

FRAGILIZACIÓN POR HIDRÓGENO DE UNA ALEACIÓN FE-CR-NI: ANÁLISIS DE LA ETAPA INICIAL DEL PROCESO CORROSIVO

HYDROGEN EMBRITISHMENT OF AN FE-CR-NI ALLOY: ANALYSIS OF THE INITIAL STAGE OF THE CORROSIVE PROCESS

Cesar A Lanz^a y Sandra I Simonetti^{b,c}

^a*Departamento de Ingeniería, Universidad Nacional del Sur (UNS), Avda. L.N. Alem 1253, B8000CPB
-Bahía Blanca, Argentina, clanz@uns.edu.ar, <http://www.uns.edu.ar>*

^b*Instituto de Física del Sur (IFISUR), Departamento de física, Universidad Nacional del Sur (UNS)
Bahía Blanca, Avda. L.N. Alem 1253, 8000Bahia Blanca, Argentina, ssimonet@uns.edu.ar,
<http://www.uns.edu.ar>*

^c*Universidad Tecnológica Nacional (UTN), 11 de Abril 461, B8000LMI -Bahía Blanca, Argentina*

Palabras clave: Difusión del hidrogeno, Fragilizacion de aceros, Simulacion computacional de enlaces metálicos.

Resumen. En este trabajo se estudia la interacción de dos átomos de hidrógeno en la zona de una vacancia (V) de la aleación γ -Fe₅₅Cr₂₅Ni₂₀, mediante el método de superposición atómica y deslocalización electrónica de orbitales moleculares (ASED-MO). Se modifica la estructura electrónica de los átomos de Fe, Cr y Ni, cerca de la vacancia. La ubicación del hidrógeno produce una transferencia de electrones a los átomos de H desde los átomos vecinos más cercanos Fe, Cr y Ni, lo que produce la formación de nuevos enlaces metálicos H-metal. Se demuestran que los enlaces metal-metal se han debilitado y se forman nuevos pares de H-Fe, Cr-H, y H-Ni. Los enlaces Cr-Fe, Cr-Cr y Cr-Ni son los más afectados. La interacción H-H podría asociarse con el precursor de la burbuja de hidrógeno. Los procesos citados juegan un rol clave en mecanismos tales como la corrosión localizada y el inicio de la corrosión bajo tensión.

Keywords: Hydrogen diffusion, Steel embrittlement, Computational simulation of metallic bonds.

Abstract. In this work, the interaction of two hydrogen atoms in the zone of a vacancy (V) of the alloy γ -Fe₅₅Cr₂₅Ni₂₀ is studied, by means of the atomic superposition and electron delocalization of molecular orbitals (ASED-MO) method. The electronic structure of the Fe, Cr, and Ni atoms near the vacancy is modified. The location of the hydrogen results in a transfer of electrons to the H atoms from the nearest neighbor Fe, Cr, and Ni atoms, resulting in the formation of new metallic H-metal bonds. The metal-metal bonds are shown to have weakened and new pairs of H-Fe, Cr-H, and H-Ni are formed. The Cr-Fe, Cr-Cr and Cr-Ni bonds are the most affected. The H-H interaction could be associated with the precursor of the hydrogen bubble. These processes play a key role in mechanisms such as localized corrosion and the initiation of stress corrosion cracking.

INTRODUCCIÓN

Es sabido que la introducción de átomos de hidrógeno en aleaciones metálicas hace que las mismas se tornen en más quebradizas. La fragilidad se manifiesta por una reducción de la tensión a la rotura y la velocidad de endurecimiento por acritud, ver [Boniszewski et al. \(1963\)](#). Debido a la importancia de este tema problemático en la ingeniería, se han emprendido una gran cantidad de investigaciones para la determinación de las condiciones en que las se produce la fragilidad y en la evaluación de sus efectos.

Se ha aplicado Dinámica Molecular y el método de átomo-embestado (EAM) al estudio de las aleaciones de Ni-Cr-Fe. Las simulaciones sugieren que la fragilización por hidrógeno está fuertemente ligada a la estructura de los bordes de grano. Aquellos que poseen grandes huecos (voids) e irregularidades estructurales en borde de granos, son afectados negativamente, mientras que los que carecen de estos defectos son más resistentes a la fragilización, ver [Smith et al. \(1989\)](#).

Se han estudiado aleaciones ternarias FCC Fe-Cr-Ni a 288 °C por medio de dinámica molecular química cuántica, para analizar la corrosión bajo tensión (SCC). Este estudio mostró que los átomos de hierro y cromo segregan más rápidamente a la superficie que los átomos de níquel. El hidrógeno difundido debilita los enlaces metálicos. Este tipo de proceso de reacción puede tener lugar en el dominio molecular de un extremo de la grieta y por lo tanto desempeña un papel fundamental en la iniciación del proceso de SCC, ver [Das et al. \(2009\)](#).

[Ide et al. \(2005\)](#), observaron un pico de fricción interna debida al hidrógeno en aleaciones Fe55Cr45-xNix ($x=20-45$) y Fe100-xNix ($x=35-100$). Los autores emplearon un método de equilibrio gaseoso para cargar las muestras homogéneamente con hidrógeno. En ambas aleaciones la altura del pico dependía principalmente de la composición de la aleación.

Mediante la técnica de trazado con isótopos, ver [Yamamoto \(2004\)](#), se observó que los huecos microscópicos inducidos artificialmente en aleaciones Fe-Cr-Ni capturaban el tritio. De esta forma el autor, confirma la llamada *Teoría de la Presión*, que es una de las teorías citadas en la falla de las aleaciones FeNiCr.

Desde principio de 1960, la industria petroquímica ha empleado aleaciones fundidas del tipo 25%Ni-20%Cr (tipo HK) en reformadores y hornos de pirolisis. Esta clase de súperaleaciones se comportan excepcionalmente al creep, que es uno de los principales mecanismos que producen la falla en el servicio a temperaturas elevadas, ver [de Almeida et al. \(2003\)](#). Posteriormente se llevaron a cabo varios estudios para evaluar los cambios de fase durante el servicio y la influencia de estos cambios en los mecanismos de falla por deslizamiento, ver [Sukumaran \(2001\)](#).

En la década de 1980 se desarrollaron las aleaciones HP (25%Cr-35%Ni), con el agregado de elementos tales como el molibdeno, niobio, tungsteno, titanio. Un factor que puede influir en la capacidad de servicio de los reformadores, es el empobrecimiento de las propiedades mecánicas de sus tubos, por defectos inherentes, en especial su fragilización ver [Ray et al. \(2003\)](#). Se sabe que los defectos tales como las vacancias, actúan como trampas para el hidrógeno, sin embargo, aún no está muy claro cuáles son los mecanismos que inducen a la fragilización, ver [Simonetti et al. \(2005\)](#).

Es muy útil el uso de técnicas de simulación computacional, ya con ellas se pueden investigar más detalladamente los eventos que con los que se pueden obtener mediante las técnicas experimentales. El análisis del clúster ternario Fe-Cr-Ni mediante el estudio computacional, puede ayudar al entendimiento de la iniciación de la corrosión bajo tensión SCC. El propósito de este estudio computacional es investigar los procesos físicos y químicos

en la etapa temprana de la iniciación de la fisura por corrosión bajo tensión (SCC) y así desarrollar un mejor entendimiento del fenómeno de fragilización por hidrógeno en aleaciones industriales Fe55-Cr25-Ni20.

1 MÉTODO DE CÁLCULO Y MODELO

Se utilizó un clúster para simular una aleación del tipo 25%Ni -20%Cr, que contiene 99 átomos de hierro, 45 átomos de Cr y 36 átomos de Ni distribuidos en cinco capas de planos de apilamiento (111). La geometría seleccionada para cada plano es un triángulo equilátero y el plano de referencia es el central, que contiene una vacancia, [ver Tomiska \(2004\)](#). Los cálculos se realizaron con el método ASED-MO (superposición atómica y deslocalización electrónica del orbital molecular), [ver Hoffmann et al.\(1962\), Hoffmann \(1963\), Whangbo \(1978\); Anderson \(1975\), Landrum et al.\(2004\)](#). Los valores de la energía adiabática total se calculan como la diferencia entre la energía electrónica (E) del sistema cuando el átomo H está a una distancia finita dentro del material y la misma energía que cuando el átomo está muy alejado de la superficie sólida. En la Ec. (1), se muestra la "energía secuencial de absorción de hidrógeno", donde n es el número de hidrógenos, con n = 1 o 2.

$$\Delta E_{total} = E(FeCrNi + H_n) - E(FeCrNi + H_{n-1}) - E(H) \quad (1)$$

El análisis de los resultados teóricos, se realizó a partir de las curvas de energía de contorno, que cubren todo el plano (111) con pasos de a 0.05 Å. Después de determinar la posición más estable de los átomos de H en el interior del clúster Fe₅₅Cr₂₅Ni₂₀ se calculó la estructura electrónica. Se analizó el cambio en las poblaciones atómicas y los orbitales de los nuevos enlaces químicos. Para entender las interacciones entre los átomos se utilizó el concepto de curvas COOP.

2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En un sistema de absorción secuencial en el clúster Fe₅₅Cr₂₅Ni₂₀, pudieron localizarse hasta dos hidrógenos. Las posiciones de menor energía resultan ser la zona próxima a la vacancia (V). La Figura. 1 presenta una vista esquemática de la zona de adsorción de H. Las distancias mínimas de V-H son 1.34 Å para H_I y 1.25 Å para H_{II}. La Figura. 2 muestra las curvas de nivel de energía correspondientes a la energía para el complejo vacancia – hidrógenos (VH₂). Podemos ver los átomos de H alineados a lo largo de la dirección [1 0] y con la vacancia, en el plano (111). Este comportamiento puede estar relacionado con la facilidad de captura de hidrógeno, y la formación de una sección lineal de clusterización vacancia-hidrogeno, como un precursor de la iniciación de grietas. [Tateyama et al. \(2003\)](#) investigaron el efecto del hidrógeno en la clusterización de vacancias en BCC Fe. Los complejos VH₂ tienden a favorecer a las vacancias a lo largo de la dirección <111> y también a lo largo de planos {110} o {100}. Se señalan así, las consecuencias en los fenómenos de Fragilización por H que tienen las actividades de vacancias de hidrógeno. Los grupos {110} en el clúster son la primera evidencia teórica de la evolución de fisuras observadas experimentalmente a lo largo de los planos de deslizamiento de metales BCC. En un estudio anterior, hemos demostrado que el complejo VH₄ es probable que favorezca a las agrupaciones a lo largo de la línea de dirección $[\bar{1} \bar{1} 2]$ en el plano (111) de la aleación FCC de Fe-Ni, [ver Simonetti et al. \(2010\)](#). Estos patrones repetitivos muestran que la clusterización vacancia-hidrógeno puede tener un efecto significativo en la iniciación de una grieta

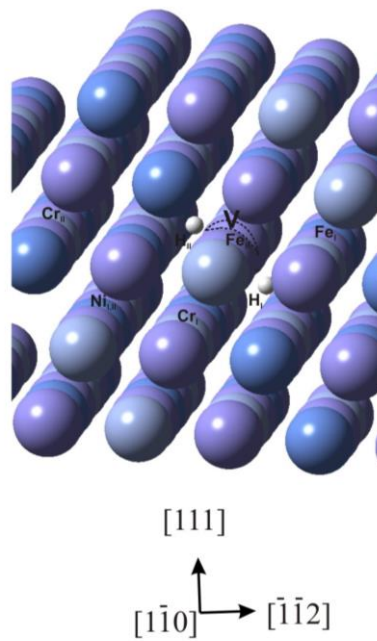


Figura 1: Vista esquemática de la localización del átomo de H en la zona de la vacancia en la aleación $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$

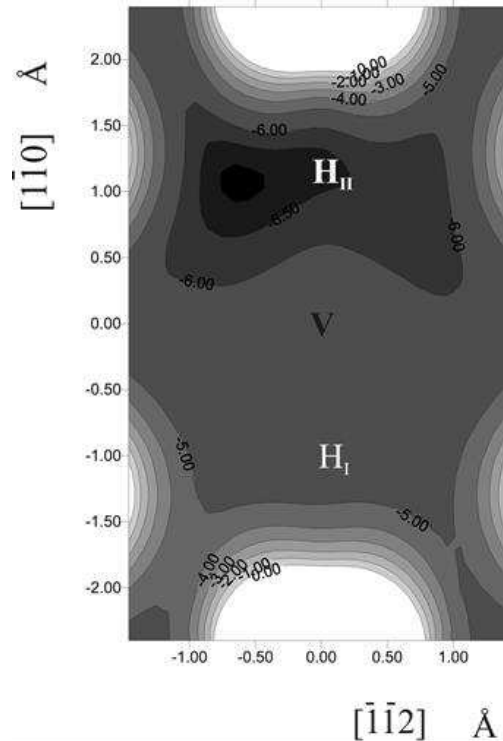


Figura 2: Líneas de nivel correspondientes a la energía (eV) para el sistema Fe-Cr-Ni-H-H en la zona de la vacancia (V).

La Figura 3 (a) muestra la DOS correspondiente para el clúster aislado $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$.

Los estados d de la aleación forman una banda a partir de -14 eV y con un ancho de banda de 8 eV, mientras que los estados s y p están dispersos y penetran en la banda d . La Figura 3 (b) muestra el clúster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ después de la ubicación de los átomos de H. Podemos ver la posición de los estados del H después de la adsorción. La pequeña contribución del H para la DOS es debido a su baja concentración. Una vista ampliada de estados del H se puede ver en la Fig. 3 (c). El H proyectado en la gráfica DOS muestra el H situado profundamente en estados con valores más bajos de energía que confirman la favorable interacción vacancia-hidrógeno. La energía de Fermi (E_f) es -8.22 eV y cambia ligeramente con respecto al clúster aislado. El átomo H_I (H_{II}) se encuentra localizado cerca de átomos de Fe, Ni y Cr a distancias de 2.22 Å, 2.95 Å y 1.62 Å (2.28 Å, 2.78 Å y 1.56 Å, respectivamente). Como consecuencia de esto se formaran las interacciones H-Fe, H-Ni y H-Cr.

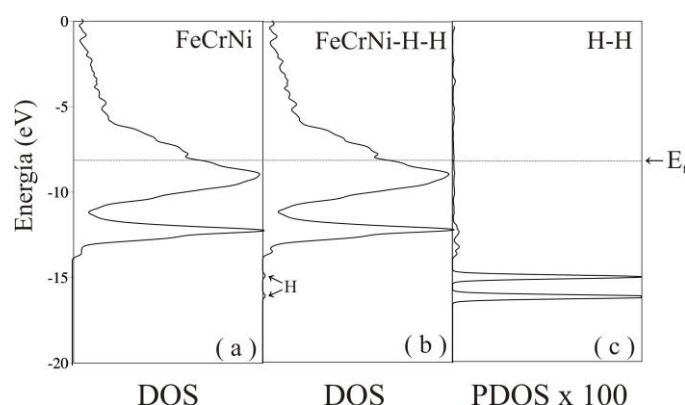


Figura 3: (a) DOS total para el clúster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ aislado, (b) DOS total para clúster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{-H-H}$ y (c) DOS proyectada para los átomos de H en el clúster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}\text{-H-H}$.

Las poblaciones de solapamiento (OPs) de H-Fe son 0.082 (para $\text{H}_I\text{-Fe}_I$) y 0.053 (para $\text{H}_{II}\text{-Fe}_{II}$), mientras que las OPs H-Ni son 0.012 (para $\text{H}_I\text{-Ni}_{I,II}$) y 0.027 (para $\text{H}_{II}\text{-Ni}_{I,II}$); finalmente, los OPs H-Cr son 0.297 (para $\text{H}_I\text{-Cr}_I$) y 0.348 (para $\text{H}_{II}\text{-Cr}_{II}$), respectivamente (las referencias de la numeración de los átomos se muestra en la Tabla 1. Las curvas COOP para las interacciones H-metal se muestran en la Figura 4. Como se muestra, las interacciones H-metal son principalmente enlazantes y el mayor OP H-metal corresponde a la interacción H-Cr ($\text{H-Cr} > \text{H-Fe} > \text{H-Ni}$). El hidrógeno induce cambios locales en los estados electrónicos de la aleación $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ debido a las diferentes afinidades con los componentes metálicos. Las ocupaciones de los orbitales atómicos del H vecino más cercano a los átomos metálicos se modifican después de la adsorción de H, estas densidades electrónicas se ven en la Tabla 1. Para los átomos vecinos de Fe, los cambios más importantes se observan en el orbital $\text{Fe } 4p_x$ cuya población disminuye cerca del 26% cuando el H está presente. La contribución de la población $\text{Fe } 4s$ disminuye aproximadamente 5% , mientras que las poblaciones $\text{Fe } 4p_y$, $4p_z$ y $3d_{x^2-y^2}$ disminuyen entre $2\text{-}4\%$. Para los átomos vecinos de Cr, los cambios más importantes se observan en los orbitales $\text{Cr } 4s$, $4p_y$, $4p_z$ cuyas poblaciones disminuyen aproximadamente un 13% , y aumentan entre 39% y 18% respectivamente, cuando el H se adsorbe. La contribución de la población $\text{Cr } 3d_{x^2-y^2}$ aumenta aproximadamente un 11% , mientras que poblaciones $\text{Cr } 3d_z^2$ y $3d_{xz}$ crecen alrededor del 7% . En el caso de los vecinos de Ni más cercanos a los átomos de hidrógeno, la población de $\text{Ni } 4p_z$ disminuye aproximadamente un 7% .

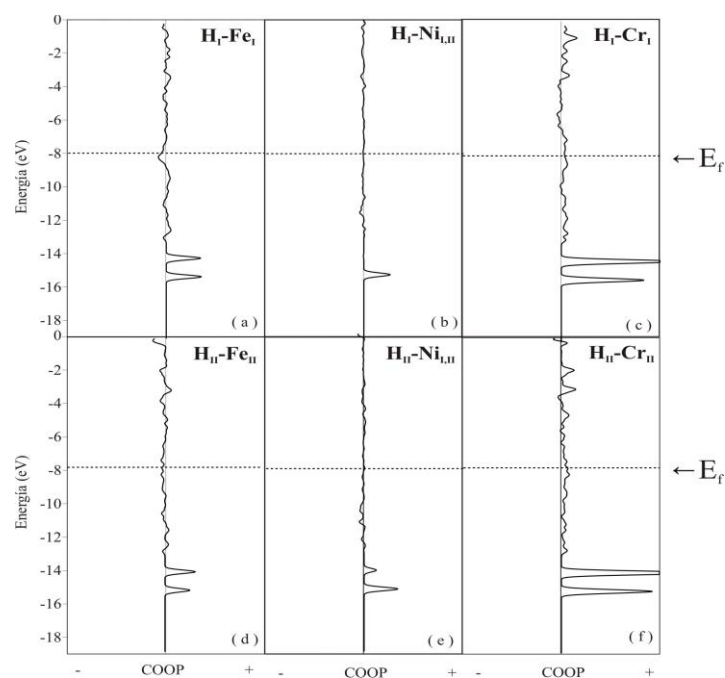


Figura 4: Curvas COOP para las interacciones H-metal en el clúster Fe55Cr25Ni20 -H-H.

Átomo	s	p_x	p_y	p_z	$d_{x^2-y^2}$	d_z^2	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}
H_I	1.3588 ^a								
H_{II}	1.3627 ^a								
Fe_I	0.6565	0.0595	0.0766	0.0748	1.3054	1.3261	1.4035	1.3187	1.2532 ^a
	0.6922	0.0808	0.0779	0.0765	1.3659	1.3390	1.3952	1.3464	1.2655 ^b
Fe_{II}	0.6614	0.0633	0.0732	0.0798	1.3482	1.3264	1.3933	1.3640	1.2739 ^a
	0.6972	0.0856	0.0749	0.0823	1.3869	1.3416	1.3838	1.3617	1.2815 ^b
Cr_I	0.5090	0.0668	0.0534	0.0753	0.5410	0.6829	0.6916	0.5959	0.5633 ^a
	0.5784	0.0662	0.0520	0.0637	0.5448	0.7271	0.6919	0.5576	0.5448 ^b
Cr_{II}	0.4986	0.0602	0.0739	0.0496	0.5551	0.6639	0.7199	0.5331	0.4987 ^a
	0.5739	0.0600	0.0530	0.0453	0.4969	0.6595	0.7235	0.5355	0.5256 ^b
Ni_{I,II}	0.9465	0.3757	0.3726	0.3503	1.8834	1.8780	1.8912	1.9253	1.9224 ^a
	0.9621	0.3795	0.3822	0.3764	1.8836	1.8747	1.8878	1.9257	1.9197 ^b

^a después de la localización del átomo de H, ^b antes de la localización del átomo de H

Tabla 1: Ocupación orbital electrónica de los átomos que participan en las interacciones.

La contribución del resto de las poblaciones orbitales del Ni disminuyen menos del 3%.

Los resultados indican una participación mayoritaria de orbitales del Cr y del Fe en los enlaces hidrógenos-aleación. Como se predijo por las diferencias de electronegatividad, el análisis de población Mulliken trae una carga parcial negativa sobre los átomos de H mientras que se localiza la carga positiva en las cercanías de los átomos vecinos de Fe, Cr y Ni, lo que indica una transferencia de electrones al átomo de H de los átomos metálicos vecinos más cercanos. Se observó la transferencia de electrones más importante corresponde a los átomos de Fe vecinos más cercanos. El proceso de transferencia de electrones ayuda a formar los nuevos enlaces H-metal. Como se ha indicado en los párrafos anteriores, los grupos vacancias-hidrogeno se presentan como un precursor de la iniciación de la grieta. Las reacciones de H-metal, pueden tener lugar en el dominio de un extremo de la fisura y por lo tanto actuar como componente fundamental en la iniciación del proceso de corrosión bajo tensión (SCC).

La fuerza de los enlaces metálicos se modifica después de la ubicación del H. Los enlaces Fe-Ni, Cr-Fe, Cr-Ni, Fe-Fe, Cr-Cr y Ni-Ni, vecinos más cercanos a los átomos de H están afectados, sus OP disminuyen 0.4%, 25%, 11%, 3%, 28 % y 0,1%, respectivamente. Como podemos ver, los enlaces vecinos Cr-Cr, Cr-Fe y Cr-Ni son los más afectados después de la ubicación del H. La Figura 5 muestra las interacciones Cr-metal, antes y después de la adsorción de H. Se observa una disminución de la OP que está asociada con el debilitamiento del enlace metálico.

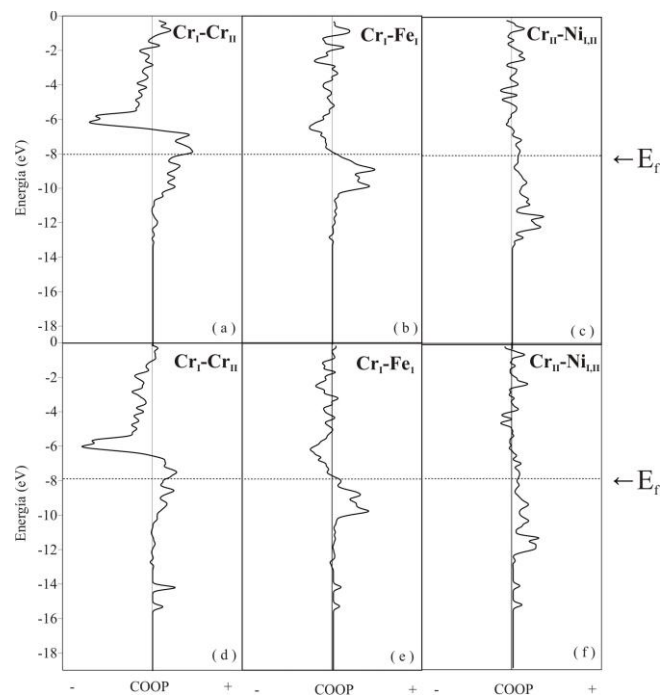


Figura 5. Curvas COOP para la interacción Cr-Cr, (a) antes y (d) después de la adsorción de H.
Curvas COOP para la interacción Cr-Fe, (b) antes y (e) después de la adsorción de H.
Curvas COOP para la interacción Cr-Ni, (c) antes y (f) después de la adsorción de H.

El mecanismo de fragilización se potencia al formarse enlaces entre los metales y los átomos de H, y debilitando los enlaces metal-metal hasta su eventual ruptura. Este proceso juega un papel importante en la posterior nucleación de la corrosión localizada.

A partir del presente estudio, se puede concluir que los átomos de Cr tienen un papel importante en las interacciones de H-metal debido a la OP más alta para la interacción H-Cr y, por otro lado, los enlaces Cr-metal son los más afectados después de la adsorción de H.

Se ha reportado en la literatura que la adición de hidrógeno tiene un marcado efecto en las propiedades mecánicas de las aleaciones de alto contenido de Cr, [ver Symons \(1997\)](#). El cromo puede tener dos efectos: 1) puede aumentar la tensión requerida para iniciar huecos, y 2) puede aumentar la tensión requerida para coalescer los huecos. Dado que la deformación de falla es mucho mayor en las aleaciones de alto contenido de Cr, parece que la nucleación de microporos y/o procesos de crecimiento se presenta en las altas deformaciones con el aumento del contenido de cromo. Se observó un máximo en la fragilización con un contenido de Cr superior al 25%, donde se redujo el alargamiento del 53% al 14%. Otro efecto de los elementos de aleación es alterar la energía de falla de apilamiento, que a su vez repercute en el modo de deformación. La pérdida de ductilidad parece estar inversamente relacionada con la energía de falla de apilamiento. Un máximo en la fragilización se observó en aleaciones con 26% de Cr que coincidió con el mínimo en la energía de falla de apilamiento, [ver Thompson et al \(1980\)](#) and [Gallagher \(1970\)](#). Por otra parte, si bien el mecanismo de decohesión o el de nucleación de los huecos son importantes, entonces debería ser importante la resistencia a la fluencia, [ver Steigerwald et al. \(1960\)](#) and [Garrison et al. \(1987\)](#). Un aumento en la tensión de fluencia incrementó el esfuerzo local en una partícula y permitió la decohesión a una deformación más baja. Esto es consistente con el cambio en el comportamiento de endurecimiento por deformación observada en estas aleaciones como una función de la concentración de cromo. El aumento del contenido de cromo de la aleación aumentó la solubilidad del hidrógeno en los contenidos superiores al 15% de cromo. Los ensayos que se realizaron para determinar el porcentaje de reducción en el área de aleaciones de 6% y 15% de Cr con la misma concentración de hidrógeno, mostraron que la aleación con 15% de Cr se fragiliza más [ver Symons \(1997\)](#). Los efectos de fragilización por hidrógeno pueden observarse como el desarrollo de la iniciación y/o la propagación de grietas con daños por el hidrógeno inducido, tales como ampollas superficiales y grietas o huecos internos, [ver Bernstein et al. \(1988\)](#). Es posible especular que cualquier material puede fragilizarse por un efecto de presión si aparecen burbujas de hidrógeno molecular y este estado se mantiene sin cambios hasta la fuga de las burbujas, [ver Nakahara et al. \(1983\)](#). En este estudio, se evidencia cierta asociación H-H en el clúster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$. La curva COOP correspondiente a las interacciones H-H se muestra en la Figura 6. Esta curva presenta picos enlazantes y anti-enlazantes por debajo de E_f . La integración hasta el nivel de Fermi da la OP total para la unión H-H en el clúster. Podemos indicar que la interacción H-H ocurre a una distancia de 2.59 Å con un valor de OP de 0.004. De acuerdo con la literatura, un enlace químico típico para H_2 molecular ocurre a una distancia interatómica de 0.74 Å.

Dentro de la aproximación ASED-MO en el vacío, el OP H-H a la distancia de 0.74 Å es de 0.15. Como podemos ver, la distancia H-H en el clúster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$ es mucho más grande y el OP es más pequeño que el correspondiente a la molécula de H_2 en el vacío. Así se concluye que la formación de un enlace de H-H no se evidencia dentro de la vacancia de H con los componentes metálicos del clúster $\text{Fe}_{55}\text{Cr}_{25}\text{Ni}_{20}$.

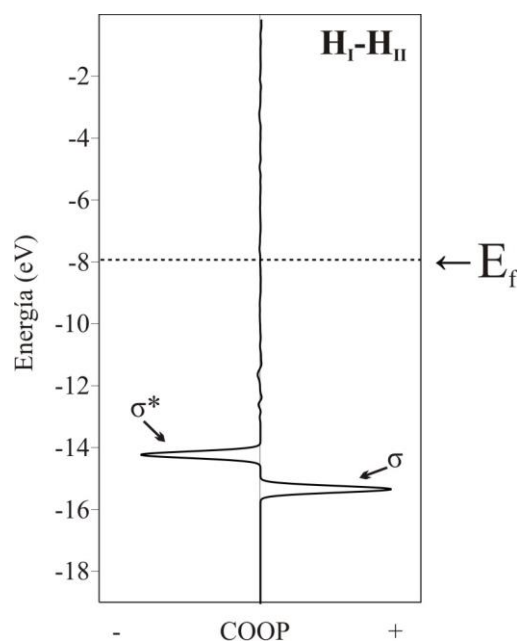


Figura 6: Curvas COOP para la interacción H-H en el clúster $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}-H-H$.

3 CONCLUSIONES

Los cálculos teóricos contribuyen a interpretar los cambios en la estructura electrónica del clúster $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$ y la unión química después de la adsorción de H para un mejor entendimiento del fenómeno fragilización por H por un mecanismo de decohesión de las aleaciones de hierro-cromo-níquel.

Los átomos de H están atrapados en la zona de la vacancia del clúster $Fe_{55}Cr_{25}Ni_{20}$. Las impurezas están situadas y alineadas a lo largo de la dirección $[1\bar{1}0]$ y con la vacancia, en el plano (111). Este comportamiento puede estar relacionado con la facilidad de atrapar hidrógeno y formar un agrupamiento o complejo lineal vacancia-hidrógenos, y ser un precursor en la iniciación de la grieta.

Se observa una transferencia de carga a los átomos de H desde los átomos vecinos más cercanos de Fe, Cr y Ni. El proceso de transferencia de electrones ayuda a formar los nuevos enlaces H-metal. La ocupación de los orbitales atómicos de los enlaces metálicos cerca de los átomos de H se ven afectadas. Los cambios se presentan principalmente en los orbitales Cr 4py y Fe 4px. Los orbitales metálicos $3d_{x^2-y^2}$, $3d_{z^2}$ y $3d_{xz}$ tienen también participación en las interacciones hidrógeno-metal.

La fuerza de los enlaces metálicos vecinos más próximos a los átomos de H disminuye. Los átomos de Cr tienen un papel importante en el proceso de fragilización, la OP H-Cr es la más alta y los enlaces Cr-metal son los más afectados después de la adsorción de H.

Hemos encontrado una débil interacción H-H que podría estar asociada con el precursor de una burbuja de hidrógeno (si el tamaño del void fuera mayor), pero que está muy lejos de tener la naturaleza de un enlace químico en la molécula de H_2 en vacío.

El mecanismo de fragilización se potencia al formarse enlaces entre los metales y los átomos de H, lo que debilita los enlaces de metal-metal.

Estos procesos pueden tener un rol clave en la posterior nucleación de la corrosión localizada tanto como el inicio de la corrosión bajo tensión (SCC).

REFERENCIAS

- Anderson, A.B, J. *Chem. Phys.* 62, 1187, 1975.
- Bernstein, I.M, Thompson, A.W, Hydrogen Embrittlement of Steels, *Encyclopedia of Materials Science and Engineering*, M.B. Bever, Editor, Pergamon Press, 2241, 1988.
- Boniszewski, T.G., and Smith, C, *Acta Metall.* 11,165, 1963.
- Das, N.K, Suzuki, K, Ogawa, T and Shoji, C, *Corros. Sci.* 51, 908, 2009.
- de Almeida, L.H., Freitas Ribeiro, A and Le May, I., *Mater. Charact.* 49, 219, 2003.
Eng. Fail. Anal. 10,351,2003.
- Gallagher, P.C.J, *Metal. Trans.* 1, 2429,1970.
- Garrison, W.M, Moody, N.R, *J. Phys. Chem. Solids* 48, 1035, 1987.
- Hoffmann, R and Lipscom, W.N, *J. Chem. Phys.* 36, 2179, 1962.
- Hoffmann, R, *J. Chem. Phys.* 39, 1397, 1963.
- Ide, N. T., Naito.,Asano,S., *Jpn. J. Appl. Phys.* 44,8088,2005.
- Landrum, G and lassey,W, *Yet Another Extended Huckel Molecular Orbital Package (YAeHMOP) Cornell University, Ithaca, NY, 2004.*
- Nakahara, S, Y. Okinaka,Y, *Acta Metall.*, 31,713, 1983.
- Ray,A.K., Sinha,S.K ,Tiwari,Y.N , Swaminathan, J , Das,G , Chaudhuri, S and Singh,R, Simonetti, S , Brizuela, G and Juan,A, *Molecular Physics* 108,79,2010.
- Simonetti, S.I, Pistonesi,S.C, Brizuela,G and Juan,A ,*J. Phys. Chem. Solids.* 66, 1240,2005.
- Smith, R.W.,and Was,G.S, *Phys. Rev. B* 40,322, 1989.
- Steigerwald, E.A, Schaller,F.W and Troiano, A.R,*Trans. AIME* 218 ,832, 1960.
- Sukumaran, N, *Hydrocarbon Processing* 80, 1, 2001.
- Symons, D.M, *Metall Mater Trans* 28A, 655,1997.
- Tateyama, Y, Ohno, T ,*Phys. Rev. B.* 67,174105, 2003.
- Thompson, A.W , Bernstein, M, *Advances in Corrosion Science and Technology*, Vol. 7, Eds.M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Publishing,1980.
- Tomiska, J, *Alloy Compd.* 379,176, 2004.
- Whangbo, M.H, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 6093, 1978.
- Yamamoto, S, *Mater. Trans.* 45, 2647, 2004.