

LA TOPOGRAFIA T.T.S. COMO ZONA ASOCIADA A FENOMENOS DE FRAGILIZACION POR HIDROGENO**Toribio, J., Lancha, A.M., Elices, M.**

Departamento de Ciencia de Materiales
E.T.S. Ingenieros de Caminos (Universidad Politécnica de Madrid)
Ciudad Universitaria s/n
28040 - MADRID

Resumen.- En este artículo se pone de manifiesto la existencia de un nuevo modo microscópico de fractura no convencional: la zona T.T.S. (*Tearing Topography Surface*), asociada a fenómenos de fragilización por hidrógeno. El estudio experimental incluye ensayos de fractura en ambiente agresivo sobre muestras fisuradas y entalladas, con diferentes condiciones electroquímicas y velocidades de sollicitación. Los resultados experimentales muestran relaciones fenomenológicas entre el tamaño de la zona T.T.S. y variables como el potencial electroquímico, el factor de intensidad de tensiones máximo de fisuración (muestras fisuradas), el tiempo hasta rotura y la geometría. En el estudio teórico se propone un nuevo modelo de difusión de hidrógeno en metales, que permite explicar desde el punto de vista teórico las relaciones fenomenológicas entre el tamaño de la zona T.T.S. y las variables de ensayo.

Abstract.- In this paper the existence of a new microscopical -non conventional- fracture mode: the T.T.S. zone (*Tearing Topography Surface*), associated with hydrogen embrittlement phenomena, is pointed out. The experimental study includes fracture tests under aggressive environment on cracked and notched samples, with different electrochemical conditions and loading rates. The experimental results show phenomenological relations between the T.T.S. size and variables as the electrochemical potential, the maximum stress intensity factor during precracking (cracked samples), the time to rupture and the geometry. In the theoretical study a new hydrogen diffusion model is proposed which lets explain -from the theoretical point of view- the phenomenological relations between the T.T.S. size and the test variables.

1. INTRODUCCION

En el estudio de la fractura en ambiente agresivo es de primordial importancia el análisis fractográfico de las superficies de rotura, con el fin de clarificar los micromecanismos físicos que han conducido a la situación crítica y, a ser posible, delimitar la zona de aplicación del criterio de fractura. Tradicionalmente se han distinguido cuatro *modos microscópicos de fractura*: intergranular, clivaje, cuasi-clivaje y crecimiento + coalescencia de microhuecos. La investigación que aquí se presenta pone de manifiesto la existencia de un nuevo modo microscópico de fractura: la zona T.T.S. (*Tearing Topography Surface*), asociada a procesos de fragilización por hidrógeno. Su importancia radica no sólo en su carácter innovador desde el punto de vista experimental, sino también en las importantes consecuencias de orden teórico que de su estudio se extraen.

La topografía T.T.S. aparece ya en las investigaciones de Thompson y Chesnutt [1], y de Costa y Thompson [2], en las cuales únicamente se estudia el aspecto microscópico de la nueva zona de fractura. Lancha [3] y Toribio [4, 5] encontraron topografía T.T.S. en sus investigaciones sobre fragilización por hidrógeno en muestras fisuradas y entalladas, respectivamente. Investigaciones posteriores permitieron encontrar relaciones fenomenológicas entre el tamaño de la zona T.T.S. y el potencial electroquímico o la carga de fisuración previa por fatiga en muestras fisuradas [6, 7, 8]. Asimismo se descubrió la relación entre la profundidad T.T.S. y el tiempo hasta rotura o la geometría en probetas entalladas [9, 10, 11], demostrándose la importancia de la difusión como mecanismo de transporte de hidrógeno en metales [12] y llegándose a la formulación cinemática de un criterio de fractura en ambiente agresivo [13].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El estudio experimental comprende la realización de ensayos de fractura en ambiente agresivo a velocidad de deformación constante sobre muestras fisuradas y entalladas. Se han utilizado diferentes potenciales electroquímicos y diversos valores de pH, así como un amplio abanico de velocidades de deformación.

El plan de ensayos sobre muestras fisuradas se ha llevado a cabo utilizando un acero eutectoide ferrítico-perlítico (Acero 1). La composición química y las propiedades mecánicas se han resumido en las Tablas 1 y 2.

TABLA 1. Composición química (Acero 1)

C%	Mn%	Si%	P%	S%
0.74	0.70	0.20	0.016	0.023

TABLA 2. Propiedades mecánicas (Acero 1)

E GPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_{max} MPa	$\epsilon(\sigma_{max})$ %
195	725	1300	8

La geometría consistió en un cilindro con una fisura de borde tipo lúnula (Fig. 1) de 12 mm de diámetro y de profundidad $a = 4 \pm 0.2$ mm.

Las probetas fueron ensayadas en ambiente agresivo a velocidad de deformación constante de $8.3 \cdot 10^{-8}$ m/s, de acuerdo con la experiencia previa [14]. Los pH de la solución (1 g/l de $Ca(OH)_2$ + 0.1 g/l de $NaCl$ + HCl) fueron 4, 8 y 12.5. Los ensayos se realizaron a potencial constante, cubriendo un amplísimo rango desde el valor $E = -100$ mV E.C.S. (anódico) hasta el valor $E = -1200$ mV E.C.S. (catódico). El esquema de montaje aparece en la Fig. 2.

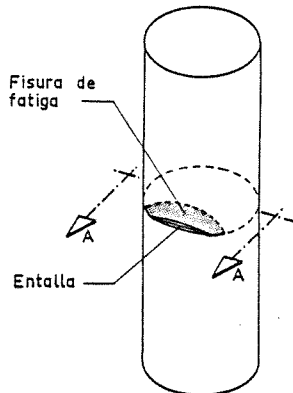


Fig. 1.- Muestra fisurada.

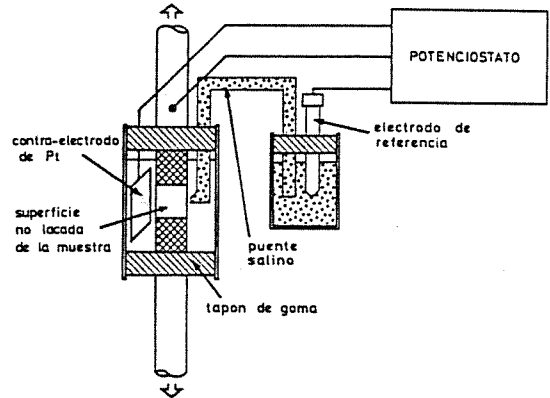


Fig. 2.- Dispositivo experimental.

Para estudiar la severidad de la pre-fisuración por fatiga se adoptaron diferentes valores para la carga de fisuración: ($K_{max} = 0.28, 0.45, 0.60$ y $0.80 K_C$) donde K_C representa la tenacidad de fractura del material ($K_C = 53$ MPa $m^{1/2}$).

El plan de ensayos sobre muestras entalladas se ha realizado también sobre un acero eutectoide ferrítico-perlítico (Acero 2). La composición química y las propiedades mecánicas se han resumido en las Tablas 3 y 4.

TABLA 3. Composición química (Acero 2)

C%	Mn%	Si%	P%	S%
0.85	0.60	0.26	<0.01	<0.03

TABLA 4. Propiedades mecánicas (Acero 2)

E GPa	$\sigma_{0.2}$ MPa	σ_{max} MPa	$\epsilon(\sigma_{max})$ %
199	600	1151	6.1

Se eligieron cuatro geometrías de probetas axilsimétricas entalladas circularmente, con diversos radios y profundidades de entalla, como puede verse en la Fig. 3, donde D es el diámetro de la probeta, de valor 11.25 mm en todas las muestras. Todos los ensayos con probetas entalladas, con 31 en total, se realizaron al potencial catódico de -1200 mV E.C.S. y $pH = 12.5$, velocidades de sollicitación comprendidas entre 10^{-10} y $2 \cdot 10^{-6}$ m/s.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

La severidad de cada ensayo se ha medido a través del cociente entre la carga de rotura en ambiente agresivo (F_R) y la carga de rotura en aire (F_0), obtenida realizando, para cada geometría, dos ensayos en aire [3, 4].

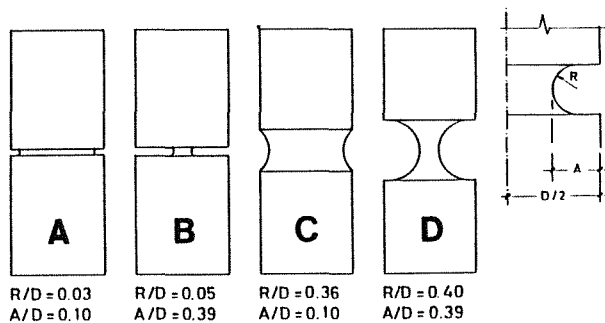


Fig. 3.- Muestras entalladas.

La Fig. 4 ofrece los resultados experimentales sobre probetas fisuradas. Cabe extraer las siguientes consecuencias:

- Existen dos regiones de potencial que conducen a la rotura por corrosión bajo tensión, separadas por otra zona de potenciales donde el fenómeno es menos intenso, denominándose régimen catódico al que se produce a potenciales más negativos y régimen anódico al correspondiente a potenciales menos negativos.

En la región catódica el fenómeno es de fragilización por hidrógeno. En la región anódica el proceso es menos claro y, aunque predomina la disolución anódica, puede coexistir también la fragilización por hidrógeno [15].

- El efecto de la carga máxima de fisuración por fatiga es similar para los tres valores de pH: la corrosión bajo tensión (disolución anódica o fragilización por hidrógeno) aumenta al disminuir las cargas de fisuración, lo cual hace pensar en la importancia que tienen las tensiones residuales compresivas producidas junto a la punta de la fisura durante la prefisuración de las muestras por fatiga.

La Fig. 5 muestra los resultados experimentales con probetas entalladas. Al ser geometrías con distinto radio y profundidad en el fondo de la entalla los estados tensionales en las proximidades de dicho fondo son muy distintos, y el estudio servirá para conocer la influencia del estado tensional en la fragilización por hidrógeno. El análisis de los resultados permite afirmar lo siguiente:

- La característica común a las cuatro geometrías es que la severidad del ensayo depende de la velocidad de sollicitación \dot{u}_R : el daño producido por el ambiente agresivo -en este caso fragilización por hidrógeno al ser régimen catódico- es mayor cuanto menor es la velocidad de sollicitación.

- Para valores muy bajos de la velocidad de sollicitación (ensayos cuasi-es-

táticos), la carga de rotura alcanza un valor asintótico correspondiente a fragilización máxima. A partir de este valor, y para velocidades menores, el daño producido por el hidrógeno -fragilización- no depende de la velocidad de sollicitación sino únicamente del estado tensional en las proximidades del fondo de la entalla y, por tanto, de la geometría.

- Para valores muy altos de la velocidad de sollicitación (ensayos ultra-rápidos), la carga de rotura alcanza también un valor límite correspondiente a fragilización mínima. Es importante resaltar que este valor difiere sustancialmente del valor de la carga de rotura en aire, lo cual indica que, aún en ensayos de duración muy breve, el daño producido por el hidrógeno -fragilización- es considerable. La consecuencia inmediata es que la absorción (interna) del hidrógeno adsorbido (en superficie) es prácticamente instantánea.

Por último se realizó un exhaustivo estudio fractográfico de las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido. A efectos del presente trabajo únicamente interesa la región catódica de potenciales. Referencias sobre la región anódica se encuentran en Lancha [3] y Lancha y Elices [6].

El análisis fractográfico de todas las muestras (fisuradas en régimen catódico y entalladas) ofrece siempre el mismo aspecto general: la fractura se inicia siempre en una pequeña región situada junto al fondo de la fisura o entalla donde la topografía microscópica de fractura puede clasificarse como T.T.S. (*Tearing Topography Surface*), a partir de las investigaciones de Thompson y Chesnut [1], y Lancha [3]. Dicha topografía de fractura, que aparece en la Fig. 6, es un modo microscópico de fractura no convencional, del cual únicamente se encuentran referencias sobre el aspecto microscópico [1, 2], siendo las investigaciones de los autores [3, 4, 5] las primeras que plantean relaciones fenomenológicas entre la zona T.T.S. y las variables de ensayo, explicadas a la luz de un modelo de difusión de hidrógeno.

La zona T.T.S. es el área donde se inicia la fractura (zona crítica). En el resto de la sección de rotura la topografía microscópica de fractura es del tipo cuasi-clivaje. En la Fig. 7 se han esquematizado todas las secciones de fractura obtenidas en probetas fisuradas y entalladas. En las muestras fisuradas la zona T.T.S. tiene forma de banda estrecha paralela al fondo de la fisura, algo más ancha en los bordes (lugares por donde penetra el hidrógeno). Las probetas entalladas de geometrías A y C presentan siempre una zona T.T.S. con

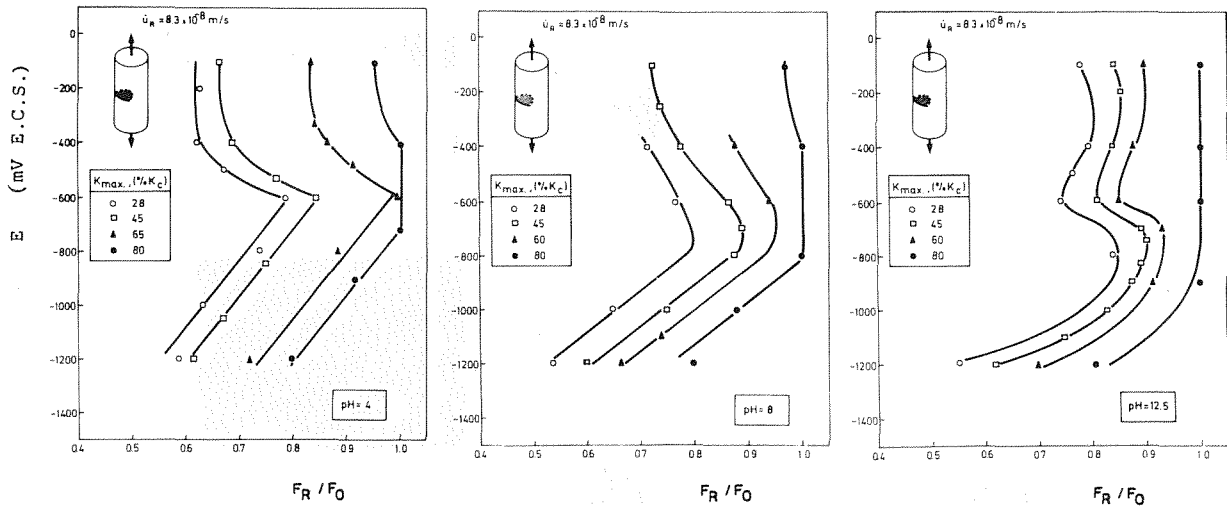


Fig. 4.- Resultados experimentales (muestras fisuradas).

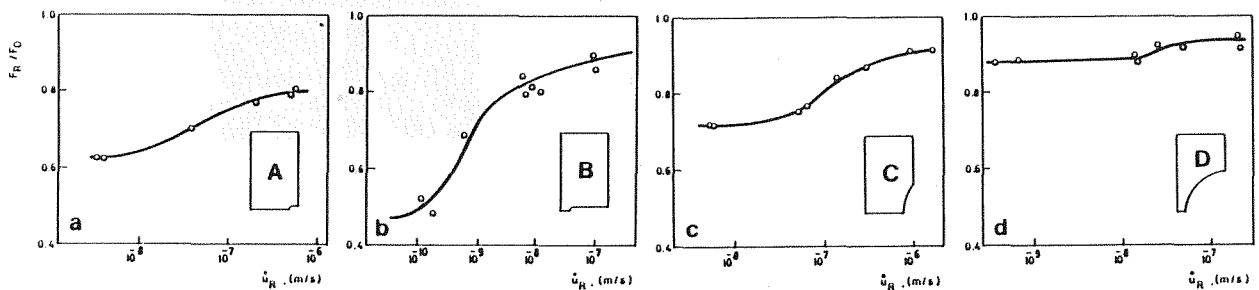


Fig. 5.- Resultados experimentales (muestras entalladas).

forma de lúnula, situada junto al fondo de la entalla. Para las geometrías B y D la zona T.T.S. tiene forma de anillo circunferencial de finísimo espesor (caso de ensayos de corta duración), o de lúnula irregular con bordes anchos (caso de ensayos de larga duración). En todos los casos se ha medido la profundidad de la región T.T.S., denominada X_{TTS} , medida siempre respecto al fondo de la fisura o entalla y en dirección perpendicular.

4. ESTUDIO FENOMENOLOGICO

A continuación se realiza un estudio fenomenológico para conocer las relaciones entre el tamaño de la zona T.T.S. y las principales variables de ensayo: el potencial electroquímico, la carga máxima de fisuración por fatiga, el tiempo hasta rotura y la geometría. Dichas relaciones se explicarán en el epígrafe siguiente a partir de un modelo de fisuración de hidrógeno.

La Fig. 8 muestra la relación entre la profundidad T.T.S. y el potencial ($K_{max} = 0.45 K_C$; muestras fisuradas). La zona T.T.S. se hace más grande cuando el potencial se hace más catódico (más negativo), alcanzando un valor máximo para el potencial $E = -1200$ mV E.C.S.

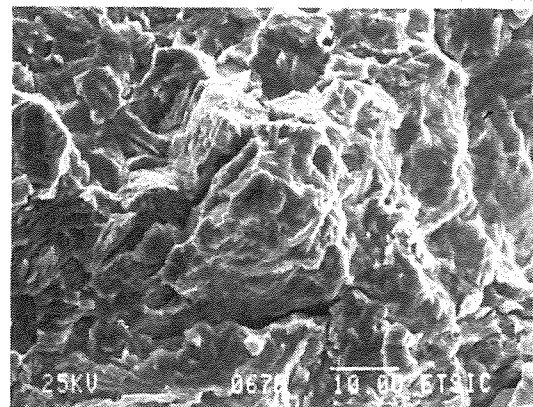


Fig. 6.- Topografía microscópica TTS (Tearing Topography Surface).

En la figura Fig. 9 se ha representado el tamaño de la región T.T.S. en función de la carga máxima de fisuración por fatiga ($E = -1200$ mV E.C.S.; muestras fisuradas). La profundidad T.T.S. disminuye claramente al aumentar la carga máxima de fisuración.

En cualquier caso, la profundidad de la zona T.T.S. no depende fuertemente del pH en la región catódica de potenciales.

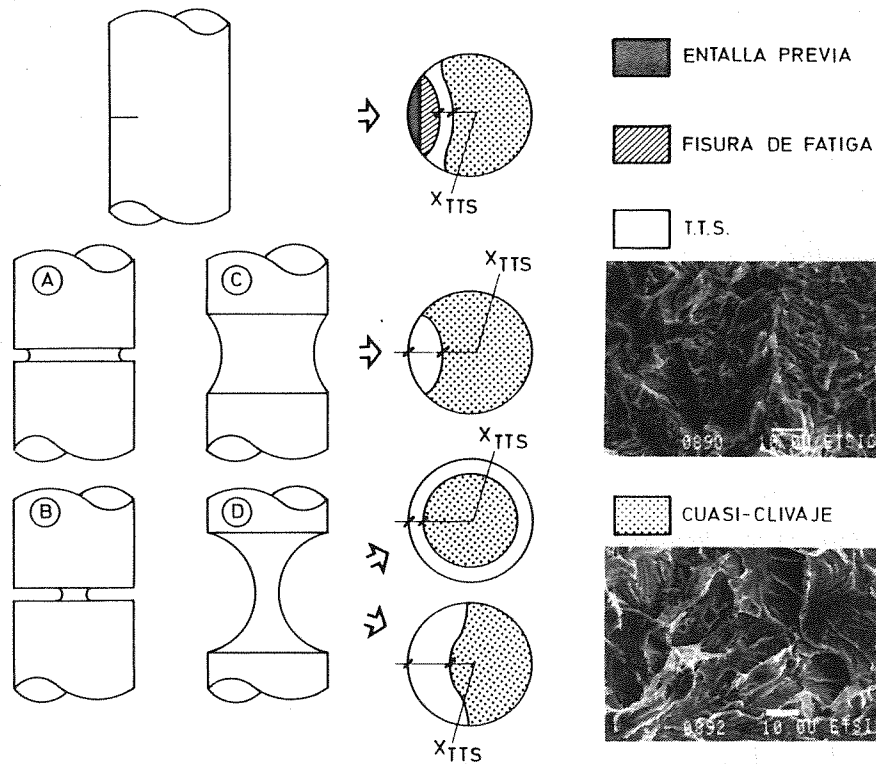


Fig. 7.- Superficies de fractura.

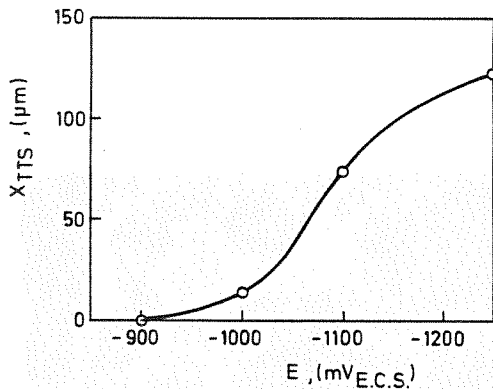


Fig. 8.- Relación entre la profundidad TTS y el potencial (muestras fisuradas, $K_{max} = 0.45 K_C$).

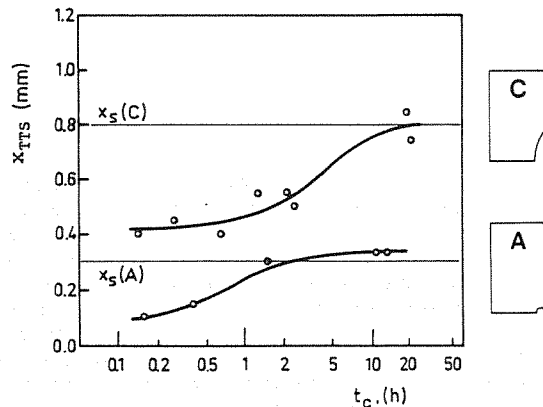


Fig. 10.- Relación entre la profundidad TTS y el tiempo hasta rotura (muestras entalladas A y C).

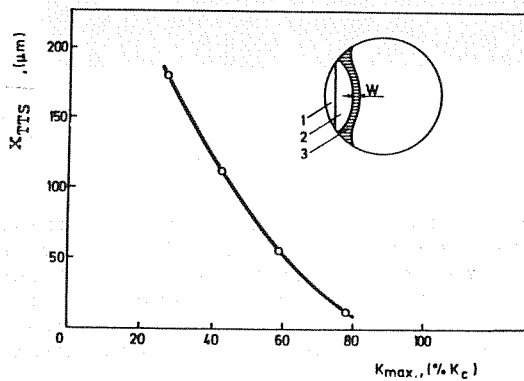


Fig. 9.- Relación entre la profundidad TTS y la carga de fisuración por fatiga (muestras fisuradas, $E = -1200$ mV E.C.S.).

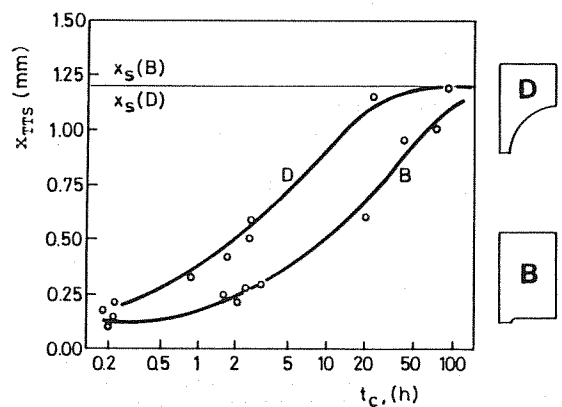


Fig. 11.- Relación entre la profundidad TTS y el tiempo hasta rotura (muestras entalladas B y D).

Las Figs. 10 y 11 muestran la relación entre el tamaño T.T.S. y el tiempo hasta rotura. Se observa que la profundidad de la zona T.T.S. aumenta al aumentar la duración de ensayo, alcanzando valores límites por la izquierda y por la derecha en función del tipo de geometría.

El valor límite por la izquierda corresponde a ensayos de duración muy breve o velocidad de deformación muy alta (ensayos ultra-rápidos). Representa el mínimo efecto fragilizador del hidrógeno, función del tipo de geometría. Puede escribirse:

$$\lim_{t_c \rightarrow 0} x_{TTS} = \lim_{\dot{\epsilon} \rightarrow \infty} x_{TTS} = x_0 \quad (1)$$

donde t_c es el tiempo hasta rotura, $\dot{\epsilon}$ la velocidad de deformación y x_0 el mínimo valor T.T.S., función de la geometría:

$$x_0 = x_0(\text{geometría}) \quad (2)$$

El valor límite por la derecha (valor asintótico) corresponde a ensayos de muy larga duración o velocidad de deformación muy lenta (ensayo cuasi-estático). Representa el máximo efecto fregilizador del hidrógeno. Matemáticamente:

$$\lim_{t_c \rightarrow \infty} x_{TTS} = \lim_{\dot{\epsilon} \rightarrow 0} x_{TTS} = x_s \quad (3)$$

El valor límite x_s coincide precisamente con la profundidad del punto de tensión hidrostática máxima que -como ha demostrado Toribio [4]- es una característica de la geometría, y no cambia con el proceso de carga.

$$x_s = x_s(\text{geometría}) \quad (4)$$

5. ANALISIS TEORICO

En este apartado se explican las relaciones fenomenológicas entre el tamaño de la zona T.T.S. y las cuatro variables de ensayo (potencial, carga de fisuración, tiempo hasta rotura y geometría), planteando un modelo de difusión de hidrógeno basado tanto en la concentración como en el estado tensional en las proximidades del fondo del defecto (fisura o entalla). El planteamiento de este modelo, además de explicar por qué se producen los fenómenos mencionados en el punto 4 de este artículo, contribuye a realizar la importancia de la topografía T.T.S. como zona asociada a fenómenos de fragilización por hidrógeno. La **región T.T.S.** representa, desde el punto de vista fenomenológico, la **zona dañada** o **zona de proceso**; desde el punto de vista de la fractura, la **zona crítica** o **zona de fractura**.

El estudio de la fragilización por hidrógeno desde el punto de vista matemático requiere dilucidar cuál es el mecanismo fundamental de transporte de hi-

drógeno en metales: difusión o transporte por movimientos de dislocaciones. En investigaciones anteriores, Toribio y Elices [12], a partir del análisis de la extensión de zona T.T.S. y de la zona plástica, han demostrado que la difusión es el principal mecanismo de transporte de hidrógeno en metales.

Las hipótesis de partida del modelo son las siguientes:

- 1) El transporte de hidrógeno se produce por difusión, de acuerdo con [12], aunque el coeficiente de difusión puede depender de la temperatura [16], la concentración de trampas [17], el contenido de sulfuros [18] o la presión de hidrógeno [19].
- 2) La absorción del hidrógeno adsorbido es instantánea, lo cual supone que la condición de contorno para el problema de la difusión se alcanza de forma inmediata. La evidencia experimental que sustenta esta hipótesis son los ensayos ultra-rápidos, en los cuales el daño producido por el hidrógeno es apreciable.
- 3) La presencia del hidrogeno no modifica la ecuación constitutiva del material, y por tanto no altera el estado tensional en el metal. Esta hipótesis es válida para bajas presiones de hidrógeno, como es el caso de los ensayos de polarización catódica.

Las ecuaciones de la difusión, desarrolladas por Van Leeuwen [20] y Astiz [21, 22, 23] son las ecuaciones de Fick modificadas para tener en cuenta la influencia del estado tensional en la difusión. El vector densidad de flujo depende del gradiente de concentración y del gradiente de tensión hidrostática:

$$\mathbf{J} = -D^* \text{grad } c + M c \text{ grad } \sigma \quad (5)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \Delta c - M \text{ grad } c \cdot \text{grad } \sigma - M c \Delta \sigma \quad (6)$$

donde c es la concentración de hidrógeno, t el tiempo, \mathbf{J} el vector densidad de flujo, σ la tensión hidrostática, D^* el coeficiente de difusión y M un segundo coeficiente función del anterior:

$$M = \frac{D^* V^*}{RT} \quad (7)$$

siendo V^* el volumen parcial molar de hidrógeno, R la constante de los gases perfectos y T la temperatura absoluta.

La condición de contorno para borde de metal en contacto con hidrógeno es:

$$c_T = c_0 \exp\left(\frac{V^* \sigma}{RT}\right) \quad (8)$$

distribución de Boltzmann donde c_0 es la concentración de equilibrio hidrógeno-metal en ausencia de tensión, obtenible

por consideraciones termodinámicas [24]. La ecuación (8) representa también la solución estacionaria al problema de la difusión: en este caso la concentración de hidrógeno es función unívoca de la tensión hidrostática.

Considerando la región T.T.S. como zona dañada o zona de proceso en el fenómeno de la fragilización por hidrógeno, su tamaño será función creciente de la concentración media de hidrógeno en esa zona:

$$x_{TTS} = x_{TTS}(c) \quad \text{creciente} \quad (9)$$

Teniendo en cuenta que la concentración media de hidrógeno en la zona T.T.S. es función creciente de la concentración en el contorno c_T y ésta depende, también de forma creciente, del carácter negativo o catódico del potencial electroquímico, se tiene:

$$c = c(c_T(-E)) \quad \text{creciente} \quad (10)$$

y por lo tanto:

$$x_{TTS} = x_{TTS}(-E) \quad \text{creciente} \quad (11)$$

lo que explica el hecho experimental de que la zona T.T.S. se hace más grande cuando el potencial se hace más catódico o negativo (Fig. 8).

Por otra parte, y teniendo en cuenta las ecuaciones de la difusión (5, 6), la concentración de hidrógeno es función decreciente de las tensiones residuales compresivas inducidas por plastificación en la punta de la fisura, que a su vez aumentan al aumentar la carga de fisuración por fatiga. Es decir:

$$c = c(-\sigma_{res}(K_{max})) \quad \text{decreciente} \quad (12)$$

A partir de (9) y (12):

$$x_{TTS} = x_{TTS}(K_{max}) \quad \text{decreciente} \quad (13)$$

lo cual explica la dependencia inversa entre el tamaño T.T.S. y la K_{max} de fatiga (Fig. 9).

La difusión de hidrógeno (5, 6) hace que la concentración aumente si disminuye la velocidad de deformación o si aumenta la duración de ensayo:

$$c = c(\dot{\epsilon}^{-1}(t_c)) \quad \text{creciente} \quad (14)$$

y teniendo en cuenta (9):

$$x_{TTS} = x_{TTS}(t_c) \quad \text{creciente} \quad (15)$$

como se vió en las Figs. 10 y 11.

Además la geometría condiciona el estado tensional en las proximidades del fondo de la entalla, y éste influye en la concentración de hidrógeno a través de las ecuaciones de la difusión (5, 6). Por lo tanto:

$$c = c(\sigma(\text{geometría})) \quad (16)$$

A partir de (9) y (16):

$$x_{TTS} = x_{TTS}(\text{geometría}) \quad (17)$$

como se comprueba en las Figs. 10 y 11.

Como se vio anteriormente, los valores límite por la izquierda y derecha de la zona T.T.S. también son función de la geometría. El valor límite por la izquierda x_0 (1, 2), correspondiente a ensayos ultra-rápidos, confirma la hipótesis 2 de absorción instantánea de hidrógeno. El valor límite por la derecha x_s (3 y 4), correspondiente a ensayos cuasi-estáticos, se explica a partir de la solución estacionaria (8) al problema de la difusión. En efecto, en ensayos cuasi-estáticos la solución se aproxima a la estacionaria, y la concentración de hidrógeno en cada punto es función unívoca de la tensión hidrostática. Así, la profundidad de la zona T.T.S. (zona de proceso o zona dañada por el hidrógeno) coincide con la del punto de tensión hidrostática máxima.

6. CONCLUSIONES

- 1) Se ha demostrado que la zona T.T.S. (*Tearing Topography Surface*) es la zona dañada o zona de proceso en fenómenos de fragilización por hidrógeno, y representa la zona de fractura o zona crítica a la hora de aplicar un criterio de fractura.
- 2) En la región de potenciales catódicos los resultados experimentales, y concretamente el tamaño de la zona T.T.S., son independientes del pH.
- 3) La profundidad T.T.S. es función del carácter catódico o negativo del potencial (creciente), de la carga máxima de fisuración por fatiga (decreciente), del tiempo hasta rotura (creciente) y de la geometría. Dichas relaciones se han explicado a partir de un nuevo modelo de difusión de hidrógeno en metales, en el cual la densidad de flujo depende no sólo del gradiente de concentración de hidrógeno, sino también del gradiente de tensión hidrostática.
- 4) Se ha obtenido el valor límite para la profundidad de la zona T.T.S. correspondiente a ensayos ultra-rápidos. Dicho valor, no nulo, confirma que la absorción del hidrógeno es prácticamente instantánea.
- 5) Se ha obtenido el valor asintótico para la profundidad de la zona T.T.S. correspondiente a ensayos cuasi-estáticos, que coincide con la del punto de tensión hidrostática máxima, lo cual ha sido explicado

teniendo en cuenta que en el caso estacionario la concentración de hidrógeno en cada punto es función unívoca de la tensión hidrostática.

7. REFERENCIAS

- [1] Thompson, A.W., Chesnutt, J.C. (1979). "Identification of a Fracture Mode: The Tearing Topography Surface". *Met. Trans.*, **10A**, pp. 1193-1196.
- [2] Costa, J.E., Thompson, A.W. (1982). "Hydrogen Cracking in Nominally Pearlitic 1045 Steel". *Met. Trans.*, **13A**, pp. 1315-1318.
- [3] Lancha, A.M. (1987). "Influencia del Trefilado en la Corrosión bajo Tensión de Aceros Eutectoides". Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid.
- [4] Toribio, J. (1987). "Fractura Elastoplástica de Alambres Entallados". Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid.
- [5] Toribio, J. (1987). "Fracture of Notched Wires in Inert and Aggressive Environments". Curso sobre Espectroscopía de Aniquilación de Positrones en Ciencia de Materiales. San Lorenzo del Escorial.
- [6] Lancha, A.M., Elices, M. (1987). "Influencia de las Tensiones Residuales en la Corrosión bajo Tensión de Aceros Eutectoides". *Anales de Mecánica de la Fractura*, **4**, pp. 379-388.
- [7] Lancha, A.M., Elices, M. (1988). "Effect of Residual Stress in Stress-Corrosion Cracking Testing with Pre-cracked Specimens". *Corrosion* **88**, pp. 95-98. N.A.C.E. Publishers.
- [8] Lancha, A.M., Elices, M. (1988). "Influence of Residual Stresses, Generated during Pre-cracking, in Stress Corrosion Tests". En *Failure Analysis. Theory and Practice*. (EMAS, Eds.), pp. 961-968.
- [9] Toribio, J., Elices, M. (1987). "Estudio Cinemático de la Fragilización por Hidrógeno en Alambres Entallados". *Anales de Mecánica de la Fractura*, **4**, pp. 389-404.
- [10] Toribio, J., Elices, M. (1988). "Slow Strain-Rate Technique Applied to Round-Notched Wires". *Corrosion* **88**, pp. 88-92, N.A.C.E. Publishers.
- [11] Toribio, J., Elices, M. (1988). "Effect of Local Strain in Stress Corrosion Testing", En *Failure Analysis. Theory and Practice* (EMAS, Eds.), pp. 301-303.
- [12] Toribio, J., Elices, M. (1988). "Importancia de la Difusión en el Transporte de Hidrógeno en Metales". *Anales de Ingeniería Mecánica*, **6** (3), pp. 33-38.
- [13] Toribio, J., Elices, M. (1989). "Importancia de la Velocidad de Deformación Local en la Fractura en Ambientes Agresivos". *Anales de Mecánica de la Fractura*, **6**, pp. 39-44.
- [14] Parkins, R.N., Elices, M., Sánchez-Gálvez, V., Caballero, L. (1982). "Environment Sensitive Cracking of Prestressing Steels". *Corrosion Science*, **22** (5), pp. 379-405.
- [15] Brown, B.F., Fujii, C.T., Dahlberg, E.P. (1968). "Methods for Studying the Solution Chemistry within Stress Corrosion Cracks". *J. Electrochem. Soc.*, **116**, pp. 218-219.
- [16] Kikuta, Y., Ochiai, S., Araki, T. (1972). "The Diffusivity of Hydrogen and its Effect on the Embrittlement of Steel". 1st. Int. Congress on Hydrogen in Metals. París.
- [17] Bockris, J.O'M., Subramanyan, P.K. (1971). "Hydrogen Embrittlement and Hydrogen Traps". *J. Electrochem. Soc.*, pp. 1114-1119.
- [18] Iino, M. (1985). "Trapping of Hydrogen by Sulfur-Associated Defects in Steel". *Met. Trans.*, **16A**, pp. 401-409.
- [19] Choo, W.Y., Lee, J.Y. (1983). "Effect of Cold Working on the Hydrogen Trapping Phenomena in Pure Iron". *Met. Trans. A*, **14**, pp. 1299-1305.
- [20] Leeuwen, H.P. (1974). "The Kinetics of Hydrogen Embrittlement: A Quantitative Diffusion Model". *Eng. Fract. Mech.*, **6**, pp. 141-161.
- [21] Astiz, M.A. (1985). "Estudio de la Difusión de Hidrógeno en Materiales Metálicos". *Anales de Mecánica de la Fractura*, **2**, pp. 107-111.
- [22] Astiz, M.A. (1987). "Hydrogen Diffusion Analysis in Metals". En *Computational Methods for Non Linear Problems*, (Taylor, C., Owen, B.R.J., Hinton, E., Eds.), pp. 271-299, Pineridge Press.
- [23] Astiz, M.A. (1988). "Numerical Evaluation of some Hydrogen Diffusion Models". *Corrosion* **88**, pp. 83-85, N.A.C.E. Publishers.
- [24] Bockris, J.O'M., Subramanyan, P.K. (1971). "A Thermodynamic Analysis of Hydrogen in Metals in the Presence of an Applied Stress Field". *Acta Metallurgica*, **19**, pp. 1205-1208.