

DETERMINACIÓN DE LA DESORCIÓN TÉRMICA Y LIBERACIÓN DE HIDRÓGENO EN UN ACERO DE ALTA RESISTENCIA

DETERMINATION OF HYDROGEN DESORBED THROUGH THERMAL CALORIMETRY IN A HIGH STRENGTH STEEL

Carolina A. Asmus¹, Mariano N. Inés¹, Graciela A. Mansilla¹

(1) Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Nicolás, Departamento Metalurgia,
Colón 332, (2900) San Nicolás - Argentina
(e-mail: gmansilla@frsn.utn.edu.ar)

Recibido: 18/09/2013 - Evaluado: 04/11/2013 - Aceptado: 12/12/2013

RESUMEN

El siguiente trabajo tiene como objetivo cuantificar la energía de activación (E_a) liberada de hidrógeno (H) desde los sitios, reversibles o irreversibles, de la red cristalina donde puede estar atrapado. Esta energía puede determinarse experimentalmente a través de las mediciones de las temperaturas pico obtenidas para dos velocidades de calentamiento diferentes, a 3°C/min y 5°C/min, en ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) desde temperatura ambiente hasta 500°C. Por otra parte, para simular situaciones severas de ingreso de hidrógeno en un acero resultado de alta resistencia, se realizaron ensayos de permeación electrolítica sobre probetas aptas para ensayos de fatiga, variando las condiciones de carga. Posteriormente, las probetas fueron sometidas a ensayos de fatiga de bajo número de ciclos. Se concluye que el tipo de trampa que ancla más fuertemente a los átomos de H, son las inclusiones de MnS, siendo en consecuencia responsables de la fragilización durante la fatiga.

ABSTRACT

The following study aims to quantify the release activation energy (E_a) of hydrogen (H) from lattice sites, reversible or irreversible, where the H can be trapped. Moreover, enthalpy changes associated with the main hydrogen (H) trapping sites can be analyzed by means of differential scanning calorimetry (DSC). In this technique, the peak temperature measurement is determined at two different heating rates, 3°C/min y 5°C/min, from ambient temperature to 500°C. In order to simulate severe conditions of hydrogen income into resulturized high strength steel, electrolytic permeation tests were performed on test tubes suitable for fatigue tests. Sometimes during charging, H promoters were aggregated to electrolytic solution. Subsequently, the test tubes were subjected to flow cycle fatigue tests. Finally, irreversible trap which anchor more strongly H atoms are MnS inclusions. Its role on hydrogen embrittlement during fatigue tests is conclusive.

Palabras clave: hidrógeno; acero; calorimetría diferencial; fatiga
Keywords: hydrogen; steel; differential calorimetry; fatigue

INTRODUCCIÓN

El hidrógeno (H) es responsable de muchas fallas que ocurren en los metales especialmente, en aquellas industrias que trabajan con ambientes que lo contienen o pueden liberarlo por reacciones con el material. Su ingreso es una reacción indeseable en los aceros debido al deterioro progresivo que genera en las propiedades mecánicas del material, sea por fenómenos de fisuración inducida por H o bien, a causa del agrietamiento bajo tensiones inducido por la presencia de sulfuros.

La movilidad de los átomos de hidrógeno puede verse obstaculizada por la presencia de defectos o imperfecciones en la red tales como dislocaciones, bordes de grano, interfases matriz-inclusión y matriz-precipitado que actúan como trampas para los mismos. El efecto sobre las propiedades mecánicas y la sensibilidad a la fragilización, depende de la energía de activación característica de las trampas irreversibles.

La resistencia de una aleación a la fragilización por hidrógeno se ve fuertemente afectada por la interacción del H con heterogeneidades microestructurales que actúan como trampas de H (Bernstein & Pressouyre, 1985). El tipo de heterogeneidad puede desempeñar un papel crucial en la determinación de la susceptibilidad intrínseca de una aleación a la fragilización por hidrógeno, con trampas irreversibles (alta energía de enlace) que a menudo imparten una alta susceptibilidad (Pressouyre & Bernstein, 1978; Pressouyre & Bernstein, 1979). Si además de la presencia del H (anclado en las imperfecciones de la red) existen cargas externas cíclicas (fatiga), los materiales fallan prematuramente debido al efecto de reducción de la ductilidad que genera el H, con la consecuente reducción de la vida útil en servicio del material (Inés *et al.*, 2012).

Investigaciones de los sitios de atrape de H en aceros perlíticos deformados, han demostrado que el H difusible queda atrapado en sitios múltiples como vacancias, clusters de vacancias, dislocaciones y bordes de grano y que en cambio, el denominado H irreversible lo es en las interfases ferrita/cementita (Takai & Watanuki, 2003; Nagumo *et al.*, 1999).

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. La medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA - Differential Thermal Analysis) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC - Differential Scanning Calorimetry). Así por ejemplo, el DTA y el DSC nos dicen si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación entálpica asociada con el hidrógeno atrapado en los aceros. Las técnicas de espectrometría de desorción térmica (TDS - Thermal Desorption Spectrometry) son efectivas en la identificación de los estados energéticos en general y de atrape de H en los metales en particular, pudiéndose determinar la frecuencia de salto/liberación de un átomo de H mediante la conocida ley de activación. Se puede observar en la Figura 1, de acuerdo con la literatura consultada (Ebihara & Kaburaki, 2012), que el estado energético alrededor de un sitio de trampa está determinado por las energías de activación de desorción (E_a), de unión (E_b), de salto de difusión de la red (E^*), y de activación difusiva (Q_D).

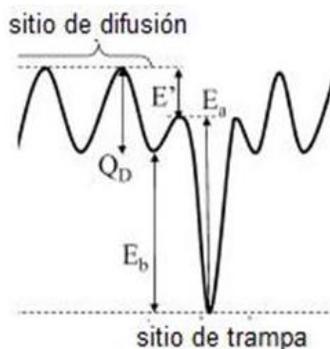


Fig. 1: Estado energético alrededor de una trampa

El efecto de atrape del H en los defectos de la red ha sido ampliamente estudiado en la literatura; en este sentido McNabb y Foster (1963) y Darken y Smith (1949), intentan explicarlo cuantitativamente por métodos numéricos. Algunos autores aluden al mecanismo de difusión incorporando los procesos de atrape y detrape de H por parte de defectos, pero no se refieren explícitamente a la energía del estado de atrape en el defecto mismo. Oriani (1970), derivó el coeficiente de difusión efectivo, que incluye el efecto del hidrógeno atrapado en defectos, empleando la energía de activación difusiva de hidrógeno, así como la energía de unión. Para ello introduce el postulado de equilibrio local de hidrógeno entre los sitios de atrape y los sitios intersticiales de la red. Posteriormente, se modificó el coeficiente de difusión incorporando la energía de difusión de la red (Koiwa, 1974). Las características de atrape de hidrógeno se estudiaron en detalle a fin de separar los defectos que afectan directamente la difusión (Pressouyre & Bernstein, 1978).

El fenómeno de atrape de hidrógeno puede ser puesto en evidencia mediante la energía de activación asociada a la desorción del hidrógeno, que está fuertemente ligada a los sitios de atrape.

En consecuencia, realizados los ensayos DSC necesarios, con su correcta descripción e identificación de las zonas características mencionadas previamente, el modelo que se utiliza para el cálculo de la energía de desanclaje del defecto, correspondiente al pico de desorción de hidrógeno, es el propuesto por Choo y Lee (1982), siguiendo el procedimiento expresado por Ebihara y Kaburaki (2012). El mismo establece que a partir de la ecuación 1 se puede derivar una frecuencia de escape de hidrógeno desde la trampa.

$$\frac{dx}{dt} = A(1 - X)e^{-E_a/RT} \quad (1)$$

Donde x es la fracción de la sustancia reaccionante, es decir, hidrógeno; A es una constante arbitraria; R es la constante de los gases, y T es la temperatura absoluta.

A una velocidad de calentamiento constante, se logra una velocidad máxima de escape de H (ver ec. 2 y 3).

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left(\frac{\Phi E_a}{RT^2} - Ae^{-E_a/RT} \right) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\Phi E_a}{RT_c^2} = Ae^{-E_a/RT_c} \quad (3)$$

Siendo T_c la temperatura pico a la cual se produce la máxima desorción, y Φ la velocidad de calentamiento. Finalmente, tomando logaritmos de la ecuación 3 y diferenciando con respecto a $(1/T_c)$ se obtiene la siguiente expresión (ec. 4).

$$\frac{\partial \ln(\Phi/T_c^2)}{\partial (1/T_c)} = -E_a/R \quad (4)$$

Si se conocen T_c y Φ , E_a se puede calcular fácilmente a partir de la pendiente de la gráfica del $\ln(\Phi/T_c^2)$ vs. $(1/T_c)$.

El presente trabajo consiste en la aplicación de este método simple, práctico y confiable para la determinación de la energía de activación de desorción (E_a), para un acero resulturado de alta resistencia cargado electrolíticamente con hidrógeno.

MATERIALES Y MÉTODOS

El material en estudio es un acero resulturado de alta resistencia a partir del cual se maquinaron probetas de fatiga. La composición química, expresada en % en peso, se detalla en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición química del acero en estudio

C	Mn	Si	V	W	Cu
0,41	1,82	0,15	0,01	<0,045	0,17
P	Ti	Cr	N	S	Mo
0,02	0,17	0,16	0,06	>0,088	0,058

La composición para un acero "libre de azufre" se encuentra comprendida entre 0,05 y 0,08% en peso de azufre. En el acero empleado, el contenido de azufre es significativamente mayor a dicho rango (determinado en acería) y tiene como finalidad promover la formación de sulfuros para conseguir una alta maquinabilidad. No obstante, debe tenerse presente que la presencia de sulfuros aumenta la susceptibilidad al atrape de hidrógeno.

Desde el punto de vista microestructural, se trata de un acero perlítico (78%) – ferrítico (22%) que posee mayoritariamente inclusiones de MnS, alineadas en el sentido de la deformación, pertenecientes al Tipo II de la clasificación de Sims y Dahle (1938), esto es, sulfuros cilíndricos deformados y elongados, y escasa presencia de sulfuros Tipo I globulares. En la Figura 2a se puede apreciar que los sulfuros se localizan preferentemente sobre la fase ferrítica. En la Figura 2b se nota la presencia de una grieta sub-superficial asociada con inclusión de MnS luego de la deformación.

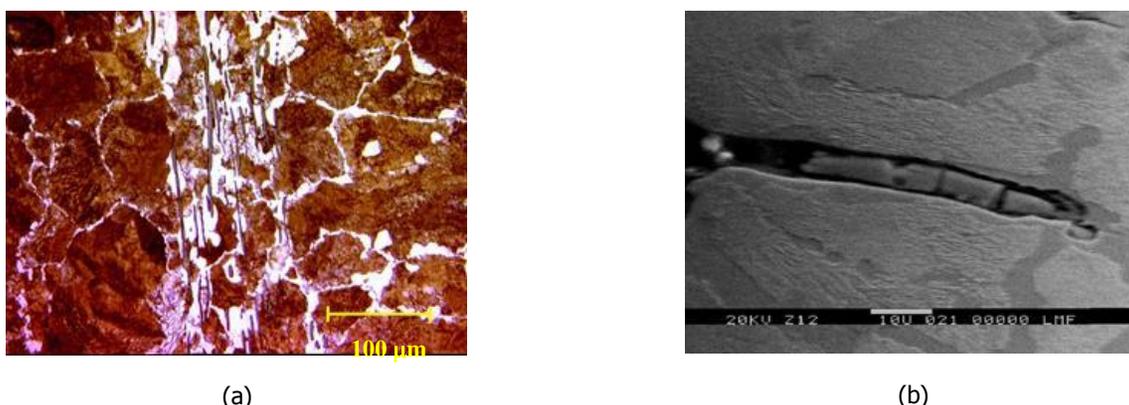


Fig. 2: (a) Microestructura perlítico-ferrítica con presencia de inclusiones de MnS tipo II deformadas (microscopía óptica) y (b) inclusión de MnS fracturada y decohesionada (microscopía electrónica de barrido -SEM).

Para la carga de hidrógeno se empleó el método de permeación electrolítica, con ánodo de grafito y una tensión constante de 2,1 V durante 6,5 h. Se utilizó una solución electrolítica de H_2SO_4 0,5 M, en ocasiones con el agregado de 0,25 g/L de $NaAsO_2$ (agente promotor de hidrógeno - veneno), el cual inhibe la reacción de recombinación del hidrógeno en soluciones acuosas, incrementando de esta forma la carga de H atómico en la aleación.

Las probetas previamente cargadas fueron sometidas a ensayos de fatiga de bajo número de ciclos con una amplitud total de deformación de 1,5%, a temperatura ambiente; también se ensayaron muestras sin carga de H. Posteriormente se analizó el comportamiento de desorción de H mediante la realización de ensayos de transferencia térmica en un calorímetro diferencial de barrido Shimadzu modelo DSC-60, desde temperatura ambiente hasta 500°C. Por cada muestra se utilizaron dos velocidades de calentamiento diferentes, 3°C/min y 5°C/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La respuesta mecánica para las muestras sin carga es la estabilidad cíclica, no obstante el agregado de hidrógeno provoca endurecimiento inicial, ya sea con el agregado de veneno o sin él. Además el hidrógeno

ocasiona un aumento en la velocidad de ablandamiento cíclico, sin embargo el agregado de veneno no afecta este comportamiento. Por otra parte, existe una reducción de la vida en fatiga para las muestras cargadas, en concordancia con lo presentado por Mansilla *et al.* (2013), para el mismo acero sometido a fatiga, agregan que tampoco se observan cambios en la estructura de dislocaciones independientemente del agregado de hidrógeno y del nivel de deformación impuesto durante el ensayo de fatiga. Por otra parte, consistente con el resultado anterior Candia *et al.* (2013), en un trabajo previo sobre el mismo grado de acero aquí estudiado, afirman que el hidrógeno provoca un aumento en el valor de la microdureza superficial, que se incrementa en aquellas muestras que fueron permeadas con la adición de veneno y en consecuencia presentan disminución de la vida en fatiga.

Se determina la existencia de varias morfologías de grietas, las que en principio se propagan sobre los granos ferríticos y continúan su crecimiento sobre las interfases ferrita/perlita. En algunos casos se observa que al atravesar granos de perlita, las mismas detienen su crecimiento o bien modifican su trayectoria. Esto podría deberse a la mayor dureza de la cementita respecto de la ferrita, o bien tratarse de un fenómeno relacionado con la distribución misma que posee la perlita en la microestructura del acero. A este respecto, en Sozánska *et al.* (2001), comentan que hay dos sitios favorables para la fisuración inducida por hidrógeno (HIC– Hydrogen Induced Cracking), las inclusiones no metálicas de MnS y las bandas de segregación de perlita. A su vez, en Korda *et al.* (2007), se presenta que la distribución de la perlita en un acero ferrítico-perlítico influencia la deformación plástica (local) de los granos de ferrita. Cuando la distribución de la perlita es relativamente homogénea, la misma inhibe la propagación de deformación plástica alrededor de las puntas de las grietas generadas durante los ensayos de fatiga. Considerando este último punto, en la Figura 2b, se nota que la grieta avanza sobre la ferrita pero que detiene su crecimiento en las proximidades de un grano perlítico. También se aprecia, en la misma figura, que la grieta está vinculada con una inclusión de MnS. Este comportamiento se encuentra en varias de las grietas halladas. Es decir, hay una fracción marcada de grietas asociadas a las inclusiones de sulfuros. En un trabajo presentado por Inés y Mansilla (2013), sobre el mismo acero (perlítico 78% – ferrita 22%), se menciona que la cantidad de grietas vinculadas con partículas de MnS es mayor en las muestras que fueron previamente cargadas con H.

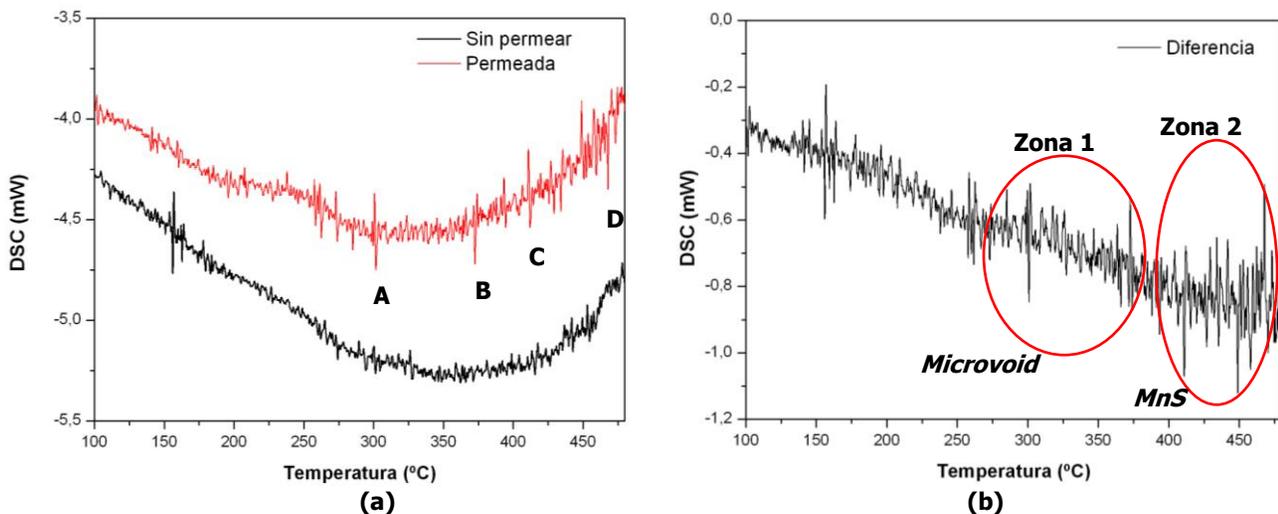


Fig. 3: (a) Picos de absorción y desorción de energía para muestras sin carga (Sin permear) y cargadas con H (permeada); y (b) diferencia entre curvas correspondientes a la figura (a)

A los efectos de poder interpretar la localización de trampas irreversibles se efectuaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido. En primer lugar nótese que a partir de las energías absorbidas/desorbidas durante los ensayos con el DSC (velocidad de calentamiento de 5°C/min), tanto para las muestras sin carga electrolítica y

las cargadas con hidrógeno (6,5 h sin veneno y 6,5 h con veneno) se pudo corroborar que las curvas correspondientes a las muestras cargadas electroquímicamente con H (Permeada), se desarrollan siempre para valores de energías mayores que las correspondientes a las muestras sin carga (Sin permear) tal como se presenta en la Figura 3a.

Por otra parte, resulta evidente que hay picos de absorción/desorción (picos A, B, C y D) para el material permeado que no se presentan en el material sin carga, curva inferior de la Figura 3a. Es decir, que esos picos se deben a la presencia de hidrógeno ocluido en trampas irreversibles, con alta energía de activación. Entonces, se representa la diferencia de energía entre las curvas permeadas con veneno y la sin permear, como se observa en la Figura 3b, así quedan en evidencia sólo los efectos del hidrógeno atrapado. De este modo, se aprecian dos zonas donde se producen picos de absorción y liberación de energía que según la literatura consultada, para este tipo de acero (Lee & Kima, 2006), podrían asociarse a: zona 1 desde 300°C hasta 375°C, correspondiente a energías de atrape asociadas a microcavidades, y zona 2, comprendida en el intervalo entre 410°C y 470°C, relacionada con inclusiones de MnS.

En cuanto a la presencia de picos exo y endotérmicos con mayores energías vinculadas con las muestras cargadas con y sin veneno, se observa que la zona relacionada con microcavidades comienza en las cercanías de los 313°C. Ahora bien, comparando las energías de desorción a temperaturas superiores a los 313°C y prestando especial atención a la zona correspondiente a los picos asociados a las inclusiones de MnS alrededor de 420°C para todas las condiciones experimentales consideradas, se observa que dentro de esta zona los picos más altos de energía se obtienen para las muestras con carga de H. Este resultado está de acuerdo con lo esperado debido a la fuerte interacción del H con las inclusiones de MnS (Inés & Mansilla, 2012).

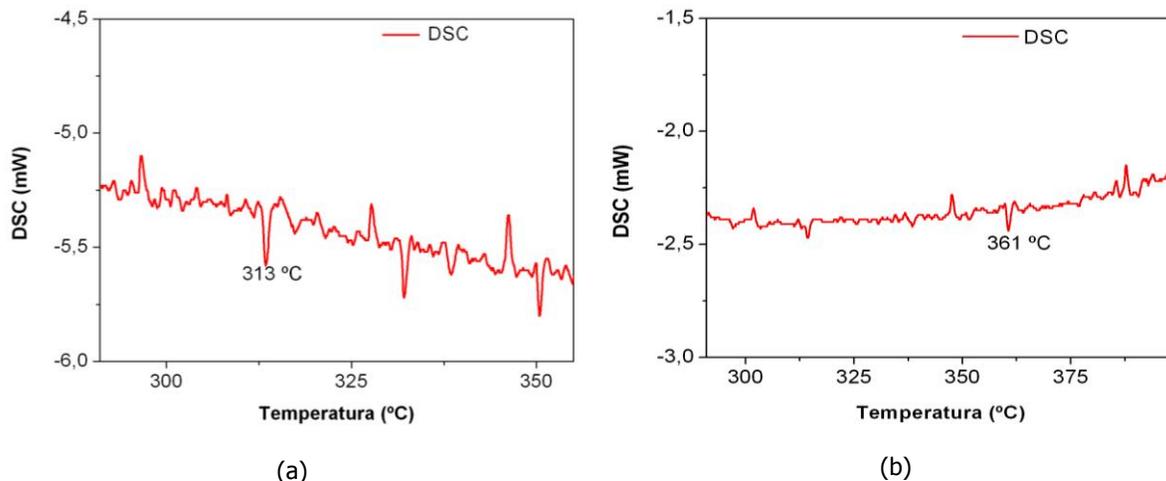


Fig. 4: Temperatura pico correspondiente a la zona de microcavidades para la muestra permeada, considerando dos velocidades de calentamiento (a) 3°C/min; y (b) 5°C/min

Siendo que dentro de las zonas de trabajo especificadas anteriormente, se encuentran más de un pico vinculado a la absorción/desorción de H, se seleccionan sólo aquellos picos endotérmicos que presentan energías más altas. Entonces, la temperatura pico considerada para el cálculo, es la correspondiente a la mayor energía medida en el gráfico del DSC, a partir del software del equipo. En las Figuras 4a y 4b, se presentan curvas de energía correspondientes a la muestra permeada sin veneno empleando dos velocidades de calentamiento, 3°C/min y 5°C/min respectivamente, hasta alcanzar la temperatura máxima. De las mismas se desprende que, las temperaturas pico de interés (T_c) para la zona de las microcavidades, para una velocidad de calentamiento de 3°C/min (313°C) aparece desplazada hacia mayores temperaturas (361°C) cuando se aumenta la velocidad de calentamiento a 5°C/min.

Una vez identificadas las temperaturas pico para ambas velocidades de calentamiento, se grafica el $\ln(\Phi/T_c^2)$ en función de $(1/T_c)$ para la muestra permeada sin veneno, como se observa en la Figura 5. A partir de la misma se obtiene el valor de la pendiente y mediante la expresión 4 se calcula la energía de la trampa.

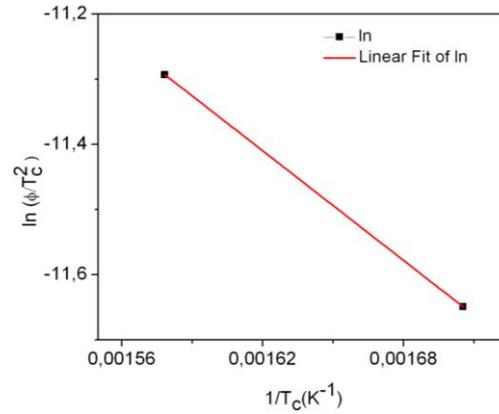


Fig. 5: Gráfico del $\ln(\Phi/T_c^2)$ en función de $(1/T_c)$

Se repite el mismo procedimiento para la muestra permeada con H con el agregado de veneno (promotor de ingreso de hidrógeno). En concordancia con lo expresado previamente, se calculan las energías de activación de desorción (E_a) asociadas a microcavidades para ambas muestras empleando la ecuación 4. Por otra parte, los valores obtenidos para el rango de temperatura correspondiente a la zona de las inclusiones (410 - 470°C) se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Valores de energías de activación de desorción de H, en KJ/mol

Tipo de trampa	Muestra	E_a (KJ/mol)
Microvoids	Permeada con H	23
	Permeada con H+VENENO	26
Inclusiones de MnS	Permeada con H	158
	Permeada con H+VENENO	184

De los valores presentados, se desprende que las energías calculadas para la zona de sulfuros son mucho mayores que para la de microcavidades, sea para muestras con y sin el agregado del agente promotor (Kim *et al.*, 2009). Nótese que las microcavidades representan los sitios de atrape donde más débilmente estuvo ligado el hidrógeno, ingresado durante la carga, independiente del agregado de agente promotor. En cuanto a la energía de atrape de las inclusiones, se destaca el efecto del agregado de veneno sobre los valores obtenidos. Estas mismas diferencias amplían las evidencias de que las inclusiones de MnS, con alta energía de atrape, actúan como fuertes trampas para el hidrógeno. Empleando técnicas metalográficas de decoración específicas (Schober & Dieker, 1983), se corroboró la fuerte presencia de H, a partir de las partículas de plata (blancas) depositadas en los alrededores de los sulfuros, como se aprecia en la Figura 6.

Estos resultados encuentran concordancia con los presentados por Inés y Mansilla (2013), para este mismo acero. Todo lo mostrado hasta el momento agrega una evidencia más (Inés *et al.*, 2012), para aceptar que la afinidad del hidrógeno con los sulfuros promueve su desprendimiento de la matriz (Figura 2b) como consecuencia de la nucleación y coalescencia de huecos generados por atmósferas de H en la interfase matriz-inclusión.

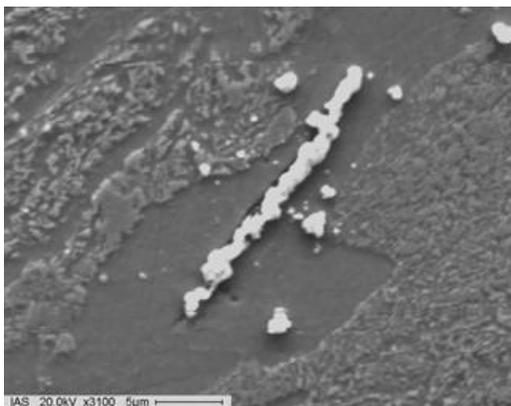


Fig. 6: Identificación del H asociado a una inclusión de MnS. Las partículas blancas son cristales de Ag que indican sitios donde estuvo ocluido el H.

CONCLUSIONES

En este trabajo se reporta que para un acero resultado de alta resistencia, las inclusiones de MnS son las principales trampas (mayor energía de activación) que dominan la captura de hidrógeno, mientras que las microcavidades constituyen el segundo sitio preferencial para el atrape de H.

La metodología aplicada en la determinación de las energías de activación representa un método práctico, sencillo y preciso. No obstante, cuando en el espectro de desorción hay "zonas de temperaturas críticas", donde se presentan muchos picos solapados, se aconseja la selección de otros métodos de ajuste.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en el marco del Proyecto 25N/035 con el financiamiento de la Universidad Tecnológica Nacional, Argentina. Los autores quieren agradecer al Ing. L. Santini (FRSN-UTN) por la realización de los ensayos de desorción térmica.

REFERENCIAS

1. Bernstein, I.M. & Pressouyre, G.M. (1985). In Hydrogen Degradation of Ferrous Alloys. En Oriani, R.A., Hirth, J.P. & Smialowski, M. Noyes. Publications, 641: Park Ridge, New Jersey.
2. Candia, G., Brandaleze, E. & Mansilla, G. (2013). Estudio del efecto del hidrógeno sobre la microdureza de aceros. *Revista Ciencia y Tecnología*, 19, 64-68.
3. Choo, W.Y. & Lee, J.Y. (1982). Thermal Analysis of Trapped Hydrogen in Pure Iron. *Metallurgical Transactions A*, 13A, 135-140.
4. Darken, L.S. & Smith, R.P. (1949). Behavior of hydrogen in steel during and after immersion in acid. *Corrosion*, 5, 1-16.
5. Ebihara, K. & Kaburaki, H. (2012). Numerical Modeling of Thermal Desorption Spectra of Hydrogen: A Review of Thermal Desorption Models. *ISIJ International*, 52 (2), 181-186.
6. Inés, M., Brandaleze, E. & Mansilla, G. (2012). Efecto de la concentración de hidrógeno y las inclusiones de MnS en la fragilización de un acero de alta resistencia. *Acta Microscopica*, 21 Sup. A, 49-50.

7. Inés, M. & Mansilla, G. (2012). Trampas irreversibles, su influencia en la fragilización de un acero de alta resistencia. CONAMET/SAM 2012, 12º Congreso Binacional de Metalurgia y Materiales, 22 al 26 de octubre de 2012, Valparaíso-Chile.
8. Inés, M. & Mansilla, G. (2013). Effect of hydrogen concentration and MnS inclusions on the embrittlement of a high strength steel. *Acta Microscopica*, 22 (1), 20-25.
9. Kim, J.S., Lee, Y.H., Lee, D.L., Park, K. & Lee, C.S. (2009). Microstructural influences on hydrogen delayed fracture of high strength steels. *Materials Science and Engineering A*, 505, 105-110.
10. Koiwa, M. (1974). Trapping effect in diffusion of interstitial impurity atoms in bcc lattices. *Acta Metall.*, 22, 1259-1268.
11. Korda, A.A., Miyashita, Y., Mutoh, Y. & Sadasue, T. (2007). Fatigue crack growth behavior in ferritic-pearlitic steels with networked and distributed pearlite structures. *International Journal of Fatigue*, 29, 1140-1148.
12. Lee, S.G. & Kima, I.S. (2006). Effect of pre-charged hydrogen on fatigue crack growth of low alloy steel at 288°C. *Materials Science and Engineering A*, 420, 279-285.
13. Mansilla, G., Hereñú, S. & Brandaleze, E. (2013). Hydrogen effects on the low cycle fatigue of high strength steels. *Materials Science and Technology* (en prensa).
14. McNabb, A. & Foster, P.K. (1963). A new analysis of the diffusion of hydrogen in iron and ferritic steels. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 227, 618-627.
15. Nagumo, M., Takai, K. & Okuda, N. (1999). Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation. *J. Alloys Comp.*, 293-295, 310-314.
16. Oriani, R.A. (1970). The diffusion and trapping of hydrogen in steel. *Acta Metall.*, 18, 147-157.
17. Pressouyre, G.M. & Bernstein, I.M. (1978). A quantitative analysis of hydrogen trapping. *Metallurgical Transactions A*, 9A, 1571-1580.
18. Pressouyre, G.M. & Bernstein, I.M. (1979). A kinetic model for hydrogen-induced cracking. *Acta Metall.*, 27, 89-100.
19. Schober, T. & Dieker, C. (1983). Observation of local hydrogen on nickel surfaces. *Metallurgical Transactions A*, 14A, 2440-2442.
20. Sims, C.E. & Dahle, F.B. (1938). Effect of aluminum on the properties of medium carbon cast steel. *Trans. Am. Foundrymen's Ass.*, 46, 65-132.
21. Sozanska, M., Sojka, J., Betáková, P., Dagbert, C., Hyspecká, L., Galland, J., *et al.* (2001). Examination of hydrogen interaction in carbon steel by means of quantitative microstructural and fracture descriptions. *Materials Characterization*, 46, 239-243.
22. Takai, K. & Watanuki, R. (2003). Hydrogen in trapping states innocuous to environmental degradation of high strength steels. *ISIJ International*, 43, 520-526.

