

ANÁLISIS DE LOS PROCESOS DE FRACTURA EN PRESENCIA DE HIDRÓGENO DE ACEROS RESISTENTES AL MEDIO ÁCIDO

E. Saldaña, R. Lezcano, F.J. Belzunce y C. Rodríguez

Universidad de Oviedo
E.T.S. de Ingenieros Industriales de Gijón
Campus universitario, 33203 Gijón

Resumen. Los diferentes grados de aceros de la clase API se utilizan en la construcción de gaseoductos, reactores y utillaje diverso de la industria petroquímica, especialmente en aquellas aplicaciones que requieren un buen comportamiento en presencia de fluidos ácidos, susceptibles de promover la fragilización por hidrógeno de los aceros. En este trabajo se ha analizado el comportamiento mecánico y la resistencia a la fisuración en medio ácido de aceros API grado X-52 de microestructura ferrito-perlítica elaborados por ACERALIA. En primer lugar se realizó su caracterización mecánica y microestructural y se determinaron sus curvas de resistencia J-R. Se realizó igualmente una exhaustiva caracterización de los fenómenos de agrietamiento por hidrógeno de acuerdo con la normativa NACE (ensayos HIC) en medios de pH 5 y 3.5, estudiándose y justificándose tanto la localización y progresión del daño a través de la microestructura de los aceros como la resistencia residual a tracción y la variación de su tenacidad tras una permanencia prolongada en los medios ricos en hidrógeno.

Abstract. Different API steels grades are used to the manufacture of pipelines, chemical reactors and other related equipment in petrochemical industries, especially in those applications where a good behaviour in the presence of acid media, susceptible of hydrogen induced cracking, is required. The mechanical and fracture behaviour and the resistance to hydrogen induced cracking of ferrite-pearlite API X-52 steels, produced by ACERALIA, was analysed in this work. Firstly, the microstructural and mechanical characterization and fracture behaviour (J-R curves determination) was performed. A whole characterization of hydrogen induced cracking (HIC), according to NACE standard, in two different media (pH 5 and 3.5) was also made and damage situation and growth pattern along the steel microstructure was evaluated. Finally, the residual tensile strength and toughness after a prolonged immersion in high hydrogen containing media was determined and justified.

1. INTRODUCCIÓN

Las condiciones de operación de los gaseoductos y oleoductos utilizados para el transporte de fluidos combustibles en todo el mundo son día a día más exigentes. Actualmente se están explotando campos de gas y petróleo con contenidos crecientes en H_2S y CO_2 , y en ambientes de trabajo más severos (regiones árticas, aguas profundas, etc.) y también se están utilizando presiones y espesores de pared cada vez más elevadas y diámetros de tubería mayores, con el fin de incrementar la eficiencia del transporte. Todo ello requiere utilizar aceros mejorados con una buena resistencia mecánica y tenacidad, alta soldabilidad y excelente comportamiento en medios ácidos agresivos [1].

Por otro lado, desde los años 50 han ocurrido importantes accidentes en la industria del gas y del petróleo relacionados con el uso de aceros de baja aleación en presencia de H_2S , que ha motivado el desarrollo de una amplia investigación en este área [1,2]. Actualmente se conocen diferentes mecanismos que pueden dar lugar al deterioro progresivo de los

aceros que se utilizan en estas aplicaciones. Entre ellos cabe destacar la fisuración inducida por el hidrógeno (HIC), el agrietamiento bajo tensión inducido por la presencia de sulfuros (SSC) y la fisuración por hidrógeno orientada por la presencia de tensión (SOHIC). En este trabajo analizaremos principalmente el fenómeno de HIC.

El proceso de agrietamiento inducido por el hidrógeno (HIC) consta de varias etapas. En primer lugar el hidrógeno procedente de la reacción de corrosión entre el medio ácido y la superficie del acero, se disocia y es absorbido por ésta en forma atómica. A continuación el hidrógeno difunde a través de la microestructura del acero e interfiere con las trampas microestructurales presentes, donde va siendo atrapado (inclusiones no metálicas, carburos, carbonitruros, dislocaciones, juntas de grano, etc.). Finalmente cuando, en virtud de la recombinación de los átomos de hidrógeno en hidrógeno molecular, la presión interna local en las trampas sobrepasa un determinado valor límite, se nuclea una grieta, que crece con la llegada de más hidrógeno atómico. Muchos estudios previos han demostrado que las trampas más peligrosas, donde se

inicia el proceso de agrietamiento debido al hidrógeno, son las intercaras inclusión-matriz (especialmente peligrosas cuando aquéllas tienen forma alargada, MnS normalmente) y la presencia de zonas frágiles segregadas [1,2,3,4].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El acero utilizado en este trabajo es un grado API X-52 fabricado por ACERALIA S.A. Esta empresa nos suministró dos chapas procedentes de dos coladas distintas, que denominaremos 6A y 9A, cuya composición química se presenta en la Tabla 1. Puede observarse que la composición química de las dos coladas es muy parecida

Tabla 1. Composición química de las coladas de acero API X-52

Acero	%C	%Si	%Mn	%P	%S
6A	0.06	0.28	1.06	0.012	0.002
9A	0.06	0.24	1.05	0.014	0.001
Acero	%Cu	%Ti	%Nb	%V	%Al
6A	0.28	0.002	0.032	0.047	0.043
9A	0.26	0.011	0.042	0.049	0.033

Ambos aceros fueron defosforados, desulfurados y tratados con calcio antes de su colada con el fin de reducir y globulizar su población de inclusiones. A continuación, tras un proceso de colada continua, sufrieron un proceso termomecánico de laminación controlada y finalmente las chapas obtenidas, de aproximadamente 17 mm de espesor, se dejaron enfriar al aire.

Tras un minucioso examen microscópico en el que se utilizaron técnicas de microscopía óptica y electrónica de barrido, se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente, sobre probetas longitudinales y transversales, y ensayos de fractura sobre probetas compactas (con entallas laterales para asegurar la triaxialidad del estado tensional impuesto) del espesor nominal de la chapa. Estas últimas probetas fueron preagrietadas por fatiga bajo una relación de carga $R=P_{\min}/P_{\max}=0.1$. Las curvas J-R se obtuvieron utilizando el método uniprobeta de acuerdo con la norma ESIS P2-92 [5]. El crecimiento estable de la grieta se determinó a partir de la medida de la variación de la flexibilidad observada en descargas y cargas sucesivas realizadas en el curso de cada ensayo. Se utilizó igualmente la técnica del tintado progresivo para situar el frente de la grieta en dos posiciones intermedias del ensayo [6]: alcanzado un cierto nivel de carga, se paraba el ensayo y se marcaba el frente de grieta, primero con pintura y luego con laca transparente. Los dos frentes de grieta marcados, junto con el que define su posición final, una vez terminado el ensayo, nos permiten, mediante una correlación lineal, recalcular los valores del tamaño de la grieta medidos

con la técnica de la flexibilidad. Además, se utilizaron tres probetas para caracterizar cada uno de los aceros.

Para la valoración de la susceptibilidad de los aceros al agrietamiento en medios ácidos, ricos en hidrógeno, se utilizó el ensayo descrito en la norma NACE TM0284-96 [7], que consiste en determinar el grado de agrietamiento generado en probetas de 100x20 mm y el espesor nominal de la chapa tras mantenimiento durante 96 horas en un medio acuoso salino saturado en gas H_2S (25°C). Se utilizaron dos soluciones distintas de pH respectivos 5 y 3.5. Se ensayaron 3 probetas de cada acero, extraídas en la dirección longitudinal de regiones situadas en el borde, centro y a 1/4 del ancho de la chapa. Una vez finalizado el ensayo, se cortaron 9 secciones equidistantes en cada probeta, se prepararon metalográficamente y se determinó en cada una de ellas el parámetro CLR, definido, en %, como el cociente entre la suma de las longitudes de las grietas medidas en cada sección y el ancho (20 mm) de la misma. Se determinó igualmente la localización de las grietas en relación al espesor de las probetas.

Se realizaron ensayos de tracción y de fractura, sobre probetas compactas, tras ser inmersas durante 96 horas en la solución NACE saturada en H_2S de pH 3.5 y también se determinó el factor de intensidad de tensión umbral K_{th} en este mismo medio al ensayar, además, durante 96 horas, probetas tipo DCB, precargadas con un factor de intensidad de tensión de 100 MPa \sqrt{m} . Por último se realizó el examen fractográfico, macroscópico y utilizando el microscopio electrónico de barrido, de las probetas utilizadas en todos los ensayos descritos.

3. RESULTADOS

3.1. Microestructura

La figura 1 muestra la microestructura típica de ambas coladas de acero API X-52. Se trata de aceros ferrito-perlíticos de grano fino y estructura bandeada. La Tabla 2 da cuenta de los parámetros metalográficos medios valorados en el examen realizado (tamaño de grano ferrítico, fracción volumétrica de perlita y separación interlamina de la perlita), así como la dureza Vickers medida en ambos aceros. Se han detectado pequeñas variaciones de todos estos parámetros entre la superficie y la región central de las chapas, motivadas por la influencia que tiene la velocidad de enfriamiento (enfriamiento al aire tras la laminación) sobre los citados parámetros.

Las diferencias observadas entre las dos coladas de acero X-52 no se consideran significativas, como tampoco lo eran las diferencias en la composición química de ambos aceros, que se habían mostrado en la Tabla 1.

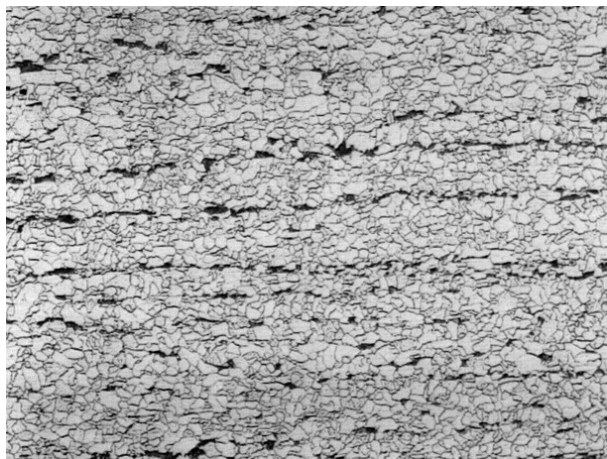


Fig. 1. Microestructura general del acero 9A (x216)

Tabla 2. Parámetros microestructurales de los aceros API X-52

Acero	ϕ grano	V_p	t_p	HV
6A	11 μm	4%	0.11 μm	155
9A	8 μm	5%	0.12 μm	152

También se determinó, utilizando técnicas manuales de microscopía óptica, la fracción volumétrica media de inclusiones, para lo que se separaron éstas en tres rangos de distinto tamaño, las mayores de 10 μm , las menores de 3 μm y el grupo intermedio de inclusiones cuyo tamaño está comprendido entre 3 y 10 μm . La Tabla 3 da cuenta de los resultados obtenidos en estos análisis. Todas las inclusiones eran de morfología globular y, de acuerdo con el examen realizado con la microsonda electrónica, se trataba mayoritariamente de sulfuros y oxisulfuros mixtos de calcio, magnesio, manganeso y aluminio.

Tabla 3. Recuento inclusionario (%)

Acero	> 10 μm	3-10 μm	< 3 μm	Total
6A	0.025	0.050	0.025	0.100
9A	----	0.045	0.020	0.070

El recuento de inclusiones arroja una cierta diferencia entre los dos aceros X-52, ya que la fracción volumétrica de inclusiones, en todos los rangos de tamaños, es mayor en el acero 6A, lo que se justifica en virtud del superior contenido en azufre de este acero (véase la Tabla 1). De cualquier manera, los contenidos de azufre de ambos aceros son muy bajos (0.001 y 0.002% respectivamente).

3.2. Propiedades mecánicas y comportamiento a fractura

La Tabla 4 muestra los resultados de los ensayos de tracción realizados sobre las dos chapas, tanto en la dirección longitudinal (L) como en la dirección transversal (T). Se han incluido también en esta tabla los resultados de tracción medidos en el acero 9A tras

inmersión en el medio NACE, que se comentarán en el subapartado siguiente.

Tabla 4. Propiedades mecánicas a tracción

Acero	σ_{ys} (MPa)	σ_R (MPa)	A (%)	ϵ_u (%)	Z (%)
6A-L	384	461	38	19	74
6A-T	393	466	33	18	77
9A-L	387	468	36	18	76
9A-T	391	474	38	18	75
9A-TNace	410	479	31	17	78

Se destaca que no se han observado diferencias significativas entre las dos direcciones de ensayo (longitudinal y transversal) y que las propiedades a tracción medidas en ambas coladas son prácticamente idénticas.

La figura 2 muestra la variación del parámetro J con el incremento del tamaño de la grieta (curvas J-R) obtenidas con los aceros 6A y 9A. En la misma curva se ha representado también la curva J-R obtenida con el acero 9A tras inmersión en el medio NACE, que se comentará en el subapartado siguiente.

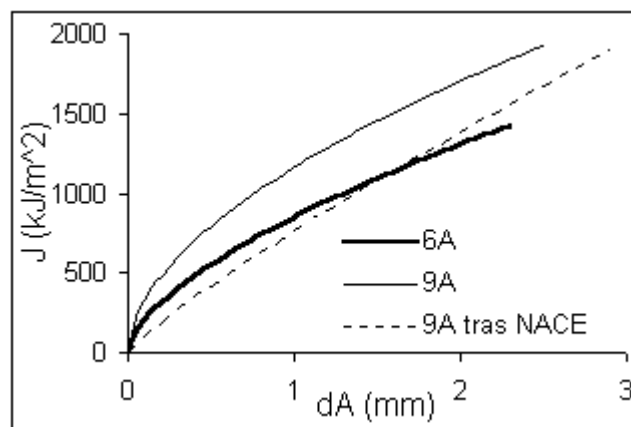


Fig. 2. Curvas J-R de los aceros X-52, al aire y tras inmersión en el medio NACE

3.3. Ensayos de susceptibilidad al agrietamiento en medio ácido

Tal y como se comentó en el apartado 2, los ensayos de susceptibilidad al agrietamiento por hidrógeno se efectuaron en dos medios distintos, de pH respectivos 5 y 3.5 y la evaluación del agrietamiento se realizó en cada acero sobre 27 secciones (3 probetas x 9 secciones), tras 96 horas de inmersión en los respectivos medios, por lo que se ha dispuesto de un número de medidas suficientemente alto como para realizar una evaluación estadística de los resultados y poder valorar así con una cierta fiabilidad la dispersión de los mismos.

En ninguna de las probetas de las dos coladas se ha detectado la presencia de grieta alguna en los ensayos

realizados en el medio de pH 5. Por el contrario, la figura 3 muestra el valor del parámetro CLR obtenido en los ensayos realizados en el medio de pH 3.5 frente a la probabilidad acumulada, en el caso de las coladas 6A y 9A. En primer lugar se destaca la gran variabilidad que muestra este parámetro (valores individuales del índice CLR medido en las diferentes secciones variables entre 0 y 37% en el acero 6A y entre 0 y 17% en el 9A), lo que es una característica normalmente observada en estos ensayos [8] y, por otro, también se observa con nitidez el diferente comportamiento de las dos coladas de acero X-52: la colada 6A muestra unos valores del parámetro CLR muy superiores a los de la colada 9A; concretamente, el valor medio del índice de agrietamiento CLR obtenido al computar los 27 valores individuales medidos es 10% para el acero 6A y 1% para el 9A. Debe tenerse en cuenta que determinadas especificaciones y/o normas de fabricación están exigiendo en la actualidad el uso de aceros con valores medios del parámetro CLR inferiores a 15, 10 o incluso 5, en el caso de las más actuales [9,10]. A la vista de los análisis mostrados con anterioridad, este diferente comportamiento solo cabe atribuirlo al diferente contenido inclusionario de ambos aceros.

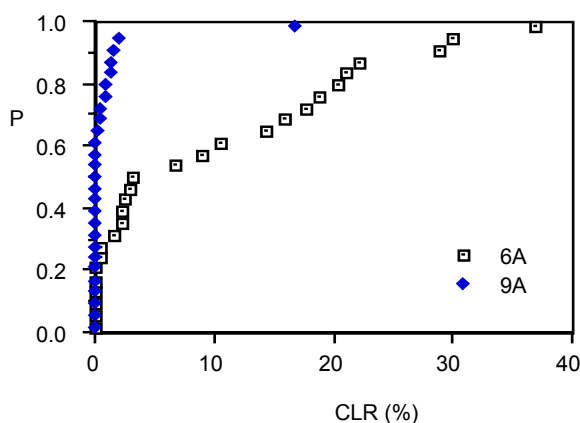


Fig. 3. Variación estadística del parámetro CLR medido en los aceros 6A y 9A tras 96 horas de inmersión en el medio de pH 3.5.

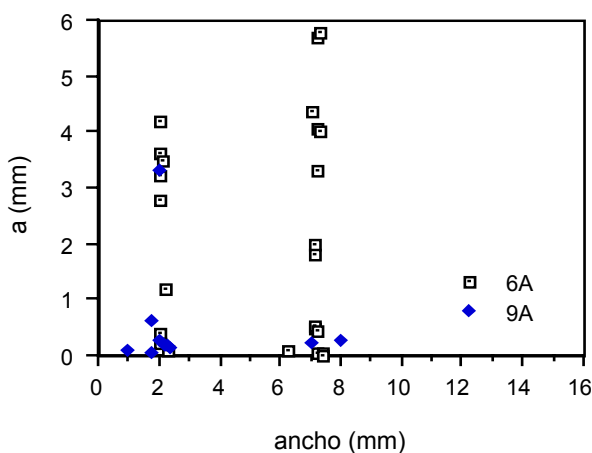


Fig. 4. Localización del agrietamiento en relación al espesor de la chapa en los ensayos de fragilización por hidrógeno. Representación conjunta de los aceros 6A y 9A.

En la figura 4 hemos representado conjuntamente (aceros 6A y 9A) el tamaño de las grietas medidas tras la inmersión de 96 horas en el medio de pH 3.5 frente al espesor de la chapa, con el fin de visualizar de una manera clara si la aparición de las grietas debidas al hidrógeno se concentra en alguna región determinada de la chapa o si por el contrario su aparición es totalmente aleatoria.

Los resultados obtenidos reflejan sin lugar a dudas que las grietas debidas a la difusión de hidrógeno se concentran principalmente en la región del centro de la chapa y a unos 2 mm de uno de sus bordes. La región del centro de la chapa se caracteriza por la existencia de una segregación siempre presente, en mayor o menor medida, asociada la misma. Por otro lado, la región situada a unos 2 mm de uno de los bordes (aproximadamente a una distancia del borde igual al 10% del espesor de la chapa) coincide en las chapas obtenidas por colada continua horizontal con una acumulación de inclusiones atrapadas por el frente de solidificación [11]. Es decir, el agrietamiento por hidrógeno no solo está ligado a la fracción de inclusiones presentes en el acero sino también a la existencia en la chapa de zonas especialmente propensas a la fisuración, como son la existencia de segregación central y la acumulación de inclusiones en zonas específicas, ligadas al proceso de solidificación del acero. Por otro lado, el crecimiento de las grietas de hidrógeno, generadas en las regiones de la chapa anteriormente citadas, progresa siempre a través de las bandas de perlita, tal y como se manifiesta en la figura 5.

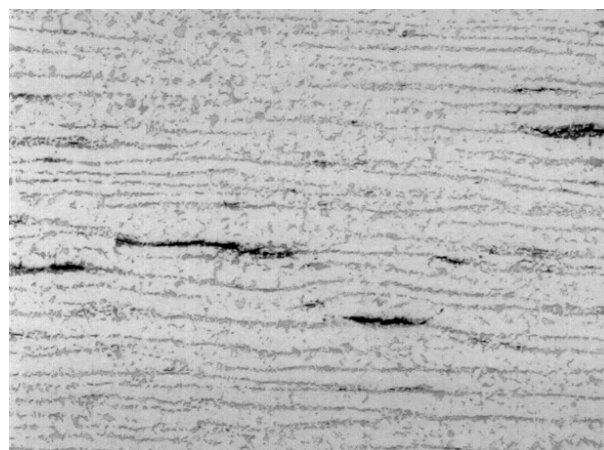


Fig. 5. Aspecto de las grietas de hidrógeno generadas en el medio de pH 3.5 en el acero 6 A (x108)

Por último, como se mencionó en el apartado 2, se tomaron probetas del acero 9A, de tracción, probetas compactas preagrietadas y probetas tipo DCB también preagrietadas y cargadas con un tornillo, que mantenía la abertura de la boca de la grieta constante, bajo un factor de intensidad de tensiones de aproximadamente $100 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ y se introdujeron en el medio saturado en H_2S de pH 3.5 durante las 96 horas de duración del ensayo NACE. A continuación, las probetas de tracción

y compactas se ensayaron a temperatura ambiente y las probetas DCB se fatigaron y posteriormente se rompieron, con objeto de determinar el crecimiento que había experimentado la grieta durante las 96 horas de permanencia en el medio NACE y calcular el factor de intensidad de tensión umbral de parada en las condiciones de ensayo. Tomando las velocidades típicas de crecimiento de grietas en presencia de hidrógeno de este tipo de aceros (siempre superiores a 10^{-7} m/s) [12], la duración del ensayo sería suficiente para que la grieta llegara a parar.

La Tabla 4 muestra que la difusión de hidrógeno en la microestructura del acero 9A durante la permanencia en el medio de pH 3.5 no ha modificado sensiblemente las propiedades a tracción del acero, ya que solamente se ha detectado un ligero aumento de resistencia junto con una pequeña pérdida de ductilidad. Por otro lado, en la figura 2 se comparan las curvas J-R obtenidas en ensayos al aire del acero 9A en estado bruto de laminación y tras inmersión de 96 horas en el medio NACE de pH 3.5: la presencia de hidrógeno atrapado en la microestructura del acero disminuye la tenacidad del material (la curva J-R se sitúa en un nivel inferior), aunque el tipo de fractura sigue siendo dúctil en todo momento, tal y como se pone de manifiesto en la figura 6.

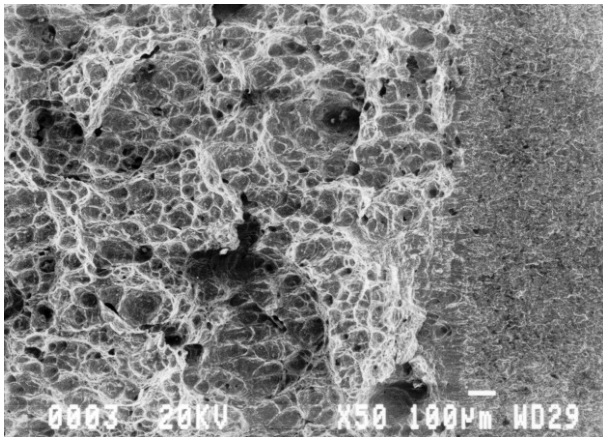


Fig. 6. Aspecto de la superficie de fractura del acero 9A. Probeta compacta tras inmersión de 96 horas en el medio de pH 3.5.

En cuanto a los resultados obtenidos con las probetas DCB, cabe decir que la grieta creció durante la inmersión en el medio rico en hidrógeno entre 5 y 6 mm y que el factor umbral de parada medio obtenido fue de $46 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$. Este valor es casi 10 veces inferior al valor de inicio del crecimiento de la grieta al aire, en torno a $400 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$, obtenido a partir del valor de J_{Ic} medido experimentalmente (750 kJ/m^2). Además, el aspecto fractográfico del crecimiento de la grieta en estos ensayos ya no es dúctil, sino que el mecanismo de fractura es por clivaje, véase la figura 7.

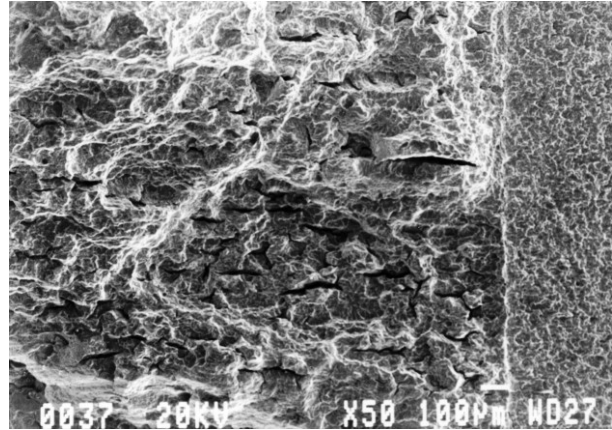


Fig. 7. Aspecto de la superficie de fractura del acero 9A. Zona de crecimiento de grieta en la probeta DCB durante la inmersión en el medio de pH 3.5.

4. DISCUSION GENERAL

En la descripción general de los resultados obtenidos con las dos coladas de acero API X-52 se había puesto de manifiesto que la composición química y las propiedades medidas en los ensayos de tracción y dureza sobre ambos aceros eran prácticamente iguales. Sin embargo, también se ha destacado la gran influencia que tiene el contenido en inclusiones, ligado especialmente a la presencia de azufre (el contenido en fósforo de las dos coladas es muy similar), tanto sobre la tenacidad (curvas J-R) como, especialmente, sobre la susceptibilidad al agrietamiento inducido por la difusión de hidrógeno (HIC). Merece la pena destacar que en el caso del acero 9A, que es el que presentaba un menor contenido de azufre, no se han observado grietas de hidrógeno en la región central segregada de la chapa, al no existir una acumulación suficiente de inclusiones no metálicas o ser éstas demasiado pequeñas para poder iniciarse en ellas el agrietamiento. En este acero, las pocas grietas de gran tamaño observadas aparecieron en la región del borde de la chapa, resultando entonces estar asociadas a la región más rica en inclusiones que han quedado atrapadas por el frente de solidificación en el curso de la colada del acero. Por otro lado, la importancia de mantener un acero limpio, con un contenido en inclusiones lo menor posible, es bien conocida de cara a aumentar la tenacidad de los aceros que se rompen bajo la acción de un mecanismo de fractura dúctil, que consiste en la nucleación interna de huecos, asociados a la descohesión de su población de inclusiones, crecimiento y coalescencia de los mismos.

Por otro lado, cuando se introduce hidrógeno por permanencia prolongada de las probetas en el medio NACE, hidrógeno que habrá quedado atrapado en las diferentes trampas microestructurales presentes en este grado de acero, su efecto principal sobre las propiedades mecánicas es el de aumentar ligeramente el límite elástico del acero y disminuir su ductilidad y tenacidad (tabla 4 y figura 2). Este es un efecto también

observado por otros investigadores [13, 14], justificado porque el hidrógeno difusible, por un lado, también interacciona con los campos de tensión asociados a las dislocaciones y dificulta el inicio de la deformación plástica (aumento del límite elástico) y, por otro, como ya se expuso, favorece que la nucleación de cavidades internas, que tiene lugar por descohesión de las intercaras inclusión-matriz, ocurra bajo menores niveles de carga (menor ductilidad y tenacidad).

Finalmente, es preciso destacar el muy diferente comportamiento a fractura que se ha observado en este grado de acero cuando la absorción de hidrógeno se realiza al mismo tiempo que se aplica la carga mecánica (caso de las probetas DCB). En esta situación el hidrógeno difunde y se acumula en proporciones importantes en la región sometida a altas tensiones y deformaciones locales, que existe justo delante de la grieta, las dislocaciones resultan inmovilizadas y la plasticidad local resulta muy restringida en esta zona, de tal manera que se alcanza la tensión de clivaje antes de que se desarrolle el proceso de rotura dúctil, que precisa de una fuerte deformación plástica previa y, como consecuencia de todo ello, tiene lugar finalmente un mecanismo de rotura frágil, por clivaje. La elevada concentración de hidrógeno existente en la zona de proceso también justifica la aparición de abundantes grietas secundarias que se observaron en la fractura de estas probetas (véase la figura 7).

5. REFERENCIAS

- [1] Tamehiro H. Y Chino H., "The progress in pipeline material properties", Internal Report, Nippon Steel Corporation, 1-53 (1991)
- [2] Blondeau R., "Problems related to use of low alloy steels in H₂S environment: industrial solutions", Ironmaking and Steelmaking, Vol. 18, No. 3, 201-210 (1991)
- [3] Liou H.Y., Wang A.C. y Hsieh R.I., "Effects of microstructures on hydrogen embrittlement and absorbed energies in a low carbon steel", China Steel Technical Report, No.10, 22-31 (1996)
- [4] Schwinn V., Streisselberger A. y Bauer J., "Various approaches to different demands of low alloy steels with specified HIC resistance", Proceedings of the Annual Conference Corrosion 95, paper No. 66, pp.143-158, NACE International.
- [5] ESIS P2-92, "ESIS procedure for determining the fracture behaviour of materials", European Structural Integrity Society, Delft, Holanda, 1992
- [6] Tosal L., Rodriguez C., Belzunce F.J. y Betegón C., "The influence of specimen size on the fracture behaviour of a structural steel at different temperatures", Journal of Testing and Evaluation, Vol. 28, No. 4, 276-281 (2000)
- [7] NACE, "Standard test method evaluation of pipeline and pressure vessel steels for resistance to hydrogen-induced cracking", ANSI/NACE standard TM0284-96, Item No. 21215, NACE International, 1997.
- [8] Bennett C.J. y Brown A., "A round robin laboratory assessment of HIC and SSCC of line pipe steels-Results variation and proposal for a modified test standard, Proceedings of the Annual Conference Corrosion 91, Cincinnati, USA, pp269-297, NACE, USA.
- [9] Schwinn V. y Streisselberger A., "Avoid H₂S corrosion in refinery vessels", Hydrocarbon Processing, 103-105 (Enero, 1993)
- [10] Gray J.M., "Full-scale testing of linepipe for severe H₂S service - Review of recent results", Proceedings of the Canadian Region Western Conference, Anchorage, USA, Febrero 1996.
- [11] Grimm B., Andrzejewski P., Müller K. y Tacke K.H., "Inclusions in continuously cast steel slabs-numerical model and validation", Steel Research, Vol. 70, No. 10, 420-429 (1999)
- [12] Alvarez Laso, J.A., "Fisuración inducida por hidrógeno de aceros soldables microaleados: caracterización y modelo de comportamiento", Tesis doctoral, Universidad de Cantabria, 1998.
- [13] Gibala R. y Hehemann R.F., "Hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking", American society for Metals, USA, 1984.
- [14] Tiwari G.P. et al., "A study of internal hydrogen embrittlement of steels", Materials Science & Engineering, A286, 269-281 (2000).

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) y a la Comisión Europea la concesión del Proyecto 1FD97-0638-C02-01(MAT), cofinanciado con fondos Feder, y a las instituciones colaboradoras en el mismo, la Universidad de Cantabria y ACERALIA S.A.