

INFLUENCIA DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN EN LA FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE ALAMBRES ENTALLADOS DE ACERO EUTECTOIDE

D. Vergara¹, M. Lorenzo², V. Kharin¹ y J. Toribio¹

¹ Ingeniería de Materiales, Universidad de Salamanca, E.P.S., Avda. Requejo 33, 49022 Zamora
Tel: (980) 54 50 00; Fax: (980) 54 50 02, Correo-e: dvergara@usal.es

² Ingeniería Mecánica, Universidad de Salamanca, E.T.S.I.I. de Béjar, Avda. Fernando Ballesteros 2, 37700 Béjar (Salamanca)

RESUMEN

Se analizan ensayos de tracción a velocidad de extensión constante (TVEC) sobre probetas entalladas de acero perlítico eutectoide en un ambiente que facilita la fractura asistida por hidrógeno (FAH). Dichos ensayos se suponen los más idóneos para establecer el criterio cuantitativo de FAH en términos de las variables clave: tensiones, deformaciones y concentración de hidrógeno en el foco de FAH. En este marco conceptual, el efecto de velocidad de deformación en la FAH se relaciona con la acumulación de hidrógeno en los lugares potenciales de fractura, la cual se condiciona por los estados transitorios de tensiones. Se han realizado simulaciones numéricas de difusión de hidrógeno asistida por tensiones en las probetas durante los ensayos de TVEC para distintas velocidades de sollicitación y geometrías de entalla. Se han demostrado que a menores velocidades se alcanzan mayores concentraciones de hidrógeno en la zona de proceso de fractura, lo cual provocará mayor reducción de la resistencia. Asimismo, se ha puesto de manifiesto que el efecto de la geometría de la entalla para el desarrollo de FAH es una consecuencia del perfil del campo tensional (gradientes de tensiones) generado en torno a una entalla.

ABSTRACT

Constant-extension-rate tensile (CERT) tests on notched specimens of eutectoid pearlitic steels in an environment causing hydrogen assisted fracture (HAF) are analyzed. Such tests are supposed the best suited for establishing the quantitative criterion of HAF in terms of the key variables: stresses, strains and hydrogen concentration in the HAF locus. Within this conceptual framework, the effect of strain rate on HAF is related with the accumulation on hydrogen in prospective rupture sites, which is conditioned by transient stress-states. Numerical simulations of hydrogen diffusion assisted by stresses generated in the specimens during CERT tests are performed for various loading rates and notch geometries. It is demonstrated that under slower rates higher hydrogen concentrations are attained in the fracture process zone, which causes greater reduction of strength. In addition, it is shown that the role of notch geometry for the development of HAF is a consequence of the stress-field shape (stress gradients) generated near the notch.

ÁREAS TEMÁTICAS PROPUESTAS: Métodos Analíticos y Numéricos.

PALABRAS CLAVE: Fragilización por hidrógeno, Probetas entalladas, Simulación numérica.

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Los aceros eutectoides perlíticos se emplean en las estructuras de hormigón pretensado gracias a su elevada resistencia. Estos materiales se ven sometidos a menudo en servicio a los efectos del hidrógeno, bien producido de manera natural bajo condiciones ambientales [1,2], o bien al someterlos a protección catódica frente a la corrosión [3,4]. Dichas circunstancias causan en los metales un riesgo de fragilización por hidrógeno, conociéndose este fenómeno como fisuración (o fractura) asistida por hidrógeno (FAH). Este riesgo es especialmente elevado en los aceros perlíticos que son altamente sensibles al efecto dañino del hidrógeno.

Para garantizar el mejor rendimiento de los aceros de pretensado bajo las condiciones que posibilitan la

FAH, existen una serie de cuestiones que requieren aclaración, como, por ejemplo, la generación de hidrógeno en un ambiente determinado, la evaluación de la actividad del hidrógeno en la intercara acero-hormigón, la interacción del hidrógeno con el metal y su comportamiento en éste, y el propio efecto dañino de hidrógeno en el material. Por este motivo, para esclarecer los límites de seguridad, predecir la durabilidad o mejorar el rendimiento de los aceros de pretensado bajo la posibilidad de FAH, es necesario conocer los efectos del hidrógeno sobre el comportamiento del material, lo que puede ser caracterizado a través de la influencia de su concentración sobre el inicio y el avance de la fractura en el acero.

Para esclarecer los límites de seguridad de elementos estructurales con riesgo de FAH en términos de la

combinación de (i) la capacidad del ambiente de hidrogenar el material y de (ii) la situación tenso-deformacional en el elemento, que al fin y al cabo condiciona la FAH, y para comprender el propio mecanismo del efecto del hidrógeno sobre la fractura, se suelen utilizar los ensayos de tracción a velocidad de extensión constante (TVEC — *constant extension rate tensile tests*, CERT), siendo una de las formas de TVEC la sollicitación de probetas entalladas [3-6]. Allí, la reducción de la carga de rotura a causa del hidrógeno, comparando ésta con la de aire, se considera como indicador del grado de sensibilidad de un material al hidrógeno [5,6], aunque, debido a la ambigüedad de este tipo de ensayos, no es posible emplear tales resultados como una característica cuantitativa del comportamiento del material *per se*: los valores de la carga de rotura bajo los efectos de FAH suelen manifestar amplia variabilidad, en particular, en función de la velocidad de sollicitación y de la geometría de las entallas. Este inconveniente puede resolverse mediante una evaluación de la concentración local de hidrógeno en el foco de FAH, junto con relevantes variables mecánicas como las tensiones o las deformaciones, lo cual establece el criterio de FAH.

Particularmente, los ensayos TVEC sobre probetas entalladas permiten localizar los focos de FAH al conocer la disposición de tensiones y deformaciones extremas en las probetas entalladas [3-6], y por consiguiente, revelar datos sobre las variables que rigen los micromecanismos de fractura [5]. A su vez, esto facilita una cuantificación de la combinación crítica de la actividad de hidrógeno (de su concentración) y de variables mecánicas (tensiones y deformaciones locales) en el foco de FAH, i.e., establecer el criterio de iniciación de éste [3,4,6]. Obviamente, para lograr tal objetivo es imprescindible (i) localizar el foco de FAH, lo que se puede conseguir empleando las técnicas de metalografía de secciones de probetas a punto de romperse y de fractografía [3-5], y (ii) determinar las magnitudes locales de todas las variables involucradas — concentración de hidrógeno junto con las tensiones y deformaciones. Las últimas — las variables mecánicas en probetas entalladas — se pueden definir con una exactitud satisfactoria empleando métodos y códigos de simulación numérica de la evolución de estados tenso-deformacionales en sólidos elastoplásticos, tal como se emplearon con éxito en anteriores análisis de FAH [3-6], para este fin.

Por otro lado, la cuantificación de hidrogenación del metal en el foco de FAH tropieza con mayores dificultades, que en la mayoría de los citados análisis no han logrado superarse. Como consecuencia, en éstos se establecían correlaciones entre los eventos de FAH y las correspondientes variables mecánicas, por un lado, y la concentración promedia o remota de hidrógeno previamente inyectado en el metal, por otro [3,4]. El establecimiento de una correlación directa entre FAH y la concentración local de hidrógeno en su foco sigue

resultando un estudio de gran dificultad, la cual radica en la necesidad de evaluar de una manera fiable la concentración local de hidrógeno en el mismo foco de FAH. Además, para interpretar la dependencia de la carga de rotura de probetas entalladas sometidas a ensayos TVEC bajo los efectos del hidrógeno, es necesario conocer la distribución de la concentración de éste durante el transcurso de dicho ensayo [5].

Como el transporte de hidrógeno en los metales hacia los focos de FAH es un proceso condicionado por los campos de tensiones y deformaciones plásticas [7], los cuales son transitorios en los ensayos TVEC, entre los más avanzados códigos de uso general de simulación numérica de problemas acoplados de multifísica no existe todavía ninguno que ofrezca las opción de cálculo de la evolución de la difusión asistida por los campos mecánicos transitorios. Sin embargo, recientemente se han realizado sendas modelizaciones numéricas de difusión de hidrógeno asistida por las tensiones en probetas entalladas durante TVEC para estados previos de hidrogenación uniforme [6]. Siendo esto sólo el inicio de tales análisis numéricos, esta tarea todavía está lejos de completarse.

En el presente trabajo se emplea el desarrollo de una aplicación propia expuesta anteriormente [8] para los problemas de difusión asistida por tensiones transitorias basada en el método de elementos finitos y realizada como suplemento a un código de uso general para problemas no-lineales de mecánica de sólidos, con el cual se obtienen los datos necesarios sobre el campo de tensiones en las probetas entalladas sometidas a TVEC. Con esta aplicación se ha realizado la modelización de acumulación de hidrógeno en las probetas entalladas de acero eutectoide perlítico en el transcurso de TVEC a distintas velocidades de sollicitación. De este modo se ha demostrado la dependencia del nivel de hidrogenación en las zonas de origen potencial de FAH con dicha velocidad. A menores velocidades de sollicitación se alcanzan mayores concentraciones de hidrógeno en la zona de proceso de fractura, lo cual provoca una reducción de la resistencia. Asimismo, se ha puesto de manifiesto que el efecto de la geometría de la entalla se puede interpretar como una consecuencia de la configuración del campo tensional correspondiente (gradientes de tensiones) para el fenómeno de FAH.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Con el fin de verificar los orígenes de la dependencia de la FAH con la velocidad de sollicitación, se pretende evaluar la acumulación de hidrógeno a lo largo del tiempo t en ensayos de TVEC realizados con probetas entalladas de acero inmersas en un ambiente que actúa como fuente de hidrógeno. En las condiciones más típicas de funcionamiento de materiales estructurales bajo riesgo de FAH, el mecanismo dominante del

transporte de hidrógeno hacia los focos potenciales de FAH [7] es el fenómeno de difusión. En el caso de campos mecánicos no-homogéneos, la difusión se ve asistida por las tensiones de acuerdo a la siguiente ecuación [5,7]:

$$\frac{\partial C(\mathbf{x},t)}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} C(\mathbf{x},t) - \frac{V_H}{\mathcal{R}T} \operatorname{grad} \sigma(\mathbf{x},t) \operatorname{grad} \sigma(\mathbf{x},t) \quad (1)$$

donde C es la concentración de hidrógeno, \mathbf{x} el vector de coordenadas espaciales, D el coeficiente de difusión, V_H el volumen parcial molar de hidrógeno en el metal, σ el campo de tensión hidrostática, \mathcal{R} la constante universal de los gases, y T la temperatura. Las probetas se consideran libres de hidrógeno antes del inicio del ensayo, así que la condición inicial para la concentración se considera nula:

$$C(x,t)|_{t=0} = 0 \quad (2)$$

Se supone que la interacción con el ambiente corresponde al equilibrio entre la actividad termodinámica del hidrógeno en el exterior y en la superficie S_{eq} de entrada en el metal, que se expresa por la condición de contorno [7]:

$$C(\mathbf{x},t) = C_{eq}(\mathbf{x},t) = C_0 \exp\left(\frac{V_H \sigma(\mathbf{x},t)}{\mathcal{R}T}\right) \text{ para } \mathbf{x} \in S_{eq} \quad (3)$$

donde la actividad de hidrógeno en el sistema se representa por medio de su concentración C_0 que se establece en el material libre de tensiones y deformaciones en equilibrio con el ambiente [7]. C_0 se puede definir a partir de datos experimentales sobre la penetrabilidad P de hidrógeno a través de material bajo las condiciones dadas de hidrogenación, siendo esta penetrabilidad $P = DC_0$ por definición. Obviamente, el campo de tensión hidrostática σ debe determinarse a partir de la simulación de la sollicitación de la probeta elegida, i.e., mediante la resolución del correspondiente problema elastoplástico de mecánica de sólidos.

Se han elegido probetas de geometría cilíndrica de diámetro d , con una entalla axisimétrica de profundidad A y radio en su fondo R (figura 1), que son utilizadas frecuentemente para ensayos de FAH [3-5] por considerarlas las más adecuadas para este fin [9]. Éstas se someten a TVEC aplicando en los extremos remotos de la entalla una velocidad de desplazamiento axial \dot{u}_R constante. Gracias a la simetría axial de la geometría y a las condiciones inicial (2) y de hidrogenación (3), y suponiendo un material isotrópico, el análisis puede ser limitado a un problema axisimétrico de mecánica y transporte en coordenadas cilíndricas (r,z) , que además, gracias a la simetría de la entalla, se puede reducir a un problema de contorno para media probeta (figura 1, abajo) con condiciones de

contorno correspondientes a la simetría en respectivos bordes S_f del dominio a analizar. Respecto a estos últimos, aparte de las condiciones obvias de simetría mecánica en S_f , la simetría de difusión se representa en términos de flujo de hidrógeno J :

$$J|_{S_f} = 0 \quad (4)$$

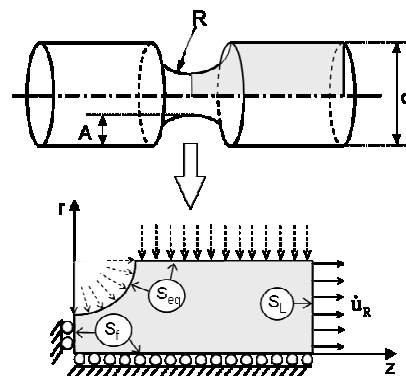


Figura 1. Esquemas de la probeta analizada (arriba) y del correspondiente problema de contorno de mecánica y transporte (abajo).

Para resolver este problema acoplado de mecánica y difusión se adopta el procedimiento numérico conforme a lo expuesto anteriormente [8]. En éste, se combina un código convencional para la resolución numérica de problemas no-lineales mecánicos respecto al campo elastoplástico tenso-deformacional por el método de elementos finitos, con otro desarrollado especialmente para el problema de difusión asistida por las tensiones transitorias. En ambas fases se emplea la misma malla de elementos finitos.

Con el uso de las mencionadas herramientas numéricas se prosigue la simulación numérica de los procesos conducentes a FAH en las probetas entalladas, bajo TVEC. Se ha modelizado el alambrcn de acero eutectoide (C 0,75%, Mn 0,67%, Si 0,20%, P 0,009%, S 0,009%, Cr 0,187%, V 0,053%), material que ya fue estudiado anteriormente en ambiente inocuo [9,10]. Éste tiene un módulo de Young de 197 GPa, un límite elástico de 720 MPa, una tensión de rotura en aire de 1270 MPa. Su curva maestra de comportamiento elastoplástico en términos de tensión y deformación plástica equivalente, σ_{eq} y ϵ_{eq} , que se ha empleado en los cálculos de los estados tenso-deformacionales, se representa en la figura 2. De acuerdo con referencias previas [11,12], se han empleado los siguientes valores para las constantes relevantes de interacción metal-hidrógeno: $D = 6.6 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ y $V_H = 2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Las probetas en cuestión tienen $d = 12 \text{ mm}$. Las geometrías de entalla analizadas corresponden a las proporciones empleadas en otros estudios realizados con el mismo tipo de acero por otros investigadores [5,9,10]: $R/d = 0,03$ con $A/d = 0,1$ (entalla A) y $0,3$ (entalla B).

Para simular el ensayo TVEC, se ha trabajado con tres velocidades de deformación distintas $\dot{u}_R = 0,1, 0,01$ y $0,001$ mm/min.

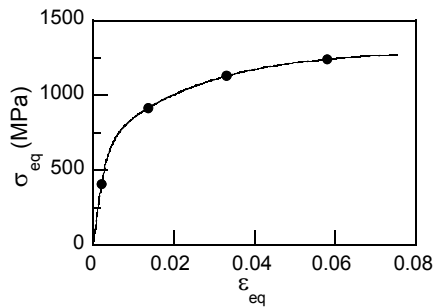


Figura 2. Curva tensión-deformación del acero.

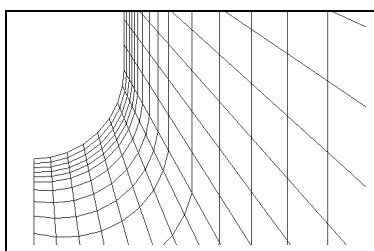


Figura 3. Detalle de la malla en la entalla.

Para realizar los cálculos por medio del método de los elementos finitos se han empleado elementos lineales. En la figura 3 se representa un detalle de la malla en las cercanías de la entalla, que es la zona de mayor interés desde el punto de vista de FAH. Esto se debe a que es allí donde se localizan las mayores tensiones hidrostáticas [9,10] y, por lo tanto, el hidrógeno tiende a acumularse en esta zona conforme a la ecuación (1).

3. RESULTADOS NUMÉRICOS

Suponiendo el comportamiento constitutivo del material intrínsecamente independiente del tiempo (y de la velocidad de sollicitación), se ha representado en la figura 4 la evolución de los campos tenso-deformationales en las probetas analizadas durante TVEC, en función de tiempo de ensayo hasta la rotura en ambiente inocuo (aire) t_f . Este tiempo de referencia se obtiene a partir de los datos experimentales sobre el desplazamiento terminal de fractura en aire u_{Rf} [10], siendo aplicado en este estudio para determinadas velocidades de sollicitación \dot{u}_R , i.e., $t_f = u_{Rf} / \dot{u}_R$. Para las probetas con entallas de geometrías A y B, los ensayos realizados en aire dan, respectivamente, $u_{Rf}(A) = 0,4$ y $u_{Rf}(B) = 0,13$ mm [10].

Para representar el resultado de los cálculos de la concentración de hidrógeno con un mejor enfoque a FAH, se han tenido en cuenta datos previos experimentales (figura 5) sobre comportamiento en FAH de idénticas probetas de acero eutectoide perlítico semejante al considerado en este trabajo [5]. Los tiempos de rotura bajo los efectos de hidrógeno t_{FAH} ,

dependiendo de la velocidad de tracción, formaron para ambas geometrías prácticamente las mismas fracciones del tiempo de rotura de éstas en el aire, cuyo valor promedio $t_{FAH}/t_f \approx 0,5$ (figura 5). Determinando la zona de proceso de FAH como la extensión de la zona TTS, x_{TTS} , revelada en los análisis fractográficos de probetas mencionadas [5], se puede estimar la posición del foco de FAH con su respectiva profundidad desde el fondo de entalla x_{FAH} , resultando para ambas probetas tipo A y B, $x_{FAH}(A) \approx 200$ μm y $x_{FAH}(B) \approx 100$ μm , respectivamente. Entonces, los datos de mayor interés pueden ser los obtenidos en el cálculo de la concentración en torno a los tiempos indicados de difusión y en la zona de localización de los focos potenciales de FAH.

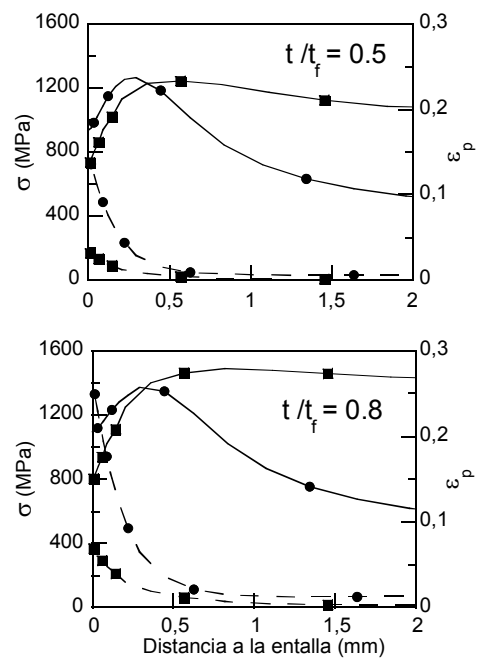


Figura 4. Tensiones hidrostáticas σ (líneas continuas) y de deformaciones plásticas equivalentes ε_p (líneas discontinuas) a lo largo del eje de entalla en probetas de geometría A (círculos) y B (cuadrados) a los tiempos de ensayo indicados.

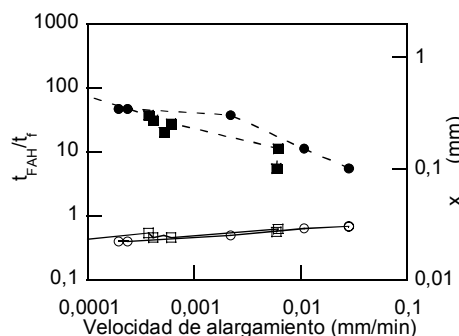


Figura 5. Datos experimentales [5] sobre la extensión de TTS (puntos sólidos) y tiempos relativos de FAH (puntos huecos) para las probetas entalladas de tipo A (círculos) y B (cuadrados).

Los gráficos en la figura 6 muestran los efectos de la configuración del campo de tensiones, condicionada por la geometría de entalla, y de la velocidad de sollicitación sobre la distribución de concentración de hidrógeno bajo el fondo de entalla, al tiempo de difusión correspondiente al esperado inicio de FAH bajo TVEC, estimado a base de los experimentos citados en el párrafo anterior [5].

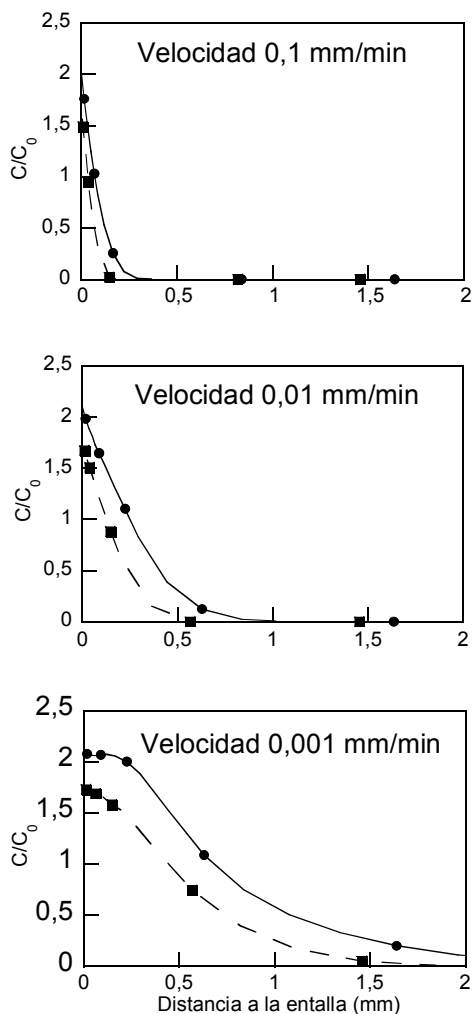


Figura 6. Distribución de concentración de hidrógeno bajo el fondo de entalla en las probetas con geometría de entalla tipo A (líneas continuas) y tipo B (líneas discontinuas), para el tiempo de difusión $t/t_f = 0,5$ a las velocidades de sollicitación indicadas.

Los gráficos de la figura 7 representan los efectos de la velocidad de sollicitación sobre la evolución de la concentración de hidrógeno en torno a los supuestos focos de HAF, x_{FAH} , para distintas configuraciones del campo de tensiones generadas en probetas con entallas A y B. Además, en estos gráficos se comparan dichas evoluciones con la hidrogenación del metal en ensayos ultra-lentos, i.e., cuando para cada instante de sollicitación se mantiene el equilibrio entre la actividad de hidrógeno en el ambiente (representada por C_0) y la concentración acumulada en el metal, que depende de la distribución instantánea de tensiones en éste. Este

estado de hidrogenación en equilibrio con el ambiente se determina conforme a la ecuación (3) considerada para todo el sólido en cuestión, i.e., para todo x .

Obviamente, cuando todas las demás circunstancias de ensayo sean iguales, la concentración de hidrógeno en las cercanías de la punta de entalla aumenta a medida que la velocidad de deformación es menor. Esto se corresponde perfectamente con las expectativas que se derivan de la suposición de que el transporte de hidrógeno hacia los focos de FAH esta gobernado por su difusión en el metal: a menores velocidades de sollicitación hay más tiempo de difusión de hidrógeno, y por consiguiente, se alcanzan mayores concentraciones de éste para cada nivel instantáneo de carga. A menor velocidad de deformación la concentración de hidrógeno se aproxima más al nivel máximo termodinámicamente admisible (y alcanzable), $C(x,t) \rightarrow C_{eq}(x,t)$, y esto sucede mas rápido para menores profundidades de penetración de hidrógeno.

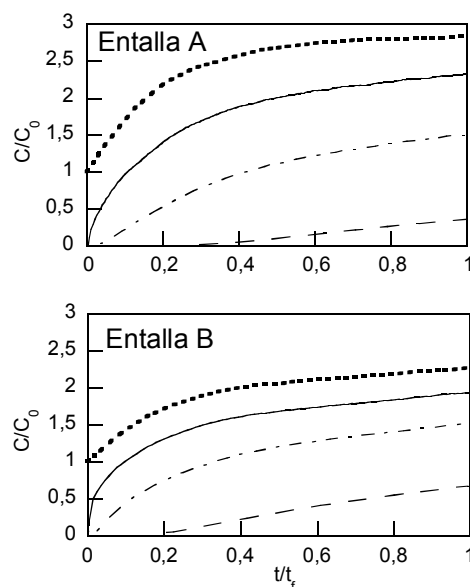


Figura 7. Evolución de la concentración en las probetas de geometrías A y B en torno a los respectivos lugares estimados de inicio de FAH, x_{FAH} , para las velocidades de TVEC de 0,001 (línea continua), 0,01 (línea punto-raya) y 0,1 (línea discontinua) mm/min junto con la concentración termodinámicamente admisible de equilibrio C_{eq} (línea de puntos).

4. CONCLUSIONES

Se han analizado numéricamente ensayos típicos de fragilización por hidrógeno de aceros eutectoides en ambiente agresivo bajo distintas velocidades de extensión de probetas cilíndricas entalladas. Con el fin de interpretar los efectos de la velocidad y de la geometría de entalla sobre la resistencia del acero a FAH, se han realizado simulaciones de la evolución del campo denso-deformacional y de la distribución del hidrógeno en las probetas durante el ensayo.

Conforme a las soluciones numéricas de difusión de hidrógeno asistida por las tensiones transitorias durante el ensayo, el nivel de hidrogenación para cada nivel determinado de sollicitación mecánica (y su correspondiente campo tenso-deformacional) resulta más elevado a menores velocidades de ensayo. Esto explica el aumento de resistencia de metal bajo fragilización por hidrógeno a velocidades de sollicitación elevadas, que habitualmente es observado.

Asimismo, se ha puesto de manifiesto que el efecto de la geometría de la entalla se puede interpretar como una consecuencia de la configuración (magnitudes y gradientes) del campo tensional correspondiente para el fenómeno de difusión de hidrógeno asistida por las tensiones, con las consecuencias pertinentes para la fractura.

En combinación con la identificación de la *posición del foco de fractura* asistida por hidrógeno por medios metalográficos o fractográficos de las probetas entalladas, los resultados generados para el *estado tenso-deformacional* y la *concentración de hidrógeno* durante el ensayo proporcionan la posibilidad de definir el criterio cuantitativo de fractura asistida por hidrógeno en términos de la combinación crítica de las tres variables claves mencionadas. Este criterio abre el camino para la evaluación del comportamiento mecánico de elementos estructurales bajo los efectos dañinos del hidrógeno.

AGRADECIMIENTOS

La investigación fue realizada con la ayuda del Ministerio de Ciencia y Tecnología (Proyecto MCYT-FEDER MAT2002-01831), Ministerio de Educación y Ciencia (Proyecto BIA2005-08965), Junta de Castilla y León (Proyectos SA078/04 y SA067A05), y Fundación "Memoria de D. Samuel Solórzano Barruso".

REFERENCIAS

- [1] Valiente, A., Elices, M., Premature failure of prestressed steel bars. *Eng. Failure Anal.*, 1998, **5**, 219-227.
- [2] Bergsma, F., Boon, J.W., Etienne, C.F., Détermination de la sensibilité des aciers précontrains à la fragilisation par l'hydrogène. *Rev. de Métallurgie.*, 1978, **75**, 153-164.
- [3] Enos, D.G., Williams, A.J., Scully, J.R., Long-term effects of cathodic protection of prestressed concrete structures: hydrogen embrittlement of prestressing steel. *Corrosion*, 1997, **53**, 891-908.
- [4] Enos, D.G., Scully, J.R., A critical-strain criterion for hydrogen embrittlement of cold-drawn, ultrafine pearlitic steel. *Metall. Mater. Trans.*, 2002, **A33**, 1151-1166.
- [5] Toribio, J., Lancha, A.M., Elices, M., Macroscopic variables governing the microscopic fracture of pearlitic steels. *Mater. Sci. and Eng.*, 1991, **A145**, 167-177.
- [6] Wang, M., Akiyama, E., Tsuzaki, K., Crosshead speed dependence of the notch tensile strength of a high strength steel in the presence of hydrogen. *Scr. Mat.*, 2005, **53**, 713-718.
- [7] Toribio, J., Kharin, V., Evaluation of hydrogen assisted cracking: the meaning and significance of the fracture mechanics approach. *Nucl. Eng. and Des.*, 1998, **182**, 149-163.
- [8] Vergara, D., Lorenzo, M., Kharin, V., Toribio, J., Two-dimensional numerical modeling of hydrogen diffusion assisted by stress and strain. *Anales Mec. Fract.*, 2005, **22**, 87-92.
- [9] Toribio, J., Ayaso, F.J., Optimisation of the round-notched specimen for hydrogen embrittlement testing of materials. *J. Mater. Sci. Lett.*, 2004, **39**, 4675-4678.
- [10] Ayaso, F.J., *Fractura de alambres entallados de acero eutectoide progresivamente trefilado*. Tesis Doctoral, A Coruña, 2001.
- [11] Lillard, R.S., Enos, D.G., Scully, J.R., Calcium hydroxide as a promoter of hydrogen absorption in 99.5% Fe and a fully pearlitic 0.8% C steel during electrochemical reduction of water. *Corrosion*, 2000, **56**, 1119-1132.
- [12] Hirth, J.P., Effects of hydrogen on the properties of iron and steel. *Met. Trans.*, 1980, **11A**, 861-890.