



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO EN RECUBRIMIENTOS ELECTROLÍTICOS

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A :

LUIS FERNANDO GÓMEZ NAVA

DIRECTOR DE TESIS:

I N G . JORGE LUIS ROMERO HERNÁNDEZ



Ciudad Universitaria Agosto 2011

Agradecimientos

A mis padres Miguel y Gloria, hermana Areli y a mi cuñado Ricardo que sin su apoyo y comprensión no podría haber hecho este hermoso capítulo de mi vida

A mi director de tesis al haberme guiado en el desarrollo de la presente y por haberme permitido.

A mis sinodales, Ing. Ma Teresa Peñuñuri Santoyo, Dr Armando Ortiz Prado. Mtro. Víctor M Vázquez Huarota , Dr. J. Javier Cervantes Cabello , por su consejo e invaluable aportaciones para enriquecer este trabajo y ofrecerme otros puntos de vista para construir una visión más completa

Al M. en C. Carlos Alberto González Rodríguez y al M en C. Carlos Rodríguez Rivera, por haberme orientado con sus conocimientos y auxiliado en las instalaciones del Laboratorio de Corrosión del Posgrado de la Facultad de Química.

A grupo de la Unidad de Investigación y Asistencia Técnica en Materiales (UDIATEM) por su apoyo y por proporcionarme lo necesario para el desarrollo experimental requerido en el presente trabajo.

A mis amigos y compañeros por brindarme el apoyo y ánimo para culminar el desarrollo de la presente, así como por haber recorrido conmigo este camino de forma satisfactoria y amena.

A la Facultad de Ingeniería y a la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme llevar a cabo mis estudios de licenciatura, facilitándome el uso de sus instalaciones tanto académicas como culturales para ser de mi una persona integral con conciencia del medio actual y aplicar la técnica a fin de contribuir al desarrollo de México

Índice

1	Introducción	1
2	Estado del arte	3
2.1	Fragilización inducida por hidruros	4
2.2	Modelo de la decohesión	5
2.3	Modelo de plasticidad localizada por hidrógeno	6
3	Procesos de recubrimiento	15
4	Método experimental	23
5	Resultados	31
6	Conclusiones	53
7	Bibliografía	56
7.1	Mesografía	59

Prólogo

En la industria en general, a menudo se presentan una gran variedad de casos de falla, los cuales son de suma importancia debido a que ocurren de manera inesperada y, en el peor de los casos, con secuelas de carácter catastrófico, generando pérdidas en todos los sentidos y afectando la imagen de quien las sufre. La industria automotriz no es la excepción. Aun cuando las exigencias en este ramo obedecen los más altos estándares de calidad, que se extienden también a los proveedores, las fallas parecen inevitables, por lo que al ser identificada una amenaza potencial el remplazo de las partes involucradas es obligatorio, originando con ello un sinnúmero de estudios y análisis a fin de corregir y prevenir una incidencia futura. Esto, como corresponde, significa un gran costo para la compañía, no sólo económicamente, sino también en la satisfacción y seguridad del cliente.

Una de estas fallas se da a partir de un fenómeno conocido como fragilización por hidrógeno, el cual consiste en la difusión de dicho elemento en una matriz metálica, llevando a una pérdida de ductilidad y tiene la particularidad de presentarse a bajas sollicitaciones, en condiciones normales de operación, además de que tienen un periodo de “incubación” tan variable que los hace prácticamente impredecibles e indetectables.

En el primer capítulo se exponen las teorías representativas que explican la fragilización por hidrógeno, así como casos que ejemplifican la morfología de la falla en el material debido a este fenómeno.

En el capítulo sucesivo se exponen algunos de los diversos procesos de recubrimiento para culminar el mismo en los procesos que reportan la presencia de la fragilización por hidrógeno en la industria.

En el capítulo siguiente se plantea el proceso experimental seguido en esta investigación, así como los protocolos seguidos por las diferentes asociaciones competentes.

En la parte final del presente se hacen las observaciones y se realizan las recomendaciones pertinentes a fin de concluir el presente trabajo.

Objetivo

Establecer los cambios en las propiedades mecánicas y microestructurales de aceros de bajo carbono, cuando éstas presentan fragilización por hidrógeno, a consecuencia de un proceso de manufactura tal como es el decapado o recubrimiento electrolítico.

Introducción

La fragilización por hidrógeno (FH) es la reducción de la ductilidad en un metal causada por la interacción del hidrógeno en la matriz del material; este un problema que afecta a una buena parte de la industria, ya que puede presentarse en materiales involucrados en ciertos procesos de manufactura, aunque en ciertas circunstancias el daño puede ser ambiental. Este daño puede ser reversible con ciertos tratamientos térmicos.

Actualmente, la presencia del hidrógeno es muy común en la industria metal-mecánica en una gran variedad de procesos, como son desengrase, decapado y recubrimientos electrolíticos, etc. en donde este elemento está en contacto con herramientas, contenedores, tuberías, o cualquier elemento que requiera un tratamiento superficial, por ejemplo, en la industria automotriz, la industria petrolera y gasera.

En otros procesos, el hidrógeno como compuesto, se presenta como un insumo para el desarrollo de producto final, tal como se describe en etapas de limpieza y desengrase, previos a aplicación de recubrimientos protectores como son galvanizado, tropicalizado, entre otros.

Cabe señalar que el hidrógeno, por sus dimensiones atómicas, se presenta intersticial en la red cristalina en los metales; es decir, ocupa los espacios que se encuentran entre átomo y átomo en la configuración de la matriz metálica. En un arreglo atómico perfecto para los aceros, a 300°K y a 1 bar de presión, se tiene un átomo de hidrógeno por cada 10^8 átomos de de hierro.

Sin embargo, en condiciones normales, son comunes los defectos en el arreglo atómico del material, tales como: vacantes, intersticios, átomos sustitucionales y dislocaciones; así como el mismo límite de grano, los cuales incrementan la solubilidad del hidrógeno y decremента la difusividad de este material; es decir, que se incrementa la cantidad de hidrógeno que puede estar en el material y disminuye la capacidad de movilidad de los átomos de hidrógeno en la matriz. Por ejemplo, el coeficiente de difusión del hidrógeno en el acero ferrítico a temperatura ambiente es similar al coeficiente de difusión de la sal en el agua.

Se han conducido investigaciones en aras de aminorar los efectos que la FH tienen en la industria, lo que ha derivado en cambios de material o de recubrimiento, por ejemplo, se tiene el caso de Chrysler Corporation, que en la década de 90's sostuvo un cambio de 900 modelos de partes en tornillos y sujetadores aplicados a chasis y plataformas motoras, de las cuales aproximadamente el 90% fueron piezas a las que se les aplicó un recubrimiento electrolítico [Mc Carty 1996]

Estado del arte

Las fallas ocurridas por el hidrógeno se tienen cuando se presenta este elemento en combinación con esfuerzos de tracción aplicados o residuales, el daño por hidrógeno en una forma u otra puede restringir el uso de ciertos materiales.

A la fecha se tienen identificados tres mecanismos de falla asociados a la aplicación de hidrógeno, que son la fragilidad inducida por hidruros, el modelo de decohesión y el mecanismo de plasticidad localizada por hidrógeno[Afrooz, Mc Carty, Sybil].

Los defectos del material se incrementan cuando se tiene trabajo en frío, produciendo microespacios que pueden considerarse como trampas para hidrógeno.

El hidrógeno es absorbido por la solubilidad del material y después se presenta una absorción adicional a fin de ocupar los espacios o trampas del material, esto incrementa considerablemente la concentración de hidrógeno a comparación de un arreglo ideal del material.

La energía necesaria para que un átomo de hidrógeno pueda liberarse de una dislocación es muy grande a comparación de la necesaria para moverse en un espacio intersticial, para la primera situación se requieren 25KJ y en la segunda de 8KJ/mol.

• **Fragilización inducida por hidruros**

Los hidruros son compuestos binarios formados por átomos de hidrógeno y de otro elemento, hay tres tipos; hidruros metálicos, hidrácidos y los hidruros ácidos.

Los hidruros metálicos tienen de la unión de moléculas de hidrógeno y metales (Fórmula XH_n); así como los hidrácidos y tienen como nomenclatura X_nH . Los hidruros ácidos se forman con nitrógeno, fósforo, arsénico, antimonio, boro, carbono o silicio y se denotan con la fórmula XH_n [Sybil, 1990].

La fragilización inducida por formación de hidruros es uno de los mecanismos mejor establecidos debido a la investigación experimental y teórica, donde se estableció que la nucleación de una gran cantidad de hidruros se presentan en los alrededores de una fractura[Afrooz], se observó que los hidruros nuclearon en la zona de la fractura, creciendo en grandes tamaños, no por el crecimiento de hidruros individuales, pero se nuclean nuevos hidruros por el campo de esfuerzos que deja el hidruro primeramente nucleado; así los pequeños hidruros crecen juntos formando un gran conjunto, el cual genera esfuerzos en el material, lo que reduce la cantidad de esfuerzo que se le puede aplicar al material. Los elementos que pueden ocasionar hidruros son elementos del grupo V de la tabla periódica, como son: niobio, titanio, etc.

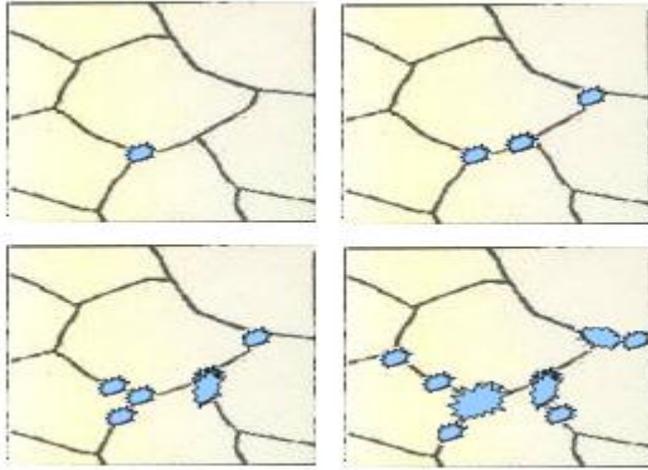


Fig. 1 Evolución de la nucleación y propagación de hidruros en una grieta del material, generando un campo de tensión en la matriz del material.

• Modelo de la decohesión

El modelo del decohesión es uno de los más viejos usados para representar el cambio de características como resultado del hidrógeno atómico. Se basa en la solubilidad creciente del hidrógeno en un campo de esfuerzos, por ejemplo en la extremidad de una grieta o en áreas con fuerza a tracción interna o en el campo de tensión del borde dislocaciones.

La solubilidad creciente del hidrógeno en este campo de tensión da lugar a la disminución en la energía de enlace de los átomos en el arreglo atómico. La repercusión en los materiales de esta saturación de hidrógeno es una fractura prematura en el material en los límites de grano debido a la disminución de la energía de enlace.

Se cuenta con poca evidencia directa de este

mecanismo, ya que no se han demostrado los efectos que el hidrógeno tiene sobre el aspecto de la tensión del potencial del arreglo atómico, el cual no sugiere ninguna disminución significativa de la energía cohesiva del material.

El hidrógeno se segrega en los límites de grano y discontinuidades en el material, causando una disminución de la energía cohesiva del material, las superficies llegan a contar con solamente una muy pequeña concentración del hidrógeno, lo cual induce la disminución de la energía de separación durante fractura transgranular, pero una disminución sustancialmente más grande durante fractura intergranular de esos casos donde ha ocurrido la segregación del hidrógeno a los límites de grano. No se cuenta actualmente con una caracterización experimental directa de este mecanismo

En los sistemas de hidrógeno se tienen otros solutos, los cuales influyen en la fragilización del material. Hay una necesidad de una mejor comprensión de este mecanismo; así como las teorías de disminución del potencial del arreglo atómico.

• **Modelo de plasticidad localizada por hidrógeno**

El siguiente modelo se denomina HELP (del inglés Hydrogen Enhanced Local Plasticity). Un requisito previo para el proceso del HELP es, al igual que el caso con el modelo del de cohesión, la acumulación de hidrógeno en un campo de esfuerzos en el material. Por ejemplo, en la vecindad de las extremidades de grietas o en las áreas de tensión de las dislocaciones.

Durante el inicio de un movimiento de una

dislocación inducido por solicitaciones externas, el hidrógeno activo existente facilita considerablemente el movimiento de la dislocación. Por lo tanto, un movimiento local de la dislocación ocurrirá a niveles bajos de tensión, que es causada por una disminución local de la tensión debido al hidrógeno.

Cuando se tienen un corrimiento de una dislocación que se encuentra a una grieta causada por la formación de poros y de acción de esfuerzos cortantes, esta correrá a lo largo de la zona de baja tensión. Tan pronto como la grieta salga del área de bajos esfuerzos, no fomentará propagación de otras.

En la industria algunos materiales tienen que ser recubiertos, ya sea por protección al medio que serán expuestos, mejorar conductividad o por presentación final.

El mayor riesgo de la FH parece ser atribuido al proceso de recubrimiento electrolítico.

Antes del electrodepósito, las piezas tienen que ser limpiadas químicamente a fin de obtener una superficie activa. El proceso de la limpieza típicamente alcalino seguido por el decapado con ácido se emplea para quitar los residuos del tratamiento térmico, el moho y otras películas de óxido.

El decapado con ácido produce desprendimiento de hidrógeno; así que es recomendable, bajo especificaciones normalizadas, que este proceso dure el menor tiempo posible. Las alternativas tales como desescamado alcalino, un proceso lento y costoso, o limpieza mecánica se pueden utilizar, y se deben emplear a menudo para limpiar componentes de muy alta resistencia. Una de las alternativas al recubrimiento

electrolítico es el recubrimiento mecánico, proceso mediante el cual se evita el proceso de decapado químico. No se recomienda en piezas de tolerancias dimensionales muy estrictas ya que estos procesos mecánicos como el galvanizado mecánico ofrece una baja calidad superficial.

En las coberturas metálicas se tiene una gran variedad de recubrimientos; así como una gran variedad de formas de aplicarlos, como son; metal líquido, procesos de metal sólido (mecánico) y vapores.

La FH, ya definida como la pérdida de resistencia y ductilidad inducida por el hidrógeno, puede derivar en la iniciación o propagación de fracturas. Este tipo de fallas ocurren de manera inesperada.

La FH es especialmente devastadora debido a la naturaleza de la falla originada. Dicha falla sucede a bajas sollicitaciones (en comparación a las que serían necesarias en ausencia de hidrógeno). Este tipo de fallas ocurren de manera inesperada, son de aspecto frágil y tienen un periodo de "incubación" tan variable que los hace prácticamente impredecibles e indetectables sin los medios adecuados de análisis (ver figuras 2-5).

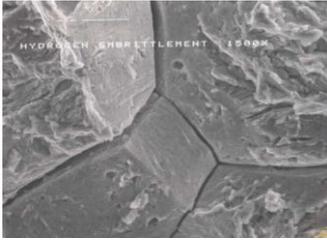


Figura 2.



Figura 3.

En fig. 2, tornillos recubiertos por zinc; en fig. 3, soporte recubierto de zinc. En ambos casos se atribuye la falla a la difusión de hidrógeno en el proceso de electro chapado, se aprecia una fractura de carácter frágil con corrimiento de grietas transgranular[Corrosion Atlas, 2000].

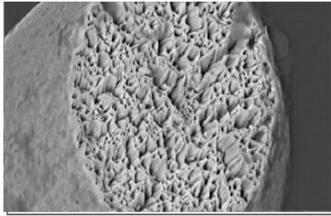


Figura 4.

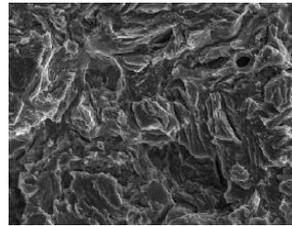


Figura 5.

En fig.4, cable de tungsteno con electro chapado de oro, se tiene una fractura del tipo dúctil bajo cargas relativamente bajas; en fig. 5, superficie de fractura de un acero en ambiente de hidrógeno gaseoso[Corrosion Atlas, 2000].

El desarrollo de las teorías sobre la fragilización debida a hidrógeno se basa en modelos experimentales; el desarrollo de modelos teóricos aún es muy básico. En los estudios realizados por D.J Fisher, F.A. Lewis & A. Aladjem, se desarrollan los coeficientes de difusividad en sistemas básicos como son el hierro y titanio, estos estudios respaldan la teoría de los hidruros. Los estudios se desarrollaron en atmósferas de hidrógeno en estado gaseoso, por lo que hace falta investigación con respecto al daño por

hidrogeno cuando se genera en otros ambientes.

El efecto del hidrógeno está también fuertemente influenciado por otras variables, por ejemplo:

- En propiedades mecánicas de la aleación.
- La microestructura.
- La magnitud de las sollicitaciones aplicadas.
- Presencia de esfuerzos triaxiales localizados.
- Cantidad de trabajo frío anterior

Aunque la FH se haya evaluado extensivamente, adquiere varias formas. Las manifestaciones de la fragilización por hidrógeno y la terminología asociada a ella pueden ser muy confusas, porque el término se ha utilizado sin definiciones claras. Una clasificación cataloga la fragilidad debida a hidrógeno en los siguientes tipos:

• **Fragilidad por hidrógeno interno reversible**

La falla es más frecuente a temperatura ambiente, y puede ocurrir bajo carga cuando la cantidad de gas en la solución es demasiado pequeña. La tendencia de agrietamiento disminuye con el aumento de temperatura, y del fenómeno de la fragilización por hidrógeno desaparece virtualmente en aceros sobre 200°C. Las grietas inician internamente, generalmente en una región localizada bajo un estado triaxial de esfuerzos.

La ramificación de las grietas es mucho menos frecuente en la FH que en corrosión por esfuerzos (CPE). En aceros de alta resistencia, el agrietamiento es a menudo intergranular, pero también se observa el corrimiento transgranular. Para los aceros de baja resistencia dúctiles, el modo de la fractura es dúctil, con disminuciones del tamaño del poro.

• **Fragilización por hidrogeno ambiental (FHA)**

Como ya se mencionó, la FHA en su forma clásica es reversible, en ese caso se soluciona mediante el retiro de la exposición al H_2 y aplicando tratamiento térmico, sin embargo también puede presentarse de forma de daño permanente durante servicio, las grietas usualmente siguen los límites de grano en aceros austeníticos y parece ocurrir cuando el efecto dañino del hidrógeno disuelto se superpone a esfuerzos que acompañan en la transformación de austenita a martensita, la línea de fractura es comúnmente en el centro de componentes voluminosos donde se concentran esfuerzos por deformación plástica.

Los mecanismos CPE pueden verse involucrados en FHA, por lo que es muy difícil diferenciar entre CPE y FHA por lo que se recurre a los diagramas de potencial electroquímico, donde el FH se ubica en una región más baja asociada con el desprendimiento de H_2 .

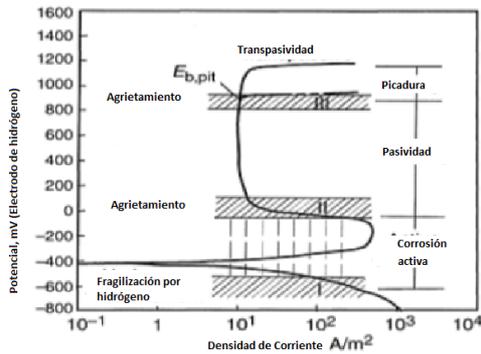


Fig. 6 Diagrama de potencial de corrosión general en donde se corroboran las condiciones en las que se encuentra el material a fin de determinar si se tiene riesgo de corrosión, picadura, pasividad o desprendimiento de H₂ [ateg.es Asociación Técnica Española, procedimientos de protección en metales].

Los casos de FHA son más comunes cuando se tienen medios acuosos; así como el contacto con fósforo, arsénico, selenio, antimonio, azufre e iones de telurio. Aceros con resistencia superior a los 10Mpas son susceptibles a FH; así como los aceros AISI 4130 y 4340 son propensos a FH en ambientes marinos.

El gas H₂ en presión atmosférica puede causar fragilización en aceros de alta resistencia martensíticos. Crecimiento de fracturas subcríticas se observan en aceros de alta resistencia en bajos o muy bajos esfuerzos con presencia de gas hidrógeno, y el oxígeno en pequeñas cantidades detiene el crecimiento de fracturas, actuando como barrera de óxidos en una absorción preferencial protegiendo así las grietas de los efectos del H₂.

Características de Fractura

Origen de la fractura, cuando una falla por hidrógeno es causada por FH o encapsulamiento inducido por hidrógeno la fractura se origina típicamente en una capa interior del metal, cerca de la superficie, en metales de relativa poca resistencia y dureza y en aceros de alta resistencia que no posean altos niveles de esfuerzos residuales, la fractura usualmente se origina en el interior del metal, en aceros de alta resistencia con alta concentración de esfuerzos residuales la fractura se dará muy cercana a la superficie.

Morfología de la grieta. Una grieta influenciada por H_2 usualmente no manifiesta ramificación, la trayectoria de la grieta puede ser intergranular y transgranular. Usualmente cambia de trayectoria, la fractura intergranular llega a ser más probable en una fuerza más alta y con las impurezas, una fractura transgranular ocurre con estructuras menos dúctiles del tipo cúbica centrada en el cuerpo (BCC del inglés body cubic centered). En aceros de baja resistencia o en aleaciones cúbicas centradas en la cara (FCC del inglés face cubic center), la fractura puede ser dada por los poros y vacantes del material, por lo que se debe de analizar cuidadosamente los estudios metalográficos, El examen de la superficie de la fractura en las altas ampliaciones ($1000\times$ ó más en microscopio) puede darnos pistas en los mecanismos potenciales de la fractura intergranular en los límites de grano.

Los productos de corrosión no se presentan en la superficie de las fracturas causadas por daño por hidrógeno, a menos de ser expuestas a ambientes corrosivos, Cuando la fragilidad por hidrógeno es el mecanismo daño es de agrietamiento, una corriente catódica acelera agrietamiento.

Procesos de recubrimiento

La aplicación de recubrimientos a los metales consiste aplicar una capa relativamente delgada de un material a un metal o aleación de sección relativamente alta, los recubrimientos se aplican para conseguir alguna propiedad superficial deseada que no posee el metal base, como son protección a la corrosión, reflectividad, color, soldabilidad, resistencia eléctrica, etc.

En las coberturas metálicas se tiene una gran variedad de recubrimientos; así como una gran variedad de formas de aplicar estos recubrimientos, como son: Metal líquido, procesos de metal sólido (mecánico) y vapores.

En este capítulo se hace una descripción del proceso de electrodeposición del cual se tienen antecedentes de fragilización por hidrógeno.

Proceso de electrodeposición

Preparación de superficies metálicas

Los recubrimientos de los metales se basan en la adherencia con el sustrato, ya sea por unión física o química, por lo que la existencia de materiales extraños diseminados por la superficie causará defectos en el recubrimiento.

Las impurezas sólidas pueden provenir de etapas anteriores como son la de fabricación, almacenamiento,

empleo, etc., por lo que se precisa saber qué tipo de impurezas se podrían tener.

El proceso general para la adecuación de la superficie consta de dos etapas fundamentales, que son: el desengrasado y decapado.

Desengrasado

El desengrasado es el procedimiento general para eliminar las impurezas de tipo orgánico, según el caso se emplea la pirogenación, disolventes y medios alcalinos.

La pirogenación consiste en la combustión de los productos orgánicos, la cual se puede conseguir por: Llama directa sobre la superficie, ese método se emplea donde no se cuentan con grandes cantidades de impurezas, requiere una alta mano de obra y la generación de calentamientos locales. Inmersión directa en un baño de metal fundido, si después de se cubre con metal por inmersión en caliente, este procedimiento provoca una contaminación del baño del metal; así como una posible combustión incompleta.

Disolventes orgánicos.

Este proceso se basa en la solubilidad que presentan algunos productos grasos en disolventes orgánicos. Los disolventes más empleados son el tricloroetileno y el percloroetileno, Este proceso se clasifica atendiendo el estado físico del disolvente; fase vapor, se emplean disolventes moderadamente volátiles y bajo calor latente de vaporización. Fase líquida, consiste en sumergir el material en el disolvente, con temperaturas ambiente o un poco superior, se emplea

agitación. Fase mixta, se emplea para piezas muy pequeñas, en la que se alcance el punto de ebullición del disolvente. Proyección, donde el disolvente se aplica en el material.

Medios alcalinos.

Se emplea cuando las grasas y aceites industriales tienen un origen animal para saponificar estos productos, para esto se emplean compuestos alcalinos medios a fuertes; este método se emplea simplemente por inmersión.

Decapado

Es cuando se procede a la eliminación de óxidos metálicos se realiza químicamente y mecánicamente, en los químicos se tienen:

Disolución acuosa en la cual se dispone de tres métodos, en medio ácido, en medio básico y decapado electroquímico;

Medio ácido, en el cual se emplean ácidos inorgánicos como son el clorhídrico, fluorhídrico y el sulfúrico, donde las concentraciones de estos van de 3 a un 30% con temperaturas entre los 50 y 80°C, en algunos casos se necesitará el empleo de inhibidores para evitar un ataque corrosivo.

Medio básico, en este se incluye el proceso Cazaiga, el cual consiste en pasar una corriente eléctrica a fin de calentar el metal, el cual está inmerso en una solución de sosa, este paso conjuga el desengrasado y el decapado, en este tipo de decapado también se emplea el permanganato potásico.

Decapado electroquímico. En este proceso, el material actúa como ánodo o cátodo en un electrolito, ofrece una gran ventaja debido a que tiene una velocidad alta de eliminación de óxidos, en el decapado anódico se tiene baños de ácido sulfúrico al 25% y densidad de corriente de alrededor de $1-8 \text{ A/dm}^2$, con este método se obtienen superficies muy activas y rugosas, en el decapado catódico, mediante el cual se preserva el material y se obtiene una superficie lisa y uniforme, el riesgo que se presenta en la fragilización por hidrógeno se emplea para piezas muy pequeñas que se tratan en un contenedor giratorio.

Sales fundidas, donde se divide en tres ramas que son:

Procedimiento oxidante, fundamentalmente hidróxido sódico al que se le adiciona nitrato o carbonato sódico, lo cual ayuda a bajar el punto de fusión del baño, la temperatura de trabajo es aproximadamente de 500°C , es empleado para fundiciones.

Procedimiento reductor, en este caso el baño es en sosa, carbonato de sodio e hidruro de sodio, también se basa en el pulido mecánico ayudado por la reacción reductora.

Procedimiento electroquímico, en este se emplea baños análogos a los anteriores, en un baño anódico y después catódico, este proceso ocurre a 450°C , tiene la ventaja de ser susceptible a tratar material en proceso continuo.

Decapado Mecánico

En estos procesos, el óxido es eliminado de manera mecánica, no suelen ser necesarios los desengrases previos, ya que suelen ser procedimientos más profundos, en casos de severa aparición de óxidos se emplean muelas de materiales abrasivos, en casos menos drásticos de emplean paños impregnados de corindon, carborundo, granate, tierra trípoli, cal de Vienna (dolomita tostada), compuestos de vanadio o boro, etc; así como los siguientes métodos:

Arenado a presión(sandblast), en el cual las partículas se eliminan por la energía que llevan las partículas dirigidas al material con alta velocidad, se emplean arenas sílicas, almandina, dolomita, novaculita, piedra pómez, cuarzo pedernal, alúmina, etc. Usualmente el chorro es dirigido por aire a alta presión.

Granallado, es limpieza por perdigones, similar al sandblasting, pero este método en principio fue empleado para el endurecimiento de la superficie del material, a fin de promover resistencia a la fatiga.

Lavado. Éste se realiza usualmente con agua purificada y desalinizada en forma de baños y rociados, este paso se aplica entre cada proceso.

Electro deposición

Este proceso se realiza en un baño con un ánodo y un cátodo cubiertos por una solución de sales del elemento que utilizamos para recubrir el objeto, el ánodo estará compuesto de dicho material para ir aportando iones a la solución a medida que se oxida

sustituyendo a los que se están consumiendo en la reacción electroquímica.

Un factor muy importante es la corriente que utiliza el sistema para llevar a cabo la operación; será determinante para las propiedades del recubrimiento, ya que establece la adherencia de la capa tanto como su calidad y velocidad de deposición. Lo más común es usar corriente continua en pulsos, ciclos de 8-15 segundos activado el sistema para dejar 1-3 segundos de inactividad.

En la operación hay que tener en cuenta que una geometría compleja dará un espesor de recubrimiento irregular, aumentando este en esquinas del objeto por ejemplo. Estos contratiempos se pueden solucionar utilizando múltiples ánodos o un ánodo que imite la forma del objeto a procesar

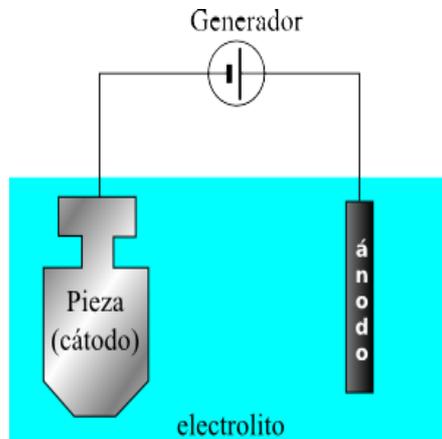


Fig. 7 Esquema de procedimiento de electrodeposición

Estos recubrimientos pueden ser de cobre, oro, plata, níquel, zinc, plomo, entre otros; dependiendo del material a recubrir y el fin que tiene este recubrimiento, ya puede ser protección a la corrosión, mejoras en conductividad, apariencia, etc.

El proceso de galvanizado se encuentra entre los más empleados en la industria, debido a sus buenas propiedades anticorrosivas, a continuación, y para dar un ejemplo del proceso de electro depósito, se explicará el proceso de electro galvanizado.

Después de los procesos de fabricación y maquinado, se procede a efectuar un desengrase químico, que es una mezcla de elementos alcalinos en una concentración del 6 al 8% y 80°C, el tiempo requerido varía de la cantidad de grasas que tenga de material a eliminar.

Después de este desengrase, se tienen dos etapas de lavado, a lo que prosigue el decapado ácido, el cual elimina el óxido de las superficies, usualmente empleado el ácido clorhídrico, sulfhídrico, sulfámico, fluorosilícico, o una mezcla de algunos de estos.

Seguido de este proceso de decapado ácido se procede a dos etapas de lavado, para seguir por un desengrase electrolítico, con una concentración usual del 10% de ácido como electrolito, produciendo hidrógeno u oxígeno en las piezas, lo cual provoca la limpieza del material, dependiendo si se realiza de manera anódica o catódica, se sigue con otros dos procesos de lavado, después se realiza el recubrimiento electrolítico, actualmente se emplea el galvanizado vía

ácida, en el que se tienen mejores resultados que por la vía alcalina.

El galvanizado ácido ofrece una mejor conductividad en comparación con el alcalino, lo que beneficia considerablemente en reducción de consumo energético, después se tiene una etapa de secado, usualmente de secado por aire caliente, como paso final se procede al embalaje.

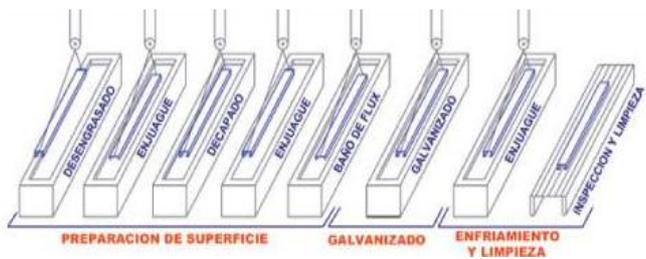


Fig. 8 Proceso de electro deposición industrial, que consta de desengrase, lavado, decapado, neutralización de ácidos, lavado final, recubrimiento, secado y almacenamiento.

[galesa.com Galvanizadora valenciana SA].

Método experimental

En este capítulo se describirá el proceso experimental seguido para la evaluación de los efectos en las propiedades mecánicas de aceros de bajo carbono cuando éste es sometido a un decapado químico a diversos intervalos de tiempo. La figura 9 esquematiza el desarrollo experimental del estudio.

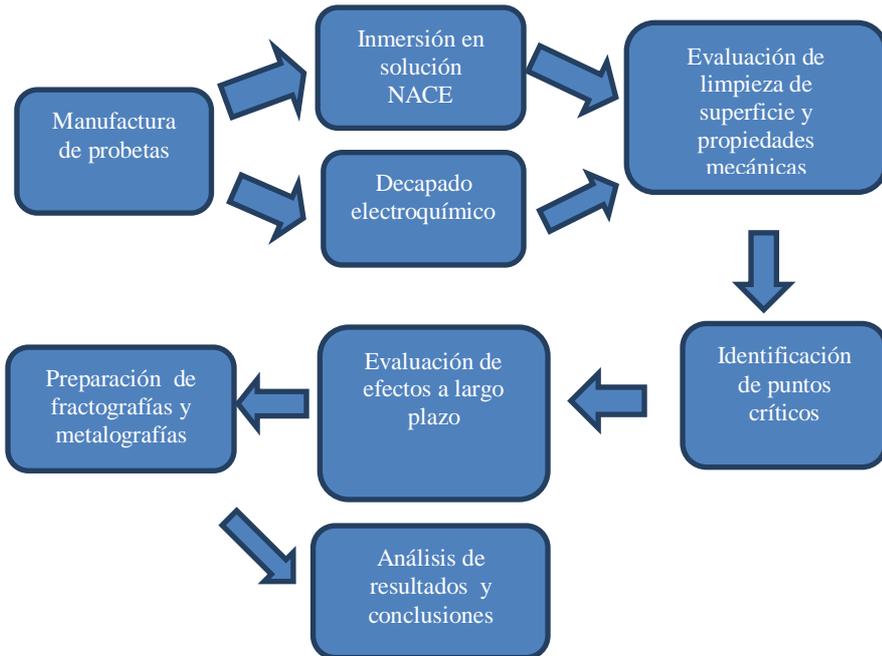


Fig. 9 Diagrama de proceso seguido en el presente trabajo.

Para evaluar la susceptibilidad del material en el proceso de decapado químico, se procede a sumergir probetas en solución NACE, (National Association of Corrosion Engineers), la cual consiste en ácido acético glacial al 5% de peso con cloruro de sodio al 5% en peso, en intervalos de tiempo de 2, 4, 8, 16, 32 h, y se someten a ensayos de tracción, a fin de determinar la variación de las propiedades mecánicas.

Después de analizar las piezas y realizar los ensayos mecánicos correspondientes, se observa que la solución NACE utilizada requiere periodos largos de inmersión que promuevan una limpieza efectiva de las superficies y que reflejen fehacientemente los cambios en las propiedades del material, lo cual además, representa inconvenientes en tiempos de producción.

El decapado electroquímico reporta una mayor incidencia en la fragilización por hidrógeno, a lo cual se someten probetas de acero de 15x150x1mm a este proceso, empleando densidades de corriente de 1 y 8 A/dm², respectivamente por periodos de 3, 6, 9, 12, 15, 20, 30, 60, 120 min a fin de visualizar los puntos críticos en los que se presenta daño a la estructura del material.

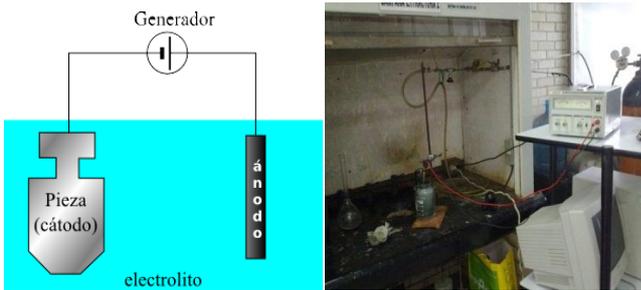


Figura 10. Arreglo experimental de proceso de electro decapado

Después de los decapados químico y electrolítico se procede a realizar ensayos de tracción en la máquina universal de pruebas mecánicas, aplicando carga con un desplazamiento del cabezal de la máquina de pruebas de 5mm/min.



Fig. 11 Prueba de tracción en máquina de pruebas universales

Comparativo tiempos de reacción eletrolítica

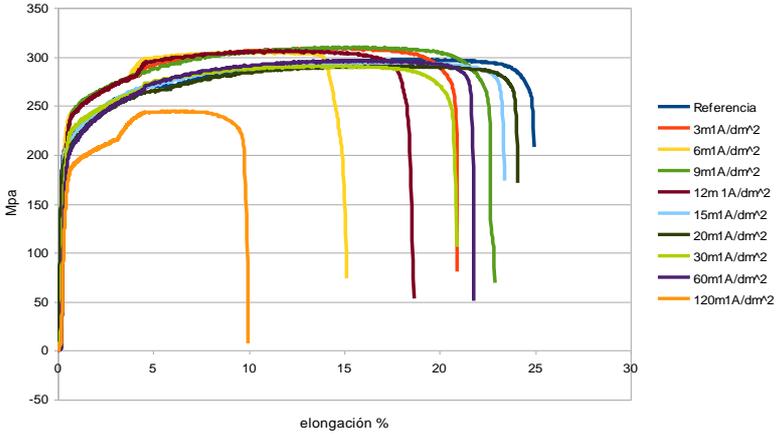


Fig. 12 Curvas de esfuerzo- deformación comparativas en evaluación de piezas con electro decapado a $1A/dm^2$

Comparativos tiempo de reacción electrolítica

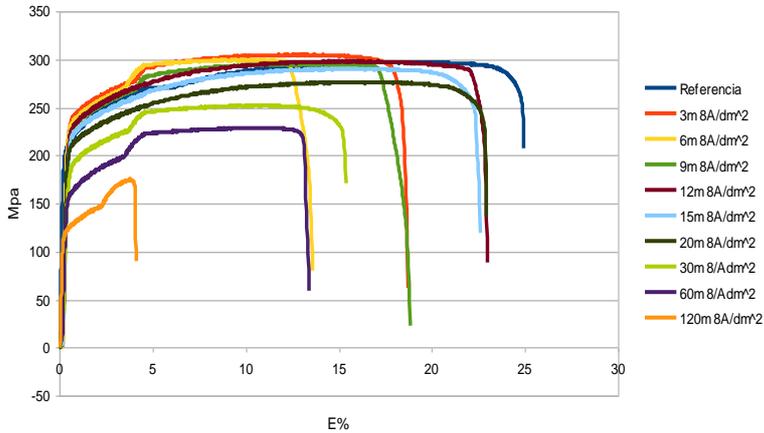


Fig. 13 Curvas de esfuerzo deformación comparativas en evaluación de piezas con electro decapado a $8A/dm^2$

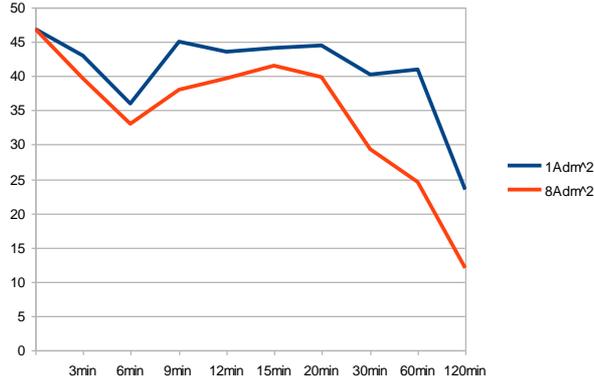


Fig. 14 gráfico comparativo de la tenacidad del material en joules a 1 y 8 A/dm² a tiempos de 3, 6, 9, 12, 20, 30, 60 y 120 min

Como puede observarse en la figura 14, se presentan cambios significativos en las propiedades mecánicas a 6 y 120 min y, tanto a 1, como a 8 A/dm², que son los que representan las zonas de menor absorción de energía, siendo un fenómeno que mostró repetitividad en el ensayo. Esto se puede atribuir a la saturación de gas H₂ en la matriz del material, para después con la mayor exposición al baño para generar hidruros.

Después de identificado el proceso y puntos críticos donde se tiene mayor cambio en las propiedades mecánicas del material, se procede a hacer el ensayo de tracción a carga escalonada en los puntos críticos resultantes del proceso anterior, a lo cual se procede a medir los cambios de las propiedades mecánicas del

material con respecto al tiempo. Las pruebas se realizan a 8, 12, 20 y 36 h, donde se expondrán las cargas necesarias para iniciar y/o propagar grietas en el material.

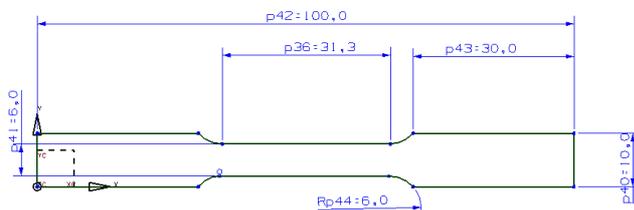


Fig.15 Dimensiones en mm de probetas de tracción de acuerdo a la norma ASTM E8.

Se dispone a cortar las probetas con máquina de control numérico EMCO F1-CNC. Posteriormente se limpian con algodón industrial y un desengrasado con acetona, para después proceder con el decapado electroquímico.



Fig. 16 Maquinado de probetas en máquinas CNC.

El método a carga escalonada establece un procedimiento para medir la susceptibilidad de un acero a la fragilización causada por el hidrógeno, midiendo el esfuerzo necesario para delimitar esfuerzos subcríticos para la formación o propagación de grietas o fractura, es decir, se medirá el efecto del hidrógeno inducido al material como pueden ser fluidos, limpiadores, químicos, productos petroquímicos, así como pares galvánicos en ambientes acuosos.

El método de tracción a carga escalonada se emplea en la investigación, diseño y evaluación de manufactura y mide los efectos de la FH en materiales expuestos a medios a un ambiente rico en hidrógeno. En la evaluación de un material recubierto se emplea para calcular el esfuerzo máximo al momento de la instalación u operación a fin de evitar una posible falla debida a los remanentes de hidrógeno en proceso.

Para iniciar el ensayo se somete una primera pieza a tracción a fin de conocer el esfuerzo máximo que el material soporta, este esfuerzo se considera como el 100% de la carga a aplicar en la primera prueba a carga escalonada; así, el nuevo esfuerzo máximo reportado en la primera prueba de carga escalonada pasa a ser el 100% de la carga en la siguiente prueba, para así integrar los cuatro ensayos a diferentes tiempos

Tabla 1. Carga y tiempo establecido para pruebas a carga escalonada

% carga	Tiempo de aplicación de la carga (h)			
	#1	#2	#3	#4
12.25	1	1	1	1
25.0	1	1	1	1
37.5	1	1	1	1
50.0	1	1	1	1
62.5	1	2	4	8
75.0	1	2	4	8
87.5	1	2	4	8
100	1	2	4	8

Después de realizar los ensayos correspondientes, se hace observación de superficie de fractura de las probetas; es decir, una fractografía para determinar el tipo de fractura presentada.

Para hacer una evaluación de la formación y/o propagación de grietas se realiza la preparación de muestras metalográficas, la cual consiste en cortar secciones transversales y longitudinales de las probetas, se colocan alineadas para su recubrimiento de baquelita, se hace un desbaste para después proceder con el desbaste fino; así como un pulido con alúmina.

Resultados

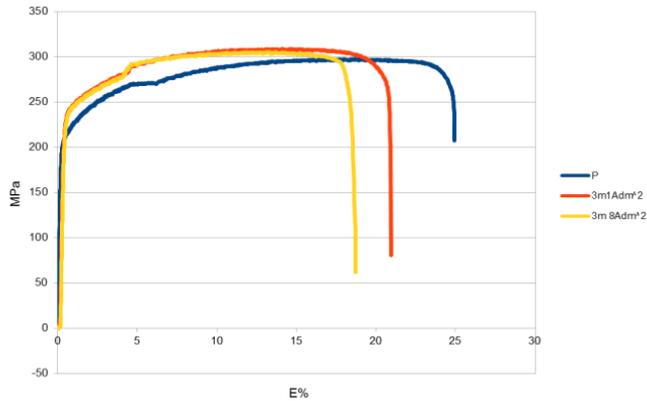


Fig. 17 Gráfico comparativo de comportamiento mecánico a piezas tratadas con decapado electrolítico con duración de 3 minutos. La curva azul representa a un material sin decapado mientras que las curvas roja y amarilla corresponden a materiales con una exposición al decapado de 1 y 8 A/dm², respectivamente.

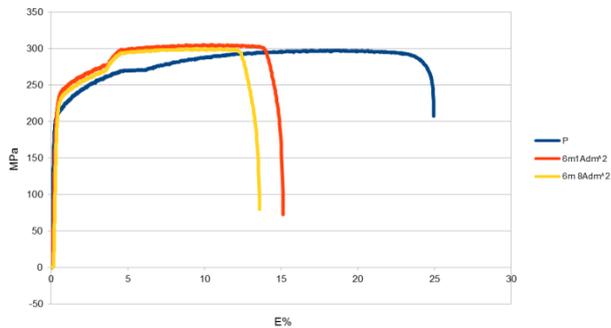


Fig. 18 Gráfico comparativo de comportamiento mecánico a piezas tratadas con decapado electrolítico con duración de 6 minutos.

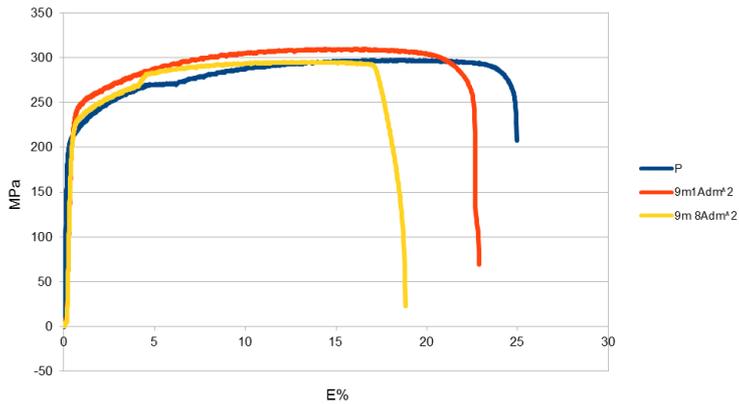


Fig. 19 Gráfico comparativo de comportamiento mecánico a piezas tratadas con decapado electrolítico con duración de 9 minutos.

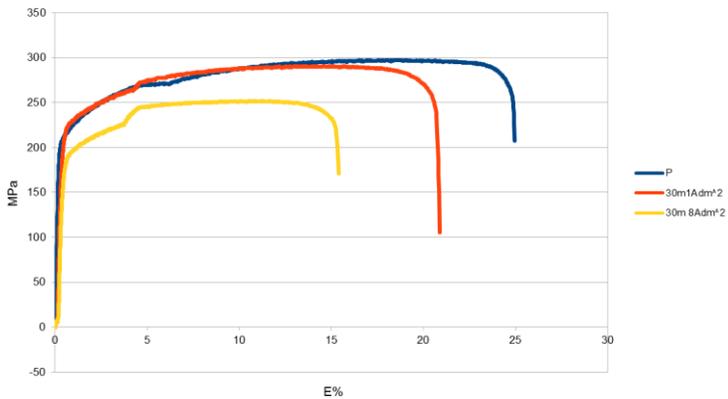


Fig. 20 Gráfico comparativo de comportamiento mecánico a piezas tratadas con decapado electrolítico con duración de 30 minutos.

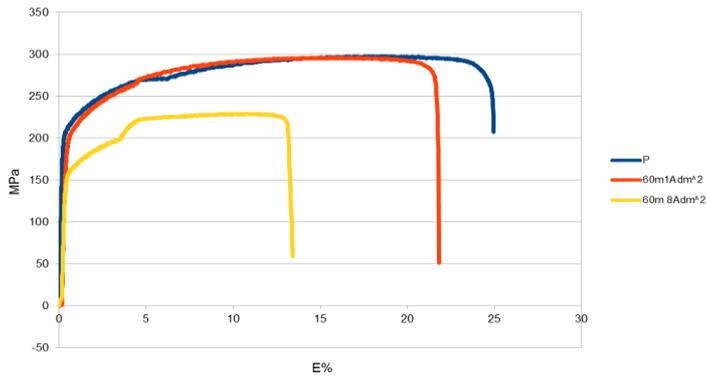


Fig.21 Gráfico comparativo de comportamiento mecánico a piezas tratadas con decapado electrolytico con duracion de 60 minutos.

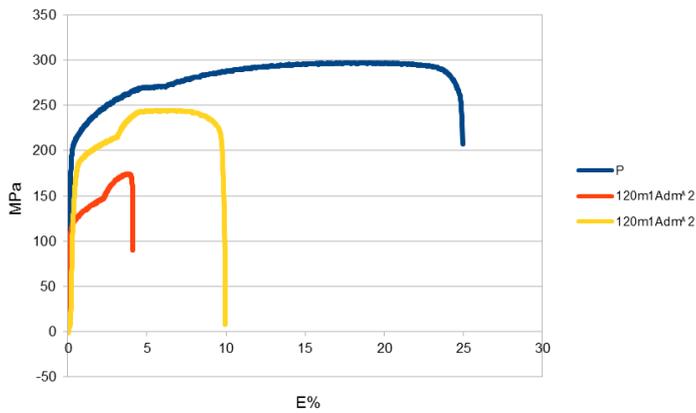


Fig. 22 Gráfico comparativo de comportamiento mecánico a piezas tratadas con decapado electrolytico con duracion de 120 minutos.

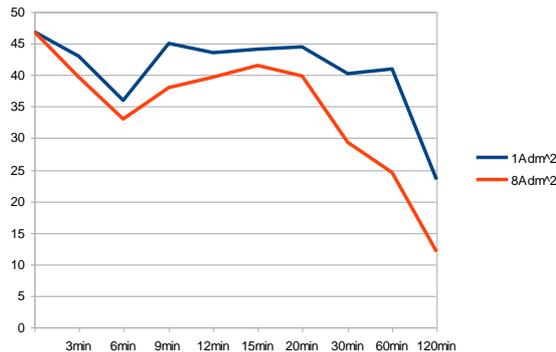


Fig. 23 Tenacidad del material a diversos tiempos de tratamiento, en los que se puede observar un decremento de la tenacidad del material a 6 y 120 min respectivamente, siendo un fenómeno que mostró repetitividad en varios ensayos.

En el análisis de las gráficas de absorción de energía se puede apreciar que se tienen dos puntos de interés en el cual los especímenes tienen una menor tenacidad, a 6 y 120 minutos, esto a ambas intensidades de corriente, donde se observa una disminución de la zona de deformación plástica y consecuentemente una disminución de la capacidad de absorber energía por parte del material, en el primer punto característico se le atribuye a una posible saturación de hidrógeno en la matriz de hierro, el segundo punto se presenta como consecuencia de un campo de tensión generado por la formación de hidruros en las imperfecciones cristalinas de la matriz.

Después de haber identificado los puntos críticos en las pruebas de tracción se procede a realizar las pruebas según la norma F1624 de la ASTM para la evaluación del efecto del la FH en un acero de bajo carbono.

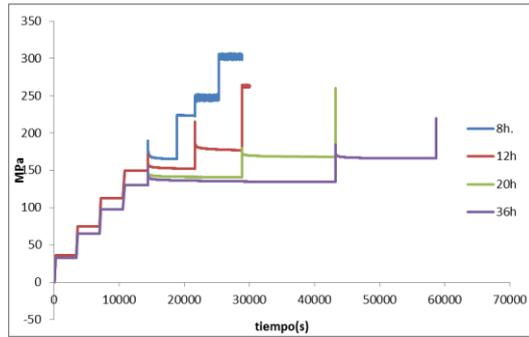


Fig. 24 Gráfico de evaluación a 8, 12, 20 y 36 h en carga escalonada en probetas de $8A/dm^2$ en 120 min de tratamiento. Donde las gráficas muestran variaciones en la carga hasta cierto nivel en el que se presentan picos los cuales indican una propagación de grietas. Como se mencionó, la carga máxima obtenida para un material sano es aplicada para establecer los límites aplicables en el ensayo a 8 hrs, con lo cual se obtiene el límite del siguiente ensayo, y así consecutivamente. Se observa en la gráfica propagación de grietas a niveles inferiores a los que indicó el ensayo de tracción del material sano.

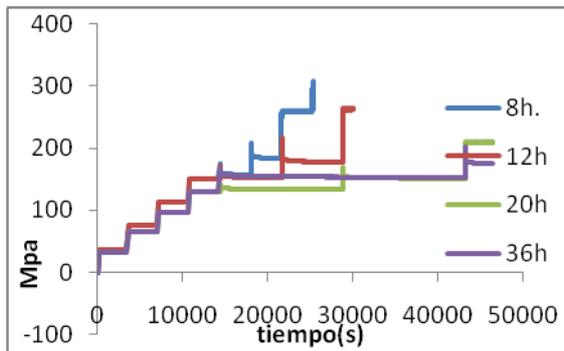


Fig. 25 Gráfico de evaluación a 8, 12, 20 y 36 h en carga escalonada en probetas de $8A/dm^2$ en 6 min de tratamiento.

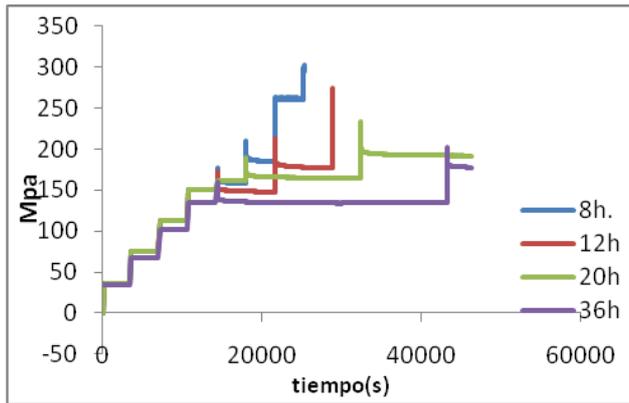


Fig. 26 Gráfico de evaluación a 8, 12, 20 y 36 h en carga escalonada en probetas de $1A/dm^2$ en 120 min de tratamiento

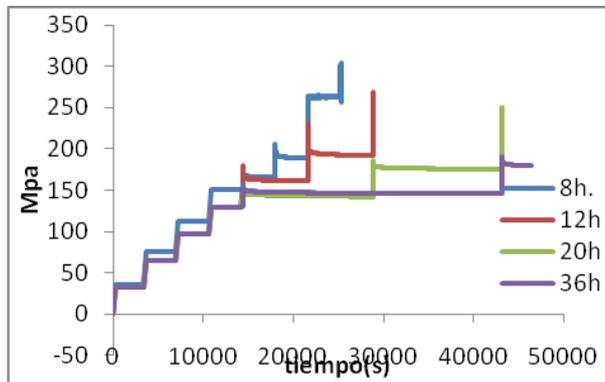


Fig.27 Gráfico de evaluación a 8, 12, 20 y 36 h en carga escalonada en probetas de $1A/dm^2$ en 6 min de tratamiento

Observaciones mediante microscopía electrónica de barrido

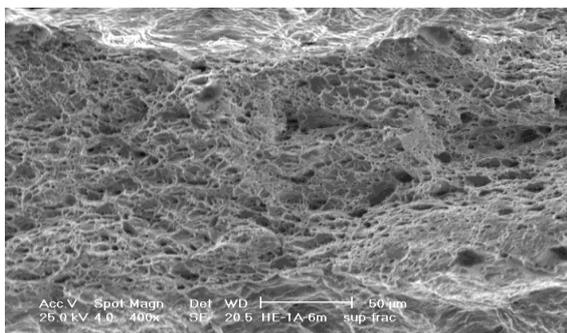


Fig. 28

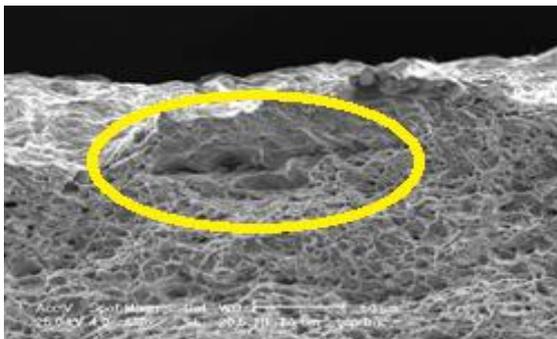


Fig. 29

Fig. 28, 29 Superficie de fractura en probeta a $1A/dm^2$ y 6min de tratamiento, se observa fractura tipo dúctil con micro cavidades, así como una grieta intergranular en fig. 29.

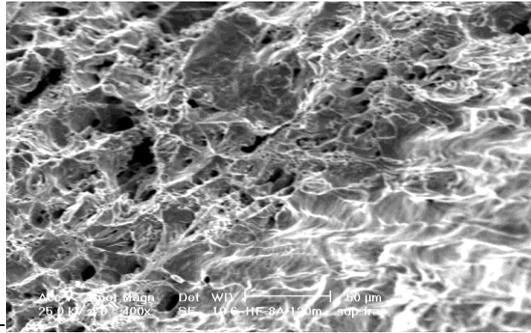


Fig. 30

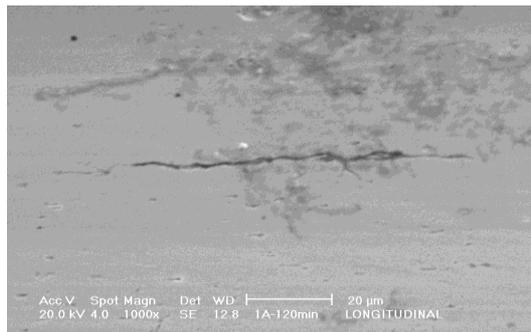


Fig 31

Fig. 30 Superficie de fractura en probeta a 8Adm^2 y 120min de tratamiento, se aprecia fractura de carácter dúctil. Fig. 31 Fractura intergranular en probeta a 1A/dm^2 y 120min. Corte longitudinal fuera de zona de estricción.

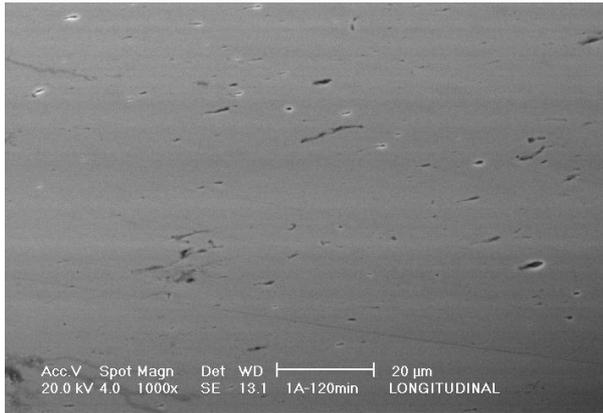


Fig. 32

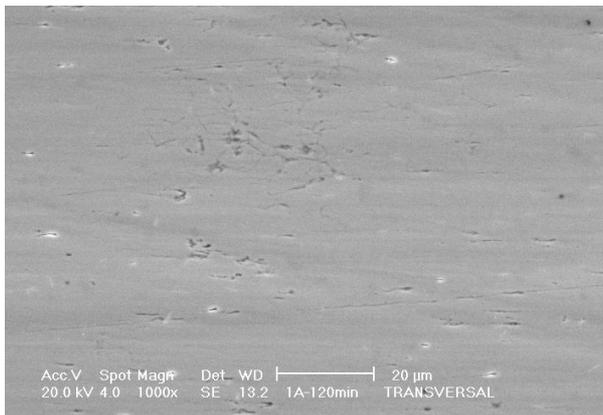


Fig. 33

Fig. 32, 33 Discontinuidades en probeta a $1A/dm^2$ y 120min de tratamiento en corte transversal y longitudinal posterior al ensayo. Aunque son comunes en este material (AISI/SAE 1010), resalta la cantidad de éstas.

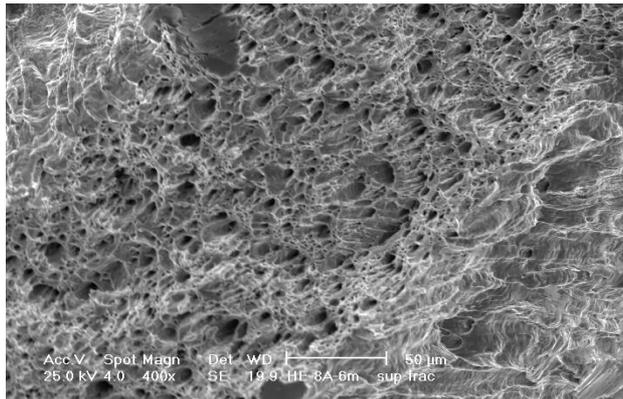


Fig. 34

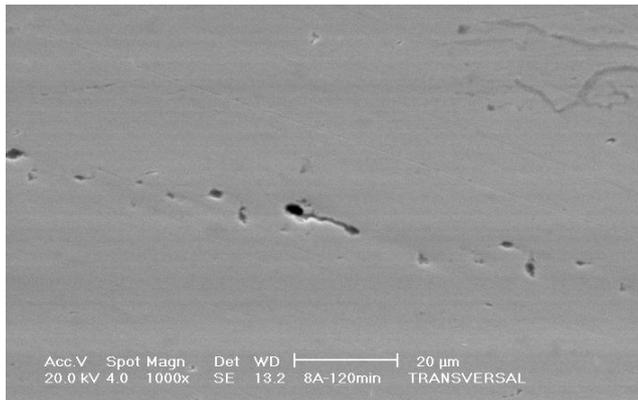


Fig. 35

Fig. 34 Superficie de fractura en probeta a 8Adm^2 y 6min de tratamiento, se aprecia fractura de carácter dúctil (formación de microporos). Fig. 35, inclusiones, porosidades y corrimiento de grietas en probeta a 8A/dm^2 y 6min de tratamiento.

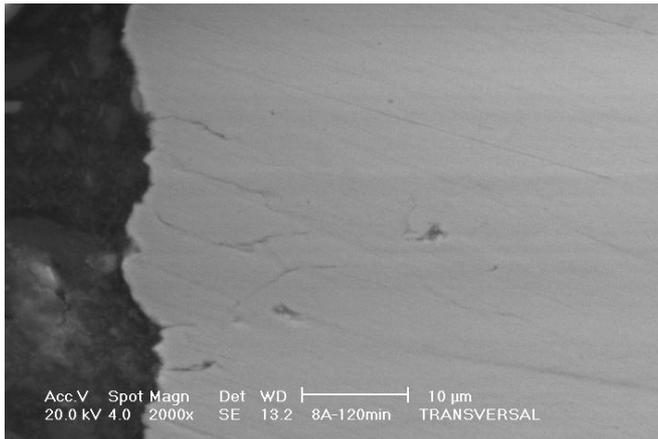


Fig. 36

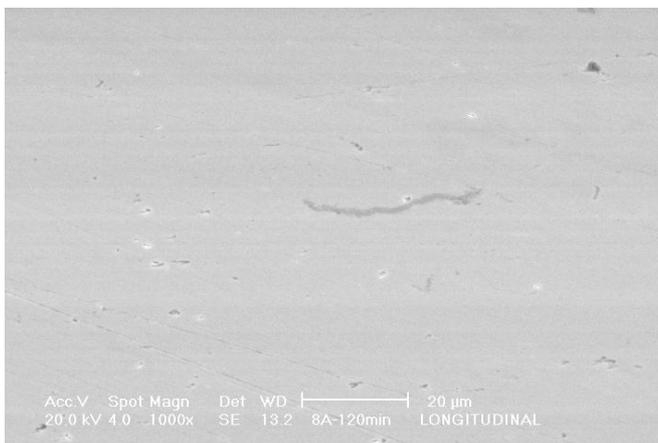


Fig. 37

Fig. 36 Corrimiento de grietas perpendiculares a la fractura principal en probetas de $8A/dm^2$ a 120min de tratamiento. Fig. 37, inclusiones (sulfato) en probeta a $8A/dm^2$ y 120min de tratamiento.

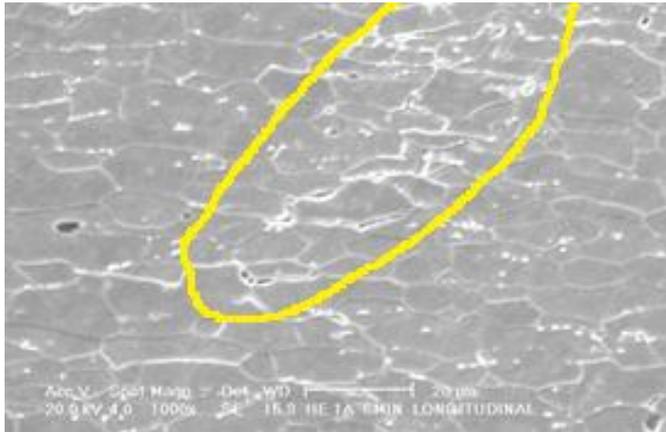


Fig. 38

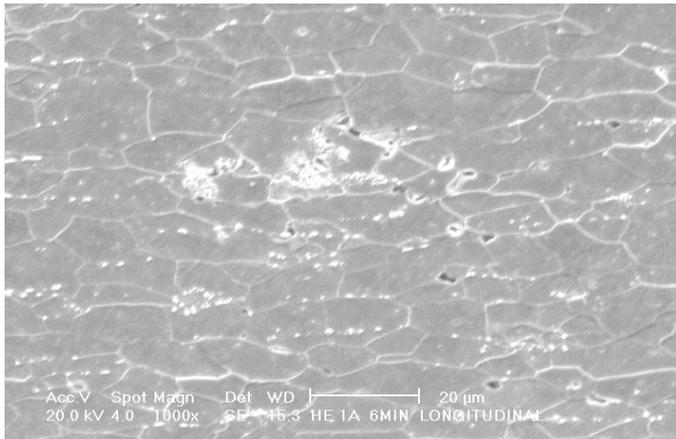


Fig.39

Fig.38, 39 Metalografía en probetas de $1A/dm^2$ a 6m de tratamiento, se aprecian fracturas intergranulares y precipitados ligeros en límite de grano.

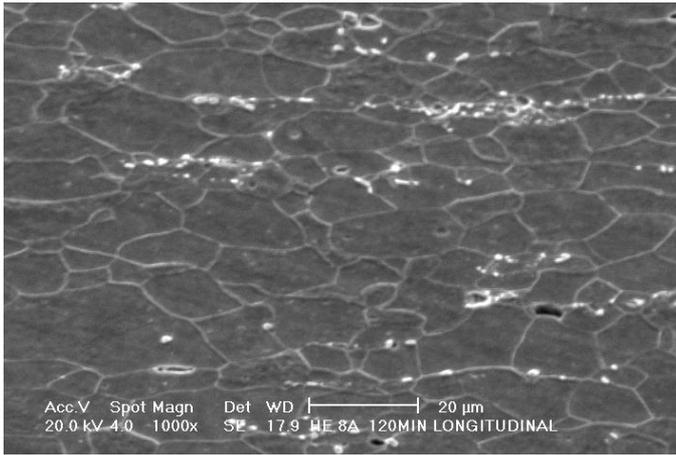


Fig. 40

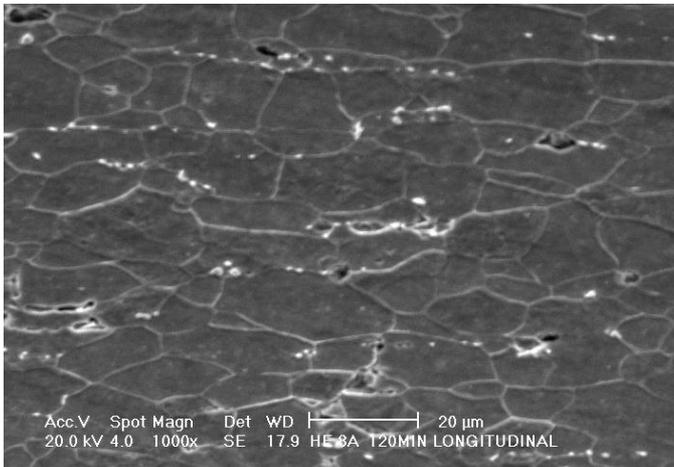


Fig. 41

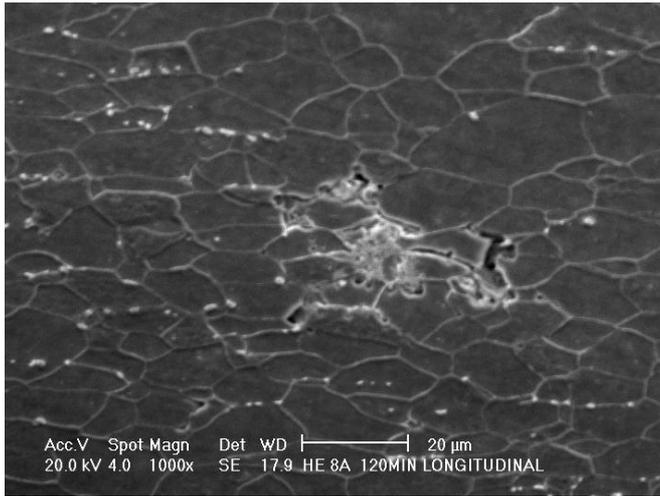


Fig. 42

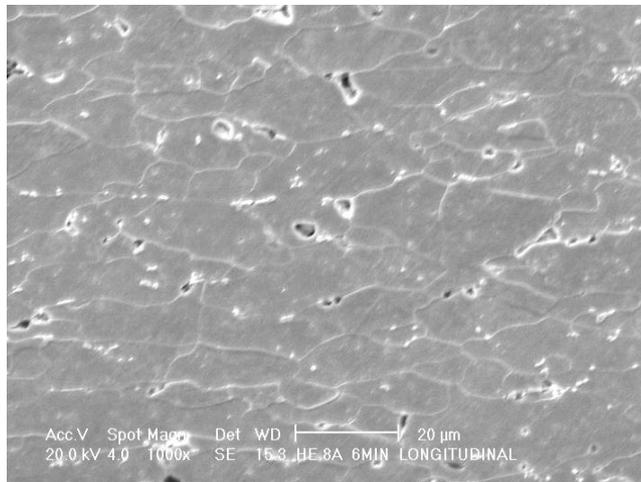


Fig. 43

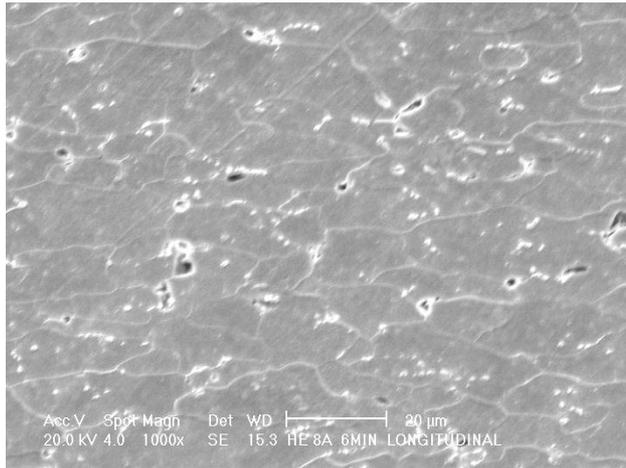


Fig. 44

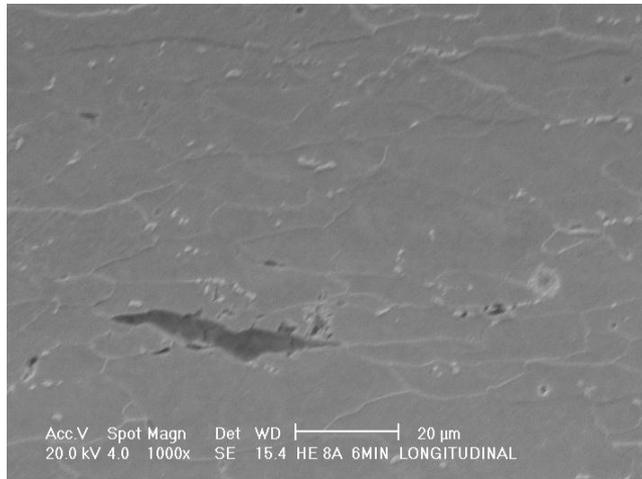


Fig 45

Fig. 40-45 Metalografía en probetas de $8A/dm^2$ a 120m de tratamiento, se aprecian fracturas intergranulares y precipitados ligeros en límite de grano.

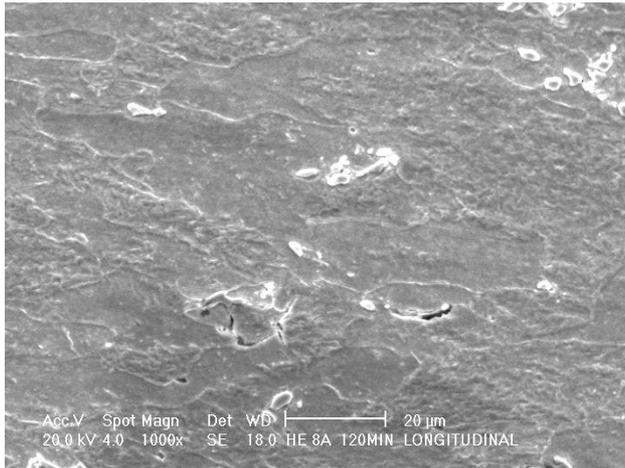


Fig. 46

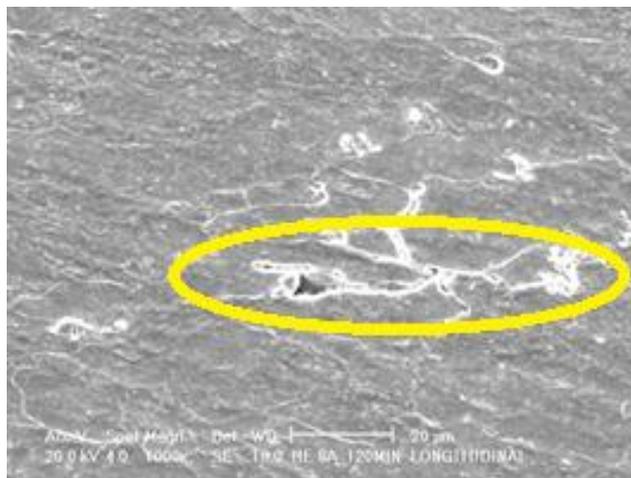


Fig. 47

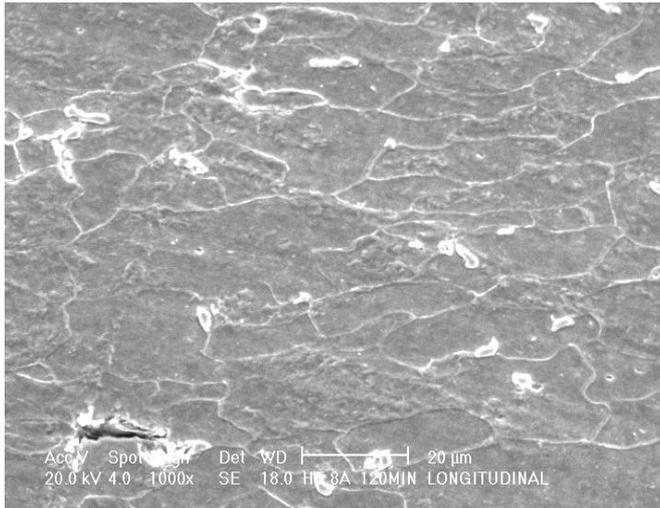


Fig. 48

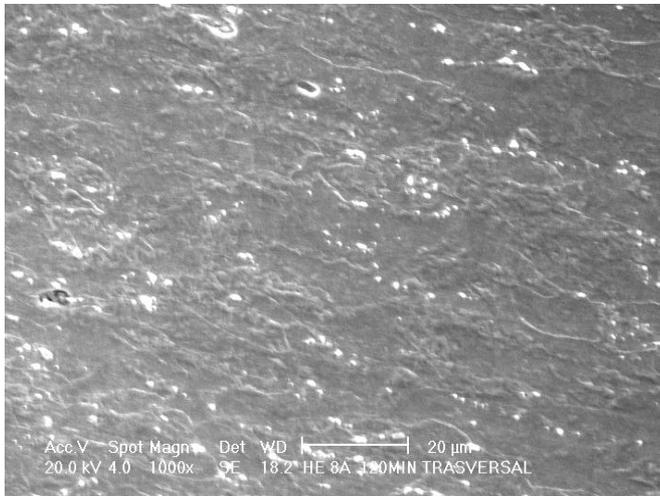


Fig.49

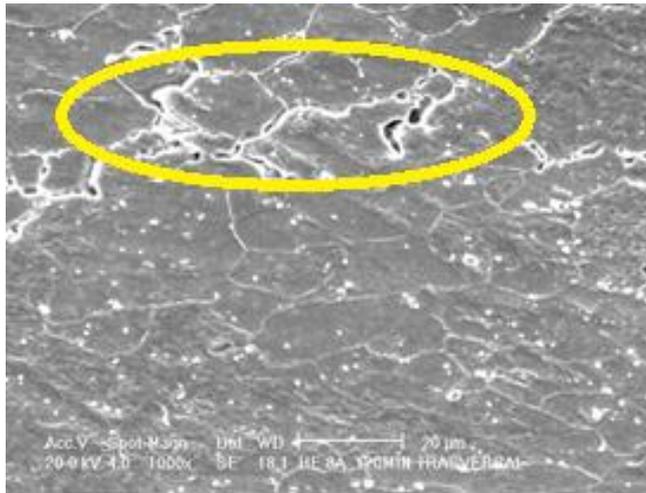


Fig. 50

Fig. 46-50 Metalografía en probetas de $8\text{A}/\text{dm}^2$ a 120m de tratamiento, se observan fracturas intergranulares.

Discusión de resultados

Como se puede observar en la Fig. 23 del capítulo de resultados, se grafica la tenacidad del material a diferentes tiempos de decapado y se tienen dos puntos críticos, en los cuales se percibe un decremento importante de ésta, esto a seis y ciento veinte minutos para ambas densidades de corriente (1 y $8\text{ A}/\text{dm}^2$). Por lo que se prosiguió a realizar la evaluación a largo plazo en estos puntos ya que se encontró repetitividad.

En las pruebas de tracción para la evaluación de la FH con carga escalonada muestran comportamientos de la reducción de capacidad de carga con picos carga del tipo A, referenciado a la imagen de la fig.51 que se considera como punto de propagación grietas, debido al daño en el material. En las curvas de tipo B y C se tiene un esfuerzo crítico en donde si se presenta tanto la generación como la propagación de grietas.

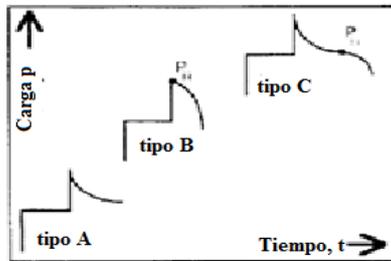


Fig. 51 Morfología de generación de grietas en el material mediante ensayos de carga escalonada, en el pico del tipo A donde cualquier caída de esfuerzo debe de ser atribuido a grietas en el espécimen y no debe ser considerado como punto de generación de grietas, en el tipo B el decremento puede ser atribuido a un esfuerzo subcrítico en el que se presenta generación y propagación de grietas en el espécimen, con respecto a la figura de tipo C se tiene una carga de transición en el cual se inician las grietas [ASTM F1624].

El carácter de las fracturas en el material es de tipo dúctil, sin embargo, también se reportan superficies de fractura similares o combinaciones dúctil-frágil para el fenómeno (ASTM Metals Handbook, Vol 19).

En las probetas sometidas al decapado electroquímico no se visualizan cambios evidentes en la micro estructura, ya que por la naturaleza de la falla es prácticamente imperceptible y es muy difícil encontrar las micro grietas en el material antes de que éste falle, se puede decir que se tiene la presencia de éstas debido a que se presenta el punto de cedencia a menor esfuerzo que el requerido en el material sano.

En las pruebas de tracción a carga escalonada de las piezas tratadas, se puede observar que el material presenta una disminución de resistencia respecto al punto de cedencia nominal, debido a que esta prueba nos ofrece una emulación de condiciones de servicio, pudiendo así visualizar el efecto que tiene el hidrógeno en la resistencia del material, siendo estos esfuerzos los que se deben de considerar al planificar el tratamiento térmico que permita revertir el efecto del hidrógeno o si es el caso, considerarlo en el diseño e implementación ingenieril.

La morfología de las grietas que se observan son comunes en zonas de ruptura debido a ensayos mecánicos, tales como son tracción, torsión, flexión, etc., Sin embargo, las imágenes que se presentan (Fig. 39 - 46) corresponden a secciones longitudinales y transversales fuera de la zona de estricción.

En las imágenes de microscopía electrónica de las metalografías se muestra una estructura ferrítica coherente con este tipo de material de bajo carbono, así mismo se observa la presencia de precipitados ligeros en los límites de grano, así como la presencia de grietas intergranulares.

En los primeros minutos los átomos de hidrógeno se difunden en la matriz del material, hasta cierto punto en el que se da una saturación de hidrógeno, alojándose en los límites de grano, dislocaciones, vacantes causando una disminución en la energía de cohesión entre los átomos con el consecuente decremento en la energía que el material es capaz de absorber.

Después de este periodo se presume que estos átomos de hidrógeno tienen interacción con el carbono, hierro, manganeso, fósforo y azufre presente en la aleación; lo cual es coherente con la teoría de la fragilización inducida por hidruros, aunque no se puede determinar la formación de hidruros ya que no se cuenta con el equipo necesario para realizar el análisis; así como las lecturas para detectar precipitados de base hidrógeno no podrían ser del todo acertado, ya que la energía detectada del análisis por difracción de rayos X es muy poca y se podría incurrir en un error de interpretación, por lo que se queda solamente la evaluación metalográfica.

El método seguido emula las condiciones de servicio en tiempos relativamente cortos lapsos de tiempo con la facilidad de emplear maquinaria de pruebas universal en condiciones medioambientales, es decir; se pueden evaluar piezas que previamente tengan afectación por el hidrogeno pero no se pueden medir estas afectaciones cuando estas afectaciones son debidas al medio de trabajo de las mismas, por lo que se podría

decir que este mecanismo de evaluación es limitado, pero para los fines de este trabajo es acertado.

Este procedimiento de evaluación se siguió ya que se sabía que se tenía un cierto daño en el material y que este se presenta en los procesos de decapado y deposición electrolítica asumiendo que el medio de trabajo de las piezas no sea un ambiente ácido o que no este contacto con hidrocarburos.

Los métodos de evaluación a piezas con fragilización por hidrógeno debido a ambientes de trabajo requieren de equipo especializado ya que se necesita que las piezas sigan en el medio de servicio, además de que estos varían el tiempo de realización de las pruebas, usualmente incrementando considerablemente el periodo de evaluación

Conclusiones

Se identificó el tiempo de tratamiento en el cual el material es susceptible a fragilización por hidrógeno bajo condiciones características para decapado electrolítico. Bajo las condiciones establecidas se presenta un mayor efecto de la interacción del hidrógeno en la matriz del material, así como las afectaciones en las propiedades mecánicas y en su estructura.

Se observó que los niveles de esfuerzo se reducen en un 18.8 y 22.7% en las piezas con seis minutos de tratamiento a 1 y 8 A/dm² respectivamente, así como de 22.7 y 25.6% para las mismas densidades de corriente en piezas con ciento veinte minutos. Se observa propagación de grietas, que en el peor escenario son necesarios 154 Mpa para generar la cedencia del material, por lo que es evidente la falla en servicio ante bajos niveles de carga.

En los procesos de decapado y electrodepósitos industriales es importante el tiempo en el que se realizan los procesos, para lo cual procesos de 120 minutos no son característicos de la práctica industrial. Por consecuencia el estudio se reorientó al análisis a los resultados que se han presentado para tiempos de seis minutos. Estos corresponden con condiciones que se pueden presentar en la práctica industrial, afectando negativamente la resistencia mecánica, todo lo cual se traducirá en fallas intempestivas del sistema.

Se puede revertir la fragilización por hidrógeno aplicando un tratamiento térmico, posterior al

recubrimiento, dicho tratamiento se realiza a temperaturas superiores a 200°C, con tiempos que se determinan en función del espesor del recubrimiento (Lukito 1997, Thorsten 2010, Tiwari 2000).

El proceso de decapado electroquímico debe emplearse en lapsos cortos de tiempo, ya que como se vio la exposición prolongada compromete la integridad del material pudiendo acarrear problemas tanto económicos, estructurales y de personal.

Empresas que apliquen dentro de su proceso recubrimiento y/o decapado electroquímico, deben de mantener un control histórico de los efectos de la FH en el material, así como un control de calidad del electrolito, ya que una calidad pobre de éste, repercute en la velocidad de limpieza o deposito. Por otra parte, se ha reportado que al mantener un flujo de electrolito alrededor de la pieza a tratar, reduce el tiempo de exposición de ésta con el hidrógeno aminorando con ello la posibilidad de FH.

Se observó que la aplicación de ensayos de tracción permiten la visualización, en una primera instancia, del cambio en el comportamiento de las propiedades mecánicas del material, aportando esfuerzos de cedencia y máximos, los cuales son empleados como datos iniciales para los ensayos de a carga escalonada.

Mientras que el ensayo de carga escalonada provee de los esfuerzo de sedancia y máximos que deben tomarse en cuenta en la implementación de materiales recubiertos o decapados electrolíticamente, todos los materiales con estos procesos deben de evaluarse a

carga escalonada a fin de detectar, corregir y certificar las propiedades reales de los materiales decapados o recubiertos.

El esfuerzo de cedencia que aportan ambos ensayos es diferente ya que se cambian las condiciones de evaluación, siendo el ensayo a carga escalonada una prueba que permite especificar los esfuerzos máximos de servicio e instalación a fin de evitar fallas prematuras causadas por la FH, mientras que el ensayo de tracción evalúa en un periodo muy corto de tiempo.

Se recomienda que para trabajos posteriores una profundización en variación de temperatura, ya que no se encuentran previstos en esta investigación, con fin de encontrar las condiciones más severas en las que se pudiese presentar falla por hidrógeno, así de como de revertir el daño en el material después de haberse aplicado un recubrimiento.

Bibliografía

1. Afrooz Barnoush, Wasserstoffversprödung metallischer Werkstoffe (Hydrogen embrittlement in metals). Universität des Saarlandes, Detuschland
2. ASTM Metal's handbook, volume 19 " Fatigue and fracture" ASTM international, 2001
3. ASTM ,Standard Test Method for Measurement of Hydrogen Embrittlement Threshold in Steel by the Incremental Step Loading Technique, Designation: F 1624 – 00 ASTM
4. Corrosion Atlas, specialty handbook , ASTM, USA 2000
5. D.J. Fisher, Diffusion in metals a 30 years retrospective, Scitec publishers LTD
6. Mc. Carty. Eric, Werzel. Dale, Kloberdanz. "Hydrogen embrittlement in automotive fastener applications". Crysler Corporation & Society of American Ingenieers 1996
7. Instituto Tecnológico Metalmecánico, "Fragilización por hidrogeno en sistemas de sujeción". Valencia, España 2003
8. E. Kossoy, Y. Khoptiar, C. Cytermann, G. Shemesh a, H. Katz. H. Sheinkopf, I. Cohen, N. Eliaz. "The use of SIMS in quality control and failure analysis of electrodeposited items inspected for hydrogen effects". Corrosion Science 50,2008
9. F.A. Lewis, Adlajem, Hydrogen in metal solutions. Balabam publishers
10. Lukito, H. Szklaska Smialowska, Z. "Suceptibility of medium-strength steels to hydrogen-induced cracking". Corrosion Science Vol 39, United Kingdom. 1997

11. A.P. Moon, R. Balasubramaniam, B. Panda. "Hydrogen embrittlement of microalloyed rail steels". Department of Materials and Metallurgical Engineering, Indian Institute of Technology, Kampur, India, 2010
12. Molera solá, Pere. Recubrimientos de los metales, <serie productiva> Marcombo Boixareu editores, Barcelona España 1989
13. N. Nanninga 1,* , J. Grochowski 2, L. Heldt, K. Rundman. "Role of microstructure, composition and hardness in resisting hydrogen embrittlement of fastener grade steels". Materials Science and Engineering Department, Michigan Technological University, USA, 2010
14. Ovejero García, José. "Una mirada al daño por hidrógeno" Instituto de Energía y Desarrollo Sustentable, Comision Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina
15. V. Shankar Rao. "Some observations on the hydrogen embrittlement of Fe₃Al-Fe₃AlC intermetallic compounds". Materials Research Bulletin 39 (2004)
16. Sybil P. Parker, Mc. Graw - Hill dictionary of chemistry therms, Mc. Graw -Hill. USA, 1990
17. The fastener engineering & research association, "Hydrogen embrittlement, an overview from Mechanical Fastening Aspect",2001, United Kingdom
18. Thorsten Michler, Joerg Naumann. "Microstructural aspects upon hydrogen environment embrittlement of various bcc steels". International journal of hydrogen energy (2 0 1 0)
19. G.P. Tiwari , A. Bose b, J.K. Chakravarty a, S.L. Wadekar a, M.K.

- Totlani b, R.N. Arya a, R.K. Fotedar . "A study of internal hydrogen embrittlement of steels", Materials Science and Engineering, United States of America. 2000
20. N.M. Vlasov, I.I. Fedik. "Hydrogen segregation in the area of threefold junctions of grain boundaries". International Journal of Hydrogen Energy 27 (2002)
 21. Yukitaka Murakami, Saburo Matsuoka. "Effect of Hydrogen on Fatigue Crack Growth of Metals". Engineering Fracture Mechanics. 2010
 22. C. Ziobrowski, P. Bruzzoni, A. Hazarabedian y J. Ovejero García. "Influencia de los oxidos en el daño por hidrógeno de un acero microaleado". Unidad de Actividad Materiales. Comision Nacional de Energía Atómica. Buenos Aires, Argentina 2001

Mesografía

1. Asociación Técnica Española, procedimientos de protección en metales (www.ateg.es/FRprocedimientos.htm)
2. <http://www.quali-tech-inc.com/HydrogenE.html>
3. <http://www.atclabs.com/Photos/H2%20embrittlement.jpg>
4. http://div33.jpl.nasa.gov/external/index_ext.cfm
5. http://www.energiasostenible.net/materiales_hidrogeno.htm
6. <http://events.nace.org/library/corrosion/forms/scc-causes.asp>
7. <http://tecnoatocha.wordpress.com/tecnicas-de-proyeccion/>
8. <http://www.sherardizing.com/resources/library/>
9. <http://www.lrd-ts.com/uk/page3uk.htm>
10. <http://www.processcleaning.com/articles/approaching-zero-discharge>
11. http://www.faqs.org/sec-filings/110228/DYNAMIC-MATERIALS-CORP_10-K/
12. http://content.edgar-online.com/edgar_conv_img/2007/03/08/0001104659-07-017391_G57151FCI001.JPG
13. http://www.uniontoolcorp.com/pages/Hot_Melt_Roller_Coater_PB20616.htm

14. <http://exoticsteel.wordpress.com/2009/05/24/electroplating-basics/>
15. http://www.fq.uh.cu/dpto/qf/docencia/pregrado/dinamica_1/laboratorio/web_difusion_version1_2/48_f26.htm
16. <http://www.galesa.com/v11/proceso-del-galvanizado/galvanizacion-general.html>