INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA Y DE LOS ESTADOS TRIAXIALES DE TENSIONES EN FENÓMENOS DE FISURACIÓN INDUCIDA POR AMBIENTE

A. Cayón, J.A. Álvarez y F. Gutiérrez-Solana

Departamento de Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los Materiales
ETS de Ingenieros de Caminos, Canales y Puertos, Universidad de Cantabria
Avda. Los Castros s/n, 39005 Santander Tfno.: 942-201837, Fax: 942-201818
e mail: cayona@unican.es, alvareja@unican.es

Resumen. La Fisuración Inducida por Hidrógeno (FIH), es uno de los fenómenos de corrosión bajo tensión más habitual en aquellas aplicaciones industriales que se encuentran en contacto con este elemento químico, como sucede en oleoductos, gasoductos, reactores de hydrotreating, etc. Existen numerosos estudios referentes al transporte y acumulación de hidrógeno en el metal, así como a la variación de propiedades mecánicas debida a la fragilización provocada por este. Sin embargo, apenas existen publicaciones científicas en las que se estudian las condiciones mecánicas críticas a nivel local, en aquellos lugares donde se acumula el hidrógeno y se origina la fisuración. En este trabajo se ha estudiado, el papel que desempeñan las trampas en el inicio del fenómeno, así como los valores de tensión y deformación críticos a nivel local que dan lugar al inicio de las fisuras. A la vista del análisis de los resultados, se ofrecen unas interesantes conclusiones.

Abstract. The Hydrogen Induced Cracking (HIC), is one of the more common stress corrosion cracking processes in the industrial applications that are in contact with this chemical element, as for example in oil and gas pipelines, hydrotreating reactors, etc. The transport and trapping of the hydrogen in the metal, as well as the mechanical properties changes due to the hydrogen embrittlement is extensively reported. Nevertheless, there are not many scientific publications about the local critical mechanical conditions, in those locations where the hydrogen is trapped and the cracking happens. In this work, the role of the tramps in the start of the cracking has been studied, as well as the critical stress and strain values in the locations where the cracking begins. After the analysis of the results, some interesting remarks are concluded.

1. INTRODUCCIÓN

Es conocido desde hace tiempo, el papel que juega el hidrógeno en los fenómenos de corrosión bajo tensión de materiales metálicos, a través del mecanismo que se conoce como fragilización por hidrógeno [1-4]. Para que el hidrógeno pueda penetrar en la red metálica, se necesita un aporte energético que a su vez puede venir activado, bien por la presencia de una elevada temperatura, o bien mediante procesos electroquímicos.

La entrada del hidrógeno en el material, se produce principalmente por dos caminos. El primero, es favorecido por procesos electroquímicos como la polarización catódica [5], que se desarrolla acompañando a diversos sistemas de protección frente a la corrosión, como sucede en el caso de plataformas petrolíferas o conducciones por tubería en el mar. El segundo, es el debido a la exposición directa del metal a hidrógeno en estado gaseoso [6], como ocurre en reactores de hydrotreating, llevados a cabo en condiciones de alta presión y temperatura, o en oleoductos y gasoductos, que se encuentran sometidas a altas presiones, y en contacto permanente con H_2S.

Una vez que el hidrógeno se introduce en el metal, comienza el proceso de transporte por su interior, hasta quedar atrapado en determinadas zonas locales, denominadas por ello, trampas de hidrógeno [7-8]. La microestructura y la composición química del material, son las variables que gobiernan tanto el fenómeno de difusión de hidrógeno a través de la red metálica [9], como la acumulación en las trampas. Las heterogeneidades presentes en la matriz metálica como son partículas de carburos, microfisuras, dislocaciones, etc., así como los bordes de grano, son los lugares donde preferentemente queda atrapado el hidrógeno .

Existe un gran número de teorías, que estudian los mecanismos locales bajo los cuales se desarrolla la fragilización por hidrógeno. Entre ellas, las que más importancia han cobrado con el paso del tiempo, son la "*teoría de la presión*", la "*teoría de la decohesión*", y la "*teoría de la pérdida de plasticidad a nivel local*", recogidas todas ellas en [10].

Todas estas teorías tienen en común, que las zonas críticas para la aparición del proceso de FIH en el material, desde un punto de vista mecánico, son aquellas en que se desarrollan estados triaxiales de

tensiones, puesto que en ellas es máxima la deformación volumétrica, y en definitiva esto último favorece la acumulación de hidrógeno, además de tratarse del estado tensional más desfavorable posible, puesto que contribuye a la propagación de las fisuras.

No obstante, debe tenerse en cuenta que la aparición de la FIH en el interior del material, afecta solamente aquellas propiedades macroscópicas relacionadas con la fractura, como son la ductilidad, tenacidad a fractura, resistencia a la fatiga, etc., mientras que otras como son el límite elástico, el módulo de elasticidad, la dureza o incluso la forma de la curva tensión – deformación, no se ven modificadas significativamente.

Existen numerosos trabajos, relativos a la pérdida de las propiedades mecánicas enumeradas en el párrafo anterior, debido a la presencia de hidrógeno en el metal, así como otros relativos al proceso de transporte y acumulación de hidrógeno [11-15]. En menor cantidad, se pueden encontrar publicaciones científicas relativas a modelizar el fenómeno de la fragilización a nivel local, que da lugar al inicio de la FIH [16], y por último, prácticamente resultan inexistentes las aportaciones de la comunidad científica, para explicar la influencia que tienen a nivel local, por un lado las variables intrínsecas del material, como es la microestructura, y por otro lado el estado de tensiones y deformaciones presente en esa zona [17-18], y bajo las cuales se dan las circunstancias idóneas para la aparición del fenómeno de FIH.

A continuación, se presentan los resultados de un trabajo, en el que precisamente ha sido estudiada la influencia que representa la microestructura, y la mayor o menor presencia de trampas, para definir las zonas locales donde se acumula el hidrógeno, conjuntamente con el estado de tensiones y deformaciones presente en esas zonas que determina la aparición de la FIH, y la iniciación por tanto, de una zona proclive a impulsar la rotura del material finalmente.

2. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

En el presente trabajo, han sido empleados dos aceros diferentes. El primero de ellos, es un acero ferrítico-perlítico microaleado principalmente con Vanadio (0.065%), con denominación X65 según normativa API, obtenido mediante un proceso de laminación controlada, y empleado habitualmente en tuberías de transporte de petróleo y de gas ácido, trabajando a altas presiones, y encontrándose habitualmente en contacto con ambientes muy ricos en H_2S. El segundo, es un acero de baja aleación 3Cr – 1Mo – 0.25V según denominación europea, de microestructura bainítica, que se emplea en reactores de hydrotreating, trabajando a elevadas temperaturas (superiores a 480 ºC) y altas presiones de gas hidrógeno (superiores a 150 bar). En la *tabla 1* se puede observar la composición química de ambos aceros.

Tabla 1. Composición química de los aceros estudiados.

Material	C	Mn	Si	Ni	Cr
X 65	0.066	1.31	0.28	0.022	0.044
3Cr - 1Mo - 0.25V	0.13	0.524	0.057	0.196	3.02

Mo	Cu	Al	Sn	S	P	Ti	V
0.082	0.32	0.036	0.002	0.002	0.010	0.006	0.065
0.97	0.048	-	0.004	0.004	0.006	-	0.232

Asimismo, en [17] se muestra la microestructura de cada uno de los materiales. Tal y como se ha comentado, el acero de tubería X65 se caracteriza por poseer una microestructura ferrítico-perlítica, mientras que el acero 3Cr – 1Mo – 0.25V posee una microestructura bainitica revenida. Además, este segundo material a diferencia del primero contiene numerosas partículas como carburos de Vanadio, sulfuros de Manganeso, etc.

El comportamiento mecánico de cada uno de los aceros, ha sido caracterizado mediante la realización de ensayos de microdureza y de tracción [19]. Además, el comportamiento mostrado por ambos materiales a fractura, ha sido obtenido a partir de ensayos de tenacidad a fractura (ensayo J), cuyos resultados se muestran en [19]. En la *tabla 2* se encuentran resumidos, los valores medios de los resultados obtenidos en los ensayos de tracción y tenacidad de ambos materiales.

Tabla 2. Resultados de los ensayos de tracción y tenacidad a fractura.

		X65	**3Cr – 1Mo - ¼V**
Tracción	σ_y **(MPa)**	*467*	*642*
	σ_R **(MPa)**	*541*	*768*
	$\varepsilon_{máx}$ **(%)**	*14.7*	*5.8*
Tenacidad	$J_{0.2/bl}$ **(kJ/m^2)**	*650*	*241*
	$T_{R(\Delta a = 1\ mm)}$	*259*	*142*

Por otra parte, se ha tratado de obtener la capacidad de atrapamiento de hidrógeno que poseen ambos materiales en su estado natural, sin encontrarse deformados. Para ello, se han cargado cupones mediante polarización catódica a diferentes intensidades de corriente (1, 5 y 10 *mA/cm^2*). La forma en que han sido llevados a cabo dichos ensayos, así como los resultados obtenidos en los mismos, se pueden consultar en [19]. Entre estos resultados, destaca el acero de baja aleación con microestructura bainítica, que ha mostrado una capacidad de absorción de hidrógeno de casi seis veces la mostrada por el acero microaleado de microestructura ferrítico-perlítica, lo que sin duda indica la notable diferencia en la capacidad de atrapamiento del acero 3Cr – 1Mo – 0.25V, comparada con la del otro material.

3. ENSAYOS DE TRACCIÓN CON PROBETAS ENTALLADAS BAJO CONDICIONES DE FISURACIÓN INDUCIDA POR HIDRÓGENO

Una primera caracterización de la resistencia a la fisuración inducida por hidrógeno de estos aceros, se realizó sobre probetas CT prefisuradas y sometidas a ensayos de tracción a baja velocidad de solicitación (10^{-7} a 10^{-9} m/s). En [19] se encuentran los resultados de los mismos.

Por otra parte, con la intención de conocer la influencia del estado de tensiones y deformaciones en los lugares donde aparece la FIH, se han realizado ensayos de tracción con probetas cilíndricas entalladas, lo que permite conocer a priori, la sección por la que se produce la rotura. Las probetas entalladas empleadas fueron de dos tipos, seleccionadas de acuerdo con la norma europea ESIS P6-98 [20], y denominadas como NT 5-5 para el caso de la garganta de 5 mm de diámetro, y NT 0.5-5, para la de 0.5 mm. La diferencia existente en el radio de la entalla entre ambas probetas, ha permitido estudiar, el efecto de la triaxialidad de tensiones en el fenómeno de FIH. En [17], se muestran las dimensiones de las probetas empleadas en los ensayos.

La metodología de ensayo, así como las diferentes condiciones bajo las cuáles fueron realizados los ensayos, se encuentran definidas en [17-18]. En las *tablas 3* y *4*, se muestran los resultados considerados representativos para cada una de las condiciones de ensayo, de ambos aceros. Estos resultados comprenden, por un lado la carga máxima $P_{máx}$ a partir de la cual comienza la inestabilidad de la probeta por FIH, y por otro lado, el tiempo hasta rotura de la misma, t_f.

Tabla 3. Resultados representativos de los ensayos de tracción bajo condiciones de FIH con probetas entalladas del acero X65

X65		$P_{máx}$ (kN)	t_f (horas)
NT 0.5 - 5	1 mA/cm^2	*14.9*	*51*
	5 mA/cm^2	*9.4*	*29*
	10 mA/cm^2	*8.5*	*24*
NT 5 - 5	1 mA/cm^2	*10.5*	*40*
	5 mA/cm^2	*10.1*	*17*
	10 mA/cm^2	*6.0*	*9*

Tabla 4. Resultados representativos de los ensayos de tracción bajo condiciones de FIH con probetas entalladas del acero 3Cr – 1Mo – 0.25V

3Cr – 1Mo – 0.25V		$P_{máx}$ (kN)	t_f (horas)
NT 0.5 - 5	1 mA/cm^2	*21.9*	*61*
	5 mA/cm^2	*14.0*	*38*
	10 mA/cm^2	*8.8*	*24*
NT 5 - 5	1 mA/cm^2	*17.0*	*80*
	5 mA/cm^2	*18.0*	*24*
	10 mA/cm^2	*17.5*	*25*

A la vista de los resultados mostrados en las *tablas 3* y *4*, se puede observar que la fragilización del material, evidenciada a través de la disminución de $P_{máx}$ y t_f, se acentúa en los estados de mayor triaxialidad (NT 0.5 - 5) y mayor agresividad ambiental.

Por último, merece ser destacado que en todos los ensayos realizados, la rotura tuvo lugar como consecuencia de la aparición y propagación de fisuras, sin existir prácticamente deformación, en el cuello de la entalla realizada en la probeta. Si bien, en la probeta NT 0.5 – 5 las fisuras se iniciaron en el perímetro exterior y fueron propagando hacia el interior de la misma, en cambio en la probeta NT 5 – 5 las fisuras más importantes se produjeron en el interior, y se fueron extendiendo hacia el exterior. En [19] se ha realizado un amplio análisis fractográfico, en el que se explica el modo de rotura de cada probeta, así como una indicación de los micromecanismos bajo los cuales tuvo lugar la propagación de fisuras, y la rotura final de la sección remanente.

4. ANÁLISIS DE LAS CONDICIONES LOCALES CRÍTICAS

Una vez realizados los ensayos, conocidas las cargas para las que se iniciaba la inestabilidad, y realizado un estudio fractográfico para poder explicar el modo en que se produjo la rotura, se llevó a cabo un análisis mediante elementos finitos, para evaluar el nivel de tensiones y deformaciones a nivel local, en la sección entallada de la probeta justo en el instante en el que se inició la inestabilidad. Para ello, el estado tensional considerado fue el coincidente, con la aplicación a la probeta de la carga $P_{máx}$ mostrada en las *tablas 3* y *4*.

En la *figura 1* se muestran los resultados obtenidos para el análisis comentado, correspondiente a la probeta NT 0.5–5 del acero X65, mostrando la relación existente entre las variables tensión hidrostática σ_h, representada por medio del parámetro σ_h/σ_y; para poder ser comparada en términos unitarios entre ambos aceros, y la deformación plástica equivalente ε_p, a lo largo del radio *r* de la mínima sección entallada.

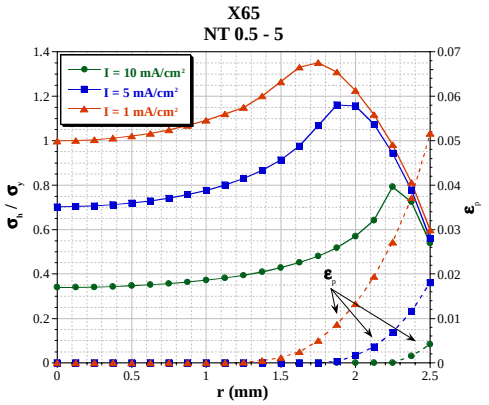


Fig. 1. Curvas que relacionan el factor σ_h/σ_y y ε_p a lo largo de la mínima sección entallada r para la probeta de radio en la entalla 0.5 mm del acero X65

En la figura anterior, merecen ser destacados los siguientes aspectos:

- El valor máximo de tensión hidrostática σ_h, se encuentra cercano a la superficie, y se va alejando de la misma a medida que se incrementa el nivel de solicitación.
- Por su parte, el valor máximo de la deformación plástica equivalente ε_p, se produce en la superficie de la entalla, pero en ninguna de las condiciones críticas se alcanza un valor muy significativo. El mayor de ellos es aproximadamente un 5% (valor local), que resulta notablemente menor que el valor de deformación bajo carga máxima resultante del ensayo de tracción convencional, que era de un 15% aproximadamente (ver *tabla 2*), lo que da una idea de la insignificancia del valor alcanzado, o lo que es lo mismo, la gran capacidad de fragilización que provoca el hidrógeno.
- En la condición crítica correspondiente al ensayo más agresivo, la deformación plástica alcanzada en la superficie, es prácticamente inexistente. Por tanto, esto demuestra que en lo que se refiere a las variables mecánicas, es precisamente la existencia de un valor moderado de tensión hidrostática; muy cercano a la superficie, ayudado evidentemente por la elevada actividad del hidrógeno, lo que justifica el inicio del proceso de fisuración en esa zona. Por tanto, este ensayo justifica que la variable verdaderamente protagonista del inicio de procesos de fisuración inducida por hidrógeno, recae principalmente en la tensión hidrostática σ_h, como se podrá comprobar también para el resto de ensayos realizados.
- En la condición crítica correspondiente al ensayo menos agresivo, la deformación plástica sigue siendo muy poco significativa, como ya se ha dicho, pero sin embargo, la escasa actividad del hidrógeno en el exterior, hace que sea necesario alcanzar un valor de tensión hidrostática mayor para alcanzar la situación crítica.

Asimismo, en la *figura 2* se han representado las mismas variables, para los ensayos realizados con las probetas NT 5 – 5 del acero X65. En este caso, se pueden destacar como características principales las siguientes:

- La tensión hidrostática σ_h es máxima en el centro, y en todas las condiciones el valor en la superficie es muy similar, siendo además el mínimo para todos los casos planteados. Esto parece provocar, que la zona local crítica se sitúe en el centro, y por tanto el hidrógeno deberá haber difundido desde el exterior hasta allí. Los valores máximos para cada condición ensayada, son menores que los máximos obtenidos para el otro tipo de geometría.
- La deformación plástica ε_p en cambio, es muy uniforme a lo largo de la sección, y exceptuando el ensayo realizado en la condición menos agresiva, en el resto de condiciones es prácticamente inexistente.
- En las dos condiciones de ensayo más agresivas, la deformación plástica equivalente ε_p resulta inapreciable, y además no se han alcanzado unos niveles de tensión hidrostática muy elevados, lo que nos indica que este material tiene una capacidad de permeación de hidrógeno muy importante, pues el hidrógeno llega, con niveles de solicitación bajos, a las zonas centrales de mayor triaxialidad, que es donde se inicia el proceso de rotura.

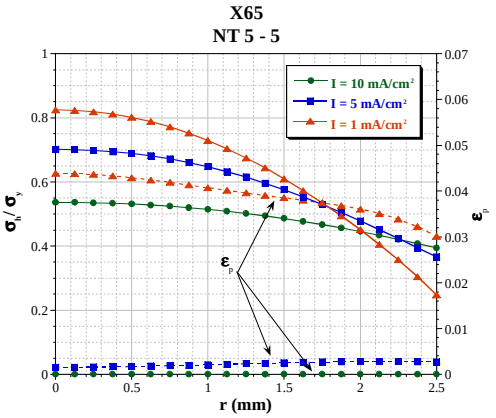


Fig. 2. Curvas que relacionan el factor σ_h/σ_y y ε_p a lo largo de la mínima sección entallada r para la probeta de radio en la entalla 5 mm del acero X65

En cuanto al acero 3Cr – 1Mo – 0.25V, en la *figura 3* se muestran los perfiles de σ_h/σ_y y ε_p a lo largo del radio de la mínima sección en la probeta NT 0.5 - 5, para las tres condiciones de ensayo.

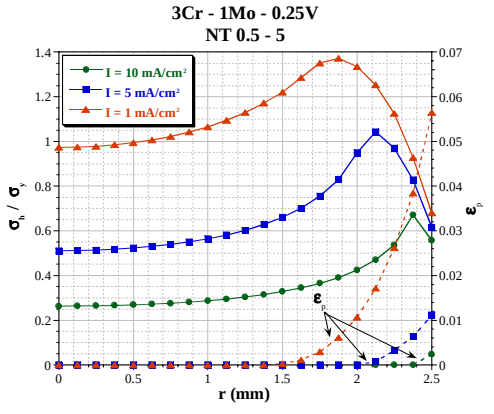


Fig. 3. Curvas que relacionan el factor σ_h/σ_y y ε_p a lo largo de la mínima sección entallada, para la probeta de radio en la entalla 0.5 mm del acero Cr – Mo – V

A la vista de los resultados obtenidos mediante el análisis con elementos finitos, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- Como ya sucediera para el otro material, la tensión hidrostática σ_h es máxima en un punto cercano a la superficie, y según va aumentando el nivel de solicitación crítico, se va alejando de esa zona hacia el interior.
- La deformación plástica equivalente ε_p, también es máxima en la superficie de la entalla, pero los valores máximos alcanzados en las condiciones de ensayo más agresivas, son insignificantes.
- Una vez más, se encuentra justificado el inicio de la fisuración en los lugares donde existen las tensiones hidrostáticas máximas a nivel superficial.

Por último, en la *figura 4* se muestran los resultados del análisis por elementos finitos de los valores de σ_h y ε_p a lo largo del radio de la entalla, para las tres condiciones críticas planteadas.

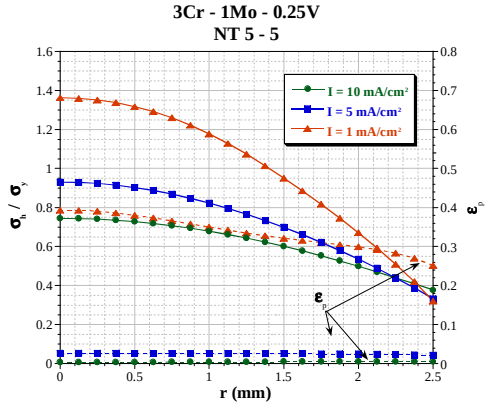


Fig. 4. Curvas que relacionan el factor σ_h/σ_y y ε_p a lo largo de la mínima sección entallada r para la probeta de radio en la entalla 5 mm del acero Cr – Mo – V

Los aspectos más significativos, mostradas por los resultados del análisis por elementos finitos de la probeta NT 5 – 5 del acero 3Cr – 1Mo – 0.25V, son los siguientes:

- La tensión hidrostática σ_h es máxima en el centro, presentando en la superficie el valor mínimo, y siendo este último prácticamente el mismo para todas las condiciones críticas ensayadas.
- Resulta interesante observar, cómo para este material, los valores máximos alcanzados de tensión hidrostática σ_h bajo las mismas condiciones de ensayo son muy similares en ambas geometrías de probeta.
- La deformación plástica se mantiene uniforme a lo largo de la sección. Al igual que en todos los casos anteriores analizados, los valores alcanzados en las dos condiciones de ensayo más agresivas resultan insignificantes.
- Para la condición de ensayo menos agresiva, la σ_h y ε_p máximas, son muy superiores a las presentes en las otras dos condiciones. Este hecho, no sucedía en el otro material, y puede ser debido principalmente, a la diferencia en la capacidad de atrapamiento de hidrógeno de ambos aceros. Así, en el acero 3Cr – 1Mo – 0.25V que tiene una mayor capacidad de atrapamiento que el acero X65, el hidrógeno puede quedar atrapado con facilidad en la superficie, resultando más difícil difundir hacia la zona de triaxialidad máxima situada en el centro. Esto implica, la necesidad de aplicar niveles de solicitación superiores para alcanzar la rotura.

5. CONCLUSIONES

La utilización de dos tipos de probetas entalladas con diferente factor de concentración de tensiones, ha permitido clarificar tanto cualitativa como cuantitativamente, la influencia del estado tensional y deformacional a nivel local, en el inicio del proceso de fisuración, inducido por la fragilización provocada por el hidrógeno.

Las condiciones locales de tensión y deformación para las que se inicia la rotura, se han mostrado dependientes de la agresividad del medio. Además, el emplazamiento de las zonas locales donde se iniciaba la FIH, dependía del estado tensional, y más en concreto, del estado triaxial de tensiones, puesto que donde éste era máximo, coincidía exactamente con la zona donde se iniciaban los procesos de FIH, y por tanto donde comenzaba el proceso de rotura. Por tanto, la tensión hidrostática σ_h es la variable que gobierna el inicio de la FIH, puesto que incluso en el proceso de fisuración que se iniciaba en la zona central de la probeta, coincidiendo con los valores máximos de σ_h, se produjo allí el comienzo de la FIH, requiriendo para ello, que el hidrógeno recorriera el camino existente desde la periferia hasta el centro, para provocar allí la fragilización.

En cuanto a la deformación plástica ε_p, más bien parece ser la variable responsable principalmente del fenómeno de difusión de hidrógeno, en cuanto a que el incremento de la misma favorece la aparición de nuevas trampas, las cuales retienen hidrógeno, y retrasan por tanto el transporte de hidrógeno hacia las zonas críticas. Si bien este último hecho, depende de si la microestructura del material, es o no potencialmente generadora de trampas que absorban hidrógeno.

El análisis de los resultados obtenidos con la geometría que posee un mayor factor de concentración de tensiones (probeta NT 0.5 – 5), muestra en ambos materiales, que se alcanzan niveles de tensión hidrostática críticos, similares para cada una de las condiciones de ensayo (ver *figuras 1* y *3*). Esto pudiera resultar muy útil para tratar de modelizar el fenómeno de FIH, cuando la propagación de fisura sucede desde el exterior del material hacia el interior, puesto que tal y como se ha visto, si la σ_h crítica es la que determina

el inicio del proceso de fisuración, y si además se muestra constante para cada condición de agresividad en diferentes materiales, pudiera ser tomada como condición crítica de diseño.

Por último, a la vista de los resultados y las conclusiones obtenidas, y desde un punto de vista orientado al diseño de aplicaciones estructurales que se encuentren en contacto con ambientes ricos en hidrógeno, se puede concluir diciendo, que siempre y cuando la concentración de hidrógeno en el exterior del material sea baja, ambas microestructuras ofrecen un comportamiento similar. Sin embargo, si la concentración de hidrógeno exterior, o bien si las condiciones mecánicas en las que se encuentra prestando servicio dicha aplicación son elevadas, añadir elementos aleantes a la composición del acero, como sucede en el 3Cr – 1Mo – 0.25V resulta beneficioso, aumentando la resistencia a fractura del material inducida por la fragilización del hidrógeno.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento a los proyectos "*Application of New Fracture Mechanics Concepts to Hydrogen Damage Evolution*", ECSC Nº 7210-PE-110, "*Aplicación de Nuevos Conceptos de Mecánica de la Fractura en Procesos de Deterioro ocasionado por Hidrógeno*", MAT 1999-1476-CE, y "*Desarrollo de Aceros Microaleados para Servicio en presencia de gas ácido*", 1FD1997-0638-C02-02, cuya financiación ha hecho posible la realización de este artículo.

REFERENCIAS

[1] Troiano A.R., "The role of hydrogen and other interstitials in the mechanical behavior of metals", Campbell Memorial Lecture, Trans. American Society for Metals, Vol. 52, pp. 54 (1960).

[2] Oriani R.A., "Hydrogen embrittlement of steels", Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, ASM, pp. 43 – 59 (1984).

[3] Hirth J.P., "Effects of Hydrogen on the Properties of Iron and Steel", Metallurgical Transactions A, Volume 11A, pp. 861 – 890 (June 1980).

[4] Thompson A.W. and Bernstein I.M., "Hydrogen effects in metals" ed. by I.M. Bernstein and A.W. Thompson, Ed. by The Metallurgical Society of AIME, pp. 291 - ss (1980).

[5] Brass A.M. and Collet – Lacoste J., "Surface phenomena on pure iron during electrochemical permeation tests", Hydrogen Transport & Cracking in Metals, Ed. by Turnbull A., The Institute of Materials, pp. 142 – 154 (1995).

[6] Gutiérrez –Solana F. and Elices M., "High pressure hydrogen behavior of a pipeline steel", Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels, Ed. by Interrante C.G. and Pressouyre G.M., ASM, pp. 181 – 185 (1982).

[7] Gibala R. and Kumnick A.J., "Hydrogen trapping in iron and steels", Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, American Society for Metals, pp. 61 – 77 (1984).

[8] Lacombe P., Aucouturier M. and Chêne J., "Hydrogen trapping and hydrogen embrittlement", Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, American Society for Metals, pp. 79 – 102 (1984).

[9] Bernstein I.M. and Thompson A.W., "The role of microstructure in hydrogen embrittlement", Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking, American Society for Metals, pp. 135 - 152 (1984).

[10] Turnbull A., "Modelling of environmental assisted cracking", Corrosion Science, Vol. 34, pp. 921 – 960 (1993).

[11] Van Leeuwen H.P., "The kinetics of hydrogen embrittlement: a quantitative diffusion model", Engineering Fracture Mechanics, Vol. 6, pp. 141 – 164 (1974).

[12] Astiz M.A., "Hydrogen diffusion analysis in metals", Computational Methods for Non – Linear Problems, Ed. C. Taylor, D.R. Owen & E. Hinton, Pineridge Press (1987).

[13] Astiz M.A., "Evaluación de parámetros de modelos de difusión de hidrógeno", Anales de Mecánica de la Fractura, Vol. 8, pp. 225 – 230 (1991).

[14] Sofronis P. and McMeeking R.M., "Numerical analysis of hydrogen transport near a blunting crack tip", Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 37, Nº 3, pp. 317 – 350 (1989).

[15] Krom A.H.M., Koers R.W.J., and Bakker A., "Hydrogen transport near a blunting crack tip", Journal of the Mechanics and Physics of Solids, Vol. 47, pp. 971 – 992 (1999).

[16] Astiz M.A., "Modelos para el Estudio de la Corrosión Bajo Tensión en Materiales Metálicos", Anales de Mecánica de la Fractura, Vol. 17, pp. 45 – 54 (2000).

[17] Cayón A., Álvarez J.A. y Gutiérrez – Solana F., "Efecto del estado tensional y de la agresividad del medio en el comportamiento frente a la fisuración inducida por hidrógeno (FIH) de aceros microaleados", Anales de Mecánica de la Fractura, Vol. 19, pp. 107 – 116 (2002).

[18] Cayón A., Álvarez J.A. and Gutiérrez – Solana F., "Hydrogen induced cracking critical conditions in notched tensile specimens of microalloyed steels", 15th International Corrosion Congress, Granada Spain (2002).

[19] Lesne L., et all. "Application of New Fracture Mechanics Concepts to Hydrogen Damage Evolution", EUR 20588, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg (2003).

[20] ESIS Standard ESIS P6-98, "ESIS Procedure to Measure and Calculate Material Parameters for the Local Approach to Fracture using Notched Tensile Specimen", European Structural Integrity Society, ESIS, Delft, The Netherlands (1998).