizado de la entalla en V se realizó tanto antes como después del proceso electrolítico. La mecanización de la entalla posterior al proceso electrolítico eliminaría parte del hidrógeno absorbido y habría ausencia de hidrógeno en la punta de la entalla y en toda la superficie de la misma. Cuando el mecanizado es anterior a la carga catódica con hidrógeno, se asume su presencia en toda la superficie de la entalla hasta una profundidad de entre 30 y 50 μm . Sin embargo, los resultados obtenidos no permiten generalizar estas afirmaciones. Sólo, en el caso del acero F 1110, la resiliencia de las muestras cargadas con hidrógeno disminuye cuando el mecanizado es anterior al proceso electrolítico.

En la tabla VIII, de resultados obtenidos en los ensayos de tenacidad de fractura, mientras el hidrógeno no afecta apreciablemente a los valores del parámetro K_{IQ} , sí se aprecia efecto en el parámetro J_{IC} de manera que, mientras desciende en el caso de las fundiciones dúctiles y del acero F 1140, aumenta en el caso del acero F 1110 y de la FG. En consecuencia, se considera que el ensayo E 399 no es el adecuado para la determinación de la influencia del hidrógeno en la tenacidad de fractura; por el contrario, el ensayo E 813 da esa información debido, probablemente, a ser un ensayo más lento, lo cual permite al hidrógeno desplazarse con las dislocaciones, revelando su influencia en el material.

De las curvas obtenidas mediante la técnica EODL se observan varios hechos importantes: en primer lugar, que la distribución de hidrógeno no es uniforme, sino que varía con la profundidad, concentrándose en su mayor parte en la superficie de la probeta de acuerdo con las teorías propuestas por H.P. van Leeuwen^[35]. Si hacemos un corte en las gráficas de la figura 5 para una profundidad de 30 μm , observamos que el 95 % del hidrógeno que ha absorbido el acero F 1110 se acumula en dicha capa. Algo similar ocurre para el acero F 1140 que concentra el 80 %, mientras que en las fundiciones FDSA, FDA y FG, esos porcentajes ascienden a 86, 76 y 55 %, respectivamente.

El análisis mediante técnica EODL se realiza en ausencia de deformación plástica, por lo que todo el transporte de hidrógeno hasta una profundidad de 30-50 μm se produce mediante difusión. Los cinco materiales que han sido sometidos, tanto al ensayo de tracción a 350 N/s como al de tenacidad de fractura (J_{IC}), han experimentado un cambio en el modo de fallo de dúctil a dúctil-frágil, debido a la acción del hidrógeno. Este cambio se manifiesta por la aparición de planos de bajo índice en toda la superficie de la muestra (no solo en la capa exterior de 30-50 μm), por lo que es necesario acudir a explicar este comportamiento suponiendo un transporte de

hidrógeno mediante dislocaciones durante la deformación plástica^[36-38].

De las gráficas de la figura 5 se deduce que tanto la difusión de hidrógeno en el seno del material como su efusión se dan con más intensidad en las fundiciones dúctiles, ya que la concentración inicial de hidrógeno, la distancia de penetración y la posterior pérdida de hidrógeno son mayores. Esto, puede ser debido a que el grafito actúa como un lugar de atrapamiento débil y reversible, lo que facilita la difusión del hidrógeno.

De los cálculos realizados del área bajo las curvas de la figura 5, destaca que para las mismas condiciones de carga catódica, es la FDSA la aleación que más hidrógeno ha absorbido (11,3 I· μ m, representando I la intensidad de respuesta del aparato), seguida por la FDA (10,5 I· μ m), el acero F 1110 (7,8 I· μ m), la FG (1,9 I· μ m) y en último lugar el acero F 1140 (1,2 I· μ m).

Es obvio que la concentración de hidrógeno presente en las muestras disminuye a medida que pasa el tiempo aunque, tras 7 d de exposición a temperatura ambiente en un espacio abierto, todavía queda una cantidad apreciable en algunas de las muestras, la cual permanece atrapada en defectos microestructurales del material. Los materiales con una mayor cantidad de hidrógeno atrapado son el acero F 1110 y la FG.

Entre las diversas teorías que intentan explicar el mecanismo de daño inducido por hidrógeno (Zapffe^[39], Tetelman^[40] y Petch-Stables^[41]), consideramos que los resultados de la presente investigación se pueden explicar, en parte, mediante las teorías de Oriani^[42] y de Beachem^[26]. En efecto, el cambio en el modo de fractura de dúctil a dúctil-frágil, con la aparición de planos de bajo índice está de acuerdo con la teoría descohesiva de Oriani^[42], que dice que el hidrógeno presente en la red puede reducir el esfuerzo necesario para iniciar o propagar una grieta haciendo disminuir la resistencia cohesiva de los átomos. Pero la aparición de pequeñas zonas de microhuecos junto a la punta de grieta, también apoya al modelo de Beachem de la plasticidad localizada incrementada por la presencia de hidrógeno^[26], que dice que este incremento de plasticidad es debido al desbloqueo de las dislocaciones por parte del hidrógeno, permitiendo que se muevan bajo esfuerzos más reducidos. En consecuencia, se puede afirmar la existencia no de un único mecanismo, sino de varios que explicarían la degradación producida por el hidrógeno.

5. CONCLUSIONES

A partir del análisis anterior de resultados, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La disminución de alargamiento en las fundiciones es menor que en los aceros, ya que la menor energía de enlace de la interfase ferrita-grafito con hidrógeno, respecto a la de éste con la interfase ferrita-perlita, explica que su difusión en las fundiciones sea más intensa y, por tanto, la cantidad atrapada menor que en los aceros.
- La mayor pérdida de alargamiento por parte del acero F 1140 respecto al F 1110, revela que los factores responsables son el contenido creciente de carbono combinado y el menor tamaño de grano, que originan una mayor proporción de interfase ferrita-perlita y, en consecuencia, mayor cantidad de hidrógeno atrapada.
- La mecanización de la entalla en V antes o después de la carga con hidrógeno no afecta a los valores de la resiliencia en las aleaciones estudiadas.
- En la determinación del efecto del hidrógeno sobre la tenacidad de las cinco aleaciones, se revela como más adecuado el ensayo E 813 frente al E 399.
- En el ensayo de tracción, al disminuir la velocidad de deformación, disminuye el grado de endurecimiento de los aceros por acción del hidrógeno y aumenta el del ablandamiento de las fundiciones.
- El cambio en el modo de fallo de dúctil a dúctil-frágil, observado en las cinco aleaciones sometidas al ensayo de tracción y al E 813, hace suponer un mecanismo de transporte de hidrógeno mediante dislocaciones durante la deformación plástica.

REFERENCIAS

- [1] R. REQUIZ, N. VERA Y S. CAMERO, *Rev. Metal. Madrid* 40 (2004) 30-38.
- [2] R. GARBER, I.M. BERNSTEIN Y A.W. THOMPSON, *Scripta Metall.* 10 (1976) 341-345.
- [3] A.W. THOMPSON, *Proc. Am. Petrol. Inst. Ref. Dep.*, Toronto, Canadá, 1978, API, Washington, Estados Unidos, 1978, pp. 317-326.
- [4] A.W. THOMPSON, *Plat. Surf. Finish.* 65 (1978) 36-44.
- [5] W.M. ROBERTSON Y A.W. THOMPSON, *Metall. Trans. A* 11 (1980) 553-557.
- [6] J.E. COSTA Y A.W. THOMPSON, *Metall. Trans. A* 125 (1981) 761-771.
- [7] A.W. THOMPSON E I.M. BERNSTEIN, *Proc. 3rd Int. Conf. Effect of Hydrogen on Behavior of Materials*, Moran, Estados Unidos, 1981, Metallurgical Society of AIME, Warrendale, Estados Unidos, 1981, pp. 291-308.
- [8] J.E. COSTA Y A.W. THOMPSON, *Metall. Trans. A* 13 (1982) 1.315-1.318.

- [9] R.A. ORIANI, *Ann. Rev. Mater. Sci.* 8 (1978) 327-357.
- [10] R.A. ORIANI Y P.H. JOSEPHIC, *Metall. Trans. A* 11 (1980) 1.809-1.820.
- [11] R.A. ORIANI, *Atom. Fract.* 5 (1983) 795-798.
- [12] R. GIBALA Y A.J. KUMNICK (Ed.), *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, Ed. ASM, Metals Park (Ohio), Estados Unidos, 1986, pp. 43-59.
- [13] J.P. HIRTH, *Metall. Trans. A* 11 (1980) 861-890.
- [14] J.P. HIRTH Y O.A. ONYEWUENYI, *Proc. 2nd Int. Conf. Environmental Degradation of Engineering Materials*, Blacksburg, Estados Unidos, 1981, *Va Polytech Inst, Lab for the Study of Environmental Degradation of Engineering Materials, Blacksburg, Estados Unidos, 1981, pp. 133-146.*
- [15] S.X. XIE Y J.P. HIRTH, *Mater. Sci. Eng.* 60 (1980) 207-212.
- [16] J.F. NEWMAN Y L.L. SHREIR, *J. Iron Steel Inst.* 207 (1969) 1.369-1.372.
- [17] P. ROZENAK, E. SIRONIS, B. LADNA, H.K. BIRNBAUM Y S. SPOONER, *J. Alloy. Comp.* 387 (2005) 201-210.
- [18] A. SUÁREZ Y J. FERNÁNDEZ, *Anales de Mecánica de la Fractura: XXI. Encuentro el Grupo Español de la Fractura*, Punta Umbría, España, 2004, Grupo Español de la Fractura, España, 2004, pp. 258-262.
- [19] S.A. GOLOVANENKO, V.N. ZIKKEEV, E.B. SEREBRYANAYA Y L.V. POPOVA, *Met. Sci. Heat Treat.* 20 (1978) 3-14.
- [20] R. GIBALA Y A.J. KUMNICK (Ed.), *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, Ed. ASM, Metals Park (Ohio), Estados Unidos, 1986, pp. 3-27.
- [21] G.M. PRESSOUYRE, *Metall. Trans. A* 14 (1983) 2.189-2.193.
- [22] G.M. PRESSOUYRE, *Acta Metall.* 28 (1980) 895-911.
- [23] W.M. ROBERTSON Y A.W. THOMPSON, *Metall. Trans. A* 11 (1980) 553-557.
- [24] R. GIBALA Y A.J. KUMNICK (Ed.), *Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking*, Ed. ASM, Metals Park (Ohio), Estados Unidos, 1986, pp. 61-77.
- [25] G.P. TIWARI, A. BOSE, J.K. CHAKRAVARTTY, S.L. WADEKAR, M.K. TOTLANI, R.N. ARYA Y R.K. FOTEDAR, *Mater. Sci. Eng. A* 286 (2000) 269-281.
- [26] C.D. BEACHEM, *Metal. Trans. A* 3-2 (1972) 437-451.
- [27] H.K. BIRNBAUM Y P. SOFRONIS, *Int. Conf. Effect of hydrogen on the behaviour of Materials*, Moran, Estados Unidos, 1994, Minerals, Metals and Materials Society, 1996, pp. 15-34.
- [28] M. WANG, E. AKIYAMA Y K. TSUZAKI, *Scr. Mater.* 53 (2005) 713-718.
- [29] J.A. ÁLVAREZ, F. GUTIÉRREZ-SOLANA Y J.J. GONZÁLEZ, *Fatigue. Fract. Eng. Mat. & Struct.* 20 (1997) 717-727.
- [30] R. NISHIMURA Y Y. MAEDA, *Corros. Sci.* 46 (2004) 769-785.
- [31] M. WANG, E. AKIYAMA Y K. TSUZAKI, *Scr. Mater.* 53 (2005) 713-718.
- [32] W. DIETZEL, M. PFUFF Y G.G. JUILFS, *Mater. Sci. Forum* 482 (2005) 11-19.
- [33] S.-Y. CHOU Y W.-T. TSAI, *Mater. Chem. Phys.* 60 (1999) 137-142.
- [34] X.Q. WU E I.S. KIM, *Mater. Sci. Eng. A* 348 (2003) 309-318.
- [35] H.P. VAN LEEUWEN, *Materialprüfung* 16 (1974) 263-269.
- [36] J.K. TIEN, A.W. THOMPSON, I.M. BERNSTEIN Y R.J. RICHARDS, *Metall. Trans. A* 7 (1976) 821-829.
- [37] C. HWANG Y I.M. BERNSTEIN, *Scr. Metall.* 17-11 (1983) 1.299-1.304.
- [38] J.P. HIRTH Y H.H. JONSON, *Atom. Fract.* 5 (1983) 771-787.
- [39] C.A. ZPFFE, *Wire Wire Prod.* 22 (1947) 351-379.
- [40] A.S. TETELMAN, C.N.J. WAGNER Y W.D. ROBERTSON, *Acta Metall.* 9 (1961) 205-215.
- [41] R.B. HEADY, *Corrosion* 33 (1977) 441-447.
- [42] R.A. ORIANI, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 76 (1972) 848-856.
- [43] G.M. PRESSOUYRE, *Acta Metall.* 28 (1980) 895-911.